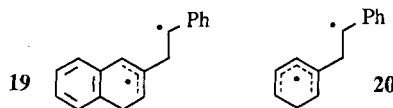


mit der Benzol-Einheit in **2** bzw. der Ethylen-Einheit in **3** konjugiert sind. Aufgrund der Ergebnisse bei 1,2-Cyclohexadien<sup>[10]</sup> dürfte es sich dagegen um zweistufige Prozesse mit Diradikal-Intermediaten wie **19** und **20** im Falle von Styrol als Abfangreagens handeln. Offenbar liefern die Ringschlüsse von **19** und **20** unter kinetischer Kontrolle hoch selektiv **4** bzw. **11**, die thermodynamisch weniger stabil sind als ihre konjuguierten Isomere **5** bzw. **12**.



Letzteres belegen die Thermolysen von **4** und **11**, die hauptsächlich zu **5** (81%)<sup>[7]</sup> bzw. einem 1:3-Gemisch (64%) aus **11** und **12**<sup>[7]</sup> führen. Dabei sollten wieder die Diradikale **19** und **20** durchlaufen werden, weil die Ringschlüsse **19** → **4** und **20** → **11** oberhalb 100 °C reversibel sein dürften. Die bevorzugte Weiterreaktion von **19** und **20** zu den nicht-konjuguierten Produkten **4** bzw. **11** führen wir auf das absolute Spindichtemaximum in der Benzylposition des Allylradikal-Teils von **19** bzw. im Zentrum des Pentadienylradikal-Teils von **20** zurück. Im Falle von **20** ist dies das Ergebnis einer theoretischen Studie, die auch die Natur des Isobenzols **3** beschreibt (siehe nachfolgende Zuschrift<sup>[11]</sup>).

#### Arbeitsvorschriften

**11:** Zu einer gerührten Lösung von 2.25 g (34.0 mmol) 1,3-Cyclopentadien und 11.3 g (34.1 mmol) Tetrabrommethan in 50 mL Ether tropfte man bei -60 °C unter N<sub>2</sub> innerhalb von 1 h 34.0 mmol MeLi (34 mL, 1.0 M in Ether) und erwärme dann das Gemisch unter weiterem Rühren auf -30 °C. Man gab dann 20 g (192 mmol) Styrol zu und tropfte innerhalb von 30 min unter Rühren bei -30 °C weitere 34.0 mmol MeLi zu. Unter Rühren ließ man das Gemisch während 4 h auf 0 °C kommen, setzte 30 mL Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase dreimal mit je 30 mL Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engte sie bei 20 °C/20 Torr ein und destillierte bei 20 °C/0.1 Torr überschüssiges Styrol ab. Aus dem Rückstand destillierten bei 100 °C (Kugelrohr)/0.1 Torr 3.04 g (49%) farbloses **11**, das vermutlich ca. 5% seines Diastereomers enthielt.

**17 und 18:** Wie zuvor beschrieben setzte man 8.0 g (121 mmol) 1,3-Cyclopentadien und 4.14 g (12.5 mmol) Tetrabrommethan in 10 mL Ether mit 13.1 mmol MeLi bei -60 °C und 14.6 mmol MeLi bei -30 °C um. Die abschließende Destillation lieferte bei 60 °C (Kugelrohr)/0.1 Torr 1.56 g einer gelblichen Flüssigkeit, aus der durch Flash-Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan) zuerst Dicyclopentadien, dann 145 mg (8%) **18** und schließlich 307 mg eines 5.7:1.0-Gemisches aus **17** (14%) und Benzonorbornadien (2%) hervorgingen. Reines **17** wurde durch präparative Gaschromatographie (Säulenlänge: 1.5 m, 20% Ethylenglycoldipat auf Volaspher®, 100 °C) gewonnen. Ein Gemisch aus **17** und **18** wurde mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) zu Benzonorbornadien (38%) dehydriert.

