

DARSTELLUNG UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE
EINES HEPTAFULVENYLTOSYLATS

Michael Hanack^a, Kurt Ritter^a, Ingeborg Stein^a und Wolfgang Hiller^b

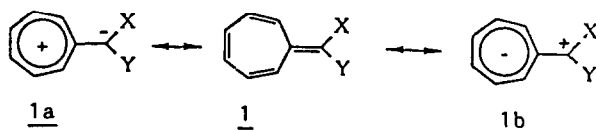
^a Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, West Germany

^b Institut für Anorganische Chemie, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, West Germany

Abstract: The two heptafulvenyltosylates 4a and 4b were prepared in a one-step synthesis starting from the corresponding 2,4,6-cycloheptatrienyl ketones 2a, 2b via the enolates. X-ray data for the tosylate 4a are reported.

Heptafulvene 1 sind aufgrund der möglichen Polarisierung ihres Grundzustandes 1a Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Erzeugung von Vinylkationen durch Solvolysereaktionen²⁾ sollte versucht werden, Heptafulvenyltosylate 4 erstmals ausgehend von Cycloheptatrienyl-ketonen darzustellen.

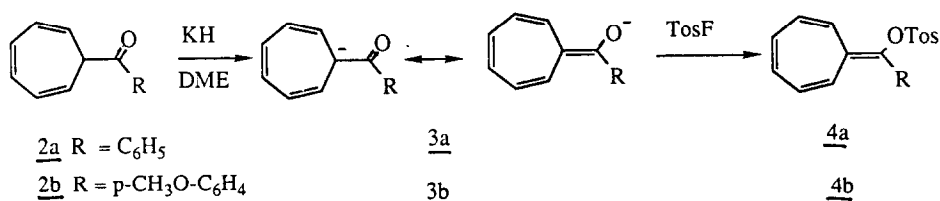
Während das unsubstituierte Heptafulven ein äußerst instabiles Polyolefin ist³⁾, erhöhen elektronenziehende Substituenten am exocyclischen Methylenkohlenstoff die thermische Stabilität des Heptafulvensystems durch Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur 1a beträchtlich⁴⁾. Die Darstellung von Heptafulvenen "inverser Polarisierung" (Formel 1b) gelang ausgehend von Cycloheptatriencarbonsäureestern bzw. -amiden^{5,6)}.



Für die Darstellung von Heptafulvenen wurden als Ausgangsmaterialien 2,4,6-Cycloheptatrienyl-ketone 2 benötigt, die seit kurzem gut zugänglich sind⁷⁾. Es gelang erstmals die Erzeugung des Enolats 3, einem Heptafulven inverser Ringpolarisation.

Wir beschreiben hier die Synthese der Heptafulvenyltosylate 4a und 4b über die Enolate 3a bzw. 3b:

Die Deprotonierung der früher von uns beschriebenen Cycloheptatrienyl-ketone 2a und 2b^{7a)} gelang mit Kaliumhydrid in Dimethoxyethan und ergab tiefgrüne Lösungen der Heptafulvenolate. Zugabe von Tosylfluorid⁸⁾ bei -78°C führte beim Erwärmen auf -10°C zum Farbumschlag nach rot. Die Tosylate 4a und 4b⁹⁾ kristallisieren nach chromatographischer Abtrennung von Polymeren bei -10°C unter Schutzgas (silanisierter Kieselgel, Petrolether) aus der Petroletherlösung in Form tiefroter Nadeln bei -20°C aus. An der Luft erfolgt langsame Zersetzung der Tosylate.



Vom Heptafulvenyltosylat 4a wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt¹⁰⁾. Abb. 1 zeigt die Struktur von 4a. Die Heptafulveneinheit besitzt danach eine flache Bootkonformation¹¹⁾ (Abb. 2) mit den Neigungswinkeln $\alpha = 16.7^{\circ}$ und $\beta = 10.4^{\circ}$. Sie kommen damit dem kürzlich beschriebenen Lithium-8-(dimethylamino)heptafulven-8-olat⁶⁾ nahe.

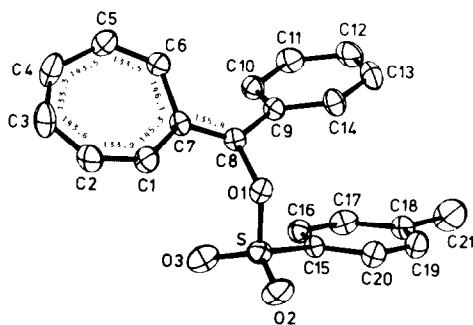


Abb. 1: Kristallstruktur von 8-Phenyl-heptafulvenyltosylat 4a. Bindungslängen [pm], Standardabweichungen der Bindungslängen 0.5 pm.



