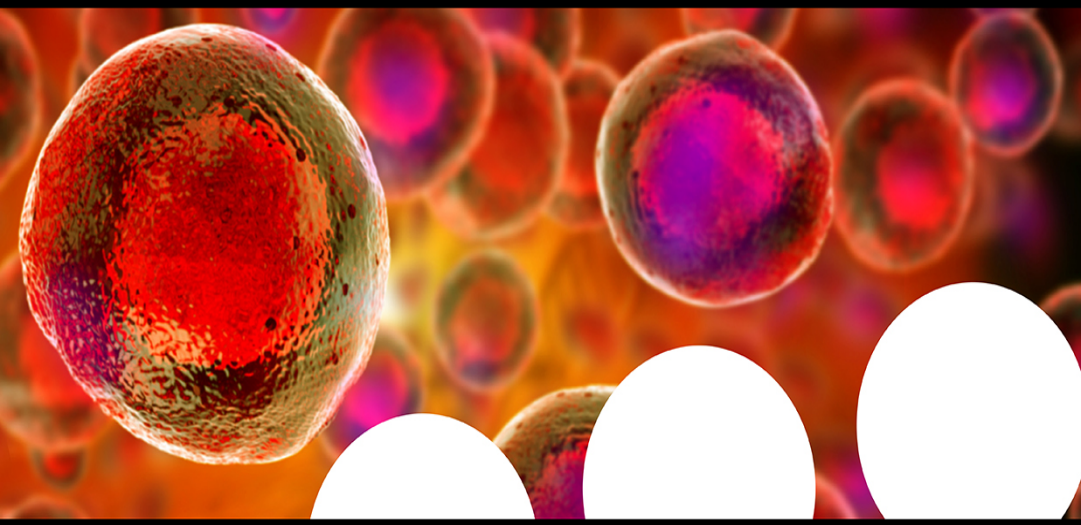
WILEY-VCH

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

Your research is important and needs to be shared with the world



Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org

Liebigs Ann. Chem. **1978**, 376—379

Cyclisch konjugierte 5- und 7-Ringsysteme, IV[1]

Notiz über die Synthese des 8-Acetylheptafulvens

*Klaus Hafner**), *Michael Römer* und *Werner aus der Fünten*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Koichi Komatsu, Satoshi Tanaka und *Kunio Okamoto**)

Institut für Kohlenstoff-Chemie der Universität Kyoto,
606 Kyoto, Japan

Eingegangen am 12. August 1977

Acetonyl-1,3,5-cycloheptatrien (**1**) läßt sich durch Hydrid-Abstraktion mit Triphenylmethyliumperchlorat in das Acetonyltropyliumperchlorat (**4**) überführen, aus dem durch Deprotonierung mit Triethylamin das 8-Acetylheptafulven (**5**) erhalten wird. Dieses reagiert mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in einer [8 + 2]-Cycloaddition und nachfolgender Dehydrierung zum 3-Acetyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (**6**).

Cyclic Conjugated 5- and 7-Membered Ring Systems, IV[1]. — Note on the Synthesis of 8-Acetylheptafulvene

Hydride abstraction of acetonyl-1,3,5-cycloheptatriene (**1**) with triphenylmethylium perchlorate affords acetonyltropylium perchlorate (**4**) which on deprotonation with triethylamine gives 8-acetylheptafulvene (**5**). On reaction with dimethyl acetylenedicarboxylate **5** undergoes an [8 + 2]-cycloaddition; subsequent dehydrogenation gives dimethyl 3-acetyl-1,2-azulenedicarboxylate (**6**).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über gekreuzt konjugierte π-Elektronensysteme[2] kommt den 8-Acylheptafulvenen[3] als möglichen potentiellen Ausgangsverbindungen für die Synthese vinyloger Heptafulvene ein besonderes Interesse zu.

Ausgehend von 7-Acetonyl-1,3,5-cycloheptatrien[4] (**1a**) fanden wir einen einfachen Zugang zum 8-Acetylheptafulven[5] (**5**). Die direkte Hydrid-Abstraktion von **1a** unter Bildung des Acetonyltropyliumperchlorats (**4**) gelingt mit Triphenylmethyliumperchlorat bei 70°C und 2stdg. Reaktionszeit. Bei niedrigeren Temperaturen tritt dagegen bevorzugt eine Spaltung des 7-Acetonyl-1,3,5-cycloheptatriens (**1a**) in

*) Korrespondenz bitte an diese Autoren richten.

