

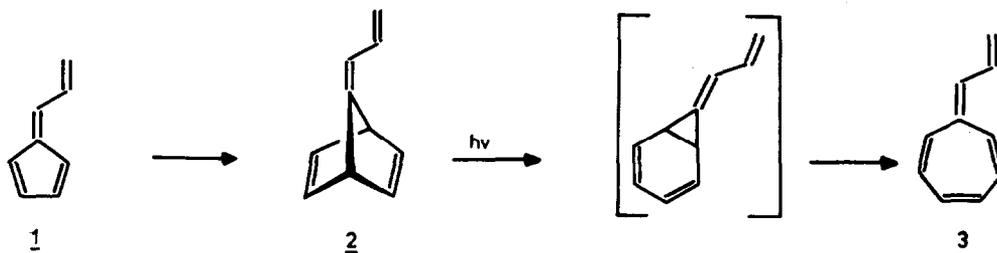
SESQUIFULVALENE AUS PENTAFULVALENE¹⁾

H. Prinzbach* und H. Sauter

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 28 June 1974; received in UK for publication 12 July 1974)

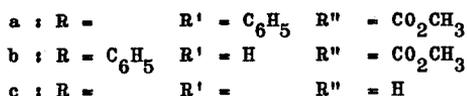
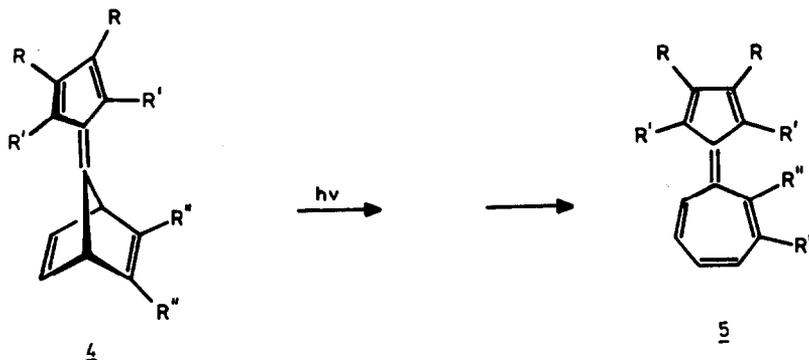
Die Reaktionsfolge 1 → 2 → 3 hat sich zur Synthese von spezifisch substituierten Heptafulvenen bewährt²⁾. Wir haben nun die Möglichkeit überprüft, auf analogem Weg



aus Fulvalenen über deren [4+2]-Addukte Sesquifulvalene mit bestimmten Substitutionsmustern zu gewinnen³⁾.

Der Tetraphenyldiester 4a ist in präparativen Mengen aus 1,2,3,4-Tetraphenylfulvalen³⁾ und Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) zugänglich (8.7 g Tetraphenylfulvalen + 4.3 g ADM in 100 ml Benzol; 4 h Rückfluß; 78 % gelbe Kristalle, Schmp. 221-222°C (Zers.); λ_{\max} (Äthanol) 377 nm (sh; $\epsilon=1250$); 309 (19500); ¹H-NMR (CCl₄/C₆D₆ (1:1)) : 2.76 τ (10H, m); 3.09 (10H, m); 3.30 (2H, m); 6.27 (2H, m); 6.32 (6H, s)). Wegen der sehr hohen Dimerisierungstendenz des 2,3-Diphenylfulvalens wie auch des 1,2,3,4-Dibenzofulvalens ($k_{30^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-3}$ l/mol . sec)⁴⁾ sind die zugehörigen ADM-Addukte 4b bzw. 6 nur über Umwege gut darstellbar; 4b durch Dehydratisierung der isomeren 3'-Hydroxy-3', 4'-diphenyl-cyclopentenyliden-norbornadiendiester⁵⁾ und 6 über die Retro-Diels-Alder-Spaltung des dimeren Dibenzofulvalens (12 g in 10 ml Perchlorbutadien, 8 g ADM, 160 - 180°C, 30 min, 40 - 50 %, fast farblose Prismen, Schmp. 153°C; λ_{\max} (Äthanol) 313 nm ($\epsilon=16500$); ¹H-NMR (CDCl₃/C₆D₆ (1:1)) : 2.1 - 3.5 τ (4H, m); 2.7 - 2.9 (4H, m); 2.99 (2H, m); 4.27 (2H, m); 6.33 (6H, s)).

