

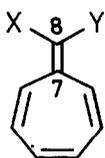
ELEKTRONENREICHE HEPTAFULVENE^[*]: OXIDATIVE DIMERISIERUNG ZU BI-2,4,6-CYCLOHEPTATRIEN-1-YL-VERBINDUNGEN

Walter Bauer, Jörg Daub^[**], Adelheid Hasenhündl, Knut M. Rapp und Peter Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
D-8400 Regensburg (Germany-W), Universitätsstraße 31

Oxidation reactions of 8,8'-bis-(dimethylamino)-heptafulvene (1c) and lithium-8-dimethylamino-heptafulvene-8-olate (1d) with iodine are described. Spectroscopic data of the new compounds are given.

8+2-Cycloadditionen erfolgen bei der Umsetzung von Trimethylen-8,8-dithiaheptafulven (1a) oder 8-Methoxyheptafulven (1b) mit elektronenarmen Doppelbindungen^[1]. Welche Reaktionen erfolgen bei der Umsetzung von elektronenreichen Heptafulvenen mit Einelektronen-Transfer-Reagentien? Diese Fragestellung wurde durch die Oxidation der C-8 disubstituierten Verbindungen (1c) und (1d)^[2] untersucht.



- (1a) X - Y = S(CH₂)₃S
(1b) X = H; Y = OCH₃
(1c) X = Y = N(CH₃)₂
(1d) X = N(CH₃)₂; Y = OLi
(1e) X = Y = CN
(1f) X - Y = (CH = CH)₃

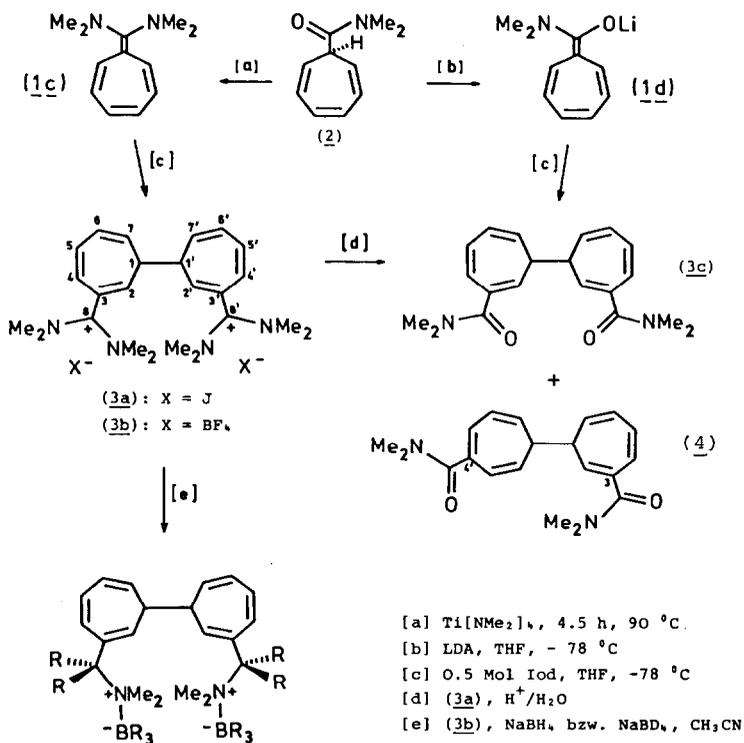
(1c), ein dunkelroter, äußerst sauerstoffempfindlicher^[3] Feststoff, wurde aus Cycloheptatrien-7-carbonsäuredimethylamid (2)^[4] und Ti[N(CH₃)₂]₄^[5] in 40 %iger Ausbeute hergestellt. (1d) entsteht quantitativ bei der Umsetzung von (2) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Butyllithium in THF^[2,6].

