

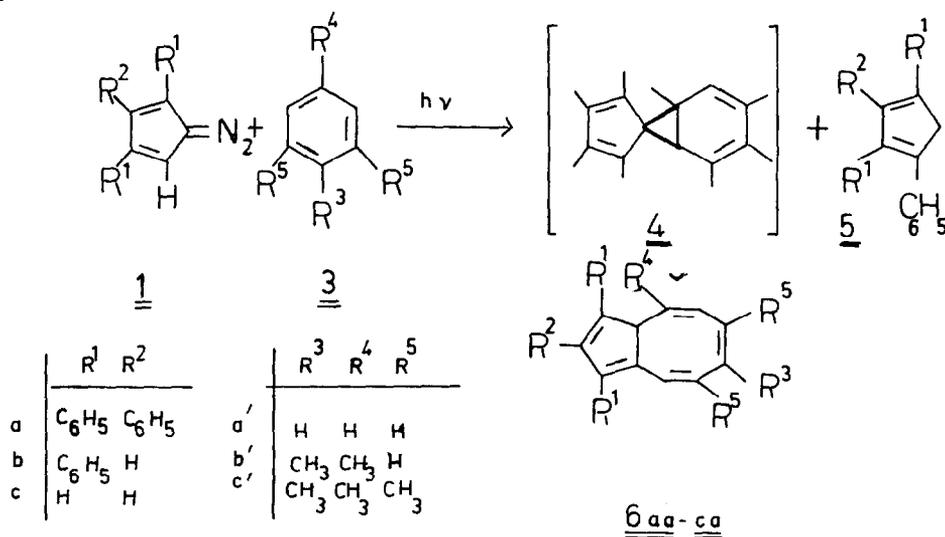
ZUGANG ZU EINEM 10⁷-CARBENIUMION ÜBER EINE EINSTUFIGE
PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE VON BICYCLO-[6.3.0]-UNDECAPENTAENEN¹⁾

H.Dürr und G.Scheppers

Institut für org.Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Received in Germany 22 October 1968; received in UK for publication 31 October 1968)

Kürzlich haben wir²⁾ mitgeteilt, daß bei der Photolyse von 1.4-oder 1.2.3.4-substituierten 5-Diazo-cyclopentadienen(1) in Benzol die entsprechend substituierten 5H- oder 7H-Benzocycloheptene(2) entstehen. Wir fanden nun, daß bei unsubstituierter 4-Stellung die Belichtung andersartig verläuft. Die Photolyse solcher Diazo-cyclopentadiene in Aromaten(Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Filter) ergab nach Aufarbeitung über die intermediär auftretenden Carbenacyclopentadiene durch deren Anlagerung an Aromaten Bicyclo-[6.3.0]-undecapentaene-(2.4.6.8.10) (6)^{3,4)}(vgl. Gl.1).

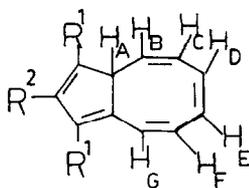


| | Ausbeute (%) | | Schmp. (°C) | | Ausbeute (%) | | Schmp. (°C) | |
|-----|--------------|----------|-------------|----------|--------------|----------|-------------|----------|
| | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>5</u> | <u>6</u> | <u>5</u> | <u>6</u> |
| aa' | 3 | 63-72 | 177-178 | 155-160 | ba' | - 30-40 | - | ölig |
| ab' | -a) | 32 | - | 163-165 | bc' | -a) | 70 | - ölig |
| ac' | -a) | 16-20 | - | 178-179 | ca' | - | 30 | - ölig |

a) Nicht trennbares Gemisch von Insertionsprodukten

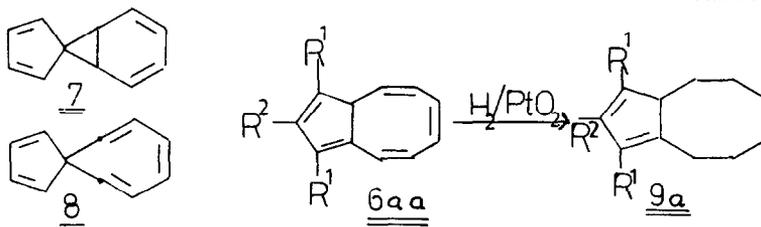
Die photochemische Umlagerung 4 → 6 ist unsres Wissens bis jetzt noch nicht beschrieben worden⁵⁾. Die Insertionsreaktion der aus 1ab und c intermediär entstehenden Cyclopentadienylydene mit Benzol lieferte als Nebenprodukt die Tetraphenyl-cyclopentadiene(5).

