

Nickel(0)-katalysierte Dimerisierung von 1,2,3-Cycloheptatrien: Cyclobuta[1,2:3,4]dicycloheptatetraen, ein [4]Radialen-Derivat

Stephen Hashmi, Kurt Polborn und Günter Szeimies*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlststraße 23, D-8000 München 2

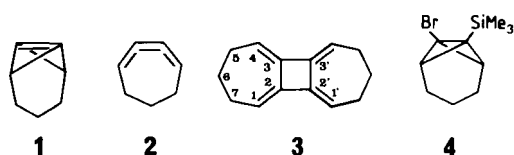
Eingegangen am 28. Juli 1989

Key Words: [4]Radialene derivative / 1,2,3-Cycloheptatriene, dimerization / Cyclobuta[1,2:3,4]dicycloheptatetraene

Nickel(0)-Catalyzed Dimerization of 1,2,3-Cycloheptatriene: Cyclobuta[1,2:3,4]dicycloheptatetraene, a [4]Radialene Derivative

Reaction of (7-bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)trimethylsilane (**4**) with cesium fluoride in dimethylformamide at room temperature in the presence of (PPh₃)₄Ni afforded a 32% yield of the [4]radialene derivative **3**. The formation of **3** is interpreted as a Ni(0)-catalyzed dimerization of the elusive 1,2,3-cycloheptatriene (**2**), which is generated by thermal rearrangement of the highly strained tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene (**1**). The X-ray structure of **3** shows an essentially planar [4]radialene subunit.

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, daß Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (**1**) oberhalb Raumtemperatur zu 1,2,3-Cycloheptatrien (**2**) isomerisiert, das dann durch eine Reihe von 1,3-Dienen als Diels-Alder-Addukt abgefangen werden kann¹⁾. Eine Dimerisierung des cyclischen 1,2,3-Butatriens **2** zum [4]Radialen **3** haben wir nicht beobachtet. Dies steht im Gegensatz zur Bildung eines [4]Radialens aus einem 1,2,3-Cyclooctatrien-Derivat²⁾, ist aber im Einklang mit dem Verhalten von 1,2,3-Cyclononatrien, das beim Konzentrieren von verdünnten Lösungen polymerisiert und nicht dimerisiert³⁾. Die thermische Dimerisation von „ungespannten“ 1,2,3-Butatrienen zu [4]Radialenen ist zwar bekannt⁴⁾, die Effektivität dieses Prozesses wird aber durch Katalyse mittels Nickel(0)-Komplexe erheblich gesteigert⁵⁾. Wir berichten hier über Resultate, die wir bei der Generierung von **2** in Gegenwart von Nickel(0)-Verbindungen erhalten haben.



Entsprechend unseren früheren Untersuchungen¹⁾ wählten wir das Silan **4** als Ausgangsmaterial, aus dem wir **2** mit Cäsiumfluorid in Dimethylformamid (DMF) bei 20°C oder 40°C erzeugten. In einer Serie von Vorversuchen und Kontrollexperimenten fanden wir, daß isolierbare Mengen an [4]Radialen **3** nur in Gegenwart von Nickel(0)-Komplexen zu erhalten waren. Als Katalysator der Wahl erwies sich Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) [(PPh₃)₄Ni], das in situ aus Bis(triphenylphosphan)nickelchlorid [(PPh₃)₂NiCl₂], Triphenylphosphan (PPh₃) und Zinkpulver synthetisiert wurde. Diese Arbeitsweise hatte sich bei den [4]Radialen- und [6]Radialen-Synthesen von Iyoda und Mitarbeitern bereits besonders bewährt⁶⁾. Dicarboxylbis(triphenylphosphan)nickel(0) [(PPh₃)₂Ni(CO)₂] lieferte nur Spuren an **3**. In Tab. 1 sind die Aus-

beuten von **3** in Abhängigkeit von Katalysatormenge, Temperatur und Reaktionszeit angegeben.

