

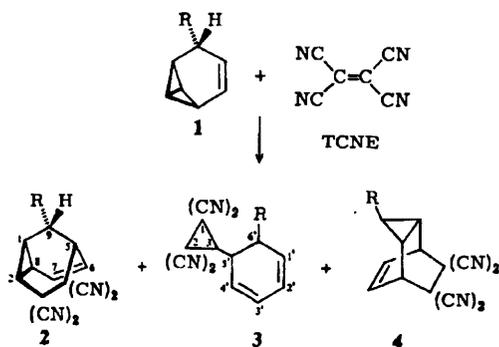
Reaktion von Homobenzvalen mit Tetracyanethylen; Bildung eines Tetracyandihydrobarbaralan- und eines Tetracyancyclopropan-Derivats**

Von Manfred Christl*, Reinhard Lang, Clemens Herzog, Roland Stangl, Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

In den Reaktionen von Tetracyanethylen (TCNE) und 5,6-Dichlor-2,3-dicyan-*p*-benzoquinon mit Benzvalen haben wir kürzlich die ersten Beispiele für die lange gesuchte einstufige 1,4-Cycloaddition eines Alkens an ein Vinylcyclopropan gefunden^[1]. Sie ist als $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$ -Prozeß der Diels-Alder-Addition nahe verwandt^[1b]. Allerdings entsteht das betreffende TCNE-Addukt, ein Dihydrosemibullvalen-Derivat, nur in einer Ausbeute von wenigen Prozent. Die Hauptprodukte gehen aus einer zwitterionischen Zwischenstufe hervor, die durch Anlagerung von TCNE an die Benzvalen- π -Bindung resultiert.

Wir haben jetzt Homobenzvalen **1a**^[2] mit TCNE in Acetonitril bei -15 bis 20°C umgesetzt und mit 43% Ausbeute ein 5.0:1.2:1.0-Gemisch der 1:1-Addukte **2a**-**4a** erhalten. Durch Extraktion und Kristallisation wurden **2a** und **3a** rein isoliert. Aus 5-Methylhomobenzvalen **1b**^[3a] und TCNE entstand unter gleichen Bedingungen mit 50% Ausbeute ein 10:1-Gemisch aus **2b** und **3b**, aus dem durch Umkristallisation reines **2b** gewonnen wurde^[3b].



a, R = H; b, R = CH₃

Die Struktur der Verbindungen **2** ergibt sich aus den NMR-Spektren (Tabelle 1). Insbesondere die ¹³C-NMR-Daten von **2a** sprechen für das Vorliegen einer Doppelbindung und einer Cyclopropaneinheit; die H,H-Kopplungskonstanten schließen andere Kombinationsmöglichkeiten der Strukturelemente, z.B. solche, in denen die CH₂-Gruppe zur Doppelbindung nachbarständig ist, aus. Eine Röntgen-Strukturanalyse klärte die Konstitution von **3a** auf^[3b]. Die Identität von **4a** ergab sich aus dem Vergleich seiner NMR-Signale mit denen der authentischen Substanz^[4].

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dr. R. Lang, Dipl.-Chem. C. Herzog, Dr. R. Stangl
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

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

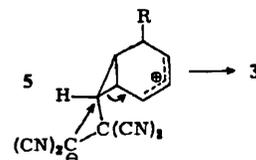
[***] Die Numerierung in **3** und **7** entspricht nicht den IUPAC-Regeln; sie dient lediglich der Zuordnung der NMR-Signale (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige Eigenschaften der neuen Verbindungen [a].

