

Variante A dieser elektrochemischen Methode ist besonders gut zur Synthese der bereits 1912 von *Stollé*^[5] postulierten, aber wegen ihrer geringen Stabilität^[6] („elusive“^[6a]) bis heute nur unvollständig charakterisierten Stammverbindung (2a) geeignet. (2a) ist in verdünnter Lösung bei tiefen Temperaturen über Monate haltbar^[7]. Von Vorteil ist ferner, daß bei Variante B z. B. Diels-Alder-Reaktionen bereits während der Elektrooxidation als titrimetrische Abfangreaktionen der Triazolindione (2) erfolgen können, z. B. mit Cyclohexadien zu (3a) und (3b) und mit Dimethylbutadien zu (5).

Ein einfacher präparativer Zugang zu Addukten von (2a) führt über Metallkomplexe^[8].

Arbeitsvorschrift

Variante A (geteilte H-Zelle nach Lund^[9]): 2 mmol (1a-c) werden in einem Elektrolyt aus 100 mL Acetonitril, 6.1 g Natriumperchlorat und einem Tropfen Perchlorsäure suspendiert. Man elektrolysiert mit einer Pt-Anode bei 0 °C und einer Stromdichte von 20 mA/cm² unter Inertgas. Sobald die Farbe der Lösung von Tiefrosa nach Braun umschlägt, setzt man 3 g Natriumsulfat zu und entfernt unter Zugabe von viel CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur sämtliches Acetonitril im Vakuum. Die rote CH₂Cl₂-Lösung wird von den Salzen befreit und ist dann für die weitere Verwendung bereit; (2a), (3a), (3d), (4) siehe Tabelle 1.

Variante B (ungeteiltes Gefäß bei simultaner Cycloaddition): Man arbeitet wie bei Variante A, jedoch im offenen Becherglas in 2% methanolischer Schwefelsäure als Elektrolyt, mit zwei Pt-Elektroden und einer Stromdichte von 0.3 A/cm², in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien oder Dimethylbutadien. Zur Aufarbeitung engt man bis zur Hälfte ein, füllt mit Wasser auf, neutralisiert mit Natriumcarbonat, engt sodann auf ein Zehntel ein und extrahiert den Rückstand mit CH₂Cl₂. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird zur Trockne eingeengt; (3a) und (5) siehe Tabelle 1. Analog werden (3b) sowie (3), R=4-ClC₆H₄ oder 3,4-Cl₂C₆H₃, synthetisiert.

Eingegangen am 2. Juli 1981 [Z 858]

CAS-Registry-Nummern:

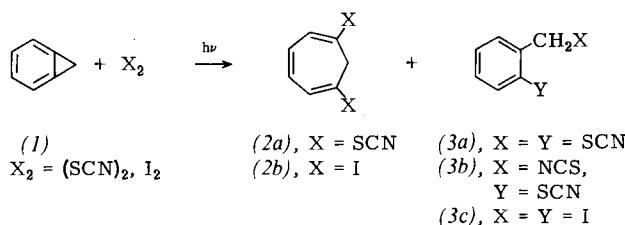
(1a): 3232-84-6 / (1b): 16312-79-1 / (1c): 15988-11-1 / (2a): 4019-43-6 / (2b): 13274-43-6 / (2c): 4233-33-4 / (3a): 28144-78-7 / (3b): 78790-57-5 / (3c): 6248-69-7 / (3), R=4-ClC₆H₄: 52568-44-2 / (3), R=3,4-Cl₂C₆H₃: 52568-47-5 / (4): 38727-98-9 / (5): 28193-87-5 / Cyclohexadien: 592-57-4 / Cyclopentadien: 542-92-7.

- [1] C. Temple Jr., J. A. Montgomery in A. Weissberger, E. C. Taylor: Heterocyclic Compounds, Vol. 37, Wiley, New York 1981, S. 526; vgl. H. Wollweber: Diels-Alder-Reaktion, Thieme, Stuttgart 1972, S. 62, 191ff., zit. Lit.
- [2] Vgl. W. Adam, O. De Lucchi, Angew. Chem. 92, 815 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 762 (1980); Th. Wagner-Jauregg, Synthesis 1980, 165, 769, zit. Lit.
- [3] a) R. C. Cookson, S. S. Gupte, J. D. R. Stevens, C. T. Watts, Org. Synth. 51, 121 (1971); b) J. A. Moore, R. Muth, R. Sorace, J. Org. Chem. 39, 3799 (1974); c) J. C. Stickler, W. H. Pirke, ibid. 31, 3144 (1966); d) H. Wamhoff, K. M. Wald, Org. Prep. Proced. Int. 7, 251 (1975); vgl. auch M. Fieser, L. F. Fieser: Reagents for Organic Synthesis, Vol. 6, Wiley-Interscience, New York 1977, S. 75ff.
- [4] K. M. Wald, H. Wamhoff, Chem. Ber. 111, 3519 (1978); P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, H. Wamhoff, K. M. Wald, D. Ginsburg, Angew. Chem. 92, 970, 972 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 933, 936 (1980).
- [5] R. Stollé, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 273 (1912).
- [6] a) J. E. Herweh, R. M. Fantazier, Tetrahedron Lett. 1973, 2101; J. Am. Chem. Soc. 96, 1187 (1974); b) M. G. de Amezúa, M. Lora-Tamayo, J. L. Soto, Tetrahedron Lett. 1970, 2407.
- [7] Selbst eine 2 1/2 Monate „alte“, im Kühlschrank aufbewahrte CH₂Cl₂-Lösung von (2a) ergab mit Cyclopentadien glatt das Addukt (3d).
- [8] H. Wamhoff, G. Kunz, noch unveröffentlicht.
- [9] H. Lund, Adv. Heterocycl. Chem. 12, 233 (1970).

