

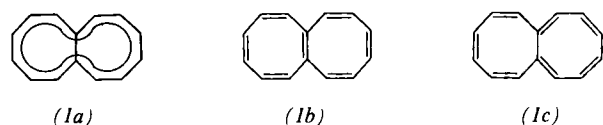
- [6] Vgl. „Metall-Atome in der chemischen Synthese“, Angew. Chem. 87, Nr. 7 und 9 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, Nr. 4 und 5 (1975); P. L. Timms, Adv. Organomet. Chem. 15, 53 (1977).  
 [7] R. B. King, M. B. Bisette, Inorg. Chem. 3, 796 (1964).  
 [8] S. Herzog, R. Taube, Z. Chem. 2, 208 (1962); vgl. auch E. König, Z. Naturforsch. A 19, 1139 (1964).  
 [9] E. O. Fischer, K. Öfele, Chem. Ber. 90, 2532 (1957); Th. Kruck, ibid. 97, 2018 (1964); J. H. Behrens, K. Meyer, A. Müller, Z. Naturforsch. B 20, 74 (1965).  
 [10] F. Hein, K. Kartte, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 22 (1960); E. O. Fischer, J. Seeholzer, ibid. 312, 244 (1961).

## Octalen<sup>[\*\*]</sup>

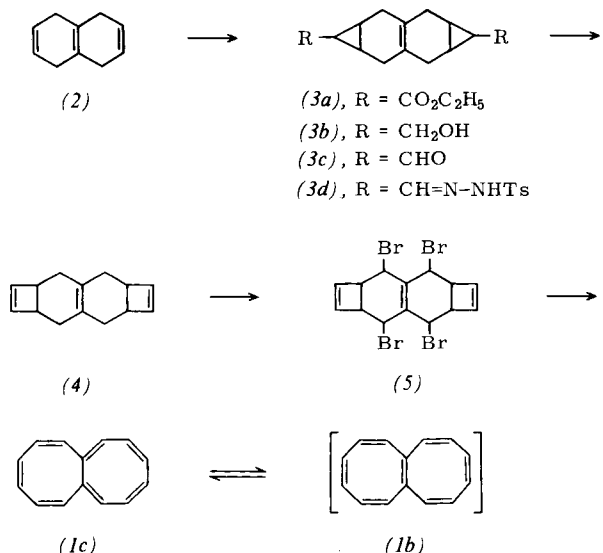
Von Emanuel Vogel, Hans-Volker Runzheimer, Frank Hogrefe, Bernd Baasner und Johann Lex<sup>[\*]</sup>

Professor Otto Bayer zum 75. Geburtstag gewidmet

Annulenoannulene<sup>[1]</sup>, aus zwei *ortho*-kondensierten Annulenen bestehende bicyclische Ringsysteme, bilden gegenwärtig einen der Schwerpunkte der Forschung auf dem Gebiet der nichtbenzenoiden Aromaten. Unter den verschiedenen Varianten dieser Annulene-Derivate beanspruchen die aus zwei  $[4n]$ Annulenen zusammengesetzten  $[4n]$ Annuleno $[4n]$ annulene besonderes Interesse, da sie im Unterschied zu ihren Bauelementen  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen besitzen und somit möglicherweise eine neue Klasse aromatischer Verbindungen repräsentieren.



Prototyp der  $[4n]$ Annuleno $[4n]$ annulene ist das  $14\pi$ -System Octalen (1) ([8]Annuleno[8]annulene), das Achtringhomologe des Naphthalins. Die Verbindung ist noch unbekannt, obwohl in den letzten Jahren mehrfach der Versuch unternommen wurde, sie zu synthetisieren<sup>[2, 3]</sup>. Die Frage, ob (1) aromatische [(1a)] oder olefinische Struktur [(1b) und/oder (1c)] besitzt, fand daher bislang lediglich von theoretischer Seite



[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. H.-V. Runzheimer, Dipl.-Chem. F. Hogrefe, Dr. B. Baasner  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41  
 Dr. J. Lex  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag beim III. International Symposium for Novel Aromatic Compounds (ISNA), San Francisco, August 1977.

eine Antwort<sup>[4]</sup>. Wie aus neueren Berechnungen hervorgeht<sup>[4b-4f]</sup>, reicht die Resonanzstabilisierung eines planaren Octalens nicht aus (Defizit von ca. 50 kcal/mol)<sup>[4b]</sup>, um die bei der Einebnung der beiden Achtringe auftretende Spannung zu überwinden. Für (1) wird folglich eine räumliche olefinische Struktur vorausgesagt. Diese Prognose läßt die Doppelbindungsisomerie in (1), auf die in kaum einer der früheren Arbeiten eingegangen wurde<sup>[5]</sup>, als das eigentliche Octalen-Strukturproblem erscheinen.

