

11,13-DI-*t*-BUTYL-3,8-METHANO-FIDECEN ¹⁾

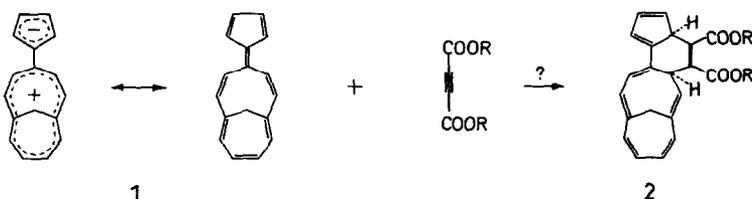
von H. Prinzbach, L. Knothe und A. Dieffenbacher

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Brg. und

Forschungslaboratorium der Varian AG, Zürich

(Received in Germany 31 March 1969; received in UK for publication 29 April 1969)

Der cyclische gekreuzt-konjugierte 16π -Kohlenwasserstoff 1 ("Methano-Fidecen"*) ist für uns als potentiell dipolares $6\pi-10\pi$ -System und vor allem als Partner in evtl. $[16+2]$ Cycloadditionsreaktionen ²⁾ ($1 \rightarrow 2$) von theoretischem wie praktischem Interesse.



In den bisher beschriebenen Derivaten 3 ³⁾ und 4 ¹⁾ garantiert die Substitution zwar eine für die Isolierung und Charakterisierung ausreichende Stabilität, verhindert aber gleichzeitig Additionen im Sinne von $1 \rightarrow 2$.



Ausgehend von Di-*t*-butyl-cyclopentadien-Lithium ⁴⁾ und Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylum-fluoroborat (5) ⁵⁾ haben wir (Aether/Thf, -25°C) das Gemisch mehrerer Dihydroverbindungen und daraus nach Oxidation mit Chloranil (9 Stdn., CCl_4 , 80°C) und nach chromatographischer Trennung (desakt. Al_2O_3 , CCl_4) in 5-7% Ausbeute das 11,13-Di-*t*-butyl-3,8-methano-fidecen(6) in Form rotbrauner Nadeln (Fp. $127-132^{\circ}\text{C}$, *n*-Hexan; -30°C) gewonnen. Elementaranalyse, Massenspektrum, UV-, IR- und vor allem die NMR-Daten

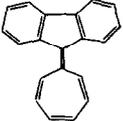
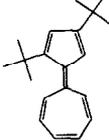
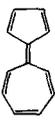
*) Für das Cyclopentadienyliiden-cycloundecapentaen ("Penta-hendeca-fulvalen") verwenden wir den Trivialnamen "Fidecen" wegen der formalen Ähnlichkeit seiner ctctc-Struktur mit einem Musikinstrument (fides (lat.): das Saitenspiel).

(Tab.) sichern die Struktur 6. Wegen der unsymmetrischen Fixierung der t-Butylreste liefern die Protonen $H^1 H^2 H^9 H^{10}$ zwei magnetisch leicht verschiedene AB-Quartette, H^4 und H^7 bzw. H^5 und H^6 sind jedoch wie auch H^{12} und H^{14} jeweils annähernd äquivalent. Die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten entsprechender Protonen stimmen mit den Werten von 3 und 4 - ausgenommen $H^1 H^2 H^9 H^{10}$ in 4 (Anisotropie der Phenylgruppen) - gut überein. Die daran für 3 und 4 gekoppelten Aussagen hinsichtlich der C-C-Bindungsordnungen und des Ausschlusses der valenzisomeren Norcaradienstruktur sind somit auch für 6 gültig. Die Blauverschiebung des längstwelligsten UV-Maximums von 6 gegenüber dem von 3 findet sich auch in den analogen Sesquifulvalenen ^{*}). Wie bei den letzteren scheint uns auch hier 6 nicht das geeignete Modell für die Elektronenübergänge im Grundsystem 1 zu sein ^{**}).