Unter den Bedingungen der an Derivaten studierten Umlagerung 2 \rightarrow 3 (direkte Belichtung in CH_3CN sowie aceton- bzw. fluorenonsensibilisiert; jeweils Hg-Hochdruckbrenner



Hanau-Q-81; Pyrexfilter; 20°C) erweisen sich die Phenyl-Derivate 4a, 4b als relativ beständig. Bei sehr ausgedehnten Photolysezeiten erfolgt langsam Polymerisation. Im Falle von 4a ist weder 5a noch das Isomere mit den Esterresten in 2,7-Stellung nachweisbar, im Falle von 4b lassen sich ca. 2 % 5b isolieren. Bei Belichtung in Aceton (Pyrexfilter) ist die Ausbeute an 5b auf ca. 10 %⁶⁾ angestiegen. Rasch und ohne wesentliche Polymerbildung liefert hingegen 6 bei direkter und sensibilisierter Photolyse die Sesquifulvalene 7 (orange Nadeln, Schmp. 201°C ; λ_{max} (Äthanol) 330 nm ($\epsilon = 15200$); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 220 MHz): 1.93 τ (1H, m); 2.13 (1H, m); 2.55 (2H, m); 2.90 (4H, m); 3.31 (1H, d; $J = 10.5$ Hz); 3.45 (1H, d, $J = 11.5$); 3.64 (1H, dd, $J = 11.5; 5.5$); 3.90 (1H, dd; $J = 10.5; 5.5$); 6.31 (3H, s); 6.80 (3H, s)) und 8 (zitronengelbe Nadeln, Schmp. 159°C ; λ_{max} (Äthanol) 365 nm ($\epsilon = 22000$); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1)) : 2.0 4 τ (1H, m); 2.3-2.6 (3H, m); 2.38 (1H, s); 2.63 (1H, d; $J = 6.5$ Hz); 2.7 - 3.0 (4H, m); 3.33 (1H, d, $J = 11.3$); 3.97 (1H, dd); 6.40 (3H, s); 6.47 (3H, s). Bei durchweg sehr guten Gesamtausbeuten ist das Produktverhältnis so entscheidend von den Reaktionsbedingungen abhängig (s. Tab.), daß 7 und 8 gezielt erhalten werden können. Die Isomeren sind weder durch Photolyse noch durch Thermolyse ineinander umwandelbar. Die in der Tab. aufgeführten Produktverhältnisse lassen vermuten, daß 7 bevorzugt über einen angeregten Triplett-, 8 hauptsächlich über einen Singulettzustand gebildet wird.

Präparativ erhält man 7 durch Belichten von 6 (0.70 g in 350 ml Aceton; Hanau-Q-81-Lampe, Pyrexfilter) bis zum vollständigen Umsatz (ca. 21 h, DC-Kontrolle) und anschließende Kristallisation aus Methanol (Ausb. 73 %). Die Photolyse in Äther liefert unter ansonsten gleichen Bedingungen nach Abtrennung von 7 mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel; Benzol/Äthylacetat 10 : 1) 61 % 8.

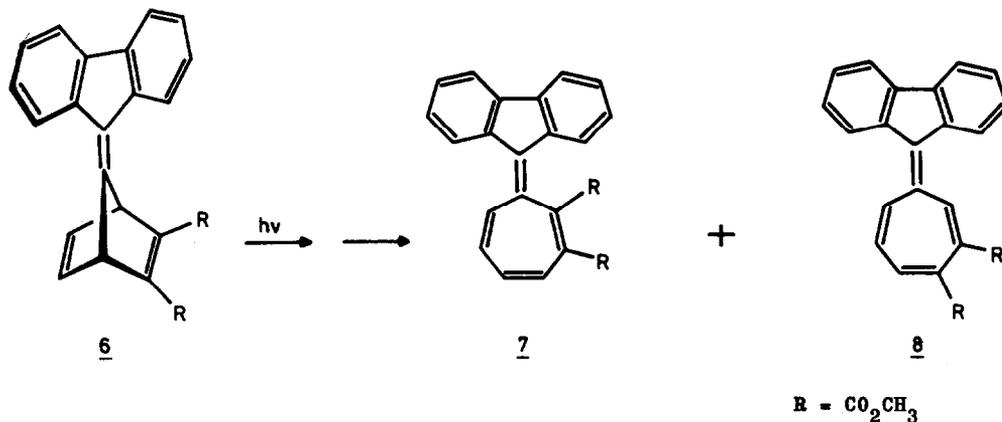


Tabelle. Photolyse von 6 [a]

