

Arbeitsvorschriften

2: In einem Schlenk-Rohr mit Gaseinleitungsrohr wird eine Suspension von 1.00 g (0.96 mmol) **1** in 60 mL CH₂Cl₂ mit CO gesättigt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur unter CO-Atmosphäre wird die Lösung auf ca. 5 mL eingengt und das Produkt mit Hexan gefällt. Vom roten Niederschlag wird dekantiert; er wird dreimal mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Fp = 197°C (Zers.); Ausbeute quantitativ.

3: Eine Suspension von 276 mg (0.50 mmol) **2** in 5 mL Benzol wird bei Raumtemperatur langsam mit 3.3 mL einer 0.6 N Lösung von Methylolithium in Ether (4.0 mmol) versetzt. Es bildet sich sehr rasch eine orangebraune Lösung, die 10 min gerührt und im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird mit wenigen mL Benzol/Hexan (1:1) versetzt und überschüssiges Methylolithium durch vorsichtige Zugabe von wasserhaltigem Al₂O₃ (Aktivitätsstufe V) hydrolysiert. Nach Auftragen der Benzol/Hexan-Lösung auf eine Säule mit Al₂O₃ (Aktivitätsstufe III) wird mit Benzol/Hexan (1:1) eine gelbe Zone eluiert, die **3** enthält. Gelbes mikrokristallines Pulver, Fp = 130°C (Zers.); Ausbeute 63%.

5a: Eine Lösung von 75 mg (0.23 mmol) **3** in 3 mL Ether wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 89 mg (0.23 mmol) Ph₃CPF₆ in 3 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach langsamem Erwärmen wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein hellbrauner Niederschlag, dessen Bildung durch Zugabe von 15 mL Ether vervollständigt wird. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit Ether und Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 91%.

6: Eine Suspension von 107 mg (0.23 mmol) **5a** in 3 mL THF wird bei -78°C mit NaH (ca. 10facher Überschub) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 30 min gerührt (Gasentwicklung) und die goldbraune Suspension zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird portionsweise mit 20 mL Benzol/Hexan (1:1) extrahiert, die Lösung filtriert und das Solvens entfernt. Gelbes mikrokristallines Pulver, Fp = 98°C (Zers.); Ausbeute 77%. Die Protonierung mit HBF₄ in Ether zu **5b** verläuft quantitativ.

Eingegangen am 17. Februar 1987 [Z 2108]

- [1] a) C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **81** (1981) 447; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117; c) G. Henrici-Olivé, S. Olivé in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Vol. 3*, Wiley, New York 1985, Kapitel 9.
- [2] CO + CH₂: a) A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 87; b) F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89** (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 299; c) E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 195; d) T. C. Flood, *Top. Stereochem.* **12** (1981) 37; e) J. J. Alexander in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Vol. 2*, Wiley, New York 1985, Kapitel 5.
- [3] CH₂ + CH₂: a) R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6181; b) K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 809; I. M. Saez, N. J. Meanwell, A. Nutton, K. Isobe, A. Vazquez de Miguel, D. W. Bruce, S. Okeya, D. G. Andrews, P. R. Ashton, I. R. Johnstone, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1565; c) D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5984; D. L. Thorn, *Organometallics* **4** (1985) 192; **5** (1986) 1897; d) J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4648; e) theoretische Arbeit: H. Berke, R. Hoffmann, *ibid.* **100** (1978) 7224.
- [4] a) H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 46; b) H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knap, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 227.
- [5] J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5570.
- [6] **2**: *M*_r = 552 (MS); IR (KBr): ν(CO) = 1992 cm⁻¹; ¹H-NMR (D₂O) (Dimethylsulfoxid): δ = 6.43 (s). - **3**: *M*_r = 328 (MS); IR (KBr): ν(CO) = 1925 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 4.64 (s, C₆H₆), 1.07 (s, CH₃). - **5a**: IR (KBr): ν(CO) = 2020 cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 6.87 (s, C₆H₆), 3.31 (δ_A) und 2.63 (δ_B, AA'BB'-Spinsystem, *N* = 8.0 Hz) (C₂H₄), - 11.97 (s, OsH); ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 172.94 (s, CO), 99.61 (s, C₆H₆), 27.22 (s, C₂H₄). - **6**: *M*_r = 326 (MS); IR (KBr): ν(CO) = 1878 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 4.80 (s, C₆H₆), 2.05 (m, vermutlich AA'BB'-System höherer Ordnung, C₂H₄).
- [7] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2074.
- [8] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3781.
- [9] Übersicht: H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
- [10] a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, S. A. Jackson, R. K. Upmacis, M. Poliakoff, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) C15; b) D. M. Haddleton, *ibid.* **311** (1986) C21; c) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1734.
- [11] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst.-Chem.* **7** (1926) 97; siehe hierzu auch [1].