Wir beschreiben hier die Synthese des Octalens sowie einige seiner Eigenschaften.

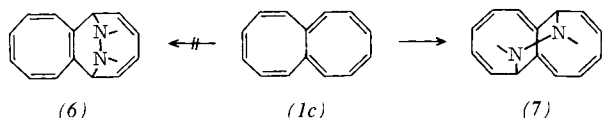
Die Konzeption, (1) aus dem Tetracyclus (4) darzustellen, war bestimmend für die Wahl des kürzlich beschriebenen 2:1-Adduktes (3a)<sup>[6]</sup> von Diazoessigsäureethylester an Isotetralin (2) als Ausgangsverbindung. Der für die Ringerweiterung Cyclopropan  $\rightarrow$  Cyclobuten benötigte Dialdehyd (3c) wurde am vorteilhaftesten gewonnen, indem man (3a) mit Lithiumtetrahydridoaluminat in Ether reduzierte und das gebildete Diol (3b) [Fp = 164–165°C (aus Ethylacetat); Ausbeute 95 %] mit Chromtrioxid/Pyridin oxidierte. Chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkristallisation aus Ethylacetat ergab farblores (3c) [Fp = 172–173°C; Ausbeute 53 %; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.62–1.94 (m, 6 Cyclopropyl-H), 1.94–2.54 (m, 8 Allyl-H), 9.20 (d, 2 Aldehyd-H); IR (KBr): 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O)].

(3c) lieferte mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in siedendem Ethanol glatt das Ditosylhydrazon (3d) [Fp = 230–232°C (Zers.); Ausbeute 83 %]. Wurde (3d) mit Natriummethanolat in 3-Ethyl-3-pentanol auf 140°C erhitzt (1 h), so erhielt man ein aus (4), (2) und Tricyclo[6.4.0.0<sup>3,6</sup>]dodeca-1(8),4,10-trien bestehendes Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem (4) nach Zugabe von wenig Ethanol und Abkühlen auf –20°C (15stündiges Stehen) auskristallisierte [farblose Nadeln (aus Ethanol), Fp = 74–75°C; Ausbeute 15 %; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.65–2.45 (m, 8 sek. Allyl-H), 2.97 (m, 4 tert. Allyl-H), 5.85 (s, 4 olef. H); IR (KBr): 1620 cm<sup>-1</sup> (Cyclobuten-C=C-Valenzschwingung)].

(4) setzte sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Azoisobuttersäurenitril relativ schnell (15 min) mit der 4.4-fach molaren Menge *N*-Bromsuccinimid zu einem Gemisch von Bromiden um, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) eine im wesentlichen aus Tetrabromiden [(5)] zusammengesetzte ölige Fraktion abtrennen ließ. Da sich Versuche, eine Isomerentrennung vorzunehmen, als zu verlustreich erwiesen, wurde die rohe Tetrabromidfraktion unmittelbar mit Natriumiodid in Aceton (Rückfluß, 24 h) enthalogeniert (diese und die folgenden Operationen wurden unter strengem Luftausschluß durchgeführt). Man nahm das Enthalogenierungsprodukt in Pentan auf (gelbe Lösung) und chromatographierte an Kieselgel (Pentan). Nach Abziehen des Solvens verblieb ein dunkelgelbes flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch, dessen Hauptbestandteil (ca. 70 %) durch präparative Gaschromatographie (Säule SE 30, 170°C) und anschließende Kurzwegdestillation isoliert wurde. Der so erhaltene reine Kohlenwasserstoff, eine sehr luftempfindliche zitronengelbe Flüssigkeit vom Kp = 50–52°C/1 Torr und Fp = –5 bis –4°C [Ausbeute 8–10 % bezogen auf eingesetztes (4)], stellt, wie im folgenden bewiesen wird, das gesuchte Octalen dar.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) des Kohlenwasserstoffs zeigt lediglich olefinische Absorption, und zwar bei  $\delta$  = 5.65 (m, 10H) und  $\delta$  = 6.30 [d mit J = 12 Hz (A-Teil eines AB-Systems), 2H]. Ein ähnliches Absorptionsmuster (Multipllett mit einem vorgelagerten 2-Protonen-Dublett) beobachtet man im Spektrum des 7,8-Dimethylencycloocta-1,3,5-triens<sup>[7]</sup>. Diese Befunde legen den Gedanken nahe, daß man es mit Octalen der Struktur (1c) zu tun hat. Im Einklang hiermit besteht das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung [(CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 142.62, 136.34, 131.46, 131.43, 129.01, 127.59, 126.90] aus