Lösungsmittel, (Sens.)	Umsatz (%)	Ausbeute [b]	<u>7</u> : <u>8</u>
Äther	90	91	15 : 85
Acetonitril	74	87	20 : 80
Methylenchlorid	71	86	31 : 69
1,2-Dibromäthan	75	91	51 : 49
Äther, (34 mM Fluorenon)	86	85	90 : 10
Aceton	95	88	90 : 10

[a] Alle Bestrahlungen wurden bei 20°C in 3.4 mM Lösung durchgeführt. Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q 81, Pyrexfilter. Umsatz, Ausbeuten und Isomenenverhältnis wurden ¹H-NMR-spektrometrisch ermittelt. [b] In Prozent des Umsatzes.

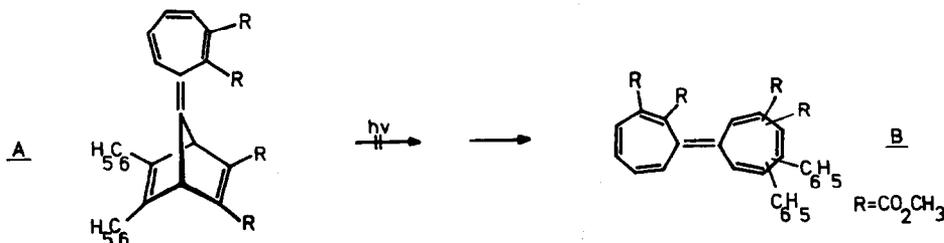
Die in den Diestern 4a, b und 6 angezeigte Beschränkung der Photoumwandlung von Cyclopentadienyliden-norbornadienen zu Sesquifulvalenen wird auch dadurch unterstrichen, daß sich das Grundgerüst 4c ⁷⁾ weder bei direkter noch sensibilisierter Lichtanregung bevorzugt in das Sesquifulvalen 5c umlagert ⁸⁾.

Die Strukturen der neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, durch ¹H-, ¹³C-NMR- sowie IR-, UV- und MS-Spektraldaten gesichert ⁹⁾.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literaturverzeichnis:

- 1) 56. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 55. Mitteil.: H. Prinzbach u. H.-G. Schmidt, Chem. Ber. 107, 1988 (1974).
- 2) H. Prinzbach, H.J. Herr u. W. Regel, Angew. Chem. 84, 113 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 131 (1972).
- 3) H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 23, 281 (1971).
- 4) Die Dimerisierungsgeschwindigkeit liegt zwischen der des Cyclopentadiens [J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964)] und des Cyclopentadienons [E.W. Garbisch Jr. u. R.F. Sprecher, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6785 (1969)].
- 5) H. Prinzbach u. H. Sauter, Angew. Chem. 84, 115 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 133 (1972).
- 6) 5b wird aus einem maskierten Derivat von 4b in ca. 60 % Ausbeute gewonnen ⁵⁾.
- 7) Aus Quadricyclanon über das Cyclopentadienyliden-quadricyclan (Schmp. 126°C (Zers.)) in Form hellgelber Kristalle (Schmp. 68°C (Zers.); λ_{\max} (i-Oktan) 340 nm (sh, $\epsilon=840$); 289 (10 500); 279 (14 150); 271 (10 700); 262 (6 200)) gewonnen [H. Babsch, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1973].
- 8) Bislang erfolglos blieben auch Photoexperimente (direkt, sensibilisiert) mit dem Ziel, Cycloheptatrienyliden-norbornadiene in die entsprechenden Heptafulvalene



(z.B. A → B) umzuwandeln [V. Blumenstock, Dissertation Univ. Freiburg]

- 9) Die Alternativstrukturen zu 8 mit den Substituenten in den nicht vicinalen Positionen 1,3 bzw. 1,5 sind durch die Spektraldaten nicht ausgeschlossen, indes aus mechanistischen Gründen sehr unwahrscheinlich.