

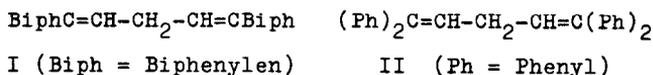
„EINEBNUNG“ VON TRIS- $[\beta,\beta$ -DIPHENYLVINYL]-METHAN¹

Richard Kuhn und Dieter Rewicki

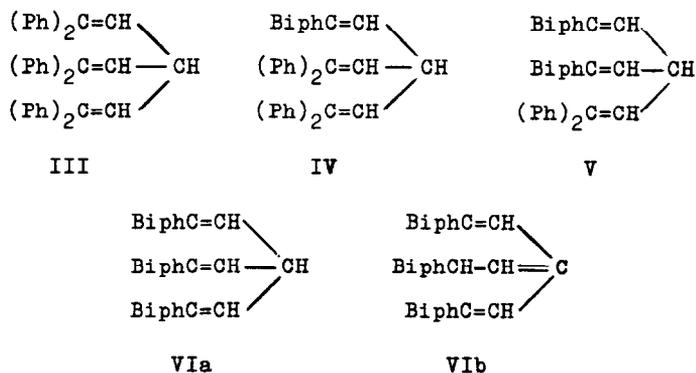
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
 Institut für Chemie, Heidelberg

(Received 27 December 1963)

Im Anschluß an die Synthese von 1.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4)² (I), das um viele Zehnerpotenzen stärker acid ist als 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentadien-(1.4) (II),



hat G. Wittig die Vermutung geäußert, daß das von ihm³ dargestellte Tris- $[\beta,\beta$ -diphenylvinyl]-methan (III) bei paarweiser Verknüpfung der Phenylgruppen zu Fluorenresten einen Kohlenwasserstoff von besonders hoher Acidität ergeben werde.



Wir haben die Kohlenwasserstoffe IV - VIa aus Biphenylenvinylbromid und den Alkalimetall-Verbindungen von I, II bzw. von 1.1-Diphenyl-5-biphenylen-pentadien-(1.4) dargestellt⁴. II lässt sich in Dimethylformamid mit KOCH_3 in die blaurote Kaliumverbindung überführen, die mit Biphenylenvinylbromid in 68-proz. Ausbeute IV liefert. Die beiden anderen Pentadiene bilden in Benzol mit Phenyllithium augenblicklich tieffarbige Lösungen der Lithiumverbindungen, die beim Kochen mit Biphenylenvinylbromid in ca. 30-proz. Ausbeute die Kohlenwasserstoffe V bzw. VIa ergeben. Durch Isomerisierung von VIa in Dimethylformamid/2n NaOH (20:1) entstand ein neuer Kohlenwasserstoff (VIb), der sich durch fraktionierte Kristallisation von unverändertem VIa abtrennen ließ. Eine Übersicht über die Eigenschaften der Verbindungen IV - VI gibt Tabelle 1.

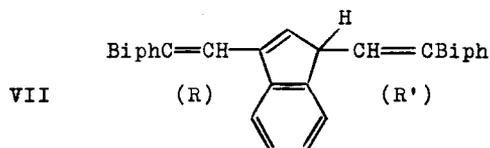
TABELLE 1. Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe IV - VI

Nr.	Schmp.	λ_{max} (log ϵ)	Anion
		in Dioxan	λ_{max} (log ϵ)
IV	202-204 ^o	320 m μ (4,30)(Schulter)	619 m μ
V	180-182 ^o	319 m μ (4,50)	532, 675 m μ
VIa	268-270 ^o	319 m μ (4,72)	647 m μ (5,0)
VIb	229-230 ^o	342 m μ (4,54)	647 m μ (5,0)

Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich aus Analyse, Molekulargewicht, Mikrohydrierung, IR-Spektrum und der Fähigkeit, Anionen zu bilden. Die UV-Spektren der

Kohlenwasserstoffe IV - VIa weisen eine längstwellige Absorption um 320 m μ auf, was für die angegebenen symmetrischen Formen spricht. Die Isomeren VIa und VIb ergeben identische Anionenspektren und nach dem Ansäuern UV-spektroskopisch jeweils dasselbe Isomerengemisch.

Die Kohlenwasserstoffe IV - VI bilden in Dimethylformamid mit 1n NaOH tiefgefärbige Anionen. In der Reihe IV - V - VI nimmt die Beständigkeit der Anionen gegen Sauerstoff zu, so daß das Anion von VI in Dimethylformamid/1n NaOH an der Luft über Stunden haltbar ist. Erwartungsgemäß steigt in derselben Reihenfolge die Acidität stark an. IV und V sind viel weniger acid als 1.5-Bis-biphenylen-pentadien-(1.4) (I). Das Tris-[biphenylenvinyl]-methan VIa und das Isomere VIb sind am stärksten acid. Gemeinsam mit Herrn Dr.H.Fischer ausgeführte colorimetrische Versuche haben ergeben, daß VIa und VIb in Aceton/Pyridin (1:1) ca. 300mal acider sind als das Pentadien I. (VIa und VIb stimmen der Erwartung entsprechend in ihrer Acidität überein.)



Nahezu dieselbe hohe Acidität wie VI zeigt ein gelber Kohlenwasserstoff (Schmp. 239-241 $^{\circ}$, Mol-Gew. gef. 477), den wir aus Inden und Biphenylenvinylbromid in Dimethylformamid erhalten haben (VII bzw. Isomeres). In diesem

Fall bezieht sich die „Einebnung“ bei der Bildung des grünen Anions ($\lambda_{\text{max}} = 695 \text{ m}\mu$) auf die Einstellung des Substituenten R' in die Ebene des Indengerüstes, nachdem der Substituent R bereits diese Lage einnimmt und die endständigen Benzolkerne schon paarweise zu Fluorenresten eingebnet sind.

LITERATUR

1. 5.Mitteilung über „Hochacide Kohlenwasserstoffe“; 4.Mitt.: R.Kuhn und H.Fischer, im Druck.
2. R.Kuhn, Herbert Fischer, Franz A.Neugebauer und Hans Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).
3. G.Wittig und H.Kosack, Liebigs Ann. Chem. 529, 167 (1937).
4. Mit Hilfe von Wittig-Synthesen sind V und ein Gemisch von VIa und VIb (Schmp. $235-237^{\circ}$) ebenfalls erhalten worden; R.Kuhn und H.Fischer, im Druck.