

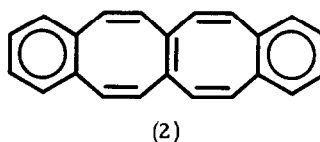
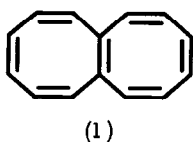
DIBENZ[C, J]OCTALEN

Hans-Wilhelm Engels, Johann Lex und Emanuel Vogel*

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

Abstract Dibenzo[c, j]octalene (2), to be regarded as a model for the hypothetical octalene double bond isomer (1), has been synthesized. As borne out by NMR studies, (2) exists as an equilibrating mixture of the anticipated conformers (2a) and (2b).

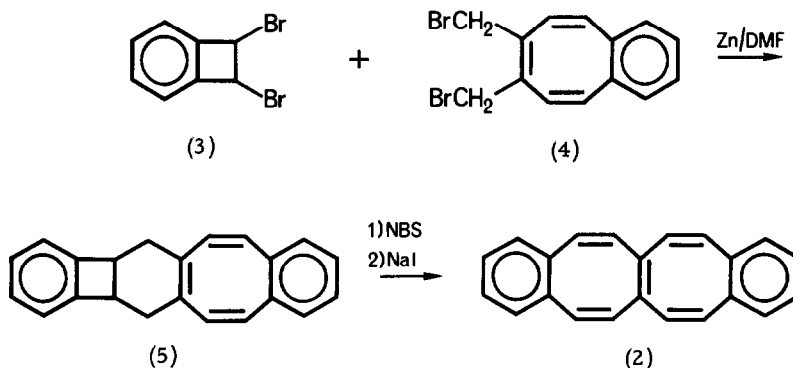
Das Octalen-Doppelbindungsisomer (1) mit zentraler π -Bindung ist nach Abschätzungen mittels thermochemischer Gruppeninkremente 5-6 kcal/mol energiereicher als das Isomer mit peripher angeordneten π -Bindungen, was verständlich macht, daß sich (1) bisher dem experimentellen Nachweis entzog^[1].



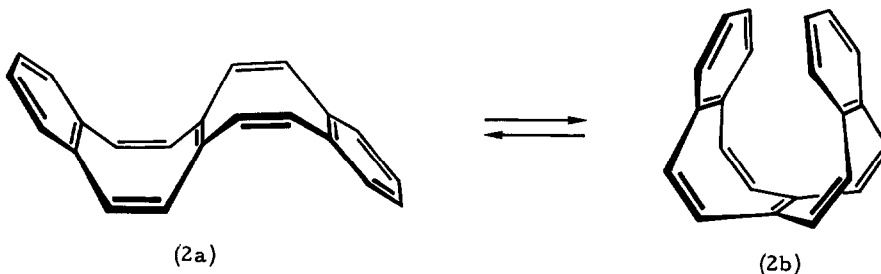
Bemerkenswerterweise ist beim vorstehend beschriebenen Benz[c]octalen der Energieunterschied zwischen den entsprechenden beiden Doppelbindungsisomeren weitgehend nivelliert, so daß hier ein fast ausgewogenes Isomeren-Gleichgewicht vorliegt^[2]. Beim Dibenz[c, j]octalen (2) schließlich wird durch die zweifache Benzanellierung das Doppelbindungsisomer mit zentraler π -Bindung erzwungen. Dieses Octalen-Derivat bietet somit die Möglichkeit, die von Allinger^[3] für (1) postulierte Ringinversion als einzigen dynamischen Prozeß [(2a) \rightleftharpoons (2b)] beobachten zu können.

Die Synthese von Dibenz[c, j]octalen (2) erfolgte über das Diels-Alder-Addukt (5) von Benzocyclobutadien an 3,4-Benzo-7,8-dimethylencycloocta-1,3,5-trien. Das Addukt (5) wurde erhalten, indem man 7,8-Di(brommethyl)benzocyclooctatetraen (4)^[4] in Dimethylformamid bei Raumtemperatur mit überschüssigem, aktiviertem Zinkstaub enthalogenierte und in die so erzeugte Lösung des instabilen Diens anschließend bei 60°C langsam die äquivalente Menge trans-1,2-Dibrombenzocyclobuten (3) (in Dimethylformamid) eintrug [farblose Kristalle (aus Hexan) vom $F_p = 163-164^\circ\text{C}$]^[5]. Bei der Reaktion von (5) mit N-Bromsuccinimid entstand hauptsächlich das durch Substitution an den beiden allylischen CH_2 -Gruppen gebildete Dibromid, das unmittelbar mit Natriumjodid in siedendem Aceton weiter umgesetzt wurde. Das hierbei gewonnene Reaktions-

produkt lieferte nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Ether (3/1) und Umkristallisation aus Hexan das gesuchte Dibenz[c,j]octalen (2) in farblosen Kristallen vom $F_p = 134-135^\circ\text{C}$ [Ausb. 22-25 %, UV (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20\,250$, Sch)].



