

RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN VON [12+2]- BZW. [4+2]-ADDUKTEN DES  
7,9-DI-T-BUTYL-SESQUIFULVALENS <sup>1)</sup>

R.E. Davis, W. Henslee, A. Garza

Department of Chemistry, University of Texas at Austin, U.S.A.

H. Knöfel, H. Prinzbach \*

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

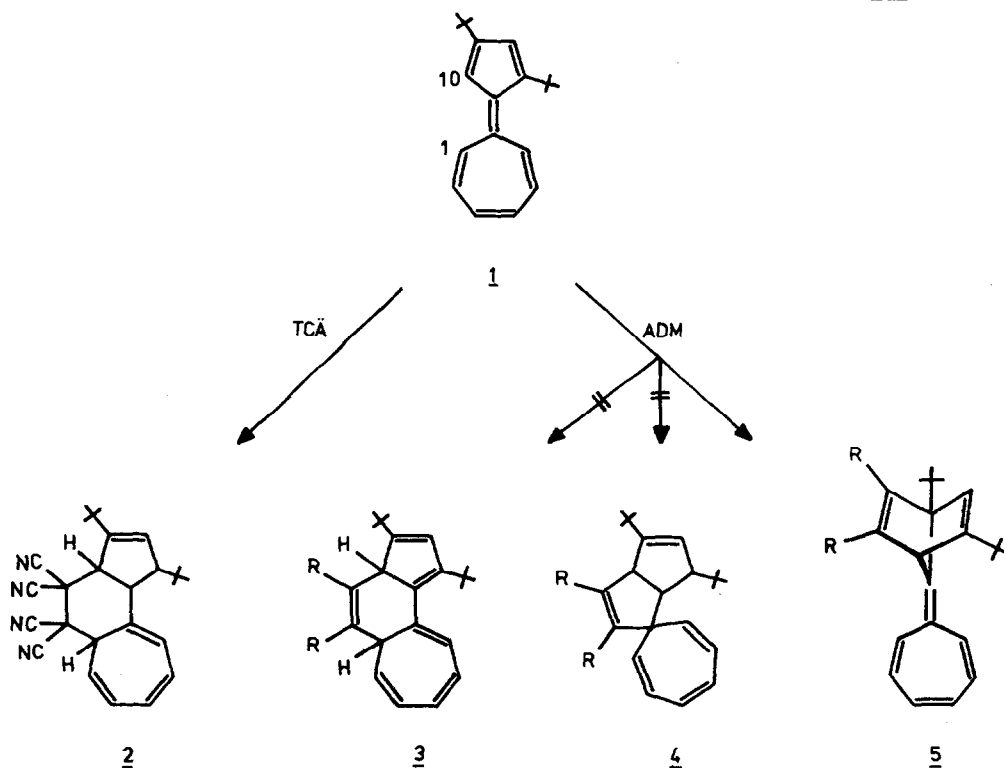
(Received in Germany 14 June 1974; received in UK for publication 1 July 1974)

Cyclisch gekreuzt-konjugierte  $\pi$ -Bindungssysteme, ursprünglich als Testobjekte quantenmechanischer Rechnungen synthetisiert, haben als Synthesezwischenstufen erneut Aktualität gewonnen. Im Zusammenhang mit dem Aufbau angular anellierter  $\pi$ -Perimetermoleküle, speziell des Phenazulens <sup>2)</sup>, haben wir [12+2]-Cycloadditionen an das Sesquifulvalen-Gerüst angestrebt <sup>3)</sup>. Über die Röntgenstrukturanalysen der Addukte des 7,9-Di-t-butyl-sesquifulvalens 1 mit Tetracyanäthylen (TCÄ) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) wird hier berichtet <sup>4)</sup>.

Der 12 $\pi$ -Kohlenwasserstoff 1 reagiert mit TCÄ (Benzol, 20°C) rasch und einheitlich zu einem 1:1-Addukt (schwachgelbe Nadeln, Schmp. 104-106°C), für welches auf Grund der spektroskopischen Daten die aus einem  $\alpha,\omega$ -Angriff (formaler  $[\pi 12s + \pi 2s]$ -Typ <sup>5)</sup>) resultierende Struktur 2, nicht hingegen die Stereochemie an den Zentren C-1 und C-10 gesichert war. An einem Einkristall aus Benzol (monoklin,  $a=7.576$ ,  $b=12.434$ ,  $c=25.259$  Å,  $\beta=104.82^\circ$ ,  $Z=4$ ) wurden die Röntgendaten mittels eines General Electric XRD-5 Diffraktometers gesammelt, von den 4570 Reflexen (Messung mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) 2875 zur Strukturermittlung verwendet. Bei der Verfeinerung konnte ein R-Wert von 0.069 (gewichteter R-Wert 0.065) erreicht werden. Wie aus der Computerzeichnung (Abb.1) hervorgeht, befinden sich 1-H und 10-H auf der gleichen Seite des Ringgerüsts. Bindungswinkel und Bindungslängen in 2 entsprechen durchweg den Erwartungen <sup>6)</sup>.

Für das unter drastischeren Bedingungen (Benzol, 80°C; 4 Stdn.) isolierte ADM-Addukt (tiefgelbe Nadeln, Schmp. 161-163°C) konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch die [12+2]-Struktur 3, als Dihydrophenazulen <sup>2)</sup> besonders erwünscht, zwar ausgeschlossen (u.a. durch sieben olefinische <sup>1</sup>H-NMR-Signale), nicht aber zwischen den mechanistisch (Primärangriff elektrophil an C-10) vernünftigen Alternativen 4 und 5 entschieden werden. Wegen der

für ein Heptafulven-Derivat wie 5<sup>7)</sup> relativ kurzwelligen UV-Absorption ( $\lambda_{\max}$  (Äthanol)



= 334 nm ( $\epsilon=1300$ )) hatten wir ursprünglich der Spiroanordnung 4 den Vorzug gegeben<sup>3)4)</sup>.

