

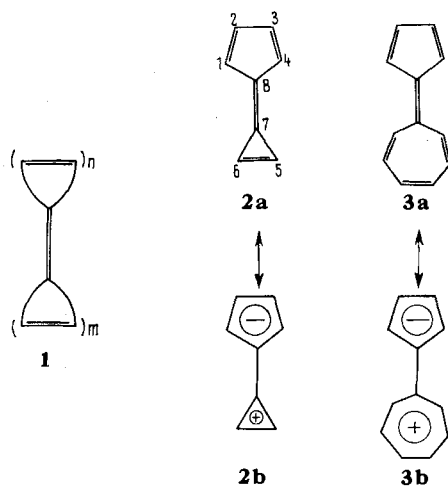
175. Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme. XIV.¹⁾

5,6-Dimethyl-1,2;3,4-dibenzo- und 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicen

von H. Prinzbach²⁾ und U. Fischer³⁾

(24. VI. 67)

Das Cyclopropenyliden-cyclopentadien (**2**) ist eines der einfachsten Glieder in der Reihe der durch ein cyclisches gekreuzt-konjugiertes π -Bindungssystem (**1**) charakterisierten Kohlenwasserstoffe. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen am vinylog System des Sesquifulvalens (**3**) [2] haben wir die Synthese von **2** in Angriff genommen und in unserer ersten Mitteilung [3] aus naheliegendem Anlass den Trivialnamen «Calicen»⁴⁾ vorgeschlagen. **2** und **3** setzen sich formal zusammen aus zwei HÜCKEL-Aromaten mit zwei und sechs bzw. jeweils sechs π -Elektronen; für beide



Systeme hatten erste grobe Näherungsrechnungen einen beträchtlichen Anteil der dipolaren Grenzstrukturen am Resonanzhybrid ergeben [5], für beide wurden diese Voraussagen später revidiert [6]. Im Experiment erwiesen sich die an die ursprünglich errechneten hohen Resonanzenergien geknüpften Erwartungen hinsichtlich der Stabilität und Manipulierbarkeit dieser Kohlenwasserstoffe bald als unhaltbar.

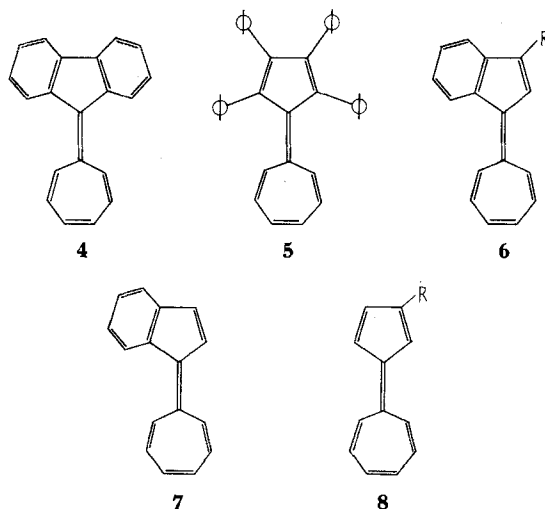
¹⁾ XIII. Mitteilung s. [1].

²⁾ Laboratoire de chimie organique, Université de Lausanne.

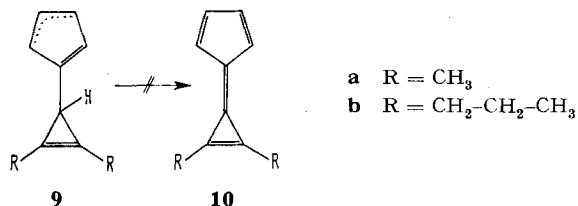
³⁾ Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Deutschland.

⁴⁾ «Calix» = der Kelch. Wir möchten diesen Trivialnamen und die daraus folgende Numerierung (s. **2a**) beibehalten, wengleich wir bestimmte Einwände, die jedoch gleichermassen für die Bezeichnung «Triapentafulvalen» gelten, teilen [4] [16b].

In der Tat ist **3** eine sehr instabile Verbindung, deren Existenz – in verdünnter Lösung – sich erst eindeutig nachweisen liess [7], als wir nach mühsamem Umweg über die anfänglich hochsubstituierten, stabilen (**4–6**) [2] [8] und schliesslich nurmehr einfach annellierte bzw. alkylierten, zersetzlichen Derivate (**7, 8**) [9] ausreichend Erfahrung und Vergleichsmaterial gesammelt hatten.

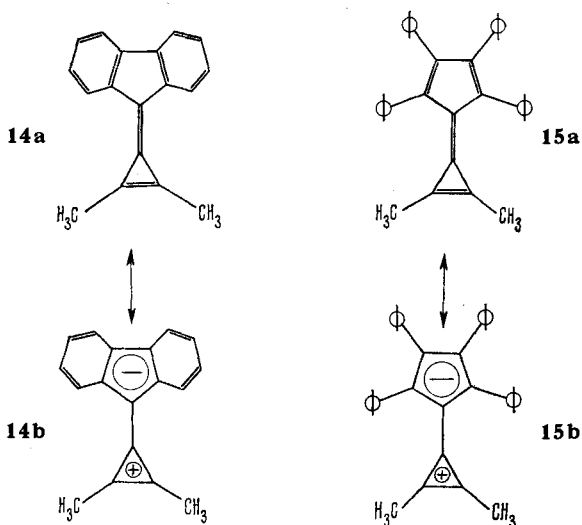
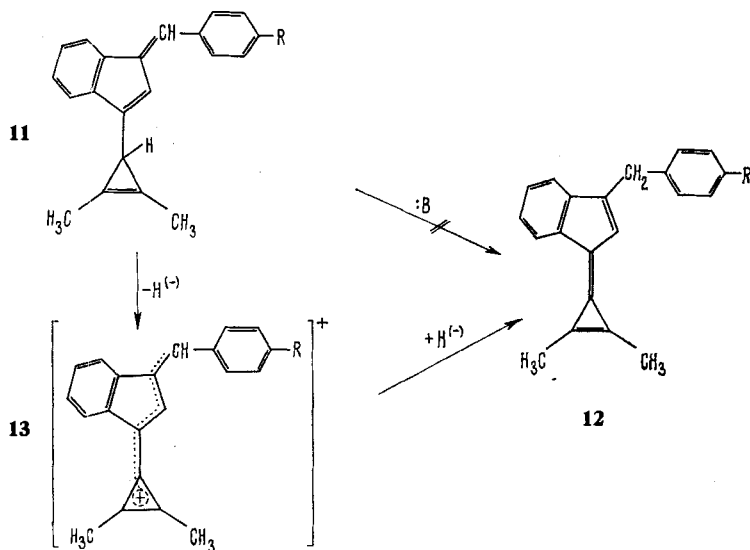


Bislang erfolglos blieben auch unsere ersten Bemühungen zur Synthese der im Fünfring unsubstituierten Calicene **10**. Zwar haben wir die im Dreiring zweifach alkylierten Dihydrovorstufen **9** in brauchbaren Ausbeuten zur Verfügung [10]; die an der Darstellung von **3** aus der entsprechenden Dihydrovorstufe orientierten Versuche der Dehydrierung zu **10** erbrachten jedoch noch kein eindeutiges Ergebnis.



In Parallelarbeiten haben wir uns deshalb mit der Darstellung der zu den Sesquifulvalenen **6** analogen Calicene **12** – durch prototrope Umwandlung der Cyclopropenylbenzofulvene **11** [11] [12] bzw. durch Hydridübertragung auf die aus **11** darstellbaren Salze von **13** [12] – sowie der, den im Fünfring persubstituierten Sesquifulvalenen **4** und **5** entsprechenden Calicene **14** und **15** beschäftigt. Synthese sowie einige chemische und physikalische Eigenschaften von **14** und **15** sind Gegenstand dieser Mitteilung⁵⁾.

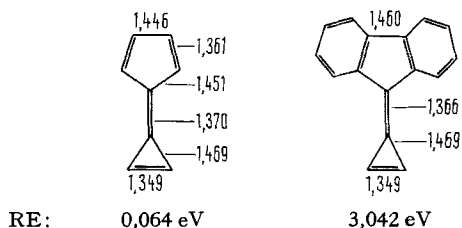
⁵⁾ Gleichzeitig mit uns [13] haben die Arbeitsgruppen von KENDE [14] und von JONES [15] über einfach und zweifach annellierte Calicene berichtet. Seither wurden in rascher Folge mehrere persubstituierte Derivate publiziert [16]. Mit den Eigenschaften vergleichsweise einfacher, allerdings durch Heteroacceptor-Substituenten stabilisierter Calicene haben die jüngsten Arbeiten der LEDERLE-Gruppe bekannt gemacht [17].



Ziel dieser experimentellen Arbeiten ist letztlich die Überprüfung und heuristische Extrapolation der quantenmechanischen Näherungsrechnungen; unser Interesse gilt deshalb vornehmlich dem einfachsten, eben noch ausreichend stabilen Calicen-Derivat. Dass **14** und **15** – im Gegensatz z. B. zu **4** und **5** – noch zusätzlich im Dreiring substituiert sind, hat seinen Grund darin, dass nur zweifach substituierte Cyclopropenyliumsalze genügend beständig sind⁶⁾. Mit der Dimethylverbindung hatten wir ohnedies für diese Versuchsreihe den bislang einfachsten Abkömmling dieses 2π -Aromaten hergestellt. Es sei hier vermerkt, dass seit kurzem auch für einige anellierte Calicene (im Dreiring unsubstituiert) quantenmechanische Arbeiten von DEWAR & GLEICHER [20],

⁶⁾ In jüngster Zeit konnten sowohl einfach alkylierte Cyclopropenone [18] als auch das Monomethylcyclopropen [19] hergestellt werden; die Überführung des letzteren in das Monomethylcyclopropenylium-Salz ist indes nicht geglückt.

NAKAJIMA [21], KUHN [22] und HEILBRONNER [23] vorliegen. Die sich aus diesen Rechnungen [20] ergebenden Bindungslängen (Å) und Resonanzenergien (eV) sind hier für das Grundsystem und das 1, 2; 3, 4-Dibenzocalicen wiedergegeben:

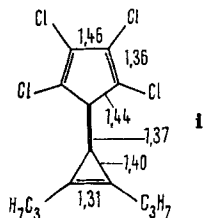


Es fällt auf, dass der annellierte Kohlenwasserstoff hinsichtlich der geometrischen Details ein gutes Modell für **2** sein sollte; die Bindungslängen sind in einer für Olefine typischen Weise alternierend. Beachtenswert ist vor allem, dass die zentrale Doppelbindung, die in der dipolaren Grenzform **2b** bzw. **14b** Einfachbindungscharakter annimmt, nur unwesentlich länger ist als z. B. die Doppelbindungen des Fünfringes⁷⁾. Die Resonanzenergie von 3,042 eV wird in fast vollem Ausmass auf die zwei annellierten Benzolkerne zurückgeführt.

Für die Synthese von **14** und **15** haben wir einen Weg gewählt, der sich insbesondere im Falle des Vinylogen **4** bewährt hatte: Alkylierung des Fluorenyl- bzw. Cyclopentadienyl-Anions mit dem Cyclopropenylium-Salz, Hydrideliminierung zur konjugierten Säure und Basenbehandlung. Wegen der aussergewöhnlichen *Explosivität* des Dimethylcyclopropenylium-perchlorats wurde nach einer sehr schmerzlichen Erfahrung nunmehr das BF_4 -Salz verwendet. Von Wichtigkeit ist auch die Natur des Gegen-Ions Me^+ ; während wir bei der Herstellung von **4** und **5** mit gutem Erfolg die Natriumsalze mit Tropyliumbromid umsetzten, blieben hier die Resultate unbefriedigend. Wesentlich bessere Ergebnisse bringen die Lithiumsalze.

