

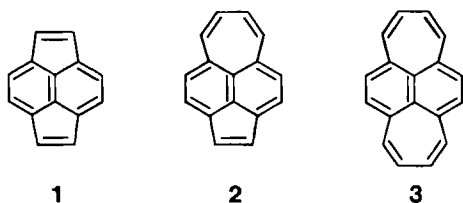
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### Synthese von Dipleiadien: ein typischer Fall von „Serendipität“\*\*\*

Von Emanuel Vogel\*, Brigitte Neumann, Wolfgang Klug,  
Hans Schmickler und Johann Lex

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

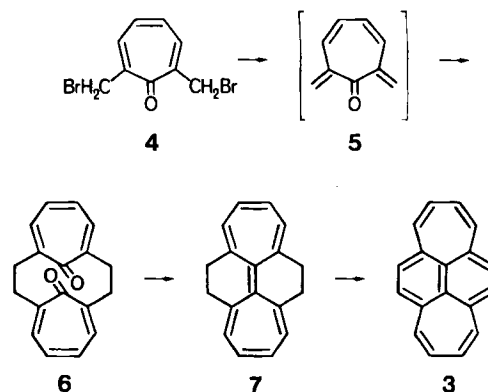
Pyracylen 1<sup>[1]</sup>, Acepleiadylen 2<sup>[2]</sup> und das bisher unbekannte Dipleiadien 3<sup>[3]</sup> sind bindungstheoretisch interessante Kohlenwasserstoffe, da sie – formal – einerseits als *peri*-überbrückte Naphthaline und andererseits als „periphere“ [4n]- bzw. [4n+2]Annulene mit einer zentralen C=C-Brücke als Störung betrachtet werden können<sup>[4]</sup>. Für 2 ist nach dem Plattischen Modell<sup>[5]</sup> [4n+2]Annulen-Charakter zu erwarten, was mit den NMR-Spektren (diamagnetischer Ringstrom)<sup>[6a-c]</sup>, den physikalischen Eigenschaften<sup>[6d-g]</sup> und der chemischen Stabilität<sup>[2]</sup> in Einklang steht.



Das gespannte, nur in Lösung beständige 1 wird aufgrund von PMO- und PPP-SCF-Rechnungen sowie vor allem aufgrund der in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gezeigten Paratropie als ein gestörtes [12]Annulen aufgefaßt<sup>[1,7]</sup>. Der [4n]-Perimeter in 1 scheint demnach ähnlich dem [4n+2]-Perimeter in 2 befähigt, die  $\pi$ -Elektronenstruktur des Moleküls zu prägen. Vertieften Einblick in die Bindungsverhältnisse von „[4n]-Perimetermolekülen“ verspricht Dipleiadien (Dicyclohepta[de,ij]naphthalin) 3, das jetzt in völlig anderem Zusammenhang als relativ stabile Verbindung gewonnen wurde.

Primäres Ziel dieser Untersuchung war das noch unbekannte 2,7-Dimethylen-3,5-cycloheptadien-1-on 5 und dessen Nutzung zur Synthese von 11-Oxo-1,6-methano[10]annulenen via [8+2]-Cycloaddition mit Acetylenen. Für die Erzeugung des vermutlich sehr reaktiven Tetraens 5 stand in 2,7-Bis(brommethyl)tropon 4<sup>[8]</sup> eine geeignet erscheinende Ausgangsverbindung zur Verfügung. Behandelt man 4 mit Zink in Dimethylformamid oder mit Natri-

umiodid in Aceton, so entsteht jeweils als einziges isolierbares Produkt das 17,18-Dioxo-7,8,15,16-tetrahydro-1,6:9,14-bismethano[16]annulen 6<sup>[9]</sup> (aus Ether blaßgelbe Kristalle; Zers. ab 195°C; Ausb. 15–30 bzw. 25%), das sehr wahrscheinlich aus einer radikalischen Dimerisation von bisher nicht nachgewiesenem 5 hervorgegangen ist. Die Erwartung, 5 mit Acetylenen oder Maleinsäureanhydrid abfangen zu können, bestätigte sich nicht.