Das thermisch recht stabile Fidecen 6 löst sich in CF_3CO_2H oder $HClO_4/Aethanol$ unter Salzbildung. Gemäss NMR-Spektrum erfolgt die Protonierung in 6 wie erwartet ¹⁾ praktisch ausschliesslich in Position 14 unter Ausbildung des Fidecenium-Salzes 7. Für eine effektive Ladungdelokalisierung über den Fünfring spricht sowohl die chemische Verschiebung der Perimeterprotonen als auch das sehr langwellige Absorptionsmaximum im Elektronenspektrum. Die Rotverschiebung beim Uebergang von 6 zu 7 entspricht - zufälligerweise - mit 171 nm genau derjenigen von 4 und seiner konjugaten Säure. Durch Zusatz von Triäthylamin löst sich 6 aus 7 zurückgewinnen.

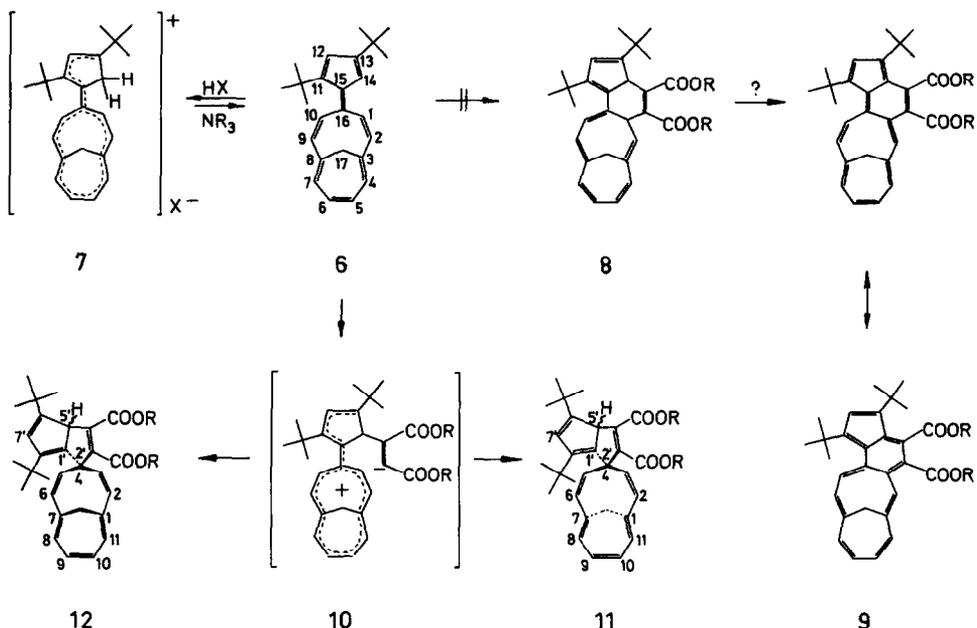
In siedendem Benzol setzt sich 6 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu zwei 1:1-Addukten um, deren UV- und NMR-Spektren nur sehr wenig verschieden und deren Massenspektren praktisch gleich sind. Die spektroskopischen Daten wie auch die Unempfindlichkeit gegen Oxidationsmittel schliessen 8, das Produkt der [16+2] Addition, oder dessen Tautomere aus. Wir halten die beiden Spirostrukturen 11 und 12 für gesichert. Nach elektrophilem Angriff wiederum in Position 14 (zu 10) ist die nucleophile Addition in Stellung 16 gegenüber Pos. 1 und 10 begünstigt ⁹⁾; welchem Addukt jedoch welche Struktur zukommt, können wir noch nicht entscheiden. Man kann nur vermuten, dass das in geringerer Menge entstehende Addukt die Verbindung mit der grösseren sterischen Hinderung (12) ist.

*)

			
$\lambda_{max} [nm] (\epsilon)$	373 (24 000) ⁶⁾	372 ⁷⁾	395 (17 000) ⁸⁾
	(Cyclohexan)	(Äthanol)	(Tetrahydrofuran)

***) Bislang konnten wir bei der Umsetzung von Cyclopentadienyl-lithium mit 5 nur ein unsymmetrisches Isomeres isolieren (λ_{max} in Cyclohexan 440 nm ($\epsilon = 17200$)), dem wir auf Grund der 220 MHz-NMR-Analyse die Struktur eines 1.6-Methano-Fidecens zuweisen.

