

ELEKTRONENREICHE HEPTAFULVENE: TRIMETHYLEN-8,8-DITHIAHEPTAFULVEN¹⁾

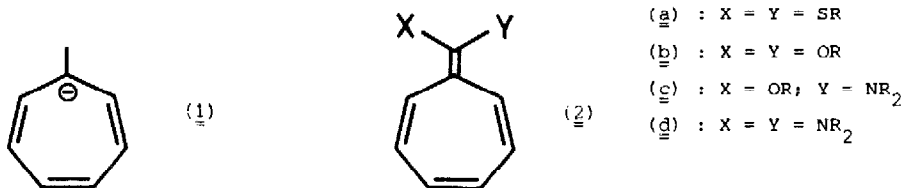
Knut M. Rapp und Jörg Daub^{*})

Chemisches Institut der Universität Regensburg

D-8400 Regensburg, Universitätsstraße 31

(Received in Germany 15 April 1976; received in UK for publication 6 May 1976)

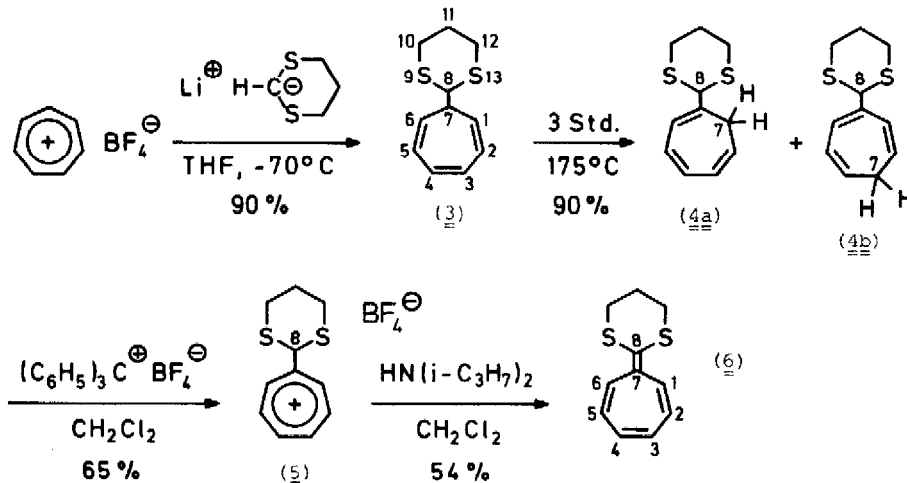
Cycloheptatrienid (1) gilt in der Siebenringchemie als typischer Vertreter der Antiaromaten²⁾. Bezeichnend dafür ist die geringe Bildungstendenz aus 7-Alkoxycycloheptatrien³⁾, Cycloheptatrien⁴⁾ oder Tropyliumsalzen⁵⁾. Scheinbar widersprüchlich dazu kann in Cycloheptatrien-7-carbonsäurederivaten leicht ein Proton an C-7 gegen Deuterium⁶⁾ oder gegen Alkylgruppen^{7,8)} ausgetauscht werden. Um Aussagen über Zusammenhänge von Elektronendichte im Cycloheptatrienring und Reaktionsverhalten zu bekommen, haben wir eine systematische Untersuchung der bisher in der Literatur nicht beschriebenen Verbindungen (2a) - (2d) unternommen. Die Elektronendichte



im Siebenring wird in diesen Verbindungen durch die Elektronendonoreigenschaften von X und Y gesteuert⁹⁾ und sollte in der Reihe (2a) → (2d) zunehmen. Im folgenden sind Darstellung (Schema) und Eigenschaften eines ersten Beispiels der 8.8-Dithiaheptafulvene (2a) beschrieben¹⁰⁾.

Ausgehend von Tropyliumtetrafluorborat und 2-Lithium-1.3-dithian wurde über (3) [Schmp. 52°C; IR(KBr) 3040, 3010, 2940, 2900 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 6.6 (m, 3-H, 4-H), 6.2 (m, 2-H, 5-H), 5.5 (q, 1-H, 6-H), 4.3 (d, 8-H), 2.8 (m, 10-H, 12-H), 2.0 (m, 7-H, 11-H)] und dem Isomerengemisch (4a):(4b) ~ 70:30 [¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm) (4a):4.8 (s, 8-H), 2.43 (d, 7-H), (4b):4.83 (s, 8-H), 2.23 (t, 7-H)] das Tropyliumsalz (5) [¹H-NMR (CD₃CN, δ in ppm):9.25 (s, 1-H 6-H), 5.82 (s, 8-H)] erhalten. (6) [dunkelrote Kristalle, Schmp. 45°C] wurde durch Säulenchromatographie mit aminbeladenem Kieselgel und anschließendem Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt.

