

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Heptafulven und Sesquifulvalen*¹

Summary

A synthesis of heptafulvene (4) and sesquifulvalene (6) is reported: Acetoxy-tropylium-fluoroborate (2) reacts easily with methyl-lithium and sodium-cyclopentadienide to give the acetoxymethyl-cycloheptatrienes (3) and the acetoxy-cyclopentadienylcycloheptatrienes (5) respectively. Gas-phase pyrolysis of (3) and (5) affords in remarkably good yields heptafulvene (4) and sesquifulvalene (6), which are isolated in crystalline form at low temperatures. Spectroscopic evidence of the title compounds is presented.

Einleitung

Heptafulven und Sesquifulvalen sind als einfache Vertreter nichtbenzoider zyklisch konjugierter Siebenringssysteme von beträchtlichem theoretischem Interesse. Versuche verschiedener Arbeitsgruppen^{2,3} ließen bisher vermuten, daß beide Grundkörper nur in großer Verdünnung bei tiefen Temperaturen existenzfähig seien; eine Isolierung und eingehende spektroskopische Charakterisierung von (4)⁴ und (6)⁵ stand demnach noch aus.

Nach einem einfachen von H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER entwickelten⁶ und später erheblich erweiterten Verfahren⁷ lassen sich Fulven und zahlreiche

6-Alkyl-, 6-Vinyl- und 6-Äthynyl-derivate durch Umsetzung von Acetoxychlormethanen mit Natriumcyclo-

* Eingegangen am 3. März 1972.

¹ Fulvensynthesen, 6. Mitteilung, 5. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER, W. K. SCHENK und R. KYBURZ, *Chimia* 25 (1971) 361.

² Heptafulven: vgl. a) W. VON E. DOERING und D. W. WILEY, *Tetrahedron* 11 (1960) 183; b) D. S. MATTESON, J. J. DRYSDALE und W. H. SHARKEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 2853; c) C. JUTZ, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2050.

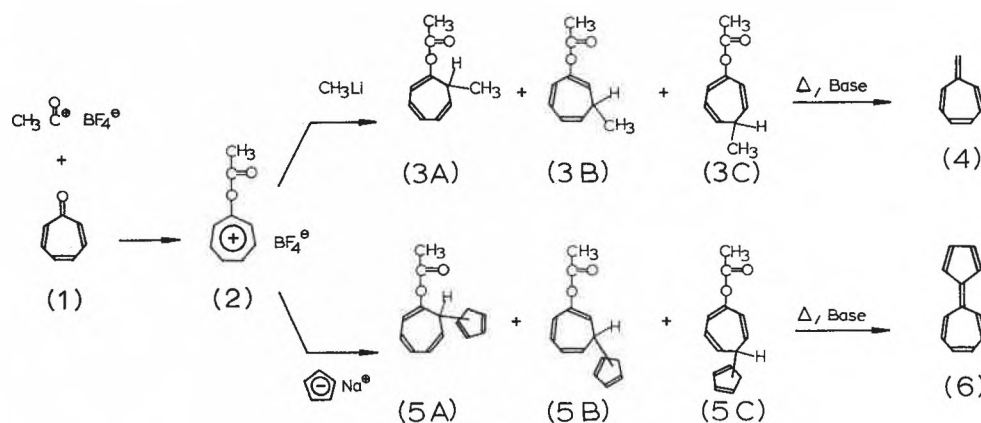
³ Sesquifulvalen: vgl. a) H. PRINZBACH und W. ROSSWOG, *Angew. Chem.* 73 (1961) 543; b) H. PRINZBACH und W. ROSSWOG, *Tetrahedron Letters* 1963, 1217; c) H. PRINZBACH, *Angew. Chem.* 76 (1964) 235; d) H. PRINZBACH und H. KNÖFEL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 900.

⁴ Die von W. VON E. DOERING^{2a} an verdünnten Heptafulven-Lösungen gemessenen UV- und IR-Spektren stimmen mit unseren Ergebnissen qualitativ gut überein. Allerdings fehlen einige IR-Banden schwacher und mittlerer Intensität^{2a} im Spektrum unseres durch Kugelrohrdestillation gereinigten Produkts.

⁵ Die von H. PRINZBACH^{3b,d} an verdünnten Sesquifulvalen-Lösungen bestimmte intensive UV-Bande ($\lambda_{\max} = 391$ nm in Isooctan) deckt sich mit unsern Messungen.

⁶ H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M. NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246.