Verbind.	UV λ_{\max} [nm](ϵ) (S = Schulter)	IR $\nu_{\text{C-F}}$ [cm $^{-1}$]	NMR (τ) (Anz.d.Protonen, Multiplizität, Kopplungskonst.)	Massenspektrum m/e (rel.Int.)	
6	393 (9900)	1610	2.8 (2, M)	H ⁵ , H ⁶	330 (100 %)
	335 (S, 22100)	1565	3.0-3.9 (6, M)	H ^{1,2,4,7,9,10}	315 (84 %)
	327 (23200)	1525	3.65 (2, S)	H ¹² , H ¹⁴	
	249 (S, 22000)		6.8 (1, D, 11.5 Hz)	H ^{17a}	
	243 (25000)		8.6 (9, bS)		
	238 (S, 24200)		8.8 (9, bS)		
	(a)		10.2 (1, D, 11.5 Hz)	H ^{17b} (c)	
7	564 (11600)		1.4 (4, AB, 11 Hz) ($\delta = 28$ Hz)	H ^{1,2,9,10}	
	391 (9800)		1.7 (4, bS)	H ^{4,5,6,7}	
	316 (41000)		3.25 (1, S)	H ¹²	
	274 (23700)		6.1 (2, S)	H ¹⁴	
	(b)		10.1 (1, D, 10 Hz)	H ^{17a}	
			10.6 (1, D, 10 Hz)	H ^{17b} (d)	
11	313 (S, 4000)		3.0 (2, M)	H ⁹ , H ¹⁰	472 (100 %)
	277 (41600)		3.5 - 3.7 (4, M)	H ^{2,6,8,11}	415 (16 %)
	236 (27800)		3.65 (1, D, 1.5 Hz)	H ^{7'}	413 (13 %)
			4.45 (1, D, 11.5 Hz)	H ³ , H ⁵	317 (10 %)
			4.75 (1, D, 11.5 Hz)		
			5.4 (1, D, 1.5 Hz)	H ^{5'}	235 (29 %)
			6.29 (3, S)		
			6.31 (3, S)		
			6.7 (1, D, 11.5 Hz)	H ^{12a}	
			8.7 (9, bS)		
		8.8 (9, bS)			
	(a)		10.1 (1, D, 11.5 Hz)	H ^{12b} (c)	
12	315 (S, 4300)		3.1 (2, M)	H ⁹ , H ¹⁰	472 (100 %)
	276 (40400)		3.4 - 3.8 (4, M)	H ^{2,6,8,11}	415 (19 %)
	237 (30000)		3.85 (1, D, 1.5 Hz)	H ^{7'}	413 (15 %)
			4.45 (1, D, 11 Hz)	H ³ , H ⁵	317 (13 %)
			4.6 (1, D, 11 Hz)		
	(a)		5.4 (1, D, 1.5 Hz)	H ^{5'}	235 (33 %)
(a) : in Cyclohexan			6.25 (6, S)		
(b) : 4 Gewichtsteile HClO ₄ (70 %) 6 Teile Aethanol			6.75 (1, D, 11 Hz)	H ^{12a}	
(c) : in Tetrachlorkohlenstoff			8.8 (9, bS)		
(d) : in Trifluoressigsäure			9.0 (9, bS)		
			10.25 (1, D, 11 Hz)	H ^{12b} (c)	



Herrn Doz. Dr. H. Achenbach danken wir für die Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) 17. Mitteilung "Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme". - 16. Mitteilung: H. Prinzbach und L. Knothe, *Angew. Chem.* **80**, 698 (1968).
- 2) R.B. Woodward "The Conservation of Orbital Symmetry" in "Aromaticity" Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21, London 1967.
- 3) H. Prinzbach und L. Knothe, *Angew. Chem.* **79**, 620 (1967).
- 4) R. Riemenschneider, *Z. Naturf.* **18b**, 641, 645 (1963); E.W. Garbisch, Jr. und R.F. Sprecher, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3433, 3434 (1966).
- 5) W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, *Angew. Chem.* **77**, 348 (1965).
- 6) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 34 (1966).
- 7) H. Prinzbach und H. Knöfel, in Vorbereitung.
- 8) H. Prinzbach, W. Rosswog und U. Fischer, unveröffentlicht.
- 9) M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher und C.C. Thompson, jr., *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1349 (1966); W. Grimme, Privatmitteilung.