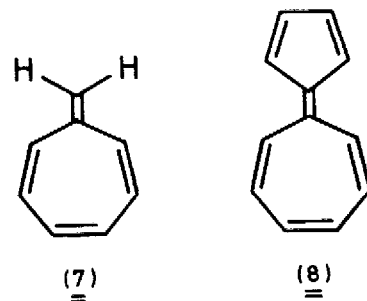
Schema: Synthese von Trimethylen-8.8-dithiaheptafulven (6)



Die Struktur von (6) ist mit den spektroskopischen Daten in Übereinstimmung [IR(KBr): 1580 cm^{-1} , exocyclische Doppelbindung; UV (in Methanol): 210, 240, 335 nm; MS (70 eV, $T_q = 120\text{-}130^\circ\text{C}$): m/e 208 (M, 65%), 167 (M-C₃H₅, 9%), 134 (M-C₃H₆S, 100%), 90 (M-C₃H₆S-CS, 23%)]. Die Schwingungsfrequenz von 1580 cm^{-1} ist vergleichbar mit der von Heptafulven (7) (1583 cm^{-1})^{11c}). Dies deutet auf ähnliche Bindungsstärke C-7 - C-8 hin. Das ¹H-NMR-Spektrum von (6) [(CDCl₃, δ in ppm) 6.45 (d, mit Feinstruktur, 1-H, 6-H); 5.9, 5.7 (m, 2-H - 5-H), 2.9 (t, CH₂), 2.15 (m, CH₂)] entspricht in seiner Strukturierung ebenfalls dem Protonenresonanzspektrum von (7)¹¹). Aufschlußreich sind außerdem die Kohlenstoffspektren von (6), (7) und (8) im Vergleich (Tabelle 1). Die

Tabelle 1: ¹³C-NMR-Spektren der Heptafulvene (6) - (8).

	C-1, C-6	C-2, C-5	C-3, C-4	C-7, C-8
(<u>6</u>)	133.2	126.7	131.3	138.2 121.7
(<u>7</u>)	138.3	126.9	130.8	146.6 111.9
(<u>8</u>)	137.6	133.5	134.6	146.5 138.6



Zuordnungen der einzelnen Kohlenstoffe erfolgte aus den Intensitätsunterschieden (C-7,C-8 \ll C-1 - C-6) im breitbandentkoppelten Spektrum, durch Vergleich mit dem Protonenspektrum, und durch Vergleich mit den bekannten Spektren von (7) und (8)¹²). Die exakte Zuordnung der Signale C-7 und C-8 ist noch offen. Wie bei den Heptafulvenen (7) und (8)¹²) haben nach ¹³C-NMR-Daten polare Grenzstrukturen keine Bedeutung für die Beschreibung des Grundzustandes der Verbindung (6). Im Vergleich zum Cyclopentadienylidensubstituenten in (8) ist der 1.3-Dithian-2-yliden-Substituent in (6) ein besserer Elektronendonator und bewirkt damit die Hochfeldverschiebung der C-1 - C-6.

Trimethylen-8.8-dithiaheptafulven (6) addiert unter 0°C in Methylenchlorid als Lösungsmittel Tetracyanoäthylen (TCÄ) und 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3.5-dion (NPT). Den Reaktionsprodukten sind die Strukturen (9) und (10) zuzuschreiben (Tabelle 2). Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist die

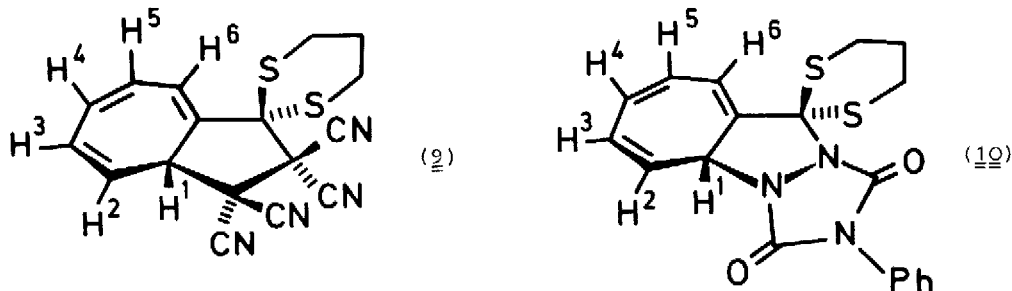


Tabelle 2: Strukturdaten der Tetrahydroazulene (9) und (10).

(9)^{a)} IR(KBr): 3070, 3030, 2990, 2960, 2920, 2850, 2160, 1625, 1530 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 6.82 (d, 4-H - 6-H), 6.43 (m,d, 3-H), 5.70 (d,d, 2-H), 3.67 (m, 2H), 3.14 (q,d, 1-H), 2.89 (m, 2H), 2.15 (m, 2H).

MS (70 eV, $T_{\text{q}} = 150^{\circ}\text{C}$): m/e 336 (M), 208 ($\text{M-C}_6\text{N}_4$), 167 ($\text{M-C}_6\text{N}_4\text{-C}_3\text{H}_5$), 134 ($\text{M-C}_6\text{N}_4\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}$).