(1c) zählt wie (1d) zu den Heptafulvenen mit inverser Ringpolarisation, die ¹³C-NMR-Spektren sind ein Hinweis dafür:

δ (ppm)	(<u>1e</u>) ^[7]	(<u>1f</u>) ^[7]	(<u>1c</u>)	(<u>1d</u>)
C-7	164.1	129.5	105.7	98.8
C-8	66.2	129.5	151.5	165.3

Signifikant sind die Elektronenspektren. (1c) hat im sichtbaren Teil des Spektrums eine breite Bande mit $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ und $\lg \epsilon \sim 2.5$. Diese Bande ist bis ungefähr 750 nm nachweisbar. Außerdem kann für (1c) deutliche Thermochromie beobachtet werden; die Tiefrotfärbung bei Raumtemperatur geht in Tiefblau beim Abkühlen auf $-170 \text{ }^\circ\text{C}$ über. Das Elektronenspektrum des Anions (1d) (in THF) ist temperaturabhängig. Die isosbestischen Punkte (390 nm , 419 nm , 526 nm , 602 nm) deuten auf ein Gleichgewicht zwischen zwei Spezies hin, denen die Strukturen von lösungsmittelgetrennten Ionenpaaren und Kon-taktionenpaaren zugeordnet werden müssen. Die langwelligste Bande mit $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$ wird bei der Temperatursenkung von $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich intensiver. Das lösungsmittelgetrennte Ionenpaar sollte somit eine negativere Bildungsenthalpie als das Kontaktionenpaar haben.

Die Oxidation von (1c) und (1d) mit Iod führt zur Bildung von Ditol-pilidenen^[8]. Die Regioselektivität der Reaktion hängt von den Substituen-ten an C-8 ab. Bei der Umsetzung von (1c) mit Iod wurde das 3,3'-Isomere (3a) in 60 %iger Ausbeute isoliert. (3b) entsteht aus (3a) durch Anionenenaus-



(5a): R = H

(5b): R = D

Schema

tausch mit AgBF_4 . (1d) und Iod ergibt das 3,3'-Isomere (3c) und das 3,4'-Isomere im Verhältnis 2.7:1 (Gesamtausbeute: 65 %). Durch Verseifung (H_2O , HCl , 25 °C, 6h) von (3a) entsteht das Diamid (3c). Die Reduktion von (3b) mit NaBH_4 (CH_3CN , 25 °C) führt zu dem Boran-Amin-Addukt (5a) in mäßiger Ausbeute. NaBD_4 bildet unter den gleichen Reaktionsbedingungen die deuterierte Verbindung (5b) (Schema). Die Strukturen wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Methoden bewiesen^[9].

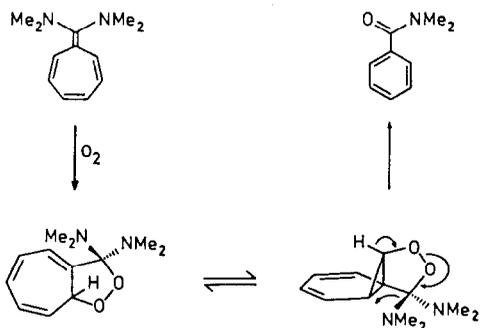
Die ^1H -NMR-Spektren der Dikationen (3a) und (3b) weisen auf ein bemerkenswertes Strukturdetail hin. In dem Temperaturbereich von +70 °C bis -30 °C sind die Signale der Ringprotonen unverändert, während sich Signale der N-CH_3 -Gruppen verändern:

T (°C)	δ (ppm) der CH_3 -Gruppen		
+70	3.31(s)		2.95(s)
25	3.28(s)		2.57(s)
-10	3.32(s)	3.28(s)	2.57(s)

Die Koaleszenztemperatur der beiden Hochfeldsignale liegt bei ca. 25 °C. Eine Aufspaltung des Tieffeldsignals ($\delta = 3.32$ ppm) konnte nicht beobachtet werden. Wir interpretieren diese Meßergebnisse mit einer "eingefrorenen" Rotation um die C-3(3')-C-8(8')-Bindung. Dadurch werden die beiden Dimethylaminogruppen des Amidinium-Strukturteiles jeweils diastereotop und können somit auch verschiedene Rotationsbarrieren haben. Unter der Annahme einer sterischen Hinderung der inneren Dimethylaminogruppen N-9 und N-9' ist die Rotation um die C-N-Bindung dieser Dimethylaminogruppen stärker behindert ($\Delta G^\ddagger \sim 14.5$ kcal/Mol bei 25 °C)^[10].

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Shell AG gefördert. W. Bauer und P. Schmidt danken dem Verband der Chemischen Industrie für Stipendien für Lehramtskandidaten. Für spektroskopische Messungen danken wir Dr. Th. Burgemeister (NMR), Prof. A. Merz (CV) und Dr. K. Mayer (MS).