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5024]

CAS-Registry-Nummern:

- 2**, 139407-87-7; **3**, 124869-33-6; *cis*-**4**, 139407-88-8; *cis*-**5**, 139407-89-9; **6**, 139407-90-2; *cis*-**7**, 139407-91-3; **8**, 139407-92-4; **9**, 139407-93-5; **10**, 139407-94-6; *cis*-**11**, 139244-61-4; *trans*-**11**, 139408-00-7; **12**, 139407-95-7; **13**, 139407-96-8; **14**, 88472-16-6; **15**, 139407-97-9; **16**, 139407-98-0; **17**, 139407-99-1; **18**, 139492-53-8; PhCH=CH<sub>2</sub>, 100-42-5; H<sub>2</sub>C=CHCH=CH<sub>2</sub>, 106-99-0; PhCMe=CH<sub>2</sub>, 98-83-9; (*E*)-PhCH=CHMe, 873-66-5; CHBr<sub>3</sub>, 75-25-2; CHBr<sub>2</sub>F, 1868-53-7; CBr<sub>4</sub>, 558-13-4; Inden, 95-13-6; Cyclopentadien, 542-92-7; Furan, 110-00-9.

[1] B. Miller, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 578–579.

[2] W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8578–8579.

[3] M. Christl, M. Braun in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Blechert), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 121–131.

[4] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.

[5] W. E. Parham, H. E. Reiff, P. Schwarzenbuber, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1437–1440.

[6] M. Christl, M. Braun, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1939–1946.

[7] Die vorgeschlagenen Strukturen der neuen Verbindungen sind mit den analytischen und spektroskopischen Daten in Einklang (vgl. Tabelle 1). Die Isolierung erfolgte durch Destillation im Kugelrohr bei 0.1 Torr (**5**, **8**,

**9**, **10**, **11**, **12**, **16**–**18**). Flash-Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Pentan (**4**, **7**, **8**, **9**, **15**–**18**) oder Kristallisation (**6**, aus Methanol).

- [8] N. V. Volchkov, A. V. Zabolotskikh, M. B. Lipkind und O. M. Nefedov (*Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, 1935; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 138661d) beschreiben als Resultat der CBrF-Addition an Inden unter sehr ähnlichen Bedingungen wie hier kein **6**, sondern 2-Fluornaphthalin, das aus dem Diastereomer von **6** durch Umlagerung und anschließende Eliminierung von HBr hervorgeht.

- [9] Zu diesem Verfahren zur Erzeugung von Dibromcarben siehe auch W. T. Miller, Jr., C. S. Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5008–5009; L. Skattebol, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167–172.

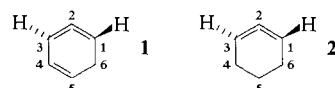
- [10] S. Harnos, S. Tivakornpannari, E. E. Waali, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3701–3704; M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 915–920.

- [11] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 5.

#### 1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und seine [2 + 2]-Cycloaddition mit Styrol – eine theoretische Studie \*\*

Von Rudolf Janoschek\*

Von den 217 Konstitutionsisomeren mit der Bruttoformel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ist nur ein Bruchteil bekannt. Christl et al. gelang nun, wie in der vorstehenden Zuschrift beschrieben<sup>[11]</sup>, die Erzeugung eines weiteren Isomers, des Isobenzols **1**, das durch Abfangreaktionen nachgewiesen wurde. Diese interessante Verbindung wirft eine Reihe von Fragen auf. Wo in der C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Reihe ist Isobenzol aufgrund seiner Bildungswärme einzuordnen? Wie sieht die Gleichgewichtsgeometrie aus? Handelt es sich um eine chirale Verbindung, und wenn ja, wie hoch ist die Barriere für die Racemisierung? Welche Hinweise gibt es für einen möglichen diradikalischen Charakter von **1**? Ferner stellen sich Fragen zur Chemoselektivität bei der [2 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Styrol. Der Informationsgehalt der entsprechenden Antworten lässt sich noch steigern, wenn dieses Isobenzol mit verwandten Verbindungen verglichen wird, die bereits besser bekannt sind. Hier wäre in erster Linie 1,2-Cyclohexadien **2** zu nennen, das experimentell<sup>[12]</sup> und theoretisch<sup>[13]</sup> untersucht wurde.



Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die semiempirische AM1-Methode<sup>[4]</sup> eingesetzt. Dieses Verfahren gilt bei der Anwendung auf Kohlenwasserstoffe als besonders zuverlässig; darüber hinaus ist bei einem so komplexen Fragenkatalog seine Schnelligkeit von Vorteil. Die Rechnungen wurden mit dem Programm MOPAC<sup>[5]</sup> auf einem STARDENT-Computer<sup>[6]</sup> durchgeführt. Wie schon bei **2** ist auch bei **1** infolge des gewinkelten und verdreillten Allenfragments mit diradikalischen Charakter zu rechnen, der zur korrekten Beschreibung eine Mehrkonfigurationen-Wellenfunktion erfordert<sup>[7]</sup>. Die Rechnungen wurden deshalb im CI-Formalismus (CI = Configuration Interaction) durchgeführt, wobei alle Konfigurationen, die sich aus der Verteilung von zwei Elektronen auf zwei Orbitale bilden lassen, berücksichtigt wurden. Zum Aufbau der Konfigurationen dienten die RHF-open-shell-Orbitale (RHF = Restricted Hartree Fock). Sämtliche im folgenden erwähnten stationären Punkte der Energienhyper-

[\*] Prof. Dr. R. Janoschek

Institut für Theoretische Chemie der Universität  
Mozartgasse 14, A-8010 Graz

[\*\*] Herrn Prof. Dr. M. Christl, Würzburg, danke ich für seine Initiative, die Auslöser für diese Arbeit war.

flächen wurden durch die jeweiligen vollständigen Sätze der harmonischen Schwingungsfrequenzen entweder als Minima oder als Sattelpunkte (Übergangsstrukturen) charakterisiert.

Die berechnete Bildungswärme von **1** liegt mit 93.7 kcal mol<sup>-1</sup> deutlich über der des Benzols (22.0 kcal mol<sup>-1</sup>). Diese Differenz kann man sich, ausgehend von Benzol, aus drei Beiträgen zusammengesetzt vorstellen: Verlust der zusätzlichen Stabilisierung von Benzol, Ringspannung (gewinkeltes Allen) und Umhybridisierung am Zentrum C6 ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ). Die Bildungswärme von **1** korreliert gut mit denen bekannter  $C_6H_6$ -Isomere wie Fulven (62.6 kcal mol<sup>-1</sup>) und Dewar-Benzol (116.7 kcal mol<sup>-1</sup>).

Bei der Frage nach der Struktur von **1** steht die Alternative „planares oder chirales Allenfragment“ im Vordergrund. In Tabelle 1 sind einige signifikante berechnete Strukturdaten aufgeführt. Dem lokalen Energieminimum entspricht eine

Tabelle 1. Strukturdaten von **1** und **2** (Bindungsängen in Å, Winkel in Grad) für die Energieminima ( $C_1$  bzw.  $C_s$ ) und die Übergangsstrukturen ( $C_2$ ) der Racemisierung.

	<b>1</b>		<b>2</b>	
	$C_1$	$C_s$	$C_2$	$C_s$
C1-C2	1.334	1.335	1.329	1.347
C2-C3	1.348	1.377	1.329	1.347
C3-C4	1.456	1.424	1.497	1.488
C4-C5	1.354	1.364	1.538	1.526
C5-C6	1.502	1.486	1.538	1.526
C1-C6	1.493	1.488	1.497	1.488
C1-C2-C3	132.4	131.9	133.7	133.3
H-C1-C2-C3	-159.0	180.0	-154.3	-178.5
H-C3-C2-C1	-163.1	180.0	-154.3	178.5
C5-C4-C3-C2	-23.8	0.0	-29.8	-21.9
C4-C3-C2-C1	12.1	0.0	21.2	0.2

chirale Struktur mit  $C_1$ -Symmetrie. Kennzeichen dafür sind die Diederwinkel H-C1-C2-C3 und H-C3-C2-C1 von im Mittel etwa  $-161^\circ$  ( $-180^\circ$  entspräche einer planaren Anordnung). Der C1-C2-C3-Winkel von  $132.4^\circ$  deutet auf beträchtliche Ringspannung hin. Für die berechnete chirale Struktur von **1** kann nur dann optische Aktivität erwartet werden, wenn die Energiebarriere (Aktivierungsenthalpie) für die Racemisierung hinreichend hoch ist. Die entsprechende Übergangsstruktur hat  $C_s$ -Symmetrie und liegt nur 2 kcal mol<sup>-1</sup> über dem  $C_1$ -Minimum (Abb. 1). Die dadurch bewirkte hohe Racemisierungsgeschwindigkeit schließt die Beobachtung optischer Aktivität aus. Isobenzol kann als dynamisch chiral bezeichnet werden.

