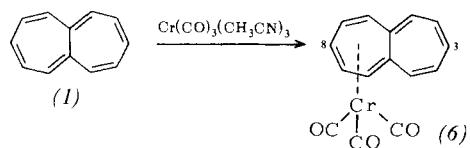


vierungsenergie von ca. 3.5 kcal/mol ermittelt werden. Dieser Wert ist überraschenderweise erheblich niedriger als aufgrund der für Heptalen mit D_{2h} -Symmetrie berechneten Destabilisierungsgenergie von 12 kcal/mol^[3] vorauszusehen war^[12].



Heptalene (1) ergibt bei der Einwirkung von Tris(acetonitril)-tricarbonylchrom in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur; 1 h) den im kristallinen Zustand stabilen Tricarbonylchrom-Komplex (6)^[1,3] [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^[14] eindeutig ein Protonenverhältnis von 1:2:2:2:2:1 hervor. Der Komplex muß daher C_s -Symmetrie (Symmetrieebene durch C^3 , C^8 und 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^[15] [$\text{NMR} (\text{D}_8\text{-THF})$: Dublett bei $\tau=2.6$ (H^1 , H^5), Triplet bei $\tau=4.4$ (H^2 , H^4) und Triplet bei $\tau=3.9$ (H^3)], das als das 14π -Analogon des Pentalen-Dianions^[16] 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°C temperaturabhängig. Es bedurfte jedoch der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, um den hierfür verantwortlichen dynamischen Prozeß als π -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.

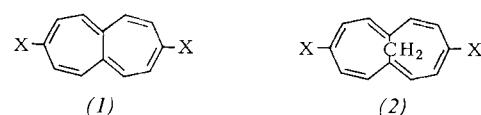
[15] J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen u. E. Vogel, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[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^[*]

Heptalene [(1), X = H]^[1,2] und das mit diesem strukturell nahe verwandte 1,7-Methano-[12]annulen [(2), X = H]^[3] 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)^[4] 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-

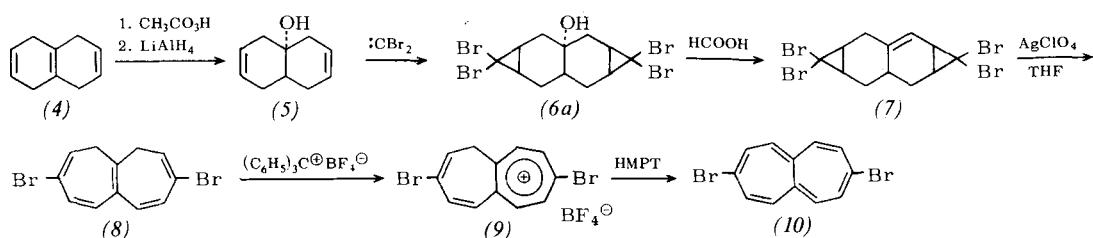


über Dibromcarben reaktivere zentrale Doppelbindung von (4) zu schützen. Dies geschah, indem (4) mit Peressigsäure in das bekannte 4a,8a-Epoxy-1,4,4a,5,8,8a-hexahydronaphthalin überführt und letzteres mit LiAlH₄ zum Alkohol (5) reduziert wurde. Setzte man (5) nach der Methode von Mäkosza^[5] mit Bromoform (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^[6] 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^[7]. Da die Trennung der beiden Isomeren auf Schwierigkeiten stieß, wurde das Gemisch mit Silberperchlorat in wasserfreiem Tetrahydrofuran (70°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

Eluens). Daß es sich beim Dibromdihydroheptalen um (8) und nicht um das Isomere mit durchlaufend konjugierten Doppelbindungen handelt, ergibt sich eindeutig aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum, denn dieses zeigt die Nichtäquivalenz der C-Atome der zentralen Doppelbindung an.

Die Dehydrierung von (8) mit dem bei der 1,7-Methano-[12]annulen-Synthese^[3] bewährten 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon verlief unbefriedigend, weshalb auf das Verfahren von Dauben^[1,8] zurückgegriffen und (8) durch Behandlung mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Dichlormethan (Raumtemperatur; 45 min) zunächst in das Tropyliumsalz (9) (Ausb. 96 %) umgewandelt wurde. Bei der anschließenden Deprotonierung von (9) zu (10) konnten bislang die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn man das Salz bei Raumtemperatur in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 30 min rührte. (10) fiel nach dem Umlösen aus Äther in prächtigen dunkelbraunen Kristallen (Nadeln) vom $\text{Fp} \approx 100^\circ\text{C}$ (Zers.) (Ausb. 56 %) an, die bei Raumtemperatur gegenüber Luftsauerstoff völlig beständig sind.



Das ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4 ; TMS) von (10) zeigt im Einklang mit der angenommenen Struktur lediglich ein AB-System bei $\tau = 3.74$ und 4.89 ($J = 9.5$ Hz). Da für Heptalene kürzlich mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Nachweis einer schnellen π -Bindungsverschiebung erbracht werden konnte^[2], be-

[5] M. Mąkosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[6] Die Konfiguration von (6a) gründet sich auf die Annahme, daß im Bisaddukt von Dibromcarben an 4a,8a-Epoxy-1,4a,5,8a-hexahydronaphthalin beide Dreiringe *trans*-ständig zum Epoxidring sind; (6a) läßt sich über (3a) in die genannte Epoxy-Verbindung überführen.

