

Alexander Schönberg, Ute Sodtke und Klaus Praefcke

Darstellung, Reaktionen und Stereochemie der 2.3;6.7;2'.3';6'.7'-Tetrabenzo-heptafulvalene

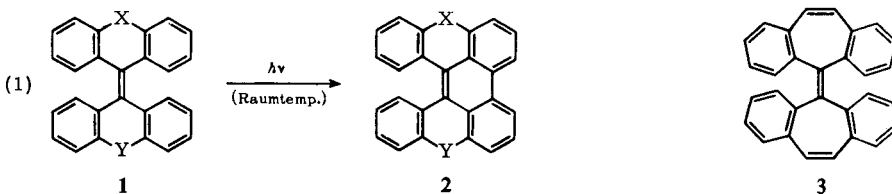
Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 3. September 1968)

Die Darstellung der beiden möglichen Formen des Tetrabenzo-heptafulvalens [*anti* (**3a**) und *syn* (**3b**)] wird beschrieben. Die *syn*-Form wird aus dem Thioketon **4** oder aus dem geminalen Dichlorid **5** durch Kochen mit Kupfer-Pulver in Toluol erhalten. Die höherschmelzende *anti*-Form entsteht irreversibel thermisch aus der *syn*-Form.

Die UV-Bestrahlung von **3a** oder **3b** führt zu ein und derselben Käfigverbindung **16**, welche beim Erwärmen **3a** liefert. Die Überführung von **3a** oder **3b** in das Tetrahydroprodukt **15** erfolgt durch Hydrierung an Raney-Nickel bzw. mit Wasserstoff/Platindioxyd.

Die IR-, NMR-, Raman-, UV- und Massenspektren der Verbindungen **3a**, **3b** und **16** werden diskutiert. Auf das unterschiedliche Verhalten von **3** gegenüber dem formal ähnlichen Bixanthylen (**1a**) bezüglich Einwirkung von Thionylchlorid, Thermochromie und Photolyse wird hingewiesen.

Die photochemische Dehydrierung verschiedener Bixanthylen (**1a–c**), die zu den entsprechenden 1.1'-Dehydro-bixanthylenen **2a–c** führte¹⁾, ergab die Frage, ob auch Tetrabenzo-heptafulvalen (**3**) bei UV-Bestrahlung verändert, möglicherweise ebenfalls dehydriert wird.



(a: X = Y = O; b: X = S, Y = O; c: X = Y = S)

Wie bereits mitgeteilt³⁾, wird 2.3;6.7;2'.3';6'.7'-Tetrabenzo-heptafulvalen seit 1951 aufgrund zweier voneinander unabhängiger Arbeiten^{4,5)} irrtümlich in der Literatur geführt. Die angegebenen Versuchsbeschreibungen^{4,5)} sind wohl reproduzierbar, der

¹⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 98, 2539 (1965); s. auch l. c.²⁾ mit weiteren Beispielen anderer Autoren.

²⁾ A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, 2. Aufl., S. 131–134, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968.

³⁾ Kurzmitt. : A. Schönberg, U. Sodtke und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3253.

⁴⁾ W. Treibs und H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. 84, 671 (1951).

⁵⁾ E. D. Bergmann, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, M. Mayot, M. A. Pullman und B. Pullman, Bull. Soc. chim. France 1951, 697.

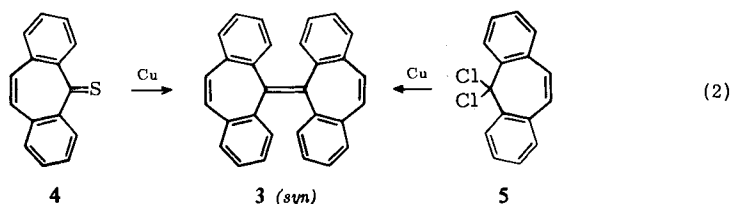
dünnschichtchromatograph. Vergleich dieser Reaktionsprodukte mit den von uns erstmalig hergestellten³⁾ zwei Formen authentischen Tetrabenzheptafulvalens **3** hat jedoch ergeben, daß nach keiner der beiden Vorschriften^{4,5)} **3** entsteht. Während *Bergmann*⁶⁾ kürzlich in einer Notiz über *eines* der zwei Stereoisomeren von **3** berichtet (Schmp. 324°, keine räumliche Zuordnung), haben wir kürzlich beide Formen (s. weiter unten) von **3** als farblose Kristalle mit den Schmelzpunkten 255 resp. 332° erhalten und auch zugeordnet³⁾.

Danach handelt es sich bei der von *Bergmann*⁶⁾ beschriebenen Verbindung — mit einem gegenüber unserer höherschmelzenden Form um 8° niedrigeren Schmelzpunkt — um das *anti*-Isomere der Konstitution **3a**.

Im folgenden wird über die Darstellung, Raumstrukturen, chemischen Reaktionen und über die photochemische Bildung einer Käfigverbindung der Tetrabenzheptafulvalene berichtet.

Darstellung und Raumstrukturen der 2.3;6.7;2'.3';6'.7'-Tetrabenzheptafulvalene

3 haben wir nach zwei Methoden entsprechend Schema (2) dargestellt: 1) durch Thermolyse des Thioketons **4**⁷⁾ mit Kupferpulver in siedendem Toluol, 2) durch thermolytische Dehalogenierung des geminalen Dichlorides **5**⁸⁾ mit Kupferpulver in siedendem Toluol.



Auf beiden Wegen entsteht der gleiche farblose Kohlenwasserstoff **3** mit Schmp. 255° (Misch-Schmp. ohne Depression) und der Zusammensetzung $C_{30}H_{20}$, der in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist. Sein Molekulargewicht wurde sowohl in Campher als auch massenspektrometrisch⁹⁾ (M^+ 380; ber. 380.46) ermittelt. Das UV-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung in Dioxan zeigt ein Maximum bei 280.5 m μ . (ϵ 18 700).

Interessant ist nun die Beobachtung, daß der Schmelzpunkt ein und derselben Probe des nach Schema (2) erhältlichen Kohlenwasserstoffs **3** (farblose Schmelze) *nicht* reproduzierbar ist. Kurz nach dem Schmelzen kristallisiert die Probe wieder bei konstant gehaltener Temperatur zu einer neuen, farblosen Verbindung, die nun bei 332° unter Bildung einer schwach gelben Schmelze schmilzt. Dieser Schmelzpunkt ist nun reproduzierbar.

