

nennten in definierter Weise reversibel an die funktionellen Gruppen der Kohlenhydrat-Matrix gebunden werden.

Eingegangen am 31. Oktober,
ergänzte Fassung am 5. Dezember 1986 [Z 1975]

- [1] Kurze Übersicht, z. B. N. Sharon, *Trends Biochem. Sci. Pers. Ed.* 9 (1984) 198.
- [2] a) S. Brandänge, S. Josephson, L. Mörch, S. Vallén, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 273; b) C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1296; c) I. Hoppe, U. Schöllkopf, R. Tölle, *Synthesis* 1983, 789; d) S. Danishefsky, J. Aubé, M. Bednarski, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4145.
- [3] Übersicht: H. Kunz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [4] Übersicht zur asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion: W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876.
- [5] a) D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisalwa, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4261; b) W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1397.
- [6] Neue Übersicht: G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman: *Modern Synthetic Methods*, Vol. 4, Springer, Berlin 1986, S. 261ff.
- [7] T. Pöll, A. Sobczak, H. Hartmann, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3095.
- [8] (*1'R,2'R*)-4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.85$ (d, $J(1,2) = 3.7$ Hz; H-1), 2.98 (dt, $J(2',3'\text{endo}) \approx J(2',1') \approx 3.9$ Hz, $J(2',3'\text{exo}) = 9.3$ Hz; H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 174.8$ (C=O), 138.0 (C-5), 104.8 (C-1), 83.2 (C-2); $R_f = 0.40$ (Petrolether/40–70/Aceton 1/1). $[\alpha]_D^{25} = +89.5$ ($c = 1$ g/100 mL, CHCl_3). (*1'S,2'S*)-4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.88$ (d, $J(1,2) = 3.7$ Hz; H-1), 3.02 (ddd, $J(2',3'\text{endo}) = 3.85$ Hz, $J(2',1') = 4.0$ Hz, $J(2',3'\text{exo}) = 9.3$ Hz; H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 175.0$ (C=O), 138.4 (C-5), 104.9 (C-1), 83.0 (C-2); $R_f = 0.37$ (Petrolether/Aceton 1/1). Das Produkt enthält noch ca. 10% des (*1'R,2'R*)-Diastereomers.
- [9] $[\alpha]_D^{25} = +65.9$ ($c = 1$, Ethanol), gewonnen aus dem Diastereomerengemisch 4: (*2S*)-*endo*-5-Norbornen-2-yl-methanol: $[\alpha]_D = -76.6$ (95% Ethanol) nach J. A. Berson, J. Singh Walia, A. Remanick, S. Suzuki, D. Reynolds-Warnhoff, D. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3986; (*2R*)-*endo*-5-Norbornen-2-yl-methanol: $[\alpha]_D^{25} = +76.1$ ($c = 0.9$, EtOH) siehe E. J. Corey, H. E. Ensley, *ibid.* 97 (1975) 6908.
- [10] (*1'R,2'R*)-7: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.89$ (d, $J(1,2) = 3.6$ Hz; H-1), 2.95 (m; H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 174.5$ (C=O), 138.2 (C-5'), 104.6 (C-1), 83.7 (C-2); $[\alpha]_D^{25} = +84.2$ ($c = 0.33$, CHCl_3).

Das Diradikal

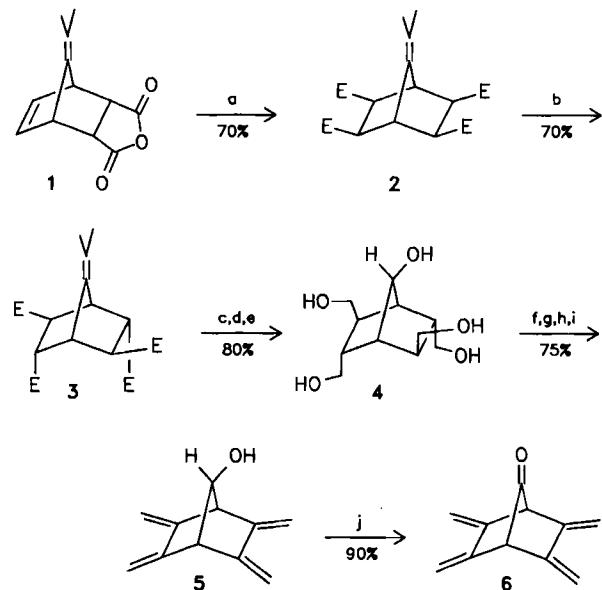
2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexadiyl ("1,2,4,5-Tetramethylenbenzol"**)