<p>2a: Fp = 189–191°C (aus CCl₄). ¹H-NMR: δ = 1.77 (ddd, $J_{1,9_{anti}}$ = 1.6, $J_{5,9_{anti}}$ = 3.8, $J_{6,9}$ = 14.7 Hz; 9-H_{anti}), 2.25 (m, 8-H), 2.26 (m, 1-H), 2.52 (dd, $J_{1,2}$ = 7.5, $J_{2,8}$ = 8.0 Hz; 2-H), 2.55 (dtt, $J_{1,9_{anti}}$ = $J_{5,9_{anti}}$ = 2.5, $J_{6,9_{anti}}$ = $J_{8,9_{anti}}$ = 1.2 Hz; 9-H_{anti}), 3.54 (dddd, $J_{1,5}$ = 1.3, $J_{5,6}$ = 7.0 Hz; 5-H), 6.16 (dtt, $J_{6,7}$ = 9.3, $J_{6,8}$ = 1.1 Hz; 6-H), 6.47 (ddd, $J_{1,7}$ = 1.5, $J_{7,8}$ = 4.8 Hz; 7-H). ¹³C-NMR: δ = 14.47 (d, 173 Hz), 17.74 (d, 171 Hz), 19.41 (d, 169 Hz) (C-1, 2, 8); 18.97 (t, 133 Hz; C-9); 37.13 (d, 146 Hz; C-5); 37.90, 42.35 (jeweils s; C-3, 4); 112.10, 112.63, 113.50, 113.68 (jeweils s; 4 CN); 123.13 (d, 171 Hz), 133.27 (d, 164 Hz) (C-6, 7)</p>
<p>2b: Fp = 170–171°C (aus CCl₄). ¹H-NMR: δ = 1.01 (d, J_{6,CH_3} = 6.6 Hz; CH₃), 2.15 (=tt, $J_{1,2}$ = 7.5, $J_{1,8}$ = 8.0, $J_{1,5}$ = $J_{1,9}$ = 2.1 Hz; 1-H); 2.24 (idt, $J_{2,8}$ = 8.0, $J_{7,8}$ = 6.0, $J_{6,8}$ = $J_{8,9}$ = 1.2 Hz; 8-H), 2.63 (=t; 2-H), 2.74 (m; 9-H), 3.42 (dt, $J_{5,6}$ = 7.0, $J_{5,9}$ = 2.1 Hz; 5-H), 5.98 (ddt, $J_{6,7}$ = 9.3, $J_{6,9}$ = 1.1 Hz; 6-H), 6.52 (ddt, 7-H). ¹³C-NMR: δ = 17.13, 21.51, 22.47 (jeweils d; C-1, 2, 8); 17.32 (q; CH₃); 23.27 (d; C-9); 37.72, 44.36 (jeweils s; C-3, 4); 42.80 (d; C-5); 112.05, 112.61, 113.72 (Doppelsignal) (jeweils s; 4 CN); 120.11, 134.02 (jeweils d; C-6, 7)</p>
<p>3a: Fp = 195°C (Zers., aus Isopropylalkohol). ¹H-NMR: δ = 2.44 (dtdd, $J_{2,5}$ = 11.0, $J_{5,6'_{cis}}$ = $J_{5,6'_{trans}}$ = 8.5, $J_{6,5}$ = 4.4, $J_{3,5}$ = 1.5 Hz; 5'-H), 2.61 und 2.67 (jeweils dddd, $J_{6,6'}$ = 17.5, $J_{1,6'_{cis}}$ = $J_{1,6'_{trans}}$ = 4.5, $J_{2,6'}$ = 1.7 und 2.0 Hz; 6'-H₂), 3.80 (d; 3-H), 5.98 (dtt, $J_{1,2}$ = 9.5, $J_{1,3}$ = $J_{1,4}$ = 0.8 Hz; 1'-H), 6.02 (ddt, $J_{3,4}$ = 9.5, $J_{2,4}$ = 0.8 Hz; 4'-H), 6.09 (m; 2'-H), 6.25 (dddd, $J_{2,3}$ = 5.2 Hz; 3'-H). ¹³C-NMR: δ = 22.05, 22.16 (jeweils s; C-1, 2); 26.56 (t, 129 Hz; C-6'); 33.73 (d, 140 Hz; C-5); 42.76 (d, 170 Hz; C-3); 109.43, 109.70, 110.81 (Doppelsignal) (jeweils s; 4 CN); 122.59, 125.09, 126.09, 128.60 (jeweils d; ca. 165 Hz; C-1'-C-4')</p>
<p>3b: ¹H-NMR: δ = 1.13 (d, J_{6,CH_3} = 7.2 Hz; CH₃), 3.74 (d, $J_{3,5}$ = 11.0 Hz; 3-H); 5.89 (ddq, J = 9.4, 5.5, 0.8 Hz), 5.96 (ddm, J = 9.5, 5.5 Hz), 6.05 (ddt, J = 9.5, 5.1, 0.8 Hz), 6.27 (ddt, J = 9.4, 5.2, 0.8 Hz) (1'-H-4'-H); die Signale von 5'-H und 6'-H sind von Signalen von 2b überlagert</p>
<p>7: Fp = 176°C (Zers., aus Ethanol). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61–1.88 (m; 3-H), 2.07–2.18 (m; 3-H), 2.32 (m; 3'-H), 2.66 (d, $J_{3,3'}$ = 11.4 Hz; 3-H), 5.61 (dq, $J_{1,2}$ = 10.0 Hz, $J_{2,3}$ = $J_{2,3'}$ = $J_{2,6'_{cis}}$ = $J_{2,6'_{trans}}$ = 2.3 Hz; 2'-H), 6.11 (ddt, $J_{1,6'_{cis}}$ = $J_{1,6'_{trans}}$ = 3.8, $J_{1,3}$ = 2.0 Hz; 1'-H). ¹³C-NMR: δ = 20.43, 25.14, 26.70 (jeweils t; C-4'-C-6'); 21.90, 21.99 (jeweils s; C-1, 2); 35.87 (d; C-3); 44.15 (d; C-3); 109.32, 109.51, 110.71 (Doppelsignal) (jeweils s; 4 CN); 123.81 (d; C-1); 133.23 (d; C-2)</p>

