

## 96. Bis (2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)methane<sup>1)</sup>

von Gabriele Sabbioni<sup>2)</sup> und Markus Neuenschwander\*

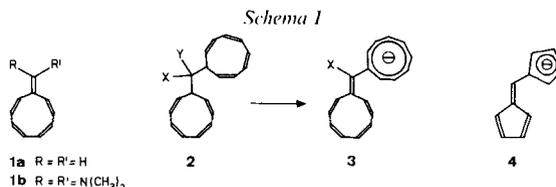
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(1.IV.85)

### Bis (2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)methanes

Bis (2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)methanes (**2a-c**) have been prepared by reaction of all-*cis*-cyclononatetraenide with 1,1-dichlorodimethyl ether as well as with carbenium ion precursors **9b** and **9c**. The title compounds **2** are attractive precursors of highly delocalised nonafulvenes of type **3**; however, elimination experiments **2**→**3** failed so far.

**1. Einleitung.** – Das erste von *Hafner* und *Tappe* [3] synthetisierte 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**1b**) sowie der von uns isolierte Grundkörper **1a** [4] zeichnen sich durch ein sehr unterschiedliches spektroskopisches Verhalten aus. Zur Untersuchung dieses Phänomens sind Nonafulvene von Interesse, deren 10-ständige Substituenten die elektronischen Eigenschaften im Übergang von **1a** zu **1b** sukzessive ändern [5] [6]. Besonders attraktiv wären die bisher unbekanntenen Nonafulvene **3**, die sich durch eine hohe  $\pi$ -Delokalisation auszeichnen könnten und höhere Vinyloge des bekannten (6'-Pentafulvenyl)cyclopentadienids **4** [7] sind (*Schema 1*).



Wir beschreiben im folgenden eine einfache Synthese von Bis(cyclononatetraenyl)methanen **2** [2], die prinzipiell Vorläufer von **3** sein könnten.

**2. Synthese von Bis(cyclononatetraenyl)methanen 2.** – Die Idee zur Synthese delokalierter Nonafulvene des Typs **3** basiert auf früheren Versuchen zur Synthese von 10-Methoxynonafulven [8]: Bei der Umsetzung von 1,1-Dichlordimethyläther (**8a**) mit Lithiumcyclononatetraenid<sup>3)</sup>4), resultierte anstelle des erwarteten substituierten Cyclononatetra-

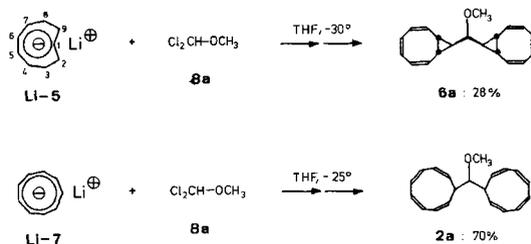
<sup>1)</sup> 43. Mitt. über Fulvene und Fulvalene. 42. Mitt.: [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation: [2].

<sup>3)</sup> Im folgenden wird all-*cis*-Cyclononatetraenid als CNT (**7**), *cis,cis,cis,trans*-Cyclononatetraenid als *ccct*-CNT (**5**) abgekürzt.

<sup>4)</sup> Bei der Umsetzung von 9-*anti*-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Li nach [9] entsteht ein ca. (2:1)-Gemisch aus Li-**5** und Li-**7** [10]. Bei Raumtemperatur und unter H<sup>+</sup>-Katalyse isomerisiert sich Li-**5** innert Stunden zu Li-**7** [10]. Bei unsern Versuchen [8] wurde Li-CNT in THF eingesetzt, das monatelang bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde. Entgegen unserer Annahme war (unter völlig aprotischen Bedingungen) keine Isomerisierung Li-**5**→Li-**7** eingetreten!

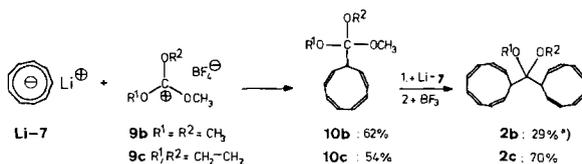
Schema 2



ens mit 28% Ausbeute 1,1-Bis(*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-*anti*-yl)dimethyläther (**6a**) (Schema 2). Dieser überraschende Befund war von uns zunächst falsch interpretiert [8]<sup>4)</sup> und später von *Boche et al.* [11] als Primärangriff von Li-5 (mit C(4) bis C(7)) und nachfolgende Valenzisomerisierung erklärt worden.