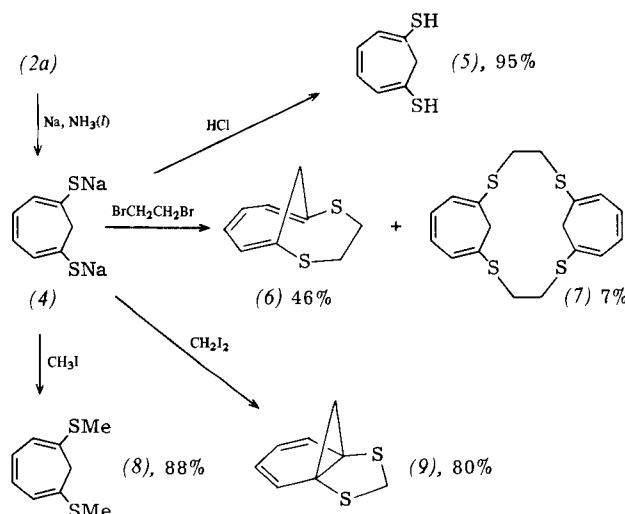
Synthese 1,6-disubstituierter Cycloheptatrien-Derivate aus Benzocyclopropen

Von Renji Okazaki, Masaharu O-oka, Norihiro Tokitoh, Yoko Shishido und Naoki Inamoto^[1]

1,6-Disubstituierte Cycloheptatrien-Derivate^[1] sind sowohl für das Studium des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts^[2a] als auch für die Herstellung überbrückter aromatischer Heterocyclen^[2b] von Bedeutung. Das als Synthesebaustein bisher kaum verwendete Benzocyclopropen (1)^[3] erwies sich als geeignetes Edukt für die Herstellung von 1,6-Dithiocyanato- und 1,6-Diodocyloheptatrien, (2a) bzw. (2b), beide vielseitig nutzbare Synthone.



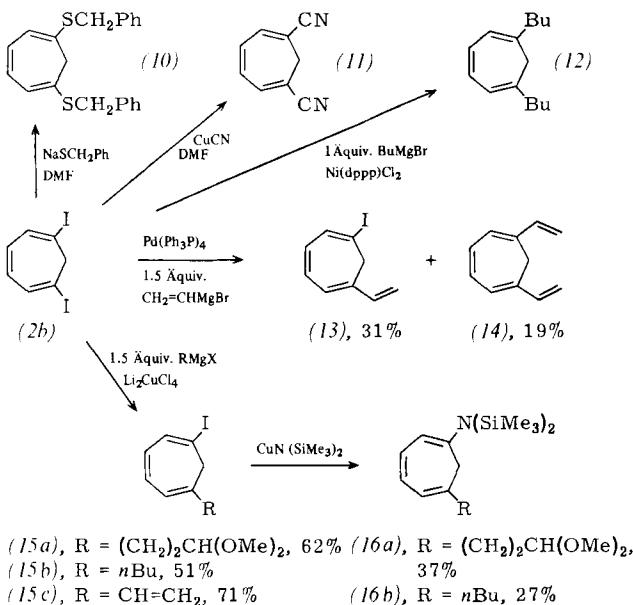
Bestrahlt man eine Lösung von (1) und Thiocyan in Benzol, so entstehen neben 61% (2a) 27% *o*-Thiocyanatobenzylthiocyanat (3a) und 2% des isomeren Isothiocyanats (3b) (Tabelle 1); unter sonst gleichen Bedingungen werden im Dunkeln nur 14% (3a) und 9% (3b) gebildet. Die photochemische Reaktion wird durch Sauerstoff und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gehemmt, ein Hinweis auf einen Radikalkettenmechanismus – ähnlich wie bei der Umsetzung von Olefinen mit (SCN)₂^[4]. Gleichfalls photochemisch gelingt die Addition von Iod an Benzocyclopropen (1); dabei entstehen die beiden Diiodide (2b) und (3c) in 67 bzw. 4% Ausbeute^[5].