1) III. Mitteilung: *H. J. Lindner, K. Hafner, M. Römer* und *B. von Gross*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 731.

2) *K. Hafner*, Pure Appl. Chem. Suppl. **2**, 1 (1971).

3) *M. Oda* und *Y. Kitahara*, Chem. Ind. (London) **1969**, 920.

4) *M. E. Vol'pin, J. S. Akhrem* und *D. N. Kursanow*, Zh. Obshch, Khim. **30**, 1890 (1960).

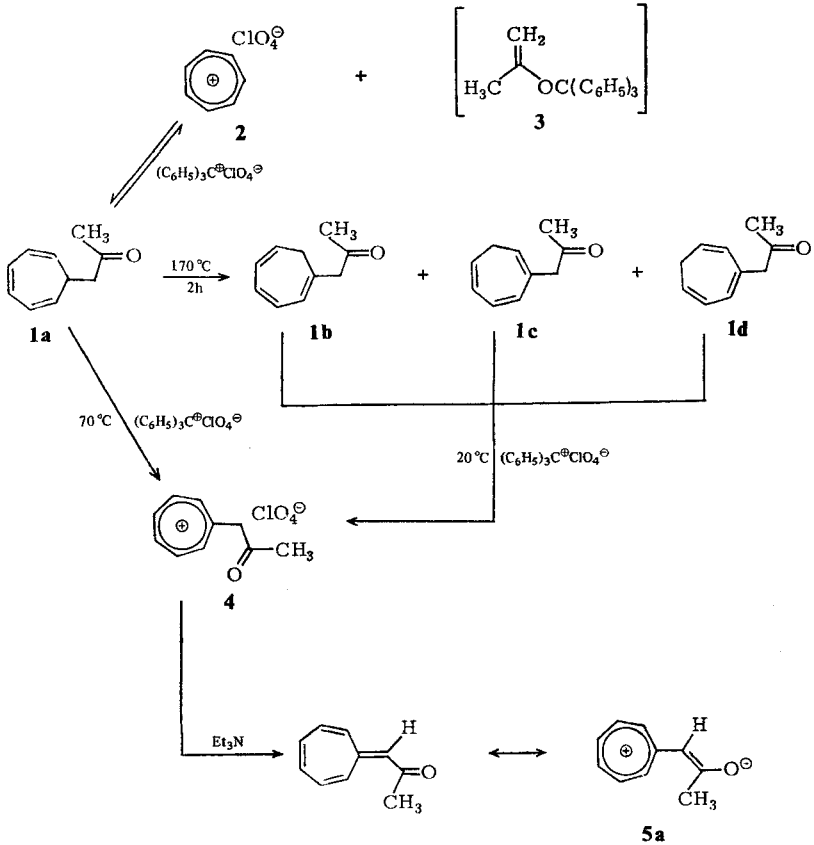
5) *K. Hafner*, Angew. Chem. **75**, 1041 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 165 (1964).

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978

Hafner, Klaus: Cyclisch konjugierte 5- und 7-Ringsysteme, IV.Notiz über die Synthese des 8-Acetylheptafulvens
aus Justus Liebigs Annalen der Chemie 1978, Jahrgang 1978, Nr. 2
Copyright © 1978 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Tropyliumperchlorat (**2**) und möglicherweise (Isopropenyl)(triphenylmethyl)ether[6] (**3**) ein. Erhitzt man dagegen **1a** 2 Stunden auf 170°C, so erhält man durch 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebungen[7] die isomeren Acetonyl-1,3,5-cycloheptatriene **1b**, **1c** und **1d**, deren Umsetzung mit Triphenylmethyliumperchlorat bei Raumtemperatur nahezu quantitativ **4** liefert. Nachfolgende Deprotonierung mit Triethylamin führt in 65proz. Ausbeute zum 8-Acetylheptafulven (**5**), das als rote Blättchen mit Schmp. 50–51°C gewonnen wird.

Elementaranalyse und MS- sowie NMR-Spektren bestätigen die Struktur von **5**. Das 60-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (in CCl_4) zeigt Singuletts bei $\delta = 2.07$ (CH_3), 5.52 (8-H) und 6.14 (6 Siebenring-H). Eine Verschiebung der Ringprotonensignale gegenüber denen des unsubstituierten Heptafulvens[8] zu tieferem Feld weist auf eine Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **5a** am Grundzustand hin.