Von Wolfgang R. Roth*, Reinhard Langer,
Martin Bartmann, Birgitt Stevermann, Günther Maier,
Hans Peter Reisenauer, Rainer Sustmann und
Wolfgang Müller

In der Diskussion um die Grenzen der Hundschen Regel hat die Titelverbindung **10** als „disjoint“ Diradikal mit konjugierter nicht-Kekulé-Struktur aktuelle Bedeutung^[1]. Hochrangige ab-initio-SCF-MO-CI-Rechnungen lassen für **10** einen Singulett-Grundzustand erwarten, der um 5–7 kcal/mol unter dem niedrigsten Triplettzustand liegt^[2]. Wir haben nun diese Voraussage experimentell überprüft.

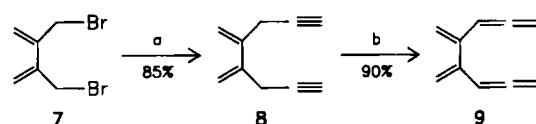
Die Darstellung von **10** gelang auf zwei Wegen (über die Vorstufen **6** und **9**). Aus dem Diels-Alder-Addukt **1** aus

Dimethylfulven und Maleinsäureanhydrid wurde durch Palladium-katalysierte Methoxycarbonylierung der Tetracarbonsäureester **2** erhalten, der unter basischen Bedingungen zu **3** isomerisiert. Ozonolyse und anschließende Reduktion lieferten den Pentaalkohol **4**. Selektive Substitution der primären Hydroxygruppen ergab das Tetrahalogenid, dessen Dehydrohalogenierung die Tetramethylenverbindung **5** zugänglich machte. Anschließende Swern-Oxidation führte in 25% Gesamtausbeute zur Carbonylverbindung **6**^[3] (Schema 1).



Schema 1. E = COOMe. a) CuCl_2 (wasserfrei), Pd/C (10%), CO (5 atm), 60°C, 3 h, MeOH (wasserfrei) [4]; b) K_2CO_3 , 20°C, MeOH (wasserfrei); c) O_3 , -78°C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1); d) $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$, -78 bis 0°C, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1); e) LiAlH_4 , -78 bis 60°C, Tetrahydrofuran (THF) (wasserfrei); f) $\text{Ph}_3\text{PCl}/\text{Imidazol}$ (1:2), 50°C, 6 h, Pyridin/Acetonitril (1:1) [5]; g) Ethyl-vinylether, TsOH , 20°C, 20 min, Ether (wasserfrei); h) KOH , [18]Krone-6, 20°C, 48 h, THF (wasserfrei); i) MeOH (wasserfrei), TsOH , 20°C, 20 min; j) 10. Oxallylchlorid, Dimethylsulfoxid (DMSO), -78°C, CH_2Cl_2 (wasserfrei), NEt_3 [6].

Beim zweiten Zugang zu **10** wurde das Dibromid **7**^[7] über das Diin **8** in das Bisallen **9** überführt (Schema 2).



Schema 2. a) $\text{CH} \equiv \text{CMgBr}$, NaI , Cu_2Cl_2 , 60°C, 4 h, THF (wasserfrei); b) KOrBu/HOrBu/THF (1:30), -60°C, 20 min.

Aus den beiden Vorstufen **6** sowie **9** kann das Diradikal **10** thermisch, aus **6** auch photochemisch erzeugt werden. Beim Arbeiten in der Gasphase lagern sich **6** und **9** quantitativ zum Tetrahydrodicyclobuta[*a,d*]benzol **14** um; in Lösung findet ausschließlich Polymerisation statt. Wird **10** in Lösung in Gegenwart von Fumarsäureester bzw. Sauerstoff erzeugt, bilden sich die Diels-Alder-Addukte **11** und **12** bzw. die Peroxide **15** und **16**. Es muß sich hierbei um Abfangprodukte von **10** handeln, da die Dihydrocyclobutabenzo-Derivate, die sich von **13** ableiten, unter den Reaktionsbedingungen (90°C) stabil sind^[8].

