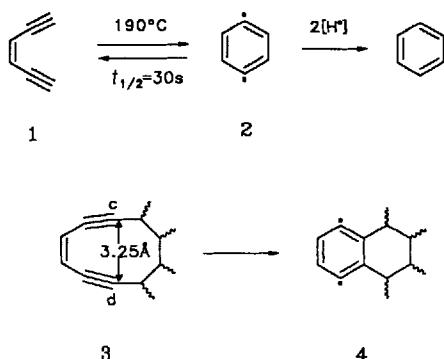


1,4-Didehydrobutadien: das Zwischenprodukt einer neuen Klasse thermisch induzierter intramolekularer Alkinkupplungen

Rolf Gleiter* und Joachim Ritter

Professor Heinz Dürr zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor über zwanzig Jahren berichteten Bergman et al. über die Cyclisierung konjugierter Endiine zu entsprechenden 1,4-Didehydrobenzolen^[1]. Das kurzlebige 1,4-Didehydrobenzol **2** wird beispielsweise aus (Z)-Hexadiin-3-en **1** bei 200 °C gebildet; die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt 28 kcal mol⁻¹ (Schema 1)^[2a]. Die weitreichende Bedeutung solcher Cyclisie-

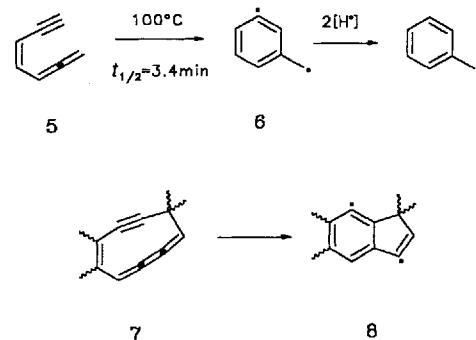


Schema 1. Cycloaromatisierung von Endiinen.

rungen wurde erst in jüngerer Zeit durch die Entdeckung der natürlichen Antitumor-Antibiotika Calicheamicin, Esperamicin, und Dynemicin erkannt, die eine cyclische Endiineinheit **3** enthalten. Der enorme Zuwachs an Veröffentlichungen zum Thema Endiine seit 1987 belegt eindrucksvoll die Bedeutung dieser Verbindungsklasse^[3]. Ein gemeinsames Merkmal des Wirkungsmechanismus dieser Antibiotika ist die Cycloaromatisierung der Endiineinheit **3** zu einer bicyclischen 1,4-Didehydrobenzoleinheit **4**.

Im Falle von Neocarzinostatin wird der elektrocyclische Ringschluß des anfänglich gebildeten cyclischen (Z)-Cumulenens **7** als Schlüsselschritt vorgeschlagen^[4]. Myers et al. stellten fest, daß das offenkettige Cumulen **5** unerwartet leicht zum α , β -Dehydrotoluol **6** cyclisiert, und eröffneten damit einen anderen Zugang zu 1,4-Diradikalen^[5a] (Schema 2).

Im Hinblick auf beide Reaktionen erscheinen uns die folgenden Aspekte erwähnenswert: 1) Die Aktivierungsenergie der Bergman-Cyclisierung wird hauptsächlich durch den transanularen Abstand der Alkinkohlenstoffatome **c** und **d**, **c-d**-Abstand, bestimmt. Sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen ergaben, daß bei einem Abstand ≤ 3.2 Å das Endiin bereits bei Raumtemperatur spontan cyclisiert^[6]. 2) Bei der Bergman- und der Myers-Cyclisierung werden die Enden eines konjugierten 6 π -Elektronensystems verknüpft^[7]. Infolgedessen werden im Übergangszustand die antibindenden Wechselwirkungen der „In-plane“- π -Orbitale teilweise durch binden-

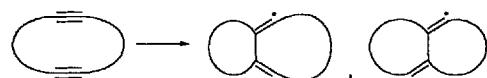


Schema 2. Cycloaromatisierung von Cumulenenen.

de Wechselwirkungen der „Out-of-plane“- π -Orbitale kompensiert, so daß die Aktivierungsenergie kleiner ist als bei einem nichtkonjugierten π -System. 3) Die Bildungstendenz des 1,4-Diradikals hängt thermodynamisch betrachtet von der Differenz der Bildungsenthalpien von Alkin und Diradikal ab. Während die Bergman-Cyclisierung von **1** endotherm ist und einen späten Übergangszustand aufweist, ist die des Allenenins **5** deutlich exotherm und verläuft über einen frühen Übergangszustand^[2, 5].

