

Photochemisch induzierte Metathesereaktionen von Tetradehydrodianthracen: Synthese und Struktur von Bianthrachinodimethanen**

Stefan Kammermeier und Rainer Herges*

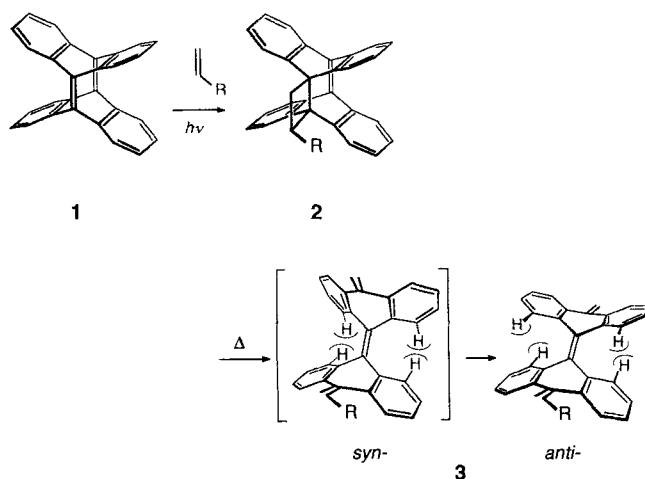
Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Photochemische [2+2]-Cycloadditionen^[1] mit anschließender [2+2]-Cycloreversion im Sinne einer Metathese führen oftmals zu interessanten, auf andere Weise nur schwer zugänglichen Produkten^[2]. Am Beispiel von 5,12:6,11-Di[1,2]benzodibenzo[a,e]cycloocten^[3] (9,9',10,10'-Tetradehydrodianthracen, Ethenosuperphan^[4]) **1** zeigen wir, wie sich dieses Konzept der zweistufigen Metathese (photochemisch und thermisch) für die Synthese von sphärisch deformierten, polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nutzen läßt.

Das hochgespannte, aber stabile Dien **1** verfügt über zwei im Abstand von 2.42 Å^[3] liegende Brückenkopfdoppelbindungen, die *syn*-pyramidalisiert^[5] sind. Aus dieser besonderen Anordnung (Pyramidalisierung, Through-space-Wechselwirkung) resultiert eine Verringerung des π - π^* -Abstandes, wobei besonders das LUMO stark abgesenkt wird^[6]. Dies manifestiert sich in einer hohen Reaktivität der beiden Doppelbindungen gegenüber elektrophilen^[7] und vor allem nucleophilen Reagentien^[8]. Dementsprechend sollte eine hohe Bereitschaft zu Cycloadditionen besonders gegenüber elektronenreichen Olefinen bestehen. Bei unseren Untersuchungen zur Reaktivität von **1** haben wir photochemische [2+2]-Cycloadditionen mit einer Reihe von Alkenen und Cycloalkenen durchgeführt. **1** zeigt im UV oberhalb 200 nm drei Absorptionsmaxima: 282 nm (ϵ = 1270), 270 nm (ϵ = 2500) und 233 nm (ϵ = 10700). Die längstwellige Bande bei 282 nm entspricht vermutlich dem symmetrieverbotenen π - π^* -Übergang und damit dem angeregten Zustand, der mit den [2+2]-Cycloaddukten korreliert.

Ethen addiert photochemisch (Benzol, 150 W-Hg-Hochdrucklampe, Quarz, Raumtemperatur, 90 min) an **1** unter Bildung des stark gespannten, aber isolierbaren Cyclobutanderivats **2a** (Ausbeute 32%) (Schema 1). Beim Erhitzen (Toluol, 90 °C, 30 min) findet eine Cycloreversion^[9] zum bislang nicht beschriebenen unsubstituierten Bianthrachinodimethan **3a**^[10,11] statt (Ausbeute 57%). Wegen der Abstoßung zwischen den *peri*-Wasserstoffatomen können solche bianthrachinoiden Systeme nicht planar sein. Anders als beim Bianthron, das dieser sterischen Hinderung durch Einnehmen einer (stabileren) *anti*-pyramidalisierten oder einer (instabileren) verdrehten Konformation ausweicht^[12], existieren beim Bianthrachinodimethan **3a** nach unseren Rechnungen^[13] übereinstimmend auf allen Theorieniveaus eine *anti*- und eine *syn*-pyramidalisierte Form als konformative Minima. Die verdrehte Konformation entspricht hier keinem Minimum. Wie zu erwarten ist die *anti*-pyramidalisierte Form (C_{2h} -Symmetrie) stabiler als die *syn*-Form (C_{2v} -Symmetrie)^[6]. Auf dem anspruchsvollsten Theorieniveau beträgt der Energieunterschied 9.35 kcal mol⁻¹ (Tabelle 1). Vermutlich geht das bei der thermischen Öffnung von **2a** zunächst in *syn*-pyramidalisierter Form entstehende Bianthrachinodimethan **3a** sofort in die stabilere *anti*-Konformation über (Schema 1).

