

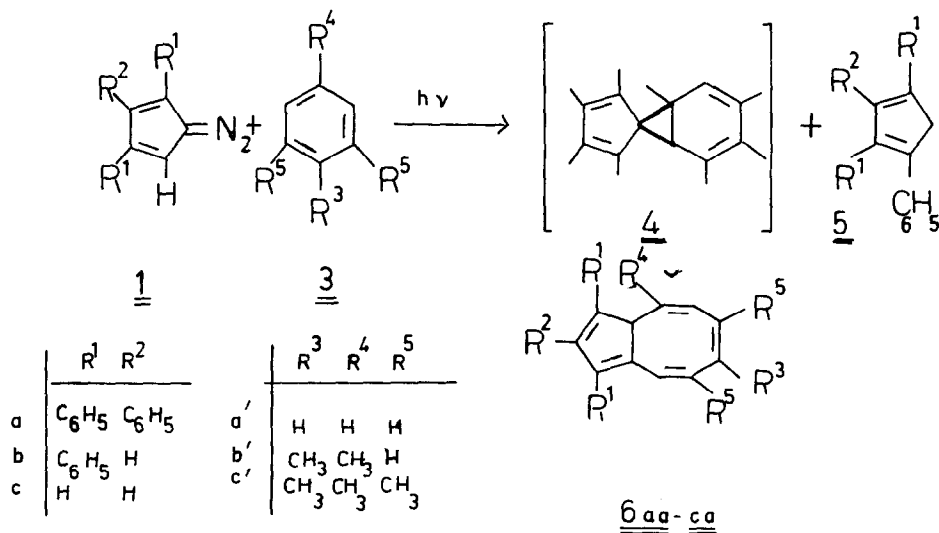
ZUGANG ZU EINEM 10<sup>7</sup>-CARBENIUMION ÜBER EINE EINSTUFIGE  
PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE VON BICYCLO-[6.3.0]-UNDECAPENTAENEN<sup>1)</sup>

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 wir<sup>2)</sup> 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)<sup>3,4)</sup>(vgl. Gl.1).

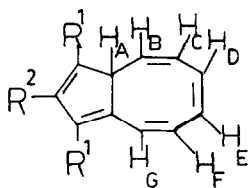


	Ausbeute (%)		Schmp. (°C)		Ausbeute (%)		Schmp. (°C)	
	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
aa'	3	63-72	177-178	155-160	ba'	- 30-40	-	ölig
ab'	-a)	32	-	163-165	bc'	-a)	70	- ölig
ac'	-a)	16-20	-	178-179	ca'	-	30	- ölig

a) Nicht trennbares Gemisch von Insertionsprodukten

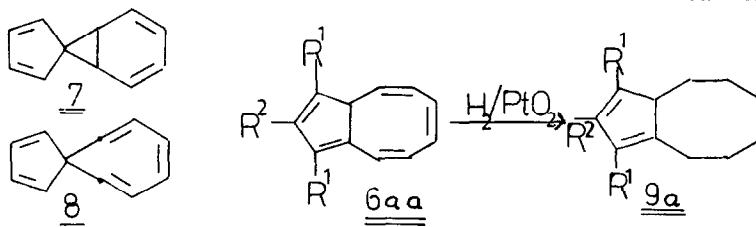
Die photochemische Umlagerung 4 → 6 ist unsres Wissens bis jetzt noch nicht beschrieben worden<sup>5)</sup>. Die Insertionsreaktion der aus 1ab und c intermediär entstehenden Cyclopentadienylydene mit Benzol lieferte als Nebenprodukt die Tetraphenyl-cyclopentadiene(5).

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( $\epsilon$ :28200) und 391 nm( $\epsilon$ :8500), die einem konjugierten Pentaen entsprechen<sup>6)</sup>. 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  $\tau$ - und  $J$ -Werte der methylsubstituierten Verbindungen 6ab' und 6ac' sowie eine Spin-entkopplung bei 100 MHz<sup>7)</sup> bestätigen



6aa

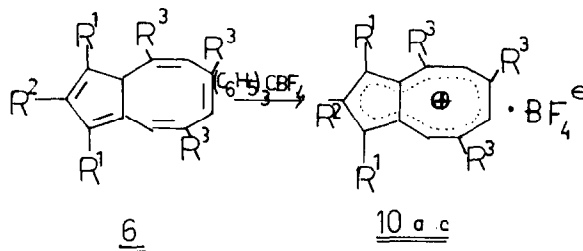
eindeutig diese Zuordnung. Die Norcaradien-Struktur(7) und die Spiro-tropyliden-Struktur(8) konnten durch Vergleich ausgeschlossen werden<sup>8)</sup>, und zwar durch Vergleich des Hydrierungsproduktes mit authentischen Substanzen.



Die Undecapentaene 6 ermöglichen nun einen einfachen Zugang zu einem Carbeniumion mit 10 $\pi$ -Elektronen. Durch Hydridentzug<sup>9)</sup> mit  $(C_6H_5)_3CBF_4$  in Acetonitril erhält man aus 6 die Bicyclo[6.3.0]undecapentaenylum-tetrafluoroborate 10a-c<sup>4)</sup>. 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 $\mu$  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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Schmp.
a	$C_6H_5$	$C_6H_5$	H	215°
b	$C_6H_5$	H	$CH_3$	180°
c <sup>10)</sup>	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.