⁷ M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342; R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.



pentadienid unter schonenden Bedingungen darstellen. Die Synthese kann aber in dieser Form nicht auf Siebenringsysteme ausgedehnt werden, da das sich in Gegenwart von Lewis-Säuren einstellende Gleichgewicht zwischen Tropon (1) und Acetylchlorid einerseits und Acetoxy-tropyliumchlorid andererseits völlig auf der Seite der Edukte liegt. Dagegen führt eine einfache Modifizierung der Methode zum Erfolg: Durch Umsetzung von Tropon (1) mit dem elektrophilen Acetylfluoroborat⁸ bei -70° gewinnt man nach einfacher Aufarbeitung Acetoxy-tropylium-fluoroborat (2) mit 60% Ausbeute. Die anschließende Reaktion mit Methyl-lithium bzw. Natrium-cyclopentadienid führt mit 50% bzw. 80% Ausbeute zu den Acetoxy-methylcycloheptatrienen (3) bzw. zu den Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienen (5)⁹.

Synthese von Heptafulven (4) und Sesquifulvalen (6)

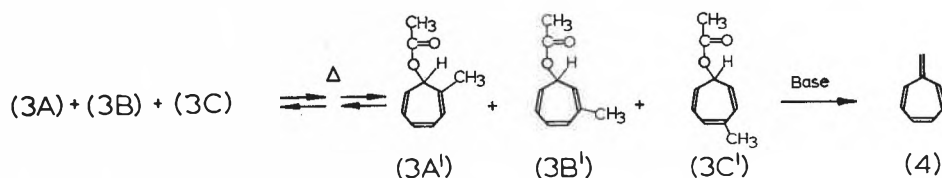
Die spektroskopisch nachweisbare Tatsache, daß die Acetoxygruppe aller isolierten Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (3A,B,C) bzw. 5A,B,C) an einer C=C-Doppelbindung sitzt, läßt im Hinblick auf eine schonende Eliminierung von Essigsäure Schwierigkeiten erwarten. Tatsächlich führt die Anwendung zahlreicher Basen wie Triäthylamin, NaH, NaNH_2 , K-*t*-butylat im Temperaturbereich zwischen -70 und $+20^{\circ}$ nicht zum Erfolg. Deshalb drängt sich der Versuch auf, durch thermische Behandlung der Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (3) und (5) über eine Reihe von sigmatropen [1,5]-H-Verschiebungen ein Gleichgewicht mit den leicht eliminierbaren Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen A', B', C' zu erzwingen.

In der Tat erhält man durch Gasphasenpyrolyse der Acetoxy-methylcycloheptatriene (3A,B,C) bei 350° in Gegenwart von Basen und anschließendes Abschrecken des Pyrolysats auf -70° Heptafulven (4), das nach schonender Aufarbeitung (Tiefemperatur-Chromatographie, Kugelrohrdestillation bzw. Tiefemperaturkristallisation) in reiner Form und mit 30 bis 40% Ausbeute¹⁰ anfällt. In analoger Weise gewinnt man aus den Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienen (5A,B,C) Sesquifulvalen (6) mit 80 bis 90% Ausbeute.

Eigenschaften von Heptafulven (4)

Heptafulven (4) kann bei -70° in Form von tiefroten Kristallen isoliert werden, die beim Auftauen zunächst zu einer leichtbeweglichen tiefroten Flüssigkeit schmelzen, wobei bei 20° innerhalb weniger Minuten ein farbloses Harz entsteht. Trotz der großen Instabilität läßt sich (4) – in Analogie zum isomeren 6-Vinylfulven – bei Zugabe verdünnter Lösungen zu vorgelegtem siedendem Wasser destillieren. Die Verbindung geht sehr leicht Cycloadditionen ein: Wie bereits W. VON E. DOERING^{2a} festgestellt hat, erhält man mit Acetylendicarbonsäuredimethylester über ein farbloses 1:1-Addukt nach Oxydation Azulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester.