5,6-Dimethyl-1, 2; 3, 4-dibenzo-calicen (14) [25]. – Die *Ausgangsverbindung 16* haben wir entsprechend einer von BRESLOW *et al.* [26] gegebenen Vorschrift aus Fluorenyl-lithium und Dimethylcyclopropenylium-fluoroborat gewonnen. Das Alkylierungsprodukt – im Einklang mit neueren systematischen Studien von SCHERF [27] und HAUSSER [28] spielt die Dialkylierung zu **18** daneben keine Rolle – ist jedoch nicht einheitlich; etwas unerwartet vielleicht greift das sterisch immerhin sehr anspruchsvolle Fluorenyl-Anion auch am CH_3 -tragenden Kohlenstoffatom des Dreiringes an. Das Isomere **17** fällt zu ca. 20% neben **16** an; wegen seiner sehr viel besse-

⁷⁾ KITAHARA *et al.* [24] haben kürzlich eine RÖNTGEN-Strukturanalyse des Di-(*n*-propyl)-tetrachlor-calicens **1** durchgeführt. Offensichtlich entsprechen vor allem die Bindungslängen im Fünfring sowie der zentralen Bindung recht gut den für das Grundsystem **2** bzw. die Dibenzoverbindung **14** postulierten Werten; hingegen sind die Abstände im Dreiring kürzer als für **2** erwartet.



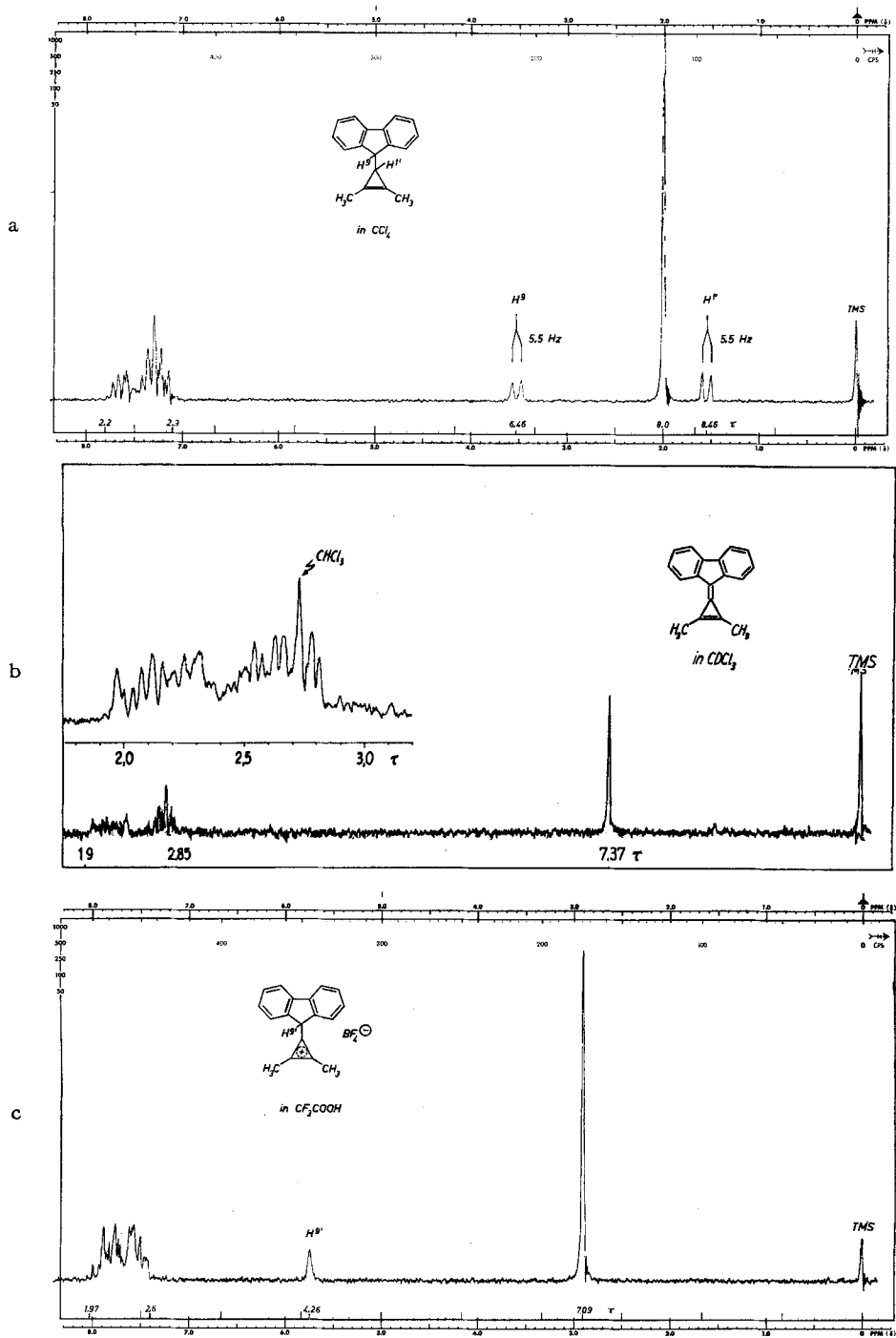
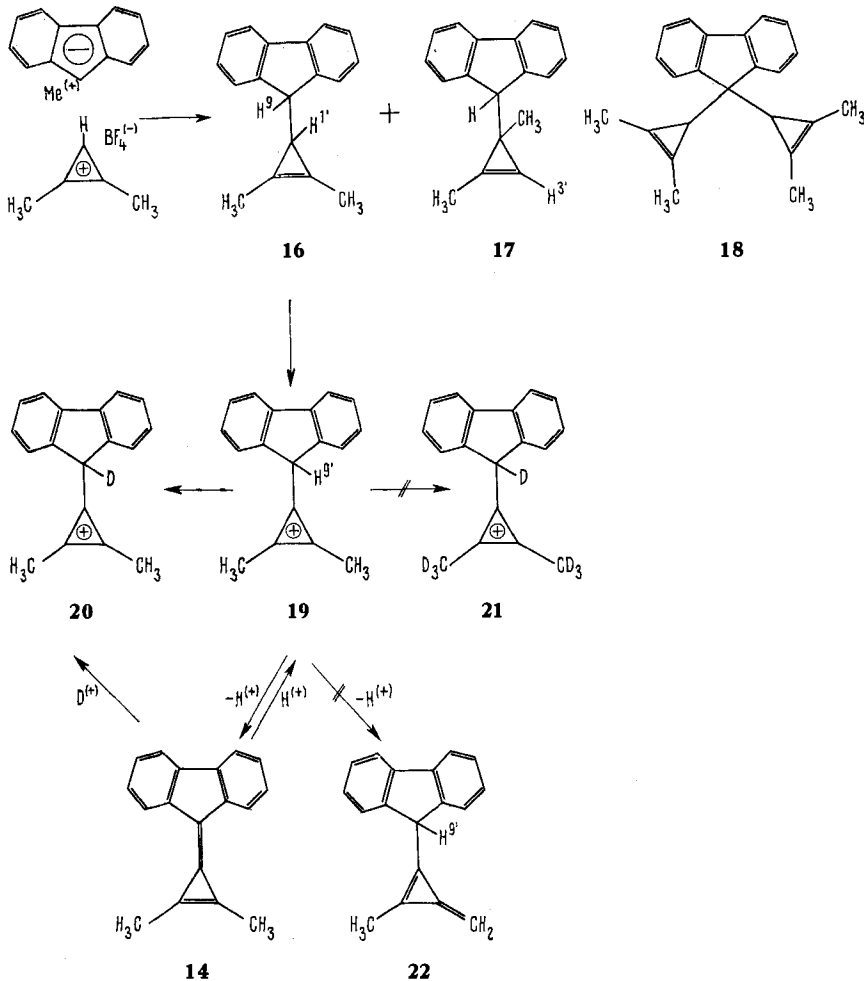


Fig. 1. NMR.-Spektren (60 MHz) der Dihydroverbindung **16** (in CCl_4), des 5,6-Dimethyl-1,2;3,4-dibenzo-calicens **14** (in CDCl_3) und der konjugaten Säure **19** (in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

ren Löslichkeit bereitet die Abtrennung indes keine Schwierigkeiten; im Synthesegang zu **19** kann darauf sogar verzichtet werden. Bei Einwirkung von Tritylsalz auf das Gemisch **16/17** fällt das Salz **19** aus, **17** bleibt in Lösung.



Die Strukturen **16** und **17** sind neben den im Versuchsteil aufgeführten Details vor allem durch die NMR.-Daten gesichert:

Das Spektrum von **16** (Fig. 1) besteht aus dem komplexen Multipllett der acht Fluorenprotonen zwischen $\tau = 2,2$ und $2,9$, dem *AX*-Quartett der zwei vicinalen «aliphatischen» Protonen ($\tau = 6,46$: H^9 ; $\tau = 8,46$: $H^{1'}$; $J = 5,5$ Hz) sowie dem Singulett der sechs Methylprotonen ($\tau = 8,0$).

Das Spektrum des Isomeren **17** zeigt ein Multipllett zwischen $\tau = 2,2$ und $3,04$, ein Singulett mit $\tau = 6,46$, ein Dublett ($J = 1,2$ Hz) mit $\tau = 7,80$ und ein Singulett mit $\tau = 9,32$; relatives Flächenverhältnis 9:1:3:3. Das wegen der Kopplung mit den

Allyl-CH₃-Protonen für H^{3'} erwartete Quadruplett fällt unter das Multiplett der Fluorenprotonen⁸⁾; die weitere Zuordnung ist eindeutig.

Die Hydrideliminierung aus **16** erfolgt nach konventionellem Verfahren [30] mit Tritylfluoroborat in CHCl₃; das Salz **19** fällt in fast quantitativer Ausbeute in Form lindgrüner Kristalle an und kann unter Luftausschluss einige Zeit auf Vorrat gehalten werden; es zeigt die für das dialkyl-substituierte Fluorenylcyclopropenylum-Salz erwarteten spektralen Eigenschaften [31]:

Der UV.-Kurvenzug (Fig. 2) besteht im wesentlichen aus der Absorption des Fluorenylrestes zwischen 230 und 330 nm; das intensitätsarme längstwellige Maximum

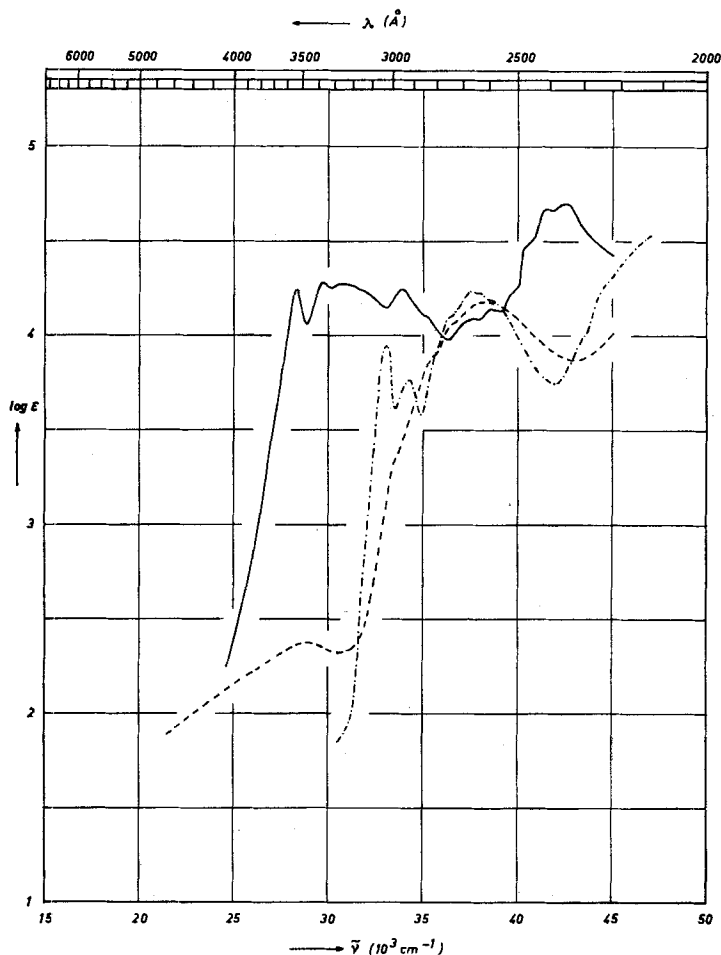


Fig. 2. Elektronenspektren der Dihydroverbindung **16** in Äthanol (---), des 5,6-Dimethyl-1,2; 3,4-dibenzo-calicens (**14**) in Cyclohexan (—) und der konjugaten Säure **19** in CF₃CO₂H (— · — · —).

