

HERBERT FISCHER und HANS FISCHER

Über Kumulene, XIX¹⁾**Bis-biphenylen-allen und Diphenyl-biphenylen-allen**

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 15. April 1964)

Der von H. STAUDINGER²⁾ als Bis-biphenylen-allen beschriebene Kohlenwasserstoff (λ_{\max} 456 m μ) ist dimer. Bis-biphenylen-allen wurde auf anderem Wege dargestellt. Seine längstwellige Absorptionsbande im UV-Spektrum liegt bei 316 m μ . Ferner werden die Darstellung von 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-allen sowie einige Reaktionen der beiden neuen Allene beschrieben.

1906 teilte H. STAUDINGER²⁾ eine Synthese für Bis-biphenylen-allen mit. Die ausgehend vom Biphenylen-keten erhaltene Verbindung wurde als orange-gelb beschrieben. Vergleicht man die längstwelligen Banden der Tetraphenylkumulene mit denen der Bis-biphenylen-kumulene, so fällt Staudingers Bis-biphenylen-allen, für das wir $\lambda_{\max} = 456$ m μ fanden, stark aus der Reihe (Tab. 1).

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima von Kumulenen in Tetrahydrofuran

Tetraphenyl-	λ_{\max} m μ (log ϵ)	Bis-biphenylen-	λ_{\max} m μ (log ϵ)
-allen	265 (4.46)	-allen nach l. c. 2)	456 (4.45)
-butatrien	420 (4.58)	-butatrien	484 (4.70)
-pentatetraen	420 (3.70), 335 (4.90)	-pentatetraen	—
-hexapentaen	490 (4.78)	-hexapentaen	542 (4.93)

Nach der Hückel-Theorie setzen sich Allene aus zwei unabhängigen Äthylenen zusammen. Bis-biphenylen-allen besteht danach aus zwei Biphenylen-äthylenen und sollte wie das Bis-biphenylen-propen (I)^{3,4)} bei ca. 315 m μ absorbieren, d. h. nicht orange-gelb, sondern farblos sein. Es erschien daher wünschenswert, die Darstellung dieses Allens auf einem unabhängigen Weg zu versuchen.

DARSTELLUNG DER ALLENE

Tetraarylallene wurden entweder durch Entwässerung der Tetraaryllallylalkohole^{5,6)} oder durch HBr-Abspaltung aus Tetraaryl-dibrompropanen^{6,7)} dargestellt. Bis-biphenylen-allylalkohol war uns nicht zugänglich, da das Biphenylen-vinyl-Grignard-

1) XVIII. Mitteil.: HERBERT FISCHER und HANS FISCHER, Chem. Ber. 97, 2959 [1964], vorstehend.

2) Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3062 [1906].

3) S. WAWZONEK und E. DUFEK, J. Amer. chem. Soc. 78, 3530 [1956].

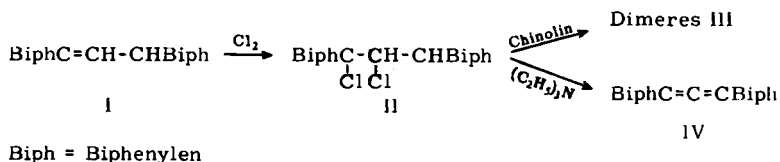
4) R. KUHN, Herb. FISCHER, F. A. NEUGEBAUER und HANS FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 634, 64 [1962].

5) K. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. 434, 34 [1923]; Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3003 [1921].

6) E. BERGMANN, H. HOFFMANN und H. MEYER, J. prakt. Chem. 135, 245 [1932].

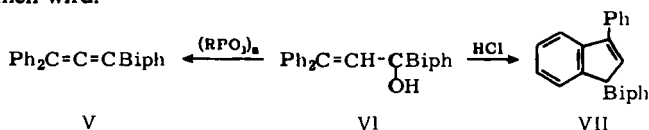
7) D. VORLÄNDER und C. SIEBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1024 [1906].

Reagens nicht bekannt ist. Es kam daher für uns nur der zweite Weg in Frage, zumal von KUHN und Mitarbb.⁴⁾ kürzlich das 2.3-Dichlor-1.3-bis-biphenylen-propan (II) beschrieben worden ist. Erhitzt man II in Chinolin auf 150°, so erhält man einen orangegelben Kohlenwasserstoff, identisch mit Staudingers Bis-biphenylen-allen (Vergleich des IR- und UV-Spektrums mit dem von nach Staudinger hergestelltem und chromatographisch gereinigtem Material). Nach unseren Molekulargewichtsbestimmungen ist dieser Kohlenwasserstoff aber ein Dimeres (III) des erwarteten Allens, auf dessen Struktur wir noch zurückkommen werden. Erwärmt man dagegen II in Essigester mit wenig Triäthylamin, so fällt bald Amin-hydrochlorid aus, und es gelingt die Isolierung von Bis-biphenylen-allen (IV).



Der Konstitutionsbeweis für IV ergibt sich einerseits aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung; andererseits werden bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel glatt 2 Moläquiv. H₂ verbraucht unter Bildung von Bis-biphenylen-propan, identisch mit einem durch Hydrierung von Bis-biphenylen-propen (I) erhaltenen Präparat.

Für die später zu diskutierenden Spektren war das 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-allen (V) wichtig. BERGMANN⁶⁾ berichtete 1932 über die Darstellung dieser Verbindung aus dem Allylalkohol VI, doch konnte C. F. KOELSCH^{8)*)} zeigen, daß es sich hierbei um das durch Cyclisierung entstandene Indenderivat VII gehandelt hatte. Wir fanden, daß die Indenbildung weitgehend unterbleibt und 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-allen (V) gebildet wird, wenn die Wasserabspaltung aus VI mit Polyphosphorsäureester vorgenommen wird.