Die Struktur der Verbindungen 6 beweisen neben dem Molekulargewicht(6aa': osmotrisch: 370-380, theor.: 370) die UV-Spektren; so zeigt das von 6aa' Maxima bei 286 nm (ϵ :28200) und 391 nm (ϵ :8500), die einem konjugierten Pentaen entsprechen⁶⁾. Charakteristisch sind neben den IR-Spektren vor allem die NMR-Spektren, da sie 6 verschiedene Protonen (olefinische) anzeigen. So beobachtet man bei 6aa' bei $\tau=5,06$ ppm(H_A) ein Dublett($J_{AB}=7,0$ Hz), bei 4,67 ppm(H_B) ein doppeltes Dublett($J_{AB}=7,0$ Hz und $J_{BC}=10$ Hz) und bei 4,20 ppm ein verbreitertes Dublett(H_P). Die beiden Protonen H_D und H_E treten als Multiplett bei 3,90 ppm auf, während bei 3,69 ppm(H_C , $J_{BC}=10$ Hz) und bei 3,33 ppm(H_G) ein Dublett ($J_{FG}=12,5$ Hz) die beiden restlichen Protonen zu erkennen sind. Die τ - und J -Werte der methylsubstituierten Verbindungen 6ab' und 6ac' sowie eine Spin-entkopplung bei 100 MHz⁷⁾ bestätigen



6aa

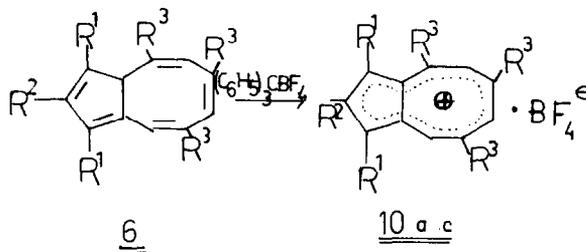
eindeutig diese Zuordnung. Die Norcaradien-Struktur(7) und die Spiro-tropyliden-Struktur(8) konnten durch Vergleich ausgeschlossen werden⁸⁾, und zwar durch Vergleich des Hydrierungsproduktes mit authentischen Substanzen.



Die Undecapentaene 6 ermöglichen nun einen einfachen Zugang zu einem Carbeniumion mit 10 π -Elektronen. Durch Hydridentzug⁹⁾ mit $(C_6H_5)_3CBF_4$ in Acetonitril erhält man aus 6 die Bicyclo[6.3.0]undecapentaenylum-tetrafluoroborate 10a-c⁴⁾. Diese Salze sind grünlich (10a,b) bis violett (10c) und sehr feuchtigkeitsempfindlich. Sie weisen alle im IR-Spektrum die typische Bande bei 9,4-9,5 μ auf. Charakteristisch für die aromatischen Homoazulenium-Verbindungen 10 sind die NMR-Spektren: so beobachtet man bei 10c($CDCl_3$) zwei breite Signale, die bei $\tau = 2,72(6H)$ und $4,12(3H)$ ppm zentriert sind(vgl. 6ca': ($CDCl_3$) $\tau = 3,69(3H)$ und $4,24(7H)$ ppm); 10a weist nur ein breites Signal bei 2,86 ppm auf. Das UV-Spektrum von 10c (in 60% H_2SO_4) zeigt im langwelligen Bereich Maxima bei 528 ($\epsilon: 1470$), 431($\epsilon: 3500$) und 403($\epsilon: 3580$)nm, 10a(CH_3CN) weist zwei Maxima bei 318($\epsilon: 9030$) und bei 447($\epsilon: 1860$)nm auf.

Bei der katalytischen Hydrierung von 6ca' und 10c erhält man denselben Kohlenwasserstoff $C_{11}H_2$. (aus 10c in mäßigen Ausbeuten), den wir als

| | R ¹ | R ² | R ³ | Schmp. |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------|
| a | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | 215° |
| b | C ₆ H ₅ | H | CH ₃ | 180° |
| c ¹⁰⁾ | H | H | H | 235° |



Bicyclo[6.3.0]undecan ansehen. Dies zeigt, daß 6 und 10 dasselbe Kohlenstoffgerüst besitzen müssen.

Literatur

- 1) 10. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. - 9. Mitteilung:
H. Dürr, Chem. Ber. im Druck.
- 2) H. Dürr und G. Scheppers, Angew. Chem. 80, 459 (1968).
- 3) G. Scheppers, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1968.
- 4) Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende Analysenwerte.
- 5) M. Jones, jr., J. Org. Chem. 33, 2538 (1968) beschreibt eine thermische Umlagerung zu einem Spiro[4.6] undecapentaen.
- 6) E. Vogel und H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964) und W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965).
- 7) Herrn Doz. Dr. Günther vom Institut für org. Chemie der Universität Köln sei für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums von 6aa' gedankt.
- 8) L. Schrader, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1967.
- 9) H. J. Dauben, jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon und D. L. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4557 (1957).
- 10) 10c liegt als 2:1-Salz vor. Die Struktur dieser Verbindung ist noch nicht vollkommen geklärt.