

Eckehard V. Dehmlow

Struktur und Stereochemie von zwei Dimeren des 1.3-Diphenyl-allens

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 10. April 1967)

Bei der thermischen Dimerisierung von 1.3-Diphenyl-allen in neutralem oder basischem Medium werden Cyclobutanderivate gebildet. Das zunächst entstehende Dimere **4** geht bei Basengegenwart in **9** über. Durch Ozon-Abbau von **4** und unabhängige Synthese wird das früher vergeblich gesuchte *meso*-2.3-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid (**5**) erhalten. **4** weicht der Diensynthese unter Bildung eines Spiro[3.3]heptanderivats aus.

Die Untersuchung von Allen-Dimerisierungen hat in letzter Zeit wachsendes Interesse gefunden. Außer den schon bei der Stammverbindung nebeneinander ablaufenden Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Additionen zu Cyclobutanderivaten¹⁾ ist bei substituierten Propadienen auch ein Eingreifen der Seitengruppen ins Reaktionsgeschehen möglich. So ist ein seit 1922 bekanntes Triphenylallen-Dimeres nach einer Anzahl falscher Strukturvorschläge²⁾ erst 1966 unabhängig von *Rewicki*³⁾ und *Jones*⁴⁾ als 2-[1.3.3-Triphenyl-allyl]-1.3-diphenyl-inden aufgeklärt worden. Das Dimere des 1.3-Dibenzoyl-allens erwies sich vor kurzem als ein substituiertes γ -Benzoylmethylenpyran⁵⁾. Andererseits wurden aus 1-Chlor-3.3-diphenyl-allen zwei anscheinend nicht sehr eingehend untersuchte Dimere erhalten, denen stellungsisomere Dimethylen-cyclobutan-Strukturen zugewiesen wurden⁶⁾. Schließlich führte die Umsetzung von 3.3-Diphenyl-propin-(1)-ol-(3) mit Thionylchlorid offenbar über das gleiche Allen zu einem Gemisch von zwei Indenverbindungen und einem Cyclobutanderivat⁷⁾.

Uns fielen bei Umsetzungen von 1.3-Diphenyl-allen (**1**) und 1.3-Diphenyl-propin (**2**) mit Dichlorcarbenoiden⁸⁾ zwei isomere Dimere A und B in die Hände, über deren Struktur und Stereochemie hier berichtet wird.

1) *J. M. Slobodin* und *A. P. Khitrov*, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 153 (1963), C. A. **59**, 421 h (1963); *B. Weinstein* und *A. H. Fenselau*, J. chem. Soc. [London] **1967** C, 368.

2) *K. Ziegler*, *H. Grabbe* und *F. Ulrich*, Ber. dtsh. chem. Ges. **57** B, 1983 (1924); *F. Strauss* und *M. Ehrenstein*, Liebigs Ann. Chem. **442**, 93 (1925); *C. Dufraisie*, *A. Etienne* und *B. Goffinet*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **238**, 861 (1954).

3) *D. Rewicki*, Chem. Ber. **99**, 392 (1966).

4) *D. W. Jones*, J. chem. Soc. [London] **1966** C, 1026.

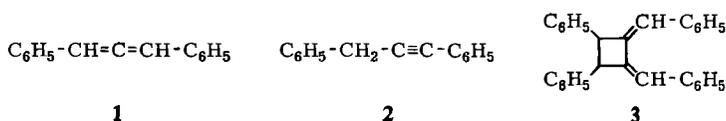
5) *W. C. Agosta*, Tetrahedron [London] **22**, 1195 (1966).

6) *H. Doupeux* und *P. Martinet*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **262**, C 588 (1966).

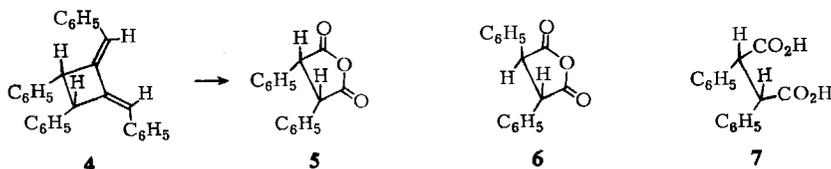
7) *P. D. Landor* und *S. R. Landor*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2707.

8) *E. V. Dehmlow*, Chem. and Ind. **1966**, 1379; J. organometal. Chem. **6**, 296 (1966).

