

ÜBER DAS TETRAPHENYL-o-XYLYLEN (+)

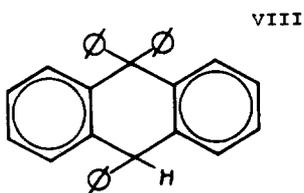
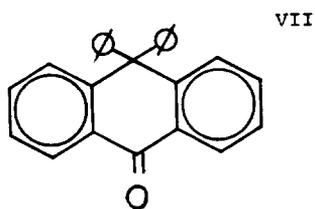
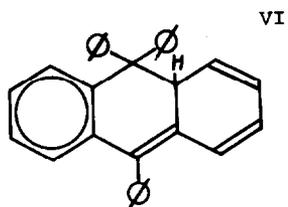
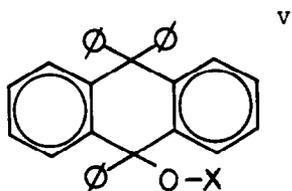
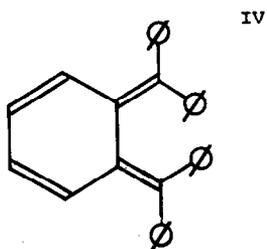
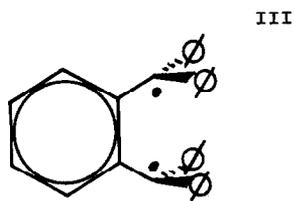
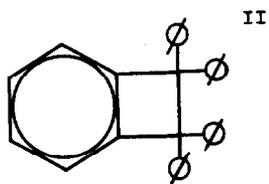
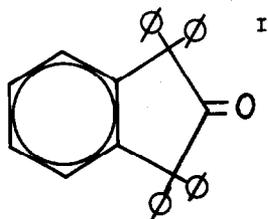
G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke und K. Opitz
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Braunschweig

(Received 8 March 1966)

Unter dem obigen Titel veröffentlichten Wittig und Leo (1) vor 35 Jahren eine zu VIII führende Untersuchung zwecks Darstellung der Verbindung IV, die wir als Tetraphenyl-o-chinodimethan bezeichnen; unabhängig davon, ob sie im Singulett- oder im Triplett-Zustand vorliegt. Den Namen Tetraphenyl-o-xylylen würden wir dem extremen Fall vorbehalten, in dem die Molekel bezüglich der π -Elektronenenergie aus zwei voneinander unabhängigen Teilen besteht (s. extreme Formulierung III); so daß die beiden mit nur einem Elektron besetzten MO's - weder über das zentrale Benzolssystem, noch durch den Raum - miteinander in Wechselwirkung treten.

In der evtl. bei tiefen Temperaturen vorzunehmenden UV-Be-

+ Teil eines am 9. Februar 1966 vor der Zürcher Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages.



FORMELSCHEMA

TABELLE

Physikalische Daten der im Formelschema enthaltenen, neu dargestellten Verbindungen

Verbindung	Physikalische Daten (a,b)
II	UV (c): λ_{\max} 266 (3,58), 273 mp (3,57); Schultern bei 260 (3,56), 276 mp (2,73) NMR (d): Enge m bei $\tau = 2,32$ (4 Benzo-Protonen), 2,88 ppm (20 Phenyl-Protonen)
IV	UV (c): λ_{\max} 285 (4,48), 520 mp (3,96)
V (X = OH)	Schmp.: 161° (Zers.) IR (KBr): 3500 cm^{-1} (OH) NMR (e): Im breiten m zwischen $\tau = 2,0 - 3,5$ ppm befindet sich ein enges m bei $\tau = 2,44$ ppm, das auf Zugabe von D_2O verschwindet (OH) m/e: Molekularion = 440 (1,5 %); M-33 (O_2H) (62 %); Basispeak: M-94 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)
VI	Schmp.: 144° (Zers.) (f) UV (c): λ_{\max} 250 (4,25), 261 (4,16), 386 (3,98), 405 mp (3,97); Schultern bei 373 (3,87), 426 mp (3,71) NMR (e): Breite m bei $\tau = 3,0$ (19 Aromaten-Protonen), 4,3 (4 Olefin-Protonen), 5,1 ppm (1 Allyl-Proton) m/e: Molekularion = 408 (22 %); Basispeak: M-78 (C_6H_6)