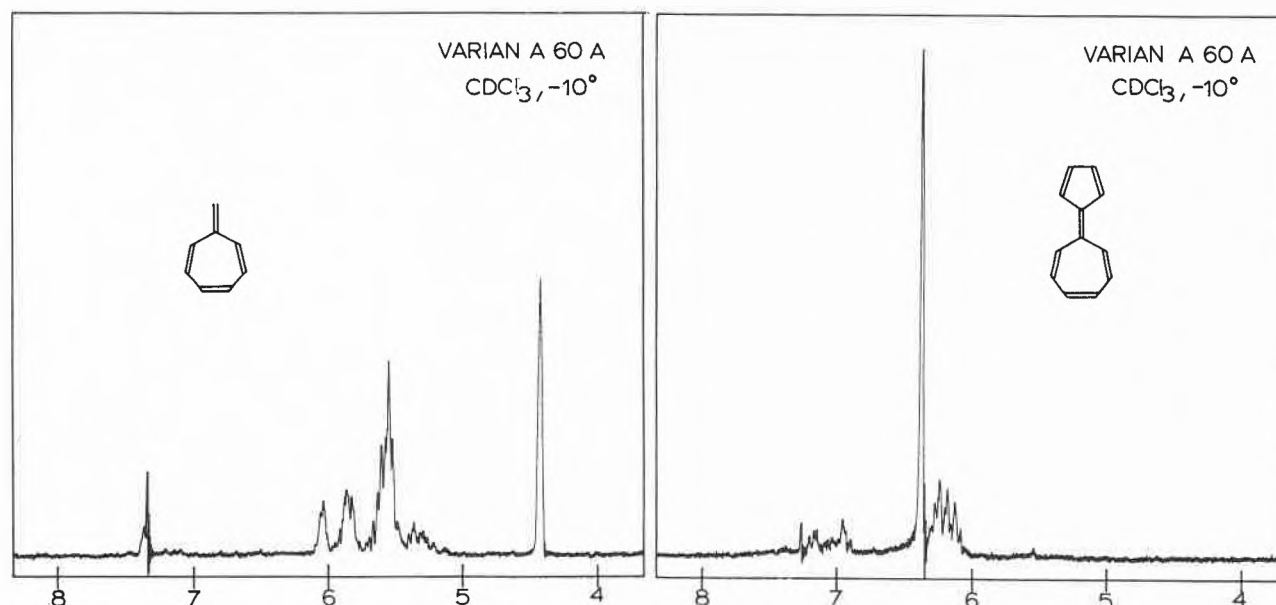
Die analytischen und spektroskopischen Befunde (vgl. Tabelle 1) bestätigen die Struktur der Verbindung: Das



⁸ F. SEEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 250 (1943) 331; *ibid.* 252 (1944) 29.

⁹ M. NEUENSCHWANDER, W. K. SCHENK und R. KYBURZ, *Chimia* 25 (1971) 361.

¹⁰ Die Heptafulven-Ausbeuten wurden noch nicht optimiert.

Abb. 1. NMR-Spektren von Heptafulven (4) und Sesquifulvalen (6)¹¹Tabelle 1. Spektroskopische und analytische Daten von Heptafulven (4)⁴ und Sesquifulvalen (6)⁵

	Heptafulven (4)	Sesquifulvalen (6)
NMR ¹¹ (CDCl ₃ , -10°) δ (ppm)	6,2-5,1/M/6H 4,45/bS/2H	7,25-6,8/M/2H 6,5-6,0/M/8H, darin 6,35/S/4H
IR (CCl ₄ /CS ₂ , 20°) ν (cm ⁻¹)	3020 (m-s) 1583 (s) 853 (s) 830 (m)	1550 (Sch) 1012 (s) 1540 (m-s) 852 (m) 1440 (s) 810 (m-s) 1363 (s) 732 (s)
intensive (s) und mittelstarke (m) Banden	741 (s) 530 (s)	1261 (m) 618 (m) 1209 (m) 532 (m)
UV [n-Hexan (4) ¹² bzw. Cyclohexan (6), 20°]	209 380 Sch 400 244 423 254 460	380 Sch (23 400) 393 (25 200) 412 Sch (16 900)
λ _{max} (ε)	266 498 Sch 279 546 286 596	Ausläufer bis 700 nm
MS (M ⁺ , Haupt- fragmente)	104 (M ⁺), 103, 102, 78, 77, 63, 52, 51, 50, 39	154 (M ⁺), 153, 152, 139, 128, 127, 126, 115, 102, 89, 77, 76, 75, 64, 63, 51, 50, 39
Elementaranalyse ¹³		
Berechnet	C 92,26% H 7,74%	C 93,46% H 6,53%
Gefunden	C 92,42% H 7,93%	C 93,24% H 6,75%

NMR-Spektrum¹¹ (Abb.1) enthält im Bereich von 6,2 bis 5,1 ppm ein komplexes Multiplett der Siebenringprotonen, während das Signal der exozyklischen Methylengruppe (4,45 ppm) im Vergleich zu Fulven (5,78 ppm in CCl₄) deutlich nach hohem Feld verschoben liegt. – Das IR-Spektrum⁴ ist auffallend linienarm. Es enthält eine recht intensive Bande im Bereich der =C–H-Streckschwingungen bei 3020 cm⁻¹ sowie im Bereich der C=C-Streckschwingungen bei 1583 cm⁻¹. Intensive Absorptionen liegen bei 853 bzw. 741 cm⁻¹ und dürften den