⁸⁾ Für die olefinischen Protonen im Cyclopropen wird von WIBERG & NIST [29] eine chemische Verschiebung von $\tau = 2,99$ angegeben; vgl. auch *loc. cit.* [19].

bei 345 nm darf wohl einem intermolekularen Charge-transfer-Übergang zugeschrieben werden.

Beweisend ist das in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ registrierte NMR.-Spektrum (Fig. 1): für die drei Absorptionsbereiche um $\tau = 1,97$ – $2,6$; $4,26$ und $7,09$ ergibt die Integration ein Verhältnis von 8:1:6; mit der Ausbildung der positiven Ladung im Dreiring ist somit eine paramagnetische Verschiebung des im Spektrum von **16** relativ hoch liegenden H^9 -Signals um rund $2,2$ ppm, der CH_3 -Protonen um $0,91$ ppm⁹⁾, verbunden.

Das Kation **19** ist offensichtlich die konjugate Säure sowohl des Dibenzocalicens **14** als auch des Triafulvens **22**; qualitative Hinweise hinsichtlich der relativen Acidität der beiden durch die positive Ladung aktivierten Protonensorten geben H/D-Austauschmessungen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{O}$: in Einklang mit den Erwartungen wird der Fluorenylwasserstoff H^9 in reiner $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ innerhalb der zur NMR.-Aufnahme notwendigen Zeit (ca. 5 min) völlig zu **20** ausgetauscht; demgegenüber nimmt die relative Intensität des CH_3 -Signals (zu **21**) selbst in einem 60-proz. (v/v) Gemisch $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{O}$ – wenn überhaupt – nur sehr langsam ab.

Bei der Einwirkung von Wasser/Hydrogencarbonat oder Triäthylamin/ CHCl_3 auf **19** isolierten wir in der Tat ausschliesslich das *Dibenzocalicen* **14**; die dünnschichtchromatographische Analyse ergab keinerlei Hinweis für das Auftreten des Triafulvens **22**; dabei ist allerdings fraglich, ob für **22** überhaupt eine zum Nachweis ausreichende Stabilität erwartet werden kann. Bislang konnten lediglich solche Triafulvene isoliert werden, die in 4-Stellung durch effektive Acceptorreste substituiert sind [32].

Das in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwerlösliche Calicen **14** kann aus Pyridin oder weniger gut, aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert werden und fällt in schwach gelben Blättchen an (Smp. 205 – 207°). Es ist thermisch erstaunlich stabil und lässt sich z. B. bei 180° ($0,1$ Torr) sublimieren.

Der Kohlenwasserstoff **14**, als Vinyloges sowohl des Triafulvens als auch des Pentafulvens, weist – wie auch das Dibenzosesquifulvalen **4** – typisch amphoteren Charakter auf. Es setzt sich sowohl mit starken Basen als auch mit starken Säuren um. Über diese Untersuchungen, vor allem über die *quantitativen* Aspekte, wollen wir später in einem grösseren Rahmen zusammenhängend berichten; hier sei nur festgestellt, dass **14** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ quantitativ die konjugate Säure **19** zurückliefert.

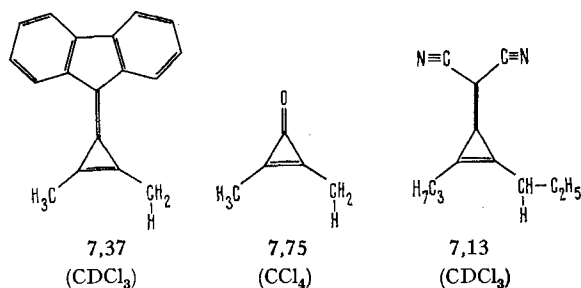
Die Absorption im UV.-Bereich (Fig. 2) ist durch eine recht komplex strukturierte langwellige Bande charakterisiert, mit einem längstwelligem Maximum bei 353 nm, wobei die nur mässige Restabsorption oberhalb 400 nm die schwache Färbung verstehen lässt.

Beim Vergleich der IR.-Spektren der Dihydrovorstufe **16** und der durchkonjugierten Molekel **14** (Fig. 5, exp. Teil) fallen vor allem die drei neuen intensiven Banden bei 1859 , 1605 und 1553 cm^{-1} auf; dabei ist die längstwellige deutlich strukturiert. Während Banden wie die beiden letzteren mit vergleichbarer Intensität und Lage auch in den Spektren des entsprechend zweifach anellierten Sesquifulvalens **4** und des 1,2- (**29**) [33] bzw. 1,3-Dithiafulvalens (**30**) [34] auftreten, scheint die Bande bei 1859 cm^{-1} typisch für das Triafulvensystem in **14** zu sein; dafür spricht auch der Be-

⁹⁾ Im Spektrum des Dimethylcyclopropenylium-fluoroborats ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) liegt dieses Signal bei $\tau = 6,97$.

fund, dass bei fast gleicher Frequenz eine entsprechend intensive Bande im Spektrum des nachfolgend diskutierten Dimethyl-tetraphenyl-calicens (**15**) registriert wird¹⁰).

Das NMR.-Spektrum (Fig. 1), dessen Qualität vor allem im aromatischen Bereich etwas unter der extremen Schwerlöslichkeit von **14** leidet¹¹), bietet für die CH₃-Protonen ein Singulett, das erwartungsgemäss zwischen den entsprechenden Signalen der Dihydroverbindung **16** und des Carbonium-Ions **19**, jedoch überraschend nahe bei letzterem liegt. Interessant ist der Vergleich mit den von KENDE & IZZO [32] für das 4,4-Dicyan-di-(*n*-propyl)-triafulven und den von BRESLOW & ALTMANN [18] jüngst für das Dimethyl-cyclopropenon publizierten Werten der α -Methylen- bzw. Methyl-Protonen. Vor allem im Hinblick auf das für **14** recht hohe Dipolmoment von 4,9 D (s. unten) [37] erscheint es attraktiv, die tiefe Lage der CH₃-Protonen auf eine Elektronenverarmung an den Träger-Kohlenstoffatomen C⁵ und C⁶ im Sinne der dipolaren Struktur (**14b**) und dem damit verbundenen Kreisstrom zurückzuführen;



solange indes ein etwaiger Anisotropieeffekt des Fluorenylidene-Teils nicht zuverlässig abgeschätzt werden kann, ist eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und π -Elektronendichte sicherlich verfrüht.

Das Molekulargewicht wurde massenspektrometrisch bestimmt¹²); der Massenspektrum $M^+ = 230$ ist gleichzeitig Basepeak; daneben finden sich folgende starke Signale: m/e 215 ($M - \text{CH}_3$); 202; 189; 176; 165 (Fluorenyl⁺).

5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicen (**15**) [38]. – Bei der analog zur Darstellung von **16** geplanten Synthese der Dihydroverbindung **23** haben wir wegen der Schwerlöslichkeit des Tetraphenylcyclopentadiens in Äther die Umsetzung der beiden Salze in Tetrahydrofuran vorgenommen; infolge der konzentrierten Einwirkung des Kations und des Anions auf Tetrahydrofuran [39] entstehen dabei Nebenprodukte, die die Reinsolierung von **23** sehr erschweren. Wir haben uns deshalb mit dessen Anreicherung (ca. 95%) begnügt und auf die Isolierung eines evtl. mitgebildeten Isomeren **24** verzichtet; es seien deshalb hier lediglich die NMR.-Daten von **23** gegeben. Das aus mehreren Integrationen ermittelte Flächenverhältnis der breiten Bande zwi-

¹⁰) Das Auftreten dieser intensiven Bande bei 1859 cm⁻¹ in den Spektren sowohl des Dimethyl-dibenzo- (**14**) als auch Dimethyl-tetraphenyl-calicens (**15**) ist auch eine schöne Bestätigung für die vor kurzem von KREBS [35] bzw. AGRANAT & BERGMANN [36] gegebene Neuinterpretation des Diphenylcyclopropenon-Spektrums.

¹¹) Herrn Dr. U. SCHEIDEGGER, VARIAN AG., Zürich, verdanken wir einige mit Hilfe des Speichergerätes C-1024 registrierte NMR.-Aufnahmen.

¹²) Für zahlreiche massenspektrometrische Messungen sind wir Herrn Dr. H. ACHENBACH, Universität Freiburg i. Br., zu grossem Dank verpflichtet.

