

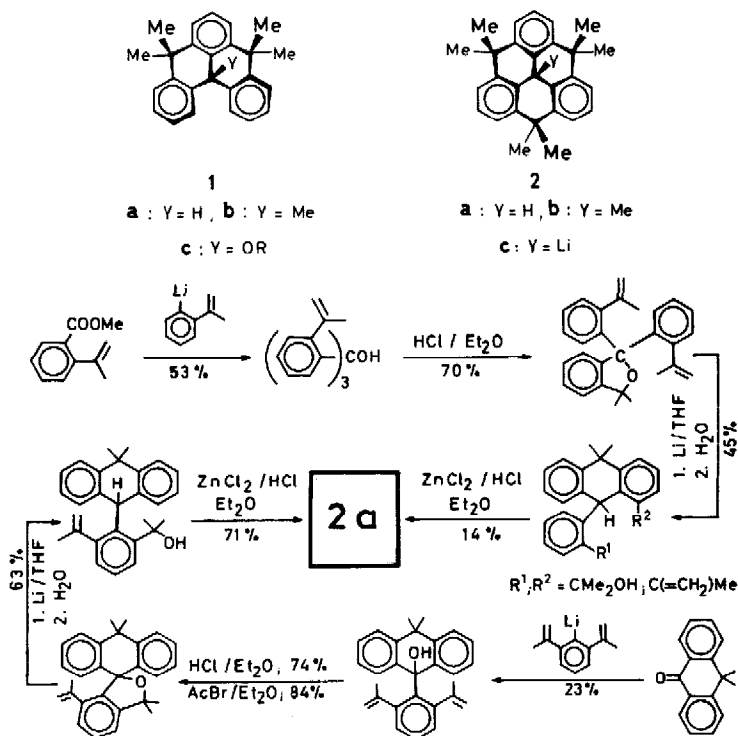
POLYCYCLEN VOM TRIANGULENTYP

Dieter Hellwinkel, Michael Melan und Gerhard Aulmich

Organisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg 1

(Received in Germany 2 September 1976; received in UK for publication 27 September 1976)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Stereochemie der helical verdrillten modifizierten Tetrahelicensysteme 1<sup>1)</sup> interessierten wir uns auch für die Triangulen-<sup>2)</sup> Abkömmlinge 2, für die zwei Synthesen realisiert wurden (siehe Formelschema; Analysen und <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprechen den angegebenen Strukturen).



12,12c-Dihydro-4,4,8,12,12c-hexamethyl-4H,8H-dibenzo[cd,mn]pyren (2a) bildet farblose Nadeln, die sich ab 180°C unter Braunfärbung zersetzen, bis bei ca. 200°C eine schwarze Schmelze vorliegt. Am Licht verfärbt sich kristallines 2a innerhalb einiger Tage oberflächlich rot, in Lösung erfolgt in wenigen

Stunden Gelb- und dann Braunfärbung. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2a in  $\text{CS}_2$  zeigt das Methinproton bei 4.85 ppm; für die Methylgruppen findet man erwartungsgemäß zwei gleichintensive Signale bei 1.31 und 1.88 ppm. Auch bei  $+158^\circ\text{C}$  (in *o*-Dichlorbenzol) liegen unverändert zwei scharfe Methylsignale bei 1.20 und 1.74 ppm vor. Dies ist im Einklang mit einer starren Konfiguration, die man sich formal als aus drei cyclisch kondensierten gleichsinnig geöffneten 9,10-Dihydroanthracen-Booten zusammengesetzt denken kann.

Die Acidität von 2a ist, wie auch die von 1a, sicherlich größer als die von Triphenylmethan (quantitative Messungen sind in Vorbereitung), da bereits in Ether mit Butyllithium/Hexan rasche Metallierung zum orangeroten Lithiumderivat 2c erfolgt, woraus mit Methyljodid 60% des Methylderivates 2b erhalten werden. Die beiden gleichintensiven  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der peripheren Methylgruppen liegen hier unerwarteterweise sehr eng beieinander bei 1.80 ppm ( $\Delta\delta=1\text{Hz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz); die zentrale Methylgruppe absorbiert bei 1.38 ppm, die Aromatenprotonen erscheinen als typisches  $\text{AB}_2$ -System bei 7.2-7.6 ppm.

Wir sind gegenwärtig mit der näheren Untersuchung der ionischen und radikalischen Abkömmlinge von 2a und auch 1a beschäftigt, auf die in einer ausführlichen Publikation eingegangen wird.

Diese Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein gefördert.

#### LITERATUR

- 1) D.Hellwinkel, G.Aulmich und M.Melan, Chem.Ber. 109,2770 (1976).
- 2) Vgl. R.Weiss und F.Müller, Monatshefte Chem. 65,129 (1935); E.Clar, Tetrahedron 3,325 (1958); E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons II, S.433, Academic Press, Inc., London-New York, 1964. Siehe auch D.Hellwinkel und M.Melan, Chem.Ber. 104,1001 (1971).