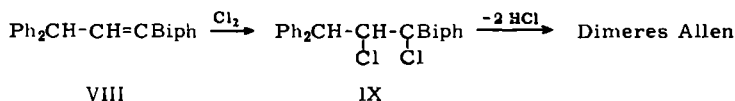
Für die Konstitution V sind beweisend die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sowie die Hydrierung mit Raney-Nickel, bei der unter Verbrauch von 1.85 Moläquiv. H₂ 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propan gebildet wurde, identisch mit einem aus 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propen-(2) (VIII)^{4,9)} durch Hydrierung erhaltenen Präparat. Wir konnten das Allen V aber außerdem noch auf dem zur Darstellung des Bis-biphenylen-allens analogen Weg gewinnen: KUHN und Mitarbb.⁴⁾ hatten das 2.3-Dichlor-1.1-diphenyl-3.3-biphenylen-propan (IX) durch Chlorieren des Propens VIII erhalten. Alle HCl-Abspaltungs-Versuche aus IX verliefen erfolglos. Bei energischer Behandlung (Chinolin, 180°) erhielten wir ein nicht näher untersuchtes,

*) KOELSCH ging dabei von der falschen, auf der Arbeit von STAUDINGER²⁾ beruhenden Hypothese aus, daß das Allen V farbige sein müßte.

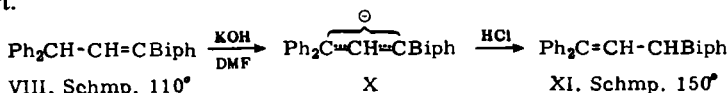
⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3394 [1933].

⁹⁾ W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463**, 1 [1928].

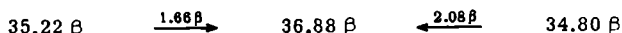
gelbes dimeres Allen. Unter etwas milderen Bedingungen (basisches Al_2O_3 , AgClO_4 in Eisessig) wird nur 1 Moläquiv. HCl abgespalten.



Wir fanden nun, daß man das Propen VIII leicht in sein Isomeres, das 1.1-Diphenyl-3.3-biphenyl-propen-(1) (XI) umwandeln kann, indem man das Anion X⁴⁾ rasch ansäuert.

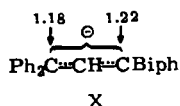


π -Elektronenenergien:



Bei vorsichtigem Ansäuern erhält man dagegen Gemische der beiden Propene wechselnder Zusammensetzung. Dies rührt davon her, daß sich die beiden Propene in basehaltigem DMF miteinander ins Gleichgewicht setzen. R. KUHN und H. FISCHER¹⁰⁾ berichteten kürzlich ebenfalls über ein tautomeres Gleichgewicht in der Reihe der hochaciden Kohlenwasserstoffe. G. BERGSON¹¹⁾ studierte die Einstellung dieses Gleichgewichts beim 1-Deutero-inden in Pyridinlösung in Gegenwart von Triäthylamin. Er konnte zeigen, daß man es hier mit einer intramolekularen Protonenverschiebung zu tun hat, die wesentlich schneller verläuft als die Bildung des freien Indenyl-Anions. Für die Berechnung und Messung der Aciditäten von hochaciden Kohlenwasserstoffen wird diese Beobachtung von Bedeutung sein.

Nach der Hückel-Theorie sollte das Propen XI merklich saurer sein als sein Isomeres VIII, da der Gewinn an π -Elektronenenergie beim Übergang von XI zum Anion größer ist als beim Übergang von VIII zum Anion. Diese Vorhersage konnten wir experimentell beweisen¹²⁾. Obwohl demnach VIII π -elektronenenergetisch das stabilere Isomere sein sollte, bildet sich bei raschem Ansäuern ausschließlich XI, und im tautomeren Gleichgewicht ist ebenfalls XI mit bis zu 50% beteiligt. Daraus ist zu folgern, daß neben energetischen Gesichtspunkten auch die Verteilung der negativen Ladung im Anion X zu berücksichtigen sein wird. Nach der Hückel-Theorie bestehen im Anion X an den fraglichen Positionen nebenstehende π -Elektronendichten.



Dieser Befund läßt die Bildung des Isomeren XI beim Ansäuern von X verständlich erscheinen. Er erklärt ferner das experimentelle Ergebnis der Methylierung von X, bei der ausschließlich das Methylpropen XII gebildet wird. Das durch Oxydation aus dem Anion X zugängliche Dimere XIII besitzt

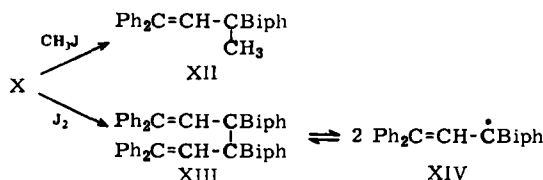
gleichfalls die XI entsprechende Konstitution (UV-Spektrum). Dies würde bedeuten, daß im Radikal XIV — welches sich übrigens schon beim Lösen des Dimeren bildet —

10) *Angew. Chem.* **75**, 870 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 692 [1963].

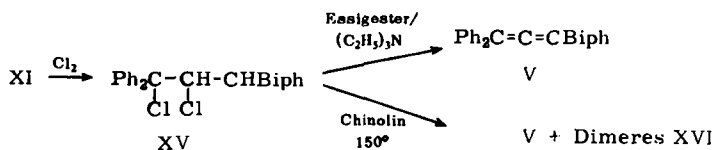
11) *Acta chem. scand.* **17**, 2691 [1964].

