

SYNTHESE DES BICYCLO[5.4.1]DODECAPENTAENYLUM-IONS
 AUS CYCLOHEPTATRIEN-1.6-DIALDEHYD

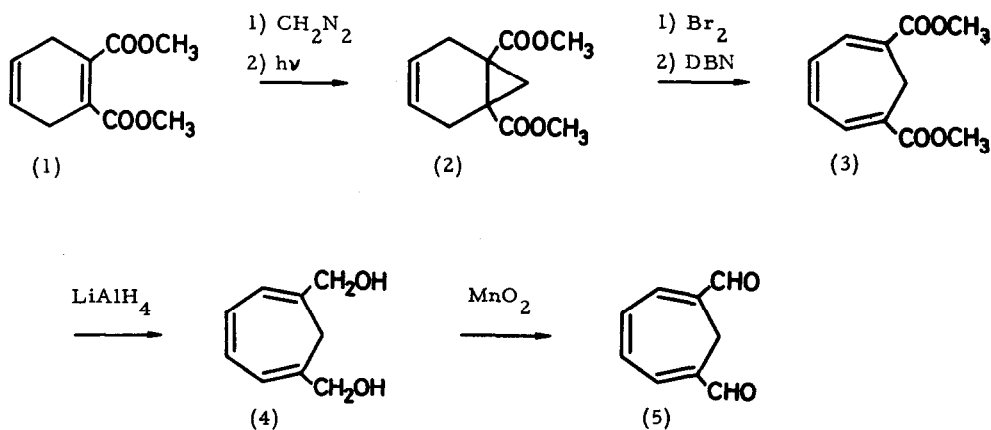
E. Vogel, R. Feldmann und H. Düwel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 16 March 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

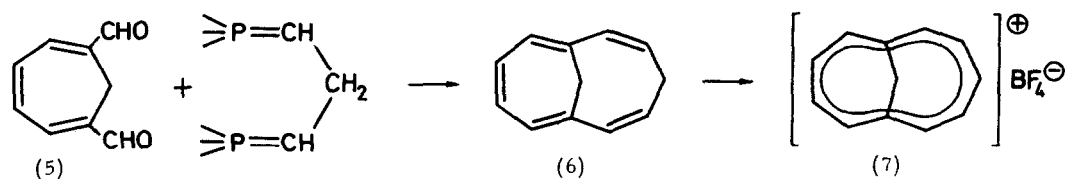
Auf der Suche nach neuen Wegen zu überbrückten Annulenen [1] stießen wir auf den Cycloheptatrien-1.6-dialdehyd (5) als potentiell wertvollen Synthesebaustein. Gelänge es, in den auf der Basis des o-Phthaldialdehyds beruhenden Synthesen von benzokondensierten carbo- und heterocyclischen Ringsystemen die Aldehyd-Komponente durch den Cycloheptatrien-1.6-dialdehyd zu ersetzen, so würde auf relativ einfache Weise eine Fülle interessanter Annulen- und Heteroannulen-Verbindungen zugänglich.

In dieser Mitteilung beschreiben wir 1) eine rationelle Darstellungsmethode für den noch unbekanntenen Cycloheptatrien-1.6-dialdehyd (5) und 2) die Synthese des Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylum-Ions (7) [2], eines aromatischen 10π -Carboniumions, aus dem Aldehyd.



Als Ausgangsverbindung für die Darstellung von (5) diente der aus Butadien und Acetylendicarbonsäureester leicht erhältliche 3.6-Dihydro-phthalsäuredimethylester (1) [3]. Der Ester nahm Diazomethan praktisch ausschließlich an der durch die Estergruppen aktivierten Doppelbindung unter Bildung des entsprechenden Δ^1 -Pyrazolins (Schmp. $75-76^\circ$) auf. Um bei der nur sehr langsam erfolgenden Diazomethan-Addition einen vollständigen Umsatz zu erzielen, war

