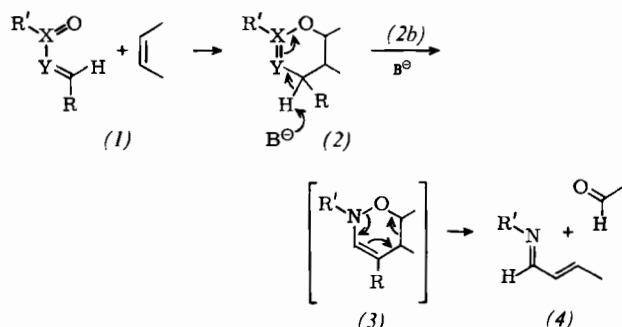


„Isolierte“ olefinische Doppelbindungen als 2 π -Komponente in [8+2]-Cycloadditionen

Von Martin Riediker und Walter Graf^[*]

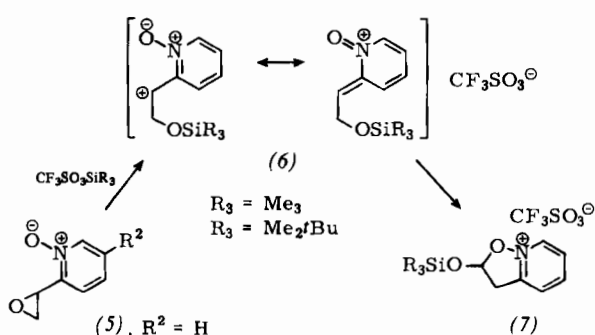
In der klassischen Diels-Alder-Reaktion (D.-A.-Reaktion mit *normalem* Elektronenbedarf) reagieren nicht aktivierte, isolierte Doppelbindungen praktisch nicht mit Dienen. Hingegen weisen geladene Heterodiene wie (1) gegenüber isolierten olefinischen Doppelbindungen schon bei tiefer Temperatur eine ausgezeichnete Reaktivität auf^[1-3] (D.-A.-Reaktionen mit *inversem* Elektronenbedarf) [vgl. (1)→(2)].



- (a), X = C, Y = NH^\oplus , R = H
 (b), X = N^\oplus , Y = CH, R = H oder Alkyl
 (c), X = N^\oplus , Y = CH, R = CH_2OSiR_3

1,2-Oxaziniumsalze (2b)^[2a] ermöglichen u. a. die durch Protonabstraktion (2)→(3) ausgelöste Cycloreversion (3)→(4)^[2b]. Im folgenden zeigen wir, daß die [8+2]-Cycloadditions-Cycloreversions-Sequenz [vgl. (12)→(13)→(15)] mit heterocyclischen N-Oxiden eine brauchbare und entwicklungsfähige synthetische Reaktion ist.

Bei der Umsetzung von 2-Oxiranylpipridin-N-oxid (5) mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiR}_3$ ($\text{R}_3 = \text{Me}_3$ oder Me_2^tBu) ließ sich nur (7), das Produkt einer 1,2-H-Verschiebung in (6), isolieren (vgl. [3]; siehe Tabelle 1).



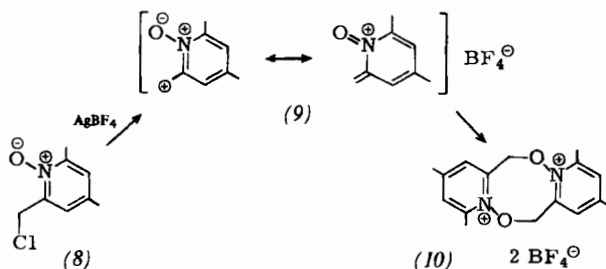
Das (Chlormethyl)pyridin-N-oxid-Derivat (8), das eine solche H-Verschiebung nicht eingehen kann, ergibt mit AgBF_4 durch Dimerisierung des reaktiven Zwischenproduktes (9) ein Salz des Dikations (10) (siehe Tabelle 1).

Die hypothetischen Zwischenprodukte (6) und (9) reagieren nicht mit Cyclohexen. Durch zusätzliche mesomere Stabilisierung der positiven Ladung dieser Tetraene kann jedoch die Lebensdauer des reaktiven Zwischenproduktes derart verlängert werden, daß eine Cycloaddition möglich wird. So setzt sich 2-(α -Chlorbenzyl)pyridin-N-oxid (11a) in Di-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Produkte. ¹H-NMR in CDCl_3 , außer (7), R = Me (CD_2Cl_2) und (10) (D_2O); δ -Werte, J in Hz; MS: m/z.

