

Heinz Dürr und Gerd Scheppers

Photochemie kleiner Ringe, 17<sup>1)</sup>

## Bicycloundecapentaene durch Reaktion von Carbenacyclopentadienen mit Benzol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 9. September 1969)

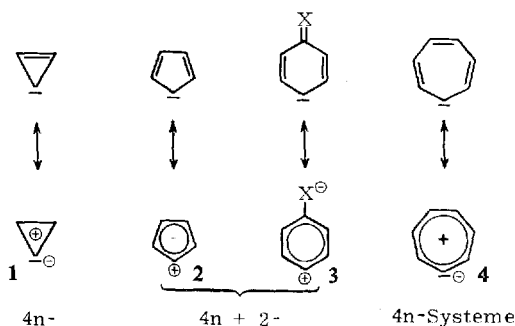
Die Photolyse von Diazocyclopentadienen (**5a—c**) mit freier 4-Stellung in Benzol führt zu den Bicyclo[6.3.0]undecapentaenen (**7aa'—ca'**) oder Homoazulenen. Die katalytische Hydrierung von **7** ergibt die Hexa- und Octahydro-Verbindungen **11** und **12**. Der Mechanismus der Bildung der Bicyclo[6.3.0]undecapentaene über Spiro-norcaradiene oder -tropyliene wird diskutiert.

Photochemistry of Small Rings, 17<sup>1)</sup>

### Bicycloundecapentaenes by Reaction of Carbenacyclopentadienes with Benzene

Photolysis of diazocyclopentadienes (**5a—c**) with free 4-position in benzene leads to bicyclo[6,3,0]undecapentaenes (**7aa'—ca'**) or homoazulenes. By catalytic hydrogenation of **7** the hexa- and octahydro derivatives **11** and **12** are formed. The mechanism of the formation of **7** via spiro-norcaradienes or -tropylienes is discussed.

Die Chemie der Carbenacyclopentadiene (**2**) ist seit einiger Zeit von uns untersucht worden<sup>2)</sup>, da diese Cycloalken-Carbene von großem theoretischen Interesse sind. Sie gehören zur Reihe von  $\pi$ -elektronen-haltigen Ringsystemen, die je nach ihrer Elektronenzahl  $4n$  (**1**, **4**) oder  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen (**2**, **3**) besitzen. Infolge der Mesomerie (s. Formeln) besitzen die Carbene der  $4n+2$ -Reihe (**2**, **3**) elektrophilen, die der  $4n$ -Reihe (**1**, **4**) nucleophilen Charakter.



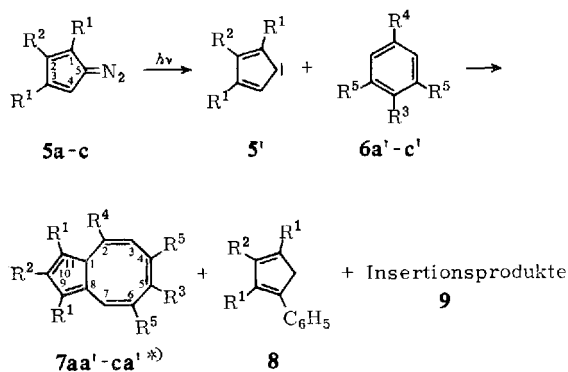
<sup>1)</sup> 16. Mittell.: H. Dürr, Chem. Ber. 103, 369 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Dürr und G. Scheppers, Tetrahedron Letters [London] 1968, 6059; s. dort weitere Literatur.

Wegen dieses Unterschiedes im Reaktionsverhalten untersuchten wir die Reaktivität der Carbene **2** gegenüber Olefinen näher<sup>3,4</sup>. In der vorliegenden Arbeit soll das Studium der Addition von **2** an Benzol beschrieben werden.