Das [2+2]-Cycloaddukt mit Propen, **2b**, ist unter den Reaktionsbedingungen (siehe oben) instabil. Die thermische [2+2]-



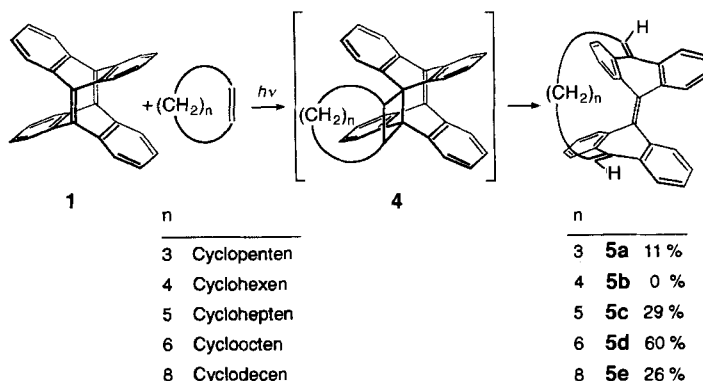
Schema 1. Metathese von Tetradehydrodianthracen **1** mit nichtcyclischen Alkenen; a, R = H; b, R = Me. In Tabelle 2 sind wichtige Daten von **2a**, **3a** und **3b** zu finden.

Tabelle 1. Die auf mehreren Theorieniveaus berechneten elektronischen Energien E_{tot} der beiden isomeren Formen des unsubstituierten Bianthrachinodimethans **3a** im Vergleich.

Theorieniveau	E_{tot} [Hartree] <i>anti</i> -Isomer	<i>syn</i> -Isomer	ΔE [kcal mol ⁻¹]
HF/3-21G	-1141.27370	-1141.25725	10.32
HF/6-31G*	-1147.68297	-1147.66766	9.60
Becke3LYP/6-31G*//HF/6-31G*	-1155.21041	-1155.19551	9.35

Cycloreversion unter Bildung von **3b** (Ausbeute 53%) verlief hier so schnell, daß die Cyclobutan-Zwischenstufe nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Dies ist in Einklang mit Beobachtungen, nach denen die [2+2]-Cycloreversion von Cyclobutanen durch Alkylsubstituenten erleichtert wird^[9]. Nach Abschätzungen der Gibbs-Aktivierungsenergien^[14] wird bei **2** die Aktivierungsbarriere für die [2+2]-Cycloreversion durch die Methylgruppe um mindestens 5.5 kcal mol⁻¹ gesenkt. Dies ist deutlich mehr als im Cyclobutan-Stammsystem (1.3 kcal mol⁻¹)^[9].

Mit Cycloalkenen als Reaktionspartner (Toluol:Cycloalken = 5:1, 150 W-Hg-Hochdrucklampe, Quarz, Raumtemperatur, 120 min) erhält man die cyclophanartig überbrückten Bianthrachinodimethane **5a** und **5c–e** (Schema 2). Auch hier konnten die Cyclobutan-Zwischenstufen, **4**, nicht nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt entsteht in allen Fällen Bianthryl (vermutlich durch Wasserstoffübertragung aus dem Cycloalken



Schema 2. Metathese von Tetradehydrodianthracen **1** mit Cycloalkenen. Tabelle 2 enthält wichtige Daten der Produkte **5**.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. S. Kammermeier
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +91 31/85-91 32