⁶⁾ E. D. Bergmann, Bull. Soc. chim. France **1968**, 1070.

⁷⁾ A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **101**, 701 (1968).

⁸⁾ J. J. Looker, J. org. Chemistry **31**, 3599 (1966).

⁹⁾ Aufnahmebedingungen: MS 9 der Firma AEI, Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 170–220°.

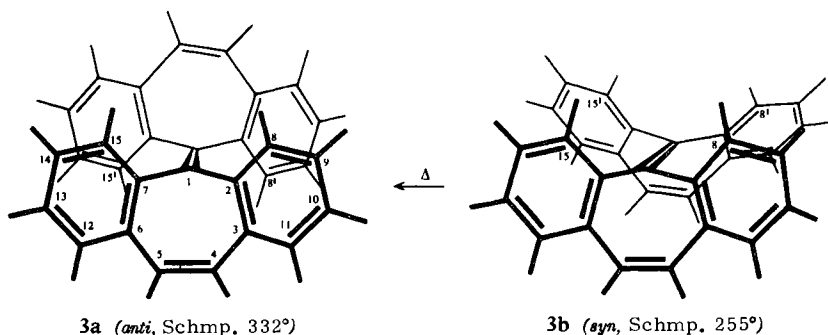
Erhitzt man das nach (2) dargestellte **3** sehr langsam, so beobachtet man eine bereits einige Grade unterhalb 255° beginnende Umwandlung zu der dann bei 332° schmelzenden Verbindung, die nicht über die völlig geschmolzene Probe führt.

Diese auch im präparativen Maßstab durchführbare, stets irreversible thermische Umwandlung verläuft eindeutig und ohne Bildung von Nebenprodukten.

Diese Isomerisierung wird auch beobachtet, wenn eine Lösung des bei 255° schmelzenden Kohlenwasserstoffs **3** in Tetralin (Sdp. 207°) gekocht wird¹⁰. Dagegen tritt unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen keine Umwandlung beim Kochen von Benzol-, Toluol- oder Xylol-Lösungen — auch nicht in Gegenwart von Schwermetallen, wie z. B. Nickel oder Kupfer — ein.

Diese neue, ebenfalls in üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung hat, wie die Analyse, die kryoskopische (in Campher) und massenspektrometrische⁹⁾ (M^+ 380) Molekulargewichtsbestimmung zeigt, ebenfalls die Zusammensetzung $C_{30}H_{20}$. Das UV-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung in Dioxan hat ein Maximum bei 282 m μ (ϵ 29100).

Wir sind nun der Ansicht, daß beide Kohlenwasserstoffe Tetrabenzo-heptafulvalene der Formulierung **3** sind, die sich nur in ihrer Raumstruktur unterscheiden und die Konfigurationen **3a** und **3b** besitzen. Die beiden Stereoisomeren leiten sich aus der nicht planaren Boot-Konformation des Cycloheptatrien-Systems her, das in **3** zweimal enthalten ist. Bezüglich der zentralen, tetrasubstituierten C=C-Bindung in **3** können beide Dibenzocycloheptatrien-Hälften zueinander *anti* (**3a**) oder *syn* (**3b**) angeordnet sein¹¹.



Wie Modelle zeigen, sind beide Stereoisomeren (**3a** und **3b**) theoretisch durch zwei unabhängige Prozesse ineinander überführbar: 1) durch Inversion des bootförmigen Siebenringes *einer* Molekülhälfte, bei der im Übergangszustand sämtliche Atome dieses einen Tricyclus in einer Ebene liegen. Während dieses Umklappvorganges

¹⁰⁾ Dieser Befund erklärt, warum *Bergmann*⁶⁾ bei der Enthalogenerierung von **5** mit Kupferpulver in siedendem Tetralin während 6 Stdn. lediglich das höherschmelzende Isomere (sein Schmp. 324°) bekommen hat.

¹¹⁾ *E. D. Bergmann, M. Rabinovitz und I. Agranat, Chem. Commun. 1968, 334*, weisen bereits darauf hin, daß **3** a priori wegen dessen Unebenheit in zwei Konformationen, einer *cisoiden* und einer *transoiden*, existieren kann.

erfolgt aber eine beidseitige sterische Hinderung der zwei Wasserstoffatome in *peri*-Stellung zur zentralen C=C-Bindung mit der anderen raumfüllenden Molekülhälfte, wodurch die Inversion des Siebenringes einer Molekülhälfte so stark erschwert wird, daß für **3**, ähnlich wie bei Dibenzo-^{12,13}) und besonders bei Tribenzo-cycloheptatrien-Derivaten¹³) beobachtet, bei Raumtemperatur stabile Stereoisomere erwartet werden können;

2) durch Drehung einer Molekülhälfte um die zentrale, tetrasubstituierte C=C-Bindung.

Dieser Isomerisierungsvorgang ist irreversibel, denn nur **3b** läßt sich in **3a** überführen. Möglicherweise ist die Zentrosymmetrie verbunden mit einer geringeren gegenseitigen sterischen Hinderung beider Molekülhälften in **3a** im Verhältnis zu **3b** der Grund dafür, daß **3a** thermostabiler ist und infolgedessen das Umwandlungsgleichgewicht oberhalb etwa 200° ausschließlich auf der Seite der *anti*-Form **3a** liegt.

Die Unebenheit beider Stereoisomeren ist auch der Grund dafür, daß beide Kohlenwasserstoffe trotz Fulvalenstruktur farblos sind.

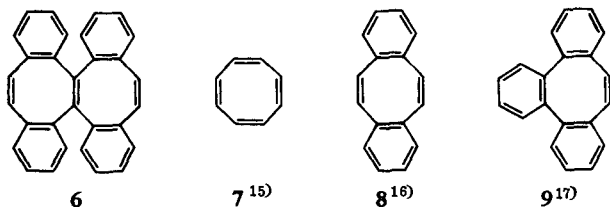
Im Gegensatz zum Bixanthylen (**1a**)¹⁴) sind beide Fulvalene (**3a** und **3b**) nicht thermochrom, z. B. in Phthalsäure-dimethylester.

Die Zuordnung der Konstitutionen **3a** und **3b** haben wir aufgrund der UV- und NMR-Spektren getroffen.