Es war uns nicht entgangen, daß 6 formal nur zwei einfache Schritte – eine intramolekulare reduktive C=C-Kupplung (z. B. McMurry-Reaktion)<sup>[10]</sup> und eine Dehydrierung – vom vieldiskutierten Dipleiadien 3 entfernt ist, das sich bisher der Synthese entzog. Tatsächlich läßt sich 6 mit bemerkenswerter Leichtigkeit in 3 überführen. Offensichtlich begünstigt durch den intramolekularen Verlauf der Reaktion unterliegt 6 mit Titan-tetrachlorid/Zink<sup>[11]</sup> in Tetrahydrofuran fast quantitativ der Kupplung zum Heptafulvalen 7, das sich als sehr reaktionsfähig erweist [aus Ether violett-schwarze Kristalle (Plättchen); Zers. ab 140°C; Ausb. 90–95%]. Während 7 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in Benzol-Hexan (3:1) bei 0°C kein definiertes Produkt liefert, gewinnt man bei Verwendung des mildernden Dehydrierungsmittels Chloranil (unter sonst gleichen Bedingungen) glatt das gewünschte 3. Es ist an Luft beständig und fällt aus Ether in rötlich-schwarzen Nadeln vom Fp = 154–155°C an (Ausb. 80%).

Der Strukturbeweis für 3 basiert sowohl auf den Spektren (siehe Tabelle 1 und 2) als auch auf der Röntgen-Strukturanalyse. Hervorstechendes Merkmal des <sup>1</sup>H-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich von 3 mit 8, 9, 10 und 2. Unter jeder Verbindung sind Meßfrequenz und Lösungsmittel angegeben.

	3	8	9	10	2
	300 MHz CDCl <sub>3</sub>	300 MHz CDCl <sub>3</sub>	100 MHz CDCl <sub>3</sub>	60 MHz CDCl <sub>3</sub>	100 MHz CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$\delta$ (A)	4.66	5.10	5.93	3.15	7.76
$\delta$ (B)	4.44	5.07	5.29	2.00	6.91
$\delta$ (C)	5.31	4.78	6.55	7.00	7.91
$\delta$ (D)			6.91		8.32
$\delta$ (E)			7.13		7.83
$J$ (AB)	12.01 Hz	10.73 Hz	12.23 Hz		11.63 Hz
$J$ (BB')	6.94 Hz	8.74 Hz	6.73 Hz		8.36 Hz

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, B. Neumann, Dr. W. Klug, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex

Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Eindeutigung des englischen Begriffs „Serendipity“ (Herkunft von Serendib, einem früheren Namen für Sri Lanka). Webster's New Collegiate Dictionary umschreibt Serendipity wie folgt: „the faculty of finding valuable or agreeable things not sought for“.

NMR-Spektrums ist die extreme Hochfeldlage sämtlicher Signale. Diese tritt besonders deutlich zu Tage, wenn man die  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen von **3** mit denen von 1,6:9,14-Bismethano[16]annulen **8**<sup>[12]</sup> vergleicht, das qualitativ als Modell für die [16]Annulen-Teilstruktur von **3** betrachtet werden kann. Die Resonanzen der „aromatischen Protonen“ von **3** sind bis auf 0.53 ppm an die der entsprechenden Protonen von **8** angenähert, während sich die Resonanzen der Siebenringprotonen von **3** sogar um 0.44 bzw. 0.63 ppm bei höherem Feld finden als die von **8**. Auch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich mit den Referenzverbindungen **9**<sup>[12, 13]</sup>, **10**<sup>[13]</sup> und **2**<sup>[6a-c]</sup> macht die ausgeprägte Abschirmung bei **3** evident (Tabelle 1). In Analogie zu Pyracen **1** ist **3** somit durch einen paramagnetischen Ringstrom in der Molekülperipherie ausgezeichnet.

Die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** gefolgerte Paratropie scheint sich auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu manifestieren, denn legt man Naphthalin und Pleiadien **9** als Modellverbindungen zugrunde, so ergibt sich für die chemische Verschiebung der zentralen Kohlenstoffatome ein

Ringstrombeitrag  $\Delta\sigma$  von  $-3.2$  ppm [**1**:  $\Delta\sigma = -7.9$  ppm; **2**:  $\Delta\sigma = +6.8$  ppm (Mittelwert)].

Das Elektronenspektrum von **3** (siehe Tabelle 2) entspricht qualitativ den von Yamaguchi und Nakajima<sup>[4c]</sup> sowie von DasGupta und Birss<sup>[4g, 14]</sup> aufgrund theoretischer Berechnungen gemachten Voraussagen.