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S.K.) gefördert.

auf eine der Doppelbindungen von **1** und anschließende elektrocyclische Ringöffnung^[15]. Die cyclophanartig überbrückten Bianthrachinodimethane **5a** und **5c–e** sind durch die Alkankette in der normalerweise instabilen *syn*-pyramidalisierten Form fixiert. Die Röntgenstrukturanalyse von **5d** (Abb. 1)^[16] zeigt darüber hinaus, daß die aliphatische Kette *cis* bezüglich der beiden chinoiden Doppelbindungen steht (C_s -Symmetrie). Die Stereochemie des Cycloalkens (*cis*) bleibt folglich über beide Stufen der Metathesereaktion erhalten.

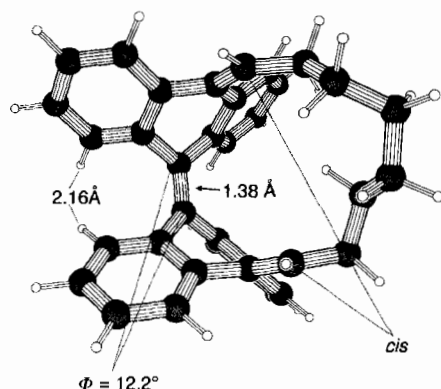
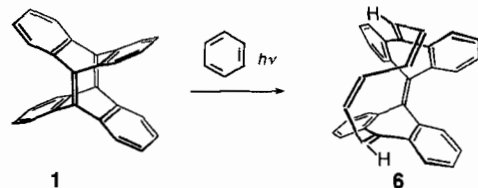


Abb. 1. Struktur von **5d** im Kristall. ϕ = Pyramidalisierungswinkel an den olefinischen C-Atomen.

Die zentrale pyramidalisierte Doppelbindung von **5d** hat im Kristall eine Länge von 1.38 Å, der Pyramidalisierungswinkel beträgt 12.2°. Die beiden Anthracendiylideneinheiten sind nicht planar, sondern weisen dachförmig nach außen. Die zentralen Sechsringe erhalten dadurch eine Wannenform. Die sich gegenüberliegenden *peri*-Wasserstoffatome haben einen Abstand von 2.16 Å; dies ist deutlich weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien. Um dieser repulsiven Wechselwirkung auszuweichen, findet jedoch keine Verdrillung um die zentrale Doppelbindung statt.

Cyclohexen addiert erstaunlicherweise nicht an **1**. In guten Ausbeuten hingegen addieren Norbornen, das einen konformativ fixierten Cyclohexenring enthält, und Norbornadien^[17]. Die Addition erfolgt dabei in *exo*-Stellung, wie die Ergebnisse von NOE-Experimenten am Metatheseprodukt belegen.

Im Hinblick auf die Generierung ausgedehnter, aus mehreren Bianthrachinodimethan-Einheiten bestehender polyaromatischer Systeme ist die mehrfache Addition von **1** an cyclische Polyene von Interesse. Eine erste Metathesereaktion gelang beim Belichten von **1** in Benzol^[18] (150 W-Hg-Hochdrucklampe, Quarz, Raumtemperatur, 4 h). Im geöffneten Endprodukt **6**



(Ausbeute 25%, Tabelle 2) liegt im Gegensatz zu **5a** und **5c–e** eine *trans*-Stellung der überbrückenden ungesättigten Kette bezüglich der beiden chinoiden Doppelbindungen vor. Die daraus resultierende C_2 -Symmetrie^[19] von **6** wird durch einen starken NOE-Effekt zwischen den sich gegenüberliegenden und räum-

Tabelle 2. Ausgewählte Daten der Verbindungen **2a**, **3a**, **3b**, **5a**, **5c–e** und **6**.