Tab. 1. Ausbeuten an **3** aus der Reaktion von **4** mit Cäsiumfluorid in DMF in Gegenwart von (PPh₃)₄Ni als Katalysator

Mol-% (PPh ₃) ₄ Ni ^{a)}	Temp. [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausb. %
12.5	40	24	16 ^{b)}
10	40	24	14 ^{b)}
10	40	24	30 ^{c)}
10	20	28	32 ^{c)}
33	20	72	22 ^{c)}
5	20	72	27 ^{c)}

^{a)} Bezogen auf **4**. — ^{b)} Isolierte Ausbeute. — ^{c)} Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

3 wurde in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 98–101°C isoliert, die bei kurzzeitigem Luftkontakt stabil blieben. Lösungen von **3** ließen sich unter Stickstoff bei 25°C über mindestens eine Woche ohne Veränderungen aufbewahren; bei Zutritt von Luftsauerstoff polymerisierte das Material innerhalb weniger Stunden vollständig.

Die Konstitution von **3** gründet sich neben den analytischen und spektroskopischen Daten auf die Röntgenstrukturanalyse. Die für die Strukturbestimmung wichtigen Daten und die Strukturparameter sind in Tab. 2–5 zusammengefaßt, wobei zu berücksichtigen ist, daß **3** ein Inversionszentrum besitzt. Abb. 1 zeigt die computererzeugte Ansicht von **3**.

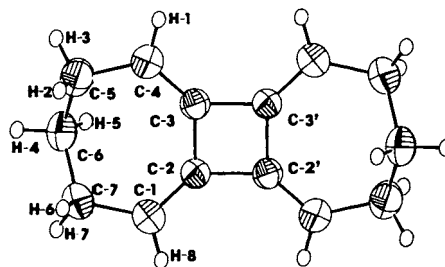


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3** (Schwingungsellipsoide entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der C-Atome, H-Atome mit willkürlichem Radius)

Tab. 2. C–C-Abstände [Å] in **3**

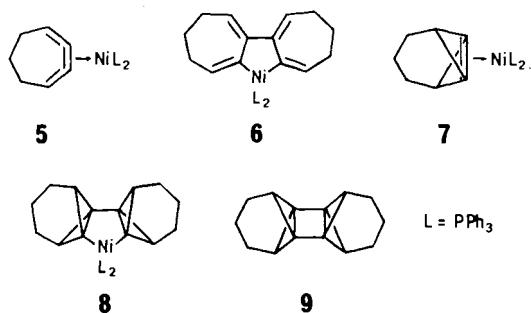
C-1–C-2	1.326(1)	C-3–C-4	1.326(2)
C-1–C-7	1.500(1)	C-4–C-5	1.503(1)
C-2–C-3	1.484(2)	C-5–C-6	1.529(1)
C-2–C-2'	1.492(2)	C-6–C-7	1.531(1)

Tab. 3. C–C–C-Bindungswinkel [°] in **3**

C-2–C-1–C-7	123.70(8)	C-2–C-3–C-3'	136.90(8)
C-1–C-2–C-3	132.93(9)	C-3–C-4–C-5	123.92(8)
C-1–C-2–C-2'	136.91(8)	C-4–C-5–C-6	115.56(8)
C-3–C-2–C-2'	90.01(7)	C-5–C-6–C-7	117.32(8)
C-2–C-3–C-3'	89.99(7)	C-1–C-7–C-6	114.68(7)
C-2–C-3–C-4	133.07(8)		

Mit Bindungsabständen von 1.326(1) Å für C-1–C-2, von 1.484(2) und 1.492(2) Å für C-2–C-3 und C-2–C-2' und mit Bindungswinkeln von 90.0° für C-3–C-2–C-2' und C-2–C-3–C-3', mit 132.93(9)° für C-1–C-2–C-3 und mit 136.91(8)° für C-1–C-2–C-2' weisen die Strukturdaten des [4]Radialens **3** keine unerwarteten Besonderheiten auf. Im Gegensatz zu der Röntgenstruktur von Octamethyl[4]radialen⁷⁾, bei dem der Vierring eine gefaltete Konformation einnimmt, wodurch das System abstoßenden sterischen Wechselwirkungen ausweicht, liegen C-2, C-3, C-3' und C-2' von **3** in einer Ebene. Diese enthält auch C-1, C-4, C-5 und C-7 (und C-1', C-4', C-5' und C-7'), während sich C-6 und C-6' oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene befinden. Ihr Schnittwinkel mit der Ebene C-5–C-6–C-7 beträgt 63.14°.