### Reaktionen von Carben-cyclopentadienen mit unsubstituierter 4-Stellung mit Benzol

Die Photolyse von 5-Diazo-cyclopentadienen (**5**) mit substituierter 1,4-Stellung in Benzol führt zu Benzo-cycloheptenen<sup>5</sup>. Steht jedoch in 4-Stellung der Diazo-Verbindung **5** ein H-Atom, so verläuft die Reaktion der aus **5** entstehenden Carben-cyclopentadiene (**5'**) mit Benzol vollkommen anders. 5-Diazo-1,2,3-triphenyl- (**5a**), 5-Diazo-1,3-diphenyl- (**5b**) und 5-Diazo-cyclopentadien (**5c**) wurden in Benzol, *p*-Xylol oder Mesitylen mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Pyrex-Filter) belichtet und das Ende der Photolyse durch Messung des entstehenden Stickstoffs in einem Azotometer oder DC-chromatographisch bestimmt. Die anfallenden Reaktionsprodukte wurden dann durch Umkristallisieren oder Chromatographie an Kieselgel isoliert. Auf diese Weise erhielten wir bei der Bestrahlung von **5a**–**c** in Benzol (**6a'**), *p*-Xylol (**6b'**) oder Mesitylen (**6c'**) die entsprechend substituierten gelbbraunen Bicyclo[6.3.0]-undecapentaene-(2,4,6,8,10) (**7**; siehe Tab. 1) in mittleren bis guten Ausbeuten. Als Nebenprodukt wurde in einem Falle 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1,3) (**8a**) abgetrennt; bei *p*-Xylol und Toluol als Reaktionspartner entstanden außerdem nichttrennbare Gemische von Insertionsprodukten.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a'	H	H	H
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	b'	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
c	H	H	c'	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

\* Zur Formel von **7ca'** s. S. 383.

Die Strukturen der Produkte **7** (Tab. 1) werden bewiesen durch das Molekulargewicht (**7aa'**: osmometrisch 370–380; ber. 370) und vor allem durch die Spektren.

<sup>3</sup>) H. Dürr und G. Scheppers, Chem. Ber. **100**, 3226 (1967).

<sup>4</sup>) H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber. **102**, 2026 (1969).

<sup>5</sup>) H. Dürr und G. Scheppers, Angew. Chem. **80**, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 371 (1968).

Tab. 1. Ausbeuten und UV-Spektren der Bicyclo[6.3.0]undecapentaene 7

Reaktions- produkt	% Ausb.	UV-Spektrum $\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon$ ) in $\text{CHCl}_3$
<b>7aa'</b> <sup>a)</sup>	63—72 <sup>b)</sup>	286 (28 200); 391 (8 500)
<b>ab'</b>	32	280 (27 200); 390 (8 320)
<b>ac'</b>	16—20	282 (21 700); 390 (7 830)
<b>ba'</b>	58	
<b>bc'</b>	70	
<b>ca'</b>	30	

a) Die Bezeichnung des Bicyclo[6.3.0]undecapentaens als 7aa' setzt sich aus der Diazo-Verbindung (5a) und dem Benzol-Derivat (6a') zusammen usw.

b) Hierbei wurden noch 3% 8a isoliert.

Das UV-Spektrum von 9.10.11-Triphenyl-bicyclo[6.3.0]undecapentaen **7aa'** zeigt ein längstwelliges Maximum bei 391 nm ( $\epsilon = 8500$ ), das einem konjugierten Pentaen entsprechen muß, wie die von Vogel<sup>(6)</sup> synthetisierten Pentaene beweisen. Die Massenspektren von **7aa'** und **7ca'** zeigen neben dem exakten Molekularpeak (**7aa'**: 370; **7ca'**: 142) Fragmentierungen, die teils wenig spezifisch (Abspaltung von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7$  usw.) teils — ohne gezielte Markierungsversuche — nicht unmittelbar zu deuten sind. Ein relativ intensives M—H-Ion im Massenspektrum von **7ca'** ist der Bildung eines stabilen Homoazulenium-Kations zuzuschreiben (s. Tab. 2).

Tab. 2. Teilmassenspektren der Bicyclo[6.3.0]undecapentaene **7aa'** und **7ca'**

<b>7aa'</b>										
<i>m/e</i>	370	339	293	291	289	279	265			
relat. Int.	100	—	27	17	10	7	9			
		252	239	215	202	191	189	91	78	77
		—	—	15	—	7	—	5	18	8
<b>7ca'*)</b>										
<i>m/e</i>	142	141	115	84	83	46				
relat. Int.	26	32	17	100	99	67				

\*) Spuren höherer Ionen bei MZ 291.