2a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (m, 4 H; CH), 7.10 (m, 4 H; CH), 6.90 (m, 8 H; CH), 3.02 (s, 4 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 151.07 (2 C, C=C), 145.56 (4 C, C_q), 143.73 (4 C, C_q), 125.46 (4 C, CH), 125.42 (4 C, CH), 124.18 (4 C, CH), 123.23 (4 C, CH), 64.44 (2 C, C_q), 16.88 (2 C, CH_2); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 232 nm (5600); MS (70 eV): m/z (%): 380 (100) [M^+]

3a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.66 (m, 4 H; CH), 7.21 (m, 4 H; CH), 6.95 (m, 8 H; CH), 5.83 (s, 4 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 143.64 (2 C, C_q), 137.73 (4 C, C_q), 134.94 (4 C, C_q), 131.51 (2 C, C_q), 129.06 (4 C, CH), 126.91 (4 C, CH), 125.71 (4 C, CH), 124.34 (4 C, CH), 108.94 (2 C, CH_2); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 258 (18000), 232 nm (21000); MS (70 eV): m/z (%): 380 (100) [M^+]

3b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.67 (m, 2 H; CH), 7.53 (m, 2 H; CH), 7.21–6.87 (m, 12 H; CH), 6.38 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 1 H; Vinyl-CH), 5.82 (s, 2 H; CH_2), 2.29 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 3 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 143.60 (1 C, C_q), 140.77 (1 C, C_q), 137.61 (1 C, C_q), 137.57 (1 C, C_q), 137.32 (1 C, C_q), 136.93 (1 C, C_q), 136.29 (1 C, C_q), 134.87 (1 C, C_q), 134.81 (1 C, C_q), 132.51 (1 C, C_q), 131.53 (1 C, C_q), 130.47 (1 C, C_q), 129.2 (1 C, CH), 129.17 (1 C, CH), 129.02 (1 C, CH), 128.60 (1 C, CH), 127.40 (1 C, CH), 126.83 (3 C, CH), 125.95 (1 C, CH), 125.70 (2 C, CH), 125.30 (1 C, CH), 125.22 (1 C, CH), 124.7 (1 C, CH), 124.29 (1 C, CH), 123.89 (1 C, CH), 122.32 (1 C, Vinyl-CH), 108.91 (1 C, CH_2), 15.99 (1 C, CH_3); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 255 (11000), 235 nm (18000); MS (70 eV): m/z (%): 394 (100) [M^+], 191 (10)

5a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (m, 4 H; CH), 7.22 (m, 12 H; CH), 5.69 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.2, $^3J(\text{H,H})$ = 2.9 Hz, 2 H; Vinyl-CH), 2.45 (m, 4 H; CH_2), 1.30 (m, 4 H; CH_2), 0.75 (m, 2 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 140.20 (2 C, C_q), 140.17 (2 C, C_q), 139.86 (2 C, C_q), 137.57 (2 C, C_q), 136.84 (2 C, C_q), 136.06 (2 C, C_q), 130.19 (2 C, Vinyl-CH), 127.18 (2 C, CH), 126.78 (2 C, CH), 126.26 (2 C, CH), 126.14 (2 C, CH), 125.39 (2 C, CH), 125.06 (2 C, CH), 124.64 (2 C, CH), 122.54 (2 C, CH), 30.84 (2 C, CH_2), 29.18 (1 C, CH_2); MS (70 eV): m/z (%): 420 (100) [M^+]

5c: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (m, 4 H; CH), 7.22 (m, 12 H; CH), 5.69 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 12.2, $^3J(\text{H,H})$ = 3.4 Hz, 2 H; Vinyl-CH), 2.45 (m, 4 H; CH_2), 1.30 (m, 4 H; CH_2), 0.75 (m, 2 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 140.73 (2 C, C_q), 139.06 (2 C, C_q), 137.66 (2 C, C_q), 136.72 (2 C, C_q), 135.70 (2 C, C_q), 135.15 (2 C, C_q), 130.11 (2 C, CH), 128.83 (2 C, Vinyl-CH), 127.70 (2 C, CH), 127.21 (2 C, CH), 127.02 (2 C, CH), 125.42 (2 C, CH), 125.07 (2 C, CH), 123.95 (2 C, CH), 122.58 (2 C, CH), 29.43 (2 C, CH_2), 28.86 (1 C, CH_2), 28.37 (2 C, CH_2); MS (70 eV): m/z (%): 448 (100) [M^+]

