

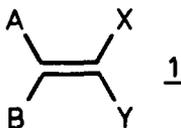
ELEKTRONENREICHE HEPTAFULVENE¹⁾: ALKYLIERUNG UND
 SILYLIERUNG VON SUBSTITUIERTEN CYCLOHEPTATRIENYL-ANIONEN
 SYNTHESE VON ¹³C-MARKIERTEN VERBINDUNGEN

Knut M. Rapp und Jörg Daub^{*)}

Chemisches Institut der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

(Received in Germany 18 November 1976; received in UK for publication 6 December 1976)

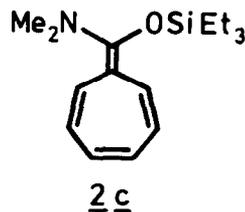
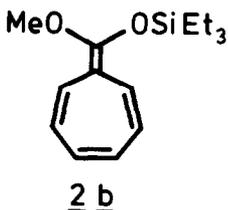
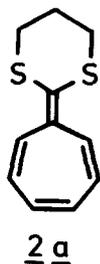
Die Energie der Grenzorbitale und damit auch die Reaktivität der C-C-Doppelbindung 1 wird durch die Substituenten X,Y und A,B beeinflusst. Verbindungen



a A,B = Donor; X,Y = Akzeptor
b A,B und X,Y = Akzeptor
c A,B und X,Y = Donor

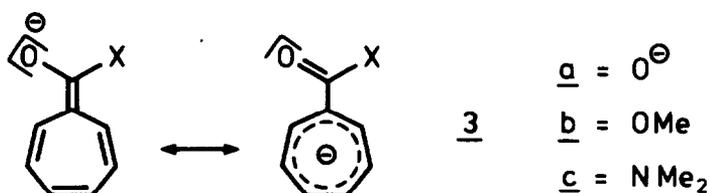
mit einem Substitutionsmuster 1a: A,B = Elektronenpaardonor; X,Y = Elektronenpaarakzeptor sind thermodynamisch stabiler und in manchen Fällen auch weniger reaktiv als die Verbindungen 1b mit A,B und X,Y = Elektronenpaarakzeptor bzw. 1c A,B und X,Y = Elektronenpaardonor.

Die elektronenreichen Heptafulvene 2¹⁾ lassen sich, vom Standpunkt der lokalisierten C-C-Doppelbindung aus betrachtet, der Verbindungsklasse 1c zuordnen,



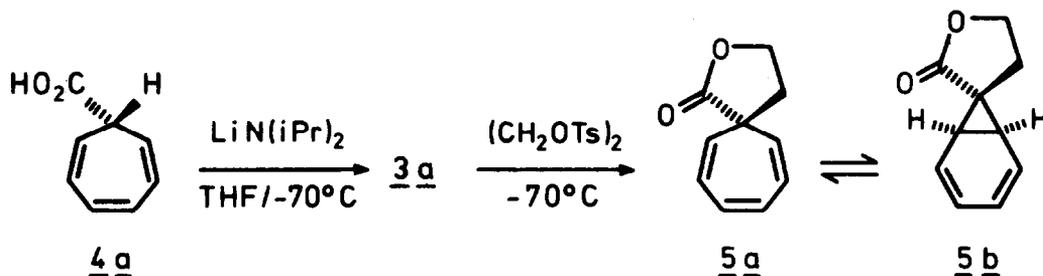
denn der Cycloheptatrienylidenstrukturteil ist ein möglicher Elektronenpaardonor²⁾. Wir haben als Beispiel Trimethylen-8,8-dithia-heptafulven 2a dargestellt^{1,3)}, im folgenden sind die Synthesen von 2b und 2c aus den Cycloheptatrienyl-Anionen 3 beschrieben. Die Anionen 3 haben ambidente Eigenschaften und können mit Elektrophilen an Kohlenstoff oder Sauerstoff reagieren.

^{*)} Korrespondenzautor



Das Dianion 3a, hergestellt aus Cycloheptatrien-7-carbonsäure 4a⁴⁾ mit Lithium-diisopropylamid⁵⁾ reagiert mit Äthylen-p-toluolsulfonat unter Alkylierung am Kohlenstoff und Sauerstoff zum Spirolacton 5 (Schmp. 64°C, Gl.1). Die NMR-Spektren zeigen, daß 5 in Lösung als schnelles, dynamisches Gleichgewicht 5a \rightleftharpoons 5b vorliegt⁶⁾ (Tabelle 1).

Gleichung 1:



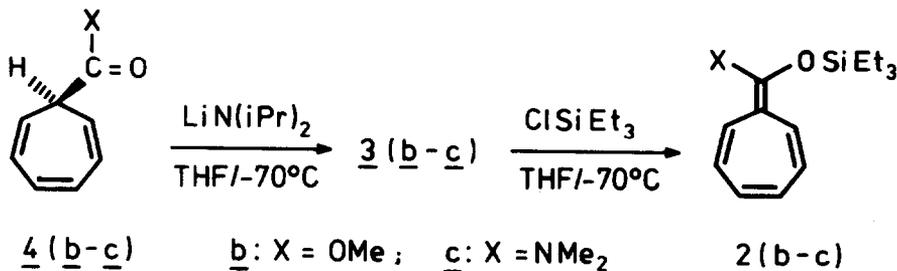
Durch die Spiroverknüpfung ist das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht 5a \rightleftharpoons 5b im Vergleich zu 7-Äthylcycloheptatrien-7-carbonsäuremethylester⁷⁾ weiter zum Norcaradien verschoben.