Das Verdopplungsprodukt A (Schmp. 197°) von **1** fanden wir zuerst in dem aus **2** mit Kalium-tert.-butylat und Chloroform in Benzol bei 0° gebildeten komplexen Reaktionsgemisch. Als daraufhin **2** mit Kalium-tert.-butylat allein in siedendem Benzol behandelt wurde, entstand statt A ein isomeres Dimeres B (Schmp. 125.5–126.5°). Die nähere Untersuchung zeigte, daß **2** schon in der Kälte beim Rühren mit Base in **1** übergeht. Dieses liefert bei thermischer Behandlung, z. B. bei der versuchten Vakuumdestillation oder beim Kochen in inerten Lösungsmitteln A. Die Ausbeute liegt bei 15–25%, der Rest ist ein klebriges Polymeres. Stellt man **1** nach Jacobs⁹⁾ durch Chromatographieren von **2** an mit NaOH präpariertem Aluminiumoxid dar, so bildet sich A gelegentlich — je nach der Aktivierung des Adsorptionsmittels — als Nebenprodukt auf der Säule, von der es mit Methylenchlorid eluiert werden kann. B entsteht durch alkalische Isomerisierung aus A. Am bequemsten erhält man es jedoch in bis zu 50 proz. Ausbeute direkt aus **2** durch das oben erwähnte Kochen mit Alkalien.



Im NMR-Spektrum von A finden sich ein schwach aufgespaltenes Signal für zwei Benzylprotonen bei τ 4.97, ein scharfes Aromatensignal bei τ 3.15 (10 Protonen) und ein kompliziertes Multipllett bei τ 2.75–3.10 (12 Protonen). Das UV-Spektrum hat Maxima bei 365.5 (ϵ 33600), 346.5 (ϵ 45400) und 332 m μ (Schulter, ϵ 34900). Danach muß A ein symmetrisch gebautes Molekül mit einem substituierten Diphenylbutadien-System sein: ein 1,2-Diphenyl-3,4-dibenzyliden-cyclobutan (**3**). Die 10 Stereoisomeren von **3** gruppieren sich in 4 Enantiomerenpaare und 2 Mesoformen. Jedoch kann man ein Antipodenpaar und eine Mesoform sofort ausscheiden, bei denen jeweils die beiden Phenylreste an den semicyclischen Doppelbindungen nach innen (in *syn*-Position) stehen, so daß das Diphenylbutadiensystem nicht coplanar werden kann. Den Beweis, daß A die Mesoform **4**, *cis*-1,2-Diphenyl-*anti*-3,4-dibenzyliden-cyclobutan, ist, liefert eine Beobachtung von Jacobs und Dankner aus dem Jahre 1957⁹⁾. Den Autoren gelang eine partielle asymmetrische Synthese von (+)-**1** durch Chromatographieren von **2** an mit Chinin imprägnierten Aluminiumoxid-Säulen. Als Nebenprodukt erhielten sie dabei ein nur durch Analyse und Molgewicht charakterisiertes Dimeres (Lit.-Schmp. 191.5–194°), das offensichtlich mit unserem A identisch ist. Es wird ausdrücklich erwähnt, daß der Stoff optisch inaktiv war.

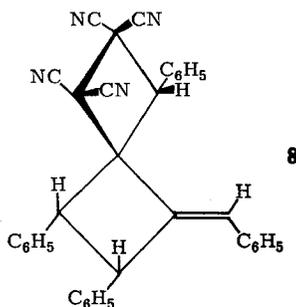


Wir haben die sterische Anordnung in **4** jedoch noch durch Abbau weiter gesichert. Bei der Ozonolyse in Eisessig fällt neben Benzaldehyd ein Gemisch einer Säure und

⁹⁾ T. L. Jacobs und D. Dankner, J. org. Chemistry **22**, 1424 (1957).

