

ZUR PHOTOCHEMIE DER TRIAFULVENE II

KONSTITUTIONSERMITTLUNG DES PHOTODIMEREN AUS 4,4-DIACETYL-1,2-DIPHENYL-TRIAFULVEN

Theophil Eicher und Richard Graf

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

und

Gunadi Adiwidjaja

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Received in Germany 22 September 1975, received in UK for publication 16 October 1975)

Wir konnten unlangst zeigen <sup>1)</sup>, daß bei der photochemischen Dimerisation einer Reihe von 4-aryl- und 4-cyano-substituierten Triafulvenen (2+2)-Cycloaddition zweier C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup>-Triafulvenbindungen und nachfolgend Photocyclisierung über C<sup>4</sup> oder Carbonylfunktionen an C<sup>4</sup> des Triafulvensystems eintritt. In diesem Zusammenhang interessierte das photochemische Verhalten des 4,4-Diacetyl-1,2-diphenyl-triafulvens (1), über das nachstehend berichtet wird <sup>2)</sup>

Die Bestrahlung von 1 (ca. 5 · 10<sup>-3</sup> molare Lösung in abs. Methanol, 20 h / 20°C / N<sub>2</sub>-Atmosphäre, HKP-125 W - Hg-Hochdruckbrenner (Fa. Philips), Duranfilter) liefert in 70 % Ausb. als einziges definiertes Produkt ein wohlkristallisiertes, farbloses Dimeres vom Schmp. 260-261°C, das folgende Spektraldaten aufweist:

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1715, 1700, 1670 (C=O), 1245 (C=C-O) -- UV (CH<sub>3</sub>CN, nm (log ε)) 288  
(4.46) -- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int</sub>, τ) 2.36-2.87 (m, 10 H, Ph-H), 3.01, 3.03 (s, 5 H, Ph-H),  
7.31, 7.47, 8.10 (s, 3 H, CO-CH<sub>3</sub>), 8.62 (s, 3 H, =C-CH<sub>3</sub>) -- MS (70 eV) m/e = 576 (100 %, M<sup>+</sup>),  
533 (85 %, M<sup>+</sup> - COCH<sub>3</sub>), 490 (85 %, M<sup>+</sup> - 2 COCH<sub>3</sub>), 447 (80 %, M<sup>+</sup> - 3 COCH<sub>3</sub>), 404 (78 %, M<sup>+</sup> - 4 COCH<sub>3</sub>),  
77 (19 %).

Diese spektralen Kriterien sind mit - in Analogie zu anderen Triafulven-Dimeren <sup>1)</sup> denkbaren - Strukturmöglichkeiten 3 oder 4 nicht zu vereinbaren. Für das p-Chinodimethan 3 ist einmal eine

langwellige Bande im Elektronenanregungsspektrum bei  $\sim 400 \text{ nm}$  <sup>3)</sup>, zum andern Äquivalenz der Carbonylschwingungen im IR zu fordern, das System 4 sollte bei der massenspektrometrischen Fragmentierung durch das Tetraphenyl-p-phenylen-radikalkation (5,  $m/e = 380$ ) charakterisiert sein und im IR lediglich eine Carbonylbande im Bereich von  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  besitzen <sup>4)</sup>

Die Struktur des Photodimeren wurde nun durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 12\,440(2)$ ,  $b = 13\,875(1)$ ,  $c = 20\,243(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 119.23(2)^\circ$ . Die Kristalldichte wurde zu  $1.26 \text{ g/cm}^3$  berechnet (gefunden  $1.24 \text{ g/cm}^3$  (Schwebemethode)). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.

Die Intensitätsmessung erfolgte an einem Einkristalldiffraktometer AED (Fa. Siemens) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Die Anzahl der symmetrieunabhängigen, absorptionskorrigierten Reflexe betrug 3000. Die Phasen der Reflexe wurden mit Hilfe von Direktmethoden (MULTAN-Programm <sup>5)</sup>) ermittelt.

Die Strukturverfeinerung unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate <sup>6)</sup> konvergierte bei einem R-Wert von  $9.5\%$  <sup>7)</sup>. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Schwingungsellipsoide der räumlichen Atomanordnung (ohne Wasserstoffe, gezeichnet mit dem Rechenprogramm nach Johnson <sup>8)</sup>).

