

0,5 h bei -78°C , 1 h bei 0°C und arbeitet dann oxidativ in Analogie zu Evans et al. [5] bei aromatischen Aldehyden mit 30proz. H_2O_2 (ohne Natriumhydrogencarbonat-Lösung), bei enolisierbaren Aldehyden mit MoO_5 -Pyridin-HMPA (MoOPH) [17] wie folgt auf: Das gebildete Di-*n*-butyl-alkoxyboran wird durch Zugabe von 15 mmol MoOPH bei 0°C oxidiert. Das gelbe Reaktionsgemisch wird 0,5 h bei 0°C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 100 mL pH7-Pufferlösung versetzt. Nach 15 min Rühren wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 mL eiskalter 0,5 N HCl und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels liefert die rohen Aldoladdukte **3** als *syn:anti*-Gemisch (ca. 9:1), das durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Ether/*n*-Pentan 1/4, $R_f(\text{syn}) > R_f(\text{anti})$) getrennt wird. Zu einer Lösung von 10 mmol reinem *syn*-Addukt **3** in 50 mL THF gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 10 mL 60proz. Tetrafluoroborsäure. Nach 1–2 d Rühren wird THF entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 100 mL Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels und chromatographische Reinigung (Kieselgel, Ether/*n*-Pentan 1/4) liefert *syn*-**4**.

Eingegangen am 8. Januar 1988 [Z 5265]

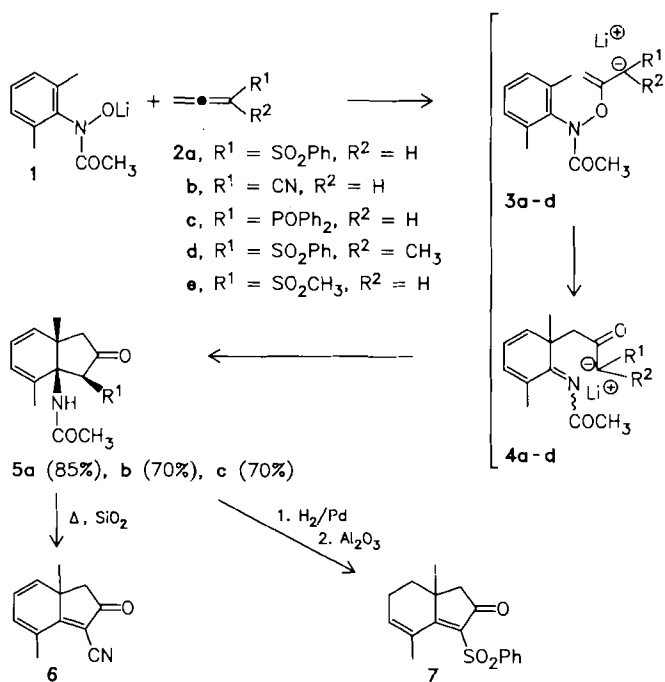
Ungesättigte Hydrindanonderivate aus Arenen durch Hetero-Claisen-Umlagerung**

Von Annegrit Bosum und Siegfried Blechert*

Claisen-Umlagerungen aromatischer Verbindungen verlaufen über olefinische Zwischenstufen und setzen damit latente Funktionalitäten des Arens frei. Die präparative Nutzung dieser Funktionalitäten scheitert jedoch in der Regel an der spontanen Rearomatisierung, z. B. im Fall *ortho*-substituierter Arene durch eine zweite [3,3]-sigmatrope Umlagerung zu *para*-substituierten Produkten^[1]. Für carbanionenbeschleunigte Hetero-Claisen-Umlagerungen von *N*-Aryl-*O*-vinylsystemen genügen sehr milde Reaktionsbedingungen^[2], unter denen sich keine Hetero-Cope-Umlagerung anschließen sollte, da die wesentliche Triebkraft für die Hetero-Claisen-Umlagerung – schwache N–O-Bindung und Bildung einer C=O-Bindung – nicht mehr vorhanden ist. Durch Umlagerung *ortho*-substituierter *N*-Phenylhydroxylaminderivate können somit Imine erzeugt werden, die intramolekular nucleophil abgefangen werden und so neuartige Fünfringanelierungen^[3] ermöglichen.