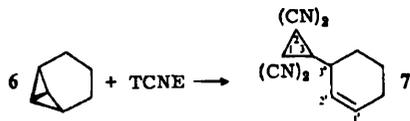
[a] Elementaranalysenwerte, IR- und MS-Spektren von **2a**, **2b**, **3a** und **7** stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Lösungsmittel für NMR-Messungen (wenn nicht anders angegeben): [D₆]Aceton.

Anders als beim Benzvalen^[1a] erweist sich also beim Homobenzvalen die 1,4-Cycloaddition als Hauptreaktion. Jedoch ist wegen der geringeren Symmetrie von **1a** der Nachweis der Einstufigkeit dieser Reaktion durch Markierung mit Deuterium nicht möglich. Zieht man zwitterionische Zwischenstufen in Betracht, so muß man wegen der Lokalisierung des HOMOs von **1a**^[5] davon ausgehen, daß TCNE nicht die Doppelbindung, sondern das Bicyclo[1.1.0]butan-System attackiert und sich dabei eine seitliche Bindung löst^[6]. Das entstehende **5** könnte dann auch zu **2** cyclisieren. Da aber das Produkt des Ringschlusses am anderen Ende des Allylkation-Systems nicht gefunden wurde, obwohl der Weg dorthin bezüglich der Ringspannung nicht benachteiligt und wegen der Bildung eines Fünf- statt eines Siebenrings entropisch sogar begünstigt wäre, halten wir die Route zu **2** über **5** für unwahrscheinlich; wir nehmen deshalb einen $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$ -Prozeß an.



Dagegen ist die Bildung von **3** aus **5** via intramolekulare nucleophile Substitution unter Knüpfung und Spaltung einer Cyclopropan-Bindung plausibel. Das Zwitterion **5a** ist möglicherweise auch die Vorstufe für **4a**. Dazu müßte **5a** zu TCNE und Cycloheptatrien zerfallen, welche dann zum

bekanntes Diels-Alder-Addukt **4a**^[7] weiterreagierten. Es ist jedoch auch ein Radikationenpaar aus **1a** und TCNE als Vorstufe für Cycloheptatrien nicht ausgeschlossen.



Bei dem vorgeschlagenen Mechanismus der Bildung von **3** ist die Doppelbindung von **1** nicht essentiell; sie stabilisiert lediglich das kationische Zentrum. Deshalb reagiert das Dihydroderivat von **1**, Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan **6**^[6a,8], mit TCNE in Acetonitril bei 20°C mit 38% Ausbeute zu **7**, dem Analogon von **3**, als einziger einheitlicher Verbindung.

Reagieren Benzvalen und Homobenzvalen mit TCNE auf den in ^[1a] bzw. in dieser Arbeit vorgeschlagenen Wegen zu den umgelagerten Produkten, so fällt der unterschiedliche Angriffsort des Elektrophils an den beiden Substraten auf. Dies wäre nach der Addition von Thiophenol, bei der Radikalkettenprozesse ablaufen^[9], ein weiterer Fall, in dem die Regiochemie durch die Lokalisierung der HOMO^s^[5] bestimmt wird.

Eingegangen am 25. Februar,
ergänzt am 9. April 1985 [Z 1189]

- [1] a) M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 373; b) zur Reaktion von Vinylcyclopropanen mit TCNE vgl. [12] in [1a] sowie B. König, D. Kaufmann, R. Näder, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 771.
[2] M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2320.
[3] a) Hergestellt durch Umsetzung von 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en mit Methylolithium und anschließende Reduktion mit Na in *tert*-Butylalkohol; b) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51268, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[4] G. H. Wahl, Jr., *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2158.
[5] R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* 86 (1979) 197.
[6] Vgl. Reaktionen von Bicyclo[1.1.0]butanen mit nichtradikalischen Elektrophilen: a) W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2019; b) K. B. Wiberg, G. Szeimies, *ibid.* 92 (1970) 571; c) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529.
[7] N. W. Jordan, I. W. Elliott, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1445.
[8] P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2090.
[9] M. Christl, R. Lang, R. Herbert, G. Freitag, *Angew. Chem.* 92 (1980) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 457.