(7), R = Me, ¹ H-NMR: 0.18 (s, 9H), 3.68 (d x d, J = 18, J' = 1, 1H), 4.22 (d x d, J = 18, J' = 5, 1H), 6.52 (d x d, J = 5, J' = 1, 1H), 7.85–8.50 (m, 3H), 8.85 (m, 1H)
(10), ¹ H-NMR: 3.08 (s, 6H), 3.36 (s, 6H), 6.41 (d, J _{AB} = 13, 2H), 6.66 (d, J _{AB} = 13, 2H), 8.41 (s, 4H). Beim Erwärmen tritt rasche Konformationsänderung des achtgliedrigen Ringes ein; dadurch vereinfacht sich das AB-System der Methylengruppen zu einem Singulett.
(13a), R = H, ¹ H-NMR: 1.00–2.50 (m, 9H), 4.50 (d, J = 3, 1H), 4.94 (m, w _{1/2} = 9, 1H), 7.00–8.20 (m, 8H), 8.73 (d x d, J = 6, J' = 1, 1H)
(13b), R = H, ¹ H-NMR: 1.43 (t, J = 7, 3H), 1.25–2.50 (m, 9H), 2.99 (d x d, J _{AB} = 18, J = 1.6, 1H), 3.60 (d x d, J _{AB} = 18, J = 7, 1H), 4.20 (q, J = 7, 2H), 4.90 (m, w _{1/2} = 7, 1H), 7.74 (singulettoides m, 2H), 8.90 (singulettoides m, 1H)
(15a), R = H, ¹ H-NMR, E/Z-Gemisch: 1.20–1.80 (m, 4H), 1.90–2.45 (m, 4H), 6.75–7.80 (m, 8H), 8.57 (m, 1H), 9.69 (m, 1H), zusätzlich für Z: 6.12 (t, J = 7, ca. 0.5H), für E: 6.88 (t, J = 7, ca. 0.5H); MS: 265 (M ⁺ , 29%), 208 (100)
(15a), R = Me, ¹ H-NMR, E/Z-Gemisch: 1.20–1.90 (m, 4H), 2.08 (s, 3H), 1.90–2.45 (m, 4H), 6.95–8.00 (m, 8H), 8.58 (m, 1H), zusätzlich für Z: 6.10 (t, J = 7, 0.6H), für E: 6.84 (t, J = 7.5, 0.4H); MS: 279 (M ⁺ , 41%), 208 (100)
(15b), R = H, ¹ H-NMR, E/Z-Gemisch (1:1): 1.20–1.80 (m, 4H), 1.40 (t, J = 8, 3H), 2.00–2.80 (m, 4H), 4.05 (q, J = 8, 2H), 7.10 (m, 2H), 8.24 (m, 1H), 9.72 (m, 1H), zusätzlich für E: 6.38 (d, J = 14, 1H), 6.60 (d x t, J = 14, J' = 5, 1H), für Z: 5.64 (d x t, J = 12, J' = 7, 1H), 6.38 (d, J = 12, 1H); MS: 233 (M ⁺ , 28%), 176 (100)
(16a), R = Me, ¹ H-NMR: 1.40–2.20 (m, 8H), überlagert von 1.63 (s, 3H), 5.98 (s, 1H), 6.90–7.50 (m, 8H), 8.23 (d x d, J = 3, J' = 4, 1H); MS: 279 (M ⁺ , 71%), 168 (100)
(17), ¹ H-NMR: 1.39 (t, J = 7, 3H), 3.74 (s, 6H), 3.99 (q, J = 7, 2H), 4.14 (s, 2H), 6.78 (singulettoides m, 5H), 7.99 (singulettoides m, 1H); MS: 289 (M ⁺ , 24%), 272 (100)
(18), ¹ H-NMR: 1.20–2.50 (m, 8H), überlagert von 1.43 (t, J = 7, 3H), 4.08 (q, J = 7, 2H), 4.33 (br. s, 2H), 5.75 (br. t, J = 7, 1H), 7.10 (singulettoides m, 2H), 8.20 (m, 1H), 9.70 (m, 1H)

chlorethan mit AgBF_4 und Cyclohexen in etwa 50% Ausbeute (Tabelle 1 und 2) schon bei 0°C zum Cycloaddukt (13a), R = H um, das nur NMR-spektroskopisch beobachtet wurde.