12) H. FISCHER und H. FISCHER, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons ebenfalls in der 9-Stellung des Fluorens größer ist als am C-Atom, das die beiden Phenylgruppen trägt.

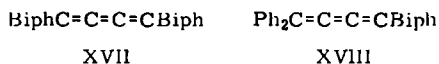


Beim Chlorieren des Propens XI erhielten wir erwartungsgemäß das 1,2-Dichlor-1,1-diphenyl-3,3-biphenylen-propan (XV), das wir in guter Ausbeute zum Allen V abwandeln konnten (identisch mit dem oben beschriebenen Präparat). Daneben entsteht aber auch ein Dimeres XVI, das dem bei der Darstellung von Bis-biphenylenen beobachteten Dimeren III analog ist.



EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN DER ALLENE IV UND V

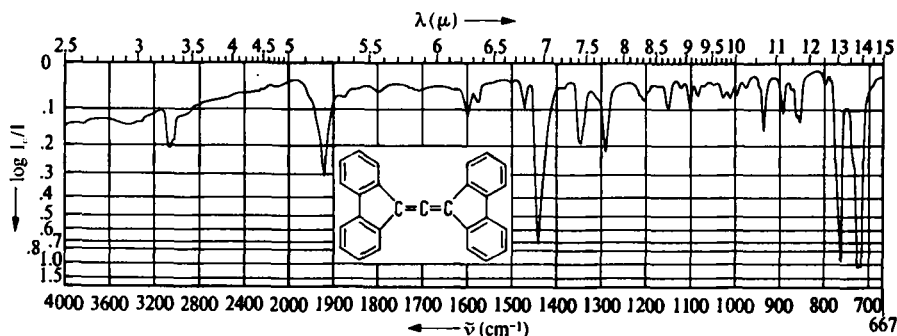
Spektren: Bei symmetrisch substituierten Butatrienen, etwa dem Bis-biphenylen-butatrien XVII, ist die totalsymmetrische Schwingung ($\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow$) des linearen Viermassenmodells im IR aus Symmetriegründen verboten¹³⁾. Bei unsymmetrisch substituierten Butatrienen, z. B. dem 1,1-Diphenyl-4,4-biphenylen-butatrien XVIII, fanden R. KUHN und H. FISCHER¹⁴⁾ eine Bande bei 2032/cm (4,92 μ), deren Intensität umso größer war, je größer die parallel zur Kumulenkette liegende Dipolmomentkomponente des Butatriens war.



Die antisymmetrische Schwingung des Dreimassenmodells ($\rightarrow \leftarrow \rightarrow$) für Allene ist im IR erlaubt. Ihre Intensität ist aber nicht davon abhängig, daß das Allen ein permanentes Dipolmoment besitzt. So fanden wir beim symmetrischen Allen IV eine starke Allenbande bei 1923/cm (5,20 μ) (Abbild. 1), während beim unsymmetrischen Allen V, das ein merkliches permanentes Dipolmoment haben dürfte, die Intensität dieser Bande auf ca. $1/5$ zurückgegangen ist. Die Erklärung für diesen Befund ist, daß im Bis-biphenylen-allen die beiden Allendoppelbindungen durch die elektronenanziehenden Fluorenreste stark polarisiert werden. Mit der antisymmetrischen Schwingung ($\rightarrow \leftarrow \rightarrow$) ist daher eine erhebliche Änderung des Dipolmoments verbunden. Beim Butatrien XVII, bei dem die beiden äußeren Doppelbindungen ebenfalls polarisiert sein dürften, führt dagegen die symmetrische Valenzschwingung ($\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow$) nicht zu einer Dipolmomentänderung.

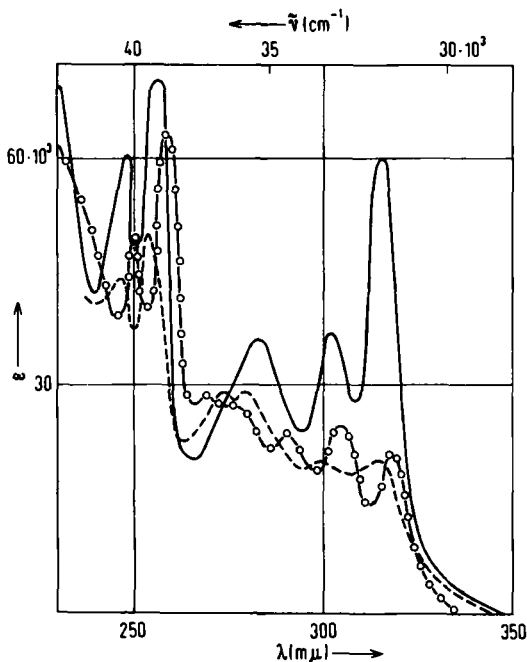
¹³⁾ W. OTTING, Chem. Ber. 87, 611 [1954].

¹⁴⁾ Chem. Ber. 92, 1849 [1959].



Abbild. 1. IR-Spektrum von Bis-biphenylen-allen

Die UV-Spektren der beiden Allene IV und V und von Bis-biphenylen-propen (I) sind in Abbild. 2 wiedergegeben. In allen 3 Verbindungen ist das längstwellig absorbierende π -Elektronensystem ein Biphenylen-äthylen; dementsprechend liegt in allen 3 Verbindungen die längstwellige Bande bei ca. 315 m μ . Man hat zu folgern, daß zwischen den beiden Biphenylen-äthylen-Einheiten im Allen IV fast keine Wechselwirkung stattfindet, sonst hätte das Spektrum des Allens stärkere Unterschiede zu dem des Propens zeigen müssen.



