

Dieter Rewicki

Über Kumulene, XXII¹⁾

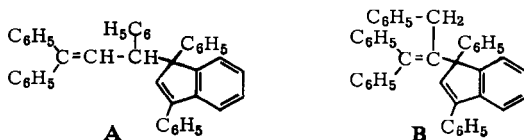
Die Struktur des Triphenylallen-Dimeren

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 19. Juli 1965)

Aus Triphenylallen entsteht in Gegenwart von Säure durch eine C-3 → C-2-Verknüpfung zweier Moleküle und Indenringschluß 2-[1.3.3-Triphenyl-allyl]-1.3-diphenyl-inden (1).

Für den aus Triphenylallylalkoholen^{2,3)} oder Triphenylallen⁴⁾ unter Säureeinwirkung gebildeten dimeren Kohlenwasserstoff C₄₂H₃₂ (Schmp. 214–216°) wurden verschiedene Konstitutionen erörtert^{3,5)}. *Strauß* und *Ehrenstein*⁵⁾ haben auf Grund der Ergebnisse der Chromsäureoxydation, die unter anderem Benzophenon (25–30%), 1.2-Dibenzoyl-benzol (30%) und Benzoesäure lieferte, die Strukturen **A** oder **B** vorgeschlagen:



Nach dem NMR-Spektrum des Dimeren (in CDCl₃) scheidet die Struktur **B** aus: Außerhalb des Aromatenprotonenbereichs erscheint ein Singulett bei $\tau = 5.5$ (1 H), ein Dublett bei $\tau = 5.0$ (1 H, $J = 11$ Hz) und ein Dublett bei $\tau = 4.0$ (1 H, $J = 11$ Hz).

Eine Dimerisierung des Triphenylallens unter Säurekatalyse zu **A** würde voraussetzen, daß sich C-3 der einen Molekel an C-3 der anderen addiert. Nimmt man an, daß die Dimerisierung über ein Triphenylallyl-Kation verläuft, so ist diese Art der Verknüpfung unwahrscheinlich. Da Aryllallene Protonen an C-2 addieren⁶⁾, liegt die Annahme nahe, daß auch das Triphenylallyl-Kation an C-2 eines zweiten Allenmoleküls addiert wird:

1) XXI. Mitteil.: *R. Kuhn* und *B. Schulz*, Chem. Ber. **98**, 3218 (1965).

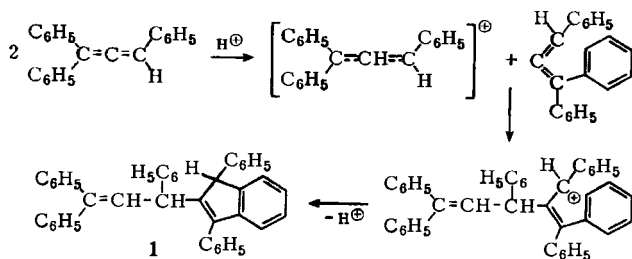
2) *K. H. Meyer* und *K. Schuster*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 815 (1922).

3) *K. Ziegler*, *H. Grabbe* und *F. Ulrich*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1983 (1924).

4) *T. L. Jacobs*, *D. Dankner* und *S. Singer*, Tetrahedron [London] **20**, 2177 (1964).

5) *F. Strauß* und *M. Ehrenstein*, Liebigs Ann. Chem. **442**, 93 (1925).

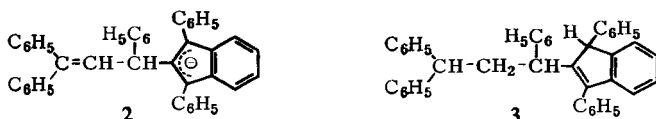
6) Vgl. z. B. *K. Ziegler*, Liebigs Ann. Chem. **434**, 34 (1923).



Demnach sollte das Dimere 2-[1.3.3-Triphenyl-allyl]-1.3-diphenyl-inden (**1**) darstellen.

Die Struktur **1** des Dimeren ließ sich unter Berücksichtigung der von *Strauß* und *Ehrenstein*⁵⁾ erhaltenen Abbauprodukte und des NMR-Spektrums durch folgende Befunde beweisen:

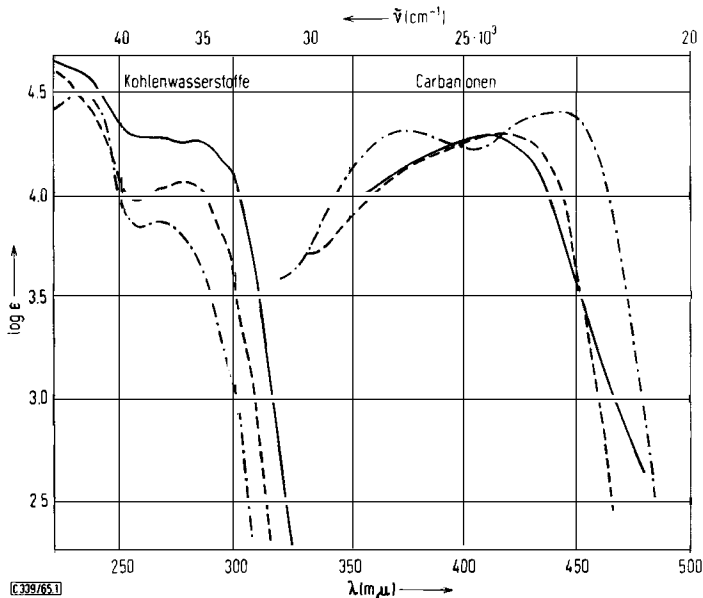
1) Das Dimere liefert mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd ein gelbes Carbanion (Abbild.), das mit Säure die Ausgangsverbindung zurückliefert. Die Verbindung **1** enthält zwei acide H-Atome, jedoch übertrifft die Acidität des Indensystems diejenige des Triphenylpropensystems. Da weiterhin das Triphenylallyl-Anion $\lambda_{\text{max}_1} = 556 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.66$)⁷⁾, das 1.3-Diphenyl-indenyl-Anion $\lambda_{\text{max}_1} = 443 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.41$) zeigt, ist anzunehmen, daß das Carbanion **2** vorliegt:



2) Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/BaSO₄ in Essigester erhält man unter Aufnahme von nur 1 Moläquiv. H₂ einen Kohlenwasserstoff C₄₂H₃₄ vom Schmp. 180°. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung (in CDCl₃) — außerhalb des Aromatenprotonenbereichs tritt ein Multipllett bei $\tau = 7.7\text{--}8.3$ (2 H), je ein Paar von Dubletts bei $\tau = 6.5$ bzw. 6.0 (je 1 H) sowie ein Singulett bei $\tau = 5.7$ (1 H) auf — weist auf Struktur **3** hin. Insbesondere hat sich die Lage des Singulett gegenüber derjenigen im Spektrum von **1** nur geringfügig geändert. Das Hydrierungsprodukt liefert beim Ozonabbau kein Benzophenon (im Gegensatz zu **1**). Die nur trisubstituierte Doppelbindung wird also bei der katalytischen Hydrierung erwartungsgemäß bevorzugt.

3) Im Gegensatz zu **1** besitzt das Hydrierungsprodukt **3** nur noch einen 2.2-Diphenyl-vinyl-Chromophor. Dementsprechend unterscheiden sich die UV-Spektren beider Verbindungen nur in der Extinktion der längstwelligsten Absorptionsbande. Das Anionenspektrum von **3** stimmt dagegen erwartungsgemäß mit demjenigen von **1** gut überein (vgl. Abbild.).

⁷⁾ A. Streitwieser jr. und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **87**, 384 (1965).



UV-Spektren (in Dioxan) und Anionspektren (Kaliumverbindungen in Dimethylsulfoxyd) von 2-[1.3.3-Triphenyl-allyl]-1.3-diphenyl-inden (**1**) (—), von 2-[1.3.3-Triphenyl-propyl]-1.3-diphenyl-inden (**3**) (---) und von 1.3-Diphenyl-inden (·-·-·)

Herrn Dr. J. Jochims danke ich für die Diskussion und Fräulein G. Taigel für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Otting für die IR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Zur Aufnahme der Anionspektren vgl. Kuhn und Rewicki⁸⁾. — Das Dimere des Triphenylallens sowie 1.3-Diphenyl-inden wurde nach l. c.³⁾ dargestellt.

2-[1.3.3-Triphenyl-allyl]-1.3-diphenyl-inden (1): Schmp. 214–215°. — IR-Spektrum (in KBr): Die monosubstituierten Phenylringe sind an starken Banden bei 755 und 700/cm sowie an den charakteristischen Banden zwischen 2000 und 1700/cm zu erkennen. Auf ortho-substituiertes Phenyl weist eine zusätzliche Bande bei 735/cm sowie eine Veränderung der ersten beiden Oberschwingungsbanden hin.

UV-Spektrum, Anionspektrum: s. Abbild.

Isomerisierungsversuch: 200 mg **1** wurden in einem Thunberg-Rohr in 50 ccm unter N₂ dest. Dimethylsulfoxyd + 0.15 g Kalium-tert.-butylat gelöst. Die gelbgrüne Lösung der Kaliumverbindung wurde nach 1 Stde. mit 4n H₂SO₄ entfärbt, in 200 ccm Wasser eingegossen, abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert: 170 mg unverändertes Ausgangsmaterial (R_F-Wert, Mischprobe).

⁸⁾ R. Kuhn und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. **690**, 50 (1965).

2-[1.3.3-Triphenyl-propyl]-1.3-diphenyl-inden (3): 720 mg **1** in 50 ccm Essigester wurden bei Raumtemperatur mit 500 mg Pd/BaSO₄⁹⁾ hydriert. In ca. 5 Stdn. wurde 1.0 Moläquiv. H₂ aufgenommen. Nach Filtrieren und Eindampfen aus Chloroform/Methanol 95% d. Th. farblose Kristalle vom Schmp. 180°. Die Verbindung war dünnschichtchromatographisch einheitlich.

IR-Spektrum (in KBr): 2930 (aliph. CH), mehrere Banden bei 780–690/cm (mono- und *ortho*-substit. Phenyl).

UV-Spektrum, Anionspektrum: s. Abbild.

C₄₂H₃₄ (538.7) Ber. C 93.63 H 6.37

Gef. C 93.62 H 6.61 Mol.-Gew. 525 (Mechrolab, in THF)

Ozonolyse: 100 mg **3** wurden in 40 ccm Essigester bei –80° ozonisiert. Es wurde auf 100 ccm Wasser + 1 g Na₂CO₃ + 1 ccm 30-proz. H₂O₂-Lösung gegossen, der Essigester langsam abgedampft und mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand der Chloroformphase enthielt kein Benzophenon; **1** liefert unter den gleichen Bedingungen ca. 15% d. Th. Benzophenon.

⁹⁾ Es wurde ein neuartiger Pd/BaSO₄-Katalysator verwendet; R. Kuhn und I. Butula, unveröffentlicht.