Die ebenfalls mit einem Einkristall (n-Heptan, triklin, Pl,  $a=9.787$ ,  $b=14.669$ ,  $c=9.117 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=109.40$ ,  $\beta=109.01$ ,  $\gamma=87.94^\circ$ ,  $Z=2$ ) durchgeführte Strukturanalyse (Abb. 2) weist dieses Addukt indes als 7-Cycloheptatrienyliden-norbornadien-Derivat 5 aus.

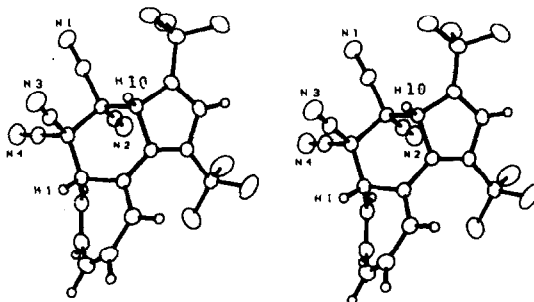


Abb. 1 Stereoskopische Abbild. des Adduktes 2

Die Röntgen-Intensitäten (4868) wurden mit einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Antodiffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung) gemessen, die Struktur an Hand von 2009 Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ) gelöst und bis zu einem R-Wert von 0.068 verfeinert (gewichteter R-Wert 0.036)<sup>8)</sup>. Eine im Zusam-

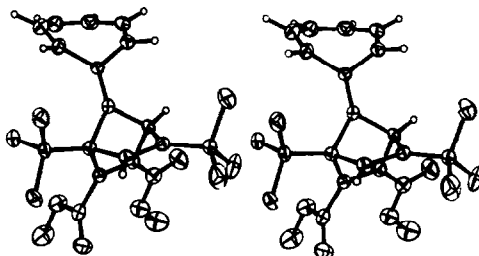


Abb. 2 Stereoskopische Abbild. des Adduktes 5

menhang mit dem Elektronenspektrum dieses Adduktes wesentliche strukturelle Besonderheit ist die starke sterische Kompression zwischen dem Siebenring, der *t*-Butylgruppe am Brückenkopf und dem benachbarten Esterrest, die zu einer beachtlichen Dehnung der Bindungen und Verdrillung der Bindungswinkel in diesem Molekülbereich führt. Der typisch nicht-planare Siebenring ist zu den Estergruppen hin verkantet.

Die *cis*-Anordnung von 1-H und 10-H in 2 ist in Übereinstimmung mit dem für eine konzertierte [12+2]-Cycloaddition geforderten suprafacialen Angriff<sup>5)</sup>. Nachdem wir im Falle des 1,2-Bis (methoxycarbonyl)-8,9-diphenyl-sesquifulvalens die Umwandlung des kinetisch begünstigten<sup>9)</sup> [4+2]-TCÄ-Adduktes in das stabilere [12+2]-Isomere<sup>10)</sup> verfolgen konnten<sup>12)</sup> und die 7-*t*-Butylgruppe die [4+2]-Addition an 1 nicht grundsätzlich verhindert (s. 5), halten wir eine entsprechende Vorgeschichte von 2 nicht für ausgeschlossen.

Der chemische Teil dieser Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, der kristallographische Teil durch die Robert A. Welch-Stiftung (Grant F-233) unterstützt. Der Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer konnte mit Mitteln der National Science Foundation (Grant GP-37028 an das Dept. of Chemistry der Universität von Texas in Austin) beschafft werden.

Literaturverzeichnis:

- 1) Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 28. Mitteilung.-27. Mitteil.:  
H. Prinzbach, L. Knothe u. H.-W. Schneider, *Angew. Chem.* 85, 1113 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 1009 (1973).
- 2) H. Prinzbach u. H.-W. Schneider, *Angew. Chem.* 85, 1112 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 1007 (1973).
- 3) Übersicht: H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* 28, 281 (1971).
- 4) H. Prinzbach u. H. Knöfel, *Angew. Chem.* 81, 900 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 881 (1969).
- 5) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).
- 6) Abstände und Winkel stimmen beispielsweise gut überein mit denjenigen entsprechender Molekülbereiche des [14+2]-Adduktes aus Heptafulvalen und TCÄ (R.E. Davis, nicht publiziert, 1966). In beiden Addukten stehen die Cyaureste auf Lücke, in 2 ist der Siebenring jedoch noch weniger planar. Die Einzelheiten der Strukturbestimmung werden noch ausführlich mitgeteilt (A. Garza und R.E. Davis, in Vorbereitung).
- 7) W. v. E. Doering u. D.W. Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960); M. Neuenschwander u. W.K. Schenk, *Chimia* 26, 194 (1972).
- 8) W. Henslee u. R.E. Davis, *Acta Crystallographica*, in Vorbereitung.
- 9) M.N. Paddon-Row, P.L. Watson u. R.W. Warrenner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1033.
- 10) Auch das unsubstituierte Sesquifulvalen <sup>3)</sup> und das 7,9-Diphenyl-Derivat <sup>11)</sup> liefern mit TCÄ [12+2]-Addukte, die aber rasch prototrope Umlagerungen eingehen; vgl. auch J.D. White u. T. Furuta, *Synth. Commun.* 1973, 459.
- 11) V. Blumenstock, Dissertation Univ. Freiburg 1974.
- 12) H. Sauter u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 115 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 133 (1972). Mit ADM wird wiederum das 5 entsprechende [4+2]-Produkt erhalten <sup>11)</sup>.