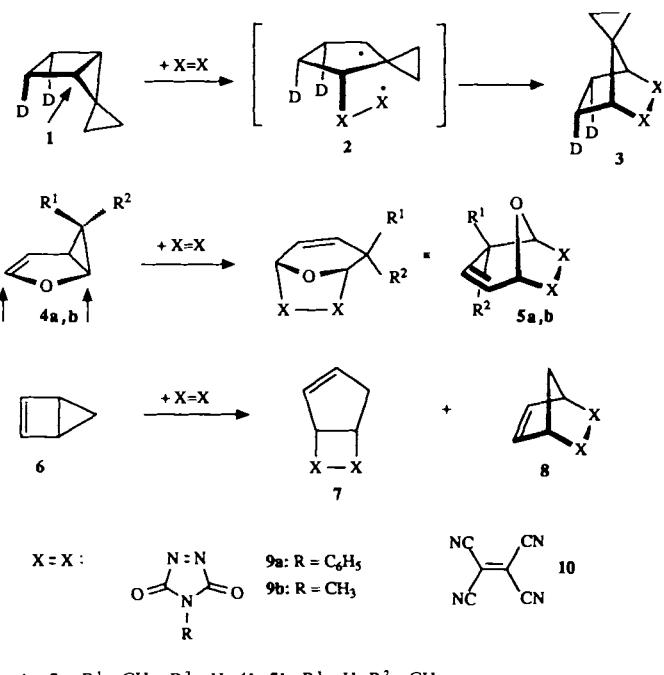


- gelöst in 25 mL von Na/K-Legierung abdestilliertem Diethylether, unter Ar bei Raumtemperatur in 0.5 h zu einer dunkelroten Lösung reagiert. Nach mehrätigem Stehen haben sich schwarze, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle abgeschieden, die in einem Strom aus nachgereinigtem N₂ gehandhabt werden müssen.
- [8] Zu NMR-Untersuchungen der Reduktion von Tetraphenylallen mit Li, Na oder K in Ether vgl. A. Rajca, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1783; *ibid.* **107** (1985) 2971, zit. Lit.; zugehörige Berechnungen: A. Rajca, A. Steitwieser, Jr., L. M. Tolbert, *ibid.* **109** (1987) 1790. Vgl. auch den Literaturüberblick von G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *ibid.* **112** (1990) 1382, 2582.
- [9] Kristallstrukturanalyse: C₂₇H₂₁Na·O(C₂H₅)₂, $a = 898.1(6)$, $b = 1666.8(10)$, $c = 1660.6(9)$, $\beta = 92.41(3)$, $V = 2483.7 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (200 K), Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, STOE-STADI-IV-Vierkreisdiffraktometer, 2θ-Bereich: 3–56°, ω-Scan, 5955 gemessene Reflexe, davon 3364 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturaufklärung durch Patterson-Methoden, SHELSX-86, SHELX-76, SCHAKAL, R = 0.066, $R_w = 0.042$; C-, O-, Na-Lagen anisotrop, alle H-Lagen gefunden und isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54698, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Bekannt sind zahlreiche „Alkalimetall-Kation-Halbsandwich“-Verbindungen (vgl. die Zusammenfassungen von W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353, C. Schade, P. von Schleyer, *ibid.* **27** (1987) 169) sowie der von uns synthetisierte intermolekulare „Na(C₆H₅)₂-Komplex“ zwischen jeweils zwei Tetraphenylethen-Dianion-Na⁺-Kontaktaaren [1a]. Intramolekulare Bis(μ³-benzyliden)-phosphonium-Komplexe von Na⁺ und K⁺ beschreiben H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahlra, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **114** (1981) 608. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auch auf die Strukturbestimmungen von C₃H₅Li⁻ pmdta durch E. Weiss, U. Schürmann, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 299, C₃H₅Li⁻ tmada durch H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3422, sowie 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether durch G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **98** (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 104.
- [11] Die MNDO-Rechnungen sind mit dem freundlicherweise von T. Clark (Universität Erlangen-Nürnberg) zur Verfügung gestellten Programm paket SCAMP IV/1 auf der VAX 11/750 unseres Arbeitskreises durchgeführt worden; die verwendeten Na-Parameter sind in [5] spezifiziert. Aus der Strukturbestimmung stammen lediglich die Daten der Phenylringe; alle anderen Bindungsängen und -winkel wurden optimiert. Die MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f° [kJ mol⁻¹] betragen: Diphenylallyl-Anion +211, Diphenylallylnatrium -218, Diphenylallylnatrium-Diethylether -539. Experimentelle (Abb. 2) und berechnete Strukturdaten (Abb. 3a) stimmen zufriedenstellend überein. Ausnahmen sind die zu kurzen Na-C_{phenyl}-Abstände und die infolge der hierdurch bedingten sterischen Überfüllung etwa 20 pm zu lang berechnete koordinative Na-O-Bindung.
- [12] Vgl. hierzu „Wie reagieren Moleküle mittlerer Größe?“ H. Bock, *Abh. Math.-Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. Lit. Mainz* 1986, Nr. 2, S. 1–35; *Polyhedron* **7** (1988) 2429; *Österr. Chem. Z.* **90** (1989) 142.

