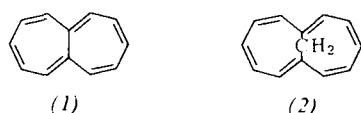


## Heptalen-Synthese aus 1,6-Methano-[10]annulen; Nachweis einer schnellen $\pi$ -Bindungsverschiebung

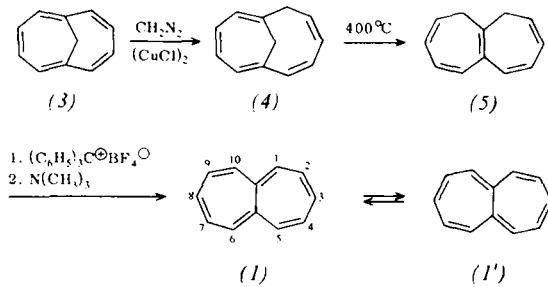
Von Emanuel Vogel, Heinrich Königshofen, Jürgen Wassen, Klaus Müllen und Jean F. M. Oth<sup>[1]</sup>

Heptalen (1), das ähnlich dem homologen Pentalen<sup>[11]</sup> seit Jahren Gegenstand theoretischer Arbeiten ist, wurde 1961 von Dauben und Bertelli<sup>[12]</sup> synthetisiert. (1) blieb jedoch schwer zugänglich, so daß der Bindungszustand des Kohlenwasserstoffs bis heute mit experimentellen Mitteln nicht näher charakterisiert werden konnte. Nach den neueren quantenmechanischen Berechnungen<sup>[13]</sup> über (1) ist die Heptalen-Struktur mit delokalisierten  $\pi$ -Bindungen ( $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie) destabilisiert gegenüber der Struktur mit Bindungsalternanz ( $C_s$ -Symmetrie). In Analogie zu den Verhältnissen bei [4n]Annulen<sup>[14]</sup> war daher zu erwarten, daß (1) das Phänomen einer schnellen  $\pi$ -Bindungsverschiebung zeigt.



Unsere jüngsten Untersuchungen über das [4n]Annulen 1,7-Methano-[12]annulen (2)<sup>[15]</sup>, das sich von Heptalen durch Einschiebung einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in die 1,7-Bindung ableitet, regten dazu an, die Frage nach dem Bindungszustand von (1) erneut aufzugreifen und eingehende spektroskopische und chemische Vergleiche zwischen den beiden 12  $\pi$ -Elektronensystemen anzustellen. Wir fanden jetzt einen verbesserten Zugang zu (1) und konnten die für (1) postulierte rasche  $\pi$ -Bindungsverschiebung nachweisen.

Die neue Heptalen-Synthese geht vom 1,6-Methano-[10]annulen (3)<sup>[16]</sup> aus. Wie bereits früher berichtet<sup>[17]</sup>, liefert (3) bei der  $(\text{CuCl})_2$ -katalysierten Umsetzung mit Diazomethan Bicyclo[5.4.1]dodeca-1(11),2,4,7,9-pentaen (4), das Folgeprodukt des durch  $\text{CH}_2$ -Addition an die 1,2-Bindung von (3) gebildeten Cyclopropankohlenwasserstoffs, neben Tetracyclo[5.4.1.0<sup>2,4</sup>]dodeca-5,8,10-trien<sup>[8]</sup>. Unterwirft man (4) der Pyrolyse bei 400°C (im Vakuum) in einem mit Quarzsplittern gefüllten Pyrexrohr, so entsteht ein Gemisch von Dihydroheptalenen, in dem (5) und dessen Isomeres mit  $C_{2h}$ -Symmetrie als Hauptkomponenten vorliegen. Auch Tetracyclo[5.4.1.0<sup>2,4</sup>]dodeca-5,8,10-trien lässt sich unter den genannten Pyrolysebedingungen in Dihydroheptalene überführen. Es ist offensichtlich, daß die thermische Isomerisierung der beiden Kohlenwasserstoffe über eine Berson-Willcott-Umlagerung<sup>[18]</sup> erfolgt. Vom Gemisch der Dihydroheptalene gelangt man



[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. Königshofen und Dipl.-Chem. J. Wassen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

