

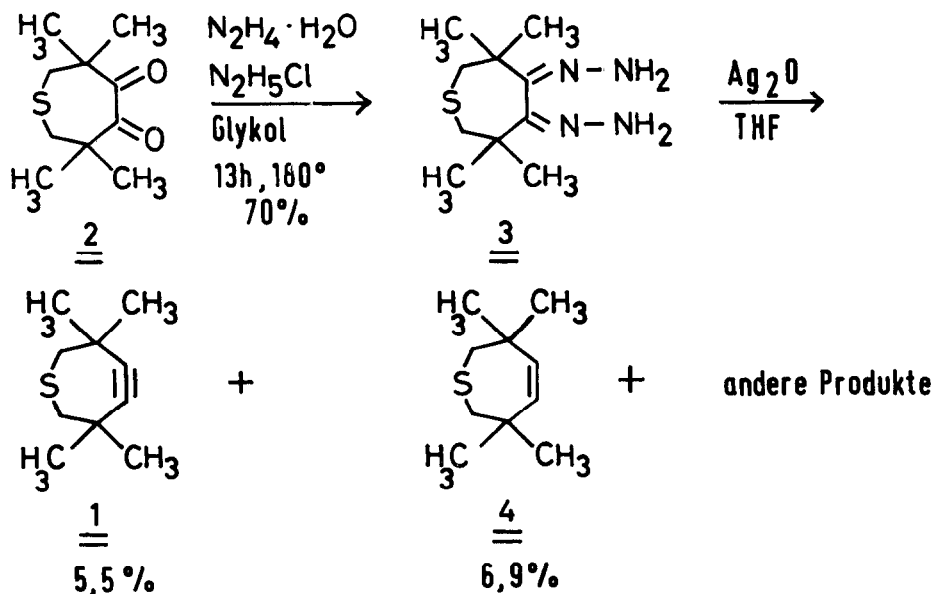
3.3.6.6-TETRAMETHYL-1-THIACYCLOHEPTIN
EIN ISOLIERBARES SIEBENRING-ACETYLEN

Adolf Krebs und Horst Kimling

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

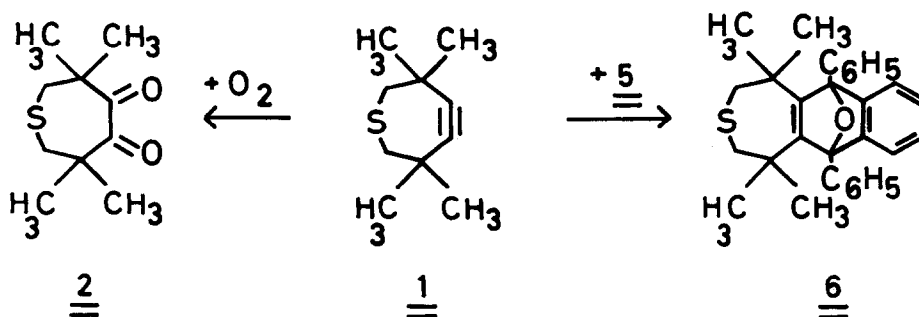
(Received in Germany 15 January 1970; received in UK for publication 26 January 1970)

Cyclooctin ¹⁾ und andere Achtring-Alkine ^{2,3)} sind isolierbare Verbindungen. Dagegen konnten Cycloheptin und einige verwandte Verbindungen mit einer C≡C-Dreifachbindung im Siebenring trotz ihres eindeutigen Nachweises als Zwischenstufen durch Abfangreaktionen und kinetische Untersuchungen bis jetzt nicht isoliert werden, da hier auch in verdünnter Lösung schnell Additionsreaktionen an die hochreaktive C≡C-Dreifachbindung eintraten ⁴⁻¹⁰⁾. Durch Einführung von je zwei geminalen Methylgruppen in die α-Positionen zur Dreifachbindung konnten wir aber diese Additionsreaktionen erschweren und ein Siebenring-Acetylen, das 3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (1), isolieren ¹¹⁾.



3.3.6.6-Tetramethyl-1-thiacycloheptan-4.5-dion (2)¹²⁾ lieferte nach 13stündigem Erhitzen mit einem Gemisch von Hydrazinhydrat und Hydrazinhydrochlorid in Glykol auf 180° das Bishydrazon 3 (Schmp. 156–158°) in 70-proz. Ausbeute; 3 wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 228$), IR-Spektrum (ν_{N-H} 3330 und 3210 cm^{-1}) und Hydrolyse zu 2 charakterisiert. Das 1H -NMR-Spektrum von 3 (60 MHz, $CDCl_3$, 27°) zeigte Signale bei $\tau = 4.9$ (4 H, breites Signal, NH_2 -Protonen), $\tau = 7.50$ (4 H, s, CH_2 -Protonen), $\tau = 8.66$ und $\tau = 8.79$ (insgesamt 12 H, 2 s, CH_3 -Protonen). Oxidative Zersetzung des Bishydrazons 3 mit Silberoxid in Tetrahydrofuran unter Stickstoff ergab neben anderen höher siedenden Produkten das Acetylen 1 (5,5 % d.Th.) und das cis-Olefin 4 (6,9 % d.Th.), die gaschromatographisch getrennt wurden.

