

ELEKTRONENREICHE HEPTAFULVENE¹⁾

SYNTHESE UND STRUKTUR EINES MONOSUBSTITUIERTEN CYCLOHEPTATRIENYL-ANIONS

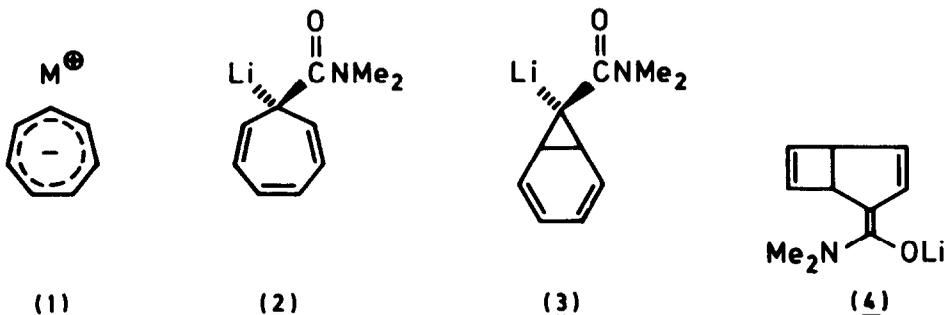
Knut M. Rapp, Thomas Burgemeister und Jörg Daub^{*)}

Institut für Chemie der Universität Regensburg

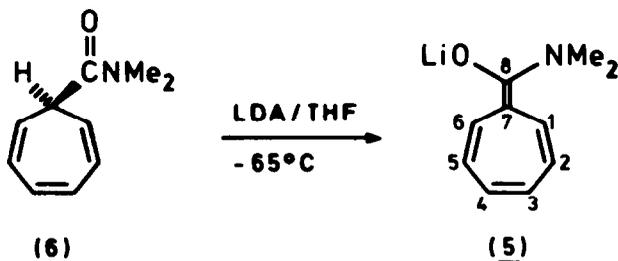
Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg

(Received in Germany 24 April 1978; received in UK for publication 25 May 1978)

Die Instabilität des Cycloheptatrienyl-Anions (1)²⁾ wird durch Akzeptorsubstituenten vermindert. Dabei könnten die exocyclische Elektronendelokalisation oder Änderungen in der Konstitution zu dieser Stabilisierung führen. (2)-(5) sind eine Auswahl von Strukturen, die Senken auf der Energieoberfläche im Falle der durch eine Carbamoylgruppe substituierten Verbindung sein können.



Im folgenden wird gezeigt, daß das aus 7-Cycloheptatriencarbonsäuredimethylamid (6)³⁾ und Lithiumdiisopropylamid (LDA) entstehende Anion im Energieminimum bevorzugt die Konstitution eines elektronenreichen Heptafulvens (5)⁴⁾ hat. Die Auswertung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergibt diese Zuordnung (Tab. 1, Abb. 1)^{5,6)}.

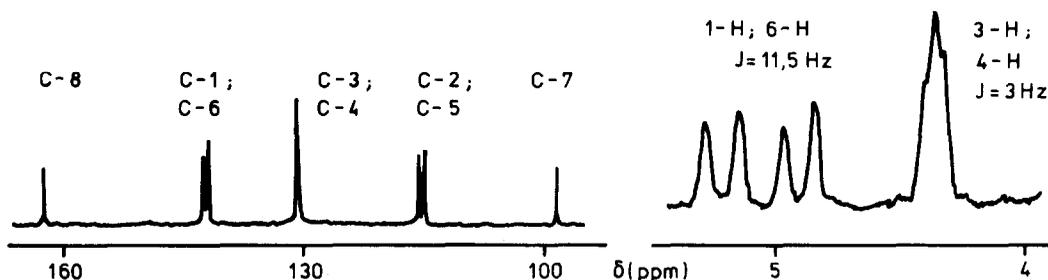


Folgende Aussagen führen zu der Heptafulvenstruktur (5):

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von (5)

$^1\text{H-NMR}$ [a]	1-H,6-H	3-H,4-H	2-H,5-H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$		
δ (ppm)	5.20,4.89 [b]	4.36	3.8 [c]	2.46		
$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	11.5,11.5	3	11.5	(Singulett)		
$^{13}\text{C-NMR}$ [a,d]	C-1,C-6	C-3,C-4	C-2,C-5	C-7	C-8	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
δ [ppm]	144.6,144.0 [b]	131.9	116.3,115.7[b]	98.8	165.3	40.0
$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	147	152	156	$(^3J_{\text{CH}} = 9.6)$		~ 130

[a] in $\text{D}_8\text{-THF}$, [b] genauere Zuordnung nicht möglich, [c] teilweise durch Lösungsmittel verdeckt, [d] Aufnahmetemperatur -10°C .