Die Bildung eines 1,4-Diradikals aus einem Diin ist unter moderaten Reaktionsbedingungen nach den vorliegenden experimentellen und theoretischen Befunden also nur dann möglich, wenn das Diin elektronisch aktiviert ist (vgl. konjugierte Endiine), der Abstand zwischen den zu verknüpfenden C-Atomen ca. 3.2 Å oder weniger beträgt und die C-C-Verknüpfung zu einem Diradikal führt, dessen σ -Energie niedriger ist als die des Dialkins. Für die Bildung des neuen π -Elektronensystems sollte ein Energiegewinn durch zumindest partielle Konjugation zu erwarten sein.

Vor einiger Zeit haben wir einige gespannte Cyclodecadiine mit **c-d**-Abständen von ca. 3 Å^[8] hergestellt. Die π -Elektronen-Niveaus sind bei diesen Verbindungen stark aufgespalten, und die Reaktivität ist höher als bei ungespannten Alkinen^[8a-g]. Deshalb versuchten wir, durch Reaktion der stark miteinander wechselwirkenden Dreifachbindungen eines cyclischen Dialkins dieses in ein entsprechendes 1,4-Didehydrobutadien zu überführen (Schema 3).



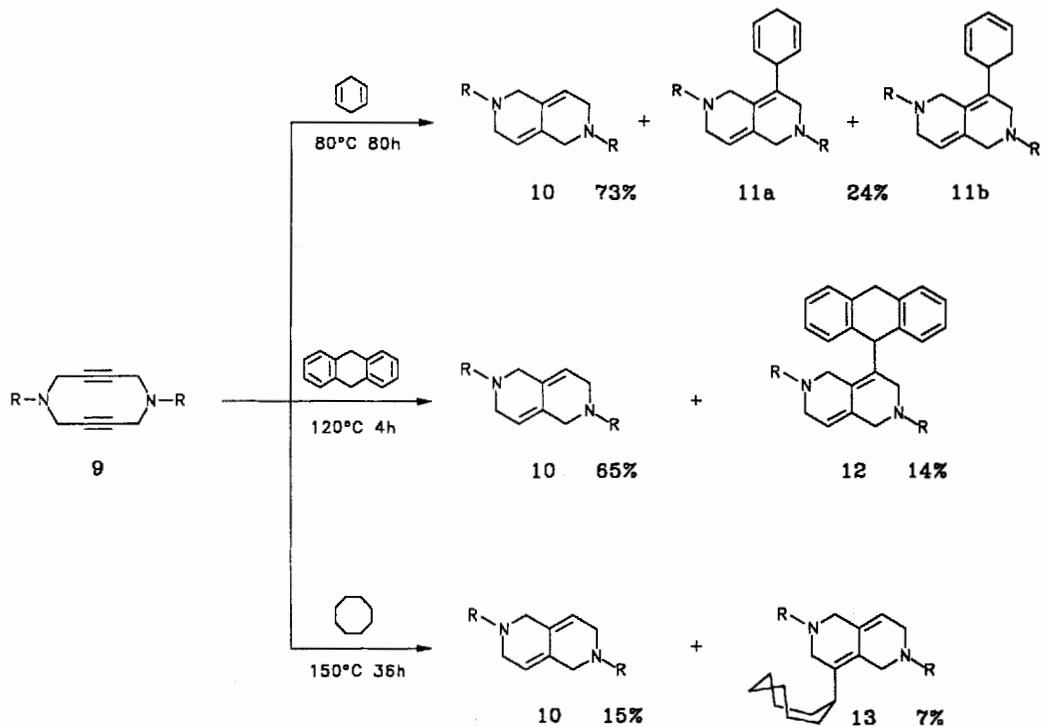
Schema 3. Ein möglicher Weg zu einem 1,4-Didehydrobuta-1,3-dien.