Dipleiadien **3** war im Unterschied zu **1** und **2** der Röntgen-Strukturanalyse zugänglich<sup>[15]</sup>. Das Molekül weist eine sämtliche Ringe umfassende leichte Wellung auf (Abb. 1b; maximaler Abstand der Kohlenstoffatome von der mittleren Ebene: 0.07 Å), deren Ursache in nichtbindenden H,H-Wechselwirkungen zu suchen ist. Der Naphthalinkern hat den C-C-Bindungslängen nach zu schließen seine Integrität weitgehend bewahrt. Für die *peri*-Brücken bestätigt die Analyse die bereits aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund von Größe und Relation der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und  $J_{BB'}$  (Tabelle 1) gefolgerte starke Bindungsalternanz (Abb. 1a).

Eingegangen am 24. Mai,  
veränderte Fassung am 7. Oktober 1985 [Z 1313]

Tabelle 2. Einige spektrale Daten von **3**, **6** und **7**.  $J$  in Hz.

<b>3</b> : $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 4.44$ und $4.66$ (AA'BB'-System, 8H; $J_{AB} = 12.01$ , $J_{AB'} = 1.11$ , $J_{AA'} = 0.81$ , $J_{BB'} = 6.94$ ), 5.31 (s, 4H, $J_{CC'} = 7.58$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 129.26$ ( $\text{C}_B$ ), 129.89 ( $\text{C}_C$ ), 140.61 ( $\text{C}_A$ ), 140.70 ( $\text{C}_{\text{Quart.}}$ ), 147.39 ( $\text{C}_{\text{Quart. zentral}}$ ); MS (70 eV): $m/z$ 228 ( $M^+$ , 53%), 202 ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ , 100); UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 201$ nm ( $\epsilon = 28700$ ), 241 (61200), 254 (33100) sh, 303 (5970), 314 (4900) sh, 393 (12200), 418 (12700), 487 (415) sh, 547 (234); IR (CsI): $\nu = 3030$ , 1606, 834, 620 $\text{cm}^{-1}$
<b>6</b> : $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.42$ und $3.59$ (AA'XX'-System, 8H), 6.63 und 6.94 (AA'BB'-System, 8H); $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 38.40$ , 131.02, 131.35, 150.62, 189.55; MS (70 eV): $m/z$ 264 ( $M^+$ , 36%); UV/VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 234$ nm ( $\epsilon = 40000$ ), 320 (10500); IR (KBr): $\nu = 1622$ $\text{cm}^{-1}$ (C=C), 1591, 1580 (C=O)
<b>7</b> : $^1\text{H}$ -NMR [300 MHz, $\text{CS}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]: $\delta = 2.25$ (s, 8H), 5.48 und 5.60 (AA'BB'-System, 8H; $J_{AB} = 7.43$ , $J_{AB'} = 1.05$ , $J_{AA'} = 0.12$ , $J_{BB'} = 11.04$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR [75.5 MHz, $\text{CS}_2/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]: $\delta = 36.00$ , 123.92, 129.29, 131.52, 143.55; MS (70 eV): $m/z$ 232 ( $M^+$ , 100%), 202 ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ , 62); UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 236$ nm ( $\epsilon = 28900$ ), 388 (19300), 403 (16100) sh; IR (CsI): $\nu = 3021$ , 2955, 2904, 2848, 1551, 731 $\text{cm}^{-1}$

