

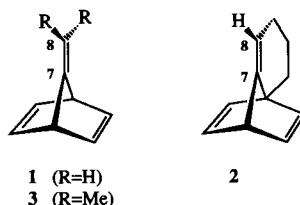
- [18] Siehe beispielsweise M. Depner, B. L. Schürmann, *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 1210.  
[19] Die Partialladungen zur Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkungen wurden aus MNDO-Rechnungen erhalten und mit dem empirischen Faktor 1.3 skaliert. Dieser Faktor wird üblicherweise verwendet, um Konsistenz mit dem AMBER-Kraftfeld zu erhalten [13].  
[20] Ein Abstand von 1.2 Å zwischen gelösten Molekülen und Solvensmolekülen wurde gewählt, um eine korrekte physikalische Dichte des Solvens zu gewährleisten. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [18].  
[21] Das System wurde aufgeheizt, um den Konformationsraum zu untersuchen. Die kinetische Energie, die dadurch in das Ensemble gepumpt wird, führt zur Überwindung von Energiebarrieren zwischen lokalen Minima. Bindungsspaltung kann wegen der speziellen mathematischen Beschreibung des Potentials nicht auftreten.  
[22] Die  $I_x$ ,  $I_y$ - und  $I_z$ -Werte der zweidimensionalen Knäuel, die von den Startstrukturen A und B erhalten wurden (Abb. 3b bzw. d), sind wegen der Unterschiede in den Gestalten (verschiedene End-zu-End-Abstände) notwendigerweise unterschiedlich.  
[23] G. Urban, M. Ballauff, Karlsruhe, persönliche Mitteilung.

## 1,7-Cyclopentenonorbornadiene – Synthese und Struktur im Kristall\*\*

Von Axel G. Griesbeck\*, Thomas Deufel, Karl Peters,  
Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

Homokonjugative Effekte<sup>[1]</sup> werden als Ursache für die drastischen Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  von C7 und C8 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 7-Alkylidennorbornadienen angesehen<sup>[2]</sup>. So zeigt die Stammverbindung 7-Methylennorbornadien **1** ein Resonanzsignal bei  $\delta = 177.1$  für C7 und bei  $\delta = 78.5$  ( $\Delta\delta = 98.6$ ) für C8<sup>[3]</sup>. Daneben werden PE-spektroskopische Befunde<sup>[4]</sup> und die besondere Reaktivität<sup>[5]</sup> analoger Verbindungen als Indizien für eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den endocyclischen Doppelbindungen und der exocyclischen Doppelbindung herangezogen.

Paquette und Racherla konnten das 1,7-Cyclohexeno-anellierte Derivat **2** darstellen, das mit  $\delta(\text{C}7) = 170.9$  ( $\Delta\delta = 81.8$ ) ebenfalls eine beachtliche Tieffeldverschiebung aufweist<sup>[6]</sup>. Wir haben nun niedrigere Homologe durch Cycloaddition an ein 1,3-disubstituiertes 1,2-Dihydropentalen synthetisiert.



Verbindung **4**, in einer Einstufenreaktion aus Benzyliden-aceton zugänglich<sup>[7]</sup>, verhält sich im Gegensatz zu den davon abgeleiteten 1,5-Dihydro- und Tetrahydropentalenen<sup>[8]</sup> gegenüber Dienophilen uneinheitlich. Wie 1,2-Dihydropentalen selbst<sup>[9]</sup> setzen sich Alken-Dienophile mit **4** zu Mischungen aus [2+2]- und [4+2]-Addukten um<sup>[10]</sup>. Mit Alkin-Dienophilen wurde eine deutlich höhere Periselectivität beobachtet. So ergab die Umsetzung mit Dimethylacetylen-

dicarboxylat nach 24 h bei 65 °C und Chromatographie das gewünschte [4+2]-Addukt **5** in 62% Ausbeute (Schema 1).



Schema 1. E = COOME.