Die berechneten Größen der neuen Verbindung **1** lassen sich in ihrer Aussagekraft noch besser einschätzen, wenn zum Vergleich eine zu **1** verwandte, bekannte Verbindung, das 1,2-Cyclohexadien **2**, herangezogen wird. In Tabelle 1 sind ihre signifikanten Strukturdaten aufgeführt. Im Energieminimum ( $C_2$ -Symmetrie) weist der bezüglich **1** vergrößerte Diederwinkel H-C1-C2-C3 von  $-154^\circ$  auf eine höhere Aktivierungsenthalpie für die Racemisierung über die  $C_s$ -Übergangsstruktur hin, was mit 8.7 kcal mol<sup>-1</sup> tatsächlich der Fall ist (Abb. 1). Dieser Wert ist in gutem Einklang mit Ergebnissen früherer Rechnungen sowohl mit semiempirischen (MNDO-CI, 5.7 kcal mol<sup>-1</sup>) als auch mit ab-initio-Methoden (MCSCF/3-21G-Niveau, 12.1 kcal mol<sup>-1</sup>; der in Lit.<sup>[3]</sup> angegebene Wert von 13.1 kcal mol<sup>-1</sup> wurde hier nachträglich mit der Nullpunktsschwingungskorrektur versehen). Die Rechnungen werden auch durch das Experiment gestützt, wonach **2**, wenn Freisetzung und Abfangreaktion bei  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt werden, die optische Aktivität verliert<sup>[8]</sup>.

Der zu erwartende diradikalische Charakter gewinkelten und fast planarer Allenfragmente lässt sich mit der relativen

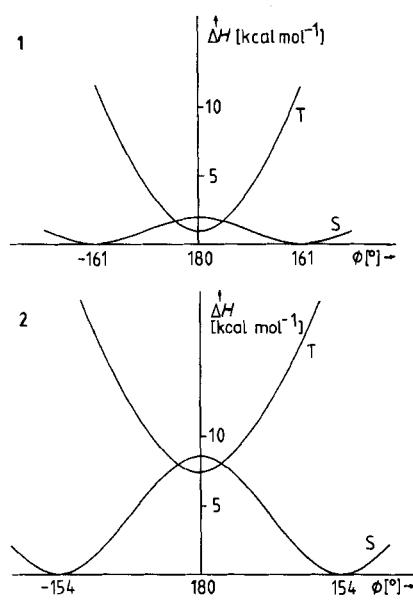
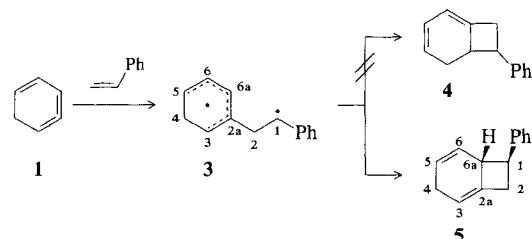


Abb. 1. Enthalpieprofile für die Racemisierungen von **1** und **2** über dem Diederwinkel  $\phi = \text{H-C1-C2-C3} = \text{H-C3-C2-C1}$ . Für **1** sind aufgrund der  $C_1$ -Symmetrie diese beiden Winkel geringfügig verschieden (siehe Tabelle 1); S: Singulett, T: Triplet.

Lage des Triplettzustandes sichtbar machen. Nach Abbildung 1 ist der diradikalische Charakter der Übergangsstrukturen von **1** und **2** unumstritten, denn der Triplettzustand liegt jeweils um 1 kcal mol<sup>-1</sup> unter dem Singulettzustand, wobei die Triplettminima und die Singulettübergangsstrukturen nahezu identische Geometrien haben. Aber auch die Höhe des Triplettzustandes vertikal über den Singulettminima ist gering, 11.6 kcal mol<sup>-1</sup> bei **1** und 23.8 kcal mol<sup>-1</sup> bei **2**.

