

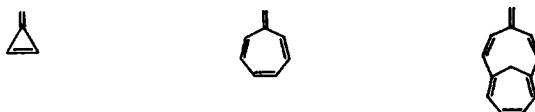
HENDECA-FULVENE 1)

L. Knothe, D. Forster, H. Achenbach, H. Friebolin und H. Prinzbach

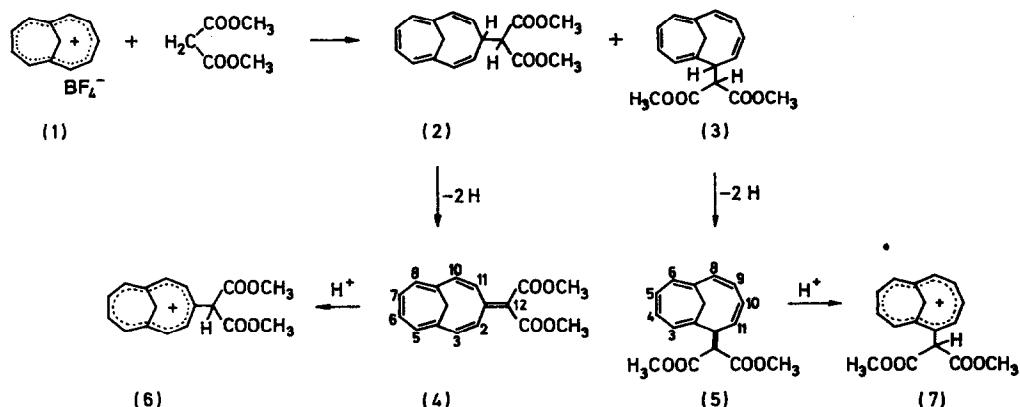
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Received in Germany 26 May 1970; received in UK for publication 25 June 1970)

Mehrfach haben wir über die Darstellung von Derivaten des Fidecens – des nächsthöheren Glieds der Reihe Calicen – Sesquifulvalen – berichtet 2). Gleichzeitig haben wir die Synthese der vor allem als Modellverbindungen interessierenden Hendecafulvene – die die Reihe Triafulven – Heptafulven fortsetzen – in Angriff genommen. Aufgrund der Erfahrungen mit den niedrigeren Vinylogen 3,4)



sowie mit den mit dem Heptafulven iso-  $\pi$ -elektronischen Dithiaverbindungen 5) durfte eine für präparative Zwecke ausreichende Stabilität nur für Derivate mit stark elektronenanziehenden Substituenten in Position 12 erwartet werden. Erste Versuche zur Herstellung der Dicyanverbindungen 6,7) brachten sehr schwer lösliche, noch nicht in allen Details gesicherte Produkte. Wir beschreiben hier die Synthese des 12,12-Di-methoxycarbonyl-4.9-methano-hendecafulvens (4) und des 12,12-Di-methoxycarbonyl-2.7-methano-hendecafulvens (5).