Durch Zugabe von 1.05 Äquiv. Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU) entsteht nach kurzer Rotfärbung (wahrscheinlich durch (14a), R = H verursacht) das Cycloreversionsprodukt (15a), R = H, als E/Z-Gemisch (Tabelle 1 und 2).

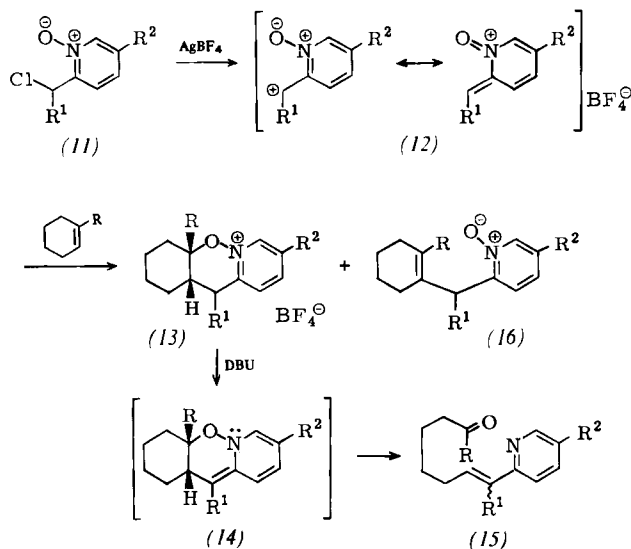
1-Methyl-1-cyclohexen reagiert ebenfalls mit (12a). Nach Behandlung mit DBU erhielten wir neben dem Cycloreversionsprodukt (15a), R = Me (E/Z-Gemisch) wie erwartet zur Hauptsache doppelbindungsomere Substitutionsprodukte wie (16a), R = Me (Tabelle 1 und 2).

In gleicher Art reagiert das 2-(Chlormethyl)-5-ethoxypyridin-N-oxid (11b) mit Cyclohexen (Tabelle 1 und 2). In ca. 10–20% Ausbeute erhält man ein trennbares Gemisch der Substitutionsprodukte (16b), R = H und des Doppelbindungsisomers mit 2-Cyclohexenylring.

1-Methyl-1-cyclohexen, ein 1,1,2-trisubstituiertes Olefin, reagiert nur zu einem kleinen Teil unter Cycloaddition zu (15b), R = Me; der größte Teil bildet Substitutionsprodukte wie (16b), R = Me, und dessen Doppelbindungsisomer (vgl. Tabelle 2).

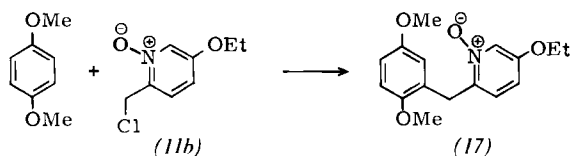
[*] Dr. W. Graf [**], Dipl.-Chem. M. Riediker
 Laboratorium für Organische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Neue Adresse: Fluka AG
 CH-9470 Buchs/SG (Schweiz)



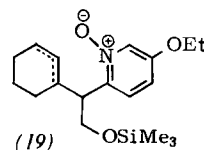
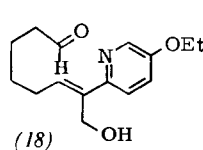
(a), $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; (b), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OEt}$

Bei der Reaktion von (11b) mit Hydrochinon-dimethylether (1:1) erhält man in 54% Ausbeute das aromatische Substitutionsprodukt (17) (Tabelle 1).



Durch Substitution des Heteroarenrings mit einem mesomeriefähigen Donor wurde auch die gewünschte Cycloaddition von Oxiranyl-*N*-oxiden wie (5) an isolierte Doppelbindungen möglich. So reagierte das Epoxid (5), $\text{R}^2 = \text{OEt}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_2\text{tBu}$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in CH_2Cl_2 mit Cyclohexen zum nicht isolierten Cycloaddukt (13), $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OSiR}_3$, $\text{R}^2 = \text{OEt}$, CF_3SO_3^- statt BF_4^- , das mit DBU unter Cycloreversion die Verbindung (18) bildete (Tabelle 1

und 2). Diese neue Cycloadditionsreaktion^[4] erweitert die Palette der Umsetzungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen.



