

SYNTHESE EINES NEUEN "PUSH-PULL"-STABILISIERTEN MOLEKÜLSYSTEMS MIT ZENTRALER BICYCLO[4.4.1] UNDECA-1(10),3,5,8-TETRAEN-2,7-DIYLIDEN-GRUPPE⁺

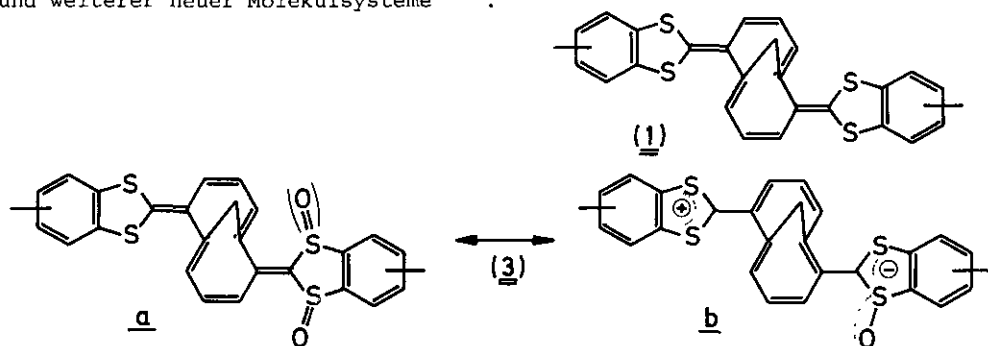
Richard Neidlein^[+] und Hartmut Zeiner

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg, Germany

Abstract: The violet title compound (3) has been synthesized from the bis-thioacetal (4) in two steps, the last of which involves a based catalyzed vinylogous Pummerer dehydration of a sulfoxide. Some chemical and physical properties of (3), which may be viewed as a "push-pull" stabilized quinodimethane, are described.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese eines homologen Tetrathiafulvalens (1) mit zentraler Bicyclo[4.4.1] undeca-1(10),3,5,8-tetraen-2,7-diyliden-Gruppe¹⁻³ und weiterer neuer Molekülsysteme^{1,4}.