eine Reaktionsdauer von 2 Wochen (Erneuerung des Diazomethans nach einwöchigem Stehen) erforderlich. Das Δ^1 -Pyrazolin wurde in rohem Zustand weiter umgesetzt, indem man es in benzolischer Lösung bei 0° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlte. Das hierbei erhaltene Photolysat ergab nach Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation (Sdp. $0,05$ $74-76^\circ$) ca. 90 % reines (2), das bei Behandlung mit einem Mol Brom in Methylenchlorid bei -70° kristallinen 3,4-Dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan-1.6-dicarbon säuredimethylester (Schmp. $72-73^\circ$) lieferte; Ausb. 45 % bez. auf (1). Die Dehydrobromierung des Dibromesters hatte das beste Ergebnis, wenn als Base 1.5-Diaza-bicyclo[4.3.0]nonen-(5) verwendet wurde; es bildete sich in 80-proz. Ausbeute der bereits von A. Eschenmoser ^[4] synthetisierte Cycloheptatrien-1.6-dicarbon säuredimethylester (3) (Schmp. 53°). Zur Gewinnung des Dialdehyds reduzierte man den Diester mit Lithiumaluminiumhydrid zum 1.6-Di-hydroxymethyl-cycloheptatrien ^[4] (Schmp. $90-91^\circ$), Ausb. 78 %, und oxidierte schließlich den Dialkohol mit aktiviertem Mangandioxid in Aceton. Das Oxidationsprodukt, eine unter Sauerstoffausschluß stabile gelbe Verbindung vom Schmp. $127-128^\circ$, stellt aufgrund seiner Spektren den gesuchten Cycloheptatrien-1.6-dialdehyd (5) dar, Ausb. 70 %; NMR-Spektrum (CDCl_3): $\tau = 0.43$ (s, 2 Aldehyd-Protonen), 2.94 (s, 4 vinyliche Protonen) und 6.93 (s, CH_2 -Protonen) ^[5]; UV-Spektrum (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 231$ ($\epsilon = 26\ 300$), 250 (7 900, Schulter), 316 (5 300) und 370 $\text{m}\mu$ (1 450, Schulter); IR-Spektrum (KBr): C=O 1680 und 1667 cm^{-1} .



Die Umsetzung von Cycloheptatrien-1.6-dialdehyd mit Trimethylen-1.3-bis-triphenylphosphoniumbromid ^[6] in Dimethylformamid bei 60° in Gegenwart von Lithiumäthylat lieferte als Hauptprodukt einen $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Kohlenwasserstoff (Rohausb. 50 %), der durch Chromatographie an Silicagel und anschließende Umkristallisation aus Pentan in gelben Kristallen vom Schmp. $14-16^\circ$ erhalten wurde (Sdp. $0,2$ 71°); UV-Spektrum (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 248$ ($\epsilon = 39\ 800$) und 327 $\text{m}\mu$ (3 730). Während das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs offen läßt, ob Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-(2,5,7,9,11) (6) oder eines von dessen Doppelbindungs-Isomeren vorliegt, ist das NMR-Spektrum eindeutig im Sinne der Struktur (6) zu interpretieren (Abb. 1).

Die Signalgruppe bei tiefstem Feld ($\tau = 3.1-3.8$) besteht aus dem für die vier Protonen des Cycloheptatrien-Molekülteils zu erwartenden AA'XX'-System sowie aus einem den Protonen H^2 und H^6 zugeordneten Multipllett, das den XX'-Teil des AA'XX'-Systems überlagert. In Analogie zum NMR-Spektrum von Cycloheptatrien darf angenommen werden, daß der AA'-Teil des AA'XX'-Systems den Protonen H^9 und H^{10} zukommt. Das darauf folgende Multipllett bei $\tau = 4.9-5.5$ ist als doppeltes Quartett aufzufassen und rührt von den beiden übrigen olefinischen Protonen H^3 und H^5 her. Wie Abb. 1 zu entnehmen, kommt dieses Multipllett durch die Kopplungen von H^3 und H^5 mit H^2 bzw.