- a) Die eingeklammerten, dimensionslosen Zahlen sind $\log \xi$ -Werte
 b) Die chemische Verschiebung ist auf Tetramethylsilan ($\tau = 10,00$) bezogen; m = Multipllett
 c) Isopentan/Methylcyclohexan (4:1) bei ca. -190°
 d) Bei -50° in CDCl_3 am Varian A 60 gemessen
 e) Bei Raumtemp. in CDCl_3 am Varian HA 100 gemessen
 f) In der abgekühlten Schmelze lässt sich VIII nachweisen

strahlung von I (++) sahen wir einen potentiellen Zugang zum Tetraphenyl-o-chinodimethan bzw. zum Tetraphenyl-o-xylylen. Denn die bei α, α' -phenyl-substituierten, nichtkonjugierten Ketonen bereits in der kondensierten Phase und bei Raumtemperatur praktisch vollständige Photo-Decarbonylierung (3) liefert, auf 1,3-Diphenyl-indanon-2 angewandt, ein Gemisch der cis/trans-3,4-Diphenyl-benzocyclobutene (4), die mit den trans/cis - bzw. den trans/trans-konfigurierten ω, ω' -Diphenyl-o-chinodimethanen valenztautomer sind (4,5).

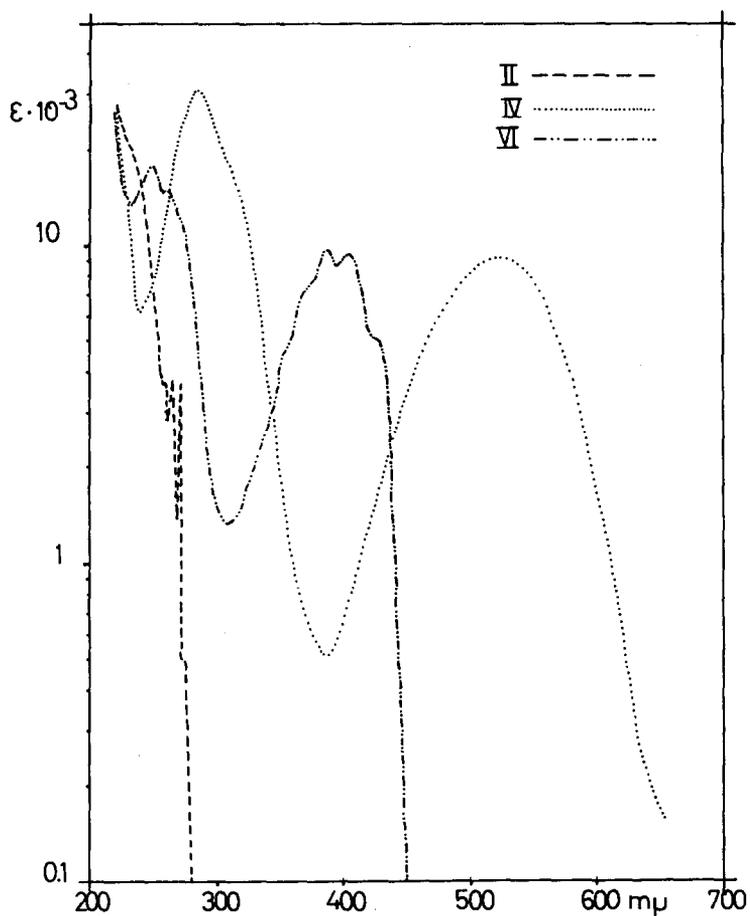
Die UV-Bestrahlung einer ätherischen Lösung von I bei -50° liefert, nach weitgehender CO-Eliminierung und schonender Aufarbeitung des Reaktionsprodukts bei Raumtemperatur, die gelbe Verbindung VI. Für die angegebene Konstitution sprechen ihre spektroskopischen Daten (s. Tabelle) sowie die folgenden chemischen Umsetzungen: Bei der Filtration einer benzolischen Lösung von VI an neutralem Aluminiumoxyd tritt praktisch vollständige Isomerisierung zu VIII ein. Lösungen des gelben Kohlenwasserstoffs in Benzol bzw. in Äther werden beim Stehen

++ Für die niedriger schmelzende Komponente im Isomerenpaar: 2,2,3,3-Tetraphenyl-indanon-1/1,1,3,3-Tetraphenyl-indanon-2 war die erstere Konstitution angenommen worden (2); die spektroskopischen Eigenschaften (s. ausführliche Publikation) sprechen jedoch eindeutig für die höher symmetrische Verbindung.

