

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienylkalium. Synthese aus dem Dien und ^{13}C -NMR-Spektrum¹⁾

Frank H. Köhler* und Norbert Hertkorn

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. Februar 1983

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienylpotassium. Synthesis from the Diene and ^{13}C NMR Spectrum¹⁾

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienylpotassium (2) has been obtained as a lemon-coloured powder by treating bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (1) with an excess of *n*-butyllithium/potassium *tert*-butoxide in THF. The ^{13}C NMR shifts show that homohyperconjugation in 2 is small. However, a charge transfer from the allylic to the olefinic part is clearly indicated by high field shifts of the olefinic carbon signals and a reduced splitting of the allylic carbon signals. The shifts agree well with an earlier *ab initio* study. C-H couplings are shown to be another probe for the charge delocalization in 2.

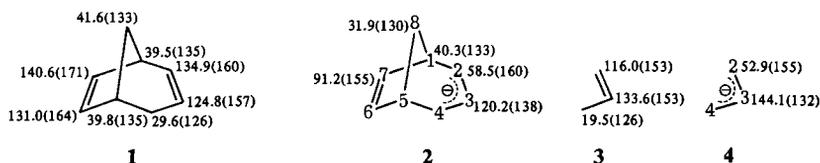
Beim Versuch, Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (1) direkt in sein Anion zu überführen²⁾, hatten wir gefunden, daß die Lithierung mit *tert*-Butyllithium/TMEDA nicht zur Ausbildung einer Allylteilstruktur führt. Überraschenderweise erfolgt die Deprotonierung vielmehr an C-6 und C-7 von 1. Wenn dafür die Beteiligung des Lithiums im Übergangszustand der Metallierung verantwortlich ist²⁾, dann sollte sich die Regioselektivität der Metallierung durch das Gegenion kinetisch kontrollieren lassen. Durch Reaktion von 1 mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylat, was als kaliumorganische Base wirkt^{3,17)}, gelang uns jetzt die Deprotonierung von 1 an C-4. Dabei fällt Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienylkalium (2) als rotbraunes, pyrophores Rohprodukt an. Nach Entfernen des Lithium-*tert*-butylats sind noch unbekannte Nebenprodukte enthalten. Kristallisation aus THF liefert ein zitronengelbes, sehr luftempfindliches Pulver, das laut ^{13}C -NMR-Spektrum reines 2 ist.

2 ist bisher nur auf sehr aufwendigem Wege über das 4-Methoxyderivat von 1 dargestellt worden⁴⁾. Seitdem beherrscht es die Diskussion, weil ihm sehr unterschiedliche Homoaromatizität zugeschrieben wird: H/D-Austausch in 4-Stellung von 1⁵⁾ und das ^1H -NMR-Spektrum von 2⁴⁾ sprechen für Homoaromatizität, theoretische Rechnungen⁶⁾ und ESR-Daten des von 2 abgeleiteten Radikals⁷⁾ dagegen. ^{13}C -NMR-Daten sind von 2 bisher nicht bekannt; sie hätten gegenüber ^1H -NMR-Daten wichtige Vorteile: größere Signalaufspaltung, kaum Störung der Verschiebungen durch Ringströme⁸⁾, sowie zusätzliche Information aus C-H-Kopplungen.

Lösungen von 2 in Ethern sind mit steigender Konzentration hellgelb bis orangefarben. Bezüglich Beständigkeit und Konzentration ist die Lösung in THF für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie besonders geeignet. Die Ergebnisse sind als $\delta(^{13}\text{C})$ und, eingeklammert, $^1J(\text{C-H})$ in Hz im folgenden Schema aufgeführt (1 in CD_3OD bei 307 K, 2 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei 270 K; Spektrometer: Bruker CXP 200. 3 und 4 stammen von Lit.⁹⁾).

Die Signalzuordnung von 1¹⁰⁾ können wir mit den $^1J(\text{C-H})$ -Werten untermauern; für 2 folgt sie zwanglos aus den Verschiebungen, Kopplungen, Multiplizitäten und Integralen. Umwandlung

von **1** in **2** verringert die Signalzahl erwartungsgemäß von acht auf fünf. Da die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte π -MO-Ladungen delokalisierten organischer Ionen zumindest qualitativ gut wiedergeben¹¹⁾, vergleichen wir **1** und **2** mit **3** und **4** (analoge C-Atome tragen dieselben Ziffern). Auf den ersten Blick verhalten sich C-2 bis -4 von **2** wie ein isoliertes Allylsystem; $\delta(\text{C-2 bis -4})$ und $\delta(\text{C-6/7})$ überstreichen >60 ppm. Die Bishomokongjugation ist in **2** also sehr viel kleiner als im Bishomocyclo-nonapentaenylium-Kation^{8a)} und Bishomocyclooctatetraen-Dianion¹²⁾ mit analogen Signalaufspaltungen von ca. 19 und 6 ppm. Auffälligerweise ist die Polarisierung der Ladung in **2** geringer als in **4**. Da wir nur Kalium-Salze vergleichen, kommen dafür zwei Ursachen in Betracht: a) Substitution; Alkylierung an C-2/4 sollte jedoch nur $\delta(\text{C-2/4})$ erhöhen, $\delta(\text{C-3})$ dagegen kaum beeinflussen¹³⁾. b) Delokalisierung der Ladung in den Molekülrest. Letzteres dürfte vorherrschen, denn beim Gang **1** \rightarrow **2** zeigen die $\delta(\text{C-6/7})$ die Übernahme negativer Ladung deutlich an. Auch Rechnungen finden eine Ladungsübertragung auf C-6/7: 5% laut INDO-Methode^{7a)}, erheblich mehr laut *ab-initio*-Methode^{6b)}. Dabei ergibt sich beim Schritt **1** \rightarrow **2** eine brauchbare Proportionalität der Änderung der $\delta(^{13}\text{C})$ zur Änderung der *ab-initio*-Ladungen (ausgenommen C-2/4 mit geänderter π -Bindungsordnung).