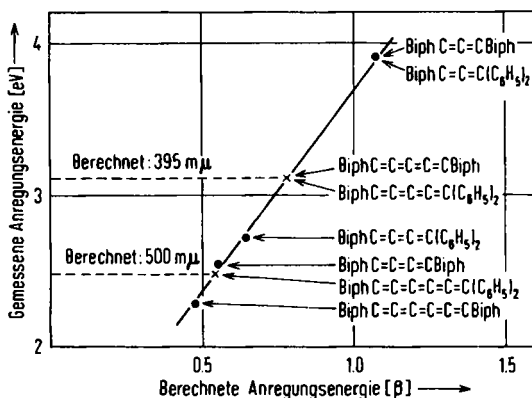
Abbild. 2. UV-Spektren in Tetrahydrofuran (THF) von — Bis-biphenylen-allen (IV), ○—○ Bis-biphenylen-propen (I) und - - - 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-allen (V)

Tab. 2. gibt die längstwelligen Absorptionsmaxima der bis jetzt bekannten Bis-biphenylen-kumulene und der α,α -Diphenyl- ω,ω -biphenylen-kumulene.

Tab. 2. Längstwellige Absorptionsmaxima von Kumulenen in THF

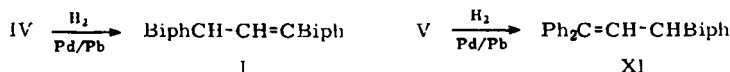
Bis-biphenylen-	λ_{\max} m μ (log ϵ)	α,α -Diphenyl- ω,ω -biphenylen-	λ_{\max} m μ (log ϵ)
-allen	316 (4.78)	-allen	314 (4.30)
-butatrien	484 (4.70)	-butatrien	455 (4.70)
-pentatetraen	—	-pentatetraen	—
-hexapentaen	542 (4.93)	-hexapentaen	—

Da wir auch die entsprechenden Pentatetraene darstellen wollen, sind deren zu erwartende Absorptionsbanden von Interesse. In Abbild. 3 sind wie üblich¹⁰⁾ die gemessenen Anregungsenergien der in Tab. 2 aufgeführten Kumulene korreliert mit den nach der Hückel-Theorie berechneten. Beide Pentatetraene sollten danach etwa bei 390–400 m μ eine starke Absorptionsbande zeigen.



Abbild. 3. Korrelationsdiagramm für Biphenylen-kumulene

Partialhydrierung: Während wir beim Tetraphenylallen keine eindeutigen Ergebnisse bei der Partialhydrierung mit dem von H. LINDLAR¹⁵⁾ angegebenen Katalysator erzielen¹⁾, gelang es uns bei den beiden in dieser Arbeit beschriebenen Allenen mühelos. Bemerkenswerterweise erhielten wir bei der Partialhydrierung des unsymmetrischen Allens V überwiegend das Propen XI.

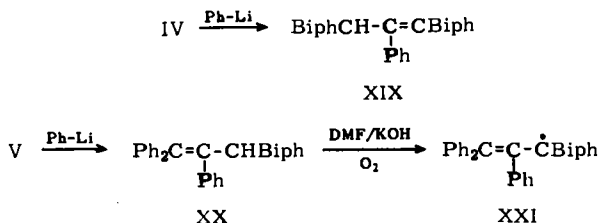


In Anlehnung an die Befunde beim Tetraphenyl-pentatetraen¹⁾ hätte auch das Dimere XIII auftreten können, was nicht der Fall war.

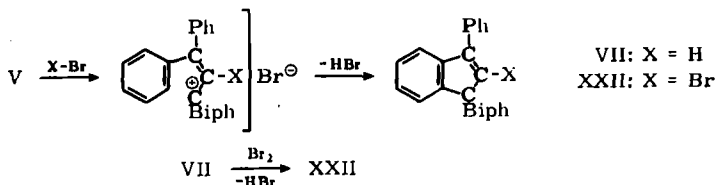
Elektrophile Reaktionen: In den Allenen V und insbesondere IV ist durch die elektronenziehenden Fluorenreste das zentrale C-Atom positiv polarisiert. Wir fanden,

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

daß an beide Allene leicht Phenyllithium angelagert wird, wobei sich die hochaciden Kohlenwasserstoffe XIX und XX [λ_{\max} (log ϵ): 291 (4.33), 303 m μ (4.30)] bilden. Die Synthese von XIX war von KUHN und Mitarbb.⁴⁾ mitgeteilt worden. Ein Vergleich (Mischprobe, IR-Spektren) ergab die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe. Das Anion von XX [λ_{\max} (log ϵ): 586 m μ (4.00)] ist — wie die meisten Anionen der hochaciden Kohlenwasserstoffe⁴⁾ — sauerstoffempfindlich. Es ist anzunehmen, (vgl. l. c.⁴⁾), daß sich dabei das schon von C. F. KOELSCH¹⁶⁾ untersuchte Radikal XXI bildet.