Dr. K. Müllen und Prof. Dr. J. F. M. Oth  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6/8

schließlich unter Anwendung des Daubenschen Dehydrierungsverfahrens<sup>[21]</sup> glatt zum Heptalen (1). Der sehr stark zur Polymerisation neigende Kohlenwasserstoff, für den bislang keine physikalischen Konstanten bekannt waren, konnte jetzt in braunroten Kristallen vom  $F_p = 10 - 12^\circ\text{C}$  (Blättchen aus Methanol) erhalten werden.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1), das früher nicht auf Temperaturabhängigkeit untersucht wurde<sup>[19]</sup>, zeigt ein AA'BB'C-Sytem, wie es einer Heptalen-Struktur mit  $D_{2h}$ -Molekülsymmetrie entspricht<sup>[11]</sup>. Der beobachtete Spektrentyp läßt keine Entscheidung darüber zu, ob (1) delokalisierte oder einer schnellen Fluktuation unterliegende lokalisierte  $\pi$ -Bindungen besitzt.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (1) weist bei  $-30^\circ\text{C}$  (Abb. 1a) vier Signale der relativen Intensität 2:4:2:4 auf, wodurch in Einklang mit der Interpretation des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eine  $D_{2h}$ -Symmetrie des Moleküls demonstriert wird. Die Zuordnung der Signale ergab sich aus den  $^{13}\text{C-H-Kopplungen}$  sowie aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums. Die Existenz einer schnellen  $\pi$ -Bindungsverschiebung in (1) sollte darin zum Ausdruck kommen, daß bei Temperaturniedrigung die Signale von C<sup>1</sup>/C<sup>5</sup> und C<sup>2</sup>/C<sup>4</sup>, analog den Verhältnissen bei (2), in jeweils zwei Signale aufspalten, das bei Raumtemperatur beobachtete 4-Linien- somit in ein 6-Linien-Spektrum übergeht. Tatsächlich verbreitern sich die genannten Signale unterhalb  $-120^\circ\text{C}$  allmählich, doch ist eine weitere Senkung der Temperatur auf  $-167^\circ\text{C}$  (Koaleszenz) erforderlich, ehe die erwartete Signalaufspaltung eintritt. Bemerkenswerterweise ist selbst bei  $-167^\circ\text{C}$ , der tiefsten erreichten Temperatur, noch eine Austauschverbreiterung wahrzunehmen (Abb. 1 b). Durch diese  $^{13}\text{C-NMR}$ -Befunde wird erstmals der experimentelle Nachweis erbracht, daß im Heptalen, wie von der Theorie gefordert, Bindungsalternanz besteht und die  $\pi$ -Bindungen sich gemäß (1)  $\rightleftharpoons$  (1') schnell verschieben.

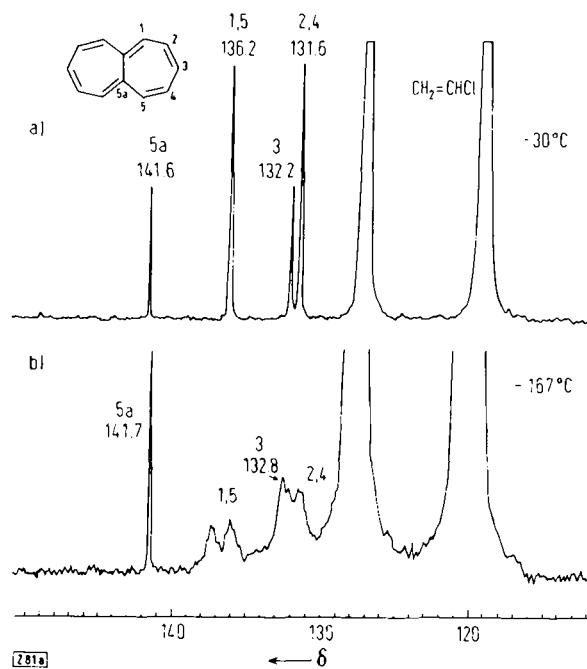
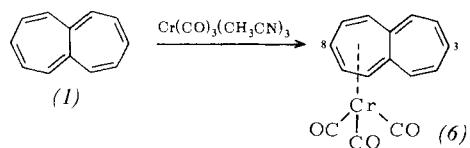