Eine eindeutige Strukturzuordnung erlauben schließlich die NMR-Spektren: Bei **7aa'** erkennt man 6 verschiedene olefinische Protonen und ein weiteres Proton. Bei  $\tau$  5.06 gibt 1-H ein Dublett ( $J_{1,2} = 7.0$  Hz), bei 4.67 2-H ein doppeltes Dublett ( $J_{1,2} = 7.0$  Hz;  $J_{2,3} = 10.0$  Hz) und bei 4.20 6-H ein verbreitertes Dublett. Die beiden Protonen 4-H und 5-H geben ein Multiplett bei  $\tau$  3.90 ppm, während bei 3.69 3-H ( $J_{2,3} = 10.0$  Hz) als breites Dublett durch Kopplung mit 4-H und bei 3.33 7-H ( $J_{6,7} = 12.5$  Hz) als scharfes Dublett zu erkennen sind. Eine Vereinfachung dieser

<sup>6)</sup> E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 228 (1964); W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, *Angew. Chem.* **77**, 348 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 354 (1965).

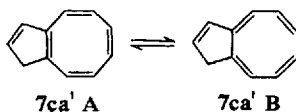
Spektren vom ABCDEFG-Typ (7 Spin-System) kann durch Methylsubstitution erreicht werden. In der Abbild. ist dieser Effekt beim Vergleich der NMR-Spektren von **7aa'** mit denen von **7ab'** und **7ac'** deutlich festzustellen. Die Kopplungskonstanten sind typisch für derartige Systeme; sie betragen für den 7-Ring

$$J = 9,6-11,4 \text{ Hz} \left( \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right) \text{ und } J = 5,3-6,8 \text{ Hz} \left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \\ // \quad \backslash \end{array} \right)^{7,8)}$$

für die angegebenen Strukturelemente.

Ein Doppelresonanzexperiment (frequency sweep) bei 100 MHz \*) erlaubte zusätzlich eine weitergehende Analyse des NMR-Spektrums. Die Spinentkopplung durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz bei  $\tau$  3.33 vereinfacht das 6-H-Signal zu einem breiten Singulett und bei 3.69 das 2-H-Signal zu einem Dublett ( $J = 7.0$  Hz) und beweist so die angenommene Zuordnung der einzelnen Protonen.

Bei **7ca'**, dem unsubstituierten Produkt, liegt offenbar eine andere Struktur vor. Hier dürfte es sich nach dem NMR-Spektrum um ein Cyclooctatetraen-Derivat handeln, das nach *Anet*<sup>9)</sup> einem raschen „bond-shift“ unterliegen sollte:



Auf die Bildung von **7ca'** wird weiter unten noch eingegangen werden.

Praktisch gleichzeitig mit unseren Ergebnissen ist von *Jones jr.*<sup>10)</sup> die thermische Umlagerung eines auf analoge Weise erhaltenen Hexafluor-spiro-tropyliidens zu einem Bicyclo[6.3.0]undecapentaen **7** beschrieben worden. Die Lage der Doppelbindungen ist allerdings nicht genauer angegeben. Ein Jahr später wurde schließlich von *Schönleber*<sup>11)</sup> die Isolierung des Spiro-norcaradiens **10** berichtet, das wir als Zwischenstufe bei der Photolyse der Diazo-cyclopentadiene **5** in Benzol formuliert hatten<sup>2)</sup>. **10** lagert sich thermisch ebenfalls in ein Bicyclo[6.3.0]undecapentaen (**7'**) um<sup>12)</sup> (s. S. 386).

Zum weiteren Strukturbeweis wurden die Reaktionsprodukte **7** katalytisch hydriert. **7aa'** nahm in Essigester/PtO<sub>2</sub> 96% der 3 Doppelbindungen entsprechenden Menge H<sub>2</sub> auf, wobei 9.10.11-Triphenyl-bicyclo[6.3.0]undecadien-(8.11) (**11aa'**) in Form farbloser Kristalle entstand.

\*) Für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums sei Herrn Doz. Dr. H. Günther von der Universität Köln gedankt.

7) H. Günther und H. Hinrichs, Tetrahedron Letters [London] 1966, 787.

