

ÜBER DIE PHOTOCHEMISCHE DIMERISIERUNG
DES 2.3;6.7;2'.3';6'.7'-TETRABENZO-HEPTAFULVALENS
ZU EINER KÄFIGVERBINDUNG (CAGE-COMPOUND)

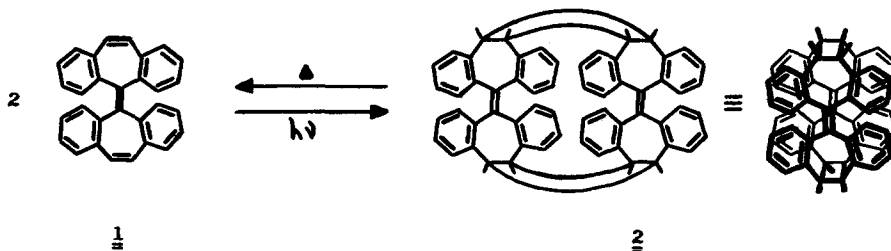
A. Schönberg, U. Sodtke und K. Praefcke

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 12 May 1968; received in UK for publication 20 May 1968)

Kürzlich haben wir die theoretisch erwarteten ^{1,2)} zwei stereoisomeren Formen (syn und anti) des Tetrabenzo-heptafulvalens (1) in Substanz isoliert ²⁾ (syn-Form: farblos, Schmp. 255°; anti-Form: farblos, Schmp. 332°).

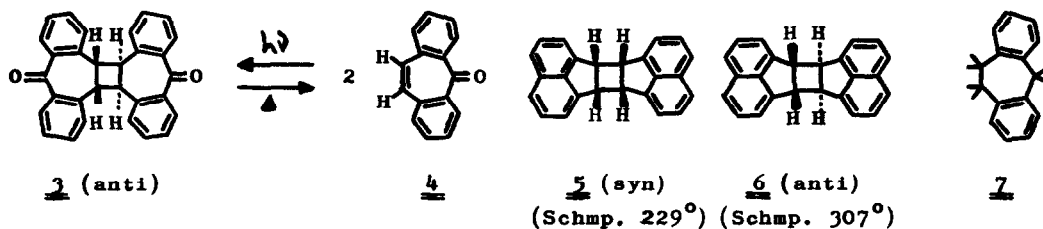
Wird eines der beiden Isomeren in Benzol bestrahlt ^{3a)}, so erhält man ein Photoprodukt ³⁾, das wir als die Käfigverbindung 2 ansehen.



Dieses Photoprodukt ist farblos, schmilzt bei 327° und hat das erwartete Molekulargewicht ⁴⁾. 2 ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Im Unterschied zur syn- und anti-Form von 1 läßt sich 2 weder mit Raney-Nickel in Xylol hydrieren noch mit Chromsäure in siedendem Eisessig oxydieren.

In der Schmelze zerfällt das Photoprodukt in 1 mit dem Schmp. 332° ⁵⁾. Das Massenspektrum von 2 zeigt in Folge dieses Zerfalls den Molekülpeak von 1 (380) ⁶⁾. Ähnlich verhält sich das Photodimere 3, das bei der Schmelztempera-

tur wieder in das Monomere 4 zerfällt ⁷⁾. Wie wir gefunden haben, zeigt auch das Massenspektrum von 3 keinen M^+ -Peak; der beobachtete Peak größter Massenzahl ist der seines Monomeren 4 ⁸⁾.



Konstitutionsbestimmung. Die Konstitution von 2 wird gestützt durch die Elementaranalyse, die Molekulargewichtsbestimmung ⁴⁾ und die Untersuchungsergebnisse der NMR-, IR-, Raman- und UV-Spektroskopie.

Das NMR-Spektrum ⁹⁾ des Photodimeren 2 zeigt ein Multiplett zwischen δ 6.83 und 7.32 ppm (Resonanz aromatischer Protonen) und ein Singulett bei δ 4.60 ppm im Flächenverhältnis 4:1. Dieses Singulett bei δ 4.60 ppm ist die Resonanz der acht nach außen ragenden Cyclobutan-Protonen, die wegen der Symmetrie des Moleküls magnetisch equivalent sind.

Die syn-Anordnung der Cyclobutan-Protonen in 2 ergibt sich aus dem Vergleich ihrer NM-Resonanz mit denen der Cyclobutan-Protonen in 3 ¹⁰⁾, 5 ¹¹⁾ und 6 ¹¹⁾ (s. Tabelle).

Chemische Verschiebungen der Cyclobutan-Protonen in 2, 3, 5 und 6

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
syn	s 4.60		s 4.90	
anti		s 4.20		s 4.09

(δ -Werte in ppm; Lsgm.: DMSO- d_6 ; Temp.: 140°; s = Singulett) ⁹⁾

Aufgrund der hohen Symmetrie ist das Photodimere 2 im Bereich der Valenzschwin-

gung der olefinischen Doppelbindung IR-inaktiv, dagegen erscheinen im Raman-spektrum ¹²⁾ Linien bei 1663, 1597 und 1571/cm. Die Ramanlinie bei 1663/cm ist der olefinischen C=C-Bindung zuzuschreiben, die nicht in der Ebene der Phenylringe liegt, während die Ramanlinien bei 1597 und 1571 ihre Ursache in Gerüstvalenzschwingungen der Phenylringe haben dürften.

