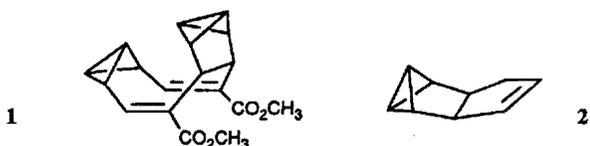


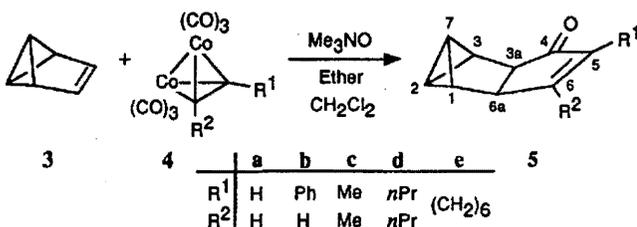
Octahydro-1,2,3:4,5,6-dimethenopentalen-2-carbonitril, das erste Derivat eines noch unbekanntes (CH)₁₀-Kohlenwasserstoffs**

Manfred Christl*, Michael Türk, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Das „nichtkonjugierte“ Bisbicyclobutan **1** zeigt eine interessante Reaktivität. Aufgrund ihrer räumlichen Nähe treten die beiden Bicyclobutan-Einheiten miteinander in Wechselwirkung, entweder unmittelbar oder nach Angriff eines externen Reagens an einer der beiden^[1]. Daher streben wir die Synthese einfacher Verbindungen an, in denen zwei Bicyclobutan-Einheiten einander räumlich nahe stehen, ohne direkt miteinander verbunden zu sein. Wir berichten jetzt über das Erreichen des ersten Ziels, d. h. über die Synthese der Titelverbindung **9**.



Nach der Synthese von Octabisvalencarbonitril (Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-3-carbonitril) durch Prinzbach et al.^[2] war das Cyclopentenon-Derivat **5a** als Schlüsselverbindung auf dem Weg zu **9** zu betrachten. Wir faßten zunächst seine Synthese aus dem Hexahydro-1,2,3-methenopentalen **2** durch Allyloxidation ins Auge. Zwar ist **2** bekannt, aber zwei Bildungsweisen liefern nur sehr geringe Ausbeuten^[3,4], und eine sechsstufige Sequenz aus Benzvalen **3** mit ca. 10% Gesamtausbeute erfordert auch einen hohen Aufwand^[5].

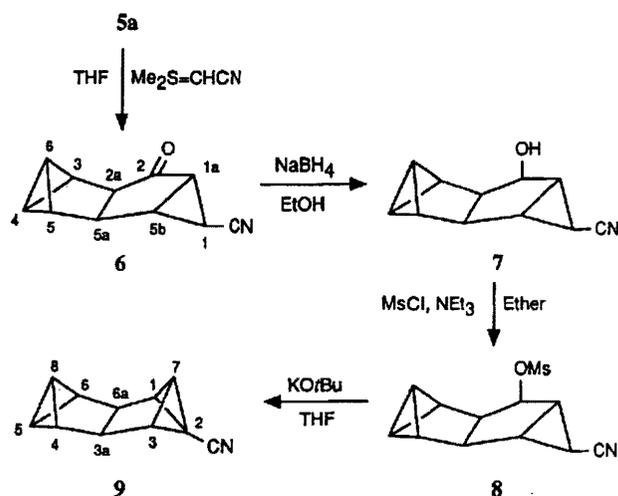


Der Aufbau von Cyclopentenonen aus Olefinen durch Pauson-Khand-Reaktion^[6] erschien uns als ideale, da einstufige Route von **3** nach **5a**. Dementsprechend behandelten wir **3** mit dem Dicobaltkomplex **4a**, isomerisierten dadurch aber **3** nur zu Benzol. Jedoch schaffte der Zusatz von Trimethylaminoxid Abhilfe, das als Reagens zur Beschleunigung derartiger Umsetzungen bekannt ist^[7]. So entstand **5a** aus **3**, **4a** und Trimethylaminoxid mit 30–51% Ausbeute (siehe Arbeitsvorschrift). Analog wurden auch die Derivate **5b–e** in 33, 40, 43 bzw. 35% Ausbeute (nicht optimiert) erhalten.