ihres Anhydrids an. Durch fraktionierte Kristallisation wurde daraus eine Verbindung vom Schmp. 156° erhalten, bei der es sich nach Entstehung und Analyse um das *meso*-Diphenylbernsteinsäureanhydrid (**5**) handeln muß. Literaturdurchsicht ergab, daß **5** nicht nur unbekannt ist, sondern auch als nicht rein darstellbar gilt. Angeblich soll beim Erhitzen der *meso*-Diphenylbernsteinsäure (**7**) mit Acetylchlorid im Bombenrohr ein „untrennbares Gemisch“ von wenig **5** mit viel isomerem *racem.* Anhydrid **6** auftreten^{10,11}), jedoch stützt sich die Annahme eines 5/6-Gemisches vornehmlich darauf, daß nach vermutlich mit partieller Epimerisierung verlaufenden Ringöffnungen ein Gemisch der Säuren bzw. Säurederivate vorliegt. An anderer Stelle wird noch 1950 stillschweigend eine quantitative Isomerisierung von **5** zum stabileren **6** angenommen, wenn **7** mit Essigsäure/Acetylchlorid erhitzt und anschließend bei über 200° destilliert wird¹²). Wir haben **7**¹³) im Gegensatz zu den älteren Autoren mit Acetylchlorid nur auf dem Wasserbad gekocht. Die Reaktion verläuft langsam und unvollständig, wenn man aber nach einigen Stunden von ungelöstem **7** filtriert und abdampft, erhält man **5** vom selben Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum wie das Abbauprodukt aus **4**. *racem.* Diphenylbernsteinsäure¹⁴) reagiert unter gleichen Umständen viel schneller und ergibt das bekannte Anhydrid **6** (Schmp. 118°, Lit.-Schmp. 115 bis 116°). Die IR-Spektren von **5** und **6** zeigen bei den meisten Banden nur geringe Lageunterschiede, jedoch enthält **6** eine charakteristische Spitze bei 835/cm, die in **5** völlig fehlt. Die NMR-Spektren bestätigen die Zuordnung ebenfalls. Wie erwartet¹⁵), bilden die benzyliischen Protonen der *cis*-Verbindung **5** ein Singulett, das gegenüber dem der *trans*-Verbindung **6** um 0,34 ppm zu niederen Feldern verschoben ist.

Beim Versuch der Diels-Alder-Reaktion zwischen **4** und Tetracyanäthylen erhält man zwar ein Monoaddukt; es handelt sich jedoch um das Spiran **8**. Die Struktur folgt aus dem UV-Spektrum (λ_{\max} 252,5 m μ , ϵ 24700) und der Ozonolyse zu Benzaldehyd, die sterische Anordnung aus der Annahme der Addition von der weniger behinderten Seite.



¹⁰) R. Anschütz und P. Bendix, Liebigs Ann. Chem. **259**, 61 (1890); H. Tillmanns, ebenda **258**, 87 (1890).

¹¹) P. E. Verkade und H. Hartman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**, 945 (1933).

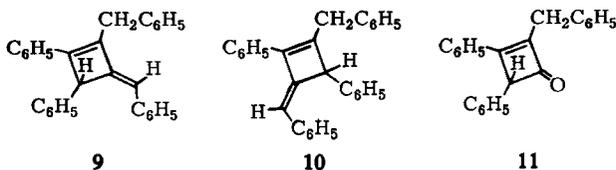
¹²) J. A. McRae, R. A. B. Bannard und R. B. Ross, Canad. J. Res. **28 B**, 73 (1950).

¹³) L. Chalaney und E. Knoevenagel, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 289 (1892).

¹⁴) H. Wren und C. J. Still, J. chem. Soc. [London] **107**, 448 (1915).

¹⁵) L. M. Jackman, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 126, Pergamon Press [London] 1959.

Auch das Dimere B enthält ein Diphenylbutadiensystem [λ_{\max} 347 (ϵ 33000) und 334 $m\mu$ (ϵ 37500)]. Sein NMR-Spektrum zeigt neben einem komplizierten Multiplett aromatischer Protonen Signale bei τ 5.99 (2 H, verbreitertes Singulett), τ 5.06 (1 H, Dublett, $J = 2.2$ Hz mit schwacher weiterer Aufspaltung) und τ 3.98 (1 H, Dublett, $J = 2.2$ Hz). Diese Daten passen am besten für 1,4-Diphenyl-2-benzyl-3-benzyliden-cyclobuten-(1) (9), bei dem eine Doppelbindung von 4 in den Ring hinein verschoben ist. Um die Alternativstruktur 10 sicher auszuschließen, wurde B selektiv ozonisiert. Das gewonnene Cyclobutenon 11 (IR 1755/cm) hat im NMR-Spektrum drei gesättigte Protonen, deren Lagen gegenüber B nur wenig verschoben sind, die nun aber deutliche Aufspaltungen zeigen: τ 6.10 (2 H, Dublett, $J = 1$ Hz) und τ 5.02 (1 H, Triplet, $J = 1$ Hz). Entscheidender für die Zuordnung ist jedoch das UV-Spektrum mit λ_{\max} 288 $m\mu$ (ϵ 23000), das genau den Erwartungen entspricht¹⁶⁾. Das Keton, das aus 10 entstehen würde, müßte λ_{\max} bei etwa 272 $m\mu$ haben¹⁶⁾.