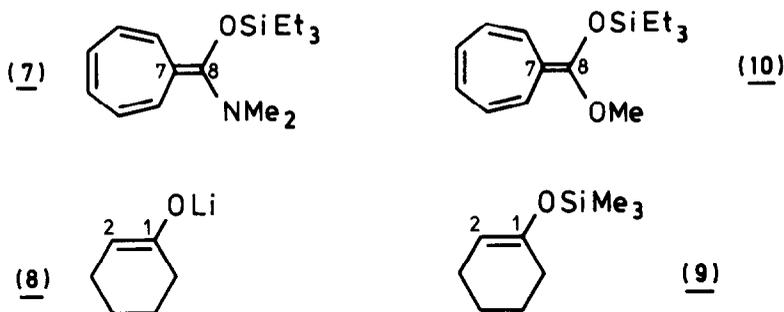
Abbildung 1: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von (5)

- Die im Vergleich zur NMR-Zeitskala langsame Rotation um die C-7-C-8 Bindung. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum haben die diastereotopen Kohlenstoffe C-1/C-6 und C-2/C-5 verschiedene chemische Verschiebungen.
- Die im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Rotation um die C-8 - NMe_2 Bindung. Bei -10°C sind die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des NMe_2 -Strukturteil isochron (im Gegensatz zu (6)).
- Im Vergleich zur Verbindung (7) ist in (5) C-7 hochfeldverschoben und C-8 nach tieferem Feld (Tab. 2). Die Vergleichssubstanzen (8) und (9) zeigen eine ähnliche Abstufung⁷⁾.
- Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{CC}}$ für C-7-C-8 in (5) beträgt 88.0 Hz. Zum Vergleich dazu sind $^1J_{\text{CC}}$ (C-7-C-8) in (7) 97.4 Hz und in (10) 104.5 Hz. Diese Kopplungskonstanten der Heptafulvene liegen an der äußersten Grenze der bisher bekannten $^1J_{\text{CC}}$ für das Strukturmerkmal C-C Doppel-Bindung¹⁾.

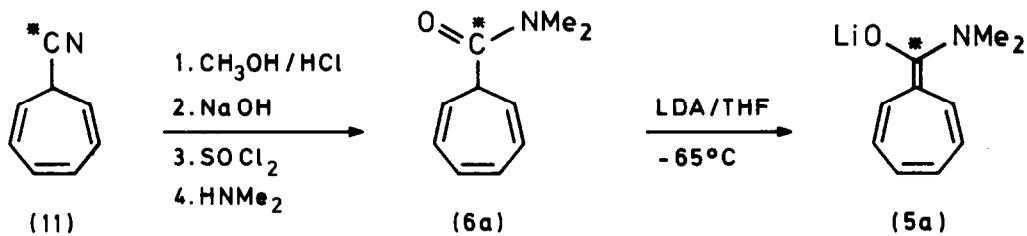
Tabelle 2: Chemische Verschiebungen (δ in ppm) der Kohlenstoffe C-7 und C-8 in (5) und (7) und der Kohlenstoffe C-1 und C-2 in (8) und (9).

	(5)	(7)	(8)	(9)
C-7 (C-2)	98.8	108.1	89.6	102.8
C-8 (C-1)	165.3	149.1	159.0	149.9
$\Delta\delta$ [a]	66.5	41.0	69.4	47.1

[a] $\Delta\delta = \delta(\text{C-8}) - \delta(\text{C-7})$ bzw. $\delta(\text{C-1}) - \delta(\text{C-2})$.



Die zweifelsfreie Zuordnung von C-7 und C-8 im ^{13}C -NMR-Spektrum und die Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CC}}$ wurde durch die Anreicherung des Isotopomeren (5a) ($^*\text{C} = ^{13}\text{C}$) über den Syntheseweg (11) \rightarrow (5a) ermöglicht (1,3,8). Das Isotopomere (5a) war zu 30% und (5b) (C-7=C-8= ^{13}C) somit zu ca. 0,3% in dem Isotopomeregemisch enthalten.



Die Bevorzugung von (5) als energieärmste Struktur muß auf die potentielle Antiaromatizität eines Cycloheptatrienyl-Anions und die hohe Bindungsenergie für die Lithium-Sauerstoff- im Vergleich zur Lithium-Kohlenstoffbindung zurückgeführt werden.

Diese Untersuchungen werden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau A. Hasenhündl und Herrn J. Kiermeier danken wir für präparative Mithilfe.

Literatur

- (1) 3. Mitteilung in dieser Reihe, vorhergehende: K.M. Rapp und J. Daub, Tetrahedron Lett. 1977, 227. Teilweise entnommen aus einem Vortrag bei der Chemiedozententagung, Berlin 1978, Abstrakt S. A 6⁹⁾.
- (2) H.J. Dauben, Jr. und M.R. Rifi, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3041 (1963).
- (3) W. Betz, J. Daub und K.M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. 1974, 2089.
- (4) K.M. Rapp und J. Daub, Tetrahedron Lett. 1976, 2011.
- (5) Reaktionen über vergleichbare Verbindungen: (a) K. Takahashi, H. Yamamoto und T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 200 (1970); (b) N. Morita und Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1972, 869; (c) H. Tsuruta, S. Mori und T. Mukai, Chem. Lett. 1974, 1127; (d) F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. 1974, 19; (e) l.c.¹⁾; (f) F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, Chem. Ber. 110, 107 (1977).
- (6) ¹³C-NMR-Spektren vergleichbarer Verbindungen: (a) R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W.v. Philipsborn, Angew. Chem. 86, 595 (1974); Angew. Chem. Internat. Edit. 13, 551 (1974); (b) L. Knothe und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. 1977, 687.
- (7) H.O. House, A.V. Prabhu und W.V. Philips, J. Org. Chem. 41, 1209 (1976).
- (8) W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. 105, 1778 (1972).
- (9) Anmerkung: Vergleichbare Ergebnisse werden für das Cyclononatetraenyl-Anion gefunden: G. Boche und F. Heidenhain, Angew. Chem. 90, 290 (1978).