[*] Prof. Dr. W. R. Roth, Dipl.-Chem. R. Langer, Dr. M. Bartmann, Dipl.-Chem. B. Stevermann

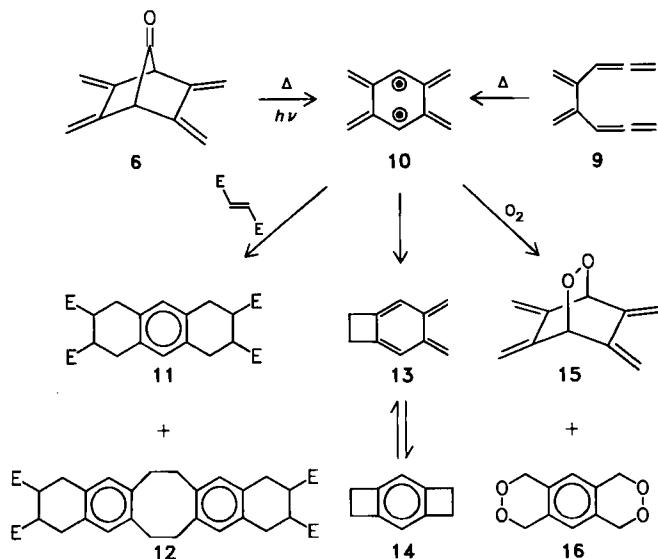
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Chem. W. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Bestrahlung^[9] von **6** (313 nm) in einer Argon-Matrix führt quantitativ in 45 min zu einer roten Substanz mit charakteristischen IR-Banden bei 854 und 810 cm^{-1} , die wir in Analogie zu den entsprechenden Banden des Allylradikals^[10] den „out of plane“-CH-Schwingungen des Diradikals **10** zuordnen. Der Reaktionsverlauf kann am Verschwinden der Carbonylabsorption von **6** bei 1795 cm^{-1} und am simultanen Auftreten der Kohlenmonoxid-Bande bei 2132 cm^{-1} verfolgt werden. **10** erweist sich bei Bestrahlung mit Licht > 300 nm als stabil, nicht jedoch gegen kurzwelligere Strahlen (254 nm), die über ein Intermediat **13** eine Umlagerung in **14**^[11] bewirken. Die *o*-Chinodimethan-Struktur von **13** wird neben der analogen Reaktion der Stammverbindung^[8] auch durch den Vergleich der charakteristischen IR- und UV-Banden von **13** mit denen von *o*-Chinodimethan^[12] nahegelegt.

Aufschlußreich für die Frage der Multiplizität des Diradikals **10** ist das ESR-Spektrum. Bestrahlung^[13] von **6** (310 nm) in einer Adamantan-Matrix liefert das in Abbildung 1 gezeigte Triplett-Spektrum ($\Delta m=1$ um 3404 G, $\Delta m=2$ um 1693 G), aus dem sich die Nullfeld-Parameter zu $|D|/(hc)=0.0042$ und $|E|/(hc)=0.0009 \text{ cm}^{-1}$ ergeben.



Abb. 1. ESR-Spektrum von **10** (Adamantan-Matrix, 15 K).
 $H_{Z_1}=3351$ G,
 $H_{X_1}=3380$ G,
 $H_{Y_1}=3387$ G,
 $H_{Y_2}=3419$ G,
 $H_{X_2}=3430$ G,
 $H_{Z_2}=3441$ G.

Für die Signalintensität wurde zwischen 15–80 K strenge Linearität ($r=0.998$) gegen $1/T$ beobachtet.

