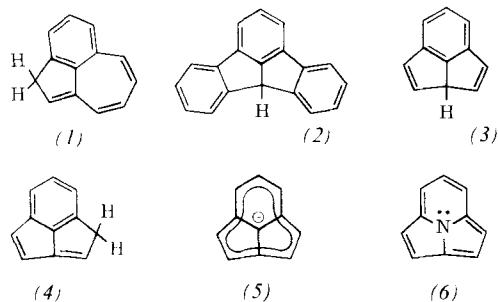


Synthese des 1H-Cyclopent[cd]indenens und seines Anions^[**]

Von Peter Eilbracht und Klaus Hafner^[*]

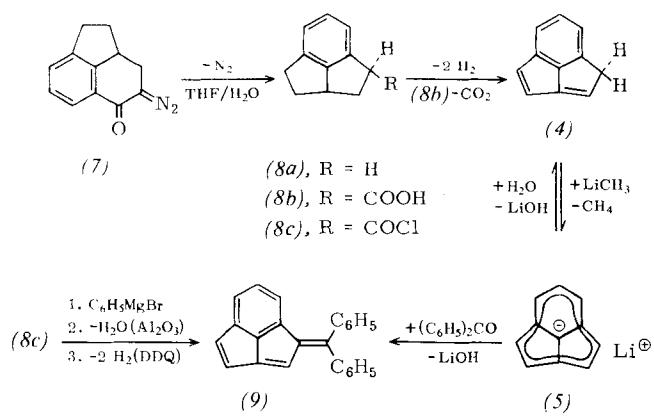
Herrn Professor Walter Franke zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das 2H-Benz[cd]azulen (1)^[1] sowie das hochacide Fluoraden (2)^[2] kommt dessen Grundkörper, dem 2aH-Cyclopent[cd]inden (3) und dessen 1H-Isomeren (4) sowie deren Anion (5), das dem Cycl[3.2.2]azin (6)^[3] isoelektronisch ist, besonderes Interesse zu^[2-6].



Nach quantenchemischen Berechnungen Zahradníks^[4] sollte sich das zwölf π -Elektronen enthaltende Anion (5) durch eine gegenüber dem entsprechenden Kation höhere elektronische Stabilität auszeichnen. Rapoport et al.^[2] und Streitwieser jr.^[6] postulierten für das 2aH-Cyclopent[cd]inden (3) eine den Phenolen vergleichbare Acidität. Das 1H-Tautomere (4) wurde bei diesen Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Zur experimentellen Prüfung dieser Voraussagen synthetisierten wir das Lithium-Salz von (5). Bereits Rapoport et al.^[7] stellten das gespannte 2,2a,3,4-Tetrahydro-cyclopent[cd]inden (8a) sowie mehrere seiner Derivate durch Pb-Salz-Destillation der 7-Carboxy-indan-1-essigsäure dar, doch gelang ihnen nicht die Einführung von Doppelbindungen in (8).



Durch Photolyse des 4-Diazo-5-oxo-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthens (7)^[8] in Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) mit einer Hg-Hochdrucklampe (Q 81, Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) bereiteten wir in 36-proz. Ausbeute

die 2,2a,3,4-Tetrahydro-cyclopent[cd]inden-1-carbonsäure (8b)^[9] [farblose Nadeln vom Fp = 114°C; UV-Spektrum (in n-Hexan): $\lambda_{\max} = 217$ (3.97), 269 (2.92), 276 (2.90) nm (log ε); NMR-Spektrum (in CCl₄): $\tau = -2.42$ (1 H/s), 2.30–2.80 (3 H/m), 5.50 (1 H/dd, J = 5 Hz u. J = 11 Hz, 6.30–8.50 (7 H/m)].