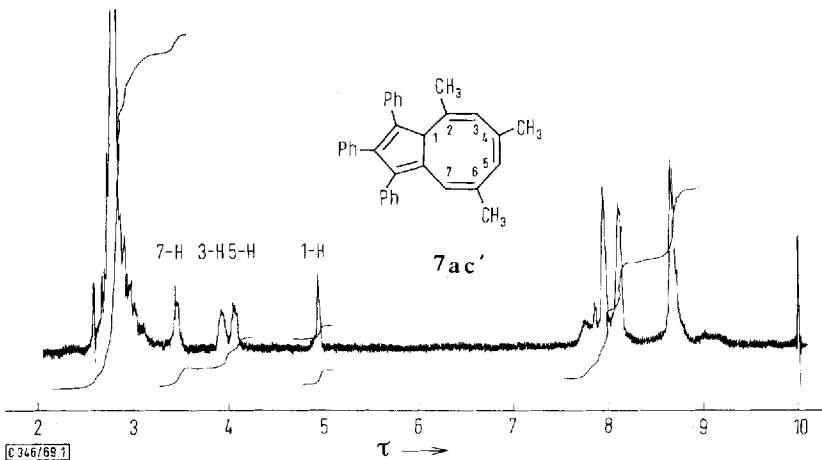
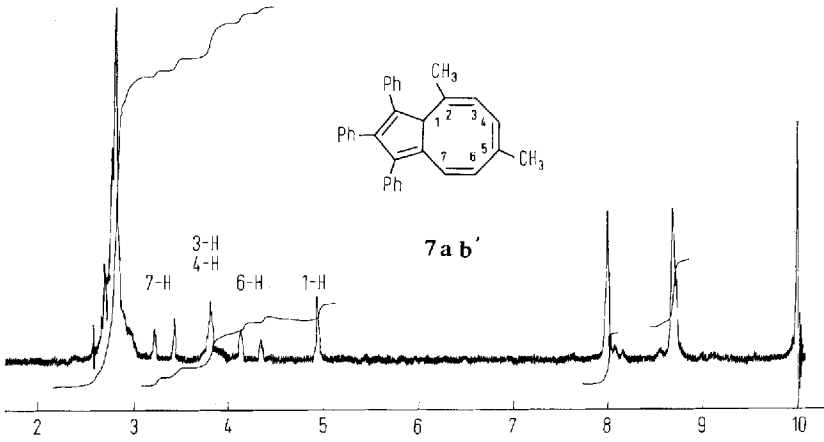
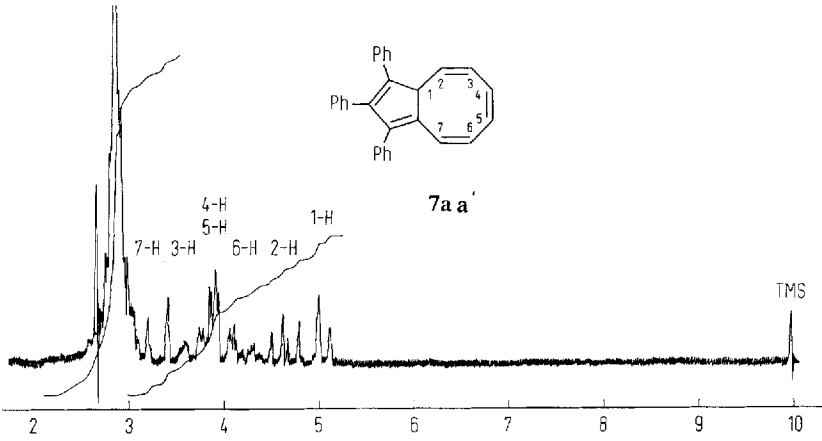
8) J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepontere und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 3896 (1965).

9) F. A. Anet, J. Amer. chem. Soc. 84, 671 (1962); F. A. Anet und L. A. Bock, ebenda 90, 7130 (1968).

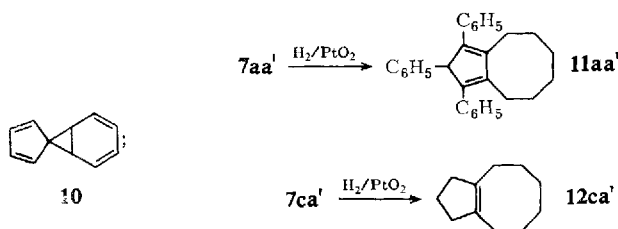
10) M. Jones jr., J. org. Chemistry 33, 2538 (1968).