- [*] 6. Mitteilung von "Fulvene mit inverser Ringpolarisation".
5. Mitteilung: M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz u. K. M. Rapp, Angew. Chem. 93, 196 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 198 (1981).
- [1] K. M. Rapp u. J. Daub, Tetrahedron Lett. 1976, 2011, A. Hasenhündl, K. M. Rapp u. J. Daub, Chem. Lett. 1979, 597.
- [2] K. M. Rapp, Th. Burgemeister u. J. Daub, Tetrahedron Lett. 1978, 2685.
- [3] Bei der Umsetzung von (1c) mit Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) entsteht Benzoessäure-dimethylamid. Möglicher Reaktionsweg:



- [4] W. Betz, J. Daub u. K. M. Rapp, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2089.
- [5] analog: H. Weingarten u. W. A. White, *J. Org. Chem.* **31**, 2874 (1966).
- [6] Synthese und Struktur der Kaliumverbindung: A. W. Zwaard u. H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **100**, 126 (1981).
- [7] K. Kato, Y. Kitahara, N. Morita u. T. Asao, *Chem. Lett.* **1977**, 873.
- [8] Im cyclischen Voltammogramm von (1c) (CH_3CN , 0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, Pt-Scheiben-Elektrode) wird das Halbpeakpotential $E_p/2$ für die Einelektronenoxidation bei -0.42 V (vs SCE) gemessen. Die Reaktion ist irreversibel.
- [9] Einige charakteristische, analytische und spektroskopische Daten:
 (1c): Sdp. $\sim 130^\circ\text{C}/0.01$ Torr; Schmp. $\sim 35^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 2.54 (s, 6H, CH_3), 4.2 - 5.05 (m, 6H, Vinyl-H); IR (KBr): 3040, 1640 cm^{-1} . (3a): $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ (ppm) = 2.25 (m, 1,1'-H), 2.95 (br s, CH_3), 3.31 (s, CH_3), 5.48 (d,d, $J = 4.4$ u. 9.8 Hz), 7,7'-H), 5.92 (d, $J = 4.4$ Hz, 2,2'-H), 6.58 (d,d, $J = 5.6$ u. 9.8 Hz, 6,6'-H), 6.76 (d, $J = 11.0$ Hz, 4,4'-H), 7.10 (d,d, $J = 5.6$ u. 11.0 Hz, 5,5'-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): δ (ppm) = 44.6 (C-1,1'), 130.1 (C-3,3'), 126.2, 128.4, 131.9, 136.2 (C-2,2', C-4,4', C-5,5', C-6,6', C-7,7'), 170.6 (C-8); IR (KBr): 1620 cm^{-1} . (3b): Schmp. 210 - 215 $^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1625, 1055 cm^{-1} . (3c): Schmp. 174.5 - 175 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) = 6.84 - 6.80 (m, 4,4', 5,5'-H), 6.37 - 6.20 (m, 6,6'-H), 5.48 - 5.26 (m, 2,2', 7,7'-H), 2.96 (br s, CH_3), 2.74 (br s, CH_3), 2.03 - 1.94 (m, 1,1'-H); IR (KBr): 2945, 1631, 1616 cm^{-1} . (3d): IR (KBr): 2170, 2120, 1640, 1595 cm^{-1} . (4): Schmp. 134 - 135 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 6.87 - 6.79 (m, 4,5,5'-H), 6.49 - 6.24 (m, 3',6,6'-H), 5.45 - 5.30 (m, 2,2', 7,7'-H), 3.02 (s, CH_3), 3.02 (br s, CH_3), 2.78 (br s, CH_3), 2.18 - 2.00 (m, 1,1'-H); IR (KBr): 3023, 2939, 1647, 1633, 1616 cm^{-1} . (5a): Schmp. Zers.; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1.97 (m, 1,1'-H), 2.30 u. 2.45 (s, CH_3), 3.65 (q, AB-Teil, $J = 13.0$ Hz, CH_2), 5.3 - 6.8 (m, olefinische Protonen); IR (KBr): 2364, 2319, 2274 (B-H) cm^{-1} ; MS (Feld-desorption): 324 ± 2 . (5b): Schmp. Zers.; IR (KBr): 1784, 1734, 1715, (B-D) cm^{-1} ; MS (Feld-desorption): 333 ± 2 .
- [10] Die Iodoxidation (1d)-analoger Anionen, hergestellt aus Cycloheptatrien-7-carbonsäure und Cycloheptatrien-7-carbonsäureester, führt ebenfalls zu Ditropilidenen. W. Bauer, Dissertation in Vorbereitung.