Allgemeine Arbeitsvorschrift

Cycloaddition von (11) an Olefine: Zu einer Lösung von 0,5–1 mL (5–10 mmol) Olefin (destilliert über Na) in Dichlorethan oder -methan (durch Alox I, basisch filtriert) wurden unter Ar bei Raumtemperatur 195 mg (1,0 mmol) AgBF_4 gegeben. In dieses Gemisch wurde in 3 h eine Lösung von 1 mmol (11) in 8 mL des vorgelegten Lösungsmittels getropft. Nach Filtration durch Celite wurde die Lösung mit 175 μL (1,05 mmol) DBU versetzt. Nach 30 min goß man auf Wasser und extrahierte mit CH_2Cl_2 . Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase ergab nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und schonendem Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das an ca. 15 g MN-Silicagel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (25:1) rasch chromatographiert wurde.

Cycloaddition von (5), $\text{R}^2 = \text{OEt}$, an Olefine: Zu einer Lösung von 760 μL (7,50 mmol) Cyclohexen (destilliert über Na) in 8 mL Dichlorethan oder -methan wurden unter Ar 310 μL (1,72 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ gegeben. In dieses Gemisch wurde während 3 h eine Lösung von 270 mg (1,50 mmol) (5), $\text{R}^2 = \text{OEt}$, in 8 mL des vorgelegten Lösungsmittels getropft. Nach insgesamt 4 h wurde die Lösung mit 260 μL (1,75 mmol) DBU bei Raumtemperatur versetzt. Nach 30 min goß man auf Wasser und arbeitete wie oben weiter. Zur Trennung wurde das gelbe Öl an ca. 40 g MN-Silicagel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (97:3) rasch chromatographiert, wobei sich substantielle Mengen (18) zersetzten.

Eingegangen am 26. September 1980 [Z 759]

Tabelle 2. Ergebnisse der Cycloadditionsversuche [a]. Olefin, $\text{R} = \text{H}$: Cyclohexen, $\text{R} = \text{Me}$: Methylcyclohexen.

Olefin		N-Oxid		Cycloaddukt		Cycloreversionsprodukt		Substitutionsprodukt [b]		Bem.
R	Menge [mmol]	Art	Menge [mmol]	Art	Ausb. [%]	Art	Ausb. [%]	Art	Ausb. [%]	
H	20	(11a)	1	[e]		(15a), R = H	55	(16a), R = H	11	[c]
	2		2	[e]			45		10	[d]
	1		2	[e]			49		14	[d]
Me	20	(11a)	1	[e]		(15a), R = Me	22	(16a), R = Me	51	[c]
	2		2	[e]			12		35	[d]
	1		2	[e]			13		54	[d]
H	20	(11b)	1	(13b), R = H	53		—	(16b), R = H [f]	13	[c], −10 °C
	20		1		59		—		22	[c], 0 °C
	20		1		63	(15b), R = H	57		22	[c]
	20		1		66		—		27	[c], 45 °C
	1		1		50		46		14	[d]
	1		2	[e]			45		15	[d]
Me	20	(11b)	1	(13b), R = Me	32	(15b), R = Me	27	(16b), R = Me [f]	57	[c]
	2		2	[e]			19		35	[d]
	1		2	[e]			20		52	[d]
H	33	(5), R ² = OEt	1.6	[e]		(18) [g]	28	(19)	14	[c, h]
	6.9		1.4	[e]			9		—	[c, h, j]
	7.5		1.5	[e]			37		14	[c, h]
	10.8		2.2	[e]			21		6	[c, i]

[a] Bei Raumtemperatur, wenn nicht anders vermerkt. [b] Gesamtausbeute der isomeren Olefine. [c] Ausbeute bezogen auf N-Oxid. [d] Ausbeute bezogen auf Olefin. [e] Das Cycloaddukt wurde in situ umgewandelt. [f] Gemisch aus (16b), $\text{R} = \text{H}$, und Doppelbindungsisomer [siehe (19)]. [g] (18) ist auf chromatographischen Trägermaterialien extrem instabil. [h] Nach Methode A, vgl. [3]. [i] Nach Methode B, vgl. [3]. [j] (5), $\text{R}^2 = \text{OEt}$, reagiert hauptsächlich unter intramolekularer H-Verschiebung [vgl. (7)].

