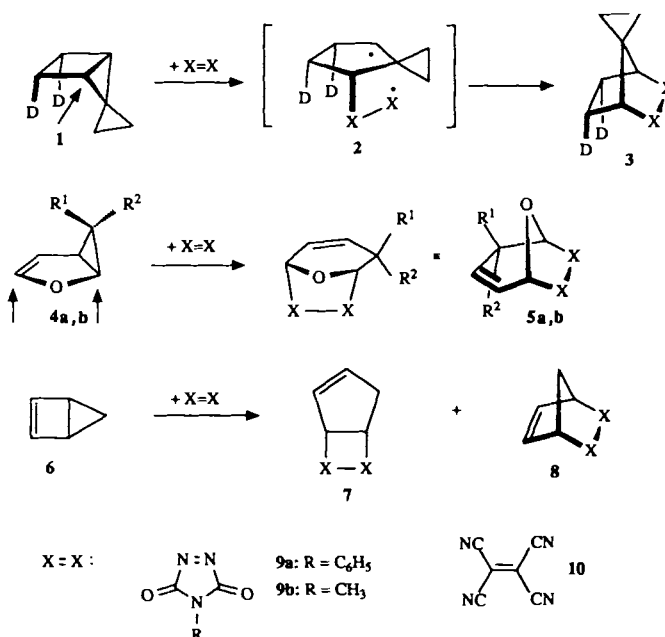


gelöst in 25 mL von Na/K-Legierung abdestilliertem Diethylether, unter Ar bei Raumtemperatur in 0,5 h zu einer dunkelroten Lösung reagiert. Nach mehrtägigem Stehen haben sich schwarze, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle abgeschieden, die in einem Strom aus nachgereinigtem N₂ gehandhabt 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: C₂H₂Na · O(C₂H₅)₂, *a* = 898.1(6), *b* = 1666.8(10), *c* = 1660.6(9), β = 92.41(3)°, *V* = 2483.7 × 10⁶ pm³ (200 K), Raumgruppe *P*2₁/*n*, *Z* = 4, μ (MoK α) = 0.7 cm⁻¹, STOE-STADI-IV-Vierkreisdiffraktometer, 2 θ -Bereich: 3–56°, ω -Scan, 5955 gemessene Reflexe, davon 3364 unabhängige mit *I* > 2 σ (*I*), Strukturaufklärung durch Patterson-Methoden, SHELXS-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⁺-Kontaktpaaren [1a]. Intramolekulare Bis(μ^3 -benzyliden)-phosphonium-Komplexe von Na⁺ und K⁺ beschreiben H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, 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 · tmeda durch H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3422, sowie 1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether durch G. Boche, H. Eitzrodt, 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 Programmpaket 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 Bindungslängen 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 [($\sigma_2 + \pi_2$) + π_2]-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 [2 + 2]-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 [($\sigma_2 + \pi_2$)-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^[2] elektronisch begünstigten Rückseitenangriff von 9a auf die gespannte, zentrale Cyclopropanbindung von 1 unter Bildung der reaktiven Diradikal-

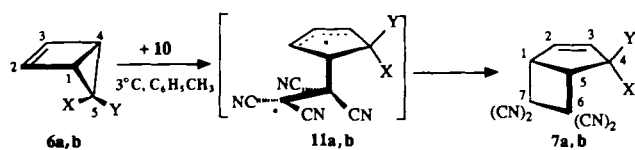
Die Frage, von welcher Seite das Dienophil das Bicyclo[2.1.0]pentensystem angreift, haben wir mit den bekannten Bicyclopentenestern 6a, b^[9] als Modellverbindungen geklärt. Die getrennten Diastereomere 6a und 6b reagieren jeweils mit 10 bereits bei 3 °C über Nacht in Toluol quantitativ und stereospezifisch 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 (δ = 3.81) bei höherem Feld als das entsprechende *trans*-ständige Wasserstoffatom 5-H von 7a (δ = 4.30) in Übereinstimmung mit den zur Methylgruppe an C-5 *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffatomen 1,4-H₂ von 6b (δ = 2.03) und 6a (δ = 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 räum-

[*] 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.

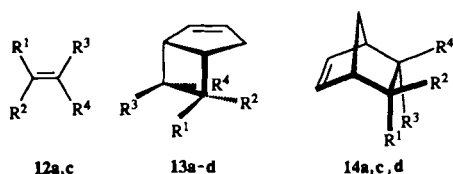
lichen $\{\text{CH}_3 \cdots \text{H}\}$ -Abstandes (2.90 Å) rund doppelt so groß wie die des entsprechenden Signals im Spektrum von **7a**, bei dem 5-H und die 4-CH₃-Gruppe *trans* zueinander stehen und ihr räumlicher Abstand 3.84 Å beträgt^[11].

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.



a: X = CH₃, Y = CO₂CH₃; b: X = CO₂CH₃, Y = CH₃

Zur Überprüfung dieser Annahme haben wir unter Verwendung der Dicyanfurmar- 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 ¹H-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-



a: R¹ = R⁴ = CN, R² = R³ = CO₂CH₃; b: R¹ = R⁴ = CO₂CH₃, R² = R³ = CN;
c: R¹ = R³ = CO₂CH₃, R² = R⁴ = CN; d: R¹ = R³ = CN, R² = R⁴ = CO₂CH₃

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, stereounspezifisch 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 konzentrierten 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. Grimme, H. G. Köser, R. Busch, B. Muskulus, 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. Pinschmidt, 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] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **7a**: δ = 1.77 (s, 3H; 4-CH₃), 3.75 (s, 3H; OCH₃), 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-CH₃), 3.81 (dt, 1H; 5-H, J(1,5) = 6.5, J(2,5) = J(3,5) = 0.5 Hz), 3.85 (s, 3H; OCH₃), 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). ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton) von **13a**: δ = 2.78 (m, 2H; 4,4-H₂), 3.90, 3.94 (2s, 6H; 6,7-(CO₂CH₃)₂), 3.96 (m, 2H; 1,5-H₂), 5.89, 6.14 (2m, 2H; 2,3-H₂); von **13b**: δ = 2.78 (m, 2H; 4,4-H₂), 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-(CO₂CH₃)₂), 4.21 (m, 1H; 1-H), 5.79, 6.11 (2m, 2H; 2,3-H₂); im ¹H-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-H₂, J(7,7') = 10.0 Hz), 3.70 (m, 2H; 1,4-H₂), 3.88, 3.96 (2s, 6H; 2,3-(CO₂CH₃)₂), 6.45, 6.61 (2dd, 2H; 5,6-H₂); von **14c**: δ = 1.91, 2.01 (2m, 2H; 7,7-H₂), 3.75 (m, 2H; 1,4-H₂), 3.77 (s, 6H; 2,3-(CO₂CH₃)₂), 6.33 (m, 2H; 5,6-H₂); von **14d**: δ = 1.81, 2.40 (2m, 2H; 7,7-H₂), 3.72 (m, 2H; 1,4-H₂), 3.85 (s, 6H; 2,3-(CO₂CH₃)₂), 6.67 (m, 2H; 5,6-H₂).
- [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 stereounspezifisch 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 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**]_{*t*=0} = 29:18:24:12:3:11:4.
- [16] W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1818.