sieben Signalen – das Doppelbindungsisomer (*1b*) läßt ein 4-Linien-Spektrum erwarten –, von denen eines quartären C-Atomen zukommt. Da (*1c*) chiral ist, was die Gegenwart von vierzehn verschiedenen Kohlenstoffatomen impliziert, muß das Raumtemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein Mittelwertspektrum darstellen, das durch schnelle konformative Prozesse hervorgerufen wird. Daß diese Deutung zutreffend ist, folgt aus den bei Temperaturerniedrigung beobachteten Gestaltsänderungen des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums<sup>[8]</sup>. Die übrigen Spektren des Kohlenwasserstoffs [UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}=315\text{ nm}$  ( $\epsilon=3300$ ); IR (in Substanz): 1600, 1621, 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Valenzschwingungen); Massenspektrum:  $m/e=180$  ( $M^+$ , 35%), 179 (100%), 178 (88%), 165 (65%), 153 (23%), 152 (45%)] sind zwar weniger aussagekräftig, lassen sich jedoch mit der olefinischen Octalen-Struktur (*1c*) vereinbaren.



Ein unabhängiger Beweis für das Vorliegen von Octalen konnte inzwischen durch die von J. Lex durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9]</sup> des aus dem Kohlenwasserstoff und 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (PTAD) bei Raumtemperatur in Aceton erhaltenen 1:1-Addukts [ $F_p=165\text{--}166^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausbeute 30%] erbracht werden. Nach der Analyse besitzt das Addukt überraschenderweise nicht die Struktur (*6*), die das Verhalten von 7,8-Dimethylencycloocta-1,3,5-trien gegenüber Dienophilen (1,4-Addition unter Beteiligung der exocyclischen Doppelbindungen)<sup>[7b]</sup> hätte erwarten lassen, sondern die Struktur (*7*). Eine attraktive Möglichkeit, die Bildung von (*7*) zu erklären, bietet die Annahme einer thermisch erlaubten synchronen [8+2]-Cycloaddition<sup>[10]</sup> von PTAD an (*1c*). Da PTAD elektrophile Natur zugeschrieben wird<sup>[11]</sup>, bleibt jedoch die mechanistische Alternative, daß (*7*) aus Octalen über eine zwitterionische Homotropylum-Zwischenstufe entsteht.

Eine Vorstellung von der räumlichen Struktur des Adduktes (*7*) vermittelt Abbildung 1. Bemerkenswert erscheint, daß (*7*) durch eine zweizählige Symmetrieachse ausgezeichnet ist. Erwähnung verdient ferner der  $90.3^\circ$  betragende Torsionswinkel C6—C7—C7'—C6', denn dieser macht verständlich, wes-

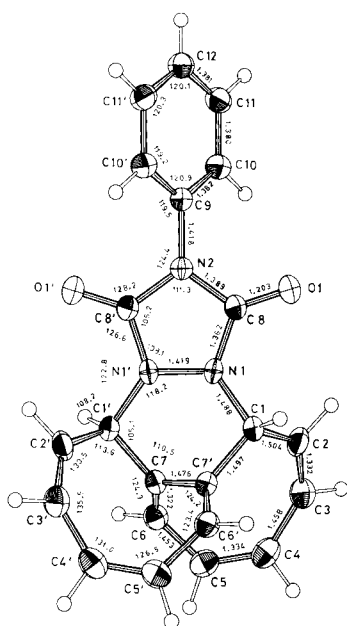


Abb. 1. Molekulare Struktur des 1:1-Adduktes (*7*) von Octalen und 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion.

halb (*7*) trotz der Gegenwart von sechs konjugierten Doppelbindungen farblos ist.

Die Suche nach dem Octalen-Doppelbindungsisomer (*1b*) verlief bisher ergebnislos<sup>[12]</sup>. Offenbar ist (*1b*) gegenüber (*1c*) energetisch so stark benachteiligt, daß es am vermuteten Gleichgewicht zwischen den Doppelbindungsisomeren keinen nennenswerten Anteil hat.

Eingegangen am 1. August 1977,  
in geänderter Fassung am 10. Oktober 1977 [Z 856a]

CAS-Registry-Nummern:  
Octalen: 257-55-6.