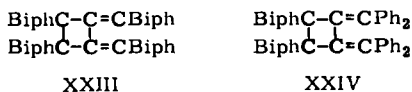


Nucleophile Reaktionen: Tetraarylallene werden mit Säuren oder beim Bromieren leicht in Indenderivate umgewandelt^{7,8)}. Diese Isomerisierung geht über das Tetraarylallyl-Kation, das durch Primäraddition des elektrophilen Agens an das zentrale C-Atom gebildet wird. Wir fanden, daß beim unsymmetrischen Allen V diese Isomerisierung auch möglich ist. Mit Säuren erhielten wir das Inden VII, während beim Bromieren das Brominden XXII entsteht, das auch aus dem Inden VII durch Bromieren hervorgeht:



Das zentrale C-Atom des Allens V besitzt also gleichzeitig elektrophile und nucleophile Eigenschaften. Dies ist wohl zweifellos darauf zurückzuführen, daß an diesem C-Atom zwei verschiedene (orthogonale) π -Elektronensysteme zusammentreffen, von denen jeweils nur das eine in Reaktion tritt. In Übereinstimmung damit ist beim Bisbiphenylen-allen ein Angriff des elektrophilen Agens (H^+ , Br^+) am zentralen C-Atom nicht herbeizuführen.

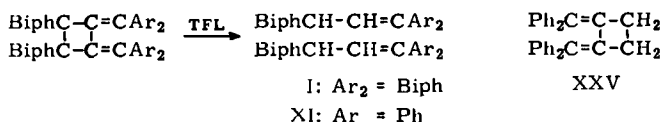
Dimerisierung: Beim Erhitzen der Allene IV und V bis gegen 200° gehen sie in ihre dimeren Produkte III bzw. XVI über. Das Allen IV selbst besitzt daher keinen Schmelzpunkt, sondern man beobachtet den des Dimeren. Die Dimeren halten wir für die Cyclobutane XXIII bzw. XXIV.



¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 4439 [1957].

Hierfür sprechen folgende Befunde:

Die thermische Bildung von 1,2-Dimethylen-cyclobutanen aus Allenen ist häufig beobachtet worden^{17,18}. Beim Erwärmen von III (vermutlich identisch mit XXIII) mit Tetrahydrofluoranthen (TFL) fällt Bis-biphenylen-propen (I) in 50-proz. Ausbeute an, was darauf hindeutet, daß keine Ringschlüsse unter Beteiligung der Biphenylen-gruppen im Spiele sind. Das Dimere XVI (das wir für identisch mit XXIV halten) ergibt beim Erhitzen mit TFL 50% d. Th. an Propen XI:



Offenbar wird durch TFL der Vierring leicht hydrierend aufgespalten, während Doppelbindungen nicht hydriert werden. Dies geht auch daraus hervor, daß man die Propene I, VIII und XI längere Zeit mit TFL erhitzen kann, ohne daß sie eine Veränderung erleiden.

ROEDIG¹⁸) hat festgestellt, daß der Einbau des Tetraphenylbutadiens in einen Vierring (XXV) eine geringe Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande zur Folge hat.

In Tab. 3 sind die Absorptionsbanden unserer Dimeren III und XVI denen des Roedigschen 1,2-Dimethylen-cyclobutans XXV und der offenkettigen Butadiene gegenübergestellt. Daraus geht hervor, daß die UV-Spektren mit der angenommenen Konstitution XXIII bzw. XXIV für III bzw. XVI verträglich sind.

Tab. 3. Längstwellige Absorptionsmaxima von Tetraaryl-butadien-Systemen

	λ_{max} m μ (log ϵ)
Tetraphenylbutadien	341 (4.57)
XXV	351 (4.33)
XVI = (vermutlich identisch mit XXIV)	359 (4.26)
Bis-biphenylen-butadien	449 (4.56), 423 (4.58)
III = (vermutlich identisch mit XXIII)	456 (4.45), 440 (4.44)

Herrn Professor RICHARD KUHN sind wir für viele Diskussionen und Anregungen sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. W. OTTING danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren.

¹⁷⁾ A. T. BLOMQUIST und J. A. VERDOL, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 109 [1956]; J. K. WILLIAMS und W. H. SHARKEY, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4269 [1959]; S. LEBEDEV, *J. russ. physik.-chem. Ges.* **45**, 1249 [1913]; H. J. PRINS, *J. prakt. Chem.* **89**, 421 [1914]; *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **68**, 898 [1949]; T. L. JACOBS und R. S. BAUER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 606 [1959].

¹⁸⁾ A. ROEDIG und H. NIEDENBRÜCK, *Chem. Ber.* **90**, 673 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimeres III: 3.5 g *Dichlorpropan II* wurden in 50 ccm *Chinolin* 5 Min. auf 150° erhitzt, wobei sich die Mischung gelborange färbte. Nach dem Abkühlen versetzten wir mit 150 ccm 2*n* HCl, filtrierten die ausgefallenen Kristalle ab und wuschen mit heißem Methanol. Aus Dimethylsulfoxid erhielten wir 1.8 g (62%) des *Dimeren* in orangeroten Nadelchen vom Schmp. 350 bis 355°.

C₅₄H₃₂ (680.8) Ber. C 95.3 H 4.7 Gef. C 95.4 H 4.8
Mol.-Gew. 700 (Mechrolab, in Benzol)

Bis-biphenylen-Allen (IV): 1.0 g *Dichlorpropan II* wurde in 20 ccm *Essigester* und 1 ccm *Triäthylamin* 2 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierten wir vom ausgefallenen Hydrochlorid ab und dampften bis auf etwa 5 ccm ein. Das hierbei auskristallisierende *Allen* saugten wir ab und wuschen mit wenig *Essigester*. Aus Benzol/Benzin kamen 0.1 g (12%) fast farblose Nadelchen vom Schmp. 360° (Rotfärbung ab 130°).