zwischenstufe **2**, die sich dann im zweiten Schritt zum stabilen Cycloaddukt **3** schließt. Eine analoge *endo*-Stereospezifität wird auch bei der Addition von Olefinen wie Maleinsäureanhydrid, Fumaro- und Maleonitril an Bicyclo[2.1.0]pentan^[3], von **9a** an Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan^[4] und von **9b** an Bicyclo[1.1.0]butan^[5] beobachtet. *exo*-Stereospezifität findet man dagegen bei der Homo-Diels-Alder-Reaktion von Tetracyanethylen **10**, N-Phenylmaleinimid oder Fumaronitril an die 6-Methylhomofurane **4a,b**^[6], bei der es sich aufgrund der stereospezifischen *cis*-Addition der Dienophile (Fumaro- und Maleonitril) um eine konzertierte [(_n2,+_n2)+_n2]-Cycloaddition handeln dürfte. Bicyclo[2.1.0]pent-2-en **6** reagiert mit **10** vorwiegend im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion zum Addukt vom Typ **7**^[7] und mit **9a,b** im Sinne einer [_n2+_n2]-Cycloaddition zu Addukten vom Typ **8**^[8]. Hier berichten wir über den überraschenden stereochemischen Verlauf der Bicyclo[2.1.0]penten-Cycloaddition, der zeigt, daß in diesem Fall auch die Homo-Diels-Alder-Reaktion zweistufig abläuft.



4a, 5a: R¹ = CH₃, R² = H; **4b, 5b:** R¹ = H, R² = CH₃

Mechanismus der Cycloaddition von Bicyclo[2.1.0]pent-2-en: Eine nichtkonzertierte Homo-Diels-Alder-Reaktion **

Von Frank-Gerrit Klärner* und Manfred Naumann

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Roth und Martin^[1] haben den *endo*-stereospezifischen Verlauf der [_n2+_n2]-Cycloaddition von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion **9a** an das Bicyclo[2.1.0]pentanderivat **1** als Ausdruck eines zweistufigen Prozesses interpretiert. Im ersten Schritt postulieren die Autoren einen auch nach MO-Betrachtungen^[12] elektronisch begünstigten Rückseitenangriff von **9a** auf die gespannte, zentrale Cyclopropanbindung von **1** unter Bildung der reaktiven Diradikal-