Die Struktur von 1 wurde durch das Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 168$), das IR- ($\nu_{C\equiv C}$ 2200 und 2170 cm^{-1}) und Raman-Spektrum ($\nu_{C\equiv C}$ 2172 und 2145 cm^{-1})¹³⁾ und das 1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4 , 27°) bewiesen, das zwei scharfe Signale bei $\tau = 7.25$ (4 H, CH_2 -Protonen) und bei $\tau = 8.79$ (12 H, CH_3 -Protonen) aufwies; das Auftreten von nur je einem Singulett für die CH_2 - und CH_3 -Protonen weist daraufhin, daß das Acetylen 1 trotz der hohen Ringspannung bei Raumtemperatur konformativ noch sehr beweglich ist. 1 reagierte mit Luft-sauerstoff bei Raumtemperatur, wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Dioxetens, zu 2, mit 1.3-Diphenyl-benzo[c]furan (5) wurde das Addukt 6 (Schmp. 170–171°) erhalten, dessen Struktur durch Elementaranalyse, IR- und 1H -NMR-Spektrum ($\tau = 1.95$ – 3.03 , m, 14 H, aromatische Protonen; $\tau = 7.39$, 7.64, 7.71 und 7.95, AB-System, 4 H, CH_2 -Protonen; $\tau = 8.82$ und 8.96, 2 s, insgesamt 12 H, CH_3 -Protonen) gesichert wurde.



Das Acetylen 1 ist bei -80°C unter Ausschluß von O_2 tagelang unzersetzt haltbar; es reagiert nicht mit Tetracyclon bei Zimmertemperatur. Diese Untersuchungen zeigen, daß trotz der erheblichen ($30-35^{\circ}$) Abweichung von der linearen Acetylen-Anordnung, Siebenring-Alkine isolierbar sind, solange man intermolekulare Reaktionen an der gespannten Dreifachbindung, insbesondere Oligomerisierungsreaktionen, durch sterische Hinderung unterbinden kann. So ist 1 bei Reaktionen mit relativ großen Molekülen, wie z.B. Tetracyclon, reaktionsträger, dagegen bei Reaktionen mit kleinen Molekülen, wie z.B. O_2 , reaktionsfreudiger als Cyclooctin ¹⁴⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung einer Sachbeihilfe gedankt.

Literatur:

- 1) A.T. Blomquist und L.H.Liu, J.Amer.chem.Soc. 75, 2153 (1953);
G. Wittig und H.L.Dorsch, Liebigs Ann.Chem. 711, 46 (1968).
- 2) A.Krebs, Tetrahedron Letters 1968, 4511.
- 3) G.Seitz, L.Pohl und R.Pohlke, Angew.Chem. 81, 427 (1969).
- 4) G. Wittig und A. Krebs, Chem.Ber. 94, 3260 (1961); G.Wittig und R.Pohlke, Chem.Ber. 94, 3276 (1961); G. Wittig und J.Meske-Schüller, Liebigs Ann.Chem. 711, 65 (1968).

- 5) W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, Chem.Ber. 97, 1318, 1329 (1964); W. Tochtermann, K. Oppenländer und M.N.D. Hoang, Liebigs Ann. Chem. 701, 117 (1967); W. Tochtermann, G. Schnabel und A. Mannschreck, Liebigs Ann. Chem. 705, 169 (1967).
- 6) F.G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964).
- 7) R. Breslow, L.J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R.A. Peterson und J. Posner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1326 (1965).
- 8) G. Schröder, H. Röttle, R. Merenyi und J.F.M. Oth, Chem. Ber. 100, 3527 (1967).
- 9) L.K. Montgomery und L.E. Applegate, J. Amer. chem. Soc. 89, 5305 (1967); L.K. Montgomery, A.O. Clouse, A.M. Crelier und L.E. Applegate, J. Amer. chem. Soc. 89, 3453 (1967).
- 10) A. Krebs und D. Byrd, unveröffentlichte Arbeiten; A. Krebs, Cyclic Acetylenes in Chemistry of Acetylenes, S. 1019. Hrsg. H.G. Viehe, Marcel Dekker, New York, 1969.
- 11) Da eine Untersuchung der inneren Beweglichkeit des Cycloheptin-Systems durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie geplant ist, wurde zur Vereinfachung des ^1H -NMR-Spektrums eine CH_2 -Gruppe im Siebenring durch Schwefel ersetzt; dies führt möglicherweise wegen der größeren C-S-Bindungslänge (1.82 Å) zu einer Verminderung der Ringspannung im Vergleich zur analogen carbocyclischen Verbindung.
- 12) A. de Groot und H. Wynberg, J. org. Chem. 31, 3954 (1966); A. de Groot, J.A. Boerma und H. Wynberg, Chem. Commun. 1968, 347.
- 13) Das Auftreten zweier Banden für eine Acetylenbindung wurde schon früher beobachtet: J.H. Wotiz und F.A. Miller, J. Amer. chem. Soc. 71, 3441 (1949).
- 14) Auch Cyclooctin reagiert mit Sauerstoff zu Cyclooctan-1,2-dion.
G. Wittig und S. Fischer, persönliche Mitteilung.