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. M. Türk
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

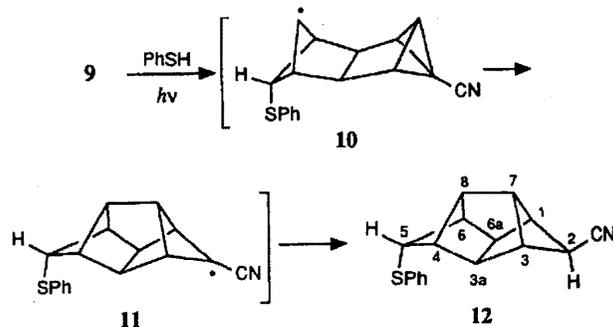
E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der CHEMETALL GmbH, der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG und der Hoechst AG danken wir für Chemikalienspenden.



Durch Anwendung der Reaktionsfolge, mit der kürzlich Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-on in Octabisvalencarbonitril umgewandelt worden war^[2], überführten wir **5a** in vier Stufen in die Zielsubstanz **9**. Die Einwirkung von Dimethylsulfoniumcyanmethanid auf **5a** erbrachte das Oxonitril **6** und sein Diastereomer bezüglich der C1-Konfiguration im Verhältnis 1:1 (54% Ausbeute). Nach blitzchromatographischer Trennung (basisches Al₂O₃, Akt.-Stufe IV, Ether) wurde **6** mit Natriumtetrahydroborat reduziert, wobei das Hydroxynitril **7** und sein Diastereomer bezüglich der C2-Konfiguration im Verhältnis 4:1 anfielen. Die blitzchromatographische Trennung (basisches Al₂O₃, Akt.-Stufe IV, Dichlormethan) lieferte die reinen Verbindungen in 48 bzw. 16% Ausbeute. Mit Methansulfonsäurechlorid wurde **7** in das Mesylat **8** (98%) und dieses durch Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran in das Bisbicyclobutan **9** (83%) umgewandelt, das das erste Derivat des noch unbekanntes (CH)₁₀-Kohlenwasserstoffs^[8] Octahydro-1,2,3:4,5,6-dimethenopentalen (Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,9}.0^{8,10}]decan) ist.

Röntgenstrukturanalysen belegen die Strukturen von **8** und **9**^[9]. Insbesondere zeigt Abbildung 1, daß in **8** Cyclopropancarbonitril-Einheit und Mesylatgruppe *trans* zueinander stehen und so die stereochemische Voraussetzung für die 1,3-Eliminierung erfüllen, bei der die Mesylatgruppe unter Inversion abgespalten wird. Der Abstand der Bicyclobutan-Brückenköpfe C7 und C8 von **9** ergibt sich zu 312 pm.



Daß diese Distanz für eine transannulare Reaktion klein genug ist, beweist die Belichtung einer Lösung von **9** und Thiophenol in Benzol. Mit 70% Ausbeute fiel ein 6:1-Gemisch des Pentacyclodecan-Derivats **12** und seines Diastereomers bezüglich der C2-Konfiguration an. Wie bei der entsprechenden Reaktion von

