

CARBEN-REAKTIONEN XIII

CYCLOHEPTATRIENYLIDEN AUS TRIMETHYLSILYL-TROPYLIUM-TETRAFLUOROBORAT

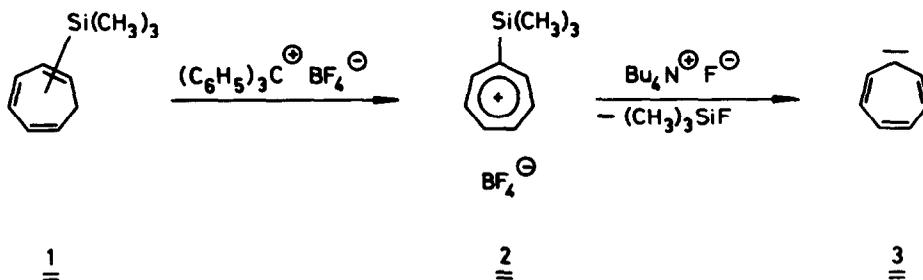
Manfred Reiffen und Reinhard W. Hoffmann

Fachbereich Chemie der Universität Marburg

Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

(Received in Germany 20 January 1978; received in UK for publication 6 February 1978)

Cycloheptatrienyliden (3) ist wegen seiner möglichen Valenzisomerisierung<sup>1)</sup> und Umlagerungen<sup>2)</sup> von Interesse. Ebenso dient es als Vorläufer der Heptafulvalen-Bildung<sup>3)</sup>. Cycloheptatrienyliden war bisher direkt nur durch Thermolyse oder Photolyse der Salze des Tropon-tosylhydrazons zugänglich. Die Leichtigkeit, mit der sich einige Carbene durch Deprotonierung der entsprechenden Carbenium-Ionen erzeugen lassen<sup>4)</sup>, legt eine Deprotonierung des Tropylium-Ions als alternativen Zugang zu 3 nahe. Jedoch gelang es bisher weder anderen<sup>5)</sup> noch uns<sup>6)</sup>, eine Base zu finden, die weder an das Tropylium-Ion addiert, noch es reduziert. Anstelle einer Deprotonierung wurden kürzlich Fluorid-Ionen induzierte Desilylierungen zur Erzeugung von Carbanionen<sup>7)</sup> und Carbenen<sup>8)</sup> benützt. Wir berichten hier über eine entsprechende Desilylierung des Trimethylsilyl-tropylium-Ions (2) zum Cycloheptatrienyliden (3).



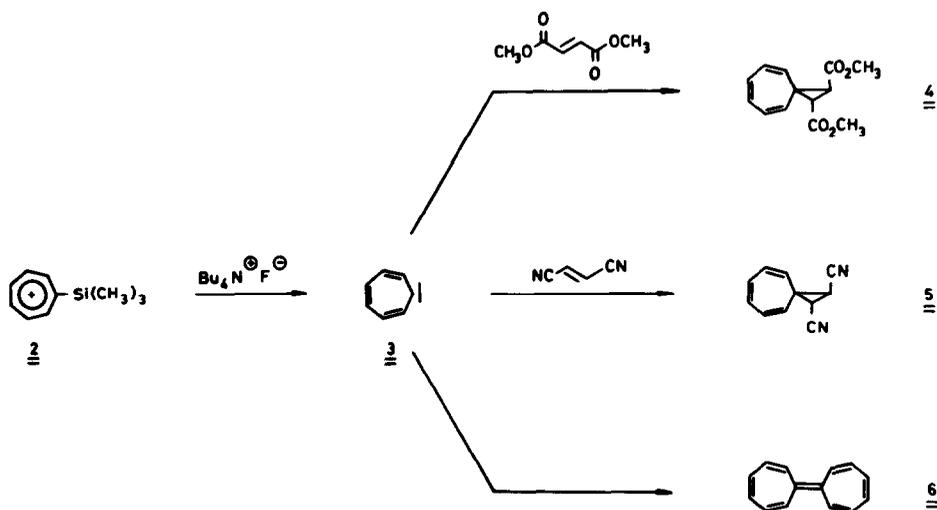
Bei der CuCl-katalysierten Zersetzung von Diazomethan in überschüssigem Trimethylsilylbenzol entstand ein Gemisch der isomeren Trimethylsilyl-cycloheptatriene (1)<sup>9)</sup>. Deren Lösung in Trimethylsilylbenzol wurde mit einer äquivalenten Menge Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid versetzt. Dabei kristallisierte das entstehende Trimethylsilyl-tropylium-tetrafluoroborat (2) nach einigen Tagen teilweise aus. Der Rest wurde mit Ether gefällt: 61% (bezogen auf CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) gelbbrauner Kristalle vom Zers.-P. 119-121°C.

2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.58 (s, 9H); 9.4-9.9 (m, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS): δ = -1.16, q; 153.48, d; 155.24, d; 160.32, d; 181.30, s.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN/Hexamethyl-disiloxan): δ = 1.08 ppm. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung von 11.8 ppm im Vergleich zum Trimethylsilylbenzol (δ = -10.7 ppm gegen Disiloxan).