C₂₇H₁₆ (340.4) Ber. C 95.3 H 4.7 Gef. C 94.6 H 5.1
Mol.-Gew. 352 (Mechrolab, in THF)

Katalyt. Hydrierung des Allens IV: 0.1 g *Allen* in 10 ccm THF gaben wir zu 0.1 g aushydriertem PdO und schüttelten unter *Wasserstoff*, bis keine Aufnahme mehr erfolgte (1.8 Moläquiv./3 Stdn.). Erhalten wurden 50 mg (50%) *1.1.3.3-Bis-biphenylen-propan* vom Schmp. 208°. Keine Depression beim Mischen mit einem Propan, das durch Hydrierung von *Bis-biphenylen-propan (I)* erhalten worden war.

1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-Allen (V) aus dem Allylkohol VI: 0.5 g *Allylkohol VI*⁶⁾ in 20 ccm DMF wurden mit 4 g *Polyphosphorsäure-äthylester*¹⁹⁾ 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Danach gossen wir in viel Wasser und wuschen die ausgefallene Schmiere mit Methanol. Anschließend lösten wir in der nötigen Menge heißen Benzins (70–80°), filtrierten und ließen einige Zeit stehen. Die ausgefallenen Prismen wurden nochmals aus Cyclohexan umkristallisiert. 0.1 g (21%) farblose Prismen vom Schmp. 161–162°.

C₂₇H₁₈ (342.4) Ber. C 94.7 H 5.3 Gef. C 95.1 H 5.0
Mol.-Gew. 328 (RAST, in Campher)

Katalyt. Hydrierung des Allens V: 0.34 g *Allen V* in 30 ccm THF nahmen bei Gegenwart von ca. 1 g Raney-Nickel in 3 Stdn. 1.85 Moläquiv. H₂ auf. Das Hydrierungsprodukt kochten wir mit Benzin (50–60°) auf, wobei die Substanz kristallisierte. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzin lag der Schmp. bei 108–109°. Ausb. 0.25 g (73%). Keine Depression beim Mischen mit einem durch Hydrierung von *1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propen-(2) (VIII)* dargestellten Propan.

HCl-Abspaltung aus 2.3-Dichlor-1.1-diphenyl-3.3-biphenylen-propan (IX)

a) 1.0 g *IX* in 30 ccm Eisessig wurde bei 60° mit einer gesätt. Lösung von *AgClO₄* in Eisessig tropfenweise versetzt. Wir filtrierten von dem ausgefallenen AgCl ab und fällten mit Wasser aus. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhielten wir 0.5 g (55%) farblose Prismen vom Schmp. 145°.

C₂₇H₁₉Cl (378.9) Ber. C 85.5 H 5.0 Gef. C 86.2 H 5.0

b) 1.0 g *IX* in 1.5 ccm *Chinolin* erhitzen wir im Rohr 15 Stdn. auf ca. 180°. Danach versetzten wir mit 10 ccm 2*n* HCl und chromatographierten die ausgefallene Substanz an Al₂O₃

¹⁹⁾ G. SCHRAMM, H. GRÖTSCH und W. POLLMANN, *Angew. Chem.* 74, 53 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 1 [1962]; W. STEINKOPF und I. SCHUBART, *Liebigs Ann. Chem.* 424, 1 [1921], und zwar S. 19.

(Woelm, sauer) mit Benzol/Cyclohexan (1 : 2). Aus dem gelben Eluat ließen sich durch Umkristallisieren aus Benzin/Cyclohexan (3 : 1) 0.1 g (12%) gelbe Kristalle vom Schmp. 338–340° gewinnen.

$C_{54}H_{36}$ (684.8) Ber. C 94.8 H 5.2 Gef. C 95.4 H 5.0

1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propen-(1) (XI): 8.0 g *Propen VIII* in 100 ccm DMF versetzten wir mit 10 ccm 4*n* methanol. KOH und gossen nach einer Min. in 100 ccm 2*n* HCl. Die zuerst ausgefallene halb feste Masse wurde nach ca. 10 Min. fest und konnte abgesaugt werden. Aus Essigester/Methanol/Wasser erhielten wir 5.8 g (72.5%) farblose, derbe Prismen vom Schmp. 148–149°. λ_{\max} (log ϵ): 303 (3.94), 292 (3.83), 259 $m\mu$ (4.56).

$C_{27}H_{20}$ (344.4) Ber. C 94.2 H 5.8 Gef. C 94.1 H 5.9

Die katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel führte unter Aufnahme von 1 Moläquiv. H_2 zu *1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propan* vom Schmp. 109°, ohne Schmp.-Depression mit dem Hydrierungsprodukt des Isomeren VIII.

3-Methyl-1.1-diphenyl-3.3-biphenylen-propen-(1) (XII): 2.0 g *Propen VIII* in 50 ccm DMF wurden unter N_2 mit überschüss. konz. methanol. Kalilauge ins Anion X übergeführt. Darauf gaben wir 5 g *Methyljodid* in 20 ccm DMF zu und schüttelten bis zur Entfärbung; die beim Zusetzen von methanol. KOH erneut auftretende rote Farbe brachten wir mit Methyljodid wieder zum Verschwinden und wiederholten dieses Verfahren so lange, bis auf Zusatz von methanol. KOH keine Rotfärbung mehr entstand. Das beim Verdünnen mit Wasser anfallende Öl kristallisierte, als man es mit Äthanol erwärmte. Aus Äthanol kamen 1.6 g (75%) derbe Prismen vom Schmp. 76°. λ_{\max} (log ϵ): 305 (3.87), 293 (3.83), 260 $m\mu$ (4.44).