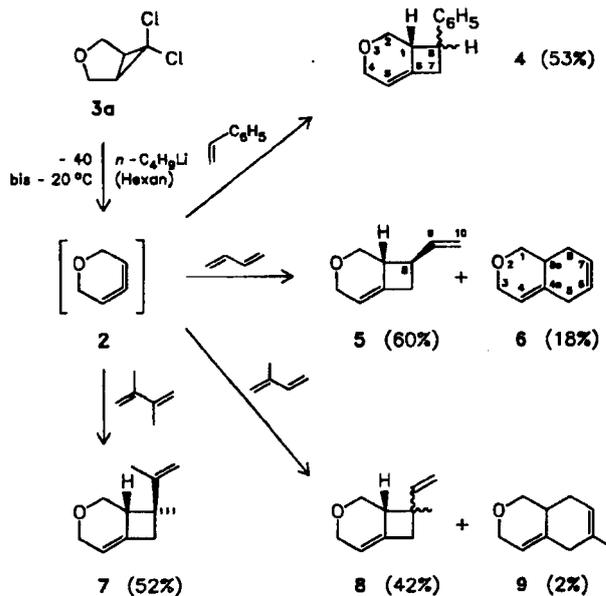
Freisetzung und Abfangreaktionen von 1-Oxa-3,4-cyclohexadien**

Von Michael Schreck und Manfred Christl*

Das kurzlebige 1,2-Cyclohexadien **1**, das gespannteste der bisher bekannten monocyclischen Allene, wurde eingehend untersucht^[1]. Viel weniger weiß man über Heteroderivate dieser reaktiven Zwischenstufe, weshalb wir nach einem Zugang zur Titelverbindung **2** suchten. **1** generiert man am besten durch Behandlung von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan mit Methylolithium^[2], 6,6-Dichlor-**3a**^[3] und 6,6-Dibrom-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan **3b**^[3a,4] bieten sich daher als Vorstufen für **2** an. Die Umsetzung von **3a**^[5] und **3b**^[4] mit *n*-Butyllithium ist beschrieben; allerdings hatte man weder nach Folgeprodukten von **2** gesucht noch welche gefunden^[6]. Mit bewährten Reaktionspartnern^[7] von **1** als Lösungsmittel haben wir jetzt derartige Versuche bei -40 bis -20°C wiederholt und Abfangprodukte von **2** erhalten.



Im Schema 1 sind die Ergebnisse der Reaktionen mit aktivierten acyclischen Alkenen zusammengestellt und die Ausbeuten angegeben. Styrol erbrachte ein 10:1-Gemisch der *exo*- und *endo*-8-Phenyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-5-ene **4**. Mit 1,3-Butadien erhielten wir das [2+2]-Cycloaddukt **5** und das [4+2]-Cycloaddukt **6**. Isopren lieferte ein 10:1-Gemisch der diastereomeren [2+2]-Cycloaddukte **8** sowie in geringer Ausbeute das [4+2]-Cycloaddukt **9**, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nur das [2+2]-Cycloaddukt **7** (ausgewählte physikalische Daten siehe Tabelle 1).



