

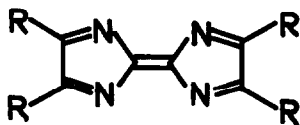
ÜBER 2,3,6,7 - TETRAPHENYL - 1,4,5,8 - TETRAAZAFULVALEN

U.Mayer,H.Baumgärtel und H.Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 30 July 1966)

Fulvalen konnte wegen seiner Neigung zur Polymerisation bisher nicht in Substanz isoliert werden (1).Demgegenüber sind stabile Phenyl- und Chlorderivate des Fulvalens bekannt (2).Wir haben uns mit der Darstellung des 2,3,6,7-Tetra-phenyl-1,4,5,8-tetraazafulvalen



R = Phenyl

beschäftigt.

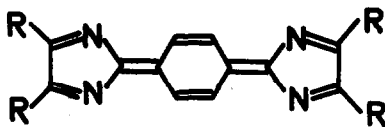
Bei der Kondensation von Benzil, trimerem Glyoxalhydrat und Ammoniak in Pyridin entsteht 4,5,4',5'-Tetraphenyl-bis-imidazolyl-(2,2'), (Tetraphenylglykosin). Die Verbindung wurde auf ähnlichem Weg bereits früher von F.R.Japp und E.Cleminshaw dargestellt (3).

Tetraphenylglykosin läßt sich mit frisch bereitetem, aktivem Bleidioxid (4) dehydrieren. Nach Eibengen der Lösung und mehrfachem Umkristallisieren des Rohprodukts aus Methylencchlorid/Petroläther erhält man 2,3,6,7-Tetraphenyl-1,4,5,8-tetraazafulvalen in Form roter Kristalle, Fp. 247-251°C.

Analyse: berechnet C 82,55 H 4,62 N 12,83; gefunden C 82,82 H 4,81 N 12,98; Mol.-Gew.: berechnet 436,5 gefunden 432.

Bei der Titration mit Hydrochinon in Toluol bei Zimmertemperatur nimmt die Substanz zwei g-Atome Wasserstoff unter Bildung von Tetraphenylglykosin auf.

Das Elektronenspektrum zeigt eine längstwellige Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 494 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 4,75$. Die Bande ist gegenüber der Absorption von 1,4-Bis-[4,5-diphenyl-imidazolylyden-(2)]-hexadien-(2,5)



R = Phenyl

(längstwellige Absorptionsbande $\lambda_{\max} = 602 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_{\max} = 4,95$)

(5) stark kurzwellig verschoben und zeigt geringere Intensität.

Daraus kann man schließen, daß die Absorptionsbande in der langen Molekülachse polarisiert ist. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Berechnungen (6).

LITERATUR

- 1) W.v.E.Doering, Kekule Symposium, Butterworths Scientific Publications, London 1959, 34
W.W.Sponcer, Diss, Abstr. 16, 458 (1956); C.A. 50, 10664 (1956)
- 2) P.L.Pauson u. B.J. Williams, J. chem. Soc. (London) 1961, 4153
E.C.Schreiber u. E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 76, 3354, 6125 (1954)
V. Mark, Tetrahedron Letters 1961, 333
E.T.McBee, C.W.Roberts, J.D.Idol jr, J. Amer. chem. Soc. 77, 4375 (1955)
E.T.McBee, J.D.Idol jr, C.W.Roberts, ibid. 77, 4942 (1955)
- 3) F.R.Japp u. E. Cleminshaw, J. chem. Soc. (London) 1887, 552

- 4) R. Kuhn u. I. Hammer, Chem. Ber. 83, 413 (1950)
- 5) U. Mayer, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 303 (1966)
- 6) E. Schulte-Steinberg, private Mitteilung