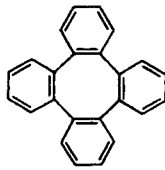
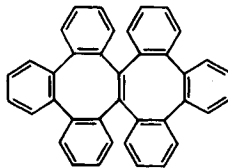
UV-Spektren

Die sehr ähnlichen Absorptionsmaxima von **3a** und **3b** zeigen unseres Erachtens, daß in beiden Isomeren das gleiche Kohlenstoffgerüst, und zwar in Heptafulvalen-Struktur entsprechend der Formel **3**, vorliegen muß.

Wir halten es nicht für wahrscheinlich, daß einer der Kohlenwasserstoffe oder gar beide Verbindungen die Struktur **6** besitzen.



- ¹²) W. Tochtermann, U. Walter und A. Mannschreck, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2981; A. Ebnöther, E. Jucker und A. Stoll, Helv. chim. Acta **48**, 1237 (1965).
¹³) W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. **705**, 169 (1967).
¹⁴) A. Schönberg und O. Schütz, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 478 (1928).
¹⁵) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948); G. Schröder, Cyclooctatetraen, S. 10, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1965.
¹⁶) L. F. Fieser und M. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2577 (1946). Für die Überlassung einer Probe zur Messung des UV-Spektrums danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Tochtermann.
¹⁷) W. S. Rapsom, H. M. Schwartz und E. T. Stewart, J. chem. Soc. [London] **1944**, 73.

10¹⁷⁾11¹⁸⁾

Die Konstitution **6**¹⁹⁾ in der thermostabileren *anti*-Form²⁰⁾ haben wir ursprünglich für den bei 255° schmelzenden Kohlenwasserstoff erwogen. Dieses Tetrabenzo-octalen-System müßte dann beim Schmelzpunkt fast momentan unter Skelett-Umwandlung infolge Verdrehung der zentralen C=C-Bindung in das Tetrabenzo-heptafulvalen-System übergehen, d. h. Umwandlung von **6** in **3**.

Die UV-Spektren von **3a** und **3b** sind jedoch *nicht* mit denen der Achtring-Verbindungen **7** bis **11** vergleichbar. Diese fünf Substanzen haben trotz verschiedener Anzahl ankondensierter Benzolringe recht ähnliche UV-Spektren, die im Bereich von etwa 300 bis 200 m μ einen starken, kontinuierlichen Anstieg der Extinktion nach kürzeren Wellenlängen hin zeigen und keine Maxima oberhalb 250 m μ aufweisen. So hat z. B. **11**¹⁸⁾ in Dioxan ein UV-Maximum bei 233 m μ (log ϵ 4.97).

NMR-Spektren

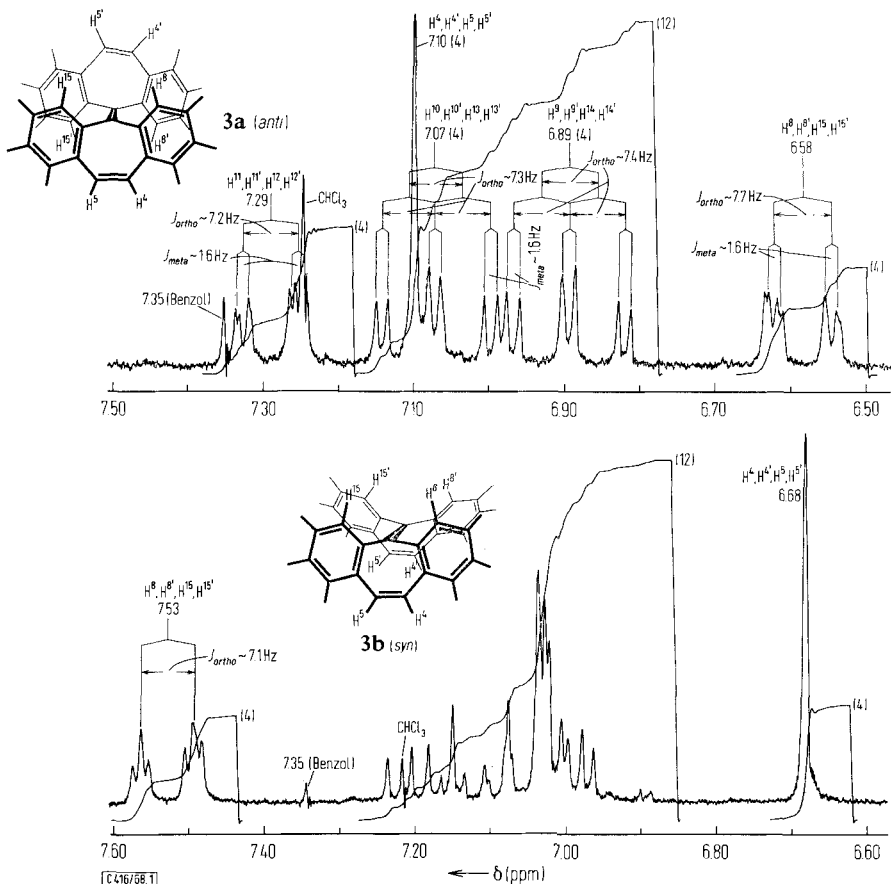
Die NMR-Spektren bieten die Möglichkeit, die Raumstrukturen beider Stereoisomeren zu erkennen.

Beide NMR-Spektren (Abbild.) weisen nur Resonanzen zwischen ca. δ 6.5 bis 7.7 ppm auf, aus denen sich je ein Singulett — im Falle des höherschmelzenden Isomeren **3a** bei δ 7.10 resp. im Falle des Isomeren **3b** bei δ 6.68 ppm — mit jeweils $\frac{1}{5}$ (4 Protonen) der Gesamtintensität abhebt. Diese Singuletts repräsentieren die vier äquivalenten, olefinischen Protonen H⁴, H⁵, H^{4'} und H^{5'} und bieten bereits allein die Möglichkeit, die Konformationen der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe eindeutig festzulegen.

¹⁸⁾ W. Tochtermann, Angew. Chem. **75**, 418 (1963).

¹⁹⁾ Wegen der Bootform der Achtringe in **6**, die theoretisch verschiedene Lagen zueinander einnehmen können, muß man grundsätzlich mit mindestens zwei Stereoisomeren rechnen, von denen man erwarten darf, daß auch diese bei Raumtemp. nicht ineinander übergehen, da die Aktivierungsenergie für den Umklappvorgang bei einem Dibenzocyclooctatetraen-Derivat nach K. Mislow und H. D. Perlmutter, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3591 (1962), bereits in der Größenordnung von 27 kcal/Mol liegt.