5d: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (m, 4 H; CH), 7.14 (m, 12 H; CH), 5.74 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.0, $^3J(\text{H,H})$ = 2.9 Hz, 2 H; Vinyl-CH), 2.43 (m, 4 H; CH_2), 1.40 (m, 4 H; CH_2), 1.08 (m, 4 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 140.18 (2 C, C_q), 139.03 (2 C, C_q), 136.65 (2 C, C_q), 135.90 (2 C, C_q), 135.76 (2 C, C_q), 135.17 (2 C, C_q), 130.86 (2 C, Vinyl-CH), 129.73 (2 C, CH), 127.77 (2 C, CH), 126.86 (2 C, CH), 126.53 (2 C, CH), 125.42 (2 C, CH), 124.94 (2 C, CH), 124.01 (2 C, CH), 122.00 (2 C, CH), 29.99 (2 C, CH_2), 28.46 (2 C, CH_2), 27.80 (2 C, CH_2); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 320 (26000), 240 nm (35000); MS (70 eV): m/z (%): 462 (100) [M^+]

5e: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.91 (m, 4 H; CH), 7.10 (m, 12 H; CH), 5.89 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.2, $^3J(\text{H,H})$ = 3.4 Hz, 2 H; Vinyl-CH), 2.49 (m, 4 H; CH_2), 1.38 (m, 4 H; CH_2), 1.21 (m, 4 H; CH_2), 0.87 (m, 4 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 139.62 (2 C, C_q), 138.72 (2 C, C_q), 136.33 (4 C, C_q), 135.82 (2 C, C_q), 135.51 (2 C, C_q), 129.31 (2 C, CH), 128.88 (2 C, CH), 128.62 (2 C, Vinyl-CH), 126.70 (2 C, CH), 126.54 (2 C, CH), 125.83 (2 C, CH), 124.80 (2 C, CH), 124.16 (2 C, CH), 123.45 (2 C, CH), 29.58 (2 C, CH_2), 29.31 (2 C, CH_2), 28.10 (2 C, CH_2), 27.31 (2 C, CH_2); MS (70 eV): m/z (%): 490 (100) [M^+]

6: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.62 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 2 H; CH arom.), 7.57 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 2 H; CH arom.), 7.32 (m, 2 H; CH arom.), 7.05 (m, 10 H; CH arom.), 6.85 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 2 H; CH), 6.18 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 2 H; CH), 5.95 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 2 H; CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 140.73 (2 C, C_q), 138.94 (2 C, C_q), 138.87 (2 C, C_q), 138.67 (2 C, C_q), 137.30 (2 C, C_q), 135.23 (2 C, C_q), 131.65 (2 C, CH), 131.31 (2 C, CH), 127.25 (4 C, CH arom.), 126.72 (2 C, CH arom.), 125.85 (2 C, CH), 124.91 (4 C, CH arom.), 124.84 (2 C, CH arom.), 124.09 (2 C, CH arom.), 122.77 (2 C, CH arom.); UV/Vis (Isomerenmischung, CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 280 (29000), 250 nm (36000); MS (70 eV): m/z (%): 430 (100) [M^+], 215 (15)

lich sehr eng benachbarten *peri*-Wasserstoffatomen belegt (in **5d** beträgt dieser Abstand nur 2.16 Å, siehe Abb. 1). Bei C_s -Symmetrie von **6**, d. h. *cis*-Stellung der überbrückenden Kette, kann ein solcher NOE-Effekt wegen magnetischer Äquivalenz der entsprechenden H-Atome nicht auftreten. Vermutlich sind thermodynamische Gründe für das ausschließliche Entstehen des *trans*-Produktes bei der Metathese ursächlich. Nach AM1-

Rechnungen^[20] ist die *trans*-Form um 9 kcal mol⁻¹ weniger gespannt als die alternative, *cis*-überbrückte Form^[21]. In Lösung liegt das Metatheseprodukt **6** bei Raumtemperatur in einem schnellen Gleichgewicht mit etwa 5–10% eines Isomers oder Konformers vor, das sich über HPLC (Kieselgel Grom-Sil, Si 100, 5 µ, Säule 250 × 20, Petrolether:Dichlormethan 2:1) vollständig abtrennen läßt. Bereits nach wenigen Minuten stellt sich wieder das ursprüngliche Gleichgewicht ein. Das in geringerer Konzentration vorliegende Isomer konnte wegen der geringen Menge und wegen seiner Instabilität nicht charakterisiert werden.