Mit den Resultaten unserer zurückliegenden Untersuchungen zur Erzeugung von 1,2,3-Cycloheptatrien¹⁾ (**2**) liegt die Vermutung nahe, daß die durch (PPh₃)₄Ni katalysierte Bildung des [4]Radialens **3** über **5** und **6** abläuft. Völlig ausschließen läßt sich gegenwärtig aber eine zweite Möglichkeit nicht, bei der der Katalysator mit **1** über **7** zu **8** reagiert, nach reduktiver Eliminierung **9** liefert, das dann zu **3** isomerisiert. Die Öffnung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Gerüsts könnte sich auch bei **7** oder **8** vollziehen.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)trimethylsilan¹⁾ (**4**), Bis(triphenylphosphan)nickeldichlorid [(Ph₃P)₂NiCl₂]⁸⁾, aktiviertes Zinkpulver⁹⁾ und die Lösung von Tetrakis(triphenylphosphan)nickel(0) [(Ph₃P)₄Ni]¹⁰⁾ in Dimethylformamid (DMF) wurden nach Literaturangaben bereitet.

Radialen **3**: (Ph₃P)₄Ni erzeugte man aus 1.31 g (2.00 mmol) (Ph₃P)₂NiCl₂, 1.05 g (4.00 mmol) Triphenylphosphan und 131 mg (2.00 mmol) aktiviertem Zinkpulver in 80 ml DMF durch einstündiges Rühren der Suspension bei 50°C, wobei die Farbe von Blau über Smaragdgrün und Kirschrot nach Rotbraun umschlug. Zu der

Mischung fügte man 6.49 g (42.7 mmol) Cäsiumfluorid und 5.00 g (20.4 mmol) **4** und rührte kräftig für 24 h bei 20°C. Man goß den Ansatz in 200 ml Wasser, wusch den Kolben zweimal mit je 50 ml Wasser und dreimal mit je 50 ml Ether. Zu den vereinigten Spülflüssigkeiten und der Reaktionsmischung gab man weitere 150 ml Ether, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge wusch man zweimal mit je 100 ml einer 3proz. Lösung von Titriplex III und zweimal mit je 150 ml Wasser. Der organische Anteil wurde mit MgSO₄ getrocknet. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Das verwendete Wasser wurde entgast und N₂-gesättigt. Das nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer erhaltene Rohöl löste man in CDCl₃. Durch Zuwägen einer definierten Menge Methylchlorids bestimmte man durch ¹H-NMR-Spektroskopie die Ausbeute an **3** zu 32%. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. brachte man das Rohmaterial mit wenig Hexan auf eine Säule mit Kieselgel Merck 60 F₂₅₄ (Innendurchmesser 2 cm, Füllhöhe 34 cm). Durch Eluieren mit 500 ml Hexan erhielt man nach Entfernen des Solvens 410 mg (22%) **3** als farblose Kristallmasse, die nach Sublimation bei 60–80°C/0.001 Torr farblose Blättchen vom Schmp. 98–101°C erbrachte. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch weitere Reinigung aus wenig Methylchlorid erhalten. Auch diese Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3005 cm⁻¹, 2929, 2890, 2865, 1650, 1620, 1428, 1421, 1345, 1339, 1251, 1150, 1070, 910, 861, 855, 788, 755, 595. – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 216 nm (4.559), 274 (3.927), 286 (3.935), 299 (3.747), 312 (3.111), 330 (3.143). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.91 (m, 4H, 6-, 6'-H₂), 2.30 (m, 8H, 5-, 5', 7-, 7'-H₂), 5.75 (m, 4H, 1-, 4-, 1', 4'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.59 (t, C-6, -6'), 31.47 (t, C-5, -7, -5', -7'), 118.64 (d, C-1, -4, -1', -4'), 141.96 (s, C-2, -3, -2', -3'). – MS (70 eV): m/z (%) = 184 (100) [M⁺], 183 (12), 169 (20), 156 (14), 155 (31), 154 (14), 153 (16), 152 (10), 143 (12), 142 (15), 141 (54), 129 (19), 128 (36), 115 (22), 91 (15); 184.120 (ber. 184.125 für M⁺).

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.81 H 8.66

Kontrollexperimente: In zwei weiteren Ansätzen mit **5** und 33 Mol-% (Ph₃P)₂NiCl₂ (bezogen auf **4**) betrug die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute an **3** 27 bzw. 22%.

In drei Experimenten mit 12.5, 10 und 10 Moläquiv. an (Ph₃P)₂NiCl₂, die bei 40°C durchgeführt wurden, lagen die Ausbeuten an **3** zwischen 14 und 30% (siehe Tab. 1).