²⁰⁾ Wir glauben nur diese *anti*-Form diskutieren zu müssen, da die chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen in **8** — δ 6.79 ppm, Singulett in CDCl₃ bei Raumtemp., Varian A 60 — gut mit denen in **3b** übereinstimmen. (Für die Überlassung einer Probe von **8** zur Messung des NMR-Spektrums danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Tochtermann.) — Infolge der anzunehmenden gegenseitigen Abschirmung der sich parallel gegenüberliegenden olefinischen C=C-Bindungen in *syn*-**6** (nach Dreiding-Modell Abstand ca. 3.5 Å) als Konstitution für den bei 255° schmelzenden Kohlenwasserstoff sollte ein größerer Shift-Unterschied in Richtung höherer magnetischer Feldstärke für diese olefinischen Protonen zu erwarten sein, als er zu **3b** (s. Tab. 1) besteht ($\Delta\delta$ 0.11 ppm).



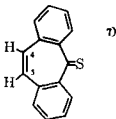
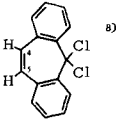
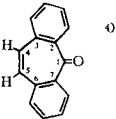
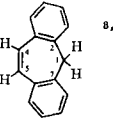
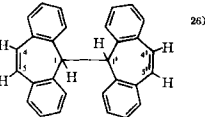
HA 100-NMR-Spektren^{21b)} des *anti*- und *syn*-2.3;6.7;2'.3';6'.7'-Tetrabenz-heptafulvalens (**3a** und **3b**), aufgenommen bei Raumtemp. in CDCl_3 gegen TMS

Die räumliche Umgebung der olefinischen Protonen (H^4 und H^5) in den beiden Isomeren **3a** und **3b** ist unterschiedlich. In der *anti*-Form **3a** ragen diese Protonen ähnlich frei in den Raum wie die gleichen Wasserstoffatome in **4**, **5**, **12**, **13** und **14**, was durch die gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen dieser spezifischen NMR-Resonanzen zum Ausdruck kommt (vgl. Tab. 1). Dieser spezielle Resonanzvergleich macht bereits die Konstitution **3a** für das höherschmelzende Isomere sehr wahrscheinlich.

Die Resonanz der olefinischen Protonen in dem niedrigerschmelzenden Kohlenwasserstoff **3b** ist gegenüber der in der höherschmelzenden Form **3a** – wie aus der Tab. 1 zu ersehen ist – um 0.42 ppm (Raumtemp. in CDCl_3) bzw. 0.46 ppm (140° in DMSO-d_6) nach höheren Feldern verschoben.

21) 21a) Die δ -Werte sind auf TMS als inneren Standard bezogen; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett und m = Multiplett. – 21b) In Klammern sind die Zahlen der Protonen angegeben.

Tab. 1. NMR-Resonanzen²¹⁾ (ppm) der olefinischen Protonen H⁴ und H⁵ in **3a**, **3b**, **4**, **5**, **12**, **13** und **14**

		$\delta(\text{Raumtemp.})^{22)}$	$\delta(140^\circ)^{23)}$
3a		s 7.10 (4)	s 7.15 (4)
3b		s 6.68 (4)	s 6.69 (4)
4		s 6.95 (2)	---
5		s 7.20 (2) ²⁴⁾	---
12		s 7.02 (2)	---
13		s 7.01 (2)	s 7.04 (2)
14		---	s 7.09 (4)

Die Abschirmung von H⁴ und H⁵ im Vergleich zu **3a** ist nur verständlich, wenn **3b** in der postulierten *syn*-Form existiert, in der beide olefinischen C=C-Bindungen — wie ein Modell zeigt — genau parallel übereinander liegen und so gegenseitig ihre Protonen abschirmen.

22) Mit Ausnahme von **5**⁸⁾ (Varian A 60-Spektrum) Varian HA 100-Spektren, bei Raumtemp. in CDCl₃ aufgenommen.

23) Varian A 60-Spektren bei 140° in DMSO-d₆. Wir danken Herrn Dr. G. Pfundt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, für diese Messungen. Die Verb. **4**, **5** und **12** sind unter diesen Bedingungen nicht gemessen worden.

24) Zitat aus l. c. 8).

25) Weitere NMR-Signale²¹⁾: Varian A 60, Raumtemp., CDCl₃: CH₂ ABq δ 3.72 ppm (Zentrum; 2), arom. H m δ 7.09–7.35 (8); — Varian A 60, 140°, DMSO-d₆: CH₂ s 3.71 (2), arom. H m 7.1–7.5 (8).

26) Weitere NMR-Signale^{21a)}: Varian A 60, wegen der enormen Schwerlöslichkeit bei 140° in DMSO-d₆: arom. H m δ 6.5–7.33 ppm, tert. H s 4.68. Das Flächenverhältnis beträgt 2(olef. H):8:1. Darstellung vgl. Versuch 8, S. 1467.

Diese Zuordnung wird durch die Lage der Resonanzen der aromatischen Protonen H^8 , H^{15} , $H^{8'}$ und $H^{15'}$ bestätigt. Das Signalbild dieser zur zentralen $C=C$ -Bindung *peri*-ständigen und magnetisch äquivalenten vier H -Atome wird durch *ortho*-, *meta*- und *para*-Kopplung ($J_{ortho} \sim 7.5$ Hz, $J_{meta} \sim 2$ Hz und $J_{para} \sim 1$ Hz) geprägt und ist somit leicht zu erkennen. In der *anti*-Form **3a** befindet sich diese Resonanz bei δ 6.58 ppm gegenüber δ 7.53 ppm in der *syn*-Form (s. Abbild.). Diese Verschiebung zu höherem magnetischen Feld steht mit der *anti*-Konformation von **3a** im Einklang, da diese vier Wasserstoffatome nur in **3a** dicht oberhalb resp. unterhalb visavis befindlicher aromatischer Ringe liegen können, d. h. in einem Bereich, in dem sie Abschirmung²⁷⁾ erleiden. Gegenüber der Absorption normaler aromatischer Protonen, z. B. denen des Benzols (δ 7.35 ppm) ist eine Verschiebung der Resonanz um 0.77 ppm nach höherem Feld eingetreten²⁸⁾.