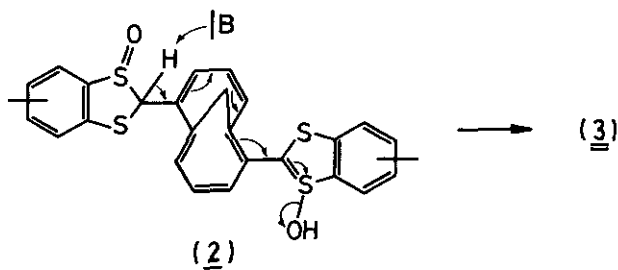


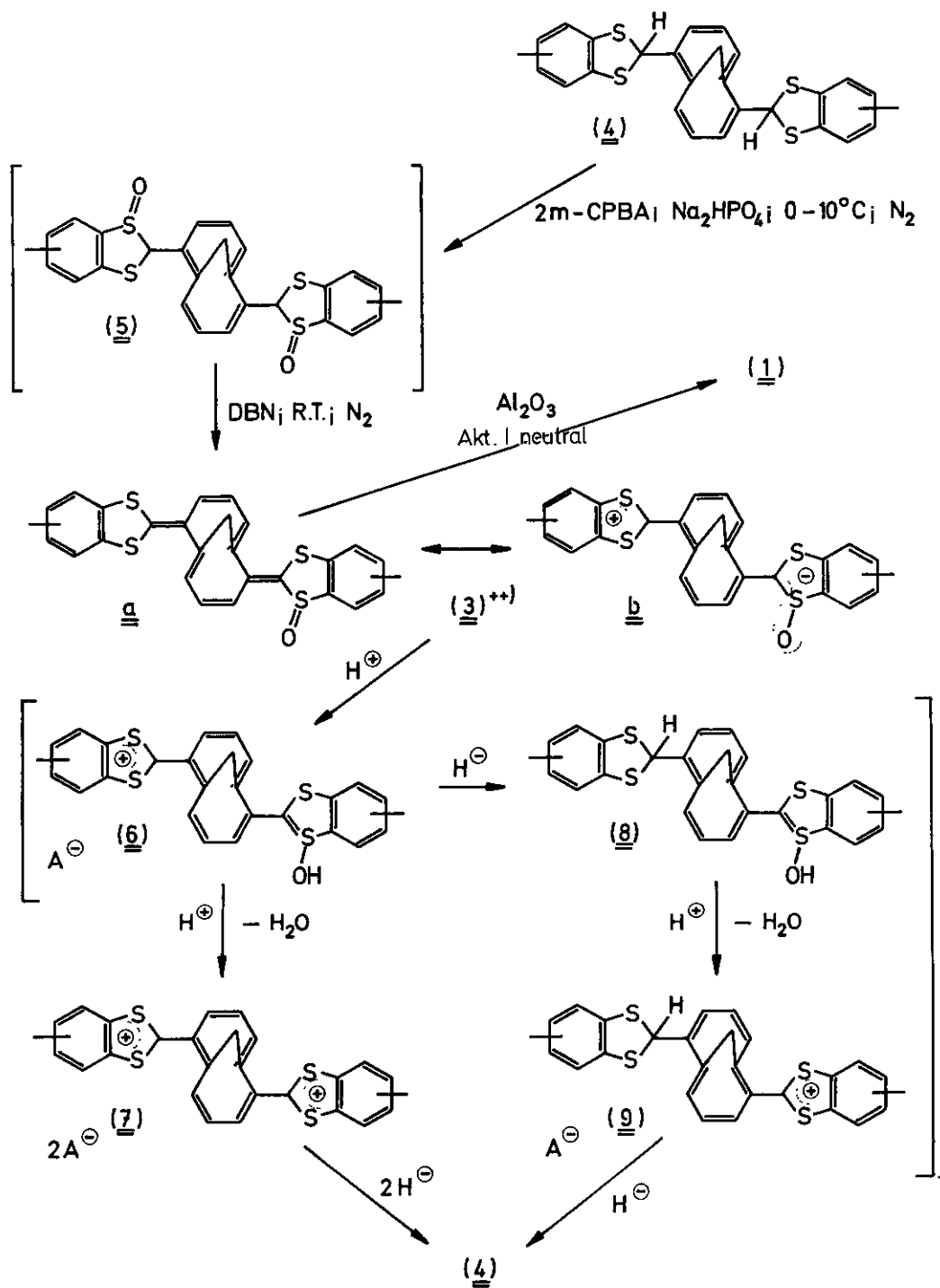
Wir beschreiben hier Synthese und Reaktionsverhalten der Titelverbindung (3) ausgehend von (4)³ nach einer Methode von M. P. Cava et al.⁵) (Schema 1). Oxidierte man (4) mit zwei Mol m-Chlorperbenzoesäure bei 0°C in CH₂Cl₂ unter Anwesenheit von 5-proz. Na₂HPO₄-Lösung (N₂-Atmosphäre), erwärmte auf 10°C und rührte das Reaktionsgemisch noch 1/2 h bei dieser Temperatur, so erhielt man eine schwach orangerote Lösung des Diastereomerengemisches der Disulfoxide (5), die aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit nicht unzersetzt gereinigt und deshalb nicht rein isoliert werden konnten. Nach Waschen mit ges. Na₂HPO₄-Lösung/Wasser und Trocknen über MgSO₄ tropfte man obige Lösung (N₂-Atmosphäre) langsam zu einer Lösung von zwei Molen DBN in wenig wasserfreiem CH₂Cl₂ (R.T.) und rührte das sich langsam violett färbende Reaktionsgemisch nach vollendeter Zugabe noch 1 h nach.

Zweimalige säulenchromatographische Reinigung über basischem Aluminiumoxid (Akt. V; kurze Säule; wasserfreies, N₂-gespültes CH₂Cl₂) lieferte anschließend in 23-proz. Ausbeute (3) als violettfarbene, mikrokristalline Substanz (säure- und luftempfindliches Isomerengemisch; Fp.: 216-220 °C (Zers.), ab 166 °C Braunfärbung).