(10)^{b)} IR(KBr): 1730, 1720, 1600 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 7.46 (m, 5, Phenyl-H), 6.73 (d, 4-H - 6-H), 6.23 (m,d, 3-H), 5.65 (d,d, 2-H), 4.4 (m, 1-H), 4.1 (q,m, 2H), 2.8 (m, 2H), 2.2 (m, 2H).

a) Schmp. 163°C b) Schmp. 157°C .

Cycloheptatrienstruktur ableitbar, wobei 1-H in (10) deutlich nach tieferem Feld verschoben ist im Vergleich zu (9). Im Massenspektrum ist die durch "metastabile Ionen" nachgewiesene Retrocycloaddition $\text{M-C}_6\text{N}_4$ strukturkonform.

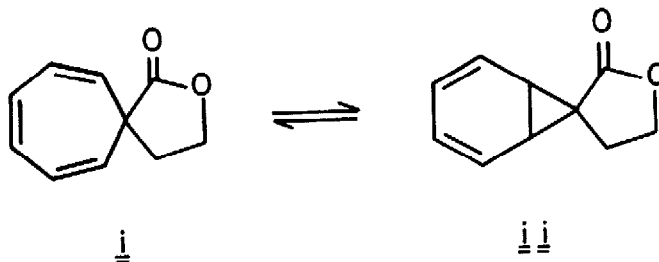
Verglichen mit bekannten 2.2-disubstituierten Dithianen¹³⁾ sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Aufnahmetemperatur $+30^{\circ}\text{C}$) der Dithianstrukturteile in (9) und (10) ungewöhnlich. Aus dem berechneten Liniemuster von (9) kann für den Dithianstrukturteil ein AA'BB'CC'-Spektrum mit $J_{\text{gem}} = -14.0$ Hz, $J_{\text{ax,ax}} = 12.0$ Hz, $J_{\text{ax,eq}} = 2.9$ Hz und $J_{\text{eq,eq}} = 4.2$ Hz abgeleitet werden. Diese Kopplungskonstanten entsprechen denen eines fixierten Sechsringsessels oder einem einseitig verlagerten Gleichgewicht zwischen den Sesselkonformationen. Ob dieser NMR-Befund mit der Kinetik (Einfrieren des Gleichgewichtes) oder mit der Thermodynamik (extreme Gleichgewichtslage) der Sechsringe zu erklären ist, wird derzeit untersucht und in der ausführlichen Veröffentlichung diskutiert.

Die $8\pi + 2\pi$ -Cycloaddukte sind die einzigen Reaktionsprodukte, die bei der Cycloaddition von (6) mit TCÄ und NPT nachgewiesen werden konnten. Ein $2\pi + 2\pi$ -Cycloaddukt im Primärschritt ähnlich wie bei der Umsetzung des "Ketens" 8-Oxoheptafulven mit Cyclopentadien¹⁴⁾ konnte nicht festgestellt werden.

Dr. P. Fischer danken wir für die Berechnung des AA'BB'CC'-Spektrums, T. Burgemeister, Dr. K. Mayer und E. Fischer für Aufnahmen von ^{13}C -NMR bzw. MS-Spektren.

*) Korrespondenzautor

- 1) Diese Untersuchungen werden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
- 2) Übersicht: R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6, 393 (1973).
- 3) H. J. Dauben und M. R. Rifi, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3041 (1963).
- 4) W. v. E. Doering und P. P. Gaspar, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3043 (1963).
- 5) R. Breslow und W. Chu, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 411 (1973); R. Breslow und F. R. Drury, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 4702 (1974).
- 6) K. Takahashi, H. Yamamoto und T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 200 (1970).
- 7) H. Tsuruta, S. Mori und T. Mukai, *Chem. Letters* 1974, 1127.
- 8) Durch Umsetzung des Dianions von Cycloheptatrien-7-carbonsäure mit dem Ditosylat des Äthan-1,2-diols entstehen i und ii, die bei Raumtemperatur als dynamisches Gleichgewicht $\text{i} \rightleftharpoons \text{ii}$ vorliegen. J. Daub und K. M. Rapp, Veröffentlichung in Vorbereitung.



- 9) W. Betz und J. Daub, *Chem. Ber.* 107, 2095 (1974).
- 10) Ein weiteres Derivat von (2) mit $\text{X}=\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Y}=\text{NR}_2$ wird durch die Silylierung von Cycloheptatrien-7-carbonsäureamid erhalten: K. M. Rapp, Dissertation in Vorbereitung.
- 11) a) W. v. E. Doering und D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960),
 b) H. E. Zimmerman und L. R. Sousa, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 834 (1972),
 c) W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 58, 1099 (1975).
- 12) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* 86, 595 (1974), *Angew. Chem. Internat. Edit.* 13, 551 (1974).
- 13) H. Friebolin, S. Kabuß, W. Maier und A. Lüttringhaus, *Tetrahedron Lett.* 1962, 683; H. T. Kalff und E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 85, 467 (1966); H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß und W. Faßt, *Organic Magnetic Resonance*, 1969, 67; E. L. Eliel und R. O. Hutchins, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2703 (1969).
- 14) T. Asao, N. Morita und Y. Kitahara, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3655 (1972).