Bei der Behandlung von 2 mit Tetrabutylammoniumfluorid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entstand Trimethylfluorsilan. Das dabei freigesetzte Cycloheptatrienyliden (3) sollte als nucleophiles Carben<sup>10)</sup> leicht vom noch nicht umgesetzten Kation 2 ange-



griffen werden, was zur Bildung von dimeren und polymeren Produkten führt. Diese störenden Reaktionen lassen sich in THF als Solvens zurückdrängen, in dem sowohl Tetrabutylammoniumfluorid, etwaige Abfänger und vermutlich das Carben gut löslich sind, während 2 weitgehend unlöslich ist.

Bei der langsamen Zugabe einer Lösung von 2 in Methylenchlorid zu einer Lösung von 2,5 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid in THF, das 10 Äquivalente Fumarsäuredimethylester enthielt, entstand 4. Es wurde nach Waschen mit Bicarbonat-Lösung und Extraktion mit Hexan in 70% Rohausbeute erhalten. Nach mehrfachem Kristallisieren aus Hexan gewann man 42% 4 vom Schmp. 74-75°C, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum den Literaturangaben<sup>3)</sup> entsprach. In gleicher Weise ergab ein Abfangversuch mit trans-Dicyanethylen (Fumarsäuredinitril) das Addukt 5 in 23% Ausbeute. Der Schmp. und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 5 stimmten mit Literaturangaben<sup>3)</sup> überein.

Styrol, p-Tolylisocyanat oder Phenylisothiocyanat waren als Abfänger unwirksam. Hier trat zum Teil eine Dimerisierung von 3 zu Heptafulvalen (6) ein. Die Bildung von 6 wird durch hohe Stationärkonzentration an 3 begünstigt, also dadurch, daß man 2 rasch zu einer gesättigten Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF gab. Dabei erhielt man Heptafulvalen in bis zu 70% Rohausbeute. Nach verlustreicher Reinigung durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid isolierte man cirka 20% nahezu reinen Heptafulvalens (6).

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchung und Frau Sabine Schulz für experimentelle Mitarbeit.

Literaturverzeichnis

- 1) R.L.Tyner, W.M.Jones, Y.Öhrn und J.R.Sabin, J.Am.Chem.Soc. 96, 3765 (1974); P.W.Dillon und G.R.Underwood, *ibid* 96, 779 (1974); vgl. auch: R.A.LaBar und W.M.Jones, *ibid* 96, 3645 (1974); W.M.Jones, R.A.LaBar, U.H.Brinker und P.H.Gebert, *ibid* 99, 6379 (1977); C.Mayor und W.M.Jones, Tetrahedron Letters 1977, 3855.
- 2) Übersicht bei C.Wentrup, Topics in Current Chem. 62, 173 (1976).
- 3) W.M.Jones und C.L.Ennis, J.Am.Chem.Soc. 91, 6391 (1969); W.M.Jones, R.C.Joines, J.A.Myers, T.Mitsuhashi, K.E.Krajca, E.E.Waali, T.L.Davis und A.B.Turner, *ibid* 95, 826 (1973); T.Mukai, T.Nakazawa und K.Isobe, Tetrahedron Letters 1968, 565.
- 4) S.z.B. H.W.Wanzlick und H.J.Kleiner, Angew.Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 3, 65 (1964); H.Quast und S.Hünig, Chem.Ber. 99, 2017 (1966); R.A.Olofson, S.W.Walinsky, J.P.Marino und J.L.Jernow, J.Am.Chem.Soc. 90, 6554 (1968); T.Nakai und M.Okawara, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 907; S.Kabuß und W.Tritschler, Synthesis 1971, 312.
- 5) S.G.McGeachin, Can.J.Chem. 47, 151 (1969); cf. S.W.Staley, M.A.Fox und A.Cairncross, J.Am.Chem.Soc. 99, 4524 (1977).
- 6) M.Reiffen, Dissertation Universität Marburg, 1977.
- 7) I.Kuwajima und E.Nakamura, J.Am.Chem.Soc. 97, 3257 (1975); E.Nakamura und I.Kuwajima, J.Am.Chem.Soc. 99, 961 (1977); R.Noyori, K.Yokoyama, J.Sakata, I.Kuwajima, E.Nakamura und I.Shimizu, J.Am.Chem.Soc. 99, 1265 (1977); M.T.Reetz und N.Greif, Chem.Ber. 110, 2958 (1977); T.Sato, M.Arai und I.Kuwajima, J.Am.Chem.Soc. 99, 5827 (1977).
- 8) R.F.Cunico, Y.K.Han, J.Organomet.Chem. 105, C 29 (1976); P.J.Stang und D.P.Fox, J.Org.Chem. 42, 1667 (1977).
- 9) Vgl. E.Müller, H.Kessler, H.Fricke und W.Kiedaisch, Liebigs Ann.Chem. 675 63 (1964); 7-Trimethylsilylcycloheptatrien wurde bereits früher auf anderem Wege dargestellt: A.J.Ashe III, J.Org.Chem. 37, 2053 (1972).
- 10) L.W.Christensen, E.E.Waali und W.M.Jones, J.Am.Chem.Soc. 94, 2118 (1972).