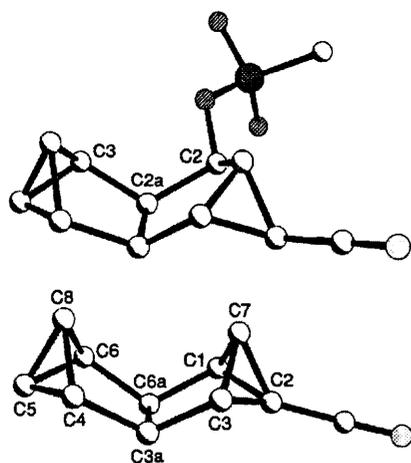


Abb. 1. Struktur von **8** (oben) und **9** (unten) im Kristall [9]. Die Bicyclobutan-Zentralbindungen sind mit 143.6 (**8**), 145.6 (**9**, C5-C8) und 148.3 pm (**9**, C2-C7) unterschiedlich lang, obwohl die Faltungswinkel der Bicyclobutan-Einheiten mit 111.1° (**8**), 110.5° (**9**, C4,5,6,8) und 111.7° (**9**, C1,2,3,7) praktisch die gleiche Größe aufweisen. Die Korrelation zwischen diesen Bindungslängen und Faltungswinkeln [10] ist somit nur im Falle der unsubstituierten Bicyclobutan-Einheit von **9** erfüllt. Die Nitrilgruppe in **9** verursacht eine besonders große Länge der von C2 ausgehenden Dreiring-Bindungen [11] (C1-C2 150.8, C2-C3 151.8 pm). C2 weist eine invertierte Tetraeder-Konfiguration auf. Der Inversionsparameter (Winkel zwischen dem Bindungsvektor C2-CN und der Ebene durch C1, C2, C3) [12] mißt 174.6° . Die *cis*-Anellierung von je zwei Fünfringen in **8** und **9** führt zu relativ kleinen Abständen zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen (z.B. zwischen C3 und dem O-Atom an C2 in **8** (280 pm) sowie C7 und C8 in **9** (312 pm)), was große Bindungswinkel C2-C2a-C3 (118.4°) in **8** und C1-C6a-C6 (116.4°) in **9** bewirkt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **5a**, **6**–**9** und **12**; 200- oder 400 MHz- ^1H - und 50-, 63- oder 100 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren, gemessen in CDCl_3 ; soweit spezifiziert, stützen sich die Zuordnungen in den NMR-Spektren auf Entkopplungsexperimente, NOE-Effekte und ^1H , ^{13}C -COSY-Spektren.

5a: Sdp. 50–55 °C/0.15 mbar; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1703 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1582 (C=C); MS (70 eV), m/z (%): 132 (29) [M^+], 131 (100), 104 (42), 103 (60), 78 (42), 77 (22), 51 (21); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.91$ (dtt, $J(2,7) = 9.2$, $J(1,7) = J(3,7) = 1.7$, $J(3a,7) = J(6a,7) = 1.3$ Hz; H7), 2.16 (dt, $J(1,2) = J(2,3) = 1.7$ Hz; H2), 2.23 (≈dq, $J(1,3) = 4.9$ Hz; H1), 2.27 (≈dq, $J(3,6) = 0.3$ Hz; H3), 2.50 (dt, $J(3a,6a) = 5.4$, $J(3,3a) = 1.3$ Hz; H3a), 3.13 (ddq, $J(6,6a) = 2.5$, $J(1,6a) = J(5,6a) = 1.2$ Hz; H6a), 5.94 (dd, $J(5,6) = 5.8$ Hz; H5), 7.42 (ddd; H6); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.5$ (dtd, $J(\text{C,H}) = 219, 8, 6$ Hz; C7), 10.5 (dd, 21.7, 6 Hz; C2), 35.1 (ddq, 17.0, 14, 4 Hz; C3), 37.5 (ddq, 168, 13, 4 Hz; C1), 49.7 (ddq, 140, 9, 5 Hz; C6a), 51.4 (dq, 140, 5 Hz; C3a), 134.2 (dt, 170, 4 Hz; C6), 164.3 (dq, 164, 3 Hz; C5), 210.7 (dm, 13 Hz; C4)

6: Schmp. 112–113 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2243 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N), 1718 (C=O); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.3$ (C6), 5.3 (C4), 8.9 (C1), 30.3 (C1a), 35.2 (C5b), 35.8, 37.5 (C3,5), 45.6 (C2a), 51.1 (C5a), 117.7 (CN), 210.5 (C2)