- [1] a) T. M. Cresp, F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 97, 4412 (1975); b) T. Kashitani, S. Akiyama, M. Iyoda, M. Nakagawa, *ibid.* 97, 4424 (1975); c) S. Akiyama, M. Iyoda, M. Nakagawa, *ibid.* 98, 6410 (1976); d) T. M. Cresp, F. Sondheimer, *ibid.* 99, 194 (1977).
- [2] a) A. Streitwieser, Jr., S. Andreades (unveröffentlichte Versuche) zitiert in A. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York 1961; b) R. Breslow, W. Horspool, H. Sugiyama, W. Vitale, J. Am. Chem. Soc. 88, 3677 (1966); c) S. Ozawa, Diss. Abstr. B 27 (7-9), 2656 (1967); d) J. A. Elix, M. V. Sargent, F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 92, 973 (1970).
- [3] Über die Erzeugung von [4]Annuleno[4]annulen (Butalen) siehe: R. Breslow, J. Napierki, T. C. Clarke, J. Am. Chem. Soc. 97, 6275 (1975). Einige Derivate von [4]Annuleno[8]annulen, die olefinische Eigenschaften besitzen, beschrieben G. Schröder, H. Röttele, *Angew. Chem.* 80, 665 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 635 (1968).
- [4] a) D. P. Craig, J. Chem. Soc. 1951, 3175 (in dieser ersten theoretischen Studie über Octalen wurde für den Kohlenwasserstoff aromatischer Charakter postuliert; zu anderen Ergebnissen kamen die nachstehend zitierten Arbeiten); b) N. L. Allinger, C. Gilardeau, *Tetrahedron* 1967, 1569; c) D. H. Lo, M. A. Whitehead, J. Am. Chem. Soc. 91, 238 (1969); d) M. J. S. Dewar, C. de Llano, *ibid.* 91, 789 (1969); e) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *ibid.* 93, 305 (1971); f) M. Randić, *ibid.* 99, 444 (1977).
- [5] In der ausführlichen theoretischen Analyse der molekularen Struktur und des Elektronenspektrums von Octalen durch N. L. Allinger [4b] wurde die Möglichkeit der Existenz von (*1c*) nicht berücksichtigt.
- [6] E. Vogel, F. Hogrefe, *Angew. Chem.* 86, 779 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 735 (1974).
- [7] a) F. A. L. Anet, B. Gregorovich, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5961; b) J. A. Elix, M. V. Sargent, F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1966, 508; J. Am. Chem. Soc. 92, 962 (1970).
- [8] J. F. M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel, *Angew. Chem.* 89, 910 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 12 (1977).
- [9] Das Addukt (*7*) kristallisiert monoklin (4 Moleküle pro Einheitszelle) in der Raumgruppe C2/c; Gitterkonstanten:  $a=15.161(3)$ ,  $b=13.247(3)$ ,  $c=9.835(3)$  Å;  $\beta=124.65(2)^\circ$ ;  $d_{\text{ber}}=1.453$ ,  $d_{\text{exp}}=1.44\text{ g/cm}^3$ . Es wurden 1447 unabhängige Reflexe auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (CAD-4 der Firma Enraf Nonius) mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung gemessen ( $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ,  $1 \geq 2\sigma_I$ ). Die Anwendung direkter Methoden gestattete die Bestimmung der Positionsparameter der schweren Atome. Die Wasserstoffatome ließen sich durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren. Die Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (C, N und O anisotrop, H isotrop) konvergierte beim R-Wert 0.041.
- [10] Vgl. hierzu die [8+2]-Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester an Heptafulven: W. von E. Doering, D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960).
- [11] a) R. Huisgen, W. E. Konz, U. Schnegg, *Angew. Chem.* 84, 765 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 715 (1972); b) H. Isaksen, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* 1977, 889.
- [12] Zur Existenz von Doppelbindungsisomeren bei substituierten Cyclooctatetraenen siehe L. A. Paquette, *Tetrahedron* 1975, 2855.

## Konfiguration, Konformation und Dynamik von Octalen

Von Jean F. M. Oth, Klaus Müllen, Hans-Volker Runzheimer, Peter Mues und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie konnten wir kürzlich nachweisen, daß das 12 $\pi$ -System Heptalen alternierende Ein-

[\*] Prof. Dr. J. F. M. Oth, Priv.-Doz. Dr. K. Müllen  
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Dipl.-Chem. H.-V. Runzheimer, cand. chem. P. Mues, Prof. Dr. E. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41