11) D. Schönleber, Angew. Chem. 81, 83 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 76 (1969).

12) D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

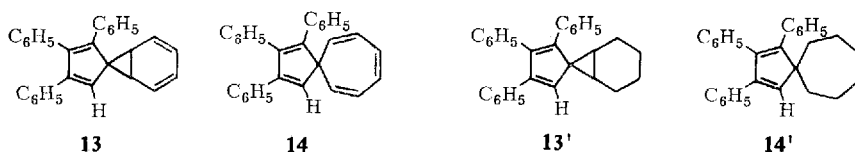


Vereinfachung des NMR-Spektrums von **7aa'** durch Methylsubstitution (**7ab'**, **7ac'**)



Im NMR-Spektrum von **11aa'** tritt bei  $\tau$  5.48 ein Singulett für ein  $C_6H_5-CH$ -Proton auf, d. h. es hat eine Verschiebung der Doppelbindung zum 8-Ring mit semi-cyclischen Doppelbindungen stattgefunden. Die Methylen-Protonen treten bei  $\tau$  7.9–7.4 (4 H) und 9.0–8.2 (8 H) als breite, unstrukturierte Signale auf.

Die Norcaradien- (**13**) und die Spiro-tropyliden-Struktur (**14**) konnten mit Hilfe des Hydrierungsproduktes **11aa'** eindeutig ausgeschlossen werden, und zwar durch Nichtidentität mit der authentischen Substanz **13'**<sup>13)</sup>. Die Struktur **14'** müßte das typische Triphenyl-cyclopentadien-Signal<sup>13)</sup> bei  $\tau$  3.32 aufweisen, das bei **11aa'** ebenfalls fehlt, so daß auch **14** als mögliche Struktur ausscheidet.



Um eventuelle Valenzisomerisierungen von **7** zu untersuchen, wurde **7aa'** auf 140–150° ( $N_2$ -Atmosphäre) erhitzt. Aus der sich dabei bildenden schwarzvioletten Schmelze konnte auch chromatographisch kein definiertes Produkt erhalten werden.

Versuche, **11aa'** analog der Methode von *Kharasch*<sup>14)</sup> durch Michael-Addition aus Benzoyl-cycloocten und Desoxybenzoin oder aus Cyclooctan und 1.2.3-Triphenyl-propen-(2)-on-(1) zu synthetisieren, führten auch nach mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen zu keinem Ergebnis.

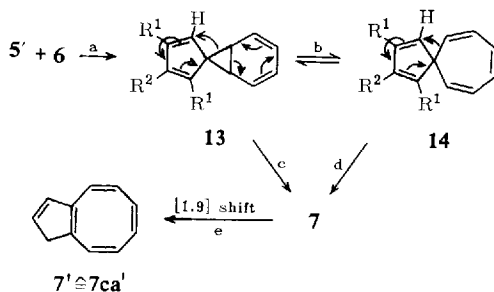
## Diskussion

Abschließend soll der Mechanismus, der zu den Bicyclo[6.3.0]undecapentaenen **7** führt, etwas näher beschrieben werden. Der Primärschritt ist, nach der Photolyse der Diazo-Verbindung **5**, die elektrophile Addition des Carben-cyclopentadiens **5'** an Benzol bzw. an substituierte Benzole. Dabei bildet sich intermediär das Spiro-norcaradien **13**, das dann thermisch nach den Regeln von *Woodward-Hoffmann*<sup>15)</sup> in einer 1.5-sigmatropen supraseitigen Verschiebung in das Bicyclo[6.3.0]undecapentaen **7** umlagert (Weg a, c).

<sup>13)</sup> H. Dürr und L. Schrader, *Angew. Chem.* **81**, 426 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 446 (1969); s. auch l. c.<sup>4)</sup>.

<sup>14)</sup> S. J. Assong und N. Kharasch, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5978 (1958).

<sup>15)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 395, 2511, 4389 (1965); D. Seebach, *Fortschr. chem. Forsch.* **11**, 2, 177 (1969).