Abb. 2: Bootkonformation der Heptafulvenylgruppe.

Der Cycloheptatrienring weist deutlich Bindungsalternanz zwischen Einfach- und Doppelbindung auf, die C_7-C_8 -Bindungslänge beträgt 135.4 pm und liegt damit in der Größenordnung für die exocyclische Doppelbindung des nicht substituierten Heptafulvens⁶⁾. Die dipolare Grenzstruktur 1a leistet damit keinen merklichen Beitrag zur Struktur. Aus sterischen Gründen liegt der Phenylring nicht koplanar zur Doppelbindung C_7-C_8 . Der Interplanarwinkel zwischen der Ebene des Phenylringes und der Ebene (C_7, C_8, C_{10}) beträgt 44.8°.

Wir danken Frau B. Pfeleiderer für ihre engagierte Mithilfe.

Prof. J. Knabe zum 65. Geburtstag gewidmet.

Literatur

1. Neuere Übersichten über Heptafulvene: a) T. Asao und M. Oda in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Hrsg. H. Kropf, Band V/2c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, 768; b) D. Lloyd, Non-benzenoid conjugated carbocyclic compounds, Elsevier, Amsterdam, 1984, 126; c) T. Nozoe, I. Murata, Troponoids, heptafulvenes and azulenes in Int. Rev. Sci. Org. Chem., Ser. Two 3, 197 (1976); d) Y. Kitahara, Pure Appl. Chem. 44, 833 (1975).
2. P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L.R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York, 1979.
3. W.K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 58, 1099 (1975).
4. a) K. Komatsu, M. Fujimori, K. Okamoto, Tetrahedron 33, 2791 (1977); b) M. Oda, Y. Kitahara, Bull. Soc. Chem. Jpn. 44, 296 (1971).
5. a) W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K.M. Rapp, Chem. Ber. 116, 1154 (1983); b) K.M. Rapp, J. Daub, Tetrahedron Lett. 227 (1977).

6. W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, Chem. Ber. **118**, 764 (1985).
7. a) K. Ritter, M. Hanack, Tetrahedron Lett. **26**, 1285 (1985); b) G. Boche, R. Eiben, Tetrahedron Lett. **26**, 1289 (1985); c) M. Hanack, K. Ritter, Chem. Ber., in Vorbereitung.
8. E. Hirsch, S. Hünig, H.-U. Reissig, Chem. Ber. **115**, 3687 (1982).
9. 4a: IR (CCl_4): 1383, 1191 (SO_2) cm^{-1} ; MS (FD): m/z 350 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.34 (s, 3H, CH_3), 5.73–6.35 (m, 6H), 7.04–7.33, 7.49–7.58 (m, 9H, Phenyl-H und AA'BB'-Spektrum der Tosylatgruppe); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.6 MHz, CDCl_3): δ = 21.4 (C-21), 124.9, 126.4, 127.9, 128.9, 129.3, 130.1, 130.3, 131.6, 131.7, 133.7 (C-9), 139.2 (C-18), 141.5 (C-15), 144.6 (C-8). 4b: IR (CCl_4): 1377, 1185 (SO_2) cm^{-1} ; MS (FD): m/z 380 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.35 (s, 3H, CH_3 der Tosylatgruppe), 3.75 (s, 3H, CH_3 der Anisylgruppe), 5.62–5.75 (H-2, H-5), 5.84–5.90 (H-3, H-4), 5.95–6.22 (H-1, H-6), 6.66–6.68 und 7.17–7.20 (4H, AA'BB'-Spektrum der Anisylgruppe), 7.10–7.12 und 7.52–7.55 (4H, AA'BB'-Spektrum der Tosylatgruppe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 21.15 (C-21), 54.82 (C-Atom der Anisylgruppe), 113.80 (C-11, C-13), 126.64 (C-7), 127.1, 128.58, 128.92, 129.36, 129.4, 129.92 (C-9), 130.21, 130.9, 131.77, 131.81, 140.28 (C-18), 141.61 (C-15), 144.17 (C-8), 160.16 (C-12).
10. Kristalldaten (-80°C): Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 4$, $a = 1001.8(3)$, $b = 1137.8(3)$, $c = 1563.3(3)$ pm, $\beta = 103.2(3)^\circ$. Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius), MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$, 1728 Reflexe [$I > 3 \sigma(I)$], $R = 0.031$. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51764, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
11. Anm. 6 enthält eine Tabelle mit den Strukturdaten von bisher untersuchten Heptafulvenen.

(Received in Germany 14 April 1986)