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.9 H 6.1 Gef. C 94.4 H 5.9

1.1.6.6-Tetraphenyl-3.3;4.4-bis-biphenylen-hexadien-(1.5) (XIII): 1.0 g *Propen VIII* in 50 ccm DMF wurde unter N_2 mit 5 ccm 4*n* methanol. KOH versetzt und die rote Farbe durch Zugabe einer Lösung von 1 g *Jod* in 20 ccm DMF zum Verschwinden gebracht. Der beim Verdünnen mit Wasser erhaltene Niederschlag lieferte aus Benzol 0.6 g (60%) Nadeln vom Schmp. 200 bis 205° (Gelbfärbung und Sinterung ab 180°). λ_{\max} (log ϵ): 310 (3.80), 291 (3.79), 256 $m\mu$ (4.50).

$C_{54}H_{38}$ (686.8) Ber. C 94.5 H 5.5 Gef. C 93.8 H 5.4
Mol.-Gew. 616 (Mechrolab, in THF)

1.2-Dichlor-1.1-diphenyl-3.3-biphenylen-propan (XV): 1.5 g *Propen XI* in 10 ccm CCl_4 mischten wir mit 5 ccm einer 1*m* Chlorklösung in CCl_4 . Nach Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Sirup, der aus Benzin (60–70°) kristallisierte. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan 1.5 g (83%) farblose Prismen vom Schmp. 158°.

$C_{27}H_{20}Cl_2$ (415.4) Ber. C 78.1 H 4.8 Gef. C 78.4 H 4.8

1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-Allen (V) aus dem *Dichlorpropan XV*: 2.0 g *XV* in 30 ccm Essigester und 2 ccm *Triäthylamin* wurden 40 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Aminhydrochlorids schüttelten wir die Essigesterlösung 4mal mit 20-proz. Methanol durch, wobei das *Allen* (1.2 g) auskristallisierte. Aus Cyclohexan/Benzin 0.7 g (42%) farblose Prismen vom Schmp. 161–162°. Keine Depression beim Mischen mit dem aus dem Allylkohol VI bereiteten Allen.

Dimeres XVI: 8.0 g *XV* wurden mit 20 ccm *Chinolin* 5 Min. auf 150° erhitzt und nach dem Abkühlen mit 100 ccm 2*n* HCl versetzt. Das ausgefallene gelbe Produkt wuschen wir mit Methanol und kochten mit Essigester aus. Aus dem Essigesterfiltrat konnten wir durch Zusatz von 70-proz. Methanol und Umkristallisieren aus Essigester/Methanol 1.4 g (21%) *Allen V*

vom Schmp. 161–162° gewinnen. Der in Essigester unlösliche Teil lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus DMF 1.5 g (23 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 298°.

$C_{34}H_{36}$ (684.8) Ber. C 94.8 H 5.2 Gef. C 94.5 H 4.9
Mol.-Gew. 690 (Mechrolab, in Benzol)

Partialhydrierung von Bis-biphenylen-Allen (IV): 0.3 g Allen IV in 20 ccm THF gaben wir zu 0.3 g aushydriertem PdO in wenig THF. Nach 20 Min. langem Schütteln unter H_2 waren 1.1 Moläquivv. aufgenommen, und die Hydriergeschwindigkeit verlangsamte sich merklich. Wir brachen die Hydrierung ab und kristallisierten das Hydrierungsprodukt aus Benzol/Benzin um. Erhalten wurden 0.1 g (33%) *Bis-biphenylen-propen* (I) in farblosen Prismen vom Schmp. 202°. Misch-Schmp. mit authent. Material⁴⁾ 205°.

Partialhydrierung von 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-Allen (V): 0.25 g Allen V in 25 ccm THF wurden bei Gegenwart von 0.5 g Lindlar-Katalysator hydriert. In 22 Min. waren 0.98 Moläquivv. H_2 aufgenommen worden, in weiteren 20 Min. noch 0.1 Moläquivv. Das Hydrierungsprodukt kristallisierte beim Aufkochen mit Äthanol und lieferte 0.18 g (72%) *1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propen-(1)* (XI) vom Schmp. 143–147°. Misch-Schmp. mit authent. Propen XI 148°.

2-Phenyl-1.1;3.3-bis-biphenylen-propen (XIX): 0.25 g IV in 5 ccm THF versetzten wir mit 5 ccm 1*n* Phenyllithiumlösung in Äther. Die dunkelblaue Reaktionslösung wurde nach 30 Min. mit 5 ccm 2*n* HCl versetzt. Das ausgefallene Produkt saugten wir ab, wuschen mit Methanol und kristallisierten aus Benzol/Benzin um: 0.2 g (65%) farblose Prismen vom Schmp. 235°, ohne Depression mit authent. Material⁴⁾.

1.1.2-Triphenyl-3.3-biphenylen-propen-(1) (XX): 0.7 g V wurden in 70 ccm THF unter N_2 mit 25 ccm 1*n* Phenyllithiumlösung in Äther versetzt und 30 Min. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach gossen wir schnell in 50 ccm 2*n* HCl und extrahierten mit Benzol (60–70°). Die getrocknete organische Phase wurde eingedampft; der Rückstand lieferte aus Benzol/Benzin 0.6 g (71%) des Kohlenwasserstoffs in schönen Nadeln vom Schmp. 202–203°.