Eine Alternative wäre eine thermische, disrotatorische<sup>15)</sup> Ringöffnung des Norcaradiens **13** zum Spiro-norcaradien **14**, die nach *Woodward-Hoffmann* erlaubt wäre, und eine darauf folgende 1.5-sigmatrope supraseitige Verschiebung zu **7** (Weg a, b, d).

Eine Entscheidung, welches der beiden Valenzisomeren **13** oder **14** als Zwischenstufe auftritt, ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

Die Bildung von **7ca'**, für dessen Entstehung in l. c.<sup>12)</sup> keinerlei Erklärung gegeben wird, ist auf eine 1.9-sigmatrope supraseitige H-Verschiebung zurückzuführen, wie sie nach *Woodward-Hoffmann*<sup>15)</sup> bei thermischen H-Verschiebungen erlaubt ist (Weg a, c, e oder a, b, d, e).

Auch an dieser Stelle danken wir Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus Institutsmitteln, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, Fräulein C. Brächer für fleißige Mitarbeit, Herrn Dr. H. G. Hahn und Herrn J. Müller für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren, Herrn Dr. H. Seidel von der Badischen Anilin & Soda-Fabrik für die Messung der Massenspektren sowie Herrn Dipl.-Chem. G. Humme für die Elementaranalyse nach der Ultramikroschnellmethode.

### Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät Beckman DK 2, die IR-Spektren mit einem Beckman IR 4, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 aufgenommen. Die stets 15proz. Lösungen in  $CDCl_3$  enthielten Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard. Die Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT-CH-4-Massenspektrometer gemessen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*<sup>16)</sup>. Die Dünnschichtchromatogramme wurden auf 250  $\mu$  dicken Schichten von Kieselgel GF<sub>254</sub> nach Stahl mit Benzol/Petroläther-(60–90) entwickelt. Für die Photolysen verwandten wir eines der üblichen Bestrahlungsgefäße nach *Schenck*<sup>17)</sup>. Vor Reaktionsbeginn wurde stets mit Reinstickstoff 10–15 Min. gespült und die Bestrahlung selbst ebenfalls unter Reinstickstoff vorgenommen. Für die Säulenchromatographie diente ein Varian-Aerograph-Autoprep-705. Bei der Säulenchromatographie betrug die Fraktionsgröße 18 cm. Der hierzu verwandte Petroläther besaß stets den Siedebereich 60–90°.

#### Photolyse von 5-Diazo-1,2,3-triphenyl-cyclopentadien-(1,3) (**5a**)

In Benzol: Die Lösung von 1.00 g (3.10 mMol) **5a**<sup>18)</sup> in 250 ccm (2.75 Mol) absol. Benzol wurde 5 Min. mit Reinstickstoff gespült und dann bei weiterem langsamem  $N_2$ -Durchleiten

<sup>16)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>17)</sup> G. O. Schenck, Präparative org. Photochemie, 1. Aufl. S. 210, Springer-Verlag, Berlin 1958.

<sup>18)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron [London] **13**, 2701 (1967).

30 Min. bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Lösung des braunen Rückstands in wenig Benzol mit dem 3–4fachen Volumen Methanol versetzt. Nach einiger Zeit fielen braune Kristalle von *9.10.11-Triphenyl-bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(2.4.6.8.10)* (**7aa'**) aus, die im Bereich 135–160° schmolzen und sich kurz vor dem Schmp. unter Dunkelwerden zersetzten. Ausb. 0.73–0.83 g (63–72%).

$C_{29}H_{22}$  (370.8) Ber. C 94.01 H 5.99 Gef. C 93.6 H 6.00

NMR (100 MHz): 1-H  $\tau$  5.06 (d, 1H,  $J_{1,2} = 7.0$  Hz), 2-H 4.67 (dd, 1H,  $J_{1,2} = 7.0$ ,  $J_{2,3} = 10.0$  Hz), 6-H 4.20 (d, 1H,  $J_{6,7} = 12.5$  Hz), 4-H + 5-H 3.90 (m, 2H), 3-H 3.69 (d, 1H,  $J_{2,3} = 10.0$  Hz), 7-H 3.33 (d, 1H,  $J_{6,7} = 12.5$  Hz), arom. H 3.2–2.7 (15H).