Falls die Nucleophilie des weniger reaktiven all-*cis*-Cyclononatetraenids (7) ausreichen würde, so könnte die analoge Umsetzung mit Li-CNT nach Schema 2 zu 1,1-Bis(2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)dimethyläther (**2a**) führen. Tatsächlich werden bei der Reaktion von 2 Mol-äquiv. Li-CNT mit 1,1-Dichlordimethyläther in THF bei  $-25^\circ$  mit hoher Ausbeute (70%) farblose Kristalle von **2a** isoliert. Monosubstitutionsprodukte oder 10-Methoxynonafulven werden innerhalb der NMR-Nachweisbarkeitsgrenze nicht gebildet. Vor allem fällt auf, dass selbst bei Unterschuss an Li-CNT laut NMR beide Cl-Atome des Äthers substituiert werden. Obwohl mechanistisch noch einige Fragen offen bleiben, kann diese Sequenz nach Schema 3 präparativ ausgenutzt werden.

Schema 3



<sup>a)</sup> Ausbeute an **2b** ausgehend von **9b**.

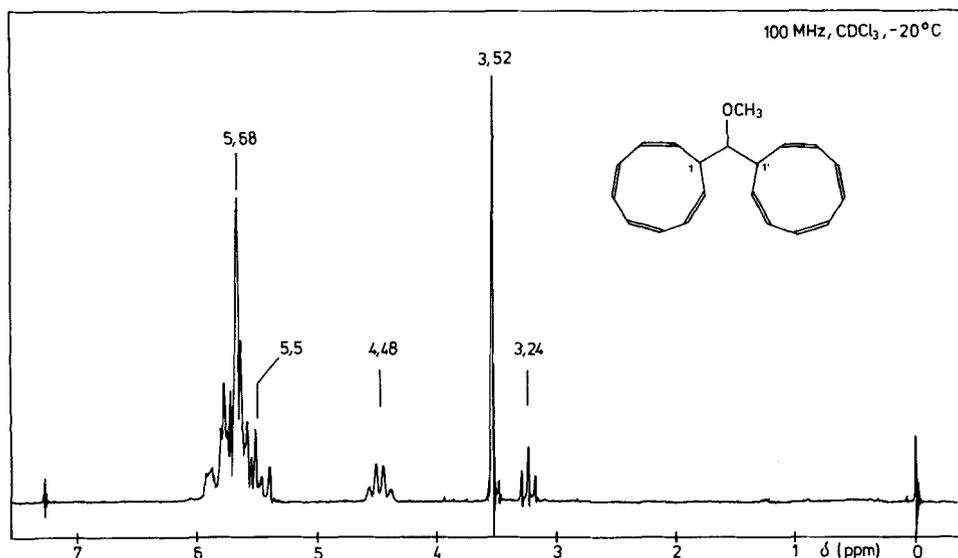
Die Umsetzung von Li-7 mit den Trialkoxycarbeniumionen **9** führt zu (Trialkoxymethyl)cyclononatetraenen **10**, die sich bei tiefer Temperatur spektroskopisch rein isolieren lassen [1]. Beim Schritt **10**→**2** kann das Problem der Abspaltung einer MeO-Gruppe durch Verwendung eines geringen Überschusses an BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O gelöst werden. Beim Einsatz von 1,3 Mol-äquiv. BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O tritt die Umsetzung **10b,c**→**2b,c** sogar in Gegenwart von Li-CNT ein.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass bei analoger Behandlung der (Trialkoxymethyl)cyclononatetraene **10b** und **10c** mit BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (ohne Gegenwart von Li-CNT!) und anschließende Zugabe von Trialkylamin 10,10-Dialkoxynonafulvene **1** (R = R' = OR<sup>1</sup>) gebildet werden [2] [12]. Demnach könnte die Reaktion **10**→**2** auch nach einem Eliminations-Additions-Mechanismus über Nonafulvene verlaufen. Auf Grund der Tatsache, dass in keinem Fall (**2a**–**c**) die entsprechenden Nonafulvene **1** als Nebenprodukte isoliert

wurden, scheint uns die direkte Umsetzung der aus **10** mittels  $\text{BF}_3$  gebildeten Carbeniumionen mit Li-CNT zu den Bis(cyclononatetraenyl)methanen **2** wahrscheinlicher zu sein<sup>5)</sup>.