Die eingangs erwähnte Dimerisierung von Triphenylallen wird in saurem Medium durchgeführt. Anwendung der dafür beschriebenen Bedingungen¹⁷⁾ auf 1 liefert nur Schmier. Andererseits entsteht beim Kochen von Triphenylallenlösung mit oder ohne Alkali nur Polymeres, aus dem sich kein kristallines Dimeres abtrennen läßt.

Die Stereospezifität der bekanntgewordenen „normalen“ Kopf-Kopf-Dimerisierungen von Allenen ist noch undurchsichtig. 1-Brom-3,3-dimethyl-allen gibt *trans*-Dibrom-diisopropylidencyclobutan¹⁸⁾, während beim Abbau der entsprechenden Dichlorverbindung beide möglichen Dichlorbernsteinsäuren im Gemisch entstanden¹⁹⁾. Die Möglichkeit einer Isomerisierung beim Aufarbeiten wurde hier nicht untersucht, jedoch liefert 1-Chlor-3,3-diphenyl-allen ein Dimeres mit *cis*-ständigen Chloratomen⁷⁾. In unserem Dimeren A wird die *cis*-Ständigkeit der Phenylreste vermutlich ähnlich wie bei der Diensynthese durch eine Vororientierung der Komponenten bewirkt, obwohl die Mechanismen der 2+2- und der 4+2- Cycloadditionen sonst auf Grund der Auswahlregeln von Woodward und Hoffmann²⁰⁾ nichts Gemeinsames haben. Für Cyclobutanbildungen wird ein zweistufiger radikalischer Mechanismus angenommen²¹⁾.

Herrn Professor Dr. F. Bohlmann gebührt mein aufrichtiger Dank für stetige Förderung. Ferner danke ich der Schering AG, Berlin, für eine Forschungsbeihilfe.

16) E. V. Dehmlow, Tetrahedron Letters [London] 1965, 4003.

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

18) T. L. Jacobs und W. L. Petty, J. org. Chemistry 28, 1360 (1963).

19) M. Bertrand, H. Reggis und G. Leandri, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 259, 827 (1964).

20) R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

21) J. D. Roberts und J. M. Sharts, Org. Reactions 12, 1 (1962).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1 A, die NMR-Spektren in CDCl_3 mit dem Varian A 60 bzw. HA 100 mit TMS als innerem Standard und die IR-Spektren in CHCl_3 mit dem Beckman IR 8 Spektrographen gemessen. Die Schmelzpunkte wurden — soweit nicht anders angegeben — auf dem Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt.

cis-1.2-Diphenyl-anti-3.4-dibenzyliden-cyclobutan (4)

a) *Zusammen mit 1 aus 2*: 100 g Aluminiumoxid werden mit halbkonz. Natronlauge angefeuchtet, bei 100° getrocknet, über Nacht bei 500° geglüht und schließlich in eine mit Petroläther (35–65°) gefüllte Chromatographiesäule gefüllt. Man bringt 4.0 g 1.3-Diphenyl-propin (2) auf die Säule und eluiert ein 1/2-Gemisch in den ersten 300–400 ccm Petroläther. Nach Einengen wäscht man die Substanz noch ein- bis zweimal über die Säule, bis das UV-Spektrum vollständige Umlagerung in 1.3-Diphenyl-allen (1) anzeigt (UV-Maximum 251–252 μ). Vorsichtiges Einengen liefert 3.3 g 1. Anschließende Elution mit CH_2Cl_2 ergibt 100–200 mg 4. Roh-Schmp. 189–191°, aus CH_2Cl_2 und viel Äther Schmp. 197°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.12 H 6.25

b) *Aus 1*: 4.2 g 1 werden in 50 ccm Benzol 24 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das verbleibende Öl in Äther aufgenommen. Als bald kristallisieren 880 mg 4, Schmp. 193°, aus. Nochmaliges Kochen der Mutterlauge in Benzol liefert weitere 70 mg. Gesamtausbeute 23%. Die Mutterlauge enthält ein klebriges petrolätherlösliches Polymeres. Bei der thermischen Dimerisierung ohne Lösungsmittel i. Vak. erhält man wechselnde Ausbeuten von 10–35%.