In Verbindung **6** liegt ein vollständig konjugiertes π -System mit 14 Elektronen im Perimeter vor, das formal für weitere Cycloadditionen geeignet ist. Die p-Orbitale stehen hier nicht (wie in „normalen“ Arenen) senkrecht zu einer gemeinsamen π -Knotenebene, sondern näherungsweise senkrecht auf der Oberfläche eines Zylinders („bandförmige“ Konjugation). Die Addition von **1** an **6** sowie die Dimerisierung oder cyclische Oligomerisierung von **1** sind weitere lohnenswerte Aufgaben, an denen wir momentan arbeiten. Dies führt zu gürtelförmigen Molekülen, die im Zusammenhang mit Hohlräumen in Molekülen und graphitischen Röhren als aktuelles und expandierendes Forschungsgebiet von Bedeutung sind.

Eingegangen am 27. April,
veränderte Fassung am 29. November 1995 [Z 7936]

Stichworte: Aromatizität · Brückenkopfolefine · Cycloadditionen · Metathese · Polycyclen

- [1] a) W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1990, S. 332–367; b) J. Ninomiya, T. Naito, *Photochemical Synthesis*, Academic Press, New York, 1989, S. 59–109; c) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1991, S. 414–472.
- [2] a) G. Mehta, *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 313–316; b) W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* 1982, 15, 135–141; c) K. B. Wiberg, M. Matturro, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1600–1602; d) P. Camps, M. Font-Bardia, F. Pérez, X. Solans, S. Vázquez, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1011–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 912–914; e) B. A. R. C. Murty, P. Spurr, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, W. R. Roth, H. Prinzbach, *Chimia* 1987, 41, 32–36; f) W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 1987, 99, 482–484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 451–452.
- [3] R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4342–4343.
- [4] Zur Namensgebung siehe R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 311–318.
- [5] a) W. T. Borden, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1095–1109; b) W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochem.* 1991, 20, 231–318.
- [6] W. V. Volland, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 533–537.
- [7] R. Herges, H. Neumann, *Liebigs Ann.* 1995, 1283–1289.
- [8] R. Herges, H. Neumann, F. Hampel, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1024–1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 993–995.
- [9] E. Schaumann, R. Ketcham, *Angew. Chem.* 1982, 94, 231–253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 225–247.
- [10] Derivate des Bianthracinodimethans sind bereits beschrieben: a) S. Yamaguchi, T. Hanafusa, T. Tanaka, M. Sawada, K. Kondo, M. Irie, H. Tatsumi, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 2411–2414; b) A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1991, 157–168.
- [11] Das Anthracenanalogen von **3a**, 9,10-Anthracinodimethan, ist wegen seiner ausgeprägten Neigung zur Selbstaddition nur bei tiefer Temperatur und in hoher Verdünnung handhabbar: J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741–3748. Stabil hingegen ist (wegen sterischer Hinderung) das 1,4-Dimethyl-substituierte Derivat: B. F. Bowden, D. W. Cameron, *Tetrahedron Lett.* 1977, 383–384.
- [12] a) E. Harnik, G. M. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 1954, 3295–3302; b) R. Korenstein, K. A. Muszkat, S. Sharafy-Ozeni, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 6177–6181; c) G. Kortüm, W. Zoller, *Chem. Ber.* 1967, 100, 280–292.
- [13] a) Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992; b) *New Methods and Features in Gaussian 92/DFT (adding density functional capabilities to Gaussian 92)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1993; c) J. W. Labanowski, J. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer, New York, 1991; d) R. G. Parr, W.

Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.