Die gleichen vier *peri*-ständigen Wasserstoffatome in der *syn*-Form **3b** werden infolge Wechselwirkung zwischen H^8 und $H^{8'}$ sowie H^{15} und $H^{15'}$, wie prinzipiell erwartet²⁸⁾ und in mehreren Beispielen bereits beobachtet^{29,30)}, in unserem Falle gegenüber den Protonen des Benzols um 0.18 ppm nach niedrigerem magnetischen Feld verschoben.

IR- und Raman-Spektren

Die IR-Spektren beider Fulvalene enthalten neben einer sehr schwachen Absorption bei 1595/cm (aromat. $C=C$ -Valenzschwingung) keine weiteren Banden im $C=C$ -Valenzschwingungsbereich oberhalb 1600/cm.

Im Gegensatz dazu liegen im genannten Bereich in den Raman-Spektren drei starke Linien vor: in **3a** bei 1550, 1595 und 1620/cm, in **3b** bei 1552, 1597 und 1619/cm. Die ersten zwei Raman-Linien (aromat. Gerüstschwingungen) sind von etwa gleicher Intensität, jedoch nur etwa halb so stark wie die jeweils letztgenannte und gleichzeitig intensivste Linie beider Raman-Spektren, die, nach Vergleich mit dem Raman-Spektrum von **15**, das diese Linie nicht aufweist, den zweifach substituierten olefinischen $C=C$ -Bindungen zuzuschreiben sein dürfte.

Massenspektren⁹⁾ von **3a**, **3b** und **16**

In jedem der linienarmen Massenspektren der Verbindungen **3a**, **3b** und des weiter unten beschriebenen Photodimeren **16** finden sich im wesentlichen sechs leicht interpretierbare Spitzen bei *m/e* 380 (M^+), 302, 289, 202, 190 und 178, deren relative Intensitäten untereinander recht gut übereinstimmen.

²⁷⁾ L. M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 19, 129, Pergamon Press, London, Oxford, New York, Paris 1959; H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 28–36, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.

²⁸⁾ Vgl. l. c.¹¹⁾.

²⁹⁾ R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard und S. Delavarenne, Tetrahedron [London] **20**, 1073 (1964).

³⁰⁾ M. Rabinovitz, I. Agranat und E. D. Bergmann, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1265.

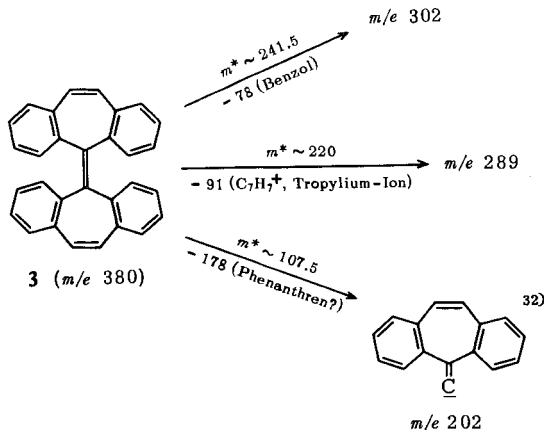
Tab. 2. Relative Intensitäten von je sechs Spitzen aus den Massenspektren⁹⁾ von **3a**, **3b** und **16** in %

	<i>m/e</i> 380	302	289	202	190	178
3a	100	7	4	22	17	9
3b	100	7	4	25	17	10
16	100	5	6	19	19	9

Der Molekülpeak von **16** bei *m/e* 760 tritt nicht auf. Bei der erforderlichen Aufnahmetemperatur um 200°⁹⁾ zerbricht das Photodimere **16** in **3** und zeigt dessen Massenspektrum³¹⁾ mit dem schwersten einfach positiv geladenen Ion bei *m/e* 380.

Die in allen drei Massenspektren bei *m/e* 190 gelegene Spitze wird, wie an der um eine halbe Masseneinheit höher gelegenen Isotopenspitze erkennbar ist, von dem doppelt positiv geladenen Molekül-Ion hervorgerufen.

Jedes Massenspektrum läßt drei metastabile Ionen bei *m/e* ca. 107.5, 220 und 241.5 (ber. 107.4, 219.8 und 240) erkennen, die auf drei parallel verlaufende Zerfallsprozesse des Molekül-Ions **3** hinweisen:



Der Übergang 380 → 289 ist wesentlich schwächer als die beiden anderen.

Für die Bruchstücke *m/e* 289 und 302 möchten wir keine Struktur diskutieren. Das Fragment *m/e* 178 könnte die Struktur des Phenanthrens oder eines Isomeren haben.

Einfach positiv geladene Ionen der *MZ* 354 (380 – 26) resp. 328 (380 – 52) — entstanden durch Eliminierung eines bzw. zweier Moleküle Acetylen, möglicherweise aus den Äthylenbrücken der Siebenringe — treten in den Massenspektren nicht auf. Hierbei besteht Übereinstimmung mit dem massenspektrometrischen Abbau von α,α -Diphenyl-2.3;6.7-dibenzo-heptafulven³²⁾.

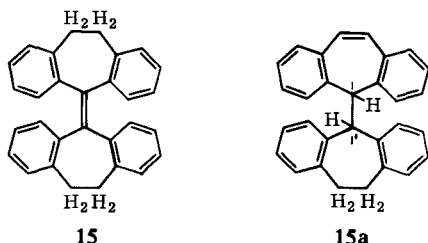
³¹⁾ Bei der Schmelzpunktbestimmung ist bereits aufgefallen, daß **16** in der Schmelze zerfällt und in **3a** übergeht. Vgl. A. Schönberg, U. Sodtke und K. Praefcke, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 3669.

³²⁾ Dieses Fragment wird auch bei der massenspektrometrischen Analyse von α,α -Diphenyl-2.3;6.7-dibenzo-heptafulven diskutiert. Vgl. C. Lifshitz, E. D. Bergmann, M. Rabinovitz und I. Agranat, *J. chem. Soc.* [London] **B 1968**, 732.

Reaktionen mit *anti*- und *syn*-Tetrabenzo-heptafulvalen (**3a** und **3b**)

1) Hydrierungen

Bei mehrstündigem Kochen von **3a** bzw. **3b** mit Raney-Nickel in Xylol³³⁾ wird der gleiche, in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche, farblose Kohlenwasserstoff erhalten, der das geforderte, massenspektrometrisch⁹⁾ bestimmte



Molekulargewicht besitzt (M^+ 384; ber. 384.49), bei 307° reproduzierbar schmilzt und dem wir die Struktur **15** geben.