Das ^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6) von (2) bei Raumtemperatur zeigt lediglich ein breites Multiplett bei $\delta = 6.70-7.27$ (8 arom. H) sowie ein AB-System bei $\delta = 6.48$ und 5.96 mit $J = 12.0 \text{ Hz}$ (8 olef. H). Bei Erniedrigung der Temperatur auf -40°C fächert das Multiplett in ein Linienmuster auf, das als Superposition von zwei $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systemen erkennbar ist, während das AB-System in zwei AB-Systeme bei $\delta = 6.47$ und 6.05 bzw. 6.58 und 5.87 mit jeweils 12.0 Hz (Intensitätsverhältnis 3/1) aufspaltet. Eine entsprechende temperaturabhängige Veränderung beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tetrahydrofuran- d_8), denn dieses weist bei 100°C sechs, bei -87°C dagegen zwölf sp^2 -C-Atomen zukommende Signale auf (siehe Abb. 1) [6]. Die ^{13}C -NMR-Signale gehen bei Temperatursenkung im Solvens Aceton in Linien stark unterschiedlicher Intensität über, wohingegen in Tetrahydrofuran Aufspaltung im Verhältnis 1/1 eintritt. Aus den NMR-Befunden folgt, daß (2) bei Raumtemperatur ein in schnellem Gleichgewicht befindliches Gemisch der beiden Konformeren (2a) und (2b) darstellt, wobei die Population der Komponenten lösungsmittelabhängig ist. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion $(2a) \rightleftharpoons (2b)$ wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu 15.2 kcal/mol bestimmt [7].



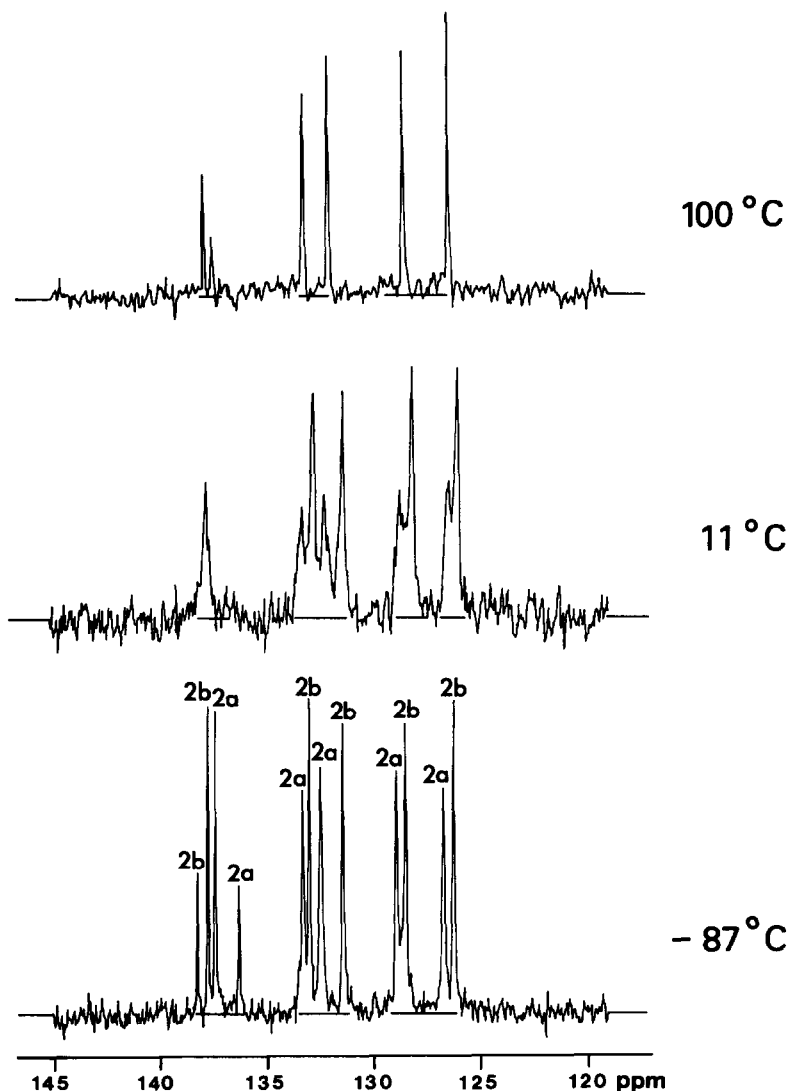


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren ($\text{Tetrahydrofuran-}d_8$) von Dibenz[*c,j*]octalen (2).