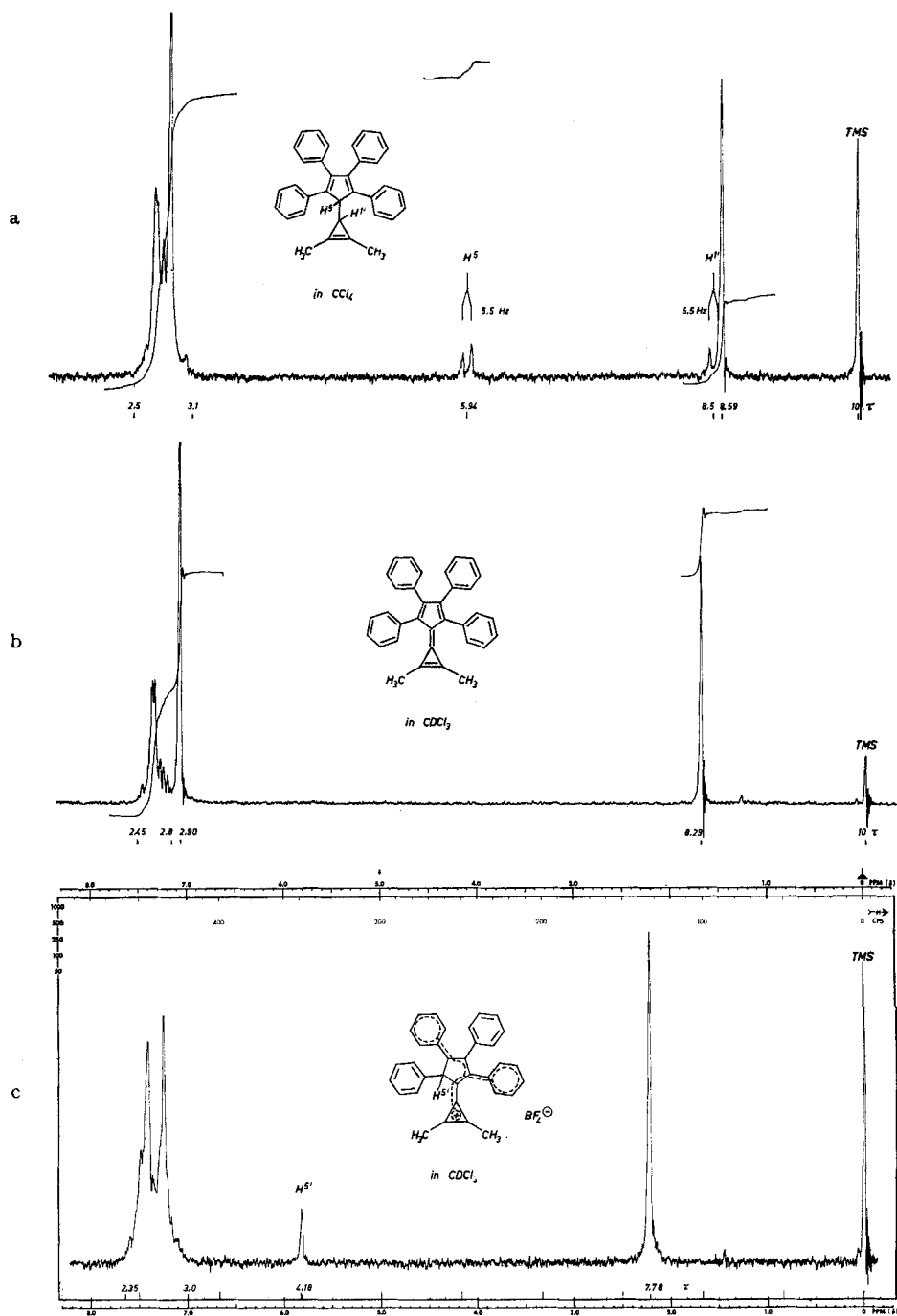
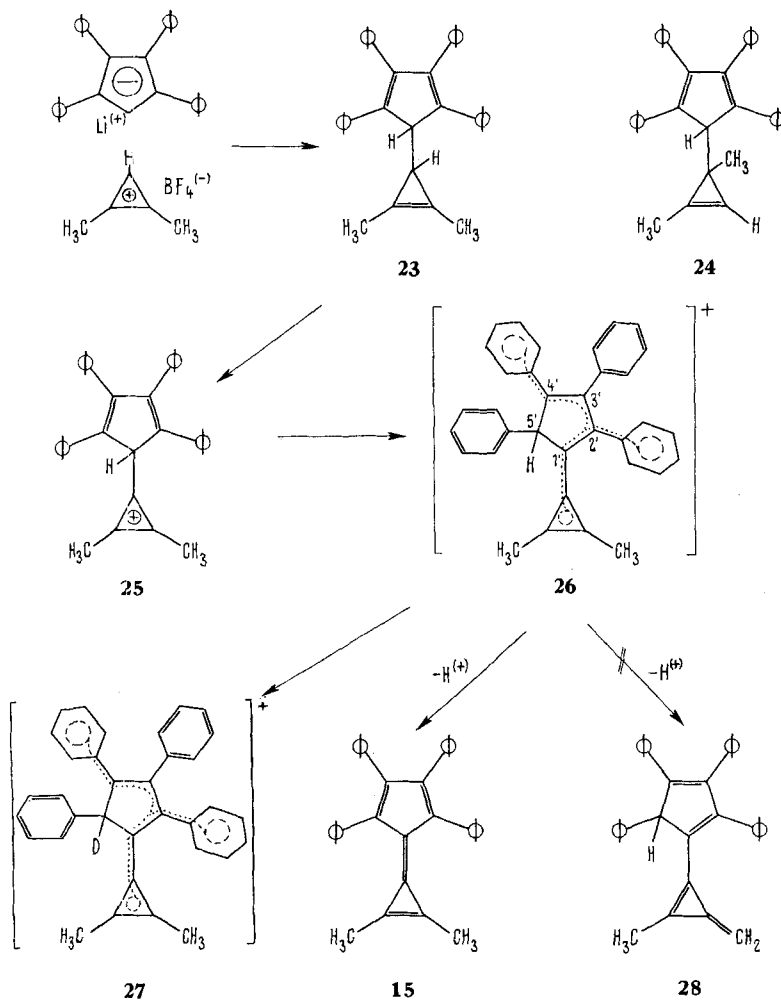


Fig. 3. NMR.-Spektren (60 MHz) der Dihydroverbindung **23** (in CCl_4), des 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicens (**15**) (in $CDCl_3$) und der konjugaten Säure **26** (in $CDCl_3$).

schen $\tau = 2,5$ und $3,1$, der Dublette bei $\tau = 5,94$ resp. $\tau = 8,5$ ($J = 5,5$ Hz) und des Singulett mit $\tau = 8,59$ ist $21,5:1:1:6$.

Im Gegensatz zum BF_4 -Salz **19** ist die aus **23** mit Trityl-fluorborat erzeugte *konjugate Säure* **26** in Chloroform löslich und wird erst durch Zugabe von Benzol/Cyclohexan ausgefällt. Nach einmaligem Umfällen aus Chloroform/Cyclohexan ist das Salz analysenrein: zitronengelbe Kristalle, Smp. $202\text{--}206^\circ$. – Die in Fig. 3 gegebene Zuordnung der NMR.-Signale ist eindeutig; kommentiert sei lediglich die chemische Verschiebung des CH_3 -Signals: verglichen mit der Lage im Spektrum des zweifach annelierten Analogens **19** ($\tau = 7,09$; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) bzw. des Dimethyl-cyclo-



propenylum-fluorborats ($\tau = 6,97$; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) ist dieses Singulett ($\tau = 7,78$; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) um ca. $0,7$ ppm diamagnetisch verschoben. Sofern wir anisotrope Einflüsse nicht berücksichtigt, lässt sich dieser Befund unter der Annahme verstehen,

dass die positive Ladung nicht auf den Dreiring lokalisiert, sondern wirksam über den Tetraphenylcyclopentadienyl-Rest ausgedehnt ist.

Dass in der Tat mit der Hydrideliminierung aus **23** eine durch die LEWIS-Säure katalysierte Isomerisierung zu **26** verbunden ist, geht aus dem Elektronenspektrum hervor (Fig. 4); da der Dimethylcyclopropenylium-Rest selbst oberhalb 220 nm keine intensive Absorption besitzt, sollte das Isomere **25** im wesentlichen durch den Chromophor des Tetraphenylcyclopentadiens charakterisiert sein¹³⁾. Demgegenüber ist – wie schon die Farbe des Salzes vermuten lässt – die langwellige Bande des aus **23** gewonnenen Salzes stark rotverschoben; wir meinen, dass es sich dabei um den Charge-transfer-Übergang des Cyclopentadienyl-cyclopropenylium-Salzes handelt. Gestützt

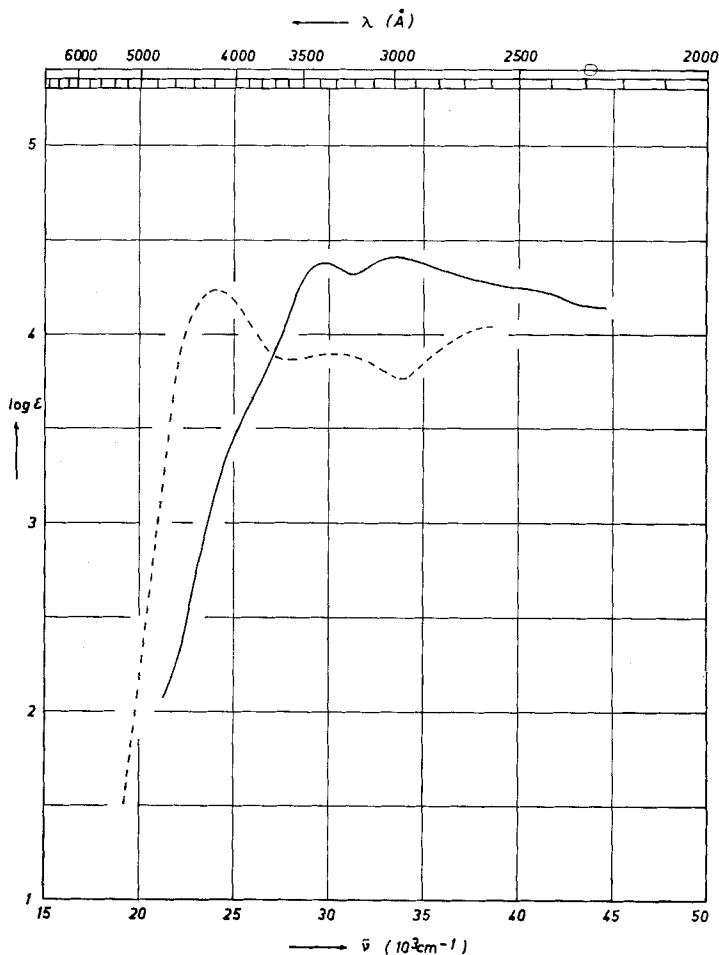


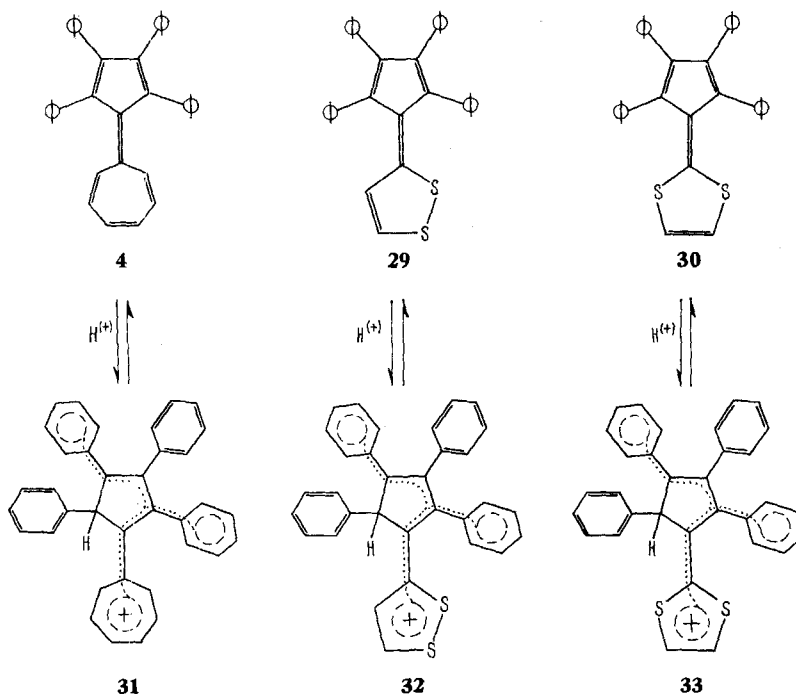
Fig. 4. Elektronenspektren des 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicens (**15**) in Äthanol (—) und der konjugaten Säure **26** in CF_3CO_2H (-----).

¹³⁾ Für 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentadien sind in der Literatur [40] folgende Maxima angegeben: 245 (4,8); 270 (4,7); 345 (4,5) nm (log ε).

wird diese Deutung – wie wir noch sehen werden – durch den Befund, dass bei der Protonierung von **15** die gleiche konjugate Säure **26** gebildet wird.

Auch in **26** sind H^{δ} und die Methylprotonen unterschiedlich sauer: H^{δ} wird in CF_3CO_2D innerhalb weniger Minuten durch D ersetzt (**27**); die CH_3 -NMR.-Signale hingegen haben auch nach mehrtägigem Stehen in 80-proz. (v/v) CF_3CO_2D / D_2O ihre relative Intensität behalten, wenngleich in **28** – gegensätzlich zu **22** – das Triäthylulvensystem von der Konjugation mit dem Fünfring profitieren sollte.

Vorzugsweise wird das rohe Salz **26** für die Gewinnung von **15** eingesetzt; der zugehörige Kohlenwasserstoff lässt sich mit Triäthylamin in $CHCl_3$ oder wässriger Hydrogencarbonatlösung in Ausbeuten von 70–80% freisetzen. Auch in diesem Falle ist die Deprotonierung selektiv; auf Grund der dünnschichtchromatographischen



Kontrolle kann die Bildung von **28** ausgeschlossen werden. Das *Calicen* **15** ist sehr viel leichter löslich als **14** und kristallisiert aus Benzol/Cyclohexan (entgast) in feinen gelben Nadeln; es schmilzt unzersetzt bei 234,5–236° (Mol.-Gew. 434, Massenspektrum)¹².

Wenig Information ist dem UV.-Spektrum (Fig. 4) zu entnehmen; es fällt auf, dass das längstwellige Maximum mit 336 nm einer grösseren Übergangsenergie entspricht als bei dem Dibenzo-Analogen **14**.