Auch die Hydrierung der Fulvalene **3a** bzw. **3b** mit Wasserstoff/PtO₂ in Eisessig führt in beiden Fällen zum gleichen Tetrahydroprodukt **15**³⁴⁾. Die Tatsache, daß unter diesen milden Bedingungen das gleiche Produkt entsteht, ist ein starker Hinweis dafür, daß **3a** und **3b** das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen.

Im IR- und Raman-Spektrum ist der Bereich um 1600/cm wenig intensiv und im Raman-Spektrum nur mit zwei Linien ausgezeichnet: einer starken bei 1600/cm und einer wesentlich schwächeren bei 1574/cm. Möglicherweise wird die Bande bei 1600/cm sowohl von den Benzolringen als auch von der zentralen, nicht-aromatischen C=C-Bindung hervorgerufen. Die in den Raman-Spektren von **3a** und **3b** vorhandenen Banden bei 1620 resp. 1619/cm treten in **15** nicht mehr auf.

Die isomere Struktur **15a** kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da das NMR-Spektrum des Hydrierungsproduktes (s. Versuchsteil) in DMSO-d₆ bei 140° keine Resonanz zwischen δ 4.0 und 6.5 ppm aufweist. In diesem Bereich wäre aber die NMR-Resonanz der Protonen H¹ und H^{1'} zu erwarten³⁵⁾.

2) Versuch zur Spaltung von **3** mit Thionylchlorid

Kocht man **1a** mit einem Überschuß an Thionylchlorid, so erhält man nach Abdampfen des Thionylchlorids und Versetzen mit Wasser in quantitativer Ausbeute Xanthon³⁶⁾. Bei der gleichen Behandlung von **3b** wird jedoch das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

³³⁾ A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 2984 (1962).

³⁴⁾ Ein Kohlenwasserstoff dieser Struktur — allerdings mit dem Schmp. 255–256° — ist bereits von W. Treibs und H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. **83**, 367 (1950), beschrieben worden und soll bei der Reduktion von 2.3:6.7-Dibenzo-suberon mit Zink/Salzsäure erhalten werden können. Dieses Ergebnis ist jedoch angezweifelt worden⁵⁾. Bei der Wiederholung dieses Versuches haben wir ein farbloses Produkt mit Schmp. 267° erhalten, das bei mehrstündigem Erhitzen mit SeO₂ in Xylol neben Zersetzungsprodukten **15** lieferte (vgl. Versuch 3 e, S. 1466).

³⁵⁾ Vgl. die chemische Verschiebung dieser Wasserstoffatome in **14** unter gleichen Aufnahmebedingungen²⁶⁾.

³⁶⁾ A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1942**, 725.

Trotz formaler Ähnlichkeit zwischen **1a** und **3** unterscheiden sich beide Verbindungen grundlegend in ihren chemischen und photochemischen (s. weiter unten) Reaktionen.

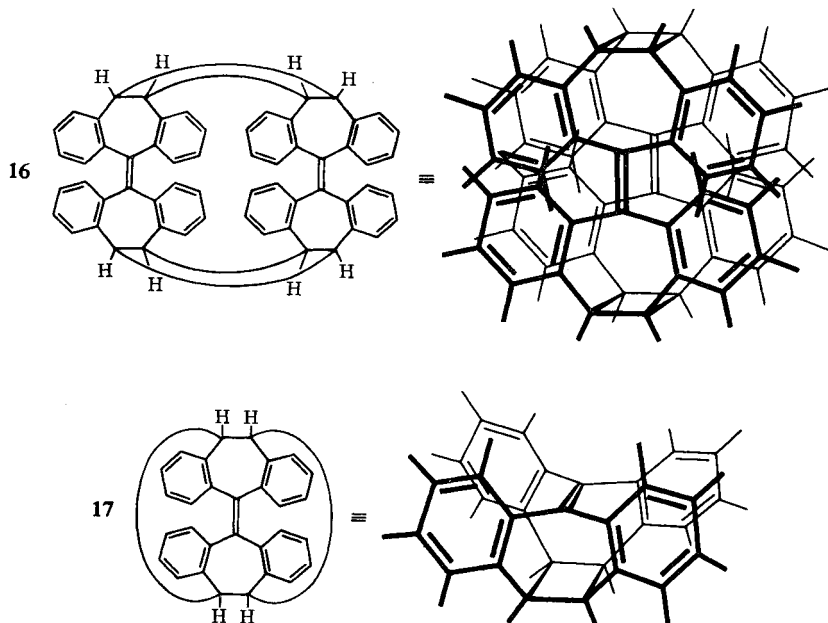
3) Oxydation von **3**

Die Oxydationen von **3a** bzw. **3b** mit Dichromat in Eisessig ergeben in beiden Fällen in gleichen Mengenverhältnissen Anthrachinon³⁷⁾ und eine noch nicht aufgeklärte, sehr schwerlösliche, gelbe Verbindung mit Schmp. 316°. Auch dieser Befund läßt bei **3a** und **3b** auf das gleiche Kohlenstoffgerüst schließen.

4) Photochemie von **3**

Wie bereits mitgeteilt³⁸⁾, werden beide Tetrabenzo-heptafulvalene **3a** und **3b** unter UV-Bestrahlung im Unterschied zu verschiedenen Bixanthylenen (**1a–c**), die zu **2a–c** photochemisch dehydrierbar sind¹⁾ (Gl. 1), zur gleichen farblosen Käfigverbindung **16** dimerisiert.

Die von dem Photoprodukt erhaltenen Molekulargewichtswerte (vgl. Versuch 6a) schließen die Konstitution **17** für das sowohl in Lösungen als auch in Substanz unterhalb seines Schmelzpunktes sehr thermostabile Photoprodukt aus.



³⁷⁾ Vgl. die Bildung von Anthrachinon bei der Chromsäureoxydation von 2.3;6.7-Dibenzosuberone nach *W. Treibs* und *H.-J. Klinkhammer*, *Chem. Ber.* **83**, 367 (1950), und **84**, 671 (1951).

³⁸⁾ L. c.³¹⁾. IR-, NMR-, Raman- und UV-Daten des Photodimeren **16** siehe hier.