Wie bei den bekannten 7-Alkylidennorbornadienen tritt auch bei **5** das NMR-Signal von C7 tieffeldverschoben bei  $\delta = 161.8$  auf; das Resonanzsignal von C8 liegt bei  $\delta = 103.3$  ( $\Delta\delta = 58.5$ ). Verglichen mit dem Cyclohexeno-anellierten Norbornadien **2**, dem höheren Homologen, ist dieser Verschiebungseffekt aber deutlich abgeschwächt. Dies liegt zum einen am höheren Substitutionsgrad an C8, zum anderen an den elektronischen Effekten der Estergruppen an C1 und C2. Die Struktur dieser Verbindung im Kristall<sup>[11]</sup> ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

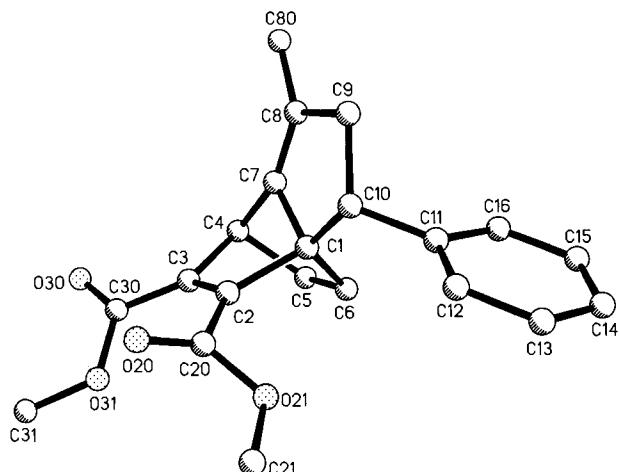


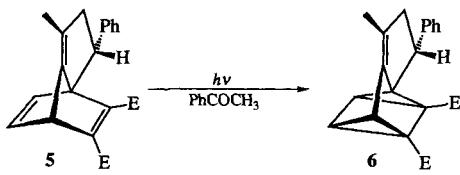
Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 155.9(4), C2-C3 134.2(4), C3-C4 155.9(4), C4-C5 155.5(4), C5-C6 132.9(5), C1-C6 155.0(5), C1-C7 151.6(4), C4-C7 151.8(5), C7-C8 131.5(4), C8-C9 151.7(4); C2-C1-C6 104.7(2), C3-C4-C6 104.8(2), C1-C7-C4 97.4(2), C1-C7-C8 114.1(3), C4-C7-C8 148.2(3).

Bei allen Cycloadditionen an **4** wurde jeweils nur ein Diastereomer gebildet. Anscheinend lenkt der Phenylsubstituent an C1 in allen Fällen den Angriff des Dienophils so, daß er hochselektiv von der entgegengesetzten Molekülseite her erfolgt, wie die Kristallstrukturanalyse von **5** zeigt.

Interessant sind nun insbesondere die Strukturparameter, die auf eine homokonjugative Stabilisierung hinweisen könnten. Jedoch zeigen weder die endocyclischen Doppelbindungen C2-C3 und C5-C6 mit 134 bzw. 133 pm noch die C7-C8-Doppelbindung mit 131.5 pm besondere Abweichungen von entsprechenden Werten in Norbornengerüsts. Die nach den NMR-spektroskopischen Daten hoch polarisierte Doppelbindung C7-C8 ist eher geringfügig gestaucht und nicht, wie bei hohem Polarisierungsanteil zu erwarten, gestreckt. Mit durchschnittlich 155.5 pm sind die Seitenbindungen des Norbornadiengerüsts relativ lang<sup>[12]</sup> und weisen auf eine hohe Spannung im Molekül hin. Dies wird auch durch die starke Winkelverzerrung an C7 sichtbar:  $\alpha \text{C}1-\text{C}7-\text{C}4 = 97.4$  und  $\alpha \text{C}4-\text{C}7-\text{C}8 = 148.2^\circ$ .

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. G. Griesbeck, Dipl.-Chem. T. Deufel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg  
Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Universitätsbund Würzburg gefördert.

Die Acetophenon-sensibilisierte Belichtung von **5** in Pentan lieferte quantitativ das Quadricyclan **6**. Die oben diskutierten <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Besonderheiten für die C7-C8-Doppelbindung sind in **6** erwartungsgemäß verschwunden, die Verschiebungen von C7 ( $\delta = 144.1$ ) und C8 ( $\delta = 127.3$ ) bewegen sich im Rahmen der Werte für normale endocyclische Doppelbindungen. Da Esterfunktionen an C2



und C3 von **7**-Alkylidennorbornadienen das Ausmaß der Homokonjugation (wiederum aus NMR-Werten interpretiert) herabsetzen<sup>[13]</sup>, haben wir das an den C-Atomen 2,3,5 und 6 unsubstituierte Derivat **9** dargestellt. Dazu wurde **4**

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten [a] der 1,7-Cyclopentenonorbornadiene **5** und **9** sowie des Quadricyclans **6** [b].