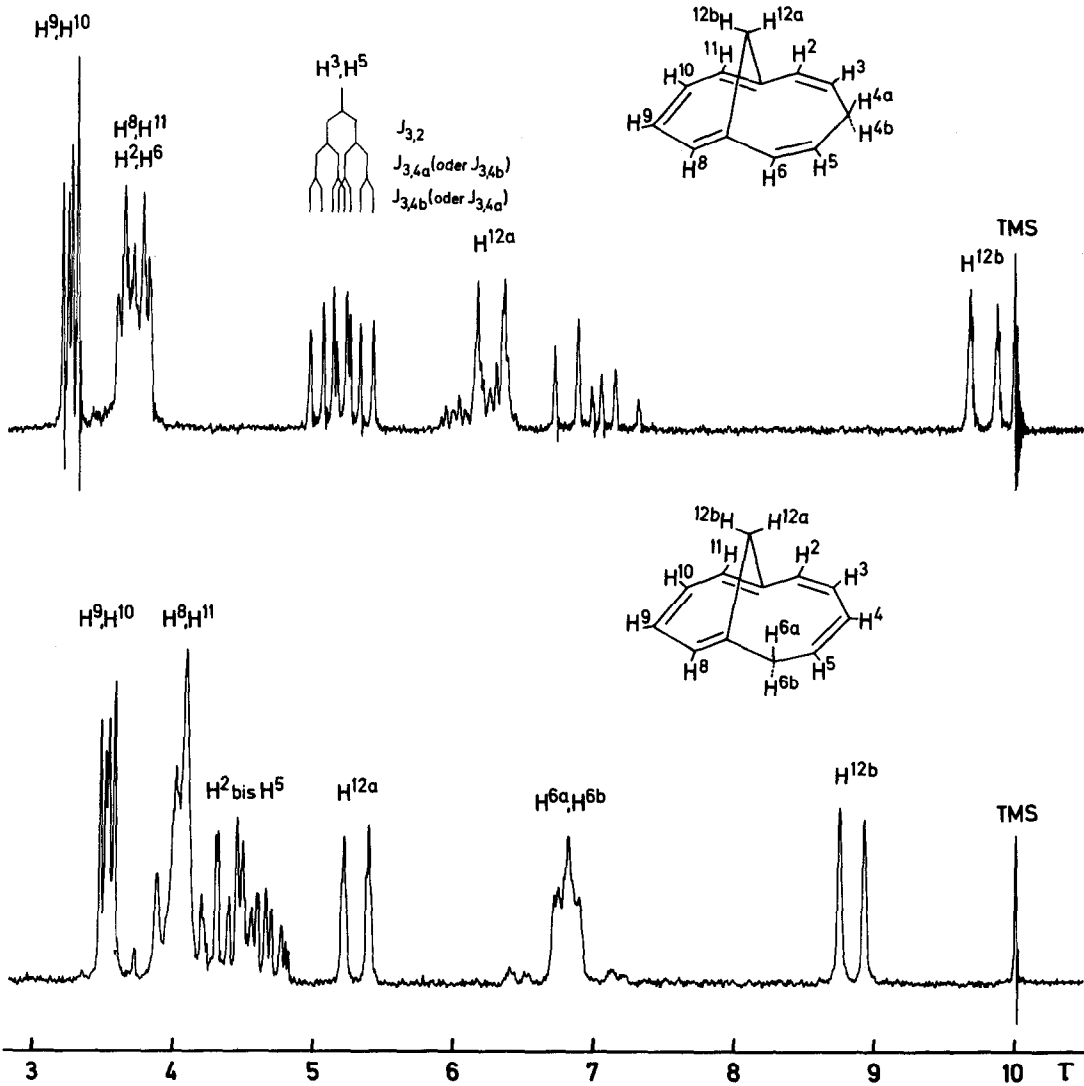
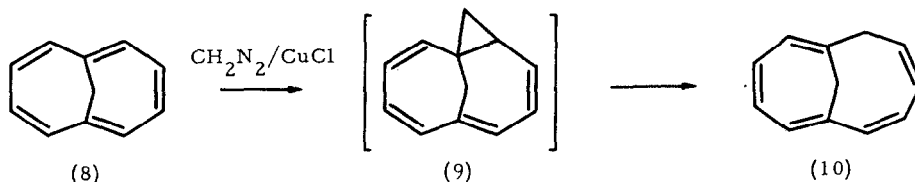


Abb. 1: NMR-Spektren von Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-(2.5.7.9.11) (6) und Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-(2.4.7.9.11) (10) (60 MHz, in CCl₄, TMS als innerer Standard).