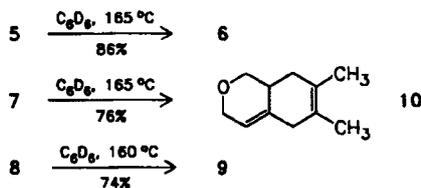
Schema 1 [8].

Wie Schema 2 zeigt, ließen sich die 8-Vinyl-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-5-ene **5**, **7** und **8** durch Erhitzen auf 160-

*] Prof. Dr. M. Christl, Dr. M. Schreck
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

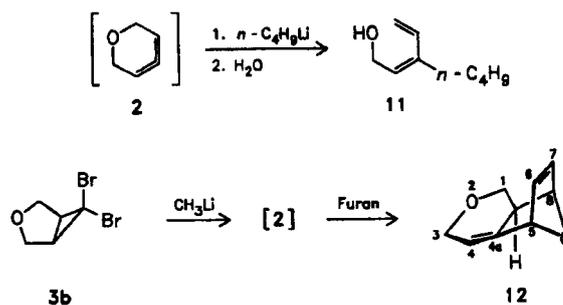
165 °C mit guten Ausbeuten in die 3,5,8,8a-Tetrahydro-1H-2-benzopyrane **6**, **10** bzw. **9** umwandeln. Im Hinblick auf die Mechanismen dieser Reaktionen dürfen wohl die Vorstellungen übertragen werden, die man von der Bildung der entsprechenden Addukte von **1**^[7,9] und deren Umlagerung^[7c] hat.



Schema 2 [8].

Die Umsetzung von **3a** mit *n*-Butyllithium in Furan, das zu den reaktionsträgeren Abfängern für **1** zählt^[7b], ergab kein Addukt des Heteroarens, sondern das Butylpenta-dienol **11**^[8] mit 49% Ausbeute^[6] (Schema 3). Auch mit Petrolether als Lösungsmittel erhielten wir **11**. Wahrscheinlich greift *n*-Butyllithium das zentrale C-Atom der Allen-Einheit von **2** an und löst in einer S_N2'-Reaktion die Ringöffnung aus, wobei das Sauerstoffatom, eventuell durch ein Lithium-Ion komplexiert, als Abgangsgruppe dient. Da Furan offenbar nicht aktiv genug ist, um mit *n*-Butyllithium um **2** zu konkurrieren, setzten wir **2** aus **3b**^[3] in Furan mit dem weniger nucleophilen Methyl-

thium frei und isolierten das [4+2]-Cycloaddukt **12**^[8] mit 21% Ausbeute (Schema 3).



Schema 3.

Im Vergleich zu 1,2-Cyclohexadien **1** sollte das Oxaderivat **2** wegen des kleineren Kovalenzradius des Sauerstoffatoms eine stärker gewinkelte Allen-Einheit und damit eine höhere Spannungsenergie aufweisen. Trotzdem ist **2** auf analogem Weg wie **1** generierbar, und Cycloadditionsprodukte mit aktivierten Alkenen entstehen mit ähnlichen Ausbeuten wie bei **1**. Als Spezifikum kommt bei **2** die Anlagerung des Nucleophils *n*-Butyllithium zu **11** hinzu.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4-6**, **11**, **12** und **14**: IR (CCl₄; cm⁻¹), NMR (CDCl₃; δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz).

exo-4: ¹H-NMR: 3.02 und 3.08 (jeweils br. dd, *J*_{7,7} = 13.0, *J*_{7,8} = 7.8; 7-H₂), 3.17 (q, *J*_{1,8} = 7.8; 8-H), 3.19 (t, *J*_{1,2endo} = *J*_{2,2} = 9.5; 2-H_{endo}), 3.24 (m; 1-H), 4.13 und 4.26 (jeweils br. d, *J*_{4,4} = 16.2; 4-H₂), 4.17 (dd, *J*_{1,2exo} = 5.5; 2-H_{exo}), 5.38 (m; 5-H), 7.14–7.32 (m; C₆H₅). – ¹³C-NMR: 40.05 (t, C-7), 43.46 (d, C-8), 48.56 (d, C-1), 65.37 (t, C-4), 67.97 (t, C-2), 112.44 (d, C-5), 126.27 (d, *p*-C), 126.39 (d, *o*-C), 128.39 (d; *m*-C), 135.49 (s, C-6), 143.46 (s, *ipso*-C)