an der Luft - rascher durch Einleiten von Sauerstoff - unter Bildung des Hydroperoxids V (X = OH) entfärbt. Dessen Konstitution wird durch seine spektralen Eigenschaften (s. Tabelle) gesichert sowie durch die von V (X = OH) ausgehenden bzw. die zu V (X = OH) führenden Reaktionen: Durch katalytische Hydrierung entsteht mit guter Ausbeute V (X = H) (6), und bei der Filtration der benzolischen Lösung über neutrales Aluminiumoxyd lagert sich V (X = OH) zu VII (7) um. Aus V (X = H) erhält man in durchsichtiger Weise V (X = OH); indem das entsprechende Chlorid mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung umgesetzt wird.

Die UV-spektroskopische Verfolgung der Photo-Decarbonylierung von I bei -78° zeigt, daß VI unter diesen Bedingungen nicht gebildet wird. Stattdessen tritt das Benzocyclobuten-Derivat II auf; sein UV-Absorptionsspektrum ist denjenigen der cis/trans-isomeren 3,4-Diphenyl-benzocyclobutene (3,4) außerordentlich ähnlich, und das bei -50° gemessene NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß die deutlich voneinander abgesetzten Absorptionsgebiete für die 4 Benzo- und die 20 Phenyl-Protonen (s. Tabelle).

Beim Erwärmen der II enthaltenden Lösungen erfolgt bereits unterhalb von 0° eine quantitative thermische Isomerisierung zu VI. Andererseits vermag bereits Licht der Wellenlängen 395-405 m μ VI bei -78° wieder vollständig in II umzuwandeln. Die gegenseitige Überführung von II in VI und vice versa läßt sich zwanglos über eine Zwischenverbindung formulieren, die III oder IV entspricht. Werden II bzw. VI - zur evtl. Anreicherung



ABBILDUNG

Elektronenspektren von II, IV und VI bei ca. -190° in Isopentan/
Methylcyclohexan (4:1). Die angegebenen molaren Extinktionswerte
sind mit Hilfe des Faktors (0,72) erhalten worden, der im Fall von
VI die gemessene Extinktionszunahme beim Übergang von Raumtemp.
auf ca. -190° berücksichtigt.

einer Intermediärverbindung - bei ca. -190° in einer Matrix aus Isopentan/Cyclohexan (4:1) mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe bzw. im letzteren Fall mit Licht der Wellenlängen 395-405 μ belichtet, so tritt in beiden Fällen eine rot/violett gefärbte, neue Verbindung auf, der die Konstitution IV und nicht III zugeschrieben wird, da im ESR-Spektrum bei -160° kein Signal zu erkennen ist. Bei etwa -120° erfolgt vollständige thermische Isomerisierung zu II. Durch Bestrahlung von IV mit Licht der Wellenlängen oberhalb von 510 μ bei ca. -190° entsteht direkt VI: es stellt sich ein photostationärer Zustand zwischen IV und VI ein, dessen Lage von der Energie des eingestrahlten Lichts abhängt. Wird die Photo-Decarbonylierung von I unter Ausnutzen des ungefilterten Lichts einer Quecksilber-Hochdrucklampe bei ca. -190° vorgenommen, so entsteht ebenfalls IV.

Den Herren Professor Dr. E. Heilbronner und P.D. Dr. F. Gerson, Zürich, verdanken wir die ESR-Messungen. Herrn Dipl.-Chemiker A. Strijewski sind wir für die ersten Bestrahlungsversuche verbunden.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Max-Buchner-Forschungstiftung sowie mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

LITERATUR

1. G. Wittig und M. Leo, Ber.dtsch.chem.Ges. 64,2395 (1931)
2. C.F. Koelsch und C.D. LeClaire, J.Org.Chem. 6,516 (1941)
3. G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und J. Weinlich, Tetrahedron Letters 27,1863 (1963)
4. G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, Tetrahedron Letters 34,3009 (1965); Liebigs Ann. Chem. 693 (1966)
5. R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Letters 46,3381 (1964)
6. Beilsteins Handbuch d. Org. Chemie 6, 738; I, 368; II, 739
7. Beilsteins Handbuch d. Org. Chemie 7, 547; I, 307; II, 516