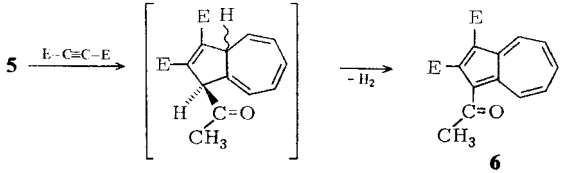


Das ^{13}C-NMR-Spektrum[9] von **5** [in $CDCl_3/CCl_4$ (1:1)] enthält außer den Signalen für das Methyl-C und das Carbonyl-C ($\delta_c = 31.9$ und 196.4) im Absorptionsbereich

[6] Analog *K. Conrow*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5461 (1959).
[7] *A. J. Hubert* und *H. Reimlinger*, Synthesis **1970**, 405.
[8] *W. K. Schenk*, *R. Kyburz* und *M. Neuenschwander*, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).
[9] Wir danken Herrn Dr. *S. Saito* für die Aufnahme des ^{13}C-NMR-Spektrums.

von sp^2-C-Atomen acht Signale, von denen die Absorption bei $\delta_c = 117.1$ auf Grund ihrer Lage C-8 und die bei $\delta_c = 151.4$ infolge ihrer Singulettstruktur im ^{1}H-Off-Resonanz-entkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum C-7 zuzuordnen sind. Die übrigen Signale (δ_c = 133.3, 133.4, 133.7, 134.5, 134.7 und 139.6) besitzen im ^{1}H-Off-Resonanz-entkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum sämtlich Dublettstruktur und sind den Wasserstoff-tragenden Ring-C-Atomen 1–6 zuzuordnen. Das Elektronenspektrum von **5** in Hexan weist vier Absorptionsmaxima bei λ_{max} (lg ε) = 233 (3.86), 250 (3.79), 260 (3.74) und 357 nm (4.22) auf. Vergleichbar dem Tropon[10] erfährt die längstwellige Bande bei Änderung der Lösungsmittelpolarität eine leichte bathochrome Verschiebung (357 nm in Hexan, 366 nm in CCl_4, 370 nm in CH_2Cl_2, 369 nm in CH_3CN und 392 nm in 23proz. Ethanol).

Analog dem Heptafulven[11] sowie dem Heptafulven-8-carbonsäure-ethylester[2], -8-carbaldehyd[2] und -8-carbonitril[12] führt die Cycloaddition des 8-Acetylheptafulvens (**5**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem Xylol direkt zum 3-Acetyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (**6**), dessen Struktur durch Elementaranalyse sowie Massen-, IR-, UV- und NMR-Spektren gesichert wurde.



E = $COOCH_3$

Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Beckman-Spektrometer DK 2A, Perkin-Elmer-IR-Gitter-Spektrometer 125, Varian-Associates-NMR-Spektrometer A-60-A (TMS als interner Standard), Jeol-^{13}C-NMR-Spektrometer JNM FX-100, Varian-Massenspektrometer MAT 311 A.

Isomerisierung des 7-Acetonyl-1,3,5-cycloheptatriens (**1a**): 5.92 g (40 mmol) 7-Acetonyl-1,3,5-cycloheptatrien[4] (**1a**) werden unter Reinststickstoff 2 h auf 170°C erhitzt. Anschließend destilliert man unter Stickstoff i. Vak. und erhält 5.40 g (91%) eines Gemisches von 1-, 2- und 3-Acetonyl-1,3,5-cycloheptatrien (**1b**, **1c** bzw. **1d**) als farbloses Öl mit Sdp. 64–66°C/0.9 Torr. – IR ($CHCl_3$): 1697–1710 cm^{-1} (C=O). – UV (Hexan): λ_{max} = 205, 265 nm. – ^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 6.66–5.91 (m), 5.56–5.12 (m), 3.31 (s), 3.19 (s), 2.31–1.98 (m). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (39%, M^+).

$C_{10}H_{12}O$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.93 H 7.90

Acetonyltropyliumperchlorat (**4**)

Weg A: Eine Lösung von 1.48 g (10 mmol) 7-Acetonyl-1,3,5-cycloheptatrien[4] (**1a**) in 5 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan wird bei 20°C unter Rühren und Reinststickstoff zu einer

10) *T. Mukai*, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 1547 (1958).
11) *W. von E. Doering*, in Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé-Symposium, 1. Aufl., S. 35, Butterworth, London 1959; *W. von E. Doering* und *D. W. Wiley*, Tetrahedron **11**, 183 (1960).
12) *M. Oda* und *Y. Kitahara*, Chem. Commun. **1969**, 352.