Hier berichten wir über unsere Versuche zur thermisch induzierten transanularen Alkinkupplung von Diazacyclodeca-3,8-diinen^[8e]. Dazu haben wir beispielsweise *N,N'*-Diisopropyl-1,6-diazacyclodeca-3,8-diin **9** (*R* = *i*Pr) in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln erhitzt (Schema 4). Die dabei auftretenden Produkte lassen sich nach unserer Meinung mit einem Butadien-1,4-diyli-Intermediat erklären. Mit 1,4-Cyclohexadien als Lösungsmittel (*c*(**9**) = 0.04 mol L⁻¹), beträgt die isolierte Gesamtausbeute an den *trans*-Butadienen **10** und **11** 97%.

Auffallend ist, daß anders als bei der Bergman- und Myers-Cyclisierung die Reaktionsgeschwindigkeit des Edukts vom Abfangreagens, d. h. vom Lösungsmittel abhängt. Der Umsatz der Reaktion in Cyclooctan (*c*(**9**) = 0.024 mol L⁻¹) unter Rückflußbedingungen (*T* = 151 °C) ist erst nach 36 h annähernd

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. J. Ritter
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4205

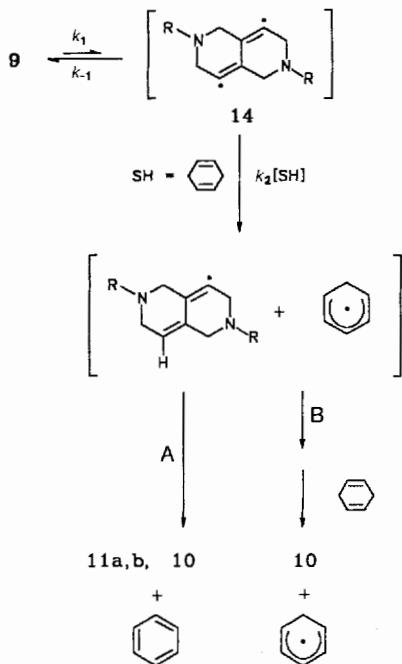
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen) gefördert. J. R. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.



Schema 4. Thermolyse von 9 in unterschiedlichen Lösungsmitteln; R = Isopropyl.

quantitativ, während mit dem besseren Wasserstoffdonor 9,10-Dihydroanthracen ($T = 120^\circ\text{C}$) für einen vollständigen Umsatz nur 4 h benötigt werden. Die schlechten Ausbeuten in weniger geeigneten Wasserstoffdonoren wie *n*-Octan und Cyclooctan sind ein weiterer Hinweis auf das Auftreten eines Diradikals. In diesen Lösungsmitteln werden hauptsächlich polymere Produkte gebildet.

Zur Erklärung der Ergebnisse unserer Thermolyseversuche an 9 schlagen wir den in Schema 5 wiedergegebenen Mechanismus



Schema 5. Möglicher Mechanismus der Thermolyse von 9 in 1,4-Cyclohexadien. A = Reaktion im Lösungsmittelkäfig, B = Austritt aus dem Lösungsmittelkäfig.

vor. Das zunächst gebildete bicyclische Zwischenprodukt 14, ein 1,4-Didehydrobutadien, abstrahiert ein Wasserstoffatom eines Lösungsmittelmoleküls. Anschließend kann die Kombination des resultierenden Radikalpaars entweder über eine Reaktion im Lösungsmittelkäfig oder nach Austritt aus diesem zu den Reaktionsprodukten führen.

Mit 1,4-Cyclohexadien, 9,10-Dihydroanthracen und *n*-Octan als H-Donoren lassen sich die Kombinationsprodukte der Radikale nur schwer trennen; mit Cyclooctan findet man nach säulenchromatographischer Reinigung ausschließlich 13 als einzig mögliches niedermolekulares Kombinationsprodukt in zufriedenstellender NMR-Reinheit. Tabelle 1 enthält die NMR-Daten von 10, 11a, b, 12 und 13.