meso-Diphenylbernsteinsäureanhydrid (5)

a) *Aus 4*: 1.1 g 4 werden in einem Gemisch aus Eisessig und Methylenechlorid erschöpfend ozonisiert und unter Zusatz von Lindlar-Katalysator hydrierend gespalten. Aus einem Anteil wird mit DNP-Reagens das Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon gefällt, identisch mit authent. Material. Nach Abdampfen und Sublimieren i. Hochvak. verbleibt ein Gemisch mit IR-Banden bei 3000 (sehr breit), 1865, 1780, 1720/cm. Durch vorsichtiges Waschen mit NaHCO_3 -Lösung, Kristallisieren aus Äther/Petroläther und schließlich Benzol/Petroläther wird das säurefreie Anhydrid (IR-Banden 3000, 1720/cm verschwunden) rein erhalten. Schmp. 154 bis 155° (Kofler-Mikroskop). Auf der Kofler-Heizbank schmelzen die Kristalle erst bei 173–175°, wenn kein Spateldruck ausgeübt wird.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (252.3) Ber. C 76.17 H 4.80 Gef. C 76.16 H 4.45

b) *Aus meso-Diphenylbernsteinsäure (7)*: 5.0 g 7¹³⁾ werden mit 25 ccm Acetylchlorid 4 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Nach Filtrieren wird abgezogen und aus Benzol/Petroläther kristallisiert. Ausbeute 1.5 g, Schmp. 156°, Misch-Schmp. 154–156°.

NMR: δ 5.31 τ (2 H), m 3.1–3.23 (4 H), m 2.75–2.95 (6 H).

racem. Diphenylbernsteinsäureanhydrid (6): 5.0 g *racem. Diphenylbernsteinsäure*¹⁴⁾ werden wie oben 1 Stde. gekocht. Ausbeute 3.5 g, Schmp. 118°. NMR: δ 5.65 τ (2 H), m 2.65–2.95 (10 H). IR: 1775, 1855, 835/cm.

Tetracyanäthylen-Addukt von 4 (8): 100 mg 4 und 50 mg Tetracyanäthylen werden über Nacht in Chloroform gekocht. Morgens sind die UV-Absorptionen von 4 verschwunden. Nach Abziehen des Chloroforms aus Äther/Petroläther bzw. CHCl_3 /Petroläther Zers.-P. über 280°.

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (512.6) Ber. C 84.35 H 4.73 N 10.93 Gef. C 83.86 H 4.82 N 11.08

NMR: 5.53 τ (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 5.07 (s, 1 H), 3.51 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H).

Die Substanz liefert bei der Ozonolyse in CH_2Cl_2 /Eisessig *Benzaldehyd*, nachgewiesen durch dünnschichtchromatographischen Vergleich des DNP-Derivats in folgenden 3 Systemen: Petroläther/Äther (3 : 2), $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (1 : 3) und Benzol.

1.4-Diphenyl-2-benzyl-3-benzyliden-cyclobuten-(1) (9)

a) *Durch Isomerisierung von 4*: 100 mg **4** werden in 25 ccm Benzol mit 100 mg *K-tert.-Butylat* über Nacht gekocht. Morgens wird filtriert, abdestilliert und aus Äther/Petroläther kristallisiert. Ausb. 75 mg, Schmp. 125.5—126.5°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.70 H 6.36

b) *Aus 2*: 3.2 g **2** und 2.1 g *K-tert.-Butylat* werden in 50 ccm Benzol 10 Stdn. gekocht. Anschließend wird in Wasser gegossen, getrennt, getrocknet, abdestilliert und aus Äther/Petroläther kristallisiert. Ausb. 1.6 g (50%).

1.4-Diphenyl-2-benzyl-cyclobuten-(1)-on-(3) (11): 1.4 g **9** werden in CH_2Cl_2 bei 0° so lange ozonisiert, bis O_3 am Gasauslaß des Gefäßes nachweisbar ist. Es wird mit Lindlar-Katalysator versetzt, hydrogenolysiert, abdestilliert und aus Äther/Petroläther kristallisiert. Ausb. 350 mg, Schmp. 126°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ (310.4) Ber. C 89.00 H 5.84 Gef. C 89.05 H 5.91

[164/67]