Alle Versuche zur Synthese delokalisierten Nonafulvene **3** aus den gewonnenen Bis(cyclononatetraenyl)methanen **2** sind bisher misslungen. Wie unsere Nonafulven-Synthesen [2] [12] zeigen, erweist sich die Deprotonierung der nichtplanaren hochsubstituierten Cyclononatetraene des Typs **10** mittels sterisch gehinderter Basen wie *t*-BuOK, LDA oder Li-CNT als sehr schwierig.

**3. Struktur und Valenzisomerisierung der Bis(cyclononatetraenyl)methane 2.** – Die Struktur der isolierten Bis(cyclononatetraenyl)methane **2** geht aus den spektroskopischen Daten hervor. Aus der sehr kurzwelligen UV-Absorption (die längstwellige UV-Bande von **2a** liegt bei 250 nm) folgt die bekannte Nichtplanarität der Neunringe. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** (Fig.) absorbiert die MeO-Gruppe als Singulett bei 3,52 ppm. Das exocyclische Methinproton erscheint als Triplett ( $J = 6,0$  Hz) bei 3,24 ppm. Das quartett-



Figur.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a**

Tabelle.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **2a–2c**, verglichen mit **10b**



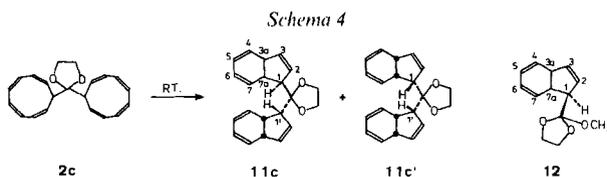
Nr.	X	Y	Z	C(2)–C(9)				C(1)	C(10)
<b>2a</b>	H	OCH <sub>3</sub>	–	131,8	130,5	127,6	127,3	42,7	87,8
				130,5	129,6	127,4	127,1		
<b>2b</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	–	130,8	129,1	127,3	127,1	44,6	102,5
<b>2c</b>	O–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –O	–	–	130,3	129,5	127,9	127,1	47,2	114,4
<b>10b</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	130,9	128,0	127,7	127,2	43,9	114,0

<sup>5)</sup> Wegen der hohen thermischen Instabilität von **1**, **2** und **10** konnten keine kinetischen Messungen durchgeführt werden.

ähnliche Signal bei 4,48 ppm entspricht H–C(1)/H–C(1'); die Aufspaltung resultiert aus der Kopplung mit dem exocyclischen CH sowie den benachbarten Vinylprotonen. Die Vinylprotonen der Neunringe erzeugen komplexe Multiplette höherer Ordnung im Bereich von 6,0 bis 5,4 ppm.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2b** und **2c** wie auch von **10b** (Tabelle) sind Paare von Ring-Vinyl-C-Atomen äquivalent. Folglich muss ein in der NMR-Zeitskala rascher Prozess existieren, bei dem Paare von Ring-C-Atomen des nichtebenen Cyclononatetraens ineinander übergeführt werden. Wie erwartet sind dagegen bei **2a** C(2)/C(9), C(3)/C(8) etc. diastereotop, da das exozyklische C-Atom (von jedem Neunring aus gesehen) drei verschiedene Substituenten trägt.

Die bekannte Valenzisomerisierung von Cyclononatetraenen zu *cis*-3a,7a-Dihydroindenen (vgl. z. B. [1] [13]) wurde im Falle von 2,2-Bis(2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)-1,3-dioxolan (**2c**) untersucht. Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur in Lösung entsteht in quantitativer Reaktion ein Diastereomergemisch, das auf Grund des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums nur aus zwei Diastereomeren besteht.