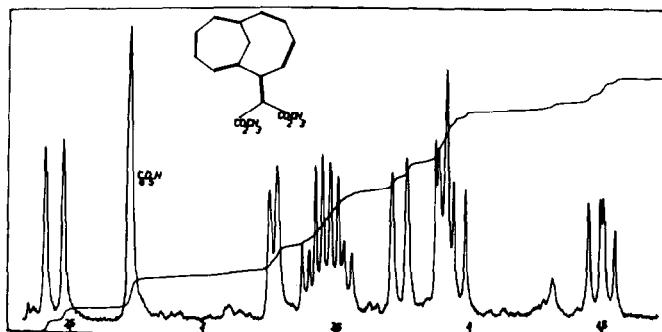
Verb.	NMR [T] (Anz.d.Protonen		UV $\lambda_{\text{max}}$	IR	Massenspektrum
Fp.	Multiplizität, Kopplungskonst.)		nm ( $\epsilon$ )	[cm $^{-1}$ ]	m/e (rel. Int.)
4	3.9 (2,D,11.5 Hz)	H(2),H(11)	380 ( 6800)	1730	284 (100 %)
96°	3.4 (2,D,11.5 Hz)	H(3),H(10)	310 (21000)	1710	253 ( 34 %)
	3.4 (2,M)	H(5),H( 8)	236 (25000)	1600	252 ( 38 %)
	2.98(2,M)	H(6),H( 7)		(b) 1570	181 ( 13 %)
	6.25(6,S)	Ester	390 ( 7000)	1530	165 ( 70 %)
	7.2 (1,D,11.5 Hz)	H(13b)	313 (22000)		153 ( 23 %)
	9.9 (1,D,11.5 Hz)	H(13a)	237 (27000)		152 ( 20 %)
			(a)	(e)	75 ( 32 %)
6			426 ( 3600)		
			380 ( 2700)		
			311 (54000)		
			274 (28000)		
				(c)	
5	2.90-4.30	{ H(3)-H( 6)	408 (11000)	1720	284 ( 36 %)
85.5°		{ H(8)-H(11)	294 (14200)	1710	253 ( 14 %)
	6.6 (1,D,12 Hz)	H(13b)	240 (24000)	1530	220 ( 29 %)
	8.6 (1,D,12 Hz)	H(13a)		(b)	194 ( 20 %)
	6.4 (6,S)	Ester	418 (10700)		165 (100 %)
			294 (13300)		153 ( 14 %)
			240 (22600)		152 ( 19 %)
				(e)	28 ( 70 %)
7	0.4 -1.4 (8,M)	{ H(3)-H( 6),	430 ( 4100)		
		{ H(8)-H(11)	385 ( 2500)		
			327 (S,11800)		
	5.9 (3,S)		308 (44200)		
	6.2 (3,S)	{ Ester	282 (25600)		
	10.3 (1,D,11 Hz)	H(13a)		(c)	
	11.7 (1,D,11 Hz)	H(13b)	(a)		
	(a) Tetrachlorkohlenstoff			(d) $\text{CF}_3\text{COOD}$	
	(b) Cyclohexan			(e) Äthanol	
	(c) 60 Gew.Tie 70%ige $\text{HClO}_4$				
	40 Teile Äthanol				

Bei der Umsetzung von Bicyclo [5.4.1] dodecapentaenylumfluoroborat (1)<sup>8)</sup> mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Triäthylamin entstand ein Gemisch isomerer Dihydroverbindungen. Die nach Oxidation mit Chloranil erhaltenen Hendeca-fulvene ließen sich durch mehrmalige Chromatographie an Aluminiumoxid reinigen.

Wir isolierten zwei isomere Verbindungen im ungefährten Verhältnis 15:85, orangefarbene Kristalle, Fp. 96° C (aus Äther/Hexan) und rote Kristalle, Fp. 85.5° C (aus Äther/Hexan) (zusammen 47 % d.Th.). Die Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}O_4$  ist jeweils durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert.

Aufgrund von Summenformel und Synthese sind 5 isomere Hendecafulvene möglich (vgl. loc.cit.<sup>2c</sup>). Die spektralen Daten, vor allem die bei 220 MHz aufgenommenen NMR-Spektren, erlauben es, den beiden isolierten Hendecafulvenen die Strukturen (4) und (5) zuzuordnen. Im NMR-Spektrum (s.Tab.) der Verbindung mit dem Fixpunkt 96° treten alle Signale mit Ausnahme der nichtäquivalenten Brückenprotonen in doppelter Intensität auf, das Molekül muß folglich eine Symmetrieebene aufweisen, was nur für (4) zutrifft. Die chemische Verschiebung der Signale der Brückenprotonen macht beim Vergleich mit den Werten ähnlicher Verbindungen die Annahme eines, wenn auch nicht sehr großen, Beitrags einer dipolaren Grenzstruktur wahrscheinlich.