Abb. 1.  $^1\text{H-Breitbandenkoppelte } ^{13}\text{C-NMR-Spektren von Heptalen (1) bei a) } -30^\circ\text{C und b) } -167^\circ\text{C [in Vinylchlorid-Dichlormethan (5:1) mit TMS als internem Standard].}$

Für die  $\pi$ -Bindungsverschiebung konnte durch Linienformanalyse der Spektren im Temperaturbereich von  $-130$  bis  $-167^\circ\text{C}$  und Auswertung der hierbei erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nach der Arrhenius-Gleichung eine Aktivierungsenergie von  $10.5 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden.

vierungsenergie von ca. 3.5 kcal/mol ermittelt werden. Dieser Wert ist überraschenderweise erheblich niedriger als aufgrund der für Heptalen mit  $D_{2h}$ -Symmetrie berechneten Destabilisierungsgenergie von 12 kcal/mol<sup>[3]</sup> vorauszusehen war<sup>[12]</sup>.



Heptalene (1) ergibt bei der Einwirkung von Tris(acetonitril)-tricarbonylchrom in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur; 1 h) den im kristallinen Zustand stabilen Tricarbonylchrom-Komplex (6)<sup>[1,3]</sup> [schwarz-braune Blättchen aus Hexan;  $\text{Fp}=110^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausb. 70 %], aus dem der Kohlenwasserstoff mit Bis(2-aminoäthyl)amin regeneriert werden kann. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes ist relativ kompliziert, doch geht aus Doppelresonanzexperimenten<sup>[14]</sup> eindeutig ein Protonenverhältnis von 1:2:2:2:2:1 hervor. Der Komplex muß daher  $C_s$ -Symmetrie (Symmetrieebene durch  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^8$  und  $\text{Cr}$ ) besitzen. Über das Zustandekommen dieser Symmetrie ist noch keine Aussage möglich, zumal das NMR-Spektrum bisher keine Temperaturabhängigkeit erkennen ließ.

Die Reduktion von (1) mit Lithium in Tetrahydrofuran führt zum aromatischen Heptalen-Dianion<sup>[15]</sup> [ $\text{NMR} (\text{D}_8\text{-THF})$ : Dublett bei  $\tau=2.6$  ( $\text{H}^1, \text{H}^5$ ), Triplet bei  $\tau=4.4$  ( $\text{H}^2, \text{H}^4$ ) und Triplet bei  $\tau=3.9$  ( $\text{H}^3$ )], das als das  $14\pi$ -Analogon des Pentalen-Dianions<sup>[16]</sup> zu betrachten ist.

Eingegangen am 18. Februar 1974 [Z 81'a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 257-24-9 / (1)-Dianion: 52827-30-2 / (3): 2443-46-1 /  
(4): 28172-97-6 / (5): 52781-65-4 / (6): 52827-29-9 /  
Tris(acetonitril)tricarbonylchrom: 16800-46-7

[1] K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971); K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 337 (1973); K. Hafner u. H. U. Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 575 (1973); R. Bloch, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971); Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2031.

[2] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).

[3] G. Binsch in E. D. Bergmann u. B. Pullman: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. III, S. 25 (1971); T. Nakajima, A. Toyota u. H. Yamaguchi, ibid. S. 227, und dort zit. Lit.; T. Nakajima, Fortschr. Chem. Forsch. 32, 1 (1972).

[4] J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971); R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 103 (1971).

[5] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 281 (1974).

[6] Ausführliche Synthesevorschrift; E. Vogel, W. Klug u. A. Breuer, Org. Synth., im Druck.

[7] W. Grimm, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965); E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.

[8] E. Vogel, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Vol. I, S. 275 (1971).

[9] J. A. Berson, Accounts Chem. Res. 1, 152 (1968).

[10] Nach eigenen Beobachtungen ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1) zwischen  $-130$  und  $-167^\circ\text{C}$  temperaturabhängig. Es bedurfte jedoch der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, um den hierfür verantwortlichen dynamischen Prozeß als  $\pi$ -Bindungsverschiebung zu diagnostizieren.