Im IR.-Spektrum wird bei fast gleicher Wellenzahl (1852 cm^{-1}) wie für **14** (1859 cm^{-1}) die «Triäthylulven-C=C»-Bande gefunden (Fig. 6; exp. Teil). Die anderen intensiven Signale in diesem Bereich mit 1600 , 1543 und 1499 cm^{-1} gehen zweifellos auf gekoppelte Schwingungen zurück, wie sie ganz ähnlich auch in den IR.-Spektren des

im Fünfring vierfach phenylsubstituierten Sesquifulvalens **5** und der Dithiafulvalene **29** [33] und **30** [34] beobachtet werden [41].

In CDCl_3 besteht das NMR.-Spektrum von **15** aus einem Multiplett zwischen $\tau = 2,45$ und $2,80$ und einem recht scharfen Signal bei $\tau = 2,90$ sowie dem CH_3 -Singulett bei $\tau = 8,29$; Verhältnis 10:10:6. Vor allem die Lage des CH_3 -Signals verdient im Zusammenhang mit der Diskussion des Spektrums von **14** Beachtung: Da der dipolaren Struktur **15b** bei der Beschreibung des Resonanzhybrids **15** mehr Gewicht zukommen sollte als der entsprechenden Struktur **14b** bei **14**, folglich für **15** ein grösseres Dipolmoment als für **14** wahrscheinlich ist – was auch tatsächlich gemessen wird [37] – dürfte *a priori* das CH_3 -Signal für **15** bei kleinerer Feldstärke erwartet werden als für **14**; dass im Gegensatz hierzu die CH_3 -Protonen in **15** bei einer um $0,92$ ppm höheren Feldstärke zur Resonanz kommen, unterstreicht nachhaltig, dass anisotrope Effekte einen auf der chemischen Verschiebung basierenden direkten Rückschluss auf die π -Elektronendichtevertelung in **14** und **15** unmöglich machen.

Unsere Untersuchungen zum amphoteren Charakter des Calicens **15** sind noch nicht abgeschlossen; erwähnt sei deshalb nur kurz, dass die bei der Einwirkung von HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ anfallende konjugate Säure in allen Details mit **26** übereinstimmt; im Rahmen der Genauigkeit der NMR.-Analyse ist zu schliessen, dass der elektrophile Angriff ausschliesslich in Stellung 1 erfolgt; für das Grundsystem gültige quantenmechanische Berechnungen haben für diese Stellung auch die kleinste Elektronenlokalisierungsenergie ergeben [42]. Die Addition des Protons zu **26** ist auch in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Fulvene [43], sowie des Sesquifulvalens **4** und der Dithiafulvalene **29** und **30**, die in gleichen Medien praktisch ausschliesslich die konjugaten Säuren **31–33** ergeben [41].

Einige chemische und physikalische Eigenschaften der Calicene **14** und **15**. –

Es erscheint uns wichtig, auf die Empfindlichkeit der beiden Calicene **14** und **15** gegenüber Sauerstoff hinzuweisen. Diese früher schon bei Cyclopropenverbindungen konstatierte Anfälligkeit ist hier offenbar noch grösser; vor allem in Lösung tritt rasch Reaktion ein. Darauf muss insbesondere bei den zu UV.-Messungen eingesetzten hochverdünnten Lösungen geachtet werden.

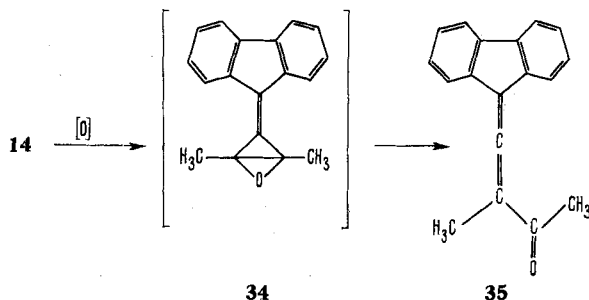
Wir haben uns für das Ergebnis dieser *Oxydationsreaktion* interessiert und durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff in die Lösung von **14** bzw. **15** präparative Mengen des bevorzugten Produktes erhalten.

Je nach den Bedingungen der Oxydation wird ausgehend von **14** in Ausbeuten bis zu 60% eine aus Äthanol in groben Rauten kristallisierende, farblose Verbindung (Smp. $133\text{--}133,5^\circ$) isoliert. Nach Aussage von Elementaranalyse und Massenspektrum¹⁴⁾ hat **14** ein Sauerstoffatom – zu **35** – aufgenommen. Die Struktur dieses *Allenketons* **35** ist durch nachstehende physikalische und chemische Daten (S. 1683) gesichert.

Im IR.-Spektrum sind die für das Calicen **14** oben erwähnten intensiven Banden durch die charakteristischen Absorptionen des Allens (1930 cm^{-1}) und des α, β -unge-sättigten Ketons (1683 cm^{-1}) ersetzt; das chromophore System geht aus dem Elektronenspektrum hervor, das in Lage und Extinktion der Maxima demjenigen des Dibenzofulvens gleicht [44]; der oxydative Abbau zum Fluorenon ist eine zusätzliche

¹⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. J. SEIBL, ETH Zürich, für diese Messung.

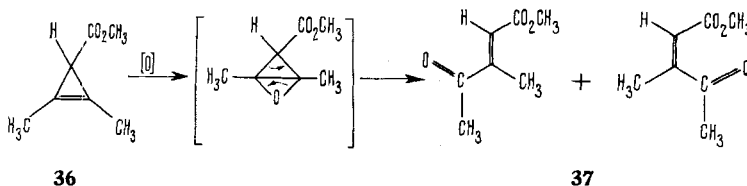
Stütze. Für die acht Protonen des Fluorenkernes und die zwei an sp^2 -Zentren fixierten Methylgruppen finden sich im NMR.-Spektrum ein Multipllett zwischen $\tau = 2,1$ und $2,7$ und zwei Singulette mit $\tau = 7,74$ und $7,92$.



Aufschlussreich ist auch der Abbau bei Elektronenbeschuss: Neben dem Molekelpik $M^+ = 246$ (100%) treten u. a. drei intensive Signale mit m/e 204 (87%), 203 (180%) und 202 (450%) auf, die sich mit der Eliminierung von CH_2CO , CH_3CO und $(\text{CH}_4 + \text{CO})$ plausibel deuten lassen.

Da die Epoxydation von **14** mit Benzopersäure zum gleichen Allenketon **35** führt, formulieren wir als hypothetisches Zwischenprodukt das Oxabicyclo[1.1.0]butan-Derivat **34**, ohne dass damit eine Aussage zum Mechanismus der Luftoxydation gemacht sei.

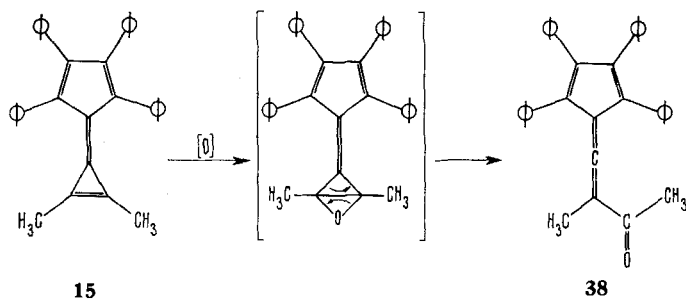
Die glatte Valenzisomerisierung des Bicyclus **34** zu **35** ist offenbar nicht an die Mithilfe der *exo*-Methylen-Bindung gebunden^{14a)}: so gibt der 1,2-Dimethylcyclopropen-carbonsäure-methylester (**36**) in einem orientierenden Versuch mit Peressigsäure (in CH_2Cl_2 , 40°) in einer Reinausbeute von ca. 30% das *trans/cis*-Isomerenngemisch (4:1) der beiden β -Acetylcrotonsäure-methylester (**37**).



Auf den gleichen Kriterien basiert der Strukturbeweis für das aus **15** entstandene Allenketon **38**, das aus Essigester in leuchtend roten Kristallen (Smp. $220\text{--}222^\circ$) erhalten wird. Die Allen- (1927 cm^{-1}) und Carbonyl- (1684 cm^{-1}) Absorptionen im IR., der 1,2,3,4-Tetraphenylfulven-Chromophor im Elektronenspektrum [45] sowie der oxydative Abbau zu Tetracyclon lassen an der Struktur **38** keinen Zweifel. In Bestätigung dessen bietet die NMR.-Aufnahme (CCl_4) eine breite Bande zwischen $\tau = 2,6$ und $3,1$ (20 H) sowie zwei Singulette mit $\tau = 7,84$ (3 H) und $\tau = 8,11$ (3 H).

Bei **38** ist der Abbau im Massenspektrometer offensichtlich weniger übersichtlich als bei **35**; die drei stärksten Pike sind m/e 450 (M^+ , 100%), 272 (38%) und 178

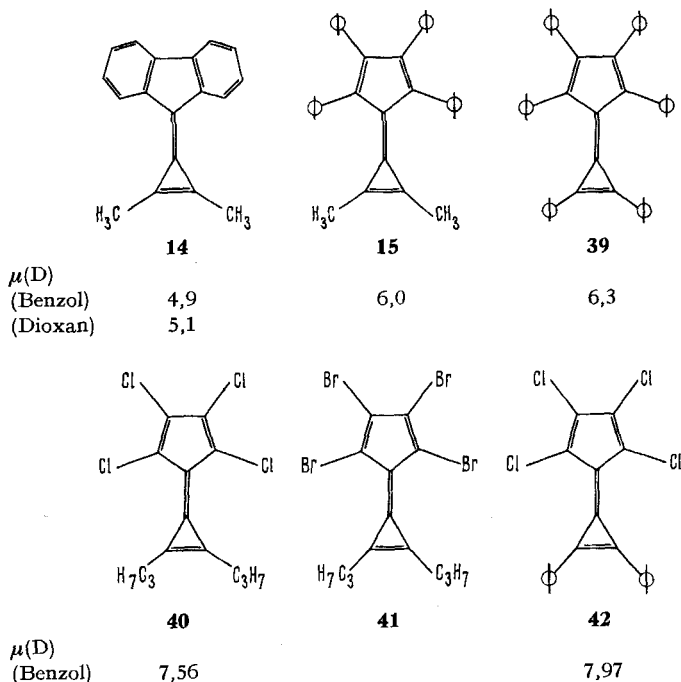
^{14a)} Auch in rein carbocyclischen Bicyclo[1.1.0]butan-Verbindungen verläuft die thermische Isomerisierung unter Erhaltung der Bindung zwischen den Brückenkopfatomn zu Butadien-(1,3)-Abkömmlingen [44a].



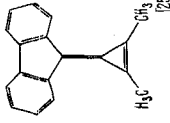
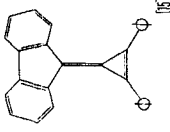
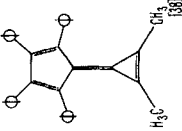
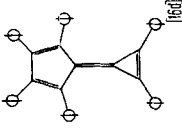
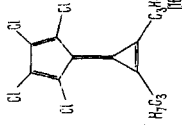
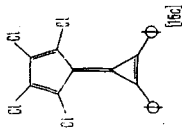
(30%). Möglicherweise erleidet **38** eine Fragmentierung unter Eliminierung von Tolan.

Solange das *Grundsystem 2* nicht zugänglich ist – und wir haben genügend Grund, an dessen Existenzfähigkeit selbst im Schutze einer hohen Verdünnung zu zweifeln – müssen wir uns bei der Überprüfung der quantenmechanischen Voraussagen mit Derivaten begnügen, die ihre Beständigkeit entweder zusätzlicher Anellierung, mehreren Alkyl- oder Aryl-Resten, oder aber einem oder mehreren starken Elektronenacceptor-Substituenten im Fünfring verdanken. Zweifellos ist die Perturbation der Elektronenkonfiguration im letzteren Fall sehr viel einschneidender. Selbst das zweifach annellierte Calicen **14** dürfte deshalb ein zuverlässigeres Modell für **2** sein als beispielsweise das ansonsten hochinteressante Formyl-calicen [17].