IR-spektroskopisch wurde **2** anhand der intensiven asymmetrischen C=C-Streckschwingung des Allenfragments bei  $1886\text{ cm}^{-1}$  identifiziert<sup>[9]</sup>. Die hier beschriebenen Rechnungen liefern für **1**  $1822\text{ cm}^{-1}$  und für **2**  $1817\text{ cm}^{-1}$  mit hohen relativen Intensitäten.

Im Rahmen der Diskussion der Reaktivität von **1** hinsichtlich einer [2+2]-Cycloaddition mit Styrol stellen sich die folgenden Fragen: Gibt es eine diradikalische reaktive Zwischenstufe **3**, und warum entsteht nicht das Addukt **4** mit konjugierten Doppelbindungen (Schema 1), sondern die Verbindung **5**, obwohl **4** um 1.8 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als **5**?



Schema 1. [2+2]-Cycloaddition von Isobenzol **1** mit Styrol über die reaktive Zwischenstufe **3**. Atomnumerierung für **3** und **5** aus Vergleichsgründen dieselbe.

Für das Diradikal **3** konnte ein Minimum lokalisiert werden, das im Sechsring eine Pentadienylradikal-Einheit erkennen lässt, wie auch einige Strukturdaten in Tabelle 2 belegen.

Insbesondere sind es die unterschiedlichen Bindungsängen C2a-C6a und C2a-C3, aber auch die nahezu gleichen Bindungsängen C2a-C6a und C6-C6a bzw. C2a-C3 und C5-C6, die eine Pentadienylradikal-Einheit erkennen lassen und

eine delokalisierte Beschreibung des Einzelelektrons im Sechsring im Sinne von **3** rechtfertigen. Die Spindichte ist am Zentrum C6a maximal, analog zum freien Pentadienylradikal. Ferner ist der Diederwinkel C1-C2-C2a-C6a deutlich

Tabelle 2. Strukturdaten für das Diradikal **3** und das Addukt **5** (Bindungslängen in Å, Winkel in Grad).

	<b>3</b>	<b>5</b>
C2a-C6a	1.418	1.523
C2a-C3	1.367	1.328
C3-C4	1.478	1.495
C4-C5	1.478	1.495
C5-C6	1.363	1.342
C6-C6a	1.407	1.480
C2-C2a	1.492	1.500
C1-C2	1.471	1.569
C1- <i>ipso</i> -C-Phenyl	1.408	1.478
C1-C6a	3.119	1.561
C1-C3	3.491	3.413
C1-C2-C2a-C6a	67.2	10.0
C5-C6-C6a-C2a	-0.1	31.5

niedriger als 90°, wodurch der C1-C6a-Abstand kürzer ist als C1-C3. Der Ringschluß zu **5** ist also in der reaktiven Zwischenstufe **3** bereits vorgezeichnet. In Tabelle 2 sind auch einige Strukturdaten für das Addukt **5** angegeben. Beide

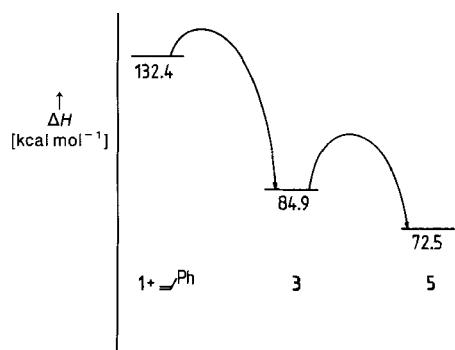


Abb. 2. Energiebilanz der [2 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Styrol.

Ringe in **5** sind leicht gewellt. In Abbildung 2 ist schließlich die Enthalpiebilanz der [2 + 2]-Cycloaddition aufgezeichnet.

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5025]

#### CAS-Registry-Nummern:

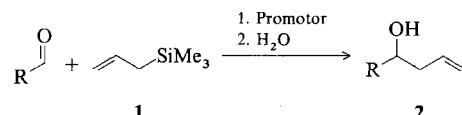
1, 124869-33-6; 2, 14847-23-5; 3, 139375-80-7; 5, 139244-61-4; H<sub>2</sub>C=CHPh, 100-42-5.