Die Säure (8b) lässt sich durch Gasphasendehydrierung mit Palladium-Kohle (10%) bei 480°C im Hochvakuum unter gleichzeitiger Decarboxylierung dehydrieren, wobei (4) bei –70°C gewonnen und durch anschließende Chromatographie an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe 3, neutral) bei –10°C in 40-proz. Ausbeute als hellgelbes, sehr autoxidationsempfindliches, um 0°C erstarrendes Öl isoliert wird. Das UV-Spektrum von (4) in n-Hexan [$\lambda_{\max} = 251$ (4.11), 254 (4.11), 273 (3.65), 309 (3.54), 316 (3.64), 330 (3.60) nm (log ε)] gleicht dem des 1-Isopropyliden-indens^[10]. Das NMR-Spektrum von (4) (in CCl₄) weist neben einem bei $\tau = 6.07$ zentrierten aufgespaltenen Dublett (J = 1.5 Hz) der beiden Methylenprotonen in 1-Stellung für die sechs weiteren Protonen zwei Multiplets zentriert bei $\tau = 3.38$ (2 H) und $\tau = 2.80$ (4 H) auf. Die ausschließliche Bildung von (4) bei der Dehydrierung von (8b) – das Tautomere (3) konnte dabei nicht beobachtet werden – weist auf einen geringeren Energieinhalt des fulvenoiden Kohlenwasserstoffs (4) gegenüber dem tautomeren 2aH-Cyclopent[cd]inden (3) hin. Versuche zur direkten Darstellung der 1-Carbonsäure von (4) durch Wolff-Umlagerung des 4-Diazo-5-oxo-4,5-dihydro-acenaphthylens^[11] führten bisher nicht zum Erfolg.

Entgegen den Erwartungen lässt sich das 1H-Cyclopent[cd]inden (4) weder mit methanolischer NaOH noch mit Natrium-methanolat in Methanol in das Anion (5) überführen. Dagegen erhält man das Lithium-Salz von (5) durch Umsetzung von (4) mit Methylolithium in Tetrahydrofuran/Äther (2:1) bei –30°C als autoxidations- und hydrolyseempfindliche, thermisch wenig beständige rot-orange Verbindung, die sich mit n-Hexan kristallin aussäubern lässt. Lage und Intensität der langwelligen Bande im UV-Spektrum des Li-Salzes von (5) [in THF/Äther (20/1) bei –30°C^[12]: $\lambda_{\max} = 338$ (3.58), 346 (3.58), 354 (3.60), 458 (2.88) nm (log ε)] stehen in guter Übereinstimmung mit SCF-Cl-Berechnungen^[14]. Das NMR-Spektrum (in THF bei –55°C) weist neben den beiden Doublets der beiden AB-Systeme der Fünfring-Protonen bei $\tau = 3.15$ (H-2, H-3) und 3.65 (H-1, H-4) (J = 4.0 Hz) ein Multiplett zentriert bei $\tau = 2.70$ für die drei Sechsring-Protonen auf. Die unter Rückbildung von (4) verlaufende Hydrolyse von (5) bestätigt gleichfalls die theoretischen Voraussagen^[4], wonach die 1- oder 4-Stellung eine hohe Elektronendichte besitzen soll. In Einklang damit führt die Umsetzung von (5) mit Benzophenon zum thermisch beständigen 1-Benzhydrylidene-cyclopent[cd]inden (9) [gelborange Prismen vom Fp = 125°C (Zers.); UV-Spektrum (in n-Hexan): $\lambda_{\max} = 255$ (4.34), 310 (4.35), 352 (4.28) nm (log ε); NMR-Spektrum (in CCl₄): $\tau = 2.62$ (6 H/s), 2.66 (3 H/s), 2.70–3.70 (7 H/m)], das auch aus (8c)^[13] und Phenylmagnesiumbromid und anschließende Dehydratisierung sowie Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-chinon (DDQ) in 30-proz. Ausbeute zugänglich ist.

Ebenso wie die Bildung von (4) aus (8b) zeigt auch die zu (4) führende Hydrolyse des Li-Salzes von (5), daß (4) gegenüber (3) energetisch begünstigt ist. Entsprechend wurde durch SCF-Cl-Berechnungen^[14] für das 1H-Tautomere (4) eine höhere totale π -Elektronenenergie als für das 2aH-Tautomere (3) ermittelt^[15]. Durch die unerwartet geringe und mit der des Indens vergleichbare Acidität dürfte sich das 1H-Cyclopent[cd]inden (4) erheblich von

[*] Dipl.-Chem. P. Eilbracht und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

seinem 2aH-Tautomeren (3), für das ein pK-Wert von 11 errechnet wurde^[6], unterscheiden. Dies kann auf einen beträchtlich verminderten Energiegewinn beim Übergang des fulvenoiden Tricyclus (4) in das Anion (5) im Vergleich zur entsprechenden Deprotonierung des indenartigen Kohlenwasserstoffs zurückgeführt werden. Auch nach der von Streitwieser^[6] gefundenen Korrelation für den π -Elektronenenergieunterschied zwischen Anion und Kohlenwasserstoff in Abhängigkeit von der Acidität ergibt sich für (4) ein wesentlich geringerer pK-Wert als für (3). Versuche zur Überführung des Kohlenwasserstoffs (4) in Kation und Radikal sind im Gange.