In der nachstehenden Mitteilung werden wir auf einige chemische Eigenschaften von **14** und **15**, insbesondere das Verhalten bei Cycloadditionen, eingehen. Hier seien



Dipolmomente und N-V'-Übergänge einiger substituierter Calicene

						
D	4,9		6,0	6,3	7,56	7,97
(Benzol)						
(20–25°)						
(Dioxan)	(5,1)					
	[46]		[46]			
$\lambda_{max}(\epsilon)$						
Cyclohexan	352,5 (13700)		336 (23800)	377 (29600)	316,5 (26400)	347 (33000)
Dioxan	357,5 (10600)		337,5 (26800)			
Äthanol	355 (11500)		336 (25400)	373		338* (18000)
Acetonitril	357 (12000)	375 (31800)	334 (26500)	371 (32400)	314 (36400)	
		437 (4000)				
*) Methanol						

abschliessend noch einige mehr *physikalische Untersuchungen* aufgeführt, die im Zusammenhang mit der Frage der Polarität und Elektronenverteilung Interesse verdienen.

Auf die beachtliche Grössenordnung der Dipolmomente haben wir schon hingewiesen. Noch grössere Momente wurden für das Hexaphenylderivat **39** und die Halogen-substituierten Abkömmlinge **40–42** gemessen [16]¹⁵⁾.

Für Molekeln mit einer derart hohen Polarität im elektronischen Grundzustand, für welche die Elektronenkonfiguration des ersten angeregten Zustandes mit der Grenzform **14b** bzw. **15b** angenähert beschrieben sein dürfte, waren *a priori* keine sehr grossen Solvatochromieeffekte zu erwarten. In der Tabelle sind unsere eigenen Messungen den für die Systeme **39–42** publizierten Werten gegenübergestellt: die Abhängigkeit des längstwelligsten Überganges von der Natur des Lösungsmittels ist in der Tat relativ geringfügig und auch nicht für alle Systeme gleichartig. Auf eine Polarisierung der Calicene **14** und **15** im Grundzustand im Sinne von **14b** und **15b** – zumindest aber auf eine leichte Polarisierbarkeit im Sinne dieser Formeln – weisen auch die NMR.-spektrometrisch registrierten Solvationseffekte hin; während die δ -Werte der «aromatischen» Protonensignale in CDCl_3 bzw. in Benzol nur sehr wenig differieren, ist das jeweilige CH_3 -Singulett in Benzol stark diamagnetisch verschoben. Für reine Kohlenwasserstoffe sind $\Delta\delta$ -Werte [47] in der Grössenordnung von 0,5–1,0 ppm schon beachtenswert. Selektivität und Richtung dieser Verschiebung sind in Übereinstimmung mit der schon vielfach beobachteten Tendenz des Benzols, sich bevorzugt mit der elektronenarmen Seite der Molekel zu assoziieren [47] [48]. Andererseits lässt der Vergleich gerade der chemischen Verschiebungen der CH_3 -Signale in **14** und **15** verstehen, wie sehr anisotrope Einflüsse die Resonanzlage bestimmen. Zumindest eine der Voraussetzungen für eine quantitativ befriedigende Korrelation zwischen berechneten Elektronendichten und Abschirmungskonstanten ist somit nicht gegeben [49].

Experimenteller Teil

Die hier beschriebenen Experimente wurden zum grössten Teil unter Reinstickstoff (99,99%) durchgeführt. – Alle Smp. wurden auf einem KOFLER-Heizblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die *Elementaranalysen* führte die analytische Abteilung des Institutes für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., aus. Herrn O. WINDISCH sowie Frau H. BERGER möchten wir für ihre stete Hilfsbereitschaft danken.

Für die Messungen der *IR.-Spektren* stand ein PE-221 Spektrometer des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Freiburg i. Br. zur Verfügung. Frau I. KOCH sei für die zahlreichen Messungen gedankt. – Die *UV.-Untersuchungen* wurden an einem ZEISS-Gerät RPQ 20 AV, die *Massenspektren* mit einem ATLAS-CH4-Gerät registriert.

9-[2',3'-Dimethylcyclopropen-(2')-yl-(1')]-fluoren (**16**). Die benötigte Lösung von Butyllithium in Äther wurde nach GILMAN *et al.* [50] hergestellt (Gehaltsbestimmung nach GILMAN & HAUBEIN [51]).

Eine Lösung von 6,65 g Fluoren (0,04 Mol) in 125 ml abs. Äther wird unter Rühren zu einer Lösung von 0,05 Mol Butyllithium getropft, wobei bald eine orangerote Färbung eintritt. Das Gemisch wird 1 Std. rückfliessend gekocht, abgekühlt und in einen zweiten Kolben übergedrückt, in welchem die Aufschlammung von etwa 5 g Dimethylcyclopropenylium-fluoroborat [10] (32,4

¹⁵⁾ Ohne schon eine zuverlässige Deutung geben zu können, sei hier angeführt, dass wir für die analog substituierten Sesquifulvalene **4** und **5** unter gleichen Bedingungen nur sehr viel kleinere Dipolmomente gefunden haben [46].

mMol) in 50 ml abs. Äther vorgelegt ist. Man rührt zunächst 2 Std. unter Eiskühlung, dann 1 Std. bei Zimmertemperatur. Dann wird mit 300 ml einer wässrigen NaHCO_3 -Lösung versetzt und die wässrige Phase 3mal ausgeäthert. Nach Trocknen der Ätherlösung über Na_2SO_4 , Abziehen des Äthers und Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol erhält man 3,4 g (14,65 mMol; 45,3% d. Th.) **16** in Form farbloser Nadeln, Smp. 121–122,5°. Spektren: NMR. s. Fig. 1. – UV. s. Fig. 2; λ_{max} (Äthanol) [nm ($\log \epsilon$, S = Schulter)]: 302,7 (3,94); 291,5 (3,77); 279 (3,96, S); 274 (4,10); 266,5 (4,23); 263,5 (4,23, S); 259 (4,19, S); 230 (3,99, S); 223 (4,29, S).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (232,3) Ber. C 93,06 H 6,94% Gef. C 92,94 H 7,20%

Bei der Darstellung von **16** wird nach Ausweis der NMR.-Analyse das *Isomere 17* zu ca. 15–20% mitgebildet. Letzteres ist in Äthanol sehr viel besser löslich. Bei sorgfältiger Kristallisation ist die Trennung deshalb vollständig. Die Reindarstellung von **17** wird jedoch dadurch sehr erschwert, dass die Mutterlauge noch immer ca. 10% Fluoren enthält. Durch mehrfache chromatographische Trennung an Kieselgel (Cyclohexan), anschliessende sorgfältige Sublimation bei 60–80° (0,1 Torr; Fluoren geht zuerst ab) und schliesslich Kristallisation aus konzentrierter methanolischer Lösung lässt sich **17** weitgehend rein isolieren. Der Smp. ist indes immer noch unscharf (36–52°). Spektren: NMR. (CCl_4): $\tau = 2,2$ –3,1 (M, 9 H); 6,46 (S, 1 H); 7,8 (D, $J = 1,2$ Hz, 3 H); 9,32 (S, 3 H). – UV.: λ_{max} (Äthanol) [nm ($\log \epsilon$, S = Schulter)]: 302,6 (3,89); 291,5 (3,75); 280 (3,90, S); 274 (4,06, S); 266 (4,19); 263,8 (4,19); 258 (4,16, S); 229,5 (4,08, S); 221,5 (4,32, S).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (232,3) Ber. C 93,06 H 6,94% Gef. C 93,03 H 7,03%

1-[9-Fluorenyl]-2,3-dimethyl-cyclopropenyl-ium-fluoroborat (**19**). Eine Lösung von 2,32 g Dihydroverbindung **16** (0,01 Mol) in 10 ml über basischem Al_2O_3 absolutiertem CHCl_3 wird unter Rühren und gleichzeitiger Eiskühlung zu einer Aufschlämmung von 3,3 g Trityl-fluoroborat (0,01 Mol) in CHCl_3 gegeben; es bildet sich sofort eine klare rote Lösung, aus der nach einigen Min. ein grünlicher Niederschlag ausfällt. Nach etwa 30 Min. wird unter N_2 abgesaugt, zunächst mit wenig CHCl_3 , dann mit Benzol ausgewaschen und an der Ölpumpe getrocknet; 3,1 g (0,097 Mol; 97%) lindgrune Kristalle, Smp. 180–187°. Spektren: NMR. s. Fig. 1. – UV. s. Fig. 2; λ_{max} (70-proz. HClO_4) [nm ($\log \epsilon$; S = Schulter)]: 304 (3,00, S); 295 (3,44, S); 281 (3,90, S); 262 (4,18).

5,6-Dimethyl-1,2;3,4-dibenzo-calicen (**14**). Das Salz **19** wird in abs. CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und mit einem überschuss von Triäthylamin in CH_2Cl_2 versetzt; man gibt so lange CH_2Cl_2 nach, bis die Lösung klar wird, wäscht sodann mit 0,5 N HCl , NaHCO_3 -Lösung und Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und kristallisiert schliesslich den Rückstand dieser schwach gelben Lösung aus Pyridin um: Hellgelbe Blättchen, Smp. 205–207°; Ausbeute 75–85%. **14** lässt sich unzersetzt bei 180° (0,1 Torr) sublimieren.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230,3) Ber. C 93,87 H 6,13% Gef. C 93,63 H 6,37%

In fester Form ist **14** recht stabil und kann unter Luft- und Lichtausschluss mehrere Wochen aufbewahrt werden; in Lösung aber ist es extrem empfindlich gegen Sauerstoff. Bei der Aufnahme der Lösungsspektren muss Sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen werden; vor allem bei den sehr ver-

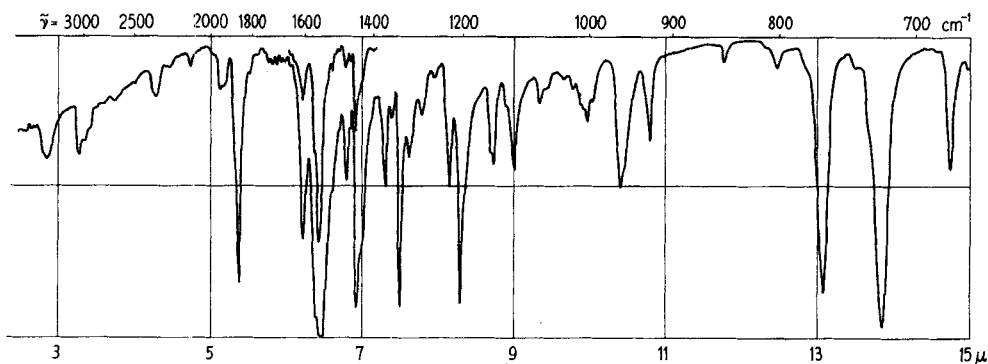
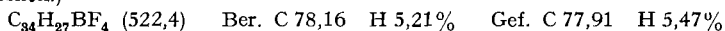


Fig. 5. IR.-Spektrum (in KJ) des Dimethyl-dibenzo-calicens **14**.
(1859, 1605, 1565, 1553, 1471 cm^{-1}).

dünnten Lösungen zur UV.-Spektroskopie. Spektren: NMR. s. Fig. 1. – UV. s. Fig. 2; λ_{max} (Cyclohexan) [nm ($\log \epsilon$, $S = \text{Schulter}$):] 352,8 (4,24); 336 (4,27); 325 (4,27); 295 (4,24); 283,5 (4,10, S); 265 (4,08, S); 258 (4,13); 254 (4,18, S); 248 (4,46, S); 241 (4,67); 235 (4,69). – λ_{max} (Acetonitril): 357 (4,08); 328 (4,33); 294,5 (4,12); 262,5 (4,36); 248 (4,43); 237 (4,60, S); 233 (4,36). – λ_{max} (Dioxan): 357,5 (4,03); 340 (4,17, S); 326 (4,22); 313 (4,18, S); 295 (4,15); 271,5 (4,11, S); 262,5 (4,26); 254,2 (4,31); 247 (4,43, S); 240 (4,60, S); 234,5 (4,63). – IR. s. Fig. 5. – Massenspektrum, m/e (Proz. rel. Intensität): 230 (M^+ , 100); 215 (81); 202 (42); 189 (23); 165 (13).