Eine unabhängige Klärung erlauben die $^1\text{J}(\text{C-H})$ -Kopplungen, mit denen Ladungsänderungen bisher selten¹⁴⁾ und nicht systematisch belegt worden sind. Ein instruktives Beispiel ist *tert*-Butylcyclopentadienyl, gebunden im Ferrocen bzw. als Kaliumsalz¹⁵⁾. Hier betragen die $^1\text{J}(\text{C-H})$ -Werte für C-2 bis -5 im Mittel 173 bzw. 155 Hz, für C- β 125.5 bzw. 124.5 Hz. Die verringerten Kopplungen zeigen also die höhere Ladung auf den Ring-C-Atomen des Kaliumsalzes an, während C- β praktisch unbeeinflusst bleibt. Ebenfalls β -ständig sind C-6/7 zum Allylsystem von **2**. Mit dem Schritt **1** \rightarrow **2** sind aber hier kleinere $^1\text{J}(\text{C-H})$ für C-6/7 verbunden. Da die Geometrie dieses Molekülteils sich kaum verändert⁶⁾, sprechen die $^1\text{J}(\text{C-H})$ - ebenso wie die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für eine Delokalisierung der Ladung vom Allylsystem auf die Doppelbindung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienylkalium (2): Eine Suspension von 15.28 g (136.2 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 60 ml Pentan wurde bei -60°C mit 136.3 mmol *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach Zusatz von 5.00 g (47.1 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien¹⁶⁾ wurde 24 h bei 25°C gerührt, das rotbraune Gemisch filtriert und der Rückstand viermal mit 250 ml Pentan gewaschen. Sodann wurde mit 100 ml auf -70°C gekühltem THF versetzt und bis zur Auflösung auf 25°C erwärmt. Erneutes Kühlen auf -70°C lieferte ein zitronengelbes Pulver, das für die NMR-Untersuchung noch dreimal aus THF umkristallisiert wurde.

- 1) Diese Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung des *Verbandes der Chemischen Industrie*, Frankfurt, durchgeführt.
- 2) F. H. Köhler und N. Hertkorn, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 407 (1983).
- 3) L. Lochmann, J. Pospíšil und D. Lím, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257.
- 4) 4a) J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1967**, 638. – 4b) S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J. M. Nickolson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3656 (1967).
- 5) J. M. Brown und J. L. Occolowitz, *Chem. Commun.* **1965**, 376.
- 6) 6a) J. B. Grutzner und W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1372 (1981). – 6b) E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1375 (1981).
- 7) 7a) R. Sustmann und R. W. Gellert, *Chem. Ber.* **111**, 42 (1978). – 7b) T. Kawamura, Y. Takeichi, S. Hayashida, M. Sakamoto und T. Yonezawa, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **51**, 3069 (1978).
- 8) 8a) A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman und S. Masamune, *Can. J. Chem.* **51**, 767 (1973). – 8b) H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker und E. Vogel, *Angew. Chem.* **85**, 261 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 243 (1973).
- 9) 9a) J. P. L. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 29 (1974). – 9b) M. Schlosser und M. Strähle, *Angew. Chem.* **94**, 142 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 145 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 198.
- 10) J. B. Stothers, J. R. Swenson und C. T. Tan, *Can. J. Chem.* **53**, 581 (1975).
- 11) H. Baumann und H. Olsen, *Helv. Chim. Acta* **63**, 2202 (1980).
- 12) W. Huber, K. Müllen, R. Busch, W. Grimme und J. Heinze, *Angew. Chem.* **94**, 294 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 301 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 566.
- 13) M. Schlosser und M. Strähle, *Angew. Chem.* **92**, 497 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 487 (1980).
- 14) 14a) L. A. Paquette, G. D. Ewing, S. Traynor und J. M. Gardlick, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6115 (1977). – 14b) K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1296 (1978).
- 15) 15a) F. H. Köhler und G. Matsubayashi, *J. Organomet. Chem.* **96**, 391 (1975). – 15b) F. H. Köhler und N. Hebdanz, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 16) W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1963).
- 17) Anmerkung bei der Korrektur (1. 6. 1983): Lit.³⁾ wird neuerdings in Frage gestellt durch W. E. Paget, K. Smith, M. G. Hutchings und G. E. Martin, *J. Chem. Res. Synop.* **1983**, 30.

[60/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).