- [1] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 5.
- [2] Übersichtsartikel über experimentelle und theoretische Untersuchungen gespannter cyclischer Cumulen: R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [3] R. O. Angus, M. W. Schmidt, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 532–537.
- [4] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [5] J. J. P. Stewart, F. J. Seiler Res. Lab. US Air Force Academy, CO 80840, 1990.
- [6] STARDENT 3040, EDV-Zentrum der Universität Graz.
- [7] R. Janoscheck, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 59–66.
- [8] M. Balci, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7607.
- [9] C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau, R. Flamang, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 542.

## Silylierungsmittel-katalysierte Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde: Me<sub>3</sub>SiB(OTf)<sub>4</sub>, ein äußerst wirksames Silylierungsreagens\*\*

Von Anthony P. Davis\* und Marcel Jaspars

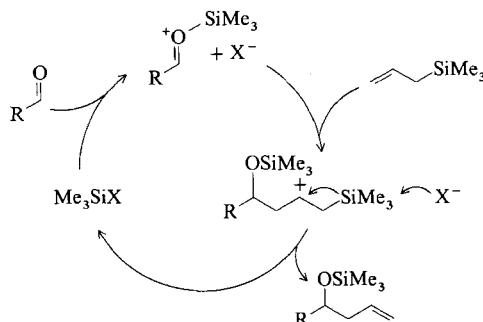
Die Addition von Allylsilanen wie **1** an Aldehyde (Schema 1) und Ketone<sup>[1]</sup> kann durch katalytische Mengen an Fluorid-Ionen, durch äquimolare Mengen an Lewis-Säuren oder durch katalytische Mengen der Supersäure H<sub>2</sub>OTf<sup>+</sup>B(OTf)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Tf = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) induziert werden<sup>[2]</sup>. Im allgemeinen wird angenommen, daß Silylierungsmittel wie Me<sub>3</sub>SiOTf<sup>[3, 4]</sup> und Me<sub>3</sub>SiI<sup>[5–7]</sup> diese Addition nicht för-



Schema 1.

dern. Während einer mechanistischen Studie der Supersäure-katalysierten Variante haben wir erneut geprüft, ob eine Katalyse durch Me<sub>3</sub>SiX möglich ist, und dabei zwei Entdeckungen gemacht. Die erste, vielleicht weniger wichtige, ist, daß Me<sub>3</sub>SiOTf und vor allem Me<sub>3</sub>SiI um einiges aktiver sind als allgemein angenommen. Die zweite, bedeutendere Entdeckung ist ein neues Reagens, welches zurecht als „Supersilylierungsmittel“ beschrieben werden könnte. Es ist ein hervorragender Katalysator für Allylierungen und verspricht, für eine Vielzahl anderer Anwendungen in der organischen Synthese geeignet zu sein.

Die Ergebnisse einiger Umsetzungen mit Me<sub>3</sub>SiOTf und Me<sub>3</sub>SiI sind in den ersten drei Zeilen von Tabelle 1 aufgeführt. Bei Raumtemperatur, recht hohen Konzentrationen und ausreichend langen Reaktionszeiten sind beide in der Lage, die Addition zu katalysieren. Der plausibelste Mechanismus scheint der in Schema 2 dargestellte zu sein; die pri-



Schema 2.

mären Additionsprodukte **3** werden während der Aufarbeitung zu Homoallylkoholen **2** desilyliert. Ein Vergleich der Umsetzungen 2 und 3 in Tabelle 1 zeigt, daß Me<sub>3</sub>SiI wesentlich aktiver als Me<sub>3</sub>SiOTf ist und ein reineres Produkt liefert. Keiner der Katalysatoren ist jedoch präparativ von besonderem Nutzen, da die Ausbeuten aufgrund beträchtlicher Mengen unpolarer Nebenprodukte höchstens mäßig sind.

[\*] Dr. A. P. Davis, M. Jaspars  
Department of Chemistry  
Trinity College, IRL-Dublin 2 (Irland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Science-Programm der Europäischen Gemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. M. G. Orchard für hilfreiche Diskussionen.