$C_{33}H_{24}$ (420.5) Ber. C 94.2 H 5.8 Gef. C 93.6 H 6.1

2-Brom-3-phenyl-1.1-biphenylen-inden (XXII)

a) 0.1 g V in 2 ccm CCl_4 versetzten wir mit 2 ccm einer 0.2*m* Bromlösung in CCl_4 (sofortige Bromaufnahme) und erhitzen kurz zum Sieden (HBr-Entwicklung). Beim Eindampfen i. Vak. blieb ein Sirup zurück, der aus Benzol (60–70°) kristallisierte: 60 mg (48%) farblose Prismen vom Schmp. 156–158°.

$C_{27}H_{17}Br$ (421.3) Ber. C 77.0 H 4.0 Gef. C 77.2 H 3.9

b) 0.5 g *3-Phenyl-1.1-biphenylen-inden* (VII) in 10 ccm Chloroform wurden mit 7.5 ccm einer 0.2*m* Bromlösung in CCl_4 versetzt (sofortige Bromaufnahme) und das Lösungsmittel sodann auf dem Dampfbad verjagt. Der zurückbleibende Sirup lieferte aus Benzol (60–70°) 0.35 g (57%) farblose, dicke Nadeln vom Schmp. 157°, die beim Mischen mit dem nach a) erhaltenen Produkt keine Depression zeigten.

3-Phenyl-1.1-biphenylen-inden (VII) aus dem Allen V: 0.1 g V erhitzen wir mit 5 ccm Äthanol und 0.5 ccm konz. Salzsäure 5 Min. zum Sieden. Nach dem Abfiltrieren des Unge-lösten ließen wir erkalten, worauf 60 mg (60%) farblose Kristalle ausfielen. Aus Äthanol Schmp. 138–139°, keine Erniedrigung beim Mischen mit authent. Material⁸⁾.

Dimeres III aus Bis-biphenylen-Allen (IV): 0.2 g Allen IV wurden i. Vak. 5 Min. auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt anschließend aus Xylol umkristallisiert. Man erhielt 0.1 g (50%) des *Dimeren* in orangeroten, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 360°. Nach dem Mischen mit dem oben (S. 2983) beschriebenen *Dimeren* lag der Schmp. bei 357°.

Dimeres XVI aus 1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-Allen (V): 0.1 g *Allen V* erhitzten wir 5 Min. auf 200° und nahmen das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen in wenig siedendem Benzol auf. Auf vorsichtigen Zusatz von Benzin kristallisierten 40 mg (40%) fast farblose Prismen vom Schmp. 299–301° aus. Nach dem Mischen mit dem oben (S. 2984) beschriebenen *Dimeren XVI* lag der Schmp. bei 299–300°.

Aufspaltung des Dimeren III mit TFL: 0.1 g *Dimeres III* erhitzten wir mit 0.2 g *TFL* 2 Min. auf 280° und ließen erkalten. Die Reaktionsmasse nahmen wir in 5 ccm Äther auf und versetzten mit 5 ccm Benzin. Nach einiger Zeit konnten wir 50 mg (50%) *Bis-biphenylen-propen (I)* vom Schmp. 203–204° absaugen. Keine Depression beim Mischen mit authent. Material⁴⁾.

Aufspaltung des Dimeren XVI mit TFL: 0.1 g *Dimeres XVI* erhitzten wir mit 0.3 g *TFL* 2 Min. auf ca. 300°. Nach dem Abkühlen nahmen wir in der nötigen Menge siedenden Benzins (60 bis 70°) auf und konnten nach kurzer Zeit 40 mg (40%) farblose Nadeln vom Schmp. 144–145° absaugen. Nach dem Mischen mit *1.1-Diphenyl-3.3-biphenylen-propen-(1) (XI)* lag der Schmp. bei 145–146°.

Berechnung der π -Elektronenenergien der beiden Propene VIII und XI sowie von deren Anion X: Alle Coulomb-Integrale α_i wurden gleich Null gesetzt. Da die beiden geminalen Phenylgruppen nicht gleichzeitig planar sein können, wurde für die Bindung vom Phenyl zur Propenkette ein kleineres Resonanzintegral verwendet (0.7β ; dieser Wert hatte für die Tetraphenylkumulene eine gute Korrelation der berechneten mit den experimentellen Anregungsenergien ergeben¹⁰⁾). Alle übrigen Resonanzintegrale für miteinander verbundene sp^2 -hybridisierte C-Atome wurden gleich 1β gesetzt. Mit diesen Resonanzintegralen bildeten wir die Säkular determinanten für die Verbindungen VIII, XI und X und bestimmten deren Nullstellen. Die π -Elektronenenergie ergibt sich durch Summation über die besetzten Orbital-Energieniveaus. Die Ladungsdichten im Anion X ergaben sich durch Summation der Quadrate der Koeffizienten der betreffenden C-Atome über alle besetzten Orbitale²⁰⁾.

Berechnungen zum Korrelationsdiagramm (Abbild. 3): Alle Coulomb-Integrale α_i (auch für sp -hybridisierte C-Atome) wurden gleich Null gesetzt. Für die Bindungen der Phenyle zu den Kumulenkettens wurde das Resonanzintegral gleich 0.7β gesetzt. Alle übrigen Resonanzintegrale, soweit sie nicht gleich Null sind, setzten wir gleich 1β . Wir stellten die Säkular determinante für jedes einzelne der untersuchten Kumulene auf und bestimmten deren Nullstellen. Die Anregungsenergie (in β -Einheiten) ergab sich aus der Differenz zwischen niedrigstem unbesetztem und höchstem besetztem Orbitalenergieniveau²⁰⁾.

²⁰⁾ A. STREITWIESER, „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists“, S. 39–55, John Wiley & Sons, New York 1961.