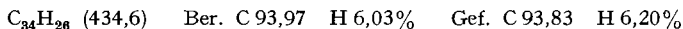
1-[2',3'-Dimethylcyclopropen-(2')-yl-(1')]-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopentadien (**23**). 12 g Tetraphenylcyclopentadien (32,4 mMol), gelöst in 220 ml abs. Tetrahydrofuran, werden unter Eiskühlung zu einer ätherischen Lösung von Butyllithium (35 mMol) getropft, wobei die Lösung bald eine gelbe, violett fluoreszierende Farbe annimmt. Nach 1,5 Std. wird diese Lösung mit N_2 in eine Suspension von 5,7 g (37 mMol) Dimethylcyclopropenylum-fluorborat in 50 ml abs. Äther übergedrückt und das Gemisch nach etwa 1 Std. Rühren im Eisbad, wie bei **16** beschrieben, aufgearbeitet. **23** ist durch nicht umgesetztes Tetraphenylcyclopentadien und polymere Reaktionsprodukte verunreinigt und lässt sich nur chromatographisch einigermaßen reinigen. Bei der Auftrennung an Kieselgel (CCl_4) enthält das Eluat zunächst vorwiegend **23**, das aber bei den späteren Fraktionen in zunehmendem Masse mit Tetraphenylcyclopentadien verunreinigt ist. Für die weitere Verarbeitung zu **26** ist die Qualität indessen ausreichend. Etwa zu 95% reines **23** erhält man durch fraktionierte Kristallisation, wobei zunächst wieder Tetraphenylcyclopentadien anfällt, **23** sich in der Mutterlauge anreichert und nach erneuter Trennung an Kieselgel und Kristallisation aus Petroläther (40–60°) als kristallines Produkt (Smp. 141–146°) gewonnen wird. Zur Bestimmung der Ausbeute wird der Gehalt an **23** in den Gemischen mit Tetraphenylpentadien anhand der relativen Intensität der NMR.-Signale ermittelt. Demnach fallen etwa 5,4 g **23** an (12,4 mMol; 38%), NMR.-Spektrum s. Fig. 3; auf eine Analyse sowie auf eine quantitative Aufnahme des UV.-Spektrums wurde im Hinblick auf den unzureichenden Reinheitsgrad verzichtet.

1-[2',3',4',5'-Tetraphenylcyclopentadienyl]-2,3-dimethyl-cyclopropenylum-fluorborat (**26**). Eine Lösung von 1,1 g (2,52 mMol) **23** (enthält ca. 0,1 g Tetraphenylcyclopentadien, s. oben) in 10 ml abs. $CHCl_3$ wird zu einer Aufschlammung von 0,83 g Trityl-fluorborat in 3 ml $CHCl_3$ gegeben. Die klare rote Lösung wird mit Cyclohexan/Benzol (~9:1) versetzt, der flockige gelbe Niederschlag unter N_2 abgesaugt und mit Benzol gewaschen: 1,06 g (2,02 mMol; 80%) zitronengelbe Kristalle. Zur zusätzlichen Reinigung wird das Salz in einer gerade ausreichenden Menge $CHCl_3$ gelöst, filtriert und mit Benzol/Cyclohexan wieder ausgefällt: Smp. 202–206°. Spektren: NMR. s. Fig. 3. – UV. s. Fig. 4; λ_{max} (CF_3CO_2H) [nm ($\log \epsilon$):] 418 (4,24); 328 (3,90). (In 70-proz. $HClO_4$ ist **26** nicht genügend löslich.)



5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicen (**15**). Die Freisetzung von **15** aus der konjugaten Säure **26** gelingt, wie bereits bei **14** beschrieben, sowohl durch Behandeln mit wässriger $NaHCO_3$ -Lösung als auch in homogener Phase durch Eintragen in eine Lösung von $N(C_2H_5)_3$ in CH_2Cl_2 . Die Ausbeute an reinem **15** (auf **26** bezogen) beträgt durchschnittlich 70–80%.

Zur Darstellung von **15** kann auf die zeitraubende Reinigung und Isolierung von **23** und **26** verzichtet werden. Das Rohprodukt von **23** wird zur Entfernung der polymeren Anteile in CCl_4 gelöst und über Kieselgel filtriert. Der Gehalt an **23** im Eluat wird NMR.-spektrometrisch bestimmt und die zu **23** äquivalente Menge Tritylsalz zugesetzt. Ohne weitere Reinigung wird das rohe Salz **26** in $CHCl_3$ mit einem Überschuss an Base behandelt; nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Benzol). Zuerst werden Tetraphenylcyclopentadien und Triphenylmethan eluiert, die nachfolgende tiefrote Zone enthält das Allenketon **38** – während der Aufarbeitung aus **15** entstanden – und die am langsamsten absteigende gelbe Zone bringt das Calicen **15**. Ausbeute ca. 40%, bezogen auf **23**. Aus Benzol/Cyclohexan zitronengelbe Kristalle vom Smp. 234,5–236°.



Wie **14** ist **15** in reiner kristalliner Form recht stabil, in Lösung jedoch gegenüber Sauerstoff sehr reaktionsfreudig. Sämtliche quantitativen Bestimmungen in Lösung müssen deshalb in sorgfältig entgasten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Spektren: NMR. s. Fig. 3. – UV. s. Fig. 4; λ_{max} (Äthanol) [nm ($\log \epsilon$, $S = \text{Schulter}$):] 336 (4,41); 298 (4,41); 239 (4,20); λ_{max} (Cyclohexan): 336 (4,38); 298 (4,41); 240 (4,22, S); λ_{max} (Acetonitril): 334 (4,42); 300 (4,42); 237 (4,20). – IR.

s. Fig. 6. – Massenspektrum: Wichtigste Pike bei m/e 434 (M^+), 419, 404, 339, 326, 217, 178 (gegenüber $M^+ = 100\%$ liegen die relativen Intensitäten sämtlicher anderer Signale unterhalb 5%).

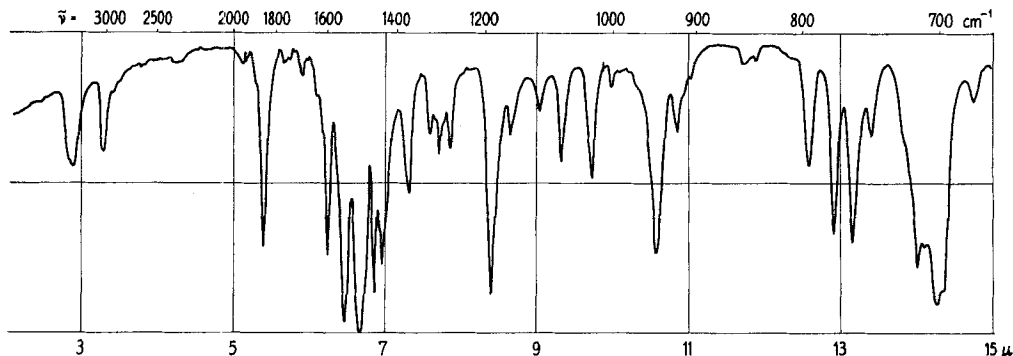


Fig. 6. IR.-Spektrum (in KJ) des Dimethyl-tetraphenyl-calicens **15**
(1852, 1600, 1543, 1499, 1456 cm^{-1}).

1-[9'-Fluorenylidene]-2-methyl-buten-(1)-on-(3) (**35**). Eine Aufschlammung von 310 mg **14** (1,35 mMol) in 15 ml abs. Tetrahydrofuran bleibt unter gelegentlichem Schütteln unter O_2 -Atmosphäre (mit O_2 gefüllter Luftballon) verschlossen stehen, bis sich das UV.-Spektrum der Lösung nicht mehr ändert (etwa 3 Tage). Die nunmehr klare, hellgelbe Lösung wird eingengt und der Rückstand in CHCl_3 über Kieselgel chromatographiert (die einzelnen Fraktionen des fast farblosen Eluats werden NMR.-spektrometrisch kontrolliert). Nach Umkristallisieren aus Äthanol oder Cyclohexan fällt **35** als farbloses kristallines Produkt an, Smp. 133–133,5°. Ausbeute: 185 mg (0,75 mMole, entspr. 55,6% d. Th.). Spektren: NMR. (CCl_4): $\tau = 2,08$ – $2,73$ (M , 8 H); 7,74 (S , 3 H); 7,92 (S , 3 H). – UV.: λ_{max} (Äthanol) [nm ($\log \epsilon$, $S = \text{Schulter}$)]: 308,5 (4,17); 296,5 (4,15); 278,5 (4,23); 270 (4,19, S); 253 (4,66); 244,7 (4,54), 226,8 (4,73). – IR. s. Fig. 7. – Massenspektrum, m/e (Proz. rel. Intensität): 246 (M^+ , 100); 204 (87, $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$); 203 (180, $M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$); 202 (450, $M^+ - \text{CH}_4 - \text{CO}$); 43 (59).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ (246,3) Ber. C 87,77 H 5,73% Gef. C 87,85 H 6,03%

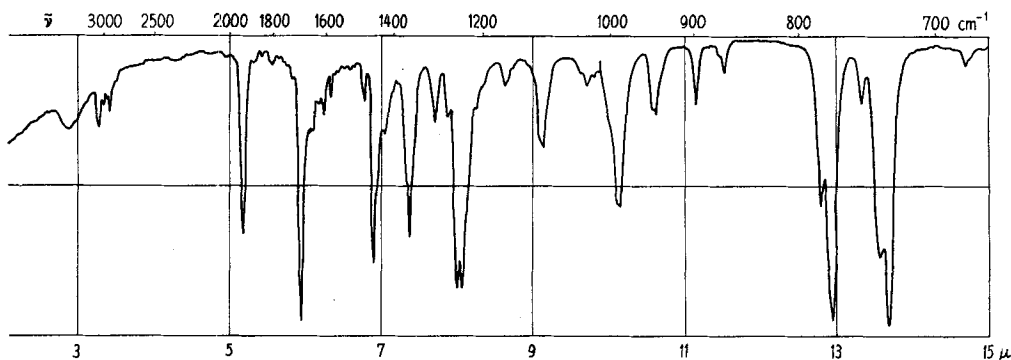


Fig. 7. IR.-Spektrum (in KJ) des Allenketons **35**
(stärkste Signale bei 1930; 1683; 1449; 1355; 1250; 1239; 1097; 986; 772 und 730 cm^{-1}).