Wir haben eine solche Strategie benutzt, um aus Arenen direkt ungesättigte Hydrindanonderivate oder andere Cycloolefine zu synthetisieren. Um Regioselektivitätsprobleme bei der Hetero-Claisen-Umlagerung zu vermeiden, haben wir zunächst symmetrisch substituierte Verbindungen eingesetzt. Aus dem Lithiumsalz **1**^[4] und den leicht zugänglichen, acceptorsubstituierten Allenen **2**^[5] erhält man in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur via Michael-Addition, Umlagerung und Cyclisierung in brauchbaren Ausbeuten direkt die Hydrindanonderivate **5**^[6], die durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden (spektroskopische Daten der Verbindungen **5a**, **6** und **7** siehe Tabelle 1). Die intramolekulare Abfangreaktion des *N*-acylierten Imins **4** ist hochstereoselektiv^[7]. Zwischenstufen konnten nicht nachgewiesen werden.

- [1] Übersichten: a) D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1; b) T. Mukaiyama, *Org. React. (NY)* 28 (1982) 203; c) C. H. Heathcock in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, Orlando, FL, USA 1984, S. 111–212; d) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, I. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1; e) M. Braun, *ibid.* 99 (1987) 24 bzw. 26 (1987) 24.
- [2] Beispielsweise: a) S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1566; b) D. A. Evans, J. Bartoli, T. L. Shih, *ibid.* 103 (1981) 2127; c) T. Mukaiyama, N. Iwasawa, R. W. Stevens, T. Haga, *Tetrahedron* 40 (1984) 1381; d) A. I. Meyers, Y. Yamamoto, *ibid.* 40 (1984) 2309; e) G. Helmchen, U. Leikauf, I. Taufer-Knöpfl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 874; f) C. Gennari, A. Bennardi, L. Colombo, C. Scolastico, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5812; g) W. Oppolzer, J. Marco-Contelles, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1699; h) S. Masamune, T. Sato, B. M. Kim, T. A. Wollmann, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8279.
- [3] a) H. Eichenaue, E. Friedrich, W. Lutz, D. Enders, *Angew. Chem.* 90 (1978) 219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 206; b) N. Iwasawa, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1982, 1441; c) S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2513; d) D. Enders, *Chem. Scr.* 25 (1985) 139; e) K. Narasaka, T. Miwa, *Chem. Lett.* 1985, 1217; f) H.-F. Chow, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 604; g) M. T. Rectz, F. Kunisch, P. Heitmann, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4721; h) I. Paterson, M. A. Lister, C. K. McClure, *ibid.* 27 (1986) 4787; i) I. R. Silverman, C. Edington, J. D. Elliott, W. S. Johnson, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 180.
- [4] D. Enders, B. Bhushan Lohray, *Angew. Chem.* 99 (1987) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 351.
- [5] D. A. Evans, J. V. Nelson, E. Vogel, T. R. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3099, zit. Lit.
- [6] Bei der Überführung von (*R*)-**2** in den Trimethylsilylenolether konnte eine partielle *Z/E*-Isomerisierung nicht vermieden werden.
- [7] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 512.
- [8] Die absolute Konfiguration der α -Silylketone vom Typ **1** [4] haben wir inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse eines kristallinen SAMP-Hydrazone bewiesen: D. Enders, B. Bhushan Lohray, W. Hesse, M. Jansen, unveröffentlicht.
- [9] K. Mori, T. Ebata, *Tetrahedron* 42 (1986) 4413.
- [10] a) K. Mori, T. Ebata, *Tetrahedron* 42 (1986) 4421; b) A. Fauve, H. Verschambre, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5037.
- [11] U. Baus, *Dissertation*, Universität Bonn 1985.
- [12] H. E. Zimmermann, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1920.
- [13] Zum Mechanismus von Borenolat-Aldoladditionen siehe: a) R. W. Hoffmann, K. Ditrach, S. Froech, *Tetrahedron* 41 (1985) 5517; b) C. H. Heathcock, S. Arseniyadis, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6009; c) C. Gennari, R. Todeschini, M. G. Beretta, G. Favini, C. Scolastico, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 612; d) R. W. Hoffmann, K. Ditrach, S. Froech, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 977; e) J. M. Goodman, I. Paterson, S. D. Kahn, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; wir danken Dr. I. Paterson, Cambridge, für die Übersendung eines preprints.
- [14] Eine Änderung der einfachen Diastereoselektivität beim Wechsel von aliphatischen zu aromatischen Aldehyden unter sonst gleichen Bedingungen haben wir bereits früher bei Aldolreaktionen über lithiierte SAMP-Hydrazone beobachtet [11]; eine Deutung steht noch aus.
- [15] N. R. Schmuff, J. K. Phillips, W. E. Burkholder, H. M. Fales, C.-W. Chen, P. P. Roller, M. Ma, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1533.
- [16] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren.
- [17] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 188.