Die Frage, von welcher Seite das Dienophil das Bicyclo[2.1.0]pentensystem angreift, haben wir mit den bekannten Bicyclopentenestern **6a**, **b**^[9] als Modellverbindungen erklärt. Die getrennten Diastereomere **6a** und **6b** reagieren jeweils mit **10** bereits bei 3 °C über Nacht in Toluol quantitativ und stereospezifisch zu den formalen Homo-Diels-Alder-Addukten **7a** bzw. **7b**. Die Struktur sowie die stereochemische Anordnung der Substituenten an C-4 in den Diastereomeren **7a**, **b** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden. Bei der angegebenen Zuordnung^[10] absorbiert das zur Methylgruppe an C-4-*cis*-ständige Wasserstoffatom 5-H von **7b** ($\delta = 3.81$) bei höherem Feld als das entsprechende *trans*-ständige Wasserstoffatom 5-H von **7a** ($\delta = 4.30$) in Übereinstimmung mit den zur Methylgruppe an C-5 *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffatomen 1,4-H₂ von **6b** ($\delta = 2.03$) und **6a** ($\delta = 2.38$)^[9]. Unabhängig davon läßt sich diese Zuordnung durch NOE-¹H-NMR-Differenzspektren überprüfen. Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des 4-Methylsignals ist im Spektrum von **7b** die durch den Kern-Overhauser-Effekt hervorgerufene Intensitätssteigerung des Signals von 5-H (relativ zu 3-H) infolge des geringeren räumlichen Abstands von 5-H zu 3-H zu beobachten.

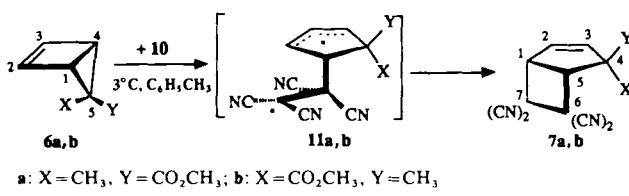
[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. M. Naumann

Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1

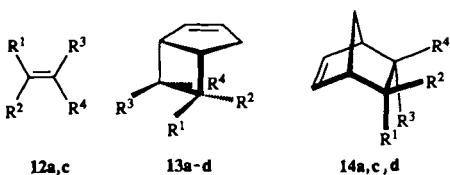
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

lichen $\{\text{CH}_3 \cdots \text{H}\}$ -Abstandes (2.90 Å) rund doppelt so groß wie die des entsprechenden Signals im Spektrum von **7a**, bei dem 5-H und die 4- CH_3 -Gruppe *trans* zueinander stehen und ihr räumlicher Abstand 3.84 Å beträgt^[11].

Die Cycloaddition von **10** an die Bicyclo[2.1.0]pentene **6a, b** erfolgt stereospezifisch *endo* bezüglich des Cyclopropanrings. Damit ist der stereochemische Verlauf dieser Reaktion gerade entgegengesetzt zu dem der Homo-Diels-Alder-Reaktion des Homofurans **4a, b** und stimmt überein mit dem der $[2+2]$ -Cycloaddition des Bicyclo[2.1.0]pentansystems (z. B. **1**). Es liegt daher nahe anzunehmen, daß die formale Homo-Diels-Alder-Reaktion des Bicyclo[2.1.0]pentens ebenso wie die Cycloaddition des Bicyclo[2.1.0]pentans zweistufig über eine Diradikalzwischenstufe **11a, b**^[12] abläuft.



Zur Überprüfung dieser Annahme haben wir unter Verwendung der Dicyanfumar- und -maleinsäureester **12a, c**^[13] den stereochemischen Verlauf bezüglich der olefinischen Komponente untersucht. Die Umsetzung einer 93:7-Mischung aus Bicyclopenten **6** und 1,3-Cyclopentadien mit **12a** (3 h, 0 °C, THF) ergibt drei Produkte im $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Verhältnis von 55:30:15. Das zu 15% entstandene Nebenprodukt ist identisch mit dem Diels-Alder-Addukt **14a** aus 1,3-Cyclopentadien und **12a**. Bei den beiden Hauptprodukten, von denen das zu 55% gebildete Isomer durch fraktionierende Kristallisation auf 80% angereichert werden konnte, dürfte es sich nach einem Vergleich ihrer spektralen Daten^[10] mit denen des Tetracyanethylenadduktes **7**^[7] um die Bicyclo[3.2.0]heptenderivate **13a, b** handeln. Eine eindeutige stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-6 und C-7 ist hier nicht möglich. Die Reaktion von **6** (Reinheit > 99%) mit **12c** führt bei 0 °C (48 proz. Umsatz an **12c** nach 15 min) zu einem Gemisch von sieben Produkten im Verhältnis 31:22:19:11:10:5:3. Davon sind die zu 31 und 19% entstandenen Produkte identisch mit **13a** und **13b**, den Produkten der Reaktion von **6** mit **12a**. Drei Nebenprodukte (5, 10 und 3%) stimmen in ihren spektralen Daten überein mit **14a, c** und **d**, den Diels-Alder-Ad-



