

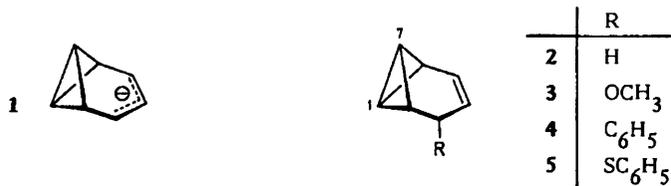
3-(PHENYLSULFONYL)TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPT-4-EN-3-YLLITHIUM

Manfred Christl* und Clemens Herzog

Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg, BR Deutschland

Summary: Phenyl(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-yl)sulfone **8** has been prepared in two steps from 4,5-dibromohomobenzvalene (**6**) and deprotonated to give the title compound **9**. The carbon-13 NMR spectrum of **9** reveals a considerable interaction between the allyl anion moiety and the bicyclobutane system.

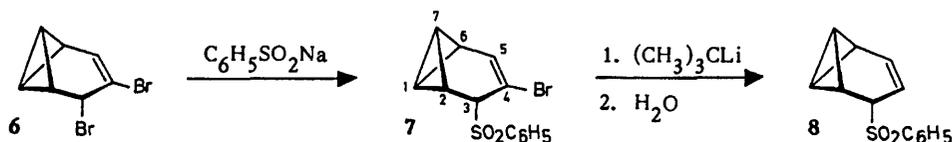
Während verschiedene experimentelle Studien zur Natur des Cycloheptatrienyl-Anions bekannt geworden sind¹⁾, weiß man von den zugehörigen Valenzisomeren recht wenig. Anscheinend wurde nur 7-Norbornadienyllithium untersucht und seine CLi-Bindung als kovalent charakterisiert²⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Wechselwirkung zwischen dem Bicyclo[1.1.0]butan-System in einem *endo*, *endo'*-überbrückten Derivat und dem Strukturelement der Brücke³⁻⁵⁾ strebten wir die Darstellung des Anions **1** an.



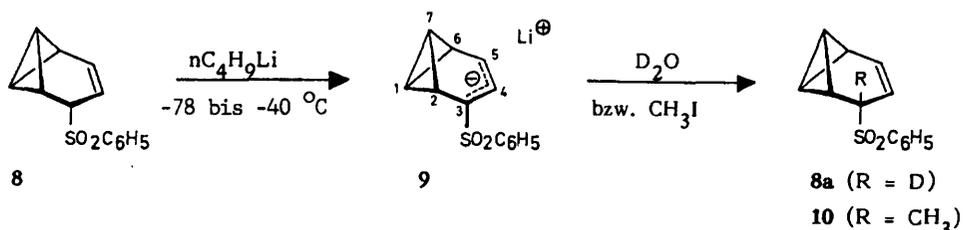
Interessanterweise sind aber im Stammkohlenwasserstoff **2** nicht die Allyl-H-Atome die acidesten, sondern jene der Bicyclobutan-Brückenkopfpositionen 1 und 7. Dies beweisen die H/D-Austauschreaktionen entweder mit Butyllithium und dann D₂O^{3c)} oder mit Kalium-*tert*-butoxid in [D₆]Dimethylsulfoxid⁶⁾. Der naheliegende Versuch, **1** aus dem Methylether **3**⁶⁾ durch Reduktion mit Na-K-Legierung freizusetzen analog zur Bereitung des Cycloheptatrienyl-Anions aus 7-Cycloheptatrienylmethylether⁷⁾, lieferte kein interpretierbares Ergebnis.

Wir planten dann die Acidifizierung des Allyl-H-Atoms durch geeignete Substituenten am Allyl-C-Atom. Von Phenyl-(**4**) und (Phenylthio)homobenzvalen (**5**)⁶⁾ spaltete Butyllithium aber immer noch ausschließlich ein 1,7-Proton ab. Dies folgte aus der Isolierung der 1- und 7-Methyl- bzw. 1- und 7-Deuterio-Derivate von **4** und **5** nach Behandlung von lithiierten **4** und **5** mit CH₃I bzw. D₂O.

Wegen der im Vergleich zur Phenylthiogruppe stärker acidifizierenden Wirkung der Phenylsulfonylfunktion stellten wir das entsprechende Homobenzvalen **8** her, und zwar nach dem Vorbild der Synthesen von **3** und **5**⁶⁾ durch Umsetzung von 4,5-Dibromhomobenzvalenen (**6**) mit Natriumbenzolsulfonat in Dimethylformamid (20 °C, 2d, 62 % Ausbeute), Einwirkung von *tert*-Butyllithium auf das entstandene Brom(phenylsulfonyl)homobenzvalen **7** und anschließende Hydrolyse (beide Operationen bei -90 °C, 60 % Ausbeute).