Das Photoprodukt **16** ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, außerordentlich reaktionsträge und zerfällt beim Schmelzpunkt in **3a**. Wir konnten (s. Versuchsteil) es weder mit Chromoxid, Natriumdichromat in saurem noch mit Kaliumpermanganat in alkalischem Medium oxydieren; auch ist **16** weder mit Pd/Kohle oder Chloranil bei Raumtemp. resp. höherer Temp. (auch nicht im UV-Licht) dehydrierbar noch analog den Versuchen bei **3a** bzw. **3b** mit Raney-Nickel zu hydrieren.

5) Ozonolyseversuch mit **15**

Mit der Ozonolyse des Tetrahydroproduktes sollte der chemische Beweis für das Hydrierungsprodukt erbracht werden. Die in Chloroform gelöste Probe reagierte jedoch nicht mit Ozon, was wir mit sterischer Hinderung an beiden Seiten der zentralen C=C-Bindung erklären.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft (Berlin)* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Bereitstellung des Spektrophotometers Cary Modell 15.

Frau Dr. *U. Faass* und Herrn Dr. *D. Schumann*, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, danken wir für die Elementaranalysen bzw. für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. *H. Knauer*, Berlin, für eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und Herrn Dr. *B. Schrader* im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, für die Raman-Spektren. Fräulein *A. Naumann*, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, sowie Herrn Dr. *G. Pfundt* im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, danken wir sehr für die NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren in KBr wurden mit dem Beckman IR 9, die UV-Spektren mit dem Cary Modell 15 und die Raman-Spektren mit dem Raman-Spektrometer Moritz mit He-Ne-Laser aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden im Kupfer-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

1) *syn-2.3; 6.7; 2'.3'; 6'.7'-Tetrabenzo-heptafulvalen (3b)*

a) 1.0 g *5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-thion-(5) (4)*⁷⁾ werden mit 2.6 g *Kupferpulver* in 30 ccm Toluol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß, dampft i. Vak. zur Trockne ein und nimmt mit heißem Benzol auf. Nach Erkalten werden 300 mg (35%) **3b** als farblose Kristalle vom Schmp. 255° erhalten.

b) 5.0 g *5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-on-(5) (12)*⁴⁾ werden mit 5.0 g *Phosphorpentachlorid* und 25 ccm *Phosphoroxychlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht⁸⁾. Die rote Lösung wird nach dem Abkühlen i. Vak. eingedampft und das entstandene geminale *Dichlorid 5* ohne weitere Reinigung mit 10 g *Kupferbronze* in 50 ccm absol. Toluol 7 Stdn. gekocht. Es wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und mit heißem Benzol aufgenommen. Nach dem Erkalten erhält man 3.75 g (82%, bezogen auf **12**) farblose Kristalle vom Schmp. 255°. Misch-Schmp. mit dem nach 1a) dargestellten **3b** ohne Depression, übereinstimmende IR-Spektren. NMR-, MS-, Raman- und UV-Spektrum siehe theoretischer Teil.

C₃₀H₂₀ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 95.07 H 5.09

Mol.-Gew. a) 377 (nach Rast)

b) 380 (massenspektrometrisch⁹⁾)

2) *anti*-2.3; 6.7; 2'.3'; 6'.7'-Tetrabenzo-heptafulvalen (**3a**)

a) 600 mg **3b** werden $\frac{1}{2}$ Stde. bei 250–270° unter Stickstoff erhitzt. Hierbei sublimiert ein Teil der Substanz. Nach dem Abkühlen nimmt man Schmelze und Sublimat mit heißem Benzol auf und erhält nach Erkalten 450 mg (75%) **3a** als farblose Kristalle vom Schmp. 332°. NMR-, MS-, Raman- und UV-Spektrum siehe theoretischer Teil. Dünnschichtchromatographisch an Al_2O_3 (neutral; Laufmittel Benzol) haben beide Isomeren (**3a** und **3b**) fast den gleichen R_F -Wert.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.97 H 5.44

Mol.-Gew. a) 385 (nach Rast)

b) 380 (massenspektrometrisch⁹⁾)

b) 100 mg **3b** werden 1 Stde. in 10 ccm frisch dest. Tetralin gekocht. Es wird i. Vak. bis auf ca. 1 bis 2 ccm eingeengt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle werden aus Benzol (90–100°)/Benzol (4:1) umgelöst. Ausb. 60 mg (60%). Schmp. 332°, keine Schmelzpunktsdepression mit dem nach 2a) hergestellten **3a**.

3) 4.5.4'.5'-Tetrahydro-2.3;6.7;2'.3';6'.7'-tetrabenzo-heptafulvalen (**15**)

a) 275 mg **3b** werden mit 6 g *Raney-Nickel* 8 Stdn. in Xylol gekocht³³⁾. Nach Dekantieren des Nickel-Schlammes und mehrmaligem Auskochen desselben mit Xylol wird die organische Phase eingedampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Nach Erkalten werden 245 mg (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 307° erhalten. IR- und Raman-Spektrum siehe theoretischer Teil.

NMR (CDCl_3 ; Varian HA 100, Raumtemp.^{21a)}): arom. H m δ 6.76–7.17 ppm, aliph. H m 3.56–3.90 und m 2.87–3.21, Flächenverhältnis 4:1:1. In DMSO-d_6 bei 140°, Varian A 60: Keine Resonanz im Bereich von δ ca. 4 bis 6.5 ppm.

UV (Dioxan): λ_{max} 274 m μ (ϵ 16 000).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.60 H 6.37

Mol.-Gew. a) 402 (nach Rast)

b) 384 (massenspektrometrisch⁹⁾)

b) Die Durchführung dieser Reaktion mit **3a** unter den gleichen Bedingungen ergibt in 86proz. Ausb. ebenfalls **15**. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach Versuch 3a) hergestellten **15** 307°.

c) 180 mg **3b** werden in Eisessig suspendiert und an 50 mg PtO_2 unter Schütteln bei Raumtemp. hydriert. Nach Beendigung der *Wasserstoff*-Aufnahme wird der Eisessig unter mildem Erwärmen abgedampft, der Rückstand mit heißem Benzol aufgenommen und das Platin abfiltriert. Ausb. 154 mg (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 307°; keine Schmelzpunktsdepression mit dem nach 3a) hergestellten **15**. Die IR-Spektren stimmen überein.

d) 90 mg **3a** werden, wie bei Versuch 3c) beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Nach dem Umlösen aus Benzol erhält man so 75 mg (82%) farblose Kristalle, die nach Schmp., Misch-Schmp. und im IR mit **15** nach Versuch 3a) identisch sind.

e) Man kocht 500 mg des nach *Treibs* und *Klinkhammer*³⁴⁾ bei der Reduktion von 10.11-Dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-on-(5) (2.3;6.7-Dibenzo-suberon) mit *Zink/Salzsäure* erhältlichem farblosen Produktes (Schmp. 267°; Lit.³⁴⁾: 255–256°) mit 450 mg SeO_2 in Xylol 16 Stdn. Nach Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit Benzol werden nach Erkalten 150 mg farblose Kristalle erhalten, die im Schmp., Misch-Schmp., IR- und Massenspektrum mit dem nach 3a–d) erhältlichem **15** übereinstimmen.

