

VALENZISOMERISIERUNG VON PERCHLOR-4-METHYLEN-BICYCLO[3.2.0]-

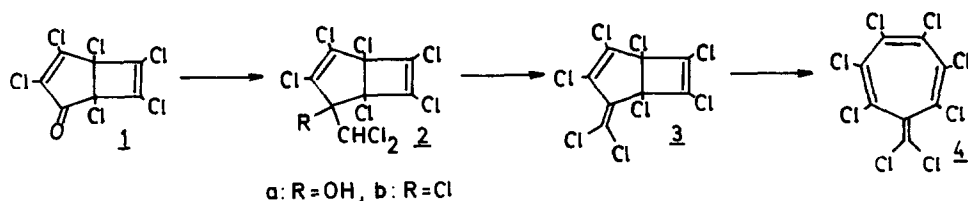
HEPTADIEN-(2,6) ZUM PERCHLORHEPTAFULVEN

Alfred Roedig, Manfred Fürsch, Bernhard Haveaux und Dieter Scheutzow

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 10 May 1972; received in UK for publication 20 May 1972)

Neuerdings sind eine Reihe von Cycloheptatrienen durch Valenzisomerisierung von Bicyclo[3.2.0]-heptadienen-(2,6) bei hohen Temperaturen in einem thermisch unerlaubten disrotatorischen Prozess zugänglich geworden¹. Aus den in 4-Stellung methylen-substituierten Bicyclen sollten auf diese Weise Heptafulvene entstehen. Wir haben dieses Prinzip erfolgreich zur Synthese des Perchlorheptafulvens (4) herangezogen.



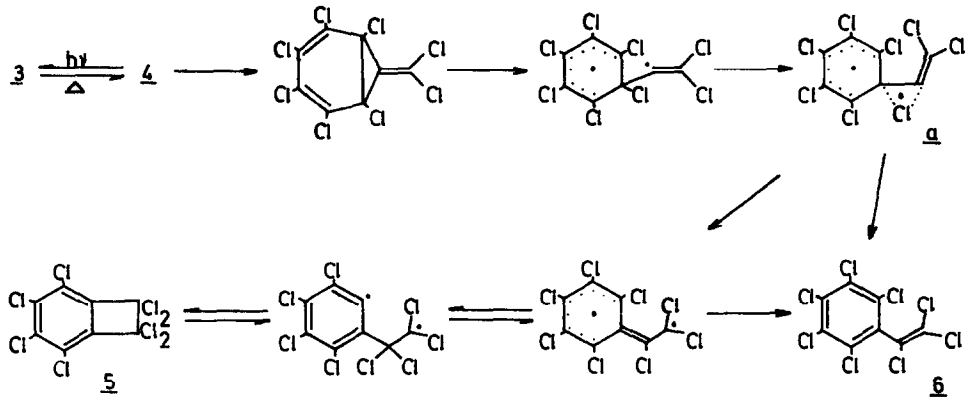
Als Ausgangsmaterial diente das bicyclische Keton 1², das mit Dichlormethylithium bei -110° in Trapp-Mischung³ glatt ein 1:1-Gemisch der stereoisomeren Alkohole 2a ergab. Das ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄, TMS ext.) zeigt 3 Signale δ 3.7 (OH), δ 6.1 (CHCl₂) und δ 6.3 (CHCl₂) im Intensitätsverhältnis 2:1:1. Nach der Behandlung mit PCl₅ im Bombenrohr bei 180° liegt ein Gemisch aus 3 und den stereoisomeren Chloriden 2b (¹H-NMR δ 6.20 und δ 6.63) vor, das sich durch Alkalibehandlung leicht zu 3 vereinheitlichen lässt. Das IR-Spektrum von 3 (Schmp. 127°) weist drei C=C-Banden (1610, 1575, 1540/cm) auf. Das UV-Spektrum mit λ_{\max} 230 nm (log ϵ 3.79) und 290 nm (log ϵ 4.20) ist typisch für ein konjugiertes

System. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Standard CS_2 $\delta = 0$ ppm) treten 8 Signale auf, von denen 111.9 und 116.3 dem sp^3 -hybr. C_1 und C_5 , 64.7 dem C_4 , 56.9 dem C_8 und 59.3, 61.3, 62.4, sowie 62.5 den übrigen sp^2 -hybr. C-Atomen zuzuordnen sind.

