

ZWEI NEUE PENTACYCLISCHE DIMERE DES CYCLOHEPTATRIENS

K.Mach, H.Antropiusová, F.Tureček, V.Hanuš und P.Sedmera¹

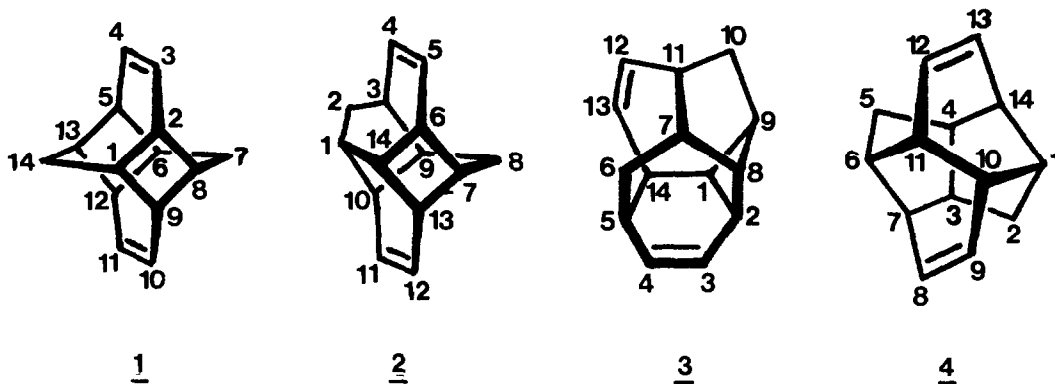
Jaroslav Heyrovský Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie

121 38 Prag 2, Tschechoslowakei

Summary: Titanium - catalyzed dimerization of cycloheptatriene affords pentacyclo[7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11}]tetradeca-3,12-diene, 3, and pentacyclo[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]tetradeca-8,12-diene, 4. By heating, 3 is converted quantitatively into 4.

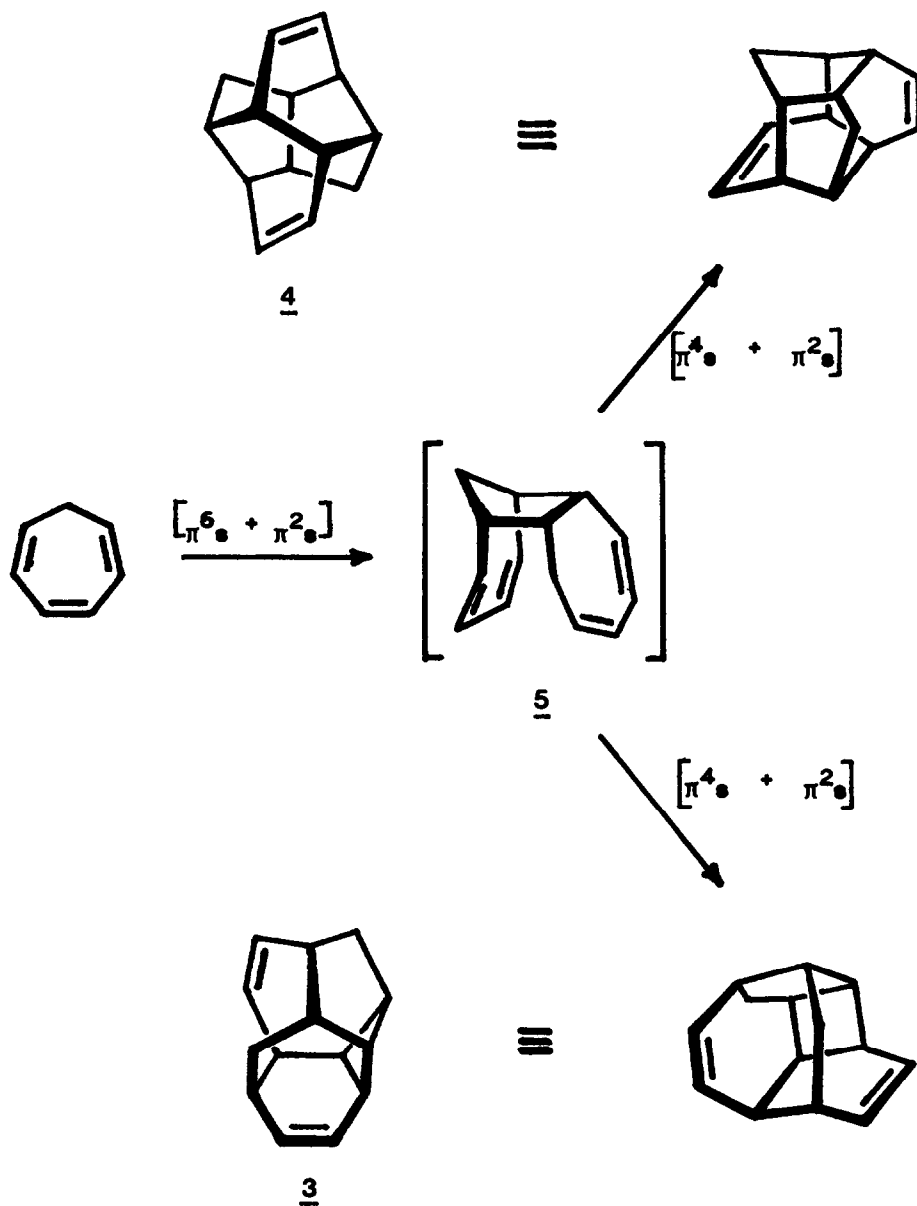
Von vielen möglichen pentacyclischen Dimeren des Cycloheptatriens (CHT) sind bisher nur zwei Vertreter beschrieben. Das Pentacyclo[7.5.0.0^{2,8}.0^{5,13}.0^{6,12}]tetradeca-3,10-dien, 1, entsteht -mit Nebenprodukten- durch eine photochemische Dimerisierung². Die thermische Dimerisierung führt zum isomeren Pentacyclo[8.4.0.0^{3,9}.0^{6,14}.0^{7,13}]tetradeca-4,11-dien³, 2. Im Folgenden wird gezeigt, dass CHT durch die Einwirkung von katalytischen Systemen mit niedervalentem Titan dimerisiert werden kann. Es handelt sich um dieselben katalytischen titanhaltigen Systeme, die auch die stereospezifische Cyclotrimerisierung des Butadiens zu Z,E,E-1,5,9-Cyclododecatrien bewirken, z.B. (C₂H₅)₂AlCl-TiCl₄ (Al/Ti ≙ 6), oder die Brom⁴ und Ethylderivate⁵ des Bis-(dichloralan-di-μ-chlor)(η-benzol)titans.