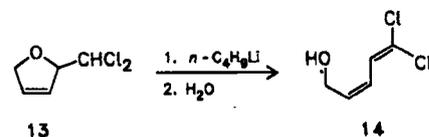
5: ¹H-NMR: 2.61 (=br. quint, *J*_{1,8} = *J*_{7endo,8} = *J*_{7exo,8} = 7.8, *J*_{6,9} = 6.5; 8-H), 2.75 und 2.84 (jeweils br. dd, *J*_{7,7} = 12.5; 7-H₂), 2.99 (m; 1-H), 3.09 (t, *J*_{1,2endo} = *J*_{2,2} = 9.6; 2-H_{endo}), 4.08 (dd, *J*_{1,2exo} = 6.4; 2-H_{exo}), 4.10 und 4.23 (jeweils br. d, *J*_{4,4} = 16.2; 4-H₂), 4.98 (br. d, *J*_{9,10trans} = 10.3; 10-H_{trans}), 5.02 (br. d, *J*_{9,10cis} = 16.7; 10-H_{cis}), 5.32 (br. s; 5-H), 5.95 (ddd; 9-H). – ¹³C-NMR: 38.67 (t, C-7), 42.07 (d; C-8), 47.16 (d, C-1), 65.36 (t, C-4), 67.58 (t, C-2), 112.04 (d, C-5), 113.74 (t, C-10), 136.00 (s, C-6), 140.59 (d, C-9)

6: ¹H-NMR: 2.05 (ddm, *J*_{H,8a} = 17.0, *J*_{H,8b} = 11.0) und 2.14 (br. dt, *J*_{1,8} = *J*_{8a,8b} = 5.2) (8-H₂), 2.36 (m; 8a-H), 2.63 (dt, *J*_{5,5} = 19.4, *J* = 2.9) und 2.88 (dm) (5-H₂), 3.49 und 3.91 (jeweils dd, *J*_{1,1} = 11.4, *J*_{1,8a} = 4.9; 1-H₂), 4.08 und 4.12 (jeweils dq, *J*_{3,3} = 15.6, *J* = 2.8; 3-H₂), 5.53 (quint, *J* = 2.5; 4-H), 5.64 und 5.69 (jeweils dm, *J*_{6,7} = 10.0; 6-H, 7-H). – ¹³C-NMR: 30.21 (t, C-8), 33.03 (t, C-5), 33.63 (d, C-8a), 65.97 (t, C-3), 69.70 (t, C-1), 118.50 (d, C-4), 125.95 (Doppelsignal, d, C-6, C-7), 135.09 (s, C-4a)

11: IR: 3620, 3480 (breit), 3400 (breit) (OH). – ¹H-NMR: 0.92 (t, *J*_{1,4} = 7.2; 4'-H₃), 1.33 (m; 3'-H₂), 1.45 (m; 2'-H₂), 1.89 (br. s; OH), 2.21 (br. t, *J*_{1,2} = 7.6; 1'-H₂), 4.29 (d, *J*_{1,2} = 7.0; 1-H₂), 5.17 (dt, *J*_{5,5trans} = *J*_{5,5} = 1.4, *J*_{4,5trans} = 11.0; 5-H_{trans}), 5.30 (br. d, *J*_{4,5cis} = 17.5, 5-H_{cis}), 5.56 (br. t; 2-H), 6.61 (ddd, *J*_{2,4} = 0.7; 4-H). – ¹³C-NMR: 13.85 (q, C-4'), 22.56 (t, C-3'), 30.77 (t, C-2'), 32.90 (t, C-1'), 58.47 (t, C-1), 115.16 (t, C-5), 127.74 (d, C-2), 132.27 (d, C-4), 139.69 (s, C-3)