[*] Prof. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. A. Bosum
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagkstraße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Hetero-Cope-Umlagerungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 6. Mitteilung: J. Wilkens, A. Kühling, S. Blechert, *Tetrahedron* 43 (1987) 3237.

Die *N*-Acylgruppe von **5** erweist sich aufgrund ihrer Position (tertiär allylisch) als hinreichend gute Abgangsgruppe, so daß über eine Retro-Michael-Addition leicht ein ungesättigtes Fünfringketon entstehen kann, was zu Verlusten bei der chromatographischen Reinigung von **5** führt. Es ist daher sinnvoll, **5** ungereinigt in Folgereaktionen einzusetzen (Eintopfverfahren). So wurde es für Studien zur Synthese von Terpenen mit H_2 in Gegenwart von Pd auf $BaSO_4$ hydriert, wobei ausschließlich die geringer substituierte Doppelbindung angegriffen wurde. Zur Amidabspaltung wurde über neutrales Al_2O_3 filtriert. Aus **5a** entstand so **7**^[6] in einem Eintopfverfahren mit 65% Gesamtausbeute bezogen auf **1**.

Bringt man gereinigtes **5b** auf eine Kieselgeloberfläche auf und erhitzt 5–10 min auf 100 °C, so erhält man nach dem Eluieren mit Diethylether als Retro-Michael-Produkt praktisch quantitativ **6**^[6,7], das als leicht zugängliches Derivat des instabilen 3a-Methyl-3a*H*-indens von Interesse sein sollte^[8]. Retro-Michael-Reaktionen von **5** können zwar auch durch Erhitzen in einem Lösungsmittel durchgeführt werden, Indenderivate des Typs **6** dimerisieren jedoch sehr rasch und sind in Lösung selbst bei Raumtemperatur nur wenige Minuten handhabbar.

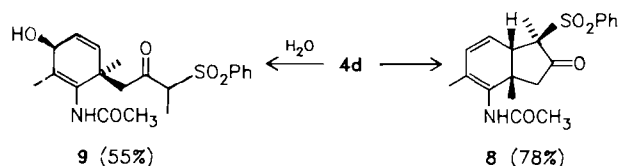
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **5a**, **6** und **7**. 200 MHz- 1H -NMR in $CDCl_3$, J in Hz.

5a: IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 3380, 1750, 1700$. – 1H -NMR: $\delta = 7.9$ (dd, $J = 7.5, 2.0$, 2 H), 7.4–7.7 (m, 3 H), 7.39 (br s, 1 H), 5.9 (m, 2 H), 5.35 (dd, $J = 7.5, 2.0$, 1 H), 4.2 (s, 1 H), 3.0 (d, $J = 16.5$, 1 H), 2.8 (d, $J = 16.5$, 1 H), 2.19 (s, 3 H), 2.15 (s, 3 H), 1.2 (s, 3 H)

6: UV (CH_3OH): $\lambda_{max} = 354$ nm. – IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1725, 1635, 1600$. – 1H -NMR: $\delta = 6.43$ (dd, $J = 9.0, 1.5$, 1 H), 6.35 (dd, $J = 6.0, 1.5$, 1 H), 6.11 (dd, $J = 9.0, 6.0$, 1 H), 2.58 (s, 2 H), 2.35 (s, 3 H), 1.36 (s, 3 H)

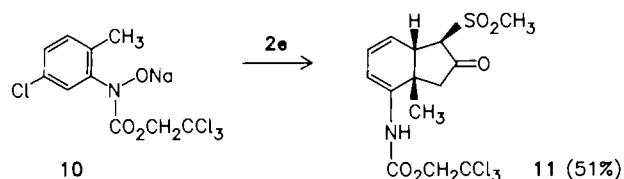
7: IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1720, 1620$. – 1H -NMR: $\delta = 8.05$ (dd, $J = 8.0, 1.5$, 2 H), 7.55 (m, 3 H), 6.25 (br s, 1 H), 2.44 (d, $J = 8.0$, 1 H), 2.43 (d, $J = 8.0$, 1 H), 2.35 (s, 3 H), 2.34 (dt, $J = 8.0, 4.0$, 2 H), 1.80 (t, $J = 8.0$, 2 H), 1.18 (s, 3 H)

Die durch Hetero-Claisen-Umlagerung gebildeten konjugierten, *N*-acylierten Imine **4** können auch durch einen vinylogenen Angriff abgefangen werden und so zu Hydrindanonderivaten mit einem anderen Substitutionsmuster führen. Dieses Ziel ist mit sterisch anspruchsvollen Carbanionen wie **4d** leicht zu erreichen. Anstelle einer direkten Cyclisierung mit der Imin-Einheit, die zu drei benachbarten quartären Zentren führen würde, beobachtet man die stereochemisch einheitliche Bildung von **8**^[6,7] (78% Ausbeute nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel). Wegen der geringeren Nucleophilie des Carbanionenzentrums vor **4d** kann Wasser als Konkurrenz-nucleophil die Imingruppe vinylog angreifen: Setzt man **1** mit **2d** bei 40 °C in Gegenwart geringer Anteile Wasser um, so erhält man als Hauptprodukt (55% Ausbeute) den diastereomerenreinen Allylalkohol **9**^[6], der instabil ist und sich leicht in **8** umwandelt.