H⁶ sowie mit H^{4a} und H^{4b} zustande. Im Absorptionsbereich aliphatischer Protonen findet sich als hervorstechendste Signalgruppe das den beiden Brücken-Protonen zuzuschreibende AX-System bei $\tau = 6.3$ und 9.8 mit $J = 11.6$ Hz. Es verbleiben ein komplexes, den A-Teil des AX-Systems teilweise überdeckendes Multiplett bei $\tau = 5.9-6.5$ sowie ein weiteres Multiplett bei $\tau = 6.7-7.4$, die jeweils von einem der CH₂-Protonen im peripheren Elfring stammen. Eine genaue Zuordnung dieser Multiplikts zu den beiden CH₂-Protonen, die sich auf die Größenverhältnisse der vicinalen Kopplungen stützen müßte, ist problematisch, da über die Konformation des C₁₁-Perimeters noch keine Klarheit besteht.

Der Kohlenwasserstoff (6) reagierte mit Triphenylmethylfluoroborat in Methylchlorid unter Hydridübertragung, wobei ein in gelborangen Nadeln (aus Eisessig) kristallisierendes stabiles Salz vom Schmp. 190-195° (Zers.) entstand, das sich mit dem bekannten aromatischen Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylumfluoroborat [2] als identisch erwies; Ausb. 68 %.



Das authentische Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-(2.5.7.9.11) (6) ist bemerkenswerterweise verschieden von dem bei der Ringerweiterung von 1.6-Methano-[10]annulen (8) mit Diazomethan (CuCl-Katalyse) als Hauptprodukt isolierten Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen, in dem ursprünglich (6) vermutet worden war [2]. Wie die nähere Untersuchung des aus (8) gewonnenen Bicyclo[5.4.1]dodecapentaens nunmehr ergab, muß es sich bei dieser Verbindung um (10) handeln. Die Gegenwart von (10) erschließt sich nicht nur aus NMR-Befunden (vgl. hierzu Abb. 1), sondern wird außerdem durch die Struktur der aus dem Kohlenwasserstoff und Dienophilen erhältlichen Diels-Alder-Addukte belegt [7]. Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-(2.4.7.9.11) (10) ist als das Produkt einer Valenzisomerisierung des durch Methylene-Addition an die $\text{C}^1\text{-C}^2$ -Bindung von (8) gebildeten Cyclopropan-Kohlenwasserstoffs (9) aufzufassen. Die Leichtigkeit, mit der (9) in das offensichtlich thermodynamisch begünstigte (10) übergeht, erscheint verständlich, denn nach der Woodward-Hoffmann-Regel [8] für electrocyclische Reaktionen hat man es bei der - unter Disrotation erfolgenden - Umlagerung von (9) in (10) ebenso wie bei der Norcaradien-Cycloheptatrien-Isomerisierung mit einem thermisch erlaubten Prozess zu tun.

LITERATUR

- [1] E. Vogel in "Aromaticity", Special Publication No. 21, The Chemical Society London, 1967, 113; E. Vogel, *Chimia* 22, 21 (1968).
- [2] W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, *Angew. Chem.* 77, 348 (1965).
- [3] N. P. Sopov und V. S. Miklashevskaya, *Zhur. Obshchei. Khim.* 26, 1914 (1956), *C. A.* 51, 4968 (1957).
- [4] R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro und A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* 46, 2893 (1963).
- [5] Im 100 MHz-NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$) von (5) findet sich für die vier vinyllischen Protonen ein AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 3.55$ (nach Messungen von M. Görlitz).
- [6] G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.* 619, 10 (1958).
- [7] Unveröffentlichte Versuche mit H. Hoffmann und J. Reisdorff.
- [8] R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).