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von Spirolacton 5

Methode	Zuordnung																												
¹ H-NMR [δ , ppm][a]	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td>3-H; 2-H</td> <td rowspan="2">} 6.20</td> <td>1-H</td> <td rowspan="2">} 3.80</td> <td>CH₂-O</td> <td>4.20</td> <td>CH₂</td> <td>1.60</td> <td rowspan="2">K = 1.23</td> <td rowspan="2">[b, c]</td> </tr> <tr> <td>4-H; 5-H</td> <td>6-H</td> <td>CH₂-O</td> <td>4.35</td> <td>CH₂</td> <td>1.60</td> </tr> <tr> <td>3-H; 2-H</td> <td rowspan="2">} 6.20</td> <td>1-H</td> <td rowspan="2">} 3.40</td> <td>CH₂-O</td> <td>4.35</td> <td>CH₂</td> <td>1.60</td> <td rowspan="2">K = 2.22</td> <td rowspan="2">[b, d]</td> </tr> <tr> <td>4-H; 5-H</td> <td>6-H</td> </tr> </table>	3-H; 2-H	} 6.20	1-H	} 3.80	CH ₂ -O	4.20	CH ₂	1.60	K = 1.23	[b, c]	4-H; 5-H	6-H	CH ₂ -O	4.35	CH ₂	1.60	3-H; 2-H	} 6.20	1-H	} 3.40	CH ₂ -O	4.35	CH ₂	1.60	K = 2.22	[b, d]	4-H; 5-H	6-H
3-H; 2-H	} 6.20	1-H		} 3.80		CH ₂ -O	4.20	CH ₂	1.60			K = 1.23	[b, c]																
4-H; 5-H		6-H	CH ₂ -O		4.35	CH ₂	1.60																						
3-H; 2-H	} 6.20	1-H	} 3.40	CH ₂ -O	4.35	CH ₂	1.60	K = 2.22	[b, d]																				
4-H; 5-H		6-H																											
¹³ C-NMR [δ , ppm][e]	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td>C-2; C-3</td> <td rowspan="2">127.2, 125.0</td> <td>C-1</td> <td>70.5</td> <td>C-7</td> <td>29.2</td> <td>C=O</td> <td>181.3</td> </tr> <tr> <td>C-4; C-5</td> <td>C-6</td> <td>70.5</td> <td>C-7</td> <td>29.2</td> <td>H₂C-O</td> <td>66.0</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>H₂C-C</td> <td>26.1</td> </tr> </table>	C-2; C-3	127.2, 125.0	C-1	70.5	C-7	29.2	C=O	181.3	C-4; C-5	C-6	70.5	C-7	29.2	H ₂ C-O	66.0							H ₂ C-C	26.1					
C-2; C-3	127.2, 125.0	C-1		70.5	C-7	29.2	C=O	181.3																					
C-4; C-5		C-6	70.5	C-7	29.2	H ₂ C-O	66.0																						
						H ₂ C-C	26.1																						
IR [f] [cm ⁻¹]	3045, 3025, 2990, 2910 (CH); 1770 C=O																												

[a] Relativ zu TMS als int. Standard, in CDCl₃. [b] K = [5b]/[5a], als Vergleichssubstanzen zur Bestimmung von K dienten 7-Äthylcycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester und das entsprechende Norcaradien^{5,7)}. [c] T = 36°C, [d] T = -52°C, [e] Relativ zu TMS als int. Standard in CDCl₃, T = +44°C. [f] in CCl₄.

Mit Triäthylchlorsilan entstehen aus den Anionen 3b und 3c in quantitativer Ausbeute die Heptafulvene 2b und 2c (Gl.2). 2b und 2c sind rote, in unpolaren Gleichung 2:



Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeiten. Außerdem sind 2b-c hygroskopisch und thermolabil. Die getroffenen Strukturzuordnungen ergeben sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten, die NMR-Spektren sind im folgenden angegeben:

¹H-NMR (C₆D₆, δ in ppm, TMS ext. Standard) 2b: 0.96 (m, 15 H, C₂H₅); 3.35 (s, 3 H, CH₃); 4.97-5.57 (m, 4 H, 2-H - 5-H); 5.75, 5.95 (d, m, 2 H, 1-H und 6-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, δ in ppm, TMS int. Standard) 2b: 5.4, 6.8 (CH₂-CH₃); 52.4 (CH₃), 105.8 (C-7); 150.1 (C-8); 124.2, 124.8, 130.1, 130.6 (C-1, C-2, C-5, C-6); 132.4 (C-3, C-4).