7: Schmp. 56–57 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3220 \text{ cm}^{-1}$ (breit, O-H), 2235, 2243 (C≡N); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.3$ (C6), 4.2 (C4), 6.1 (C1), 29.5, 33.3 (C1a,5b), 36.6, 37.2 (C3,5), 50.5 (C2a), 51.9 (C5a), 73.2 (C2), 120.1 (CN)

8: Schmp. 127–128 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2238 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.5$ (C6), 4.9 (C4), 7.0 (C1), 30.2, 33.6 (C1a,5b), 34.4, 37.0 (C3,5), 38.1 (CH_3), 51.4 (C2a), 52.3 (C5a), 80.9 (C2), 119.1 (CN)

9: Schmp. 78–79 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2220 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N); MS (70 eV), m/z (%): 155 (14) [M^+], 154 (76), 153 (21), 140 (59), 128 (44), 127 (100), 126 (15), 115 (29), 78 (14), 77 (40), 76 (15), 63 (18), 52 (25), 51 (24), 50 (20), 39 (13); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.78$ (dt, $J(5,8) = 9.2$, $J(4,5) = 1.8$ Hz; H5), 1.83 (dtt, $J(4,8) = 1.7$, $J(3a,8) = 1.3$ Hz; H8), 1.89 (m; H4,6), 2.34 (m; H3a,6a), 2.56 (dm; H1,3), 2.83 (tt, $J(1,7) = 2.2$, $J(3a,7) = 1.5$ Hz; H7); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.3$ (dtd, $J(\text{C,H}) = 215, 8, 4$ Hz; C8), 0.9 (s; C2), 7.0 (dd, 21.4, 4 Hz; C5), 15.7 (dt, 21.6, 8 Hz; C7), 34.6 (ddt, 165, 14, 4 Hz; C4,6), 43.5 (ddd, 169, 12, 5 Hz; C1,3), 48.5 (dq, 141, 6, 2 Hz; C3a,6a), 118.9 (d, 7 Hz; CN)

12: Schmp. 91–92 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2237 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.35$ (qt, $J(4,8) = J(7,8) = 3.2$, $J(3a,8) = 1.6$ Hz; H8), 2.67 (s; H2), 2.75 (br. s; H3a,6a), 3.00 (qt, $J(1,7) = 3.5$, $J(3a,7) = 1.6$ Hz; H7), 3.12 (br. d; H1,3), 3.15 (br. t; H4,6), 3.82 (t, $J(4,5) = 2.8$ Hz; H5), 7.15 (7.32 (m; C_6H_5); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 31.5$ (C2), 43.9 (C3a,6a), 48.6 (C5), 50.0 (C8), 51.8 (C7), 55.4 (C1,3), 57.4 (C4,6), 121.4 (CN), 125.8 (*p*-C), 128.8, 129.1 (*m*-*o*-C), 136.4 (*i*-C)

1^[1] dürfte es sich um einen Radikalketten-Prozeß handeln. Die Cyclobutylradikale **10** und **11** sollten als Zwischenstufen auftreten.

Für alle neuen Verbindungen wurden Elementaranalysenwerte sowie MS-, IR- und NMR-Daten erhalten, die mit den angegebenen Strukturen in Einklang sind. Eine Auswahl von physikalischen Daten ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Arbeitsvorschrift