12: Kp = 60–80 °C (Bad)/0.2 Torr. – ¹H-NMR: 2.34 (t, *J*_{1,1} = *J*_{1endo,8a} = 10.0; 1-H_{endo}), 2.64 (=dtq, *J*_{1exo,8a} = 4.8, *J*_{H,8a} = 4.3, *J*_{4,8a} = 3.1; 8a-H), 3.94 (dt, *J*_{3,3} = 16.5, *J*_{3,4} = *J*_{3,8a} = 3.1) und 4.28 (dt, *J*_{3,4} = *J*_{3,8a} = 2.1) (3-H₂), 4.18 (dd; 1-H_{exo}), 5.06 (dm; 8-H), 5.18 (m; 5-H), 5.62 (m; 4-H), 6.02 und 6.38 (jeweils dd, *J*_{6,7} = 5.7, *J*_{6,8} = *J*_{7,8} = 1.7; 6-H, 7-H). – ¹³C-NMR: 39.43 (d, C-8a), 64.60 (t, C-3), 67.57 (t, C-1), 79.50 und 79.70 (jeweils d, C-5, C-8), 115.77 (d, C-4), 128.82 (d, C-7), 136.01 (d, C-6), 137.16 (s, C-4a)

14: IR: 3600, 3400 (breit) (OH). – ¹H-NMR: 3.49 (br. s; OH), 4.26 (dd, *J*_{1,2} = 6.5, *J*_{1,3} = 1.6; 1-H₂), 5.76 (dtd, *J*_{2,3} = 11.2, *J*_{2,4} = 1.1; 2-H), 6.23 (tt, *J*_{3,4} = 11.3; 3-H), 6.71 (dd; 4-H). – ¹³C-NMR: 58.96 (t, C-1), 123.90, 124.14 und 132.97 (jeweils d, C-2, C-3, C-4), 124.89 (s, C-5)



Die Mehrzahl der Umsetzungen von **3a** führten wir nicht mit der Reinsubstanz aus, sondern in Gegenwart des Insertionsprodukts **13** von Dichlorcarben in 2,5-Dihydrofuran, das bei der Darstellung von **3a** mitentsteht^[3]. *n*-Butyllithium wandelte **13** durch ringöffnende β-Eliminierung in (*Z*)-5,5-Dichlorpenta-2,4-dienol **14**^[10] um, das jedoch problemlos von den Cycloaddukten abgetrennt werden konnte.

Eingegangen am 26. Februar 1987 [Z 2115]

- [1] R. P. Johnson in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3, S. 85, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA 1986.
- [2] W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5469.
- [3] a) J. C. Anderson, D. G. Lindsay, C. B. Reese, *J. Chem. Soc.* 1964, 4874; b) E. V. Dehmow, K. Franke, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1456.
- [4] H. Maskill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 197.
- [5] K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. Saquet, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 369.
- [6] In [5] ist ohne weitere Beschreibung von „butyl-containing products“ die Rede. Vermutlich handelte es sich um **11**.
- [7] a) Styrol: W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 908; b) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: A. T. Bottini, L. L. Hilton, J. Platt, *Tetrahedron* 31 (1975) 1997; c) 1,3-Butadien und Isopren: M. Christl, M. Schreck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 449.
- [8] Die Produkte der Schemata 1 und 2 sowie **11** und **14** wurden durch präparative Gaschromatographie (Säule 1.5m, 20% EGA auf Chromosorb, 110–150 °C) isoliert, die Diastereomerenpaare **4** und **8** als Gemische. **12** wurde destillativ gereinigt. Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen (Ausnahme **12**), ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Massenspektren vor.
- [9] a) S. Harnos, S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3701; b) M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* 120 (1987) 915.
- [10] Eine Verbindung der Konstitution **14** ist beschrieben, jedoch erlauben die Angaben keinen Aufschluß über die Konfiguration: M. Julia, J. Bouchaudon, *C. R. Acad. Sci.* 253 (1961) 1111.