Synthese siebengliedriger Ringe durch [($\sigma_2 + \pi_2$) + π_2]-Cycloadditionen an Homodiene**

Von Rainer Herges und Ivar Ugi*

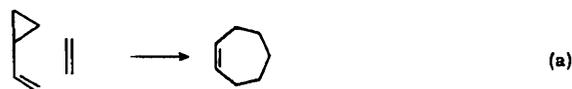
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Die meisten der thermisch erlaubten pericyclischen Reaktionen, wie die Diels-Alder-Reaktion, die electrocyclische Reaktion von Hexatrienen, die 1,5-sigmatrope Verschiebung und die Cope-Umlagerung, verlaufen über einen aromatischen Sechszentren-Übergangszustand^[1,2]. Von den zwölf möglichen Reaktionstypen^[3] mit sechs Kohlenstoffatomen als Reaktionszentren ist nach unseren

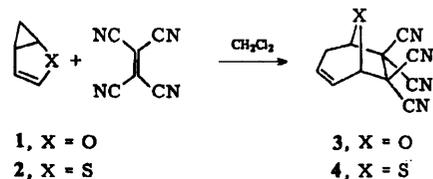
[*] Prof. Dr. I. Ugi
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. R. Herges
Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California
Los Angeles, CA 90089 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

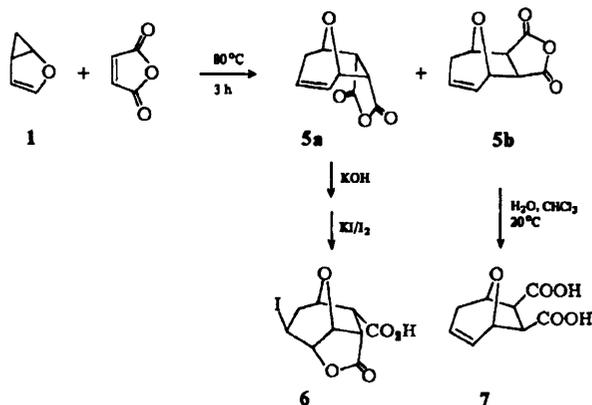
Untersuchungen mit dem artificial-intelligence-Programm IGOR^[4] von den experimentell realisierbaren nur die [($\sigma_2 + \pi_2$) + π_2]-Cycloaddition [Reaktion (a)] kaum studiert; lediglich vier Beispiele sind bekannt^[5-8], von denen allerdings eines^[7] von anderen Autoren auch mit starken Dienophilen nicht reproduziert werden konnte^[9-11]. Die Reaktion ist mit der Diels-Alder-Reaktion verwandt; eine der Doppelbindungen des Diens ist durch eine Einfachbindung ersetzt. Die bekannteste analoge Reaktion, allerdings mit einem Wasserstoffatom in der Vierzentren-Komponente, ist die En-Reaktion.



Als geeignete Homodiene haben sich Homofuran **1** und Homothiophen **2** erwiesen, die gegenüber Dienophilen fast ebenso reaktiv sind wie Furan. Sie reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) bei 20°C quantitativ in wenigen Minuten zu den entsprechenden [3.2.1]Bicyclen **3** bzw. **4** (Aktivierungsparameter der Reaktion von **3**: $\Delta H^\ddagger = 54.0 \pm 0.81$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 110.9 \pm 1.7$ J mol⁻¹ K⁻¹). Der Verlauf der Reaktion läßt sich gut anhand der Abnahme der Farbe des Reaktionsgemisches verfolgen; der primär gebildete Charge-Transfer-Komplex ist beim Homofuran tiefrot, beim Homothiophen blau.



Mit Maleinsäureanhydrid reagiert Homofuran (wie Furan^[12]) zum *endo*- und *exo*-Cycloaddukt **5a** bzw. **5b** (50:50), die sich nach Hydrolyse zu **6** bzw. **7** leicht trennen lassen. Die Aktivierungsparameter der Cycloaddition, die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt wurden, betragen: $\Delta H^\ddagger = 58.6 \pm 3$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -165.3 \pm 37$ J mol⁻¹ K⁻¹. Nur das *exo*-Isomer **5b** reagiert mit Wasser zur Dicarbonsäure **7**. Das *endo*-Isomer **5a** ergibt nach Hydrolyse und Iodlactonisierung **6**^[13].



In polaren Lösungsmitteln reagiert Homofuran mit TCNE nicht nur zu **3**, sondern auch zum [$\pi_2 + \pi_2$]-Cycloaddukt **8**. Das Produktverhältnis ist sehr stark lösungsmittelabhängig^[14] (Schema 1).