

Zum Norcaradien-Cycloheptatrien-Strukturproblem

Harald Schwager und Günther Wilke*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 31. Juli 1986

Das als Norcaradien-Isomere vorliegende Keton **1** läßt sich durch Reduktion mit LiAlH_4 in den Alkohol **2** und unter *McMurry*-Bedingungen in das Alken **3** überführen, dabei beobachteten wir Valenzisomerisierung zu einem Bi- bzw. Tetra(cycloheptatrien)-System.

Wie wir kürzlich zeigen konnten, reagiert das von uns erstmals synthetisierte bismethanüberbrückte Nickela-[12]annulen^{1,2)} mit Kohlenmonoxid im Zuge einer Einschleibungsreaktion mit nachfolgender reduktiver Eliminierung in guten Ausbeuten zu dem Cyclopentanonderivat **1**²⁾. Wie aus den NMR-Spektren und einer Röntgen-Strukturanalyse³⁾ abgeleitet werden konnte, liegt **1** nicht wie das Nickela-[12]annulen als tricyclisches Bi(cycloheptatrien)-System, sondern als pentacyclisches Norcaradien-Isomeres vor. Es war von Interesse zu prüfen, ob mit einer Änderung der Hybridisierung oder der sterischen bzw. elektronischen Verhältnisse am Carbonylkohlenstoffatom eine Valenzisomerisierung zum Bi(cycloheptatrien)-System einhergeht.

Tricyclo[7.4.1.1^{3,8}]pentadeca-3,5,7,9,11,13(1)-hexaen-2-ol (**2**)

Eine Umhybridisierung des Carbonylkohlenstoffatoms sollte am einfachsten durch Reduktion des Ketons **1** zu erreichen sein. **1** reagiert mit frisch umkristallisiertem LiAlH_4 in Ether bei -10°C in hoher Ausbeute zum Alkohol **2**.



Die Struktur von **2** wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt. Das UV-Spektrum von **2** zeigt ein Maximum bei $\lambda = 208 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21500$) und eine Schulter bei $\lambda = 271 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3700$). Im IR-Spektrum wird die OH-Valenzschwingung durch eine starke Bande bei 3390 cm^{-1} charakterisiert. Konstitutionsbeweisend sind insbesondere die NMR-Spektren⁴⁾, die den Alkohol **2** als tricyclisches Bi(cycloheptatrien)-System ausweisen. Besonders markant äußert sich der Übergang zur Cycloheptatrien-Struktur – damit die Öffnung des Dreirings – in der Erhöhung der geminalen Kopplung $^2J(14\text{-H}, 14'\text{-H})$ bzw. $^2J(15\text{-H}, 15'\text{-H})$ von 3.9 Hz in **1** auf 8.9 Hz in **2**. Eine ebenso empfindliche Sonde für den Norcaradien-Cycloheptatrien-Strukturwechsel stellt die ^{13}C -H-Kopplungskonstante der Protonen der Methylen-

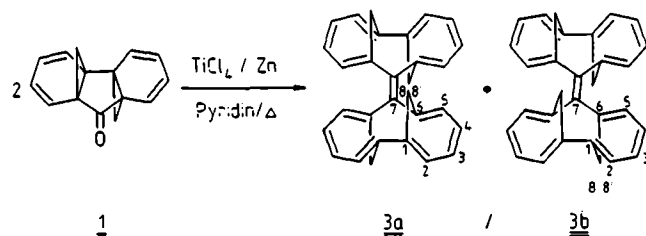
On the Problem of Norcaradiene-Cycloheptatriene Structure

LiAlH_4 reduction of ketone **1** which adopts a norcaradiene form leads to the alcohol **2**. Ketone **1** may also be converted into the alkene **3** using *McMurry* conditions. Both reactions are accompanied by valence isomerisations to a bi- or tetracycloheptatriene

gruppen dar. Gegenüber der 168 Hz betragenden ^{13}C -H-Kopplung der Methanobrückenprotonen in **1** beobachtet man einen Abfall auf je 144 Hz für die Beträge der Kopplungskonstanten $^1J(\text{C-14}, 14\text{-H})$ bzw. $^1J(\text{C-15}, 15\text{-H})$. Auch aus der ^{13}C -chemischen Verschiebung von C-1/C-3 ($\delta = 110.8/111.5$), C-8/C-9 ($\delta = 106.5/107.7$) und von C-14/C-15 ($\delta = 34.0/38.7$) wird der Strukturwechsel evident. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum geht außerdem die *trans*-Stellung – wie schon für das Keton **1**¹⁻³⁾ beobachtet – der Methanobrücken hervor. Für die beiden Isomeren der *cis*-Verbindung wären je acht Signale zu erwarten, im Spektrum werden jedoch fünfzehn Resonanzlinien beobachtet, die der *trans*-Verbindung entsprechen. Dieses Ergebnis wird durch das Auftreten nur eines Signals für das Kohlenstoffatom C-2 bei 78.0 ppm untermauert.