Auf das Vorliegen eines Sulfoxids weist neben einer starken S=O-Bande im I.R. das Auftreten eines (M-16)-Peaks im Massenspektrum hin. Im ¹H-NMR-Spektrum von (3) absorbieren die CH₂-brücken-Protonen tieffeldverschoben bei 1.55 ppm und ein signalreiches Multipllett im Bereich von 6.09 bis 6.59 ppm deutet auf das Vorhandensein olefinischer Protonen am zentralen Bicyclus hin, was auf eine H₂O-Eliminierung unter Entaromatisierung des 1.6-Methano[10]annulenbruchstücks und Ausbildung eines chinoiden Systems hinweist. (3) zeigt ferner negative Solvatochromie der längstwelligsten Absorptionsbande (VIS: λ_{max}(CH₂Cl₂) = 525 nm; λ_{max}(CH₃CN) = 512 nm), was auf einen merklichen Anteil von (3_b) am Grundzustand hindeutet. CF₃COOH dehydratisiert (3) leicht zu (7), was ein Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von (3) in CF₃COOD mit jenem einer authentischen Probe von (7)⁵⁾ beweist.

Ferner läßt sich (3) ebenso wie (7) durch NaCNBH₃ bei pH 4 unter Entfärbung zu (4) reduzieren. Eine säulenchromatographische Reinigung von (3) über neutralem Al₂O₃ führt offensichtlich durch Disproportionierung unter O₂-Abspaltung zu orangerotem (1). In Analogie zur bekannten Sulfoxid-Dehydratation vom Pummerer-Typ gehört die H₂O-Eliminierung von (5) zu (3) möglicherweise zum Typ der erstmals von Cava et al.^{6,7)} beschriebenen 'base-catalyzed vinylogous sulfoxide dehydration' und verläuft vermutlich über eine "Thia-enol"-Zwischenstufe (2):





Die säure-katalysierten Umwandlungen von (3) nach (7) können gemäß Schema 1 über die Zwischenstufe (6) mit anschließend schneller Pummerer-Dehydratation erfolgen (6)→(7). Ähnliches gilt auch für die Cyanoborhydrid-Reduktion von (3) zu (4), wobei noch unklar ist, ob nach vorhergehender Protonierung zuerst eine Wasserabspaltung zu (7) mit anschließender Reduktion zu (4) oder die Hydridanlagerung stufenweise (6)→(8), (9)→(4) mit dazwischenliegender Dehydratation (8)→(9) erfolgt.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

REFERENCES and NOTES

[+] Meinem vorbildlichen und hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Siegfried Hünig, Würzburg, mit herzlichen Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet - verbunden in dankbarer Erinnerung an den genialen Chemiker Professor Dr. Dr. h.c. mult. Hans Meerwein, Marburg/Lahn.

++) Eine Trennung der beiden stellungsisomeren (3) war nicht möglich.

- 1) H. Zeiner, geplante Dissertation Univ. Heidelberg 1980.
- 2) Nach Vorträgen von R. Neidlein 1980 an den Departments of Chemistry der Universitäten Berkeley/Calif., Cambridge (Mass., Harvard-Universität), Cambridge (England), East-Anglia/Norwich, Erlangen (Institut für Angewandte Chemie), Houston/Texas, Imperial Chemical Industries Limited (ICI), Manchester, London (Institute of Science and Technology), Oxford (England), Salford und Tübingen.
- 3) R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. 92, 199 (1980);
Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 19, 204 (1980).
- 4) R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. i. Druck;
Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. i. Druck
- 5) (7) wurde unabhängig auf anderem Wege synthetisiert ausgehend von 1.6-Methano-[10]-annulen-2,7-dicarbonensäure mit 3,4-Dimercapto-toluol und HBF_4 ; unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) M. P. Cava; M. V. Lakshmikantham, J. Org. Chem. 43, 82 (1978).
- 7) C. J. Horner, L. E. Saris, M. V. Lakshmikantham und M. P. Cava;
Tetrahedron Letters 1976, 2581.

Received, 19th December, 1980