Das NMR-Spektrum des Hauptprodukts (Fp. 85.5°) ist als ein Spektrum pseudoerster Ordnung interpretierbar. Aus der Art der Signalaufspaltung und aus den Kopplungskonstanten lassen sich zwei Gruppen von je 4 Protonen unterscheiden, die nur untereinander koppeln<sup>9)</sup>; damit dürfte die Struktur von (5) gesichert sein. Die Werte der Kopplungskonstanten sind im Einklang mit der Annahme weitgehend lokalisierter Bindungen<sup>10)</sup>. Eine vollständige Zuordnung aller Signale gelingt jedoch nur mit der plausiblen Annahme, daß das bei tiefstem Feld liegende NMR-Signal jeder Gruppe jeweils dem der exo-Doppelbindung benachbarten Proton zugehört.



NMR-Spektrum von (5)  
in  $C_6D_6$  bei 220 MHz  
(Ausschnitt)  
Messtemperatur 20° C

H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)	
$\tau = 3.25$	3.49	3.39	3.86	3.70	4.44	3.89	2.45	$(C_6D_6)$
$J = 6$	10.5	5.5		12	9.5	14.5		(Hz)

Die Massenspektren der beiden Hendecafulvene zeigen beträchtliche Unterschiede in den relativen Intensitäten der einzelnen Signale. Erwartungsgemäß ist bei der symmetrischen Verbindung (4) das Molekülion stabiler, während beim

MS-Zerfall der unsymmetrischen Verbindung (5) das Fragment bei m/e 165 leichter entsteht. Für dieses Ion läßt sich die Struktur des Fluorenylkations diskutieren das gebildet wird durch Umlagerungen am Bicyclus unter sukzessiver Eliminierung der Methylestergruppen.

Die Verbindungen (4) und (5) zeigen eine ausgeprägte positive Solvatochromie (s.Tab.). Beide lassen sich, im Gegensatz zu den Dicyanderivaten des Triafulvens und des Heptafulvens <sup>3)</sup>, von starken Säuren in ihre konjugaten Säuren (6) und (7) überführen. UV- und NMR-Spektren dieser protonierten Verbindungen zeigen die erwartete große Ähnlichkeit mit denen des unsubstituierten Bicyclo [5.4.1] dodecapentaenylumfluoroborats <sup>8)</sup> (s.Tab.).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemie unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Cyclische, gekreuzt konjugierte Bindungssysteme, 21. Mitteilung. 20. Mitteilung s. H. Prinzbach und E. Woischnik, Angew. Chem. 81, 901 (1969).
- 2a) H. Prinzbach, L. Knothe und A. Dieffenbacher, Tetrahedron Letters 1969, 2093 und darin ref. Lit.
- 2b) H. Prinzbach und L. Knothe, Angew. Chem. 80, 698 (1968).
- 2c) H. Prinzbach und L. Knothe, Angew. Chem. 79, 620 (1967).
- 3) E.D. Bergmann, Chem. Reviews 68, 41 (1968).
- 4) M. Oda und Y. Kitahara, Chem. Commun. 1969, 352; M. Oda und Y. Kitahara, Chem. and Ind. (London) 1969, 920.
- 5) E. Futterer, Diplomarbeit Freiburg 1962; H. Berger, Diplomarbeit Freiburg 1963; H. Prinzbach und E. Futterer, Adv. Heterocyclic Chem. 7, 39 (1966).
- 6) B. Schnellbacher, Zulassungsarbeit Freiburg 1967.
- 7) Die Dicyan-methano-hendecafulvene sind auch durch direkte Kondensation von Malodinitril mit den entsprechenden überbrückten [11] Annulenonen zugänglich; J. Reisdorff und E. Vogel, Privatmitteilung.
- 8) W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); P.H. Nelson und K.G. Untch, Tetrahedron Letters 1969, 4475.
- 9) H. Günther, Z. Naturforschung 20b, 948 (1965).
- 10) D.J. Bertelli, J.T. Gerig und J.M. Herbelin, J.Amer.chem.Soc. 90, 107 (1968); H. Günther und H.-H. Hinrichs, Tetrahedron Letters 1966, 787; M.A. Cooper und S.L. Mannat, J.Amer.chem.Soc. 91, 6325 (1969).