2,2'-Bi[tricyclo[7.4.1.1^{3,8}]pentadeca-3,5,7,9,11,13(1)-hexaenyliden] (**3**)

Bei der Umsetzung von **1** unter *McMurry*-Bedingungen⁵⁾ mit Titan(IV)-chlorid/Zink in Gegenwart von Pyridin in THF erhält man nach 20 Stunden bei Siedehitze in hoher Ausbeute das Alken **3**. Die spektroskopischen Daten des Alkens **3** sind mit der angegebenen Struktur vereinbar. Das UV-Spektrum von **3** zeigt $\lambda_{\text{max}} = 201 \text{ nm}$ ($\epsilon = 35700$), 225 (Schulter, 30100), 251 (19500) und 308 nm (15400) und deutet somit auf ein ausgedehntes konjugiertes π -Elektronensystem hin. Der Konstitutionsbeweis wurde mit Hilfe der NMR-Spektren geführt⁴⁾. Es werden die beiden möglichen Isomeren **3a** und **3b** im Verhältnis von etwa 9:1 beobachtet. Dabei gehen wir anhand von Modellbetrachtungen davon aus, daß die sterische Behinderung der konformativen Beweglichkeit der Cycloheptatrien-Strukturelemente ein Durchschwingen der Methanobrücken verhindert. Bei welchem der beiden Isomeren es sich um die Überschußkom-



ponente handelt, kann aus den NMR-Daten nicht geschlossen werden. Wie aus der ^{13}C -chemischen Verschiebung von C-8 ($\delta = 41.9$ bzw. 48.0) sowie den Beträgen der Kopplungskonstanten $^1J(\text{C}-8, 8\text{-H}) = 143$ bzw. 137 Hz und $^2J(8\text{-H}, 8'\text{-H}) = 8.9$ bzw. 10.7 Hz hervorgeht (s. Tab. 1), liegt **3** als Tetra(cycloheptatrien)-System vor. Somit tritt – wie schon bei der Reduktion des Ketons **1** zum Alkohol **2** – auch im Zuge der Kupplungsreaktion von zwei Molekülen **1** zum Alken **3** Valenzisomerisierung vom Norcaradien-System zum Cycloheptatrien-System ein.

Tab. 1. ^1H -NMR- (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 27°C) und ^{13}C -NMR-Daten (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 40°C) von **3a** und **3b**, δ in ppm, bezogen auf TMS, $J(\text{H},\text{H})$ in Hz, $J(\text{C},\text{H})$ -Multiplizitäten. Die unsymmetrische Numerierung (s. Formel **3a/3b**) dient lediglich zur Zuordnung der Spektren

	3a/3b		3a/3b		3a/3b			
2-H	6.32	6.22	$J(2,3) = 5.6$	4.4	C-1	110.8 s	130.0 s	
3-H	6.53	6.72	$J(3,4) = 9.5$	10.8	C-6	115.4 s	135.0 s	
4-H	6.48	6.77	$J(4,5) = 6.0$	5.2	C-2	120.6 d	118.1 d	
5-H	6.41	6.88	$J(2,5) = 1.2$	1.2	C-5	124.5 d	127.2 d	
8-H	2.52	2.76	$J(2,8) = 1.2$	1.2	C-3	127.4 d	129.6 d	
8'-H	1.23	1.56	$J(8,8') = 8.9$	10.7	C-4	127.5 d	129.8 d	
					C-7	138.7 s	139.7 s	
					C-8	41.9 t	48.0 t	

Diskussion

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** stellen im Hinblick auf eine mögliche Cycloheptatrien-Norcaradien-Tautomerie eine neue Klasse dar. Bei den drei Verbindungen handelt es sich um bismethanoüberbrückte Bi(cycloheptatrien)- bzw. Bi(norcaradien)-Systeme. Das Keton **1** liegt bei Raumtemperatur in der Norcaradien-Form vor, während der Alkohol **2** und das Alken **3** als eingefrorene Cycloheptatrien-Systeme aufgefaßt werden können. Es wurde sichergestellt, daß die NMR-Spektren von **1** und **2** keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, d.h., daß es sich bei den beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nicht um Mittelwerte handelt. Das **1** entsprechende Cycloheptatrien-Valenztautomere bzw. das **2** entsprechende Norcaradien-Valenztautomere kann folglich nicht in nennenswerter Konzentration am Gleichgewicht beteiligt sein. Ein Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht kann weder für **1** noch für **2** beobachtet werden.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon in sorgfältig getrockneten Apparaturen mit getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – NMR-Spektren: Bruker AM 200 und Bruker WH 400 (^1H -NMR), Bruker WM 300 (^{13}C -NMR). – IR-Spektren: Nicolet-7199-FT-IR-Spektrometer. – UV-Spektren: Cary-14-Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT 311A. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim/R. – Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi SMP-20 gemessen und sind nicht korrigiert.