5a: Unter Stickstoff leitete man in eine eisgekühlte Lösung von 82.0 g (240 mmol) Octacarbonyldicobalt in 700 mL Dichlormethan unter Rühren so lange einen mäßigen Strom von Acetylen (eine vorgeschaltete, auf -78°C gekühlte Falle diente zur Abtrennung von Aceton), bis keine Gasentwicklung (CO) mehr feststellbar war (ca. 5 h). Die so erhaltene Lösung wurde in einen Tropftrichter übergeführt und unter Stickstoff und Rühren in 45 min zu einer auf -75°C gekühlten Suspension von 135 g (1.80 mol) wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid in einer Lösung von 19.0 g (243 mmol) Benzvalen **3** [13] in 300–450 mL Ether getropft. Man ließ das Gemisch unter weiterem Rühren innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmen und leitete dann 4 h lang einen mäßigen Strom von Sauerstoff ein, wobei das ausgetriebene Lösungsmittel mehrfach durch Ether ersetzt wurde, so daß das ursprüngliche Volumen etwa erhalten blieb. Man filtrierte den braunen Niederschlag ab, extrahierte das Filtrat mit Wasser ($4 \times 100 \text{ mL}$), trocknete die organische Phase mit K_2CO_3 und destillierte das Lösungsmittel ab. Aus dem gelbbraunen Rückstand destillierten bei $50\text{--}55^\circ\text{C}/0.15 \text{ mbar}$ 9.5–16.1 g (30–51%) **5a**, das in der gekühlten (-30°C) Vorlage eine fahlblaue, nach Erwärmen auf 20°C eine gelbbraune Farbe hatte. Ursache für diese Farben sind wohl geringe Anteile flüchtiger Cobaltverbindungen. Die NMR-Spektren zeigten praktisch keine Verunreinigungen an. Durch präparative Gaschromatographie (Säule 1.5 m, 20% EGA auf Volaspher® A2, 90°C) gereinigtes **5a** war farblos. Tabelle 1 zeigt spektroskopische Daten.

Eingegangen am 17. März 1994 [Z 6768]

- [1] M. Christl, S. Freund, H. Henneberger, A. Kraft, J. Hauck, H. Irngartinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3263–3271.
- [2] B. Trupp, D.-R. Handreck, H.-P. Böhm, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1757–1775.
- [3] U. Burger, B. Bianco, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 60–67.
- [4] Die Synthese von **2** aus dem Addukt von Dibromcarben an Tetrahydropentalen nach Lit. [3] liefert nur 5% Ausbeute: A. Mentzschel, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1989.
- [5] F. Lanzendörfer, Dissertation, Universität Würzburg, 1984.
- [6] P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855–5860; N. E. Schore, *Org. React.* **1991**, *40*, 1–90.
- [7] S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5289–5292; M. Thommen, P. Gerber, R. Keese, *Chimia* **1991**, *45*, 21–24; N. Jeong, Y. K. Chung, B. Y. Lee, S. H. Lee, S.-E. Yoo, *Synlett* **1991**, 204–206; M. E. Krafft, I. L. Scott, R. H. Romero, S. Feibelmann, C. E. Van Pelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7199–7207.
- [8] A. T. Balaban, M. Banciu, V. Ciorba, *Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives and their Valence Isomers, Vol. II*, CRC, Boca Raton, FL, **1987**, S. 40–62.
- [9] **8**: Monoklin, $P2_1/c$; $a = 1379.1(5)$, $b = 826.0(4)$, $c = 1088.5(5)$ pm, $\beta = 108.87(3)^\circ$; 2992 gemessene Reflexe, davon 2641 unabhängige mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.125$, $R_w = 0.120$. **9**: Monoklin, $P2_1/n$; $a = 685.8(2)$, $b = 1796.7(4)$, $c = 662.1(1)$ pm, $\beta = 90.08(2)^\circ$; 2090 gemessene Reflexe, davon 1080 unabhängige mit $F > 3\sigma(F)$; $R = 0.055$, $R_w = 0.041$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400696 (**8**) und CSD-400697 (**9**) angefordert werden.
- [10] H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 694–695; M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4799–4812; M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 61–75; P. G. Gussman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5865–5874.
- [11] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907–2909; H. Günther, *ibid.* **1970**, 5173–5176.
- [12] H. Irngartinger, W. Reimann, R. Lang, M. Christl, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, *46*, 234–238, zit. Lit.
- [13] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782–3783; T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 157.