Suspension von 3.43 g (10 mmol) Triphenylmethyliumperchlorat in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan getropft. Anschließend hält man die Reaktionsmischung 2 h bei 70°C, versetzt nach dem Abkühlen mit 300 ml wasserfreiem Ether und saugt die ausgefallenen gelben Kristalle unter Stickstoff ab. Nach dem Waschen mit wasserfreiem Ether und Trocknen i. Vak. erhält man 1.6 g (65%) Acetonyltropyliumperchlorat (**4**) als dunkelgelbe Kristalle mit Schmp. 90°C (Zers.).

Weg B: Eine Lösung von 1.48 g (10 mmol) des Isomerengemisches **1b**–**1d** in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan wird bei 0°C unter Rühren und Reinststickstoff zu einer Suspension von 3.43 g (10 mmol) Triphenylmethyliumperchlorat in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft. Anschließend rührt man noch 1 h bei Raumtemp. und versetzt die Reaktionslösung mit 250 ml wasserfreiem Ether. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden unter Stickstoff abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2.30 g (94%) hygroskopisches Acetonyltropyliumperchlorat (**4**) als dunkelgelbe Kristalle mit Schmp. 90–91°C (Zers.). – IR (KBr): 1703 cm^{-1} (C=O). – ^{1}H-NMR (CF_3COOH): δ = 9.19 (s; 6H, 6 Siebenring-H), 4.81 (s; 2H, CH_2), 2.62 (s; 3H, CH_3). – FD-MS[13]: m/e = 147 (100%, Acetonyltropyliumion).

8-Acetylheptafulven (**5**): Zu einer Suspension von 2.47 g (10 mmol) Acetonyltropyliumperchlorat (**4**) in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei 0°C unter Rühren und Reinststickstoff eine Lösung von 1.4 ml (10 mmol) absol. Triethylamin in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. versetzt man die Reaktionslösung mit 120 ml Tetrachlorkohlenstoff und filtriert das ausgefallene Triethylammoniumperchlorat ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das dunkelrote Öl in Hexan/Ether (2:1) gelöst, die Lösung vom Rückstand abfiltriert und erneut i. Vak. eingeengt. Der so erhaltene Rückstand wird in wenig absol. Methanol gelöst und die Lösung auf –60°C abgekühlt. Dabei kristallisiert das 8-Acetylheptafulven (**5**) als rote Blättchen aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. erhält man 1.1 g (75%) **5** mit Schmp. 50–51°C. – IR (CCl_4): 3050 (w), 2970 (w), 1719 (s), 1668 (s), 1640 (s), 1530 (ss), 1440 (s), 1180 cm^{-1} (ss).

$C_{10}H_{10}O$ (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90
Gef. C 81.88 H 6.85
Molmasse 146 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

3-Acetyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (**6**): Eine Lösung von 731 mg (5 mmol) 8-Acetylheptafulven (**5**) und 800 mg (5.6 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 50 ml Xylol wird 2 h zum Sieden erhitzt. Anschließend destilliert man das Xylol i. Vak. ab, löst den festen roten Rückstand in wenig Dichlormethan und chromatographiert an Al_2O_3 (basisch, Akt.-Stufe III) mit Hexan/Ether (1:1). Aus dem roten Eluat isoliert man nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisieren des festen Rückstands aus Essigsäure-ethylester 640 mg (45%) **6** als rote Rhomben mit Schmp. 114–115°C. – IR (KBr): 1745, 1690, 1640 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 237 (4.46), 270 (4.33), 281 (4.58), 297 (4.53), 306 (4.59), 331 (3.76), 366 (3.88), 373 (3.89), 514 nm (2.88). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 9.79 (d, J = 10 Hz; 1H, 4-H), 9.69 (d, J = 10 Hz; 1H, 8-H), 7.82 (mc; 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 4.07 (s; 3H, $COOCH_3$), 3.97 (s; 3H, $COOCH_3$), 2.62 (s; 3H, $COCH_3$). – MS (70 eV): m/e = 286 (50%, M^+).

$C_{16}H_{10}O$ (286.3) Ber. C 67.13 H 4.93 Gef. C 67.20 H 4.83

[13] Wir danken Herrn Dr. *H. Veith* für die Aufnahme des Felddesorptionsmassenspektrums.

[132/77]