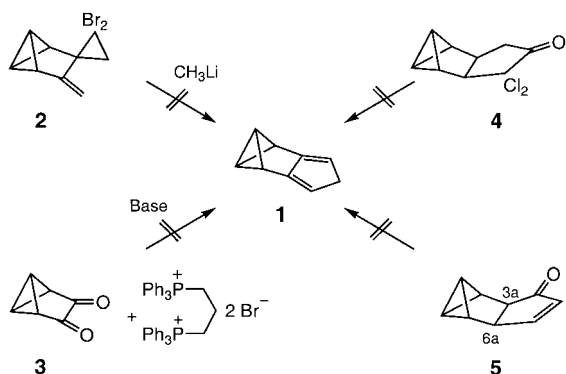


1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen, ein Valenzisomer des Isoindens: Synthese und Diels-Alder-Reaktionen**

Thomas Fischer, Ulrike Kunz, Sarah E. Lackie, Carsten Cohrs, Daniel D. Palmer und Manfred Christl*

Professor Waldemar Adam zum 65. Geburtstag gewidmet

Die von Bartlett et al.^[1] und Paquette et al.^[2] entdeckte, faszinierende Chemie des Isodicyclopentadiens machte uns neugierig auf die Titelverbindung **1**. Von ihren Diels-Alder-Reaktionen erwarteten wir die Bildung von Benzvalen-Derivaten mit erheblich pyramidalisierter Doppelbindung, die interessante Eigenschaften verursachen sollte. Unsere Versuche, **1** auf Wegen aufzubauen, die sich an bekannte Routen zu Cyclopentadienen anlehnen, scheiterten ausnahmslos (Schema 1). So führte die Reaktion des 1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan **2** mit Methyllithium nicht zur



Schema 1. Bearbeitete, aber nicht erfolgreiche Routen zur Titelverbindung **1**.

Skattebøl-Umlagerung unter Bildung von **1**, sondern lediglich zum entsprechenden Allen;^[3] das α -Diketon **3**^[4] ließ sich mit 1,3-Propandiybis(triphenylphosphonium)dibromid und verschiedenen Basen nicht in **1** umwandeln;^[5] eine Reihe denkbarer Wege ausgehend vom Dichlorcyclopentanon **4**^[3] oder vom Cyclopentenon **5**,^[6–8] Verbindungen also, die schon über das Kohlenstoffgerüst von **1** verfügen, erwiesen sich als nicht gangbar.

Im Falle der mit **5** beginnenden Reaktionsfolgen traten immer Ausweichprozesse ein, wenn im Hinblick auf die Bildung von **1** ein Proton von den Brückenkopfpositionen 3a

oder 6a abgelöst werden sollte. Diese Befunde ließen uns nach einer Ausgangsverbindung mit einer funktionellen Gruppe suchen, die im entscheidenden Schritt anders als ein Proton entfernt werden könnte. Unsere Wahl fiel auf 3-(Phenylsulfanyl)benzvalen **6**, das in zwei Stufen leicht aus Benzvalen zugänglich ist.^[9] Mit ähnlichen Ausbeuten (36–41 %) wie bei unsubstituiertem Benzvalen^[6] konnte mit **6** die Pauson-Khand-Reaktion durchgeführt werden, die die regioisomeren (Phenylsulfanyl)cyclopentenone **7a** (Tabelle 1) und **7b** im Verhältnis 10:1 lieferte (Schema 2).

Die Mischung beider Isomere von **7** ließ sich in vier Schritten in die Zielverbindung **1** umwandeln. Die bei der Reduktion von **7** entstehenden Allylalkohole oxidierten wir zu den Sulfonen, aus denen wir mithilfe der Appel-Reaktion Allylbromide herstellten. Schließlich entfernten wir Bromatom und Sulfonylgruppe durch reduktive Eliminierung. Schema 3 zeigt diese Reaktionssequenz anhand der Zwischenprodukte **8–10**, deren Isomere (zwei bei **8** und **9** und drei bei **10**) in gleicher Weise als Vorstufen von **1** dienen.

Aus **10** und seinen Isomeren sollte zuerst ein Tautomer von **1** entstehen. Dass wir nur **1** beobachteten, belegt dessen

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **7a**, **11**, **12** und **16**.^[a]

1: Schmp. 29–32 °C; ¹H-NMR (200 MHz): δ = 2.56 (t, J = 1.7 Hz, 2H; H1,3), 3.32 (pseudo-quin, Linienabstand 1.8 Hz, 2H; H2,7), 3.38 (pseudo-quin, Linienabstand 1.7 Hz, 2H; 2H5), 5.53 ppm (br. t, J = 1.4 Hz, 2H; H4,6); ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 22.3 (dq, $J_{\text{C,H}}$ = 219, 5 Hz; C2,7), 32.2 (br. dd, $J_{\text{C,H}}$ = 172, 10 Hz; C1,3), 48.8 (tt, $J_{\text{C,H}}$ = 126, 9 Hz; C5), 112.6 (dq, $J_{\text{C,H}}$ = 169, 5 Hz; C4,6), 156.1 ppm (m; C3a,6a); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 116 (59) [M^+], 115 (100), 89 (11), 63 (7), 58 (8)