Daraus geht hervor, daß das Photodimere von 1 die Konstitution eines 9-Oxa-tricyclo(4.3.1.0<sup>3,10</sup>)-4.4.7-triacetyl-8-methyl-1.2.5.10-tetraphenyl-dekatriens-(2.5.7) (2) besitzt <sup>9)</sup>. Die ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel des (4.3.1.0<sup>3,10</sup>)-Tricyclus sind in Tab. 1/2 wiedergegeben, auf eine Angabe der Substituentenparameter wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

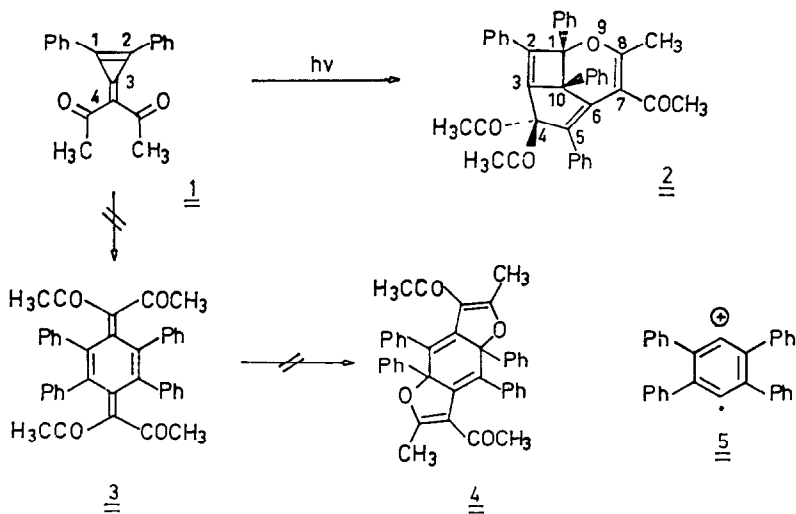


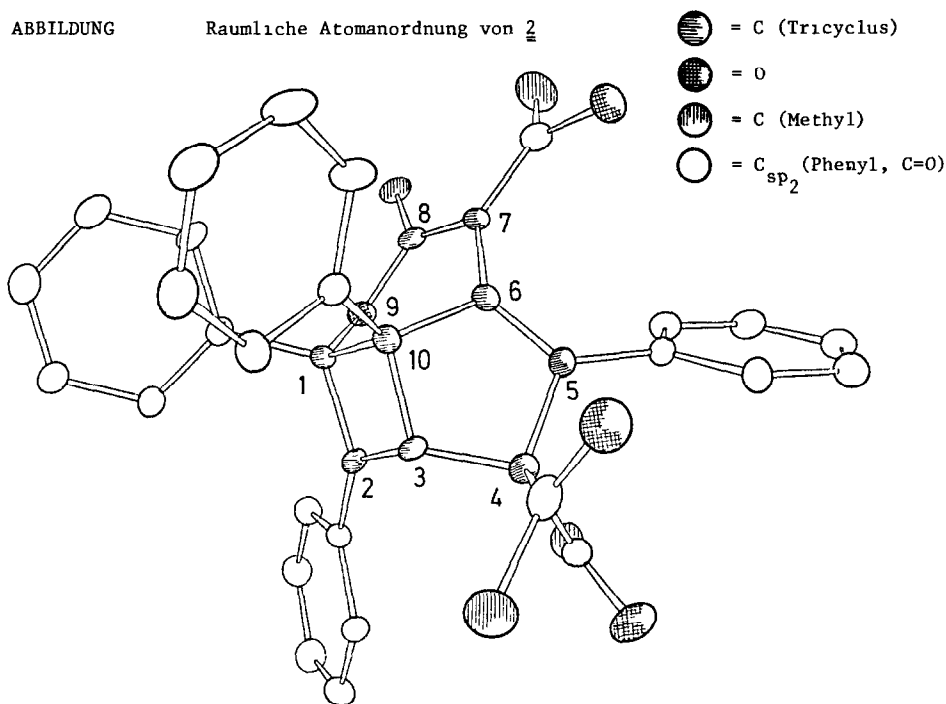
TABELLE 1 Bindungsabstände ( Å )

$C^1/C^2$	$1.542 \pm 0.006$	$C^5/C^6$	$1.358 \pm 0.006$	$O/C^1$	$1.464 \pm 0.006$
$C^2/C^3$	$1.366 \pm 0.006$	$C^6/C^7$	$1.463 \pm 0.006$	$C^1/C^{10}$	$1.550 \pm 0.006$
$C^3/C^4$	$1.509 \pm 0.007$	$C^7/C^8$	$1.369 \pm 0.007$	$C^3/C^{10}$	$1.490 \pm 0.006$
$C^4/C^5$	$1.561 \pm 0.006$	$C^8/O$	$1.381 \pm 0.006$	$C^6/C^{10}$	$1.526 \pm 0.006$