Der photochemische Übergang von 1 in das Perchlortropon ist offensichtlich eine Ausnahme⁴. Bestrahlt man 3 in Dichlormethanlösung 3 Tage mit der Heraeus-Hochdruck-Tauchlampe, so wird Perchlorbenzocyclobuten (5) (Schmp. 137°)⁵ in 53 proz. Ausbeute gebildet. In siedendem o-Dichlorbenzol und in Diphenyläther bei 250° ist 3 beständig. Erst im Bombenrohr bei 340° treten Umlagerungen ein. Nach 50 Min. wurden 30% 5 neben 40% Perchlorstyrol (6) (Schmp. 92°)⁶ isoliert. Nach 6 Min. lässt sich das gesuchte Heptafulven 4 neben wenig 5 und 6 in 28 proz. Ausbeute gewinnen.

4 (Schmp. 77°) ist im Gegensatz zu allen anderen Heptafulvenen, wenn man von den Dibenzoderivaten absieht, farblos. Das UV-Spektrum mit λ_{max} 234.0 nm ($\log \epsilon$ 4.16), 242.4 nm ($\log \epsilon$ 4.18), 259 nm ($\log \epsilon$ 4.13) und einer Schulterstelle bei 290.1 nm ($\log \epsilon$ 3.87) ist mit den UV-Spektren anderer Heptafulvene nicht vergleichbar. Die Konstitution 4 ergibt sich aber einwandfrei aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Es zeigt 5 Signale sp^2 -hybr. C-Atome im Intensitätsverhältnis 1:1:2:2:2. Die schwächeren Signale 65.3 und 57.9 sind repräsentativ für C_1 und C_8 ; die stärkeren (60.1, 63.6 und 65.9) kommen den übrigen Ring-C-Atomen zu.

Thermisch ist 4 im Vergleich zu dem nur unterhalb -60° haltbaren Kohlenwasserstoff⁷ ungewöhnlich stabil. Beim längeren Erhitzen auf 340° aromatisiert es sich zu 5 und 6. Photochemisch wird außer 5 der Bicyclus 3 zurückgebildet. Die Valenzisomerisierung 3 \rightleftharpoons 4 ist also reversibel und zwar ist wie in anderen Fällen⁸ im Gleichgewicht photochemisch der Bicyclus und thermisch der Monocyclus begünstigt. Da 5 photochemisch und thermisch sowohl aus 3 als auch aus 4 entsteht, ist anzunehmen, daß seine Bildung in jedem Fall über 4 und eine Norcaradienzwischenstufe erfolgt, die sich weiter über Biradikale unter Cl-Wanderung etwa nach dem folgenden Schema umlagert.



Das thermodynamisch stabilste Produkt 6 kann sich von a aus direkt bilden. Da 6 aber auch bei 340° aus 5 entsteht, muß für die letzten zu 5 führenden Reaktionsschritte eine Reversibilität angenommen werden.

Literatur

- 1) D.Seebach in Houben-Weyl/Methoden der organischen Chemie, Bd. IV/4
S.87 und 418-419, Verlag G.Thieme Stuttgart (1971).
- 2) A.Roedig und L.Hörnig, Liebigs Ann.Chem. 598,208(1956)
- 3) G.Köbrich, H.Trapp, K.Flory und W.Drischel, Chem.Ber. 99,696(1966)
- 4) K.V.Scherer jr., J.Amer.Chem.Soc. 90,7352(1968)
- 5) A.Roedig, G.Bonse, R.Helm und R.Kohlhaupt, Chem.Ber. 104,3378(1971)
- 6) M.Ballester, C.Mollinet und J.Rosa, Anales Real Soc.Espan.Fis.Quim.(Madrid),
57B(5),393(1961)
- 7) W.v.E.Doering und D.W.Wiley, Tetrahedron (London)11,183(1960)
- 8) O.L.Chapman und G.W.Bordon, Proc.Chem.Soc.(London)1963,221;
G.W.Bordon, O.L.Chapman, R.Swindall und T.Teizuka, J.Amer.Chem.Soc. 89,2979(1967)
W.G.Dauben und R.L.Cargill, Tetrahedron (London)12,186(1961)
W.G.Dauben, K.Koch, O.L.Chapman und S.L.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 83,1768(1961) und
85,2616(1963)