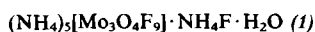
- [1] R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970). Die Salze von (1), $X=C$, $Y=N^{\oplus}H$, wurden aus *N*-(Chlormethyl)benzamidin und $SnCl_4$ in situ hergestellt.
- [2] a) U. M. Kempe, T. K. DasGupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 55, 2188 (1972). Die Salze von (1), $X=N^{\oplus}$, $Y=CH$, wurden aus α -Chlornitronen durch Chloridelimination mit $AgBF_4$ hergestellt; b) P. Gygax, T. K. DasGupta, A. Eschenmoser, ibid. 55, 2205 (1972).
- [3] M. Riediker, W. Graf, Helv. Chim. Acta 62, 205 (1979). Die Heterodiene (1c) wurden durch $CF_3SO_3SiR_3$ -induzierte Epoxidöffnung aus Epoxypropionalnitronen in situ hergestellt. Sie zeigen eine analoge H-Verschiebung.
- [4] Mechanistisch dürfte es sich um eine stufenweise [8+2]-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf handeln; siehe J. Sauer, H. Wiest, Angew. Chem. 74, 353 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 269 (1962).

Mo^{IV} in wäßrigen Lösungen: Der dreikernige Cluster $[Mo_3^{IV}O_4F_9]^{5-}$, die erste aus mineralsaurer Lösung isolierte Spezies^[1]

Von Achim Müller, Andreas Ruck, Mechthild Dartmann
und Uta Reinsch-Vogell^[1]

Bis 1973 wurde angenommen, daß saure, wäßrige Mo^{IV}-haltige Lösungen nicht stabil seien^[2] ("The only well-known Mo^{IV} species in aqueous solution is $[Mo(CN)_8]^{4-}$ "^[2a]). Durch Untersuchungen von Souhay (die bis 1973 übersehen worden waren; vgl.^[2b]) und von Ardon und Pernick^[2b,4] ist jetzt eindeutig bewiesen, daß Mo^{IV} in mineralsauren Lösungen stabil ist (charakteristische, die rote Farbe verursachende Absorptionsbande: λ ca. 505 nm; $\epsilon/Mo \approx 60 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Aus zahlreichen Messungen mit mehreren Methoden wurde auf ein- oder zweikernige Komplexe geschlossen^[2-5]. In einer Übersicht^[6] wiesen wir bereits darauf hin, daß einige Befunde eher für dreikernige Cluster sprechen.

Nach einem üblichen Kationenaustauschverfahren^[4] stellen wir nun eine Lösung von Mo^{IV} in wäßrigem HF her. Durch Zusatz von NH_4F im Überschuß ließen sich hieraus rotschwarze, in Durchsicht rote Kristallnadeln von



isolieren. (1) wurde durch Elementaranalyse, IR- und VIS-Spektren (charakteristische Bande im Festkörper-Reflexionsspektrum bei $\lambda = 525 \text{ nm}$) sowie eine Kristallstrukturanalyse^[7] charakterisiert. Hiermit ist es erstmals gelungen, eine kristalline Substanz aus einer mineralsauren Mo^{IV}-Lösung ohne Zugabe eines Komplexbildners zu isolieren. Die Struktur des Anions entspricht dem B₁-Typ der dreikernigen elektronenarmen Übergangselementcluster^[6], wobei die Metallatome (Mo—Mo 2.505 Å) verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff- und Fluoratomen (Mo—F 2.034 Å) umgeben sind, und die zentrale $\{Mo_3(\mu_3-O)(\mu_2-O)_3\}$ -Einheit $[Mo-(\mu_3-O) 2.032, Mo-(\mu_2-O) 1.920 \text{ Å}]$ als verzerrter unvollständiger Würfel aufgefaßt werden kann (mittlere Abstände in Klammern). (1) ist isostrukturell mit der entsprechenden Wolframverbindung, die aber bemerkenswerterweise aus einer wäßrigen W^V-haltigen Lösung durch HF-Zusatz erhalten wurde^[8] (zur Interpretation vgl. ^[6]).

Das Elektronenspektrum der wäßrigen HF-Lösung von (1) zeigt ebenfalls die im Festkörperspektrum beobachtete VIS-Bande. Die Aufspaltung dieser Bande (Dublett: A bei ≈ 518 , B bei $\approx 535 \text{ nm}$) sowie die Abhängigkeit der relativen