Das Dithiocyanat (2a) ließ sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Dinatrium-Salz (4) reduzieren, das nach Acidifizieren in 95% Ausbeute das Dithiol (5) ergab. (4) konnte mit Iodmethan, Diiodmethan und 1,2-Dibromethan alkyliert werden: es entstand das Sulfid (8), das [4.3.1]Propellan (9) bzw. der Bicyclus (6) und der phanartige Tricyclus (7) (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. R. Okazaki [†], Dipl.-Chem. M. O-oka, Dipl.-Chem. N. Tokitoh, Dipl.-Chem. Y. Shishido, Prof. Dr. N. Inamoto
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo, Tokyo 113 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.



Schema 1. dppp = Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂.

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der neuen Verbindungen [a].

- (2a): ¹H-NMR: δ = 3.03 (s, 2H), 6.66 (s, 4H); IR (KBr): 2150 cm⁻¹.
 (3a): ¹H-NMR: δ = 4.27 (s, 2H), 7.30–7.85 (m, 4H); IR: 2150 cm⁻¹.
 (3b): ¹H-NMR: δ = 4.88 (s, 2H), 7.05–7.84 (m, 4H); IR: 2160, 2095 cm⁻¹.
 (5): ¹H-NMR: δ = 2.69 (s, 2H), 3.36 (s, 2H, verschwinden durch D₂O-Austausch), 6.05–6.45 (m, 4H).
 (6): ¹H-NMR: δ = 2.03 (d, J = 12 Hz, 1H), 3.25 (d, J = 12 Hz, 1H), 2.43–2.88 (m, 2H), 3.12–3.62 (m, 2H), 6.22–6.75 (m, 4H); ¹³C-NMR: δ = 131.2, 127.6, 118.6, 42.9, 33.7; MS: m/z = 182 (M^+), 167, 154, 153.
 (7): ¹H-NMR: δ = 2.55 (s, 4H), 2.94 (s, 8H), 5.95–6.45 (m, 8H); MS: m/z = 364 (M^+), 207, 155, 154, 153, 121, 91.
 (8): ¹H-NMR: δ = 2.32 (s, 6H), 2.60 (s, 2H), 5.76–6.46 (m, 4H).
 (9): ¹H-NMR: δ = 0.51 (d, J = 6 Hz, 1H), 2.25 (d, J = 6 Hz, 1H), 3.68 (d, J = 12 Hz, 1H), 4.20 (d, J = 12 Hz, 1H), 5.90–6.70 (m, 4H); ¹³C-NMR: δ = 127.2, 120.5, 52.9, 37.3, 26.1.
 (10): ¹H-NMR: δ = 2.62 (s, 2H), 4.00 (s, 4H), 6.0–6.5 (m, 4H), 7.29 (s, 10H).
 (11): ¹H-NMR: δ = 2.81 (s, 2H), 6.85–7.00 (m, 4H).
 (12): ¹H-NMR: δ = 0.6–2.6 (m, 18H), 2.25 (s, 2H), 5.7–6.4 (m, 4H) [b].
 (15a): ¹H-NMR: δ = 1.50–1.96 (m, 2H), 2.06–2.46 (m, 2H), 2.90 (s, 2H), 3.16 (s, 6H), 4.23 (t, J = 5 Hz, 1H), 5.73–6.63 (m, 4H) [b].
 (15b): ¹H-NMR: δ = 0.7–1.9 (m, 9H), 2.90 (s, 2H), 5.80–6.80 (m, 4H) [b].
 (15c): ¹H-NMR: δ = 3.10 (s, 2H), 5.18 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.52 (d, J = 17 Hz, 1H), 6.0–6.9 (m, 5H) [b].
 (16a): ¹H-NMR: δ = 0.10 (s, 18H), 1.48–2.44 (m, 4H), 2.24 (s, 2H), 3.24 (s, 6H), 4.32 (t, J = 5 Hz, 1H), 5.48–6.38 (m, 4H) [b].
 (16b): ¹H-NMR: δ = 0.10 (s, 18H), 0.6–1.6 (m, 9H), 2.20 (s, 2H), 5.3–6.2 (m, 4H) [b].

[a] ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃/TMS registriert. [b] In CCl₄/TMS.