a: R¹ = R⁴ = CN, R² = R³ = CO_2CH_3 ; **b:** R¹ = R⁴ = CO_2CH_3 , R² = R³ = CN; **c:** R¹ = R³ = CO_2CH_3 , R² = R⁴ = CN; **d:** R¹ = R³ = CN, R² = R⁴ = CO_2CH_3 ,

dukten aus 1,3-Cyclopentadien und **12a** bzw. **12c**^[14]. Den übrigen Produkten (22 und 11%) ordnen wir die Strukturen der noch fehlenden *cis*-Diastereomere **13c, d** zu. Unter den Reaktionsbedingungen findet keine nennenswerte *cis* → *trans*-Isomerisierung **12c** → **12a** (< 5%) statt^[15]. Damit ist nachgewiesen, daß die Cycloaddition von Bicyclo[2.1.0]penten **6**, wie für einen zweistufigen Prozeß erwartet, stereospezifisch verläuft.

Zum Schluß bleibt die Frage zu klären, welche Faktoren den unterschiedlichen Verlauf der Homo-Diels-Alder-Reaktion von Homofuran **4** und Bicyclopenten **6** bestimmen. Die beiden Systeme haben sehr unterschiedliche Spannungsenergien. Während im Homofuran **4** die Spannungsenergie wesentlich durch den Cyclopropanring bestimmt wird, setzt sie sich im Bicyclopenten **6** aus der Drei- und Vierringspannung sowie der negativen Resonanzenergie zusammen, die dem antiaromatischen Charakter von **6** als Homocyclobutadien zugeschrieben wird^[16]. Im Übergangszustand des zweistufigen Prozesses dürfte die zentrale Cyclopropanbindung weiter geöffnet sein als in dem der konzertierten Homo-Diels-Alder-Reaktion. Von dieser Bindungsöffnung profitiert die Reaktion von **6** im besonderen Ausmaß, da hier in einem Schritt die Gesamtspannung des Bicyclopentens abgebaut wird.

Eingegangen am 4. April 1990 [Z 3894]

CAS-Registry-Nummern:

6, 5164-35-2; **6a**, 71215-51-5; **6b**, 71276-51-2; **7a**, 128575-90-6; **7b**, 128657-24-9; **12a**, 35234-87-8; **12c**, 101342-44-3; **13a**, 128575-91-7; **13b**, 128657-25-0; **13c**, 128657-26-1; **13d**, 128657-27-2; **14a**, 128575-92-8; **14c**, 128657-28-3; **14d**, 128657-29-4; 1,3-Cyclopentadien, 542-92-7.