Die aus Molekülmodellen und aus den NMR-Spektren abgeleitete dreidimensionale Struktur von Dibenz[*c,j*]octalen [2] wird durch die Röntgenstrukturanalyse eindrucksvoll bestätigt. Zur Analyse verwendete man einkristallines (2), das durch langsame Kristallisation einer verdünnten Lösung der Verbindung in Hexan bei 4 °C gewonnen wurde. Wie die Strukturuntersuchungen ergaben, liegt in den Einkristallen das "käfigartige" Konformer (2b) [8] vor (siehe Abb. 2). An (2b), das näherungsweise C_{2v} -Symmetrie besitzt, fällt auf, daß die Benzolringe in parallelen Ebenen angeordnet sind. Der Abstand zwischen diesen Ebenen beträgt 4.5 Å.

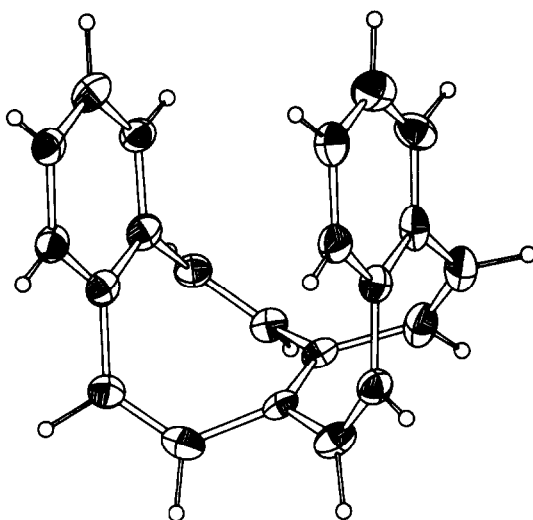


Abb. 2. Molekulare Struktur von Dibenz[c,j]octalen [Konformer (2b)].

Einkristalle, die aus dem Konformer (2a) bestehen, ließen sich bisher nicht erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- [1] J.F.M. Oth, K. Müllen, H.-V. Runzheimer, P. Mues, E. Vogel, *Angew.Chem.* **89**, 910 (1977), *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **16**, 872 (1977).
- [2] E. Vogel, H.-W. Engels, S. Matsumoto, J. Lex, *Tetrahedron Lett.*, vorstehende Mitteilung.
- [3] N.L. Allinger, C. Gilardeau, *Tetrahedron* **23**, 1569 (1967).
- [4] Dargestellt aus 7,8-Dimethylbenzocyclooctatetraendicarboxylat [E. Grovenstein, T.C. Campbell, T. Shibata, *J.Org.Chem.* **34**, 2418 (1969)] durch die Folge von $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ -Reduktion in Ether und Reaktion mit PBr_3 in THF.
- [5] ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) von (5). δ = 6.50-7.25 (m, 8 arom. H), 6.23 und 5.63 (AB-System mit $J = 12.0$ Hz, 4 olef. H), 3.62 (br. s, 2 benzyl. H), 2.07-2.50 (m, 4 allyl. H), UV (Cyclohexan) $\lambda_{\text{max}} = 273$ nm ($\epsilon = 3360$), 267 (3550).
- [6] Die Zuordnung der NMR-Resonanzen ist aus der Kenntnis der Tieftemperatur-Spektren von bei -78°C gelöstem einkristallinen Dibenz[c,j]octalen möglich.
- [7] Zur detaillierten NMR-Analyse von (2) siehe J.F.M. Oth, K. Müllen, H. Schmickler, H.-W. Engels, E. Vogel, *Helv.Chim.Acta* **63**, 2411 (1980).
- [8] Mikrokristallines Dibenz[c,j]octalen, wie es beim Umkristallisieren üblicherweise anfällt, besteht dagegen laut den Tieftemperatur-NMR-Spektren aus einem Konglomerat beider Konformationsisomere.

(Received in Germany 17 February 1982)