

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.

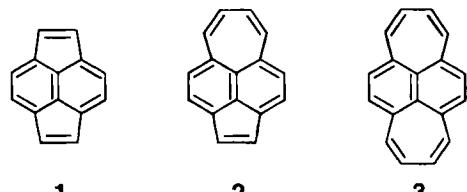
**Synthese von Dipleiadien:  
ein typischer Fall von „Serendipität“\*\***

Von Emanuel Vogel\*, Brigitte Neumann, Wolfgang Klug,

Hans Schmickler und Johann Lex

Professor Hans Mussو 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 „peripherie“ [4n]- bzw. [4n+2]Annulene mit einer zentralen C=C-Brücke als Störung betrachtet werden können<sup>[4]</sup>. Für **2** ist nach dem Plattschen 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.



**1**

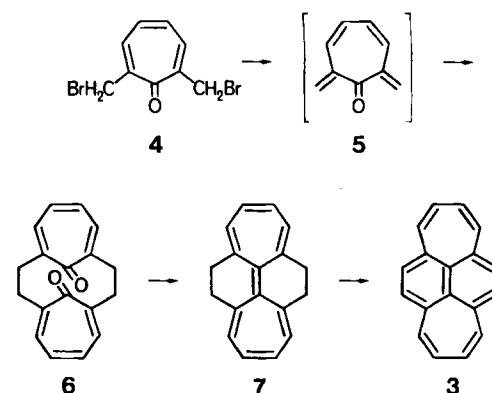
**2**

**3**

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 gestörtetes [12]Annulen aufgefaßt<sup>[1,7]</sup>. Der [4n]-Perimeter in **1** scheint demnach ähnlich dem [4n+2]-Perimeter in **2** befähigt, die π-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-

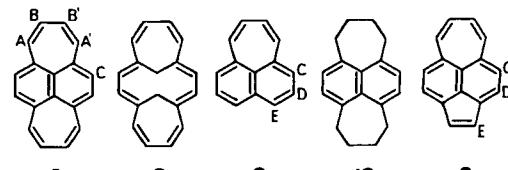
umiodid in Aceton, so entsteht jeweils als einziges isolierbares Produkt das 17,18-Dioxo-7,8,15,16-tetrahydro-1,6:9,14-bismethano[16]annulen **6<sup>[9]</sup>** (aus Ether blaßgelbe Kristalle; Zers. ab 195°C; Ausb. 15–30 bzw. 25%), das sehr wahrscheinlich aus einer radikalischen Dimerisation von bisher nicht nachgewiesinem **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** übersetzen. 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 violettschwarze Kristalle (Plättchen); Zers. ab 140°C; Ausb. 90–95%]. Während **7** mit 2,3-Dichlor-5,6-di-cyan-p-benzochinon in Benzol-Hexan (3:1) bei 0°C kein definiertes Produkt liefert, gewinnt man bei Verwendung des milderen Dehydrierungssagens 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.



	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>
δ(A)	4.66	5.10	5.93	3.15	7.76
δ(B)	4.44	5.07	5.29	2.00	6.91
δ(C)	5.31	4.78	6.55	7.00	7.91
δ(D)			6.91		8.32
δ(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

[\*\*] Eindeutschung 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-Bismethoxy[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 Pyraclyen **1** ist **3** somit durch einen paramagnetischen Ringstrom in der Moleküelperipherie ausgezeichnet.

Die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** gefolgte 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.

Pleiadien **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:  $0.07 \text{ \AA}$ ), 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) gefolgte 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.

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

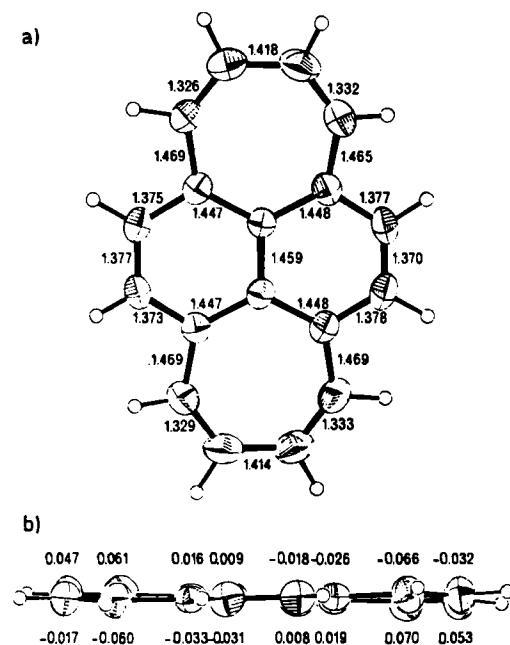


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall: a) Aufsicht, Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]; b) Längsseiten-Profil, Abstände [ $\text{\AA}$ ] der Kohlenstoffatome von der mittleren Ringebene. Die oberen Zahlenwerte beziehen sich auf die hintere, die unteren auf die vordere Atommreihe. Atome mit negativen Werten befinden sich unterhalb der Molekülebene.

- [1] a) B. M. Trost, G. M. Bright, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4244; b) B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Britelli, *ibid.* **93** (1971) 737; B. M. Trost, W. B. Herdle, *ibid.* **98** (1976) 4080.
- [2] V. Boekelheide, G. K. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 653.
- [3] Über Versuche zur Synthese von **3** berichteten D. E. Laycock, R. J. Wain, R. H. Wightman, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 21.
- [4] Theoretische Studien über **1**, **2** und **3** siehe: a) R. Zahradník, J. Michl, J. Pancíř, *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.
- [5] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1448.
- [6] 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. Schmidkler, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 807; c) B. C. Becker, W. Huber, C. Schniders, 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.
- [7] 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.
- [8] **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  $F_p = 167-168^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausb. 50% (unveröffentlichte Versuche mit D. L. Officer und W. Keck).
- [9] 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 orthorhomatisch, Raumgruppe  $\text{Pbc}_{\bar{a}}$ ;  $a = 15.144(2)$ ,  $b = 11.959(1)$ ,  $c = 7.459(1) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ; 644 Reflexe,  $R = 0.035$ .
- [10] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 405.
- [11] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; b) D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553.
- [12] a) D. Tanner, O. Wennerström, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1221; b) E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmidkler, J. Lex, O. Wennerström, D. Tanner, U. Norinder, C. Krüger, *ibid.* **26** (1985) 3087.
- [13] D. Wendisch, W. Hartmann, H.-G. Heine, *Tetrahedron* **30** (1974) 295.
- [14] Es wird unterstellt, daß die Autoren bei ihren Berechnungen abweichend von denen in [4c] ein x,y-Koordinatenystem verwendet haben (keine Angaben zu diesem Punkt). Für die Diskussion des Elektronenspektrums von **3** danken wir Prof. Dr. G. Hohneicher.
- [15] **3** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ ;  $a = 8.229(1)$ ,  $b = 10.497(1)$ ,  $c = 13.642(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.84(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 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.