- [1] W. R. Roth, M. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4695.
- [2] F. S. Collins, J. K. George, C. Trindle, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3732.
- [3] Übersicht: P. G. Gassman, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 128.
- [4] W. R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimmel, H. G. Köser, R. Busch, B. Musculus, R. Breuckmann, B. P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2717.
- [5] M. H. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1131.
- [6] F.-G. Klärner, D. Schröer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 179.
- [7] J. E. Baldwin, R. K. Pischmidt, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1971, 935.
- [8] W. Adam, A. Beinhauer, O. De Lucchi, R. J. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5727.
- [9] F.-G. Klärner, F. Adamsky, *Chem. Ber.* 116 (1983) 299.
- [10] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **7a**: δ = 1.77 (s, 3H; 4- CH_3), 3.75 (s, 3H; OCH_3), 4.15 (dt, 1H; 1-H, $J(1,5)$ = 6.0, $J(1,2)$ = $J(1,3)$ = 2.0 Hz), 4.30 (d, 1H; 5-H), 6.12 (dd, 1H; 2-H, $J(2,3)$ = 5.5 Hz), 6.29 (ddd, 1H; 3-H, $J(3,5)$ < 1 Hz); von **7b**: δ = 1.40 (s, 3H; 4- CH_3), 3.81 (dt, 1H; 5-H, $J(1,5)$ = 6.5, $J(2,5)$ = $J(3,5)$ = 0.5 Hz), 3.85 (s, 3H; OCH_3), 4.15 (dt, 1H; 1-H, $J(1,2)$ = $J(1,3)$ = 2.0 Hz), 5.98 (ddd, 1H; 2-H, $J(2,3)$ = 6.0 Hz), 6.58 (ddd, 1H; 3-H); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) von **13a**: δ = 2.78 (m, 2H; 4,4- H_2), 3.90, 3.94 (2s, 6H; 6,7-(CO_2CH_3)₂), 3.96 (m, 2H; 1,5- H_2), 5.89, 6.14 (2m, 2H; 2,3- H_2); von **13b**: δ = 2.78 (m, 2H; 4,4- H_2), 3.78 (td, 1H; 5-H, $J(1,5)$ = $J(4,5)$ = 7.6, $J(4,5')$ = 2.6 Hz), 3.89, 3.97 (2s, 6H; 6,7-(CO_2CH_3)₂), 4.21 (m, 1H; 1-H), 5.79, 6.11 (2m, 2H; 2,3- H_2); im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches der Reaktion von **6** mit **12c** lassen sich die neuen Signale bei δ = 6.25, 5.91 bzw. 6.05, 6.03 den olefinischen Wasserstoffen 2,3-H von **13c, d** zuordnen; von **14a**: δ = 1.92, 2.20 (2m, 2H; 7,7- H_2 , $J(7,7')$ = 10.0 Hz), 3.70 (m, 2H; 1,4- H_2), 3.88, 3.96 (2s, 6H; 2,3-(CO_2CH_3)₂), 6.45, 6.61 (2dd, 2H; 5,6- H_2); von **14c**: δ = 1.91, 2.01 (2m, 2H; 7,7- H_2), 3.75 (m, 2H; 1,4- H_2), 3.77 (s, 6H; 2,3-(CO_2CH_3)₂), 6.33 (m, 2H; 5,6- H_2); von **14d**: δ = 1.81, 2.40 (2m, 2H; 7,7- H_2), 3.72 (m, 2H; 1,4- H_2), 3.85 (s, 6H; 2,3-(CO_2CH_3)₂), 6.67 (m, 2H; 5,6- H_2).
- [11] Die mittleren $\{\text{CH}_3 \cdots \text{H}\}$ -Abstände wurden MMX-Kraftfeldrechnungen entnommen: J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, Serena Software 1988.
- [12] Aufgrund der hohen Polarität der Olefine **10** und **12a, c** könnten die reaktiven Zwischenstufen vom Typ **11** auch dipolare Strukturen haben.
- [13] C. J. Ireland, K. Jones, J. S. Pizey, S. Johnson, *Synth. Commun.* 6 (1976) 185; T. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4920.
- [14] Da die Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cyclopentadien mit **12c** (0 °C, 3 h, THF) nur die *cis*-Addukte **14c** und **14d** im Verhältnis 87:13 ergibt, muß bei der Reaktion von **6** mit **12c** das *trans*-Addukt **14a** direkt aus **6** entstanden sein. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß auch die $[2+2]$ -Cycloaddition stereospezifisch und somit erwartungsgemäß zweistufig verläuft.
- [15] Nach 2 h betrug das Verhältnis von nicht umgesetztem **12c** zu **12a** 90:10 und nach 3 h 77:23. In einem Kontrollversuch wurde das Ausmaß der *cis* → *trans*-Isomerisierung **12c** → **12a** ohne Zusatz von **6** zu 28% nach 3 h bei 0 °C ermittelt. Damit läßt sich ausschließen, daß **6** die *cis* → *trans*-Isomerisierung **12c** → **12a** katalysiert. Aus der Zeitabhängigkeit (sieben Meßwerte zwischen 15 und 180 min) wurde das Produktverhältnis der Reaktion von **6** mit **12c** auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert: **[13a]:[13b]:[13c]:[13d]:[14a]:[14c]:[14d]** → 0 = 29:18:24:12:3:11:4.
- [16] W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1818.