Wir möchten betonen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Dissoziationsenthalpie der C-H-Bindung des Lösungsmittels abhängt. Unter der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeitskonstante der ersten Teilreaktion, k_1 , sehr viel kleiner als k_{-1} und k_2 ist, sollte $k_{-1} \geq k_2[\text{SH}]$ sein (k_2 ist die Geschwindigkeitskonstante des zweiten Teilschrittes [SH] die Konzentration des H-Donors). Zumindest im Falle von Cyclooctan scheint für die Aktivierungsenergien $E_{a,-1} < E_{a,2}$ zu gelten.

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Diene 10, 11a + b, 12 und 13.

10: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.51$ (m, 2 H; =CH), 3.20 (m, 4 H; CH_2N), 3.14 (m, 4 H; CH_2N), 2.73 (hept., $^3J = 6.5$ Hz, 2 H; NCH), 1.06 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 12 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.5$ (s; =C), 120.2 (d; =CH), 53.7 (d; NCH), 51.2 (t; CH_2N), 48.3 (t; CH_2N), 18.8 (q; CH_3).

11a + b: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.93$ –5.77 (m, 4 H; =CH), 5.58–5.45 (m, 4 H; =CH), 3.81 (m, 1 H; bisallyl. CH), 3.53–3.42 (m, 1 H; allyl. CH), 3.39 (m, 2 H; CH_2N), 3.33 (m, 2 H; CH_2N), 3.21 (m, 2 H; CH_2N), 3.19 (m, 4 H; CH_2N), 3.14 (m, 4 H; CH_2N), 3.05 (m, 2 H; CH₂N), 2.86–2.62 (m, 6 H; 4NCH, bisallyl. CH_3), 2.23–2.15 (m, 2 H; allyl. CH_3), 1.09–1.05 (m, 24 H; CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.8$, 132.3, 131.4, 131.1 (4 x s; =C), 128.3, 126.1, 125.9, (3 x d; =CH), 125.6, 125.5 (2 x s; =C), 125.4, 124.8, 123.6, 119.9, 119.7 (5 x d; =CH), 53.91, 53.90, 53.7, 53.5 (4 x d; NCH), 51.8, 51.7, 50.2, 49.6, 47.6, 47.55, 47.50, 47.1 (8 x t; CH_2N), 37.0, 35.3 (2 x d; CH), 27.1, 25.7 (2 x t; CH₂), 18.83 (q; 2CH₃), 18.80, 18.69, 18.57 (4 x q; CH₃).

12: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21$ –7.19 (AA'BB', 8 H; arom. CH), 5.67, (m, 1 H; =CH), 5.16 (m, 1 H; CH), 4.18–4.02 (AB, $^2J = 18$ Hz, 2 H; CH_2), 3.61 (m, 2 H; CH_2N), 3.25 (m, 4 H; CH_2N), 2.85 (hept., $^3J = 6.5$ Hz, 1 H; NCH), 2.79 (m, 2 H; CH_2N), 2.53 (hept., $^3J = 6.5$ Hz, 1 H; NCH), 1.10 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6 H; CH_3), 0.84 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 12 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.4$, 134.8 (je s; arom. =C), 133.7, 131.5, 127.7 (3 x s; olef. =C), 128.3, 127.9, 126.6, 126.5 (4 x d; arom. CH), 120.8 (d; olef. CH), 54.0, 53.1 (2 x d; NCH), 52.7, 48.8, 48.4, 47.9 (4 x t; CH_2N), 44.2 (d; CH), 34.7 (t; CH_2), 18.9, 18.7 (2 x q; CH₃).

13: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.43$ (m, 1 H; =CH), 3.31 (m, 2 H; CH_2N), 3.12 (m, 2 H; CH_2N), 3.09 (m, 2 H; CH_2N), 3.03 (m, 2 H; CH_2N), 2.81–2.60 (m, 3 H; 2NCH, allyl. CH), 1.08 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6 H; CH_3), 1.05 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.2$, 131.9, 122.9 (3 x s; =C), 118.6 (d, =CH), 53.9, 53.7 (2 x d; NCH), 52.2, 49.1, 47.7, 47.6 (4 x t; CH_2N), 38.6 (d; CH), 31.6, 26.9, 26.5, 26.4 (4 x t; CH_2), 18.9, 18.8 (2 x q; CH₃).