Zur Festlegung der Konfiguration an C(1) und C(1') bietet sich der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Diastereomergemischs **11c/11c'** mit dem Spektrum von **12** an, für das die *endo*-Konfiguration bewiesen worden ist [1]. Dabei zeigt sich, dass die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen aller Atome der Dihydroinden-Einheit von **11c** auffallend mit den entsprechenden Signalen von **12** übereinstimmen: In  $\text{CDCl}_3$  beträgt die grösste Abweichung (von C(1)/C(1')) 1,7 bzw. 1,2 ppm und die mittlere Abweichung aller Ring-C-Atome von **11c** und **12** gar nur 0,4 ppm. Da die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sehr stark auf sterische Unterschiede ansprechen, folgt aus der Übereinstimmung der Spektren die *endo*-Konfiguration des exozyklischen Substituenten von **11c,c'** an C(1) und C(1'). Somit werden bei der Zyklisierung von **2c** die *rac*- und *meso*-Verbindungen **11c** und **11c'** gebildet, bei welchen der exozyklische Substituent *endo*-konfiguriert ist.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.402-0.82 und 2.234-0.84) für die Unterstützung der Arbeit und der BASF für die grosszügige Spende von Cyclooctatetraen.

#### Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1]. Allg. Vorgehen bei der Synthese von Cyclononatetraenen: [1]. Alle Reaktionen wurden mit abs. Reagentien in abs. Lsgm. durchgeführt.

1,1-Bis(2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)dimethyläther (**2a**). In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tieftemp.-Thermometer, kühlbarem Tropftrichter und  $\text{N}_2$ -Überleitung werden 575 mg (5 mmol) 1,1-Dichlordimethyläther (**8a**) zu 2 ml THF gegeben und bei  $-25^\circ$  innerhalb von 20 min mit 11 ml einer 0,91-M-Lsg. von Li-CNT in THF (10 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei  $-20^\circ$  wird die gelbbraune Mischung bei  $-25^\circ$  über 20 g Silicagel und 30 g Seesand filtriert und mit  $\text{P/Et}_2\text{O}$  1:1 eluiert. Das gelbe Eluat wird bei  $-20^\circ/1$  Torr i. RV. eingengt und bei

–25° an 50 g Silicagel mit P/Et<sub>2</sub>O 15:1 chromatographiert. Nachdem alles CNT eluiert worden ist (Kontrolle im DC) wird die gelbe Zone (*R<sub>f</sub>* ca. 0,37 in P/Et<sub>2</sub>O 20:1) bei –50° aufgefangen und i. RV. bei –20°/1 Torr eingengt. Die farblosen Kristalle werden in möglichst wenig P/Et<sub>2</sub>O 3:1 gelöst und bei –60° umkristallisiert: 973 mg (70%) farblose Kristalle von **2a**<sup>6</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –20°, 100 MHz, vgl. Fig.): 6,0–5,3 (mehrere *m*, 16H); 4,46 (*m*, 2H); 3,52 (*s*, 3H); 3,24 (*t*, *J* = 6,0, 1H)<sup>7</sup>).

*Dimethoxybis(2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)methan (2b)*. Zu 400 mg (2,1 mmol) Trimethoxycarbenium-tetrafluoroborat (**9b**) werden bei –30° 6,9 ml einer 0,6-M-Lsg. von Li-CNT (4,16 mmol) getropft. Nach 3 h Rühren bei –25° werden bei –25° 380 mg (2,7 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O zugegeben. Dabei färbt sich das Gemisch rasch hellbraun. Nach weiteren 3 h bei –25° wird das kalte Gemisch bei –25° über 25 g Alox (basisch I) und 25 g Seesand filtriert und mit P/Et<sub>2</sub>O 1:1 eluiert. Nach dem Einengen i. RV. bei –25°/1 Torr verbleibt ein gelboranges Öl, das in 1,5 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und auf eine Säule mit 25 g desaktiviertem Kieselgel aufgetragen wird. Zunächst wird bei –55° mit Pentan entwickelt, bis CNT abgetrennt ist. Darauf wird die gelbe Zone (*R<sub>f</sub>* ca. 0,30 in P/Et<sub>2</sub>O 15:1) mit P/Et<sub>2</sub>O 15:1 eluiert. Nach dem Einengen i. RV. bei –25°/1 Torr verbleibt ein gelbes Öl, das bei –20° in wenig P/Et<sub>2</sub>O 5:1 gelöst und bei –60° umkristallisiert wird: 190 mg (29,5%) farblose Kristalle von **2b**. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30°): 6,2–5,5 (2*m*, 16H); 4,60 (*m*, 2H); 3,30 (*s*, 6H)<sup>7</sup>). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (308,40): C 81,78, H 7,85; gef.: C 81,66, H 8,00.