Das UV-Spektrum ¹³⁾ des Photodimeren 2 hat zwei Absorptionsmaxima: λ_{\max} . 266 m/ μ (ϵ 3500) und 276 m/ μ (ϵ 2700). Diese UV-Daten, verglichen mit denen des 2.3;6.7-Dibenzo-suberans (7) ¹⁴⁾ – formal eines Viertels des Photodimeren 2 – weisen ebenfalls daraufhin, daß die Phenylringe und die zentrale, tetra-substituierte C=C-Bindung nicht in einer Ebene liegen und nur in partieller Konjugation miteinander stehen.

Die Tatsache, daß das Photodimere 2 sowohl bei der Bestrahlung der anti- als auch der syn-Form von 1 entsteht, läßt die Vermutung zu, daß sich bei der Bestrahlung jedes einzelnen Monomeren ein photochemisches Gleichgewicht beider Formen (syn und anti) bildet und hieraus bei Verbrauch einer Form unter steter Nachbildung derselben das Photodimere entsteht. Möglicherweise wird diese photochemische Dimerisierung durch intermediäre Valenzisomerisierung des Siebenringes erleichtert.

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 Analyse resp. die Aufnahme der Massenspektren. Herrn Dr. H. Knauer, Berlin, danken wir für die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung. Herrn Dr. B. Schrader im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danken wir für das Ramanspektrum und Herrn Dr. G. Pfundt im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, danken wir sehr für die NMR-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS UND HINWEISE

- 1) E. D. Bergmann, M. Rabinovitz und I. Agranat, Chem. Commun. 1968, 334.
- 2) A. Schönberg, U. Sodtke und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1968, im Druck (am 13. April 1968 eingegangen).
- 3) a) Die Bestrahlung mit einer wassergekühlten Hg-Hochdrucklampe (Labortauch-

lampe Hanau 313 mit Hochdruckbrenner Q 81) erfolgt während 12 Stdn. in Benzol unter Rühren und Durchleiten von Argon.

- b) So ergeben 1 g syn-1 (Schmp. 255°) in 230 ml Benzol 800 mg (80 %) farbloses 2 vom Schmp. 327° (Zers., aus Benzol). Analyse: C₆₀H₄₀ (760.92⁴) ber. C 94.74 H 5.26; gef. C 94.73 H 5.30.
- c) Aus 400 mg anti-1 (Schmp. 332°) in 230 ml Benzol erhält man 340 mg (85 %) farbloses 2. Schmp. 327° (Zers.). Eine Mischschmelzprobe mit dem nach b) dargestellten 2 zeigt keine Depression. Dagegen schmilzt eine Mischschmelzprobe aus anti-1 (Schmp. 332°) und dem Photoprodukt bei 306°.
- 4) Die Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Knauer-Dampfdruck-Osmometer bei 90° in Dimethylsulfoxid machen diese Molekülgröße wahrscheinlich (gefundene Werte: 800 bis 900, berechnet: 760.92).
- 5) 80 mg 2 werden 30 Minuten unter Stickstoff bei 330-350° erhitzt. Nach dem Erkalten und der Aufnahme in Benzol isoliert man 60 mg farblose Kristalle, die in Schmelz- und Mischschmelzpunkt und im IR-Spektrum mit dem anti-1 identisch sind.
- 6) Aufgenommen bei 300° und 70 eV mit dem MS 9 der Firma AEI.
- 7) W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. 705, 169 (1967). Hier wurde jedoch keine Entscheidung darüber getroffen, ob es sich bei dem hier erstmals beschriebenen Photodimeren 3 um das syn- oder anti-Cyclobutan-Derivat handelt. Vgl. Fußnote 10).
- 8) Aufgenommen bei 220° und 70 eV mit dem MS 9 der Firma AEI.
- 9) Wegen der Schwerlöslichkeit aufgenommen in DMSO-d₆ bei 140° mit dem Varian A 60 (TMS als innerer Standard).
- 10) J. Kopecký und J. E. Shields, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2821 (Heft 24) haben inzwischen durch chemischen Abbau gezeigt, daß dieses Photoprodukt 3 in der anti-Form vorliegt. Vgl. Fußnote 7). Die Lage der Cyclobutan-Protonenresonanz in 3 - verglichen mit denen in 5 und 6 (s. Tabelle) - bestätigt diese Zuordnung.
- 11) Die Darstellung beider Photodimeren des Acenaphthylens zum Zwecke des Vergleichs der NM-Resonanzen in 2 erfolgte nach: G. O. Schenck und R. Wolgast, Naturwissenschaften 49, 36 (1962).
- 12) Ramanspektrometer Moritz mit He-Ne-Laser, Substanzmenge 1.2 mg.
- 13) Aufgenommen in Dioxan mit dem Cary Modell 15.
- 14) Zum Zwecke des spektroskopischen Vergleichs dargestellt nach: W. Treibs und H.-J. Klinkhammer, Ber. dtsh. chem. Ges. 83, 367 (1950), Schmp. 76-77°. UV-Spektrum¹³): λ_{\max} . 265.5, 271 und 274.5 m/ μ (ϵ 730, 720 und 590). NMR-Spektrum (in CDCl₃ mit dem Varian HA 100 gegen TMS): aromat. H: Multi-plet um δ 7.10 ppm (8 H); C-1-Methylen: Singulett δ 4.10 ppm (2 H); C-4- und C-5-Methylen: Singulett δ 3.15 ppm (4 H).