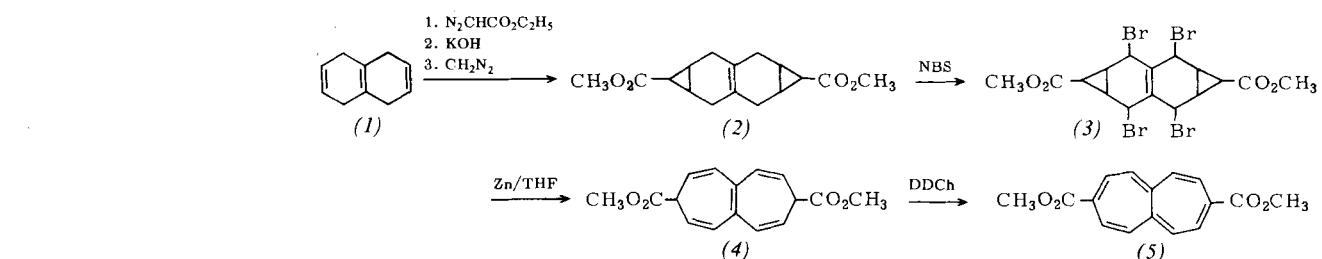
[7] Das Bisaddukt (6b) ergibt bei der Dehydrierung mit wasserfreier Ameisensäure als einziges Produkt (3b).

[8] H. J. Dauben, Jr., L. R. Honnen u. K. M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).

Dimethyl-3,8-heptalendifcarboxylat

Von Emanuel Vogel und Frank Hogrefe^[*]

Die Synthese des 3,8-Dibromheptalens^[1] läßt Bis-Außenaddukte von Carbenen an Isotetralin (1), d. h. Tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-ene, generell als geeignete Ausgangsverbindungen für die Gewinnung von Heptalenen erscheinen. Während die Verwendung von Dihalogencarbenen als Carbenkomponente eine Blockierung der elektronenreichen zentralen Doppelbindung von (1) erforderlich macht,



steht kein Zweifel, daß die Einfachheit des ^1H -NMR-Spektrums von (10) ebenfalls auf einen derartigen dynamischen Prozeß und nicht auf eine Delokalisierung des 12π -Systems zurückzuführen ist. Das UV-Spektrum von (10) [λ_{max} (Cyclohexan) = 250 ($\epsilon = 23\,400$, Sch), 266 (26 350), 356 nm (7200)] weist gegenüber dem des Stammkohlenwasserstoffs eine geringe Rotverschiebung auf, wie es der Einfluß der Bromsubstituenten erwarten ließ. – Ein eingehendes Studium von (10) und weiterer aus diesem erhältlicher Heptalene ist im Gange.

Eingegangen am 22. Juli 1974 [Z 81 b]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 52781-70-1 / (4): 493-04-9 / (5): 52781-71-2 / (6a): 52842-93-0 / (6b): 52882-38-9 / (7): 52781-72-3 / (8): 52781-73-4 / (9): 52842-95-2 / (10): 52781-74-5.

[1] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4657, 4659 (1961).

[2] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 11 (1974).

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

[4] E. Vogel et al., noch unveröffentlicht.

erübrig sich eine derartige Schutzmaßnahme bei Einsatz der reaktiveren, die äußeren Doppelbindungen von (1) daher bevorzugt angreifenden Alkoxy carbonyl carbene^[2, 3]. Es ergibt sich hieraus ein relativ einfacher Zugang zu Dialkyl-3,8-heptalendifcarboxylaten.

Die Reaktion von Isotetralin (1) (0.75 mol) mit Diazoessigsäureäthylester (2 mol) in Gegenwart von Kupferpulver (5 g), durchgeführt durch langsames Zutropfen (96 h) der Diazoverbindung zu der auf 100°C erhitzten Isotetralin/Kupfer-Mischung, lieferte ein komplexes Produkt, aus dem nach 24stündigem Stehen ein bereits ziemlich reines 2:1-Addukt auskristallisierte; Umlösen aus Äthanol führte zu einem sterisch einheitlichen Diäthyl-tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-en-4,10-dicarboxylat vom $\text{Fp} = 196\text{--}197^\circ\text{C}$ (Ausb. 18%)^[4]. Der Diäthylester läßt sich durch alkalische Verseifung und anschließende Veresterung der rohen Säure mit Diazomethan leicht in den Dimethylester (2), $\text{Fp} = 171\text{--}172^\circ\text{C}$ (aus Methanol), umwandeln (Ausb. 84 %). Die Stereochemie von (2) ist, was die Anordnung der Dreiringe betrifft, noch ungeklärt, doch dürfte die *exo*-Stellung beider Methoxycarbonylgruppen aufgrund zahlreicher Analogiefälle^[5] feststehen.

[*] Prof. Dr. E. Vogel und cand. chem. F. Hogrefe
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47