Die Reaktion von **8** mit *n*-Butyllithium gefolgt vom Zusatz von D_2O bzw. CH_3I führte tatsächlich zur Bildung von **8a** und **10** (62 % Ausbeute) mit den neuen Substituenten in der Allylposition. Als Zwischenstufe stand damit die Titelverbindung **9** fest. Von einer in $[D_8]$ Tetrahydrofuran bereiteten konzentrierten roten Lösung von **9** wurden die NMR-Spektren (Tab. 1) bei $-40^\circ C$ aufgenommen. Wegen nur eines von den 1,7-CH-Gruppen stammenden Signals zeigen sie die C_s -Symmetrie an, was entweder auf die sp^2 -Hybridisierung von C-3 oder die bezüglich der NMR-Zeitskala rasche Inversion im Falle einer pyramidalen Konfiguration weist.



Relativ zu den ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von **8** bestehen folgende Veränderungen (in ppm): C-1,7 -17.39 bzw. -19.37 , C-2 $+3.14$, C-3 $+3.33$, C-4 $+7.74$, C-5 -35.67 , C-6 $+2.83$. Die Werte der zum Allylsystem gehörenden C-Atome entsprechen im Vergleich mit anderen durch Substituenten stabilisierten Allylanionen, z.B. 1-Phenylallyllithium⁸⁾ oder 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-ylolithium⁹⁾, der Erwartung. So folgt die Hochfeldverschiebung des C-5-Signals aus dem Zuwachs an negativer Ladung, während die gleiche Wirkung am anderen Allylterminus (C-3) durch den adversen Effekt der Umhybridisierung (sp^3 in **8** und nahezu oder vollständig sp^2 in **9**) überkompensiert wird. Die Entschirmungen von C-2, C-4 und C-6 dürften auf den elektrischen Feldeffekt der negativen Ladung zurückgehen¹⁰⁾. Dagegen überraschen die relativ großen Abschirmungen der weit vom Geschehen entfernten C-1,7 (-17.39 und -19.37 ppm). Das betreffende Signal bei $\delta = -13.25$ läßt mit $^1J_{C,H} = 203$ Hz, einem für Bicyclobutan-Brückenkopf-CH-Gruppen typischen Wert, keinen Zweifel an der Zuordnung. Ungewöhnliche Abschirmungen bei zwei Modellverbindungen haben vermutlich eine ähnliche Ursache: die von C-8 in Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anionen gegenüber den entsprechenden Bicyclooctadienen (6-9 ppm)⁶⁾ und die von C-1,8 in Octavalen gegenüber Hydrooctavalen (ca. 25 ppm)^{5c)}. Offenbar erfährt C-5 von Cyclohexenyl-Anion-Einheiten wie C-6 von 1,3-Cycloheptadien-Einheiten - Allylanion und 1,3-Butadien verfügen jeweils über vier π -Elektronen - eine besondere Abschirmung, wenn diese Strukturelemente in der Briefumschlagkonformation fixiert sind. Die Effekte scheinen um so größer auszufallen, je größer die Spannung der vom betroffenen C-Atom ausgehenden Bindung ist. Eine Deutung dieser Phänomene steht noch aus^{5c)}.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** weist also eine beachtliche Wechselwirkung der Allylanion-Einheit mit dem Bicyclobutan-System nach. Es sei daran erinnert, daß es in einem durch eine stabilisierte Allylkation-Einheit überbrückten Bicyclobutan-Derivat zu einer extremen Entschirmung von C-1,7 ($\delta = 75.5$) kommt^{3b)}.

Die Spektren von **9** enthielten von Anfang an einen Satz von Fremdbanden, den wir aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 2.40, 3.18$ und 3.80 dem bekannten 1-(Phenylsulfonyl)cycloheptatrienyl-Anion¹¹⁾ zuordnen. Nach vier Tagen bei -30 °C hatte die Intensität dieser Banden auf ca. 50 % abgenommen, während **9** vollständig zerfallen war. Ob **9** der Valenzisomerisierung zum Monocyclus unterliegt, steht gegenwärtig noch nicht fest.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten von **7** - 10^{a} ; NMR: δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz

7: Schmp. 114-115 °C. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.95 (dt, $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.6$, $J_{1,7} = 10.0$; 1-H), 2.15 (ddt, $J_{2,6} = 5.0$, $J_{5,6} = 5.5$; 6-H), 2.30 (dt, $J_{2,7} = J_{6,7} = 2.4$; 7-H), 2.97 (dq, $J_{2,3} = 2.8$; 2-H), 3.89 (dd, $J_{3,5} = 1.0$; 3-H), 6.44 (dd; 5-H), 7.56 (m-H), 7.67 (p-H), 7.97 (o-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 5.27 (C-1), 7.57 (C-7), 34.47 (C-6), 37.68 (C-2), 64.22 (C-3), 105.03 (C-4), 128.22 (m-C), 129.56 (o-C), 133.59 (p-C), 136.41 (ipso-C), 137.62 (C-5).