35 ist auch Hauptprodukt bei der Epoxydation von **14** mit Benzopersäure (CHCl_3 , 20°) [52].
1-[2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopentadienylden]-2-methyl-buten-(1)-on-(3) (**38**). **38** fällt bei der chromatographischen Reinigung von **15** als Nebenprodukt an. Es ist leichtlöslich in CHCl_3 , CCl_4

und Äther, schwerlöslich in Cyclohexan und Petroläther und lässt sich aus einem Gemisch von Essigester/Äthanol gut umkristallisieren. Leuchtendrote Kristalle, Smp. 220–222°. Spektren: NMR. (CCl_4): $\tau = 2,6\text{--}3,1$ (M, 20 H); 7,84 (S, 3 H); 8,11 (S, 3 H). – UV.: λ_{max} (Acetonitril) [nm (log ϵ , S = Schulter)]: 420 (3,30); 308 (4,15, S); 258 (4,54, S); 246 (4,57). – IR. s. Fig. 8. – Massenspektrum, m/e (Proz. rel. Intensität): 450 (100); 272 (38); 178 (30). Daneben sind die Pike mit m/e 402, 329, 315 und 229 intensitätsarm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}$ (450,6) Ber. C 90,63 H 5,82% Gef. C 90,33 H 5,92%

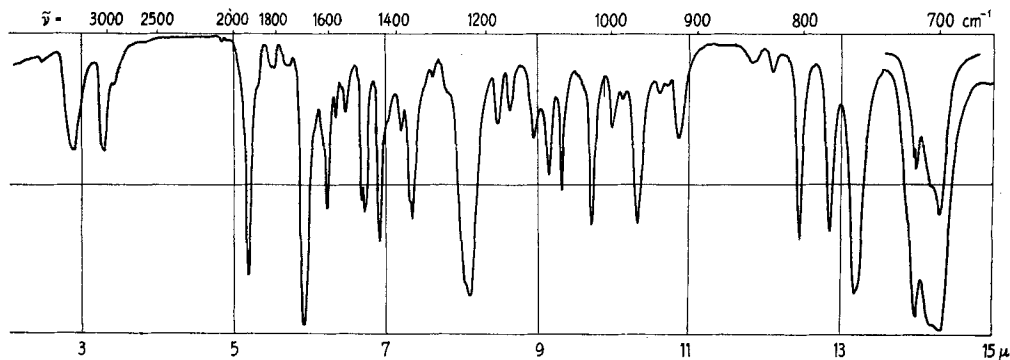


Fig. 8. IR.-Spektrum (in KJ) des Allenketons **38**

(stärkste Signale bei 1927; 1684; 1608; 1488; 1445; 1360; 1235; 1094; 1074; 1029; 968; 921; 803; 778; 758; 715; 699 cm^{-1}).

Die Autoren danken Herrn Prof. HELLMANN (CHEMISCHE WERKE HÜLS) für die Überlassung von Butin-(2) und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 4349) für grosszügige Unterstützung.

SUMMARY

The syntheses of 5,6-dimethyl-1,2; 3,4-dibenzo- and 5,6-dimethyl-1,2,3,4-tetra-phenyl-calicene and some of their physical and chemical properties are reported.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Lausanne

Chemisches Laboratorium
der Universität Freiburg i. Br.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. PRINZBACH, V. FREUDENBERGER & U. SCHEIDEGGER, *Helv.* **50**, 1087 (1967).
- [2] H. PRINZBACH, D. SEIP & G. ENGLERT, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 57 (1966).
- [3] H. PRINZBACH, *Angew. Chem.* **76**, 235 (1964).
- [4] D. SEIP, Dissertation (Freiburg i. Br. 1965).
- [5] J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER & C. M. REGAN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4579 (1952).
- [6] Vgl. die Übersichtsreferate: T. NAKAJIMA, «Molecular Orbital Calculations and the Aromaticity of Some Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons» in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology», Academic Press (New York 1964); R. ZAHRADNIK, «Elektronenstruktur und Eigenschaften nichtalternierender Kohlenwasserstoffe», *Angew. Chem.* **77**, 1097 (1965); D. M. G. LLOYD, «Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds», Elsevier Publ. Co. (London 1966).
- [7] W. ROSSWOG, Dissertation (Freiburg i. Br. 1965).

- [8] H. PRINZBACH, *Angew. Chem.* **73**, 169 (1961); H. PRINZBACH & D. SEIP, *ibid.* **73**, 169 (1961); H. PRINZBACH, D. SEIP, L. KNOTHE & W. FAISST, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 34 (1966).
- [9] H. PRINZBACH & W. ROSSWOG, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1217.
- [10] U. FISCHER, Diplomarbeit (Freiburg i. Br. 1964).
- [11] H. PRINZBACH, *Chimia* **19**, 352 (1965).
- [12] H. KNÖFEL, Diplomarbeit (Freiburg i. Br. 1967).
- [13] H. PRINZBACH, D. SEIP & U. FISCHER, *Angew. Chem.* **77**, 258 (1965).
- [14] A. S. KENDE & P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1609 (1965).
- [15] W. M. JONES & R. S. PYRON, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1608 (1965).
- [16] a) M. UENO, I. MURATA & Y. KITAHARA, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2967; b) Y. KITAHARA, I. MURATA, M. UENO, K. SATO & H. WATANABE, *Chem. Commun.* **1966**, 180; c) I. MURATA, M. UENO, Y. KITAHARA & H. WATANABE, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1831; d) E. D. BERGMANN & I. AGRANAT, *Chem. Commun.* **1965**, 512.
- [17] A. S. KENDE & P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4162 (1965); A. S. KENDE, P. T. IZZO & P. T. MCGREGOR, *ibid.* **88**, 3359 (1966); A. S. KENDE, P. T. IZZO & W. FULMOR, *Tetrahedron Letters* **1966**, 3697.
- [18] R. BRESLOW & L. J. ALTMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 504 (1966); vgl. N. J. MCCORKINDALE, R. A. RAPHAEL, W. T. SCOTT & B. ZWANENBURG, *Chem. Commun.* **1966**, 133.
- [19] F. FISHER & D. E. APPLEQUIST, *J. org. Chemistry* **30**, 2089 (1965).
- [20] M. J. S. DEWAR & G. J. GLEICHER, *Tetrahedron* **27**, 3423 (1965).
- [21] T. NAKAJIMA, Privatmitteilung; T. NAKAJIMA, S. KOHDA, A. TAJIRI & S. KARASAWA, *Tetrahedron* **23**, 2189 (1967).
- [22] H. KUHN, Privatmitteilung.
- [23] E. HEILBRONNER, Privatmitteilung; vgl. auch [42].
- [24] H. SHIMANOUCI, T. ASHIDA, Y. SASADA & M. KAKUDO sowie I. MURATA & Y. KITAHARA, *Tetrahedron Letters* **1967**, 61.
- [25] H. PRINZBACH & U. FISCHER, *Angew. Chem.* **77**, 621 (1965).
- [26] R. BRESLOW, H. HÖVER & H. W. CHANG, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3168 (1962).
- [27] G. W. H. SCHERF & R. K. BROWN, *Canad. J. Chemistry* **39**, 799, 1388 (1961).
- [28] W. S. MURPHY & C. R. HAUSER, *J. org. Chemistry* **37**, 85 (1966).
- [29] K. B. WIBERG & B. J. NIST, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1226 (1961).
- [30] H. J. DAUBEN, L. R. HONNEN & K. M. HARMON, *J. org. Chemistry* **25**, 1442 (1960).
- [31] A. W. KREBS, *Angew. Chem.* **77**, 10 (1965).
- [32] M. A. BATTISTE, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 942 (1964); W. M. JONES & J. M. DENHAM, *ibid.* **86**, 944 (1964); A. S. KENDE & P. T. IZZO, *ibid.* **86**, 3587 (1964); E. D. BERGMANN & I. AGRANAT, *ibid.* **86**, 3587 (1964); I. A. D. YAKONOV & R. R. KOSTIKOV, *Ž. obšč. Chim.* **34**, 1722 (1964); B. FÖHLISCH & P. BÜRGLER, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2661; S. ANDREADES, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3941 (1965); TH. EICHER & A. LÖSCHNER, *Z. Naturforsch.* **27b**, 295, 899 (1966).
- [33] A. LÜTTRINGHAUS, E. FUTTERER & H. PRINZBACH, *Tetrahedron Letters* **1963**, 1209.
- [34] A. LÜTTRINGHAUS, H. BERGER & H. PRINZBACH, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2121.
- [35] A. KREBS & B. SCHRADER, *Z. Naturforsch.* **27b**, 194 (1966).
- [36] I. AGRANAT & E. D. BERGMANN, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2373; vgl. auch E. OSAWA, K. KITAMURA & Z. YOSHIDA, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3814 (1967).
- [37] H. PRINZBACH & E. WOISCHNIK, in Vorbereitung.
- [38] H. PRINZBACH & U. FISCHER, *Angew. Chem.* **78**, 642 (1966).
- [39] H. MEERWEIN, D. DELFS & H. MORSCHER, *Angew. Chem.* **72**, 927 (1960).
- [40] H. KAINER, *Liebigs Ann. Chem.* **578**, 232 (1952).
- [41] H. PRINZBACH & E. FUTTERER, «1,2- and 1,3-Dithiolium-Ions» in «Advances in Heterocyclic Chemistry» Vol. 7, Academic Press (New York 1967).
- [42] O. CHALVET, R. DAUDEL & J. J. KAUFMAN, *J. physic Chem.* **68**, 490 (1964).
- [43] K. HAFNER *et al.*, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963).
- [44] R. KUHN, H. FISCHER, D. REWICKI & H. FISCHER, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 1 (1965); R. KUHN & D. REWICKI, *Chem. Ber.* **98**, 2611 (1965).
- [44a] I. A. D'YAKONOV, V. V. RAZIN & M. I. KOMENDATOV, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1135; K. B. WIBERG & J. M. LAVANISH, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5272 (1966).
- [45] E. D. BERGMANN & Y. HIRSHBERG, *Bull. Soc. chim. France* [5] **17**, 1091 (1950).

- [46] E. WOISCHNIK, Diplomarbeit (Freiburg i. Br. 1967).
 [47] J. RONAYNE & D. H. WILLIAMS, Chem. Commun. 1966, 712.
 [48] P. S. WHARTON & T. I. BAIR, J. org. Chemistry 30, 1681 (1964).
 [49] G. V. BOYD & N. SINGER, J. chem. Soc. B 1966, 1017.
 [50] H. GILMAN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 71, 1499 (1949).
 [51] H. GILMAN & A. H. HAUBEIN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 (1944).
 [52] HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, VIII, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, Sauerstoffverbindungen III, S. 68 ff.

176. Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme. XV.¹⁾
Cycloadditionen mit 5,6-Dimethyl-1,2; 3,4-dibenzo- und
5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicen

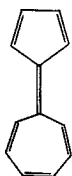
von **H. Prinzbach²⁾** und **U. Fischer³⁾**

(24. VI. 67)

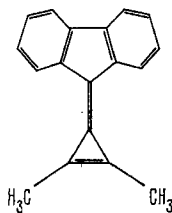
Einer der aktuellen Aspekte in der Chemie der cyclischen gekreuzt-konjugierten π -Bindungssysteme vom Typus **1** oder **2** ist deren Verhalten bei Cycloadditionen [2]. Wir berichten in dieser Arbeit über einige Umsetzungen, bei denen die substituierten Calicene **3** und **4** als dipolarophile, als dienophile oder als Dien-Komponenten fungieren.



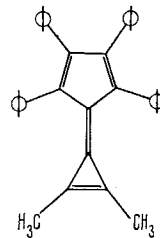
1



2



3



4

Es sei vorausgeschickt, dass der Grossteil der hier besprochenen Untersuchungen mit dem leichter zugänglichen Dibenzoderivat **3** durchgeführt wurde; dessen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist jedoch durchweg gering, so dass wir zumeist in heterogener Phase arbeiten mussten. Eine vergleichende Abschätzung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten war deshalb nicht möglich. Nach sehr rasch ablaufenden Additionen haben wir vor allem deshalb gesucht, weil das immer noch hypothetische Grundsystem **1** nach unseren bisherigen Erfahrungen sehr instabil ist; und wenn überhaupt, so sollte es nur in hochverdünnter Lösung existenzfähig sein [3] und müsste deshalb über Folgereaktionen, z. B. Cycloadditionen, charakterisiert werden.

1. Umsetzung mit Diazomethan. – Diazomethan, das sich bekanntlich rasch an gespannte C=C-Doppelbindungen, z. B. der Cyclopropene [4], addiert, setzt sich bei 10° mit in Äther aufgeschlämmtem **3** zu einem einheitlichen Produkt um, dem auf Grund

¹⁾ XIV. Mitteilung s. [1].

²⁾ Laboratoire de Chimie organique, Université de Lausanne.

³⁾ Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Deutschland.