In einem Kontrollexperiment wurden 7.98 g (32.5 mmol) **4** und 9.05 g (59.6 mmol) Cäsiumfluorid in 80 ml DMF in Gegenwart von 200 mg (0.313 mmol) Dicarboxylbis(triphenylphosphan)nickel 24 h bei 40°C unter kräftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Die oben beschriebene Aufarbeitung erbrachte nur polymeres Material.

In einem zweiten Versuch ähnlicher Größe, bei dem **4** mit Cäsiumfluorid in Gegenwart von Triphenylphosphan reagierte, wurde hauptsächlich polymeres Material isoliert, dessen ¹H-NMR-Spektrum keine Hinweise auf **3** enthielt.

Die Umsetzung von **4** mit 22 Mol-% wasserfreiem Zinkchlorid lieferte nach 24 h bei 40°C in DMF zu 98% unverändertes **4**.

Tab. 4. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **3**

Summenformel C₁₄H₁₆, Molmasse 184.28, Kristallgröße 0.15 × 0.40 × 0.60 mm. – a = 7.964(2), b = 7.321(2), c = 9.137(3) Å; β = 103.27(2)°; V = 518.5 Å³; ρ = 1.180 g cm⁻³. – Raumgruppe Nr. 14 P2₁/c, Z = 2. – Datensatz: gesammelte Reflexe 1053, unabhängig 972, beobachtet [$I > 3\sigma(I)$] 709, $2\theta_{\text{max}}$ = 50°. – R = 0.045, R_w = 0.043.

Tab. 5. Atompositionen von 3

Atom	x	y	z	B [\AA^2]
C-1	0.9863(3)	-0.0640(3)	1.2520(2)	3.75(5)
C-2	0.9922(2)	-0.0326(3)	1.1104(2)	3.21(4)
C-3	1.1335(2)	0.0220(3)	1.0382(2)	3.25(4)
C-4	1.3005(3)	0.0529(3)	1.0912(2)	4.02(5)
C-5	1.3925(3)	0.0257(3)	1.2528(2)	4.85(6)
C-6	1.3109(3)	-0.1135(3)	1.3402(2)	4.47(5)
C-7	1.1416(3)	-0.0595(3)	1.3809(2)	4.25(5)

Die Reaktion von 4 mit 19 Mol-% $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}$ in Gegenwart von überschüssigem Zinkpulver führte neben unverbrauchtem 4 zu einer 37proz. Ausbeute an (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)trimethylsilan. Das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst in 4 wurde also durch den Katalysator nicht verändert.

Röntgenstrukturanalyse von 3: Die Messungen erfolgten mit dem Enraf-Nonius-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Molybdän- K_α -Strahlung. Die Struktur wurde mit MULTAN gelöst¹¹⁾. Differenz-Fourier-Synthesen zeigten alle Wasserstoffatome; diese wurden auf idealisierte Positionen gesetzt. Die weitere Optimierung der Struktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Daten und Atompositionen siehe Tab. 2–5¹²⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 78365-77-2 / 2: 79005-31-5 / 3: 123052-76-6 / 4: 78986-48-8 / $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}$: 15133-82-1

- ¹⁾ H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain, J.-P. Declercq, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2285.
- ²⁾ T. Inoue, T. Kaneda, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2969. — T. Hayashi, N. Mataga, T. Inoue, T. Kaneda, M. Irie, S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 523.
- ³⁾ R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2880.
- ⁴⁾ ^{4a)} B. Heinrich, A. Roedig, *Angew. Chem.* **80** (1968) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 375. — ^{4b)} S. K. Koster, R. West, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2300. — ^{4c)} F. W. Nader, C.-D. Wacker, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, R. Jahn, H. Rodewald, *Angew. Chem.* **97** (1985) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 852.
- ⁵⁾ ^{5a)} L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Normant, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4888. — ^{5b)} B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, G. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 256.
- ⁶⁾ M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8494.
- ⁷⁾ G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185.
- ⁸⁾ L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
- ⁹⁾ S. Yamamura, M. Toda, Y. Hirata, *Org. Synth., Coll. Vol. VI*, 289.
- ¹⁰⁾ A. S. Kende, L. S. Liebeskind, D. M. Braitsch, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3375.
- ¹¹⁾ B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hasekamp, H. van Konigsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), S. 64–71, Delft University Press, Delft 1978.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53995, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[237/89]