Im Verlauf des ersten Reaktionsschrittes ist für die Bildung der Bindung zwischen C3 und C8 in **9** eine transoide Verzerrung der Alkineinheiten erforderlich, so daß der c-d-Abstand verringert wird. Dieser Prozeß wurde für Acetylen bereits eingehend untersucht^[9]. Wir vermuten, daß diese Verzerrung in **9** durch eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen den nicht-bindenden Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen und den π - sowie π^* -Orbitalen der Dreifachbindungen unterstützt wird. Diese Wechselwirkung erniedrigt die Aktivierungsenergie für die transanulare Kupplung. Erste quantenchemische Rechnungen stützen diese Annahme. Das 1,4-Didehydروباتadien **14** weist bezüglich **9** einen Energiegewinn hinichtlich der σ -Bindungen und aufgrund partieller Konjugation auch der π -Bindungen auf: Aus dem monocyclischen Diin bildet sich ein bicyclisches *trans*-Butadien mit zwei anellierten Sechsringen. Zusätzlich tritt über die zentrale σ -Bindung eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalzentren auf. In Tabelle 2 werden die Reaktionsenthalpien der Reaktionen **1** → **2**, **5** → **6** und **9** → **14** verglichen. Die angegebenen Werte sind der Literatur^[2, 5] entnommen oder entstammen eigenen AM1^[10a]- und MNDO^[10b]-Rechnungen^[11].

Tabelle 2. Vergleich der Reaktionsenthalpien $\Delta_R H^\circ$ [kcal mol⁻¹] der Reaktionen **1** → **2**, **5** → **6** und **9** → **14**. $\Delta_R H^\circ = \Delta_f H^\circ$ (Diradikal) - $\Delta_f H^\circ$ (Alkin). Die verwendeten $\Delta_f H^\circ$ -Werte wurden durch Triplet- bzw. Singulett-AM1/MNDO-Rechnungen ermittelt.

Reaktion	$\Delta_R H^\circ$ (AM1)	$\Delta_R H^\circ$ (MNDO)	$\Delta_R H^\circ$ (Experiment)
1 → 2	11	12	13 ± 3 [2c]
5 → 6	-18	-18	-15 ± 3 [5]
9 → 14	27	24	

Wie erwähnt, beinhalten sowohl die Bergman- als auch die Myers-Cyclisierung den elektrocyclischen Ringschluß eines konjugierten 6π -Elektronensystems zu einem Aren-Diradikal. Mit der Bildung des 1,4-Didehydروباتadiens **14** gelang zum ersten Mal eine vergleichbare Reaktion an nicht konjugierten Diinen, wobei die Aktivierung des Diins auf homokonjugative Wechselwirkungen mit einem Elektronendonator zurückzuführen ist.

Zur Zeit führen wir weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen an diesem und ähnlichen Systemen durch, um die Grenzen sowie den Anwendungsbereich dieser Reaktion auszuloten.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7160]

- [1] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Chem.* **1972**, *94*, 660; T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *ibid.* **1981**, *103*, 4082; T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *ibid.* **1981**, *103*, 4091.
- [2] a) E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929; R. Lindh, J. Persson, *ibid.* **1994**, *116*, 4963; b) P. G. Wentholt, J. A. Paulino, R. R. Squires, *ibid.* **1991**, *113*, 7414; c) S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *ibid.* **1993**, *115*, 11958; d) A. Nicolaides, W. T. Borden, *ibid.* **1993**, *115*, 11951; e) ein revidierter Wert für $\Delta_R H^\circ$ nach R. R. Squires, Purdue University, West Lafayette, IN, persönliche Mitteilung, vgl. Lit. [2a, c, d].
- [3] Eine Übersicht findet man bei K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [4] A. G. Myers, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4493; A. G. Myers, P. J. Proteau, T. M. Handel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7212; A. G. Myers, P. J. Proteau, *ibid.* **1989**, *111*, 1146.
- [5] a) A. G. Myers, P. S. Dragovich, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369; b) P. G. Wentholt, S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *ibid.* **1993**, *115*, 12611.
- [6] Siehe Lit. [3] S. 1466 bzw. 1391, zit. Lit.
- [7] Weitere Beispiele zu analogen Cyclisierungsreaktionen konjugierter $(4n + 2)\pi$ -Elektronensysteme: a) J. Mayer, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 602; b) K. Grohmann, F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *3121*; c) H. A.