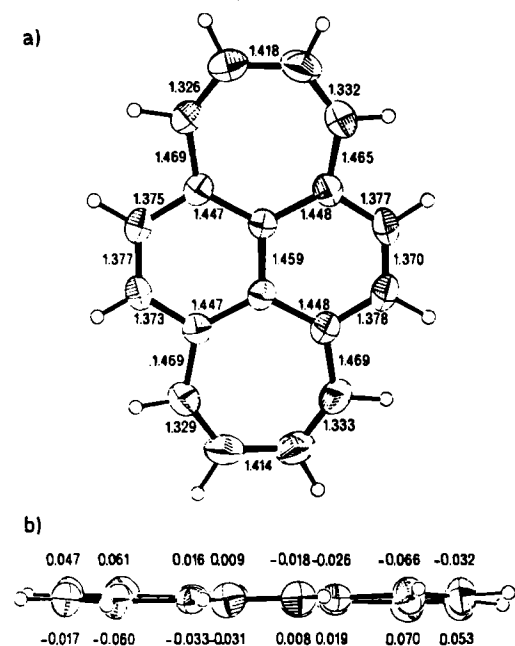


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall: a) Aufsicht, Bindungslängen [Å]; b) Längsprofil, Abstände [Å] der Kohlenstoffatome von der mittleren Ringebene. Die oberen Zahlenwerte beziehen sich auf die hintere, die unteren auf die vordere Atomreihe. Atome mit negativen Werten befinden sich unterhalb der Molekülebene.

- a) B. M. Trost, G. M. Bright, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4244; b) B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Brittelli, *ibid.* 93 (1971) 737; B. M. Trost, W. B. Herdle, *ibid.* 98 (1976) 4080.
- V. Boekelheide, G. K. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 653.
- Über Versuche zur Synthese von **3** berichteten D. E. Laycock, R. J. Wain, R. H. Wightman, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 21.
- Theoretische Studien über **1**, **2** und **3** siehe: a) R. Zahradnik, J. Michl, J. Panciř, *Tetrahedron* 22 (1966) 1355; b) G. Favini, A. Gamba, M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta* 13 (1969) 175; c) H. Yamaguchi, T. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 682; d) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; e) M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444; f) A. DasGupta, N. K. DasGupta, *Tetrahedron* 33 (1977) 169; g) N. K. DasGupta, F. W. Birss, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1211; h) S. Inagaki, Y. Hirabayashi, *ibid.* 51 (1978) 2283; i) J. A. N. F. Gomes, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 333; j) W. Gründler, *Monaish. Chem.* 114 (1983) 155; k) E. A. Castro, F. M. Fernandez, *Rev. Roum. Chim.* 28 (1983) 339.
- J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1448.
- a) A. J. Jones, P. D. Gardner, D. M. Grant, W. M. Litchman, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2395; b) H. Günther, H. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 807; c) B. C. Becker, W. Huber, C. Schnieders, K. Müllen, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1573; d) A. W. Hanson, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 215; e) *ibid.* 21 (1966) 97; f) F. Gerson, J. Heinzer, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 7; g) R. B. Turner, W. S. Lindsay, V. Boekelheide, *Tetrahedron* 27 (1971) 3341.
- Zur Frage des paramagnetischen Ringstroms in **1** und **3** siehe auch: a) C. A. Coulson, R. B. Mallion, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 592; b) R. B. Mallion, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1541.
- 4** ist Hauptprodukt der Reaktion von 2,7-Dimethyltropon (erhältlich nach R. Noyori, S. Makino, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1745) mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (Molverhältnis 1:1) in siedendem Dichlormethan (Belichtung); aus Chloroform blaßgelbe Kristalle vom Fp = 167–168°C (Zers.); Ausb. 50% (unveröffentlichte Versuche mit D. L. Officer und W. Keck).
- Laut Röntgen-Strukturanalyse von **6** sind die Carbonylbrücken *anti*-ständig angeordnet. Mehrere Argumente sprechen dafür, daß **6** auch in Lösung in der *anti*-Konformation vorliegt. **6** kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ;  $a = 15.144(2)$ ,  $b = 11.959(1)$ ,  $c = 7.459(1)$  Å,  $Z = 4$ ; 644 Reflexe,  $R = 0.035$ .
- J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405.
- a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; b) D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- a) D. Tanner, O. Wennerström, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1221; b) E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmickler, J. Lex, O. Wennerström, D. Tanner, U. Norinder, C. Krüger, *ibid.* 26 (1985) 3087.
- D. Wendisch, W. Hartmann, H.-G. Heine, *Tetrahedron* 30 (1974) 295.
- Es wird unterstellt, daß die Autoren bei ihren Berechnungen abweichend von denen in [4c] ein x,y-Koordinatensystem verwendet haben (keine Angaben zu diesem Punkt). Für die Diskussion des Elektronenspektrums von **3** danken wir Prof. Dr. G. Hohlneicher.
- 3** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 8.229(1)$ ,  $b = 10.497(1)$ ,  $c = 13.642(3)$  Å,  $\beta = 90.84(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 1582 Reflexe,  $R = 0.036$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **3** und **6** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51480, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.