¹H-NMR (C₆D₆, δ in ppm, TMS ext. Standard) 2c: 0.95 (m, 15 H, C₂H₅); 2.55 (s, 6 H, CH₃); 5.15-5.75 (m, 4 H, 2-H - 5-H); 5.85, 6.10 (d, m, 2 H, 1-H und 6-H).

¹³C-NMR (C₆D₆, δ in ppm, TMS int. Standard) 2c: 5.6, 7.0 (CH₂-CH₃); 40.0 (CH₃); 108.1 (C-7); 149.1 (C-8); 123.5, 124.3, 131.1 (C-1, C-2, C-5, C-6); 134.6 (C-3, C-4).

Nach den C-NMR-Spektren findet in 2b und 2c keine Rotation um C-7 - C-8 statt, denn konstitutionsidentische Kohlenstoffe im Ring haben verschiedene Signale.

Chemische Verschiebungen von C-7 und C-8 und ¹J_{C-7,C-8} können zur Charakterisierung der C-C-Doppelbindung herangezogen werden. Für die exakte Zuordnung der Kohlenstoffsignale und für die Bestimmung der Kopplungskonstante wurde [8-¹³C]-Heptafulven 9 über die Reaktionssequenz (Gl.3) synthetisiert. Im ¹³C-NMR-Spektrum von 9 hat das Signal δ = 150.1 ppm höhere Intensität und ist somit dem markierten Kohlenstoff C-8 zuzuordnen.

Im Vergleich zu Heptafulven 10 bewirken die Substituenten an C-8 in 2b und 2c eine Umkehrung des Vorzeichens der Δδ-Werte (Tabelle 2). Δδ ist somit für 2b und 2c positiv wie in 11.

Gleichung 3:

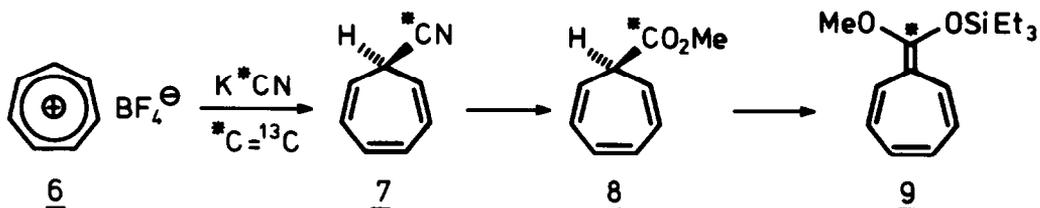
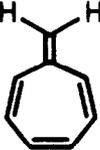
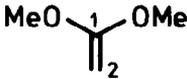
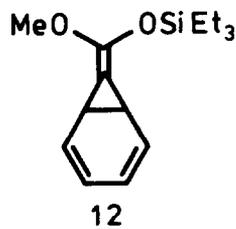


Tabelle 2: Differenz der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta = \delta_{C-8} - \delta_{C-7}$ ($\delta_{C-1} - \delta_{C-2}$)

<u>10</u>		<u>2 b</u>	<u>2 c</u>		<u>11</u>
$\Delta\delta$	-34.7 ⁸⁾	+44.3	+41.0	+113.2 ⁹⁾	

Die in 9 gemessene Kopplungskonstante 1J für die Bindung C-7 - C-8 hat im Vergleich zu bekannten $^1J_{CC}$ -Kopplungskonstanten von Äthylenen den hohen Wert



104.5 Hz. Da die Struktur 12 und ionische Strukturen (mit hohem s-Charakter für eine exocyclische C-C-Bindung) nach den übrigen spektroskopischen Daten ausscheiden, kann die Hybridisierung nicht für die Größe der Kopplungskonstante allein maßgebend sein. Die Ladungsdichte der C-7 - C-8-Bindung bzw. die elektronische Anregungsenergie könnten Beiträge zur Kopplungs-

konstante liefern¹⁰⁾. Untersuchungen zur Aufklärung dieses Befundes werden derzeit durchgeführt.

Diese Untersuchungen werden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau A. Hasenhündl danken wir für präparative Mithilfe, Herrn T. Burgemeister für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

LITERATUR

- (1) Vorhergehende Mitteilung: K.M. Rapp und J. Daub, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2011.
- (2) Übersicht: D.J. Bertelli in "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry", Bd.1, 29, Wiley, N.Y. 1973.
- (3) Über Syntheserversuche von 2a: R. Gompper und W. Reiser, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1263.
- (4) W. Betz und J. Daub, *Chem.Ber.* 105, 1778 (1972).
- (5) H. Tsuruta, S. Mori und T. Mukai, *Chem. Lett.* 1974, 1127.
- (6) Im Festzustand liegt 5 als Cycloheptatrien (5a) vor, G. Maas, unveröffentlicht.
- (7) Vergleichbare Verbindungen l.c.⁵⁾; F.G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 19; N. Morita und Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1972, 869.
- (8) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* 86, 595 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 13, 551 (1974).
- (9) M. Herberhold, G.O. Wiedersatz und C.G. Kreiter, *Z.Naturforsch.* 31 b, 35 (1976).
- (10) J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.