IR (KBr): 3060, 3030, 2970 (C–H-Valenzschwingungen); 1600, 1495, 1440/cm (Ring-schwingung).

UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  286 nm ( $\epsilon = 28200$ ), 391 (8500).

Aus der Mutterlauge (Benzol/Methanol) ließen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit 15% Benzol/85% Petroläther als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus Benzol/Methanol 35 mg (3%) *1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)* (**8a**) vom Schmp. 187–188° gewinnen, das mit einer authentischen Probe identisch war (Mischprobe, IR).

b) In *p*-Xylol: 1.00 g (3.10 mMol) **5a** wurden wie zuvor, jedoch in 250 ccm dest. *p*-Xylol (**6b**), photolysiert. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde an 100 g Kieselgel mit 20% Benzol/80% Petroläther chromatographiert. Das erste Eluat enthielt *2.5-Dimethyl-9.10.11-triphenyl-bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(2.4.6.8.10)* (**7ab'**), aus Benzol/Methanol Schmp. 163–165°, Ausb. 0.40 g (32%). Die folgenden farblosen Produkte stellten ein Gemisch der Insertionsprodukte dar, das nicht weiter untersucht wurde.

$C_{31}H_{26}$  (398.5) Ber. C 93.42 H 6.58 Gef. C 93.0 H 6.74

NMR:  $\tau$  8.70 (s, 3H), 8.02 (s, 3H), 4.96 (s, 1H), 4.27 (d, 1H  $J = 12.5$  Hz), 3.84 (s, 2H), 3.36 (d, 1H,  $J = 12.5$  Hz), 3.08 (15H).

IR (KBr): 2965, 2870 (CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung), 1598, 1480, 1440/cm (Gerüstschwingung).

UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  280 nm ( $\epsilon = 27200$ ), 390 (8320).

c) In *Mesitylen*: Wie vorstehend wurde 1.00 g (3.10 mMol) **5a** in 250 ccm dest. *Mesitylen* bestrahlt. Die chromatographische Trennung ergab 0.20–0.25 g (15.5–19.5%) gelbes *2.4.6-Trimethyl-9.10.11-triphenyl-bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(2.4.6.8.10)* (**7ac'**), Schmp. 178 bis 179° (aus Benzol/Methanol).

$C_{32}H_{28}$  (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.0 H 6.82

NMR:  $\tau$  8.70 (3H), 8.13 (3H), 7.96 (3H), 4.96 (1), 4.07 (1), 3.95 (1), 3.47 (1), 3.2–2.6 (15).

IR (KBr): 2960, 2880 (CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung); 1605, 1500, 1450/cm (Ringschwingung).

UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  282 nm ( $\epsilon = 21700$ ), 390 (7830).

*Hydrierung von 7aa' zu 9.10.11-Triphenyl-bicyclo[6.3.0]undecadien-(8.11)* (**11aa'**): In einem 1-l-Rundkolben wurden 100 ccm Essigester, die mit einer geringen Menge PtO<sub>2</sub> versetzt waren, vorhydriert. Anschließend wurde eine Lösung von 1.00 g **7aa'** in 300 ccm Essigester zugegeben und 16 Stdn. hydriert. Das aufgenommene Volumen H<sub>2</sub> betrug 175 ccm (96%, ber. für 3 Doppelbindungen). Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Abtrennung geringer Mengen Tetraphenylcyclopentadien an einer Säule mit 100 g Kieselgel mit 15% Benzol/85% Petroläther chromatographiert. Als erstes erschien **11aa'**, farblose Kristalle aus Methanol, vom Schmp. 116–118° Ausb. 0.75 g (74%).

$C_{29}H_{28}$  (376.5) Ber. C 92.50 H 7.50 Gef. C 92.3 H 7.52



*Photolyse von 5-Diazo-1,3-diphenyl-cyclopentadien-(1,3) (5b)*

a) In Benzol: 1.00 g (4.00 mMol) **5b**<sup>18)</sup> wurden in 250 ccm (2.75 Mol) dest. Benzol nach N<sub>2</sub>-Spülen 1 Stde. belichtet. Hierbei wurden 60% des ber. N<sub>2</sub>-Volumens entwickelt. Nach Abziehen des Solvens wurde der Rückstand über 80 g Kieselgel mit Petroläther filtriert und nach Abdampfen des Petroläthers erneut an 100 g Kieselgel mit Petroläther chromatographiert, wobei 0.68 g (58%) 9,11-Diphenyl-bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(2.4.6.8.10) (**7ba'**) als gelbliches Öl erhalten wurden. Auch sorgfältigste Reinigung (präp. DC) ergab keine besseren Analysenwerte.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub> (294.3) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 89.4 H 5.88