Hetero-Claisen-Umlagerungen mono-*ortho*-substituierter Arene können zu cyclischen Olefinen oder zu Arenen führen. Wir suchten nach Möglichkeiten, die Regioselektivität der Umlagerung zu steuern, um so gezielt Hydrindanonderivate herzustellen^[9]. Diese Regioselektivitätsstudien ergaben unter anderem einen ausgeprägten sterischen Einfluß von Substituenten am Aren sowie am Stickstoffatom.

Dies kann in einigen Fällen zur Lenkung der Regioselektivität bei der Umlagerung und nachfolgenden Cyclisierung herangezogen werden. Das durch Umsetzung von **10** und **2e** erzeugte Hetero-Claisen-System lagert bevorzugt unter Beteiligung der methylsubstituierten Position um; dadurch wird die Bildung des offensichtlich sterisch ungünstigeren tetrasubstituierten Arens vermieden. Die vinyloge Abfangreaktion des Imins ist stereochemisch eindeutig und liefert nach Chromatographie an Kieselgel das funktionalisierte ungesättigte Hydrindanonderivat **11**^[6,7].



Arbeitsvorschrift

5, **8**, **11**: 2 mmol Hydroxamsäure werden in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 2 mmol NaH als 50proz. Suspension in Öl deprotoniert. Man gibt 2.5 mmol wasserfreies Lithiumfluoracetat sowie 2.2 mmol Allen **2** zu. Nach beendeter Reaktion (20 min, DC-Kontrolle) neutralisiert man mit Ameisensäure, gießt auf 60 mL Wasser und extrahiert mit 60 mL Dichlormethan. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt weiterverarbeitet oder zur Charakterisierung durch Flash-Chromatographie gereinigt.

Eingegangen am 11. November 1987 [Z 2497]

- [1] a) G. B. Bennett, *Synthesis* 1977, 589; b) S. Jolidon, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 978.
- [2] S. Blechert, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1835.
- [3] Übersichten zu Cyclopentananelierungen: a) M. Ramaiah, *Synthesis* 1984, 529; b) B. M. Trost, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1.
- [4] **3** ist ein ambidentes Hetero-Claisen-System [2]. Die Verwendung von Na- oder K-Salzen kann in einigen Fällen zu anderen Umlagerungsprodukten führen.
- [5] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse: *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*. Elsevier, Amsterdam 1981.
- [6] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und/oder Molekülmassen im hochaufgelösten Massenspektrum.
- [7] Die Konfigurationen wurden aufgrund von NOE-Differenzspektren, C–H-Korrelationen sowie COSY- und NOESY-Experimenten festgelegt. Wir danken Dr. B. Steffan für die NMR-Untersuchungen.
- [8] Beispielsweise A. C. Gibbard, C. J. Moody, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1986, 145.
- [9] S. Blechert, unveröffentlicht.

Ein redoxaktives Thieno[3,2-*b*]thiophen als neues, dreifarbiges elektrochromes System

Von Toyonari Sugimoto, Toshio Nagatomi, Hiroshi Ando und Zen-ichi Yoshida*

Auf großes Interesse stoßen zur Zeit organische Verbindungen, die das Phänomen der Elektrochromie zeigen, einer reversiblen Farbänderung, die durch elektrochemische Redoxreaktionen hervorgerufen wird^[1]. Sie könnten zur Entwicklung organischer elektrochromer optischer Bauteile führen, die eine niedrige Arbeitsspannung (0.5–5 V) hätten, das Ablesen aus sehr unterschiedlichen Blickrichtungen ermöglichen sowie mehrere und kräftige Farben aufweisen. Bisher sind solche elektrochromen Systeme allerdings auf Phthalocyaninlanthanoid^[2] und Tris(bipyridyl)ruthenium (II)-Komplexe^[3] beschränkt. Eine Ausnahme sind lediglich Viologene^[4]. Wir synthetisierten nun

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. T. Sugimoto, T. Nagatomi, H. Ando
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)