**5:** Farblose Plättchen, Fp = 93–94.5 °C. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.61$  (s, 3H), 2.67 (dd,  $J = 4.0, 15.8, 1$  H), 3.03 (dd,  $J = 9.5, 15.8, 1$  H), 3.71 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.83 (m, 1H), 4.61 (d,  $J = 2.8, 1$  H), 6.44 (d,  $J = 5.0, 1$  H), 6.80 (dd,  $J = 2.9, 5.0, 1$  H), 7.20–7.39 (m, 5H, Ph); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 12.7$  (q), 42.4 (d, C10), 49.3 (d, C4), 50.4 (t, C9), 52.5 (q), 81.9 (s, C1), 103.3 (s, C8), 126.7 (d), 128.5 (d), 141.9 (d, C5), 143.6 (d, C6), 143.8 (s), 150.0 (s, C2), 157.5 (s, C3), 161.8 (s, C7), 164.5 (s), 166.4 (s)

**6:** Farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.80$  (s, 3H), 2.15 (d,  $J = 2.5, 1$  H), 2.52 (d,  $J = 4.7, 1$  H), 2.89 (dd,  $J = 4.6, 2.5, 1$  H), 2.90 (d,  $J = 15.9, 1$  H), 3.34 (dd,  $J = 8.9, 2.4, 1$  H), 3.44 (ddd,  $J = 1.1, 8.9, 16.0, 1$  H), 3.63 (s, 6H), 7.20–7.40 (m, 5H, Ph); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 14.0$  (q), 28.7 (d), 29.3 (d), 32.7 (s), 35.6 (d), 36.9 (s), 37.3 (d), 50.2 (q), 50.7 (q), 54.1 (t), 125.1 (d), 126.4 (d), 127.3 (d), 141.1 (s), 144.1 (s), 168.5 (s), 169.0 (s)

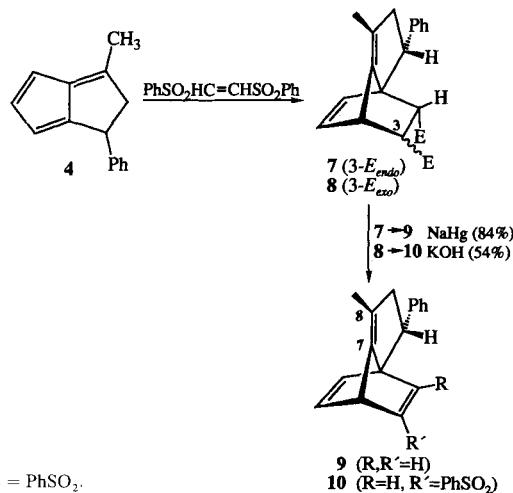
**9:** Farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.55$  (s, 3H), 2.67 (dd,  $J = 15.4, 5.3, 1$  H), 2.95 (dd,  $J = 15.4, 9.1, 1$  H), 3.75 (dd,  $J = 9.1, 5.3, 1$  H), 4.10 (t,  $J = 2.8, 1$  H), 6.37 (d,  $J = 5.3, 1$  H), 6.66 (d,  $J = 5.3, 2.8, 1$  H), 6.82 (dd,  $J = 5.1, 2.8, 1$  H), 6.94 (d,  $J = 5.1, 1$  H), 7.19–7.36 (m, 5H, Ph); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 12.2$  (q), 44.0 (d, C10), 47.2 (d, C4), 49.9 (t, C9), 78.3 (s, C1), 96.8 (s, C8), 125.8 (d), 128.0 (d), 128.2 (d), 141.6 (d, C3), 143.0 (d, C5), 143.9 (d, C2), 144.5 (s), 147.4 (d, C6) [c], 165.7 (s, C7)

[a] <sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>, 63 MHz. [b] Von allen neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. [c] Die Zuordnung (CH-COSY) für C3 und C5 sowie C2 und C6 ist vertauschbar.

sowohl mit (*Z*)- als auch mit (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen<sup>[14]</sup> umgesetzt. Die Cycloaddition mit dem (*E*)-Dienophil war bereits nach 6 h, die mit dem (*Z*)-Dienophil erst nach 48 h vollständig abgelaufen. Beide Cycloaddukte fielen diastereomerenrein an, d. h. die Addition von (*Z*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen führte ausschließlich zum *endo*-Produkt **7**, während bei der Umsetzung mit (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen **8** entsteht, wobei die dem anellierten Fünfring benachbarte Phenylsulfonylgruppe selektiv in die *endo*-Position gelenkt wird (Schema 2).