Staab, A. Nissen, J. Ipaktschi, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 226; d) H. W. Whitlock, Jr., J. K. Reed, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 874; e) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141; f) H. A. Staab, A. Nissen, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1182; g) K. N. Bharucha, R. M. Marsh, R. M. Minto, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3120; h) A. G. Myers, N. S. Finney, *ibid.* **1992**, *114*, 10986.

- [8] a) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27; b) R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 735; c) R. Gleiter, D. Kratz, V. Schäfmann, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2813; d) R. Gleiter, J. Ritter, H. Irngartinger, J. Lichtenhälter, *ibid.* **1991**, *32*, 2883; e) *ibid.* **1991**, *32*, 2887; f) R. Gleiter, S. Ritter, H. Irngartinger, H. Langer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 357; g) R. Gleiter, R. Merger, B. Nuber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8921.
- [9] C. E. Dykstra, A. J. Arduengo, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6007; O. Eisenstein, G. Proctor, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2539; R. W. Strozier, P. Carmella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1340.
- [10] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; b) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *ibid.* **1977**, *99*, 4899.
- [11] Die auf AM1/MNDO-Rechnungen basierenden $\Delta_R H^\circ$ -Werte für die Reaktion **1** → **2** (Programm MOLEK 9000) stimmen gut mit den Ergebnissen kürzlich veröffentlichter ab-initio-Untersuchungen überein: Lit. [2c, d].

(H₃N(CH₂)₆NH₃)₄[W₁₈P₂O₆₂] · 3H₂O, ein mikroporöser Festkörper aus Dawson-Anionen und Hexamethylendiamin**

Markus Hölscher, Ulli Englert, Bodo Zibrowius und Wolfgang F. Hölderich *

Die Herstellung von Feststoffen mit definierten Hohlräumen steht momentan im Mittelpunkt vieler Forschungsvorhaben. Dabei richtet sich das Augenmerk derzeit vor allem auf die Herstellung von mikroporösen Materialien, die Übergangsmetallatome enthalten. Die Metalle könnten beispielsweise als aktive Zentren für Oxidationsreaktionen dienen und in Verbindung mit der definierten Porenstruktur des Trägers selektive Umsetzungen bewirken, wie das von Zeolithen bekannt ist^[1, 2].

Aus diesem Grund wurde die isomorphe Substitution von Silicium in Zeolithen durch andere Elemente intensiv erforscht. So konnten Taramasso et al. 1983 erstmals von titanhaltigen ZSM-5-Zeolithen berichten, die eine katalytische Aktivität in Oxidationsreaktionen mit H₂O₂ zeigten^[3]. Im Falle der mit den Zeolithen verwandten mikroporösen Alumophosphate, in denen alternierende AlO₄- und PO₄-Tetraeder ein dreidimensionales Netzwerk bilden, kann sowohl Phosphor durch Silicium als auch Aluminium durch viele Metalle isomorph substituiert werden^[4].

Ein anderer Weg wurde mit der Herstellung dreidimensionaler mikroporöser Strukturen beschritten, deren Gerüste aus Phosphor-, Sauerstoff- und Übergangsmetallatomen bestehen. Hier wurden keine isomorphen Substitutionen an bekannten Zeolith- oder AlPO₄-Phasen durchgeführt, sondern grund-

[*] Prof. W. F. Hölderich, Dipl.-Chem. M. Hölscher, Dr. B. Zibrowius
Institut für Brennstoffchemie und physikalisch-chemische Verfahrenstechnik
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/873238

Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert. Wir danken Herrn F. D. Scherberich und Herrn Dr. J. Glinnemann vom Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen für die Durchführung der Röntgenpulverdiffraktometrie sowie für viele wertvolle Hinweise bei der Strukturlösung.