4) *Versuch zur Spaltung von 3b mit Thionylchlorid*: 150 mg **3b** werden in 20 ccm *Thionylchlorid* 1 Stde. gekocht. Nach Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol wird mit Wasser geschüttelt, die Benzolphase abgetrennt, getrocknet und eingengt. Man erhält **3b** zurück.

5) *Versuche zur Oxydation von 3a und 3b*

a) 450 mg **3b** werden mit 3.6 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Eisessig $1/2$ Stde. gelinde gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 110 mg gelbe Kristalle erhalten, die aus heißem Benzol – unter Zugabe von Eisessig bis zur vollständigen Lösung – nach Erkalten fraktioniert auskristallisieren. Zuerst fällt in gelbstichigen Nadeln eine Verbindung mit Schmp. 316° aus (gef. C 75.85 H 3.71). Aus der Mutterlauge isoliert man *Anthrachinon*, Schmp. $278-281^\circ$, im IR-Spektrum mit authent. Material übereinstimmend. Misch-Schmp. ohne Depression. Das Mengenverhältnis beider Substanzen verhält sich ungefähr wie 1 : 1.

b) Die gleichen Ergebnisse werden bei der Dichromat-Oxydation von **3a** erhalten.

6) *Darstellung des Photoproduktes 16*

a) 1.0 g **3b** werden in 230 ccm Benzol unter Rühren und Durchleiten von Argon oder Stickstoff 12 Stdn. mit einer wassergekühlten Hg-Hochdrucklampe (Labortauchlampe Hanau 313 mit Hochdruckbrenner Q 81) bestrahlt. Die Lösung wird trübe. Nach Einengen und Erkalten werden 800 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 327° (Zers.) erhalten. Das IR-Spektrum stimmt nicht mit dem von **3b** überein. Massenspektrum siehe theoretischer Teil. IR-, NMR-, Raman- und UV-Spektren siehe l. c.³¹.

$\text{C}_{60}\text{H}_{40}$ (760.9) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.73 H 5.30

Die Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Knauer-Dampfdruck-Osmometer bei 90° in Dimethylsulfoxid lieferten Werte zwischen 800 und 900.

b) 400 mg **3a** werden wie vorstehend bestrahlt. Man isoliert 340 mg (85%) farblose Kristalle, die aufgrund des IR-Spektrums, des Schmelz- und Misch-Schmp. mit dem nach Versuch 6a) erhaltenen **16** identisch sind. Misch-Schmp. mit **3a** 306° !

7) *Reaktionen mit dem Photoprodukt 16*

a) *Pyrolyse*: 80 mg **16** werden 30 Min. unter Stickstoff auf $330-350^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten wird in heißem Benzol aufgenommen. Man läßt erkalten und erhält 60 mg farblose Kristalle vom Schmp. 332° . Misch-Schmp. mit authent. **3a** ohne Depression, übereinstimmende IR-Spektren.

b) *Hydrierungsversuch*: 500 mg **16** werden in 100 ccm Xylol mit 11 g *Raney-Nickel* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der Aufarbeitung wie bei Versuch 3a) erhält man lediglich das Ausgangsprodukt in quantitat. Ausb. zurück.

c) *Dehydrierungsversuche*

α) 110 mg **16** werden mit frisch bereiteter *Pd/Kohle* 6 Stdn. in Toluol gekocht. Nach Filtrieren und Einengen wird **16** quantitativ zurückerhalten (Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. **16** 327° , IR-Spektren übereinstimmend).

β) 70 mg **16** werden ebenfalls während 12stdg. Kochen mit 50 mg *Chloranil* (Mol auf Mol) in 5 ccm Xylol nicht verändert.

d) *Oxydationsversuche*

α) 50 mg **16** werden mit 50 mg CrO_3 in absol. Pyridin 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes in Benzol, Waschen der Benzollösung mit verd. Schwefelsäure und Trocknen wird lediglich das Photoprodukt zurückgewonnen.

β) 500 mg **16** werden mit 440 mg SeO_2 (1 : 3 Moläquivv.) 16 Stdn. in Xylol gekocht. Nach Filtrieren erhält man **16** unverändert zurück.

γ) 550 mg **16** werden in handelsüblichem Chloroform mit einer Lösung von 770 mg *N-Brom-succinimid* in 30 ccm Chloroform (1 : 3 Moläquivv.) versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird eingeengt und nur das Ausgangsprodukt isoliert.

δ) Beim gleichen Versuch, jedoch mit 1.5 Stdn. Kochen, wird **16** nicht angegriffen.

ε) 300 mg **16** werden mit 2.38 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$ in Eisessig 6 Stdn. gekocht. Man gewinnt **16** quantitativ zurück.

ζ) 190 mg **16** werden in einer alkalischen Lösung (80 mg *KOH* in 20 ccm Wasser) suspendiert und mit *Kaliumpermanganat*-Lösung (660 mg $KMnO_4$ in 10 ccm Wasser) 2 Stdn. bei 30–35° gerührt. Danach wird mit verd. Schwefelsäure versetzt und mit Benzol extrahiert. Die organischen Extrakte werden getrocknet und eingeengt. 170 mg **16** werden zurückgewonnen.

8) *5.5'-Bi-[5H-dibenzo[a,d]cycloheptenyl]* (**14**) haben wir auf zwei Wegen aus **4** erhalten, über die wir demnächst in anderem Zusammenhang ausführlich berichten werden. Schmp. 327° (Lit.³⁹): 334°), Misch-Schmp. mit **3a** 291°, mit **16** 299–301°. NMR siehe l. c.²⁶).

UV (Dioxan): λ_{max} 230.5 (Sch.), 245.5 (Sch.) und 295.5 m μ (ϵ 35 400, 21 000 und 20 850).

³⁹) *S.-I. Murahashi, I. Moritani und M. Nishino*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1257 (1967).

[416/68]