Ausgehend von **7** führte die reduktive Eliminierung mit Natriumamalgam in 84 % Ausbeute zum Norbornadien **9**. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die Signale für C7 ( $\delta = 165.7$ ) und C8 ( $\delta = 96.8$ ) nun noch deutlicher separiert ( $\Delta\delta = 68.9$ ), das Brückenkopfatom C1 ist erneut mit  $\delta = 78.3$  stark hochfeldverschoben. Vergleicht man diese Werte jedoch mit denen von **7**-Isopropylidennorbornadien **3** ( $\delta(\text{C}7) = 165.6$ ,  $\delta(\text{C}8) = 94.2$ ,  $\Delta\delta = 71.4$ <sup>[13]</sup>), so scheint sich die zusätzliche Anellierung nur marginal auf die Polarisierung dieser Bindung auszuwirken.

Das 3-Phenylsulfonyl-substituierte Norbornadien **10** konnte (neben ca. 40 % des 2-Isomers) durch KOH-vermittelte Eliminierung aus **8** synthetisiert werden. Die Resonanzsignale für C7 und C8 liegen hier annähernd gleich wie bei Verbindung **5**:  $\delta = 161.8$  für C7 und  $\delta = 102.9$  für C8 ( $\Delta\delta = 58.9$ ).



Schema 2. E = PhSO<sub>2</sub>.

1,7-Cyclopentenonorbornadiene können nach der hier beschriebenen Synthesemethode einfach aufgebaut werden. Diese Verbindungen weisen, analog wie die bereits beschriebenen homologen 1,7-Cyclohexeno-anellierten Derivate<sup>[15]</sup>, eine stark polarisierte C7-C8-Doppelbindung auf. Aus den nun vorliegenden Strukturparametern (Verbindung **5**) lassen sich allerdings keine Indizien für homokonjugative Effekte ableiten.

Eingegangen am 19. August 1992 [Z 5521]

- [1] Übersicht: a) M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan, *Modern Models of Bonding and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, 1988, S. 115–194; b) M. J. S. Dewar, *ibid.* S. 37–38.
- [2] H.-D. Martin, B. Mayer, R. W. Hoffmann, A. Riemann, P. Rademacher, *Chem. Ber.* 1985, 118, 2514–2543.
- [3] R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, *Chem. Ber.* 1975, 108, 119–127.
- [4] R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 369–375, zit. Lit.
- [5] a) L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter, M. Böhm, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6510–6512; b) T. Sasaki, K. Hayakawa, T. Manabe, S. Nishida, *ibid.* 1981, 103, 565–572.
- [6] L. A. Paquette, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 3250–3253.
- [7] A. G. Griesbeck, *Chem. Ber.* 1991, 124, 403–405.
- [8] a) W. Adam, T. Deufel, R. Finzel, A. G. Griesbeck, J. Hirt, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 3991–3994; b) A. G. Griesbeck, *Chem. Ber.* 1990, 123, 549–554.
- [9] a) A. Pauli, H. Kolshorn, H. Meier, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1611–1616; b) H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, *ibid.* 1989, 122, 101–104.
- [10] A. G. Griesbeck, T. Deufel, unveröffentlicht.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: farblose Nadeln, aus *tert*-Butylmethylether/Pentan kristallisiert. Triklin, Raumgruppe *P*1, 4181 gemessene Reflexe, 3244 Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  für die Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung verwendet. Gitterkonstanten:  $a = 967.8(4)$ ,  $b = 1215.1(5)$ ,  $c = 787.4(4)$  pm,  $\alpha = 96.06(4)$ ,  $\beta = 102.63(4)$ ,  $\gamma = 78.37(3)$ °,  $Z = 2$ ;  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.064$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56411, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Für ein Cycloaddukt zwischen Dimethylacetylenedicarboxylat und einem Sesquifulvalen wurden Bindungslängen von 153 pm bestimmt: W. Henslee, R. E. Davis, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1975, 31, 1511.
- [13] L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 709–726.
- [14] O. De Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 596–604.