NMR: 1-H  $\tau$  5.32 (d, 1H,  $J_{1,2} = 7.0$  Hz), 2-H 4.73 (dd, 1H,  $J_{1,2} = 7.0$ ,  $J_{2,3} = 10.5$  Hz), 6-H 4.22 (d, 1H,  $J_{6,7} = 12.5$  Hz), 4-H + 5-H 3.96 (m, 2H), 3-H 3.74 (d, 1H,  $J_{2,3} = 10.5$  Hz), 7-H 3.12 (d, 1H,  $J_{6,7} = 12.5$  Hz), arom. H 2.84 (m) und 2.64 (m) sowie 10-H (1H).

UV:  $\lambda_{\max}$  397 nm (benzolische Photolyselösung).

Wird **7ba'** einige Tage bei Raumtemp. aufbewahrt, so fällt braunes Pulver vom Schmp. 150°, das ein Polymeres sein dürfte (NMR-Spektrum). Ein weiteres Experiment ergab 30–40% **7ba'**.

b) In Mesitylen: 1.50 g (6.15 mMol) **5b** wurden in 250 ccm dest. Mesitylen nach N<sub>2</sub>-Spülung 2 Stdn. bestrahlt (75% der ber. N<sub>2</sub>-Menge). Nach Abdestillieren des Solvens und Filtrieren über Kieselgel hinterblieben 1.45 g (70%) 2,4,6-Trimethyl-9,11-diphenyl-bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(2.4.6.8.10) (**7bc'**) als gelbes Öl, das zu weiteren Umsetzungen verwandt wurde<sup>2)</sup>.

*Photolyse von Diazo-cyclopentadien (5c) in Benzol:* 6.60 g (71.75 mMol) **5c**<sup>18)</sup> wurden in 250 ccm (2.75 Mol) absol. Benzol nach N<sub>2</sub>-Spülung 7 Stdn. photolysiert (60% der ber. N<sub>2</sub>-Menge). Nach vorsichtigem Abziehen des Solvens i. Vak. bei Raumtemp. wurden 4.40 g (30%) eines gelben, nach Geranien riechenden Öls von Bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(1(8).2.4.6.10) (**7ca'**) erhalten. Eine bei 30–33°/0.3 Torr dest. Probe wurde zur Analyse und NMR-Spektroskopie verwandt. Infolge der Zersetzlichkeit konnten keine besseren Analysen-Werte erhalten werden.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub> (142.1) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 89.2 H 6.79

NMR \*):  $\tau$  3.65 (dt, 1H), 3.82 (dt, 1H), 4.10 (m, 4H), 4.36 (m, 2), 7.03 (br. s, 2H).

Ein zweites Produkt, das bei Erhitzen auf 120° verpufft, fällt in geringer Menge in gelben Flocken bei längerem Stehenlassen aus dem Öl von **7ca'** aus und enthält nach der Analyse noch Sauerstoff (Peroxid?).

*Hydrierung von 7ca':* 0.80 g (5.65 mMol) wurden in 100 ccm dest. Essigester mit 100 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Dabei wurden 600 ccm oder 118% der für 4 Doppelbindungen erforderlichen H<sub>2</sub>-Menge aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Solvens hinterblieben 0.80 g Bicyclo[6.3.0]undecen als farbloses Öl. Reinausb. nach Destillation 0.58 g (67%); nach gaschromatographischer Reinigung Schmp. 25–28°.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> (150.2) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 86.9 H 11.82

NMR: 9-H + 11-H (quasi-axial)  $\tau$  7.84 (m, 2H), 8.52 (br. s, 16H).

\*) Die Signale bei  $\tau$  5.55 ( $J = 7.0$  Hz, d) und 3.18 ( $J = 12.0$  Hz, d) sprechen noch für einen geringen Anteil einer isomeren Form analog **7aa'**.