Eine Stütze für diese Zuordnung ergibt sich aus dem UV/VIS-Spektrum (Abb. 2) mit seinen langwelligen Banden zwischen 550 und 600 nm ($\lambda_{\max}=530$ ($\varepsilon \approx 600$), 560 (≈ 600), 600 nm (≈ 400)). Die Lage dieser Banden stimmt gut mit dem für das Triplett berechneten langwelligen, verbotenen Übergang bei 570 nm überein; für das Singulett lassen diese Rechnungen hier keine Banden erwarten^[2].

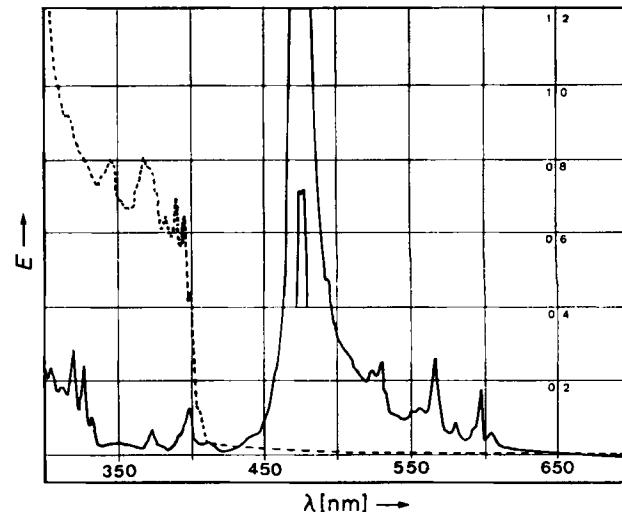


Abb. 2. UV/VIS-Spektren (Argon-Matrix, 15 K): a) von **10** (—), durch 45 min Bestrahlung [9] von **6** bei 313 nm erzeugt; b) von **13** (---), durch 15 h Bestrahlung [9] von **10** bei 254 nm erzeugt.

Entgegen den theoretischen Erwartungen kann der Singulett-Grundzustand demnach höchstens 0.02 kcal/mol unter dem des niedrigsten Triplettzustands liegen, d.h., die Zustände sind entartet, oder – was wahrscheinlicher sein dürfte – das Diradikal hat einen Triplett-Grundzustand^[14].

Eingegangen am 24. November,
veränderte Fassung am 19. Dezember 1986 [Z 1994]

- [1] W. T. Borden: *Diradicals*, Academic Press, New York 1982, Kap. 1.
- [2] P. Du, D. A. Hrovat, W. T. Borden, P. M. Lahti, A. R. Rossi, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5072, zit. Lit.
- [3] IR (CCl₄): $\nu(\text{CO})=1795$, $\nu(=\text{CH}_2)=890 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta=4.4$ (s, 2H), 5.0 (s, 4H), 5.4 (s, 4H); UV/VIS (Pentan): $\lambda_{\max}=280$ ($\varepsilon=3500$) sh, 256 (9000), 212 (7100), 205 nm (7400).
- [4] C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1149.
- [5] P. J. Garegg, R. Johansson, B. Samuelsson, *Synthesis* **1984**, 168.
- [6] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- [7] Y. Gaoni, S. Sadeh, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 870; P. Dowd, L. K. Marwaha, *ibid.* **41** (1976) 4035.
- [8] W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselmann, H. Hermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3892.
- [9] Strahlungsquellen: Hg-Hochdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Monochromator (Halbwertsbreite 10 nm) der Firma Bausch & Lomb; Hg-Niederdrucklampe (Spirallampe, 150 W) der Firma Gräntzel; Kühlaggregat: Displex Closed Cycle Refrigeration System 202 der Firma Air Products.
- [10] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **116** (1983) 732.
- [11] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2524; R. Gray, L. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, *ibid.* **100** (1978) 2892.
- [12] K. L. Tseng, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4840.
- [13] 1000 W-Hg/Xe-Hochdrucklampe (Hanovia: 977B-1); Uranglasfilter (Schott: UGS); Monochromator (Jobin Xvon: H10-UV).
- [14] Ein gleiches Ergebnis wurde kürzlich auch für das Diradikal Tetramethylenethan (2,3-Dimethylen-1,4-butandiyil) erhalten: P. Dowd, W. Chang, Yi Hyon Paik, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7417.