[11] Zur Analyse des Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von (1) siehe D. J. Bertelli in E. D. Bergmann u. B. Pullman: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. III, S. 326 (1971).

[12] Den Ursachen für diese auffallende Diskrepanz wird derzeit nachgegangen.

[13] Mit einer Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes ist Professor O. S. Mills (Manchester) befaßt.

[14] Diese Messungen verdanken wir Herrn Dr. G. Ulmen.

[15] J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen u. E. Vogel, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[16] T. J. Katz, M. Rosenberger u. R. K. O'Hara, J. Amer. Chem. Soc. 86, 249 (1964).

## Stabile Heptalene – 3,8-Dibromheptalen

Von Emanuel Vogel und Joachim Ippen<sup>[\*]</sup>

Heptalene [(1), X = H]<sup>[1,2]</sup> und das mit diesem strukturell nahe verwandte 1,7-Methano-[12]annulen [(2), X = H]<sup>[3]</sup> sind niedrigschmelzende, stark zur Polymerisation neigende Polyen-kohlenwasserstoffe. Für geplante Strukturuntersuchungen am Heptalen- und 1,7-Methano-[12]annulen-System schien es wünschenswert, über beständige, kristalline Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe zu verfügen. Nach Erfahrungen aus der Annulen-Chemie war vorauszusehen, daß es bei Heptalen und 1,7-Methano-[12]annulen kaum mehr als einer Disubstitution in symmetrischer Position (durch Halogen, Carboxyl oder tert.-Butyl), vorzugsweise in 3,8- bzw. 4,10-Stellung bedarf, um zu Verbindungen mit den gesuchten Eigenschaften zu gelangen. Während Versuche, symmetrisch substituierte Heptalene und 1,7-Methano-[12]annulene aus den Stammkohlenwasserstoffen zu gewinnen, bislang keinen Erfolg hatten, konnten jetzt Verbindungen vom Strukturtyp (1) und (2)<sup>[4]</sup> durch gezielte Synthesen erhalten werden. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung des 3,8-Dibromheptalens (10).



Unser Synthesekonzept für (10) sah die direkt nicht zugänglichen Bisaddukte (3a) oder (3b) von Dibromcarben an die äußeren Doppelbindungen des Isotetralins (4) als entscheidende Zwischenstufen vor. Es war daher notwendig, die gegen-



über Dibromcarben reaktivere zentrale Doppelbindung von (4) zu schützen. Dies geschah, indem (4) mit Peressigsäure in das bekannte 4a,8a-Epoxy-1,4a,5,8,8a-hexahydronaphthalin überführt und letzteres mit LiAlH<sub>4</sub> zum Alkohol (5) reduziert wurde. Setzte man (5) nach der Methode von Mäkosza<sup>[5]</sup> mit Bromoform (fünffacher Überschuß) und 50-proz. Natronlauge um, so entstand ein Gemisch von stereoisomeren Bisadduktien, aus dem sich durch fraktionierende Kristallisation (6a) [ $\text{Fp}=168-169^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausb. 40 %] und (6b) [ $\text{Fp}=185-187^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausb. 13 %] mit zur OH-Gruppe *trans-trans*- bzw. *cis-trans*-ständig<sup>[6]</sup> angeordneten Dreiringen abtrennen ließen. (6a) lieferte beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure nahezu quantitativ ein olefinisches Produkt, das nach dem NMR-Spektrum aus einem Gemisch von (3a) (39 %) und (7) (61 %) bestand<sup>[7]</sup>. Da die Trennung der beiden Isomeren auf Schwierigkeiten stieß, wurde das Gemisch mit Silberperchlorat in wasserfreiem Tetrahydrofuran ( $70^\circ\text{C}$ ; 2 h) umgesetzt. (7) reagierte hierbei unter Bildung des Dibromdi-hydroheptalens (8), während (3a) überraschenderweise praktisch unverändert blieb. Die Trennung von (8) [ $\text{Fp}=118-120^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausb. 32 %] und (3a) [ $\text{Fp}=180-181^\circ\text{C}$  (Zers.)] gelang durch Chromatographie an Kieselgel (Pentan als

[\*] Prof. Dr. E. Vogel u. Dipl.-Chem. J. Ippen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47