*2,2-Bis(2,4,6,8-cyclononatetraen-1-yl)-1,3-dioxolan (2c)*. In einem 50-ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tieftemp.-Thermometer, N<sub>2</sub>-Überleitung und einer *Sovirel*-Durchführung mit Septum (zum Durchstechen) werden zu einer Lsg. von 2 mmol Li-CNT in ca. 7 ml THF bei –40° 440,5 mg (2 mmol) **10c** [1] gegeben. Durch das Septum werden mittels Spritze innerhalb von 1 min 407 mg (2,86 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O zugetropft. Nach 3,5 h Rühren bei –20° wird die Mischung bei –25° auf 25 g Alox (basisch I) und 25 g Seesand gegeben und mit P/Et<sub>2</sub>O 1:1 eluiert. Das gelbe Eluat (ca. 130 ml) wird i. RV. bei –20°/1 Torr eingengt und bei –55° mit Pentan an 20 g Silicagel entwickelt, bis CNT abgetrennt worden ist. Danach wird die gelbe Zone (*R<sub>f</sub>* ca. 0,42 in P/Et<sub>2</sub>O 5:1) mit P/Et<sub>2</sub>O 10:1 eluiert. Nach dem Einengen i. RV. bei –25°/1 Torr verbleiben gelbe Kristalle, die bei –20° in wenig P/Et<sub>2</sub>O 5:1 gelöst und bei –60° umkristallisiert werden: 429 mg (70%) blassgelbe Nadeln von **2c**. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –30°): 6,1–5,4 (mehrere *m*, 16H); 4,94 (*m*, 2H); 4,20 (*s*, 4H)<sup>7</sup>).

*2,2-Bis(3a,7a-dihydro-1-indenyl)-1,3-dioxolane (11c und 11c')*. Eine Lsg. enthaltend 60 mg **2c** in ca. 0,4 ml CDCl<sub>3</sub> wird 5 h bei RT. aufbewahrt. Dabei entfärbt sich die gelbe Lsg., und laut NMR wird quantitativ das Diastereomerenmischung von **11c** und **11c'** gebildet, das nach dem Einengen i. RV. ohne Reinigung spektroskopisch charakterisiert wird. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,1–5,4 (mehrere *m*, 12H); 4,01 (*s*, 4H); 3,9–3,5 (*m*, 2H); 3,35–3,0 (*m*, 4H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 134,7 (*d*); 134,3 (*d*); 130,3 (*d*); 129,9 (*d*); 125,8 (*d*); 120,6 (*d*); 114,5 (*s*); 114,2 (*s*); 66,8 (*t*); 66,2 (*t*); 63,2 (*d*); 62,6 (*d*); 44,2 (*d*); 44,1 (*d*); 37,8 (*d*); 37,7 (*d*)<sup>7</sup>.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 623.
- [2] G. Sabbioni, Dissertation, Bern, 1982.
- [3] K. Hafner, H. Tappe, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 564.
- [4] M. Neuenschwander, A. Frey, *Chimia* **1974**, *28*, 119; *ibid.* **1975**, *29*, 212.
- [5] G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4201; *Chem. Ber.* **1972**, *115*, 3191.
- [6] R. W. Millar, M. Neuenschwander, *Chimia* **1979**, *33*, 124.
- [7] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6367.
- [8] W. Rutsch, A. Frey, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 718; W. Rutsch, Dissertation, Bern, 1978.
- [9] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852; *ibid.* **1964**, *86*, 5194; E. A. LaLancette, R. E. Benson, *ibid.* **1963**, *85*, 2853; *ibid.* **1965**, *87*, 1941.
- [10] G. Boche, A. Bieberbach, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1021; *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2850.
- [11] G. Boche, M. Bernheim, D. Lewaldt, B. Ruisinger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4285.
- [12] G. Sabbioni, A. Otter, M. Neuenschwander, *Chimia* **1983**, *37*, 124.
- [13] G. Boche, H. Böhme, D. Martens, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 565; A. G. Anastassiou, V. Orfanos, J. H. Gebrian, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4491; G. Boche, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2850; K. Hafner, S. Braun, T. Nakazawa, H. Tappe, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3507.

<sup>6</sup>) Versuche zur Elimination von MeOH mittels KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LDA, Li-CNT oder Alox (sauer I) sind vorerst gescheitert.

<sup>7</sup>) Weitere spektroskopische Daten und Abb. der Spektren: [2]. <sup>13</sup>C-NMR von **2a-c**, vgl. *Tab.*