8: Schmp. 96-97 °C. - $^1\text{H-NMR}^{\text{b}}$: 1.63 (dt, $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.6$, $J_{1,7} = 9.8$; 1-H), 2.16 (dt, $J_{2,7} = J_{6,7} = 2.6$; 7-H), 2.18 (m; 6-H), 2.79 (\approx dquint, $J_{2,3} = J_{2,4} = 2.1$, $J_{2,6} = 4.5$; 2-H), 3.66 (dt, $J_{3,4} = 3.3$, $J_{3,5} = 2.0$; 3-H), 5.35 (dddd, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} = 1.0$; 4-H), 6.02 (ddd, $J_{5,6} = 5.0$; 5-H), 7.60 (m-H), 7.70 (p-H), 7.83 (o-H). - $^{13}\text{C-NMR}^{\text{b}}$: 4.14 ($J_{\text{C,H}} = 212$; C-1), 6.12 ($J_{\text{C,H}} = 212$; C-7), 32.78 ($J_{\text{C,H}} = 162$; C-6), 36.60 ($J_{\text{C,H}} = 162$; C-2), 59.12 ($J_{\text{C,H}} = 138$; C-3), 114.38 ($J_{\text{C,H}} = 170$; C-4), 129.13 ($J_{\text{C,H}} = 162$; o-C), 130.69 ($J_{\text{C,H}} \approx 160$; m-C), 133.99 ($J_{\text{C,H}} = 158$; p-C), 135.15 ($J_{\text{C,H}} = 162$; C-5), 138.67 (ipso-C).

9: $^1\text{H-NMR}^{\text{b}}$: 0.83 (t, $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.3$; 1,7-H), 2.18 (m; 6-H), 3.03 (\approx dq, $J_{2,6} = 4.4$; 2-H), 4.41 (dd, $J_{4,5} = 9.1$, $J_{5,6} = 4.5$; 5-H), 5.77 (dt, $J_{2,4} = J_{4,6} = 1.6$; 4-H), 7.20 (p-H), 7.27 (m-H), 7.69 (o-H). - $^{13}\text{C-NMR}^{\text{b}}$: -13.25 ($J_{\text{C,H}} = 203$; C-1,7), 35.61 ($J_{\text{C,H}} = 156$; C-6), 39.74 ($J_{\text{C,H}} = 154$; C-2), 62.54 (C-3), 99.48 ($J_{\text{C,H}} = 160$; C-5), 122.12 ($J_{\text{C,H}} = 155$) und 125.39 ($J_{\text{C,H}} = 162$) (C-4 und m-C), 128.58 ($J_{\text{C,H}} = 158$; Doppelsignal o-C, p-C), 152.28 (ipso-C).

10: Schmp. 75-76 °C. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.73 (dm, $J_{1,7} = 9.8$; 1-H), 2.06 (m; 6-H), 2.08 (m; 7-H), 2.66 (\approx dq, $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.7$, $J_{2,4} = 2.1$, $J_{2,6} = 4.0$; 2-H), 5.32 (ddd, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} = 1.0$; 4-H), 5.99 (dd, $J_{5,6} = 5.0$; 5-H), 7.52 (m-H), 7.69 (p-H), 7.85 (o-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 5.64 (C-1), 8.13 (C-7), 19.78 (CH_3), 32.26 (C-6), 42.16 (C-2), 58.93 (C-3), 119.57 (C-4), 128.15 (o-C), 130.55 (m-C), 132.95 und 133.39 (C-5 und p-C), 136.48 (ipso-C).

a) Korrekte Elementaranalysen und Massenspektren liegen für **7**, **8** und **10** vor. b) Lösungsmittel [D_6] Tetrahydrofuran, wobei als interner Standard das [D_7] Tetrahydrofuran-Signal bei $\delta = 3.58$ ($^1\text{H-NMR}$) bzw. das C-2-Signal bei $\delta = 67.40$ benutzt wurde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung.

Literatur

- 1) S.W. Staley in Reactive Intermediates, Vol. 3 (M. Jones, Jr., R.A. Moss, Eds.), Wiley, New York 1985.
- 2) M.J. Goldstein, T.T. Wenzel, Helv. Chim. Acta **67**, 2029, (1984).
- 3) Allylkation-Brücke: a) M. Christl, G. Freitag, Angew. Chem. **88**, 508 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15**, 493 (1976). b) H. Volz, J.-H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch, M. Christl, Tetrahedron Lett. **1978**, 1247. c) M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2320 (1978).
- 4) Dreiring-Brücken. M. Christl, H. Leininger, E. Brunn, J. Org. Chem. **47**, 661 (1982).
- 5) 1,3-Butadien-Brücken: a) R. Gleiter, P. Bischof, K. Gubernator, M. Christl, L. Schwager, P. Vogel, J. Org. Chem. **50**, 5064 (1985). b) R. Gleiter, P. Bischof, M. Christl, J. Org. Chem. **51**, 2895 (1986). c) M. Christl, C. Herzog, Chem. Ber. **119** (1986), im Druck.
- 6) M. Christl, C. Herzog, D. Brückner, R. Lang, Chem. Ber. **119**, 141 (1986).
- 7) H.J. Dauben, Jr., M.R. Rifi, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3041 (1963).
- 8) J.P.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman, M.J.A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 29 (1974).
- 9) M. Christl, D. Brückner, Chem. Ber. **119**, 2025 (1986).
- 10) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun. ¹³C-NMR-Spektroskopie; S. 86, 193, 205, Thieme, Stuttgart 1985.
- 11) A.W. Zwaard, H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 126 (1981).

(Received in Germany 14 October 1986)