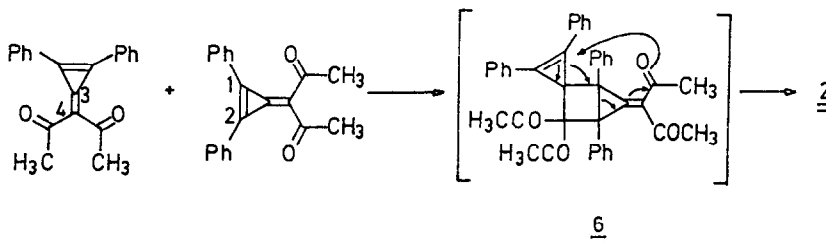
TABELLE 2 Bindungswinkel ( ° )

$C^1-O-C^8$	$120.8 \pm 0.3$	$C^2-C^3-C^{10}$	$94.9 \pm 0.3$	$C^7-C^8-O$	$122.4 \pm 0.4$
$O-C^1-Ph$	$106.9 \pm 0.3$	$C^4-C^3-C^{10}$	$110.2 \pm 0.3$	$C^3-C^{10}-C^6$	$98.0 \pm 0.4$
$O-C^1-C^{10}$	$111.5 \pm 0.3$	$C^3-C^4-C^5$	$96.9 \pm 0.3$	$C^1-C^{10}-C^3$	$87.1 \pm 0.3$
$C^2-C^1-C^{10}$	$85.9 \pm 0.3$	$C^4-C^5-C^6$	$111.3 \pm 0.4$	$Ph-C^{10}-C^3$	$121.4 \pm 0.4$
$Ph-C^1-C^2$	$120.7 \pm 0.3$	$C^5-C^6-C^{10}$	$110.2 \pm 0.4$	$Ph-C^{10}-C^6$	$117.3 \pm 0.4$
$Ph-C^1-C^{10}$	$119.1 \pm 0.3$	$C^7-C^6-C^{10}$	$115.9 \pm 0.4$	$Ph-C^{10}-C^1$	$117.1 \pm 0.4$
$C^1-C^2-C^3$	$92.1 \pm 0.3$	$C^6-C^7-C^8$	$111.5 \pm 0.4$		

ABBILDUNG

Raumliche Atomanordnung von 2

Die Bildung der ungewöhnlichen Struktur 2 wird mechanistisch plausibel, wenn man der Photodimerisation von 1 eine - für den angeregten Zustand erlaubte - (2+2)-Cycloaddition der C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup>-Bindung eines Triäfulvenmoleküls an die C<sup>3</sup>/C<sup>4</sup>-Bindung eines zweiten Triäfulvenmoleküls zugrunde legt ; das daraus resultierende Primärprodukt 6 kann durch Valenztautomerisierung zum Tricyclus 2 umgeformt werden



Wir prüfen derzeit, ob dieses neuartige Konzept der Triäfulvendimerisation auch für andere 4.4-diacylsubstituierte Triäfulvene Gültigkeit besitzt

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel

- 1) Th Eicher und R.Graf, Tetrahedron Lett. 1975, im Druck
- 2) Siehe dazu Th Eicher und J.L.Weber, Fortschr Chem Forsch. 57, 1 (1975).
- 3) W R Hertler und R E Benson, J Amer Chem.Soc. 84, 3474 (1962)
- 4) Siehe dazu Th Eicher und Th Born, Liebigs Ann.Chem 762, 127 (1972).
- 5) G Germain, P.Main und M M Woolfson, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971).
- 6) W.R Busing, K O Martin, H A.Levy, R D Ellison, W C Hamilton, J.A.Ibers, C.K.Johnson und W A Thiessen, OR XFLS 3 , a Fortran Crystallographic least squares program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1966
- 7) Die Veröffentlichung der weiteren Verfeinerungsergebnisse und Einzelheiten der Struktur befindet sich in Vorbereitung
- 8) C K Johnson, ORTEP ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1966
- 9) Der für das Photodimere von 1 in Lit (2) zur Diskussion gestellte Strukturvorschlag ist somit hinfällig