Eine Reihe von Umsetzungen zeigten, daß auch das Diiodid (2b) als Zwischenstufe in Synthesen von Interesse ist (Schema 1). Nickel(II)-katalysiert^[6a] reagiert (2b) mit einem Äquivalent *n*-Butylmagnesiumbromid nur zum 1,6-Di-*n*-butylcycloheptatrien (12), während Palladium(0)-katalysiert^[6b] mit 1.5 Äquivalenten Vinylmagnesiumbromid das Mono- und das Divinylcycloheptatrien (13) bzw. (14)^[7] entstehen. Kupfer-katalysiert^[8] setzt sich (2b) mit Grignard-Reagentien in guten Ausbeuten zu den monosubstituierten Verbindungen (15a)–(15c) um, von denen (15a, b) mit Kupfer-bistrimethylsilylamin in die Amine (16a, b)^[9] umgewandelt wurden. Daneben wurden durch nucleophile Substitution in Dimethylformamid (DMF) das Dinitril (11) und das Sulfid (10)^[10] synthetisiert.

Auf dem hier beschriebenen Weg können also generell 1,6-disubstituierte Cycloheptatrien-Derivate mit Halogen-, Schwefel-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Substituenten synthetisiert werden.

Arbeitsvorschrift

(2a): 511 mg (5.7 mmol) (1) und 10 mmol (SCN)₂ (aus Pb(SCN)₂ und Br₂) wurden in 100 mL Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe 30 min bestrahlt. Die Reaktionsmischung wurde über Silicagel chromatographiert (Hexan/Ether 2:1); dabei wurden 715 mg (2a) (61%, Fp = 76–77 °C), 316 mg (3a) (27%, Öl) und 19 mg (3b) (2%, Öl) isoliert. Im 30 mmol-Maßstab verlief die Reaktion ähnlich.

(5)–(9): Bei –78 °C wurden zu 206 mg (1.02 mmol) (2a) in 25 mL flüssigem Ammoniak 98 mg (4.3 mmol) Natrium gegeben, woraufhin die Lösung blau blieb. Nach Abdampfen des NH₃ wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Ether versetzt. Die etherische Lösung ergab nach Abziehen des Solvens 149 mg (5) (95%). Um (6)–(9) zu synthetisieren, wurde der nach Abdampfen des NH₃ erhaltene Rückstand in 10 mL Tetrahydrofuran und 0.5 mL Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und mit den entsprechenden Alkylhalogeniden umgesetzt.

(2b): Zu einer eisgekühlten Lösung von 103 mg (1.55 mmol) (1) in 80 mL Heptan wurde unter Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe, Filter: 0.1proz. wäßrige K₂CrO₄-Lösung, 10 °C) innerhalb von 1 h eine Lösung von 318 mg (1.25 mmol) I₂ in 100 mL Heptan gegeben. Nach Beendigung der I₂-Zugabe wurde weitere 3 h bestrahlt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden chromatographisch (Silicagel, Pentan) 265 mg (2b)^[5a] (67%) und 16 mg (3c)^[11] (4%) isoliert. Die Umsetzung kann auch im 40 mmol-Maßstab durchgeführt werden, jedoch werden dann nur 50–60% (2b) erhalten.

Eingegangen am 24. Oktober 1979 [Z 824]

- [1] Einige allgemeine Synthesewege für 1,6-disubstituierte Cycloheptatriene: R. Darms, T. Threlfall, M. Pesarom, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 46, 2893 (1963); E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941; E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, Justus Liebigs Ann. Chem. 759, 1 (1972).
 [2] a) G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 402 (1967); T. Toda, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 30, 412 (1972); b) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrouet, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 894 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 853 (1978).
 [3] a) B. Halton, Chem. Rev. 73, 113 (1973); W. E. Billups, Acc. Chem. Res. 11, 245 (1978); b) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, Org. Synth. 55, 12 (1976).
 [4] R. G. Guy, J. J. Thompson, Tetrahedron 34, 541 (1978).
 [5] a) Vogel et al. synthetisierten früher 1,6-Diiodcycloheptatrien (2b) aus (1) und I₂ in CCl₄; die Ausbeute war jedoch gering und (3c) war das Hauptprodukt; E. Vogel, W. Grimmel, S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625; b) führten wir die Reaktion bei normalem Tageslicht durch, so erhielten wir nie mehr als 2% (2b).
 [6] a) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zenbayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1958 (1976); b) M. Yamamura, I. Moritani, S. Murahashi, J. Organomet. Chem. 91, C39 (1975).
 [7] H. Günther, H. Schmidkler, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen, E. Vogel, Angew. Chem. 85, 762 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 760 (1973).
 [8] J.-F. Normant, A. Commerçon, G. Cahiez, J. Villiéras, C. R. Acad. Sci., Ser. C 278, 967 (1974).
 [9] F. D. King, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 256.
 [10] J. R. Campbell, J. Org. Chem. 29, 1830 (1964).
 [11] R. N. Castle, J. L. Riebsomer, J. Org. Chem. 21, 142 (1956).