Eingegangen am 12. Juli 1971 [Z 472]

- [1] K. Hafner u. H. Schaum, Angew. Chem. 75, 90 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 95 (1963); V. Boekelheide u. C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3950 (1966); K. Hafner u. W. Rieper, Angew. Chem. 82, 218 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 248 (1970).
- [2] H. Rapoport u. G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. 82, 934 (1960); R. Kuhn u. D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. 706, 250 (1967).
- [3] R. J. Windgassen, W. H. Saunders u. V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1459 (1959).
- [4] R. Zahradník, J. Michl u. J. Koutecký, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 29, 1932 (1964); R. Zahradník u. J. Michl, ibid. 30, 3529 (1965); P. Hochmann, R. Zahradník u. V. Krasnická, ibid. 33, 3478 (1968); R. Zahradník, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965).
- [5] F. Gerson, E. Heilbronner, N. Loop u. H. Zimmermann, Helv. Chim. Acta 46, 1940 (1963).
- [6] A. Streitwieser jr., Tetrahedron Lett. 1960, 23.
- [7] H. Rapoport u. J. Z. Pasky, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3788 (1956); H. Rapoport u. G. Smolinsky, ibid. 82, 1171 (1960); B. L. McDowell, G. Smolinsky u. H. Rapoport, ibid. 84, 3531 (1962).
- [8] (7) wird aus 4-Hydroxymino-5-oxo-2a,3,4,5-tetrahydro-acenaphthen [7] und Chloramin nach der Methode von M. O. Forster (J. Chem. Soc. 107, 260 (1915)) in 75-proz. Ausbeute als hellgelbe, lichtempfindliche Stäbchen vom $F_p = 61^\circ\text{C}$ gewonnen.
- [9] Alle beschriebenen Substanzen lieferten korrekte Analysendaten.
- [10] A. Pullmann, B. Pullmann, E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg u. Y. Sprinzak, Bull. Soc. Chim. France 18, 702 (1951).
- [11] Dargestellt aus 4-Amino-5-hydroxy-acenaphthen-hydrochlorid (H. Rapoport, T. P. King u. J. B. Lavigne, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2718 (1951)) und n-Butyl-nitrit; bei der Umlkristallisation des dabei zunächst erhaltenen 4-Diazo-5-oxo-4,5-dihydro-acenaphthens aus Petroläther in Gegenwart von Aktivkohle wird dieses zum Acenaphthylen-Derivat dehydriert: hellgelbe Nadeln vom $F_p = 134^\circ\text{C}$; Ausb. 56%.
- [12] Der mittlere Fehler der auf 20°C bezogenen Extinktionen des UV-Spektrums des Li-Salzes von (5) beträgt ca. 5–10%. Zur Messung wurde eine Methylithium enthaltende Lösung von (5) verwendet, deren geringe Durchlässigkeit unterhalb 330 nm eine Aufnahme der Absorptionskurve bei niedrigen Wellenlängen nicht erlaubte.
- [13] Dargestellt aus (8b) und Thionylchlorid.
- [14] R. Zahradník, persönliche Mitteilung.
- [15] Zum gleichen Ergebnis führt bereits die einfachere HMO-Berechnung von (3) und (4) (A. Streitwieser, J. I. Brauman u. C. A. Coulson: Supplement Tables of Molecular Orbital Calculations. Pergamon Press, Oxford 1965; E. Heilbronner u. P. A. Straub: HMO – Hückel Molecular Orbitals. Springer-Verlag, New York 1966).

Direkte Umwandlung von Benzol im zweiten angeregten Singulett-Zustand in Dewar-Benzol

Von D. Bryce-Smith, A. Gilbert und D. A. Robinson^[1]

Wir fanden, daß Benzol im zweiten, aber nicht im ersten angeregten Singulett-Zustand direkt zu Dewar-Benzol (Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien) isomerisieren kann. Es handelt sich bei diesem symmetrie-erlaubten Prozeß offenbar um das erste Beispiel einer nicht-dissoziativen photoche-

[*] Prof. Dr. D. Bryce-Smith, Dr. A. Gilbert und Dr. D. A. Robinson
Department of Chemistry, University of Reading
Whiteknights Park, Reading RG6 2AD (England)

mischen Reaktion eines der oberen angeregten Singulett-Zustände.