Tricyclo[7.4.1.1^{3,8}]pentadeca-3,5,7,9,11,13(1)-hexaen-2-ol (**2**): Zu einer Suspension von 69 mg (1.83 mmol) frisch aus Et_2O /Benzol

umkristallisiertem LiAlH_4 in 10 ml Et_2O wird bei -10°C eine Lösung von 380 mg (1.83 mmol) **1** getropft. Es ist zu beachten, daß kein Überschuß an LiAlH_4 vorliegt. Innerhalb von 3 h läßt man die Temperatur der Reaktionslösung auf 0°C kommen, dabei färbt sich diese tiefdunkelblau. Anschließend wird das Reaktionsgemisch vorsichtig mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die etherische Phase einmal mit 20 ml verd. Schwefelsäure und zweimal mit je 40 ml Wasser ausgeschüttelt und dann über MgSO_4 getrocknet. Die gelbe Lösung von **2** wird über eine 1-cm-Kieselgelschicht abfiltriert, das Solvens bis zur Trockne abgezogen und der fahlgelbe, feste Rückstand aus Et_2O umkristallisiert. Ausb. 346 mg (90%), Schmp. 91°C . – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS, 27°C): AB-Signal ($\delta_A = 1.98$, $\delta_B = 0.87$, $J = 8.9$ Hz), AB-Signal ($\delta_A = 2.33$, $\delta_B = 0.72$, $J = 8.9$ Hz), $\delta = 3.08$ (br.; 1H, $-\text{CHOH}$), 4.97 (s; 1H, $-\text{CHOH}$), 6.2–6.8 (m; 8H, olefin. H). – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3 , TMS, 40°C): $\delta = 34.0$, 38.7 (t; C-14, C-15), 78.0 (d; C-2), 106.5, 107.7 (s; C-8, C-9), 110.8, 111.5 (s; C-1, C-3), 120.0, 120.1, 120.3, 123.4 (d; C-4, C-7, C-10, C-13), 126.3, 126.4, 127.3, 127.8 (d; C-5, C-6, C-11, C-12). – IR (KBr): 1585, 1625 (C=C), 3022 (=C–H), 3390 cm^{-1} (OH). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 208 (21500), 271 nm sh (3700). – MS (70 eV): $m/z = 210$ (85%, M^+), 195 (40), 191 (39), 181 (40), 179 (33), 178 (49), 165 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71

Gef. C 85.72 H 6.76 Molmasse 210 (MS)

2,2'-Bi[tricyclo[7.4.1.1^{3,8}]pentadeca-3,5,7,9,11,13(1)-hexaenyliden] (**3**): Zu einer Lösung von 606 mg (3.2 mmol) TiCl_4 in 20 ml THF gibt man portionsweise 430 mg (6.6 mmol) Zn. Die entstandene Suspension wird mit 0.21 ml Pyridin versetzt. Nach Zutropfen einer Lösung von 624 mg (3.0 mmol) **1** in 10 ml THF wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen tropft man 20 ml einer 10proz. Na_2CO_3 -Lösung zu, anschließend wird dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 40 ml verd. H_2SO_4 und zweimal mit je 40 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Pentanlösung wird über eine 5-cm-Kieselgelschicht filtriert und bis zur schwachen Trübung eingengt. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird langsam auf -78°C gekühlt. Nach 1 d wird **3** von der Mutterlauge befreit und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 403 mg (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 235°C (Zers.). – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS, 27°C): s. Tab. 1. – ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 40°C): s. Tab. 1. – IR (KBr): 1479, 1579, 1619 (C=C), 3007, 3018 (=C–H), 2839, 2870, 2928, 2974 cm^{-1} (C–H). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 201 (35700), 225 sh (30100), 251 (19500), 308 nm (15400). – MS (70 eV): $m/z = 384$ (74%, M^+), 383 (34), 367 (37), 353 (82), 339 (73), 329 (66), 327 (66), 315 (68), 302 (51), 289 (42), 191 (100), 178 (49), 165 (52).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.76 H 6.34 Molmasse 384 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 101055-11-2 / **2**: 104739-73-3 / **3a**: 104832-91-9 / **3b**: 104739-74-4

¹ H. Schwager, *Dissertation*, Ruhr-Univ. Bochum, 1986.

² R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 374; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 367; H. Schwager, R. Neidlein, G. Wilke, *Deutsch-Österr. Chemikertreffen 1986*, Vortragsband S. 68.

³ C. Krüger et al., unveröffentlicht.

⁴ NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/R. ⁵ J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4708; T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041.