=C–H-Beugeschwingungen (aus der Ebene) der exozyklischen Methylengruppe bzw. der cis-konfigurierten Vinylprotonen des Rings zuzuordnen sein, während ein weiteres sehr intensives Signal bei 530 cm⁻¹ liegt. – Das UV-Spektrum¹² wird durch drei Absorptionsbereiche unterschiedlicher Intensität charakterisiert: auf eine intensive kurzwellige Bande bei 209 nm folgt ein Bereich mittlerer Intensität zwischen etwa 230 und 300 nm, der ebenso wie die schwache breite Bande mit Zentrum bei rund 410 nm auffallende Feinstruktur aufweist.

Eigenschaften von Sesquifulvalen (6)

Die Verbindung ist bei Raumtemperatur kristallin (dunkelrotbraune Blättchen) thermisch deutlich stabiler als Heptafulven (4), polymerisiert aber bei leichtem Erwärmen auf 30 bis 40° rasch. Immerhin sind verdünnte Lösungen bei 20° eine Stunde ohne wesentliche Zersetzung haltbar. Bei der katalytischen Hydrierung wird unter Aufnahme von 6 Moläquivalenten Wasserstoff Cyclopentylcycloheptan gebildet. Mit Überschuß Maleinsäureanhydrid entstehen Cycloaddukte, deren Strukturklärung Gegenstand weiterer Untersuchungen sein soll.

¹¹ Heptafulven: Lösung in säurefreiem CDCl₃ (D-Gehalt ≥ 99,5%). Im wiedergegebenen NMR-Spektrum (Abb.1) überlappt das Signal einer Verunreinigung mit demjenigen von Chloroform. – Sesquifulvalen: Lösung von reinem (6) in säurefreiem CDCl₃ (D-Gehalt ≥ 99,8%).

¹² Infolge der großen thermischen Instabilität der Verbindung sind die ε-Werte von Heptafulven (4) noch unzuverlässig. Die Intensitäten der intensivsten Banden der drei Absorptionsbereiche bei λ = 209, 279 und 400/423 nm verhalten sich wie 72 : 33 : 1.

¹³ Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf.

Auch hier bestätigen Analyse und Massenspektrum die Summenformel. Das NMR-Spektrum (Abb. 1) enthält das Multiplett zweier Protonen bei 7,25 bis 6,8 ppm, die Signale der restlichen Siebenringprotonen bei 6,5 bis 6,0 ppm, während die vier H-Atome des Fünfrings infolge zufälliger magnetischer Äquivalenz ein Singulett bei 6,35 ppm erzeugen. – Im IR-Spektrum (Tabelle 1) sind in den für 6,6-disubstituierte Fulvene als charakteristisch angesehenen Bereichen Banden bei 1440 (*s*), 1363 (*s*) und 618 (*m*) cm^{-1} anzutreffen, während einzig die sonst sehr intensive «Fulvenbande» bei 770 bis 755 cm^{-1} entweder schwach (761 [*w*]) oder dann nach 732 cm^{-1} verschoben liegt. Im weiteren fällt auf, daß die im IR-Spektrum von Heptafulven intensiven Banden im Bereich von 900 bis 500 cm^{-1} auch im Spektrum Sesquifulvalen mit mittlerer bis starker Intensität vertreten sind. – Das UV-Spektrum von Sesquifulvalen (6) (Tabelle 1) unterscheidet sich in charakteristischer Weise von demjenigen von Heptafulven (4): es enthält eine intensive kurzwellige Bande mit Feinstruktur bei

393 nm^5 , deren Ausläufer¹⁴ sich bis gegen 700 nm erstreckt.

Die bisherigen spektroskopischen Befunde geben Hinweise darauf, daß die Beteiligung dipolarer mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand der beiden Siebenringsysteme nicht sehr ausgeprägt ist. Mit der weiteren Untersuchung der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von Heptafulven (4) und Sesquifulvalen (6) sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 233370) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER und W. K. SCHENK
Institut für Organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a
3000 Bern 9

¹⁴ In Analogie zu Fulvenspektren liegt die Vermutung nahe, daß das Absorptionsmaximum einer schwachen langwelligen Bande durch den nach kurzen Wellenlängen hin ansteigenden Ast der intensiven Bande überdeckt wird.