Bei der katalytischen Dimerisierung von CHT (95 mmol; (C₂H₅)₂AlCl, 2 mmol in Benzollösung; TiCl₄, 0,5 mmol) entsteht unter milden Bedingungen (40°C, 6h) als Hauptprodukt das unsymmetrische Pentacyclo[7.5.0.0^{2,8}.0^{5,14}.0^{7,11}]tetradeca-3,12-dien, 3 (16 mmol, 90 % des umgewandelten CHT). Als Nebenprodukt wurde das C₂-symmetrische Pentacyclo[8.4.0.0^{3,7}.0^{4,14}.0^{6,11}]tetradeca-8,12-dien, 4, identifiziert (1,6 mmol, 10 %). Die beiden Dimere können leicht chromatographisch an einer Silicagelsäule getrennt werden ("Silpearl", Lachema; Hexan). Das nicht umgesetzte (60 %) benzolenthaltende CHT kann ohne weiteres Reinigen zur neuen Dimerisierung benutzt werden. 3 geht beim Erhitzen (150°C; 12 h; im Vakuum) quantitativ in 4 über. 4 ergibt -wie erwartet- ein einziges Diepoxid, das auch C₂-Symmetrie besitzt. Die Beschreibung von Einzelheiten zur Strukturaufklärung wird an anderer Stelle erfolgen.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Kohlenwasserstoffe 3 und 4

<p><u>3</u> Fp (°C) : 217 - 225 (unter Zersetzung)</p> <p>IR (cm⁻¹): 3057, 3013, 2947, 2913, 2853, 1653, 1623, 1446, 1436, 1393, 1341, 1330, 1293, 1283, 1267, 1243, 1233, 1222, 1193, 1180, 1159, 1123, 1085, 1053, 1031, 1005, 985, 947, 900, 875, 839, 827, 814, 794, 783, 767, 743, 711, 700, 682, 670, 617, 477.</p> <p>¹H-NMR(δ,ppm): 1,62 - 1,78m 2H, 1,85 - 1,98m 2H, 2,51m 1H, 2,70 - 2,93m 6H, 3,19dq(J = 8,2 Hz) 1H, 5,24ddd(J = 10,6, 8,6 und 0,6 Hz) 1H, 5,50dd(J = 11 und 9 Hz) 1H, 6,01dd(J = 11 und 9 Hz) 1H, 6,22dd(J = 10,6 und 8,8 Hz) 1H.</p> <p>¹³C-NMR(δ,ppm): 139,6d, 133,5d, 128,3d, 127,8d, 53,3d, 50,2d, 45,0d, 44,7d, 40,6d, 40,3d, 40,2d, 39,6d, 35,2t, 31,5t.</p> <p>Massenspektrum (m/z(rel.Int.)): 184(M⁺: 8,8), 142(7,9), 129(8,0), 117(10,8), 115(7,0), 106(8,4), 93(23), 92(100), 91(78,7).</p>	<p><u>4</u> Fp (°C) : 219 - 221 (eingeschmolzene evakuierte Kapillare)</p> <p>IR (cm⁻¹): 3032, 2960, 2930, 2857, 1625, 1450, 1380, 1370, 1327, 1303, 1280, 1259, 1217, 1185, 1150, 1053, 1047, 997, 970, 880, 840, 830, 813, 797, 760, 748, 713, 677, 580, 547.</p> <p>¹H-NMR(δ,ppm): 1,11ddd(J = 10,8, 3,9 und 3,3 Hz) 2H, 1,27d(J = 10,8 Hz) 2H, 1,79m 2H, 1,96m 2H, 2,23m 2H, 2,58m 2H, 5,86ddd(J = 8,8, 7,2 und 0,6 Hz) 2H, 6,05ddd(J = 8,8, 6,3 und 1,2 Hz) 2H.</p> <p>¹³C-NMR(δ,ppm): 132,3d, 129,0d, 43,4d, 40,1d, 38,7d, 36,1d, 31,6t.</p> <p>Massenspektrum (m/z(rel.Int.)): 184(M⁺: 30,5), 142(13,2), 129(11,4), 117(13,4), 115(10,9), 106(15), 93(29,5), 92(100), 91(74).</p>
---	--

Scheme 1.



Von den Konstitutionen 3 und 4 und aus dem Verhalten von 3 bei erhöhter Temperatur lassen sich Rückschlüsse auf den Ablauf der katalysierten Cycloadditionsreaktionen ziehen. Die erste Stufe ist die $[\pi_6^6 + \pi_2^2]$ Cycloaddimerisierung, die zu dem hypothetischen Zwischenprodukt 5 führt; 5 wurde weder isoliert, noch anders nachgewiesen. In der zweiten Stufe schliessen sich zwei intramolekulare Diels-Alder Reaktionen an (Schema 1). Die Produkte von zwei weiteren denkbaren Diels-Alder Reaktionen wurden nicht beobachtet. Die Bildung von 3 und 4 setzt eine katalytische Lenkung der Dimerisierung voraus. In der ersten Stufe ermöglicht der Titan-Katalysator, dass eine nach den Regeln von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie verbotene $[\pi_6^6 + \pi_2^2]$ Reaktion⁶ stattfindet, welche zu 5 führt. In der zweiten Stufe beeinflusst der Katalysator den Verlauf der anknüpfenden intramolekularen $[\pi_4^4 + \pi_2^2]$ Addition in der Weise, dass das weniger stabile kinetisch kontrollierte Produkt 3 entsteht. Die Fähigkeit von CHT als 6π -Komponente in $[\pi_6^6 + \pi_2^2]$ Cycloadditionsreaktionen aufzutreten ist z.B. von den Reaktionen mit Nitrosobenzol^{7,8}, Chlorsulfonylisocyanat⁹, oder aus photochemischen Reaktionen mit Chinonen¹⁰ bekannt. Die hier beschriebene Dimerisierung des CHT ist der erste Fall, in dem die $[\pi_6^6 + \pi_2^2]$ Cycloaddition ohne Teilnahme der zweiten Komponente nur durch Einwirkung des Übergangsmetallkomplexes hervorgerufen wird.

LITERATUR

1. Institut für Mikrobiologie, 142 20 Prag 4, Tschechoslowakei.
2. G.O.Schenck, J.Kuhls, C.H.Krauch, Justus Liebigs Ann. Chem. 693, 20 (1966).
3. K.Takatsuki, I.Murata, Y.Kitahara: Bull. Chem.Soc. Japan 43, 966 (1970).
4. K.Mach, H.Antropiusová, J.Poláček, Transition Met.Chem. 4, 312 (1979).
5. K.Mach, H.Antropiusová, J.Poláček, J.Organometal. Chem., im Druck.
6. R.B.Woodward, R.Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
7. G.Kresze, C.Schulz, Tetrahedron 12, 7 (1961).
8. J.Hutton, W.A.Waters, JCS Chem. Commun. 634 (1966).
9. E.J.Moriconi, C.F.Hummel, J.Org.Chem. 41, 3583 (1976).
10. H.Takehita, A.Mori, M.Funakura, Mametsuka, Bull. Chem. Soc. Japan 50, 315 (1977).

(Received in Germany 19 August 1980)