Durch Bestrahlung von flüssigem Benzol unter Stickstoff mit Licht der Wellenlänge 254 nm werden der S_1 -Zustand (${}^1\text{B}_{2u}$) und der T_1 -Zustand (${}^3\text{B}_{1u}$) angeregt; man erhält die Benzol-Isomeren Fulven^[1] und Benzvalen^[2], aber kein Dewar-Benzol. Dieses Isomere entsteht aber neben anderen durch Bestrahlung von flüssigem Benzol mit Licht der Wellenlänge 160–210 nm; dabei werden direkt der S_2 - (${}^1\text{B}_{1u}$) und der S_3 -Zustand (${}^1\text{E}_{1u}$) angeregt^[3]. Es interessierte uns nun, ob Dewar-Benzol durch eine bislang unbekannte direkte Isomerisierung aus dem S_2 - und/oder S_3 -Zustand entsteht: Derartige Umwandlungen wären symmetrie-erlaubt – wie beim T_1 -Zustand – aber nicht beim S_1 - oder S_0 -Zustand^[4]. Wir versuchten daher, den Zustand des Benzols zu identifizieren, aus dem es sich in Dewar-Benzol umwandelt.

Unter Verwendung einer Mikrowellen-Entladung in Argon/Jod^[5] ($\lambda = 206$ nm) konnte flüssiges Benzol spezifisch im Bereich der $S_0 \rightarrow S_2$ -Bande ($\lambda_{\max} = 203$ nm) ohne direkte Anregung des S_1 -Zustandes bestrahlt werden. Derartige Versuche unter stets gleichen Bedingungen (20°C , 90 min, 2-ml-Proben) führten zu Dewar-Benzol, Fulven und Benzvalen in Konzentrationen von z. B. 30 ± 3 , 50 ± 5 bzw. 150 ± 10 ppm (nachgewiesen durch Retentionszeiten bei der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, UV-Spektrum von Fulven sowie Halbwertszeiten von Dewar-Benzol und Benzvalen). Die Mengen der drei Isomeren hingen nicht davon ab, ob das Benzol mit Luft oder mit Argon gesättigt war^[**]. Daraus geht zwar hervor, daß der S_2 -Zustand an der Bildung des Dewar-Benzols beteiligt ist, doch ist nur aufgrund dieser Befunde das intermediäre Auftreten von S_0 , S_1 - oder Triplett-Zuständen, die aus dem S_2 -Zustand durch interne Konversion entstehen könnten, nicht auszuschließen. Intermediäre S_0 - oder S_1 -Zustände bei der Bildung des Dewar-Benzols sind jedoch unwahrscheinlich, weil dieses Isomere aus flüssigem Benzol nicht durch längeres Einstrahlen (z. B. 48 Std.) in die $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande erzeugt werden kann, weder durch Bestrahlung bei $\lambda = 254$ nm noch über den ganzen Bereich. Ein intermediäres Auftreten des S_0 - oder S_1 -Zustandes ließe sich mit diesen Ergebnissen nur unter der etwas gezwungenen Annahme vereinbaren, daß einige Schwingungsniveaus oberhalb einer kritischen Höhe nicht durch direkte Einstrahlung in die $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande zugänglich sind – und, wie oben bemerkt, wären die Umwandlungen symmetrie-verboten. Der Idee schwingungs-angeregter intermediärer Zustände scheint auch die Tatsache zu widersprechen, daß die Isomerisierung in flüssiger Phase und nicht in der Gasphase stattfindet^[3].

Die Möglichkeit eines intermediären Auftretens von Triplett-Zuständen wurde durch Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten von Dewar-Benzol aus reinem Benzol und aus Lösungen von Benzol in *cis*-Cycloocten und Cyclooctan überprüft. *cis*-Cycloocten übernimmt Energie von T_1 -Benzol und isomerisiert dabei zur *trans*-Form^[6]; andere Olefine verhalten sich ähnlich^[7]. Bei Bestrahlung 10-proz. Lösungen von Benzol in *cis*-Cycloocten mit Licht der Wellenlänge 206 nm unter den obengenannten Bedingungen erhöhte sich erstaunlicherweise die Bildungsgeschwindigkeit von Dewar-Benzol, Fulven und Benzvalen ungefähr um das 20-fache, verglichen mit der Geschwindigkeit in reinem flüssigem Benzol, und in beiden Fällen wurde

[**] Der Einfluß der Atmosphäre wurde durch nur 10 min langes Bestrahlen überprüft, da sich in den argon-gesättigten Lösungen nach längerer als etwa halbstündiger Bestrahlung ein opakes Polymeres an den Wänden der Küvette absetzte.