Intensität von A und B von der Zeit (nach Auflösung) sowie von der Säurekonzentration zeigt, daß wahrscheinlich mehrere Spezies des Typs $[Mo_3O_4F_{9-x}(H_2O)_x]^{(5-x)-}$ (2) vorliegen. Der Ligandenaustausch $F \rightarrow H_2O$ läßt sich nicht an einer Farbänderung erkennen, sondern nur an einer geringfügigen Änderung des Elektronenspektrums (Intensitätszunahme von A relativ zu B). Diese Befunde deuten darauf hin, daß entgegen allen früheren Angaben in mineralsauren Lösungen von Mo^{IV} Spezies mit der zentralen Mo_3O_4 -Clustereinheit (Abb. 1) vorliegen. Dies entspricht auch unserem neuesten Kenntnisstand, nach dem Mo^{IV} in Lösungen, die keine starken π -Acceptor-Liganden enthalten, eine sehr große Tendenz zeigt, entsprechend der d²-Konfiguration dreikernige Cluster zu bilden^[6]. Die beobachteten VIS-Banden A und B ordnen wir nach einer EHMO-Rechnung Übergängen im Mo_3 -Clustersystem zu (vgl. auch ^[6]).

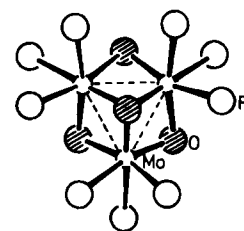


Abb. 1. Molekülstruktur von $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$ in Kristallen von (1).

Arbeitsvorschrift

Eine nach ^[4] hergestellte Lösung von Mo^{IV} (aus $[MoCl_6]^{3-}$ und $[MoOCl_5]^{2-}$) wird in einer Kationenaustauschersäule (Dowex 50 WX 2) adsorbiert und mit 0.5 und 1 M *p*-Toluolsulfonsäure (O_2 -frei) nach ^[4] gereinigt. Der Austauscher wird mit 10 cm^3 40% wäßriger HF-Lösung und ca. 20 cm^3 H_2O eluiert. Zu den ersten 10 cm^3 des roten Eluats werden 2 g NH_4F gegeben. Es fallen dunkelrote Kristalle von (1) aus (eventuell erst nach geringfügigem Einengen der Lösung durch Überleiten von Stickstoff); Ausbeute, bezogen auf den Mo-Gehalt in Lösung: ca. 80%^[9].

Eingegangen am 30. Juni, ergänzt am 18. November 1980 [Z 761]

- [1] Dies Problem war ein zentrales Diskussionsthema auf drei internationalen Konferenzen (Reading 1973, Oxford 1976, Ann Arbor 1979) über „The Chemistry and Uses of Molybdenum“; vgl. auch [2].
- [2] a) G. P. Haight, D. R. Boston in P. C. H. Mitchell: Proceedings of the First International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Company, London 1973, S. 48; b) M. Ardon, A. Pernick in P. C. H. Mitchell, A. Seaman: Proceedings of the Second International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Company, London 1976, S. 206; J. Less-Common Met. 54, 233 (1977); c) E. I. Stiefel, Prog. Inorg. Chem. 22, 1 (1977); d) M. Lamache, J. Less-Common Met. 39, 179 (1975); e) F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. 4. Aufl. Wiley-Interscience, New York 1980; A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. 100, 5252 (1978).
- [3] Th. Ramasami, R. S. Taylor, A. G. Sykes, J. Am. Chem. Soc. 97, 5918 (1975); M. Ardon, A. Bino, G. Yahav, ibid. 98, 2338 (1976).
- [4] M. Ardon, A. Pernick, J. Am. Chem. Soc. 95, 6871 (1973).
- [5] S. P. Cramer, H. B. Gray, Z. Dori, A. Bino, J. Am. Chem. Soc. 101, 2770 (1979).
- [6] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, Angew. Chem. 92, 921 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 875 (1980).
- [7] Raumgruppe $P2_1/c$; $Z=4$; $a=13.662(2)$, $b=8.193(1)$, $c=15.355(2)$ Å, $\beta=94.21(1)^\circ$; 3615 beobachtete Reflexe (Syntex P2₁); $R=0.037$.
- [8] R. Mattes, K. Mennemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 175 (1977).
- [9] Anmerkung bei der Ergänzung: Soeben publizierte Isotopenaustauschreaktionen ($^{18}O/^{16}O$) an Mo^{IV}-haltigen Lösungen, die NCS^- enthalten, deuten ebenfalls auf dreikernige Spezies hin; R. K. Murmann, M. E. Shelton, J. Am. Chem. Soc. 102, 3984 (1980).

[¹] Prof. Dr. A. Müller, A. Ruck, M. Dartmann,
Dipl.-Chem. U. Reinsch-Vogell
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld