

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN DES HEPTAFULVALENS

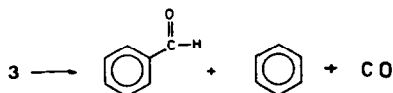
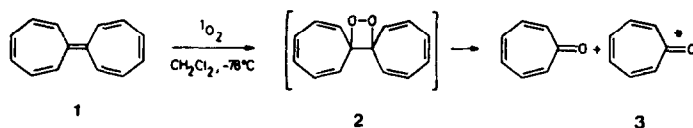
Ihsan Erden und Dieter Kaufmann

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Hamburg, M.-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Germany

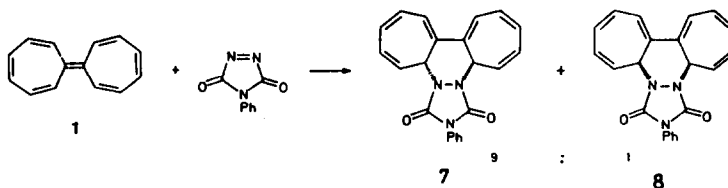
The cycloaddition reactions of heptafulvalene with singulet oxygen, CSI and PTD have been investigated.

Mit seinem gekreuzt konjugierten 14π -Elektronensystem könnte Heptafulvalen ⁽¹⁾ zu einer Reihe unterschiedlicher Cycloadditionsreaktionen befähigt sein ⁽²⁾. Um so mehr erstaunt, daß über seine Chemie bis heute nur wenig bekannt ist ^(3,4). Wir haben deshalb 1 mit drei Cyclophilen umgesetzt, deren unterschiedliches Additionsverhalten an Doppelbindungssysteme erstmals experimentelle Hinweise auf die elektronische Struktur von 1 liefern sollte.

Singulett Sauerstoff (1O_2) kann mit geeigneten Olefinen wie Cycloheptatrienderivaten ⁽⁵⁾ [2+2]-, [2+4]- und sogar [2+6]-Addukte bilden. Photooxidation von 1 in $CDCl_3$ bei $-60^\circ C$ ⁽⁶⁾ ergab eine Mischung von Tropon, Benzaldehyd und Benzol im Verhältnis 3 : 2 : 1. Dieses Produktspektrum macht wahrscheinlich, daß das Dioxetan 2 als Zwischenprodukt gebildet worden war. In einer Folgereaktion konnten aus dem elektronisch angeregten 3 Benzaldehyd und Benzol entstehen. Alle Versuche, 2 durch Tieftemperatur- 1H -NMR-Spektroskopie nachzuweisen, schlugen fehl.



eine dipolare Zwischenstufe verantwortlich sein.



Die Variierung des Lösungsmittels (Chloroform, Aceton, Acetonitril) und der Reaktionstemperatur hatte jedoch keinen Einfluß auf die Produktzusammensetzung.

Die Autoren danken Prof. Armin de Meijere, Universität Hamburg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturzitate und Anmerkungen

- (1) W. M. Jones, C. L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6391 (1969).
- (2) H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 1971, 281 (1971).
- (3) W. von E. Doering in "Theoretical Organic Chemistry", The Kekulé Symposium, Academic Press, New York N.Y., 1959, S. 44.
- (4) W. von E. Doering, persönliche Mitteilung, cit. in R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 832 (1969).
- (5) W. Adam, M. Balci, O. Cueto, B. Pietzrak, Tetrahedron Lett. 43, 4137 (1979).
- (6) 250 W-Natriumdampf Lampe, Sensibilisator: Tetraphenylporphyrin (TPP).
- (7) Ausbeute 95%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS), δ = 3.47 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 3.80 (m, 1H), 5.03 (br. s, 1H), 5.67 (m, 1H), 5.86 (m, 2H), 5.96 (m, 1H), 6.15 (m, 1H), 6.35 (m, 1H), 6.64 (m, 2H) ppm.
IR (film): 3055, 2970, 2930, 1748, 1638, 1408, 1190 cm^{-1} .
- (8) E. J. Moriconi, C. F. Hummel, J. F. Kelly, Tetrahedron Lett. 60, 5325 (1969).
- (9) W. von E. Doering, D. W. Wiley, Tetrahedron Lett. 11, 183 (1960).

- (10) s.a. M. Morita, T. Asao, N. Iwagame, Y. Kitahara, Chem. Lett.
67 (1973).
- (11) Fp = 236°C (Z); Ausb. 80%; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS); δ = 4.07 (m, 1H),
4.28 (m, 1H), 6.15 (m, 2H), 6.52 (m, 2H), 6.86 (m, 1H), 6.98 (m, 1H),
7.1 (m, 2H) ppm. -
IR (KBr): 3420, 3050, 2940, 2860, 1655, 1642, 1630, 1580, 1338 cm⁻¹.
- (12) Fp. 185 - 187°C; Ausb. 88%; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS)
a) trans: δ = 3.73 (d, 2H), 5.61 (dd, 2H), 6.39 (m, 2H), 6.58 (d, 2H),
6.79 (m, 4H), 7.33, 7.42, 7.53 (m, 5H) ppm.
b) separierte Signale des cis-Isomeren: δ = 4.10 (d, 2H), 5.55 (dd, 2H),
6.32 (m, 2H) ppm.

(Received in Germany 22 February 1980)