- [14] Die Aktivierungsparameter wurden mit der Eyring-Gleichung abgeschätzt. Für **2b** ergab sich bei 85°C eine Halbwertszeit von 200 min (aus NMR-Messungen), was einer Gibbs-Aktivierungsenergie von 26.6 kcal mol⁻¹ entspricht. Bei **3b** sollte die Halbwertszeit bei 20°C weniger als 10 min betragen. Das ergibt als obere Grenze für die Gibbs-Aktivierungsenergie einen Wert von 21.1 kcal mol⁻¹.
- [15] M. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 506.
- [16] Der R-Wert der Strukturanalyse beträgt wegen der thermischen Beweglichkeit der Alkanketten nur 0.103. Die Topologie der Struktur geht dennoch eindeutig aus den Daten hervor.
- [17] Neben der niedrigen Ringspannung erklären möglicherweise auch Symmetriegründe die ungewöhnlich geringe Reaktivität von Cyclohexen. Vermutlich ist seine C₂-Grundzustandskonformation ungünstig für eine Addition, da der Übergangszustand der Cycloaddition nach den Woodward-Hoffmann-Regeln C_s-symmetrisch sein muß. Im Verlauf der Reaktion müßte daher eine energetisch ungünstige Konformationsänderung von C₂- zu C_s-Symmetrie stattfinden. Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß das in C_s-Symmetrie „fixierte“ Cyclohexen Norbornen glatt reagiert. Auch alle anderen reaktiven Cycloalkene weisen (zumindest lokale) C_s-Symmetrie bezüglich der π -Ebene der Doppelbindung auf. Eine ungewöhnlich niedrige Reaktivität von Cyclohexen in der Reihe der Cycloalkene bei Cycloadditionen wurde auch schon von anderen Arbeitsgruppen gefunden: Siehe beispielsweise T. Hierstetter, B. Tischler, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 8019–8022; A. Hassner, H. W. Pinnick, J. M. Ansell, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 1774–1776; K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1954, 589, 157.
- [18] Mit Kupfer(I)-triflat als Katalysator erhält man bei kürzeren Belichtungszeiten etwas höhere Ausbeuten: R. G. Salomon, J. K. Kochi, *Chem. Commun.* 1972, 559–560; *Tetrahedron Lett.* 1973, 2529–2532.
- [19] Die *cis*-Stellung der Wasserstoffatome an den beiden Doppelbindungen der Brücken ist durch die vicinale Kopplungskonstante ³J(H,H) von 8.9 Hz gesichert. Die Kopplungskonstante ³J(H,H) von 9.0 Hz läßt sich der Kopplung zwischen den chinoiden Wasserstoffatomen und den benachbarten Vinyl-H-Atomen zuordnen.
- [20] VAMP 5.0: G. Rauhut, J. Chandrasekhar, A. Alex, T. Steinke, T. Clark, Oxford Molecular Limited, 1993.
- [21] Bei den Metatheseprodukten **5a** und **5c–e** dagegen ist nach AM1-Rechnungen die *cis*-Anellierung thermodynamisch begünstigt. Die durch Röntgenstrukturanalyse gesicherte Verbindung **5d** ist um 6.3 kcal mol⁻¹ stabiler als die entsprechende *trans*-Form.

Regioselektive Palladium-katalysierte Hydrostannylierung von unsymmetrischen Oxabicycloalkenen **

Mark Lautens* und Wolfgang Klute

Stereochemisch definierte metallorganische Verbindungen werden oftmals durch Hydrometallierungen erzeugt. Übergangsmetallkatalysatoren können die Hydroborierung^[1], Hydrosilylierung^[2] und Hydroaluminierung^[3] von Alkenen beschleunigen und ermöglichen eine sehr gute Steuerung der Regio-, Stereo- und Enantioselektivität.

Unser Interesse richtet sich auf Oxabicycloheptene und -octene als nützliche Vorstufen für funktionalisierte und synthetisch wertvolle Cycloalkenole^[4]. Wie bereits mitgeteilt, führt die Nickel-katalysierte Reaktionssequenz aus Hydroaluminierung und anschließender Eliminierung bei Brückenkopf-substituierten Substraten wie **1** regioselektiv zum sekundären Alkohol **2**^[5]. Es wäre jedoch auch eine Methode zur selektiven Erzeugung des regioisomeren, tertiären Alkohols **3** wünschenswert. Wir be-

[*] Prof. M. Lautens, Dr. W. Klute
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
Telefax: Int. +4 16/9 78-60 83
E-mail: mlautens@alchemy.chem.utoronto.ca

[**] M. L. dankt dem kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein E.-W.-R.-Stearie-Stipendium. W. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ein Postdoc-Stipendium.