7a: ¹H-NMR (200 MHz): δ = 2.13 (dq, J = 8.7, 1.6 Hz, 1H; H7), 2.22–2.25 (m, 2H; H1,3), 2.42 (dt, J = 8.7, 1.6 Hz, 1H; H2), 3.09 (m, 1H; H6a), 5.91 (dm, J = 6.0, 1H; H5), 7.18–7.34 (m, 4H; H3,5 und H4 von C₆H₅, H6), 7.50 ppm (m, 2H; H2,6 von C₆H₅); ¹³C-NMR (50 MHz): δ = 3.3 (C7), 12.0 (C2), 36.9 und 39.4 (C1,3), 57.3 (C6a), 65.5 (C3a), 128.2 (C4 von C₆H₅), 128.3 (C3,5 von C₆H₅), 131.0 (C1 von C₆H₅), 133.0 (C5), 135.2 (C2,6 von C₆H₅), 161.8 (C6), 205.6 ppm (C4); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹

11: ¹H-NMR (600 MHz, –40 °C): δ = 2.11 (dt, J = 11.4, 1.5 Hz, 1H) und 2.18 (dt, J = 11.4, 1.5 Hz, 1H) (2 H9), 2.39 (\approx t, J = 1.4 Hz, 1H; H1,3), 4.22 (t, J = 1.5 Hz, 1H; H4,7), 4.38 (dt, J = 10.1, 1.8 Hz, 1H; H2), 4.70 (dt, J = 10.1, 1.0 Hz, 1H; H8); ¹³C-NMR (151 MHz, –40 °C): siehe Schema 6

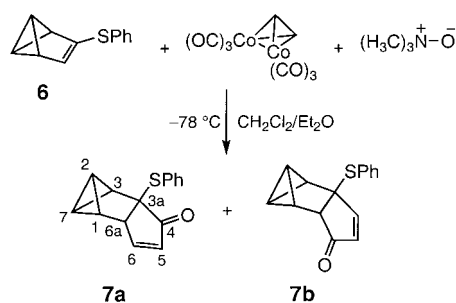
12: ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.69 (dt, J = 3.9, 1.8 Hz, 1H) und 2.81 (dtd, J = 3.9, 1.9, 0.6 Hz, 1H) (H5,7), 3.07 (dt, J = 8.0, 1.8 Hz, 1H) und 3.16 (br. d, J = 8.0 Hz, 1H) (H6,8), 3.28 (ddd, J = 19.3, 10.9, 3.2 Hz, 1H) und 3.45 (dtd, J = 19.3, 4.3, 1.0 Hz, 1H) (2 H3), 3.43 (dd, J = 10.9, 4.3 Hz, 1H; H2a), 5.75 ppm (m, 1H; H4); ¹³C-NMR (151 MHz): δ = 14.2 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 226 Hz) und 15.3 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 224 Hz) (C6,8), 32.7 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 177 Hz) und 37.0 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 176 Hz) (C5,7), 45.2 (t, $J_{\text{C,H}}$ = 133 Hz; C3), 48.0 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 157 Hz; C2a), 53.4 (s) und 57.8 (s) (C1,2), 73.3 (s; C7a), 109.12 (s), 109.14 (s), 109.4 (s) und 111.5 (s) (4CN), 122.0 (d, $J_{\text{C,H}}$ = 170 Hz; C4), 154.1 ppm (s; C4a)

16: ¹H-NMR (600 MHz, –40 °C): δ = 2.69 (dt, J = 9.1, 4.0 Hz, 1H) und 2.87 (dt, J = 9.1, 2.3 Hz, 1H) (H6,11), 2.89 (m, 2H; H5,7), 3.03 (d, J = 12.6, 1H) und 3.27 (dt, J = 12.6, 8.9 Hz, 1H) (2 H10), 4.85 ppm (d, J = 8.9, 2H; H3,9); ¹³C-NMR (151 MHz, –40 °C): δ = 12.1 (dm, $J_{\text{C,H}}$ = 216 Hz) und 16.6 (dm, $J_{\text{C,H}}$ = 213 Hz) (C6,11), 48.5 (ddm, $J_{\text{C,H}}$ = 155, 15 Hz; C5,7), 50.3 (t, $J_{\text{C,H}}$ = 142 Hz; C10), 82.6 (dt, $J_{\text{C,H}}$ = 156, 5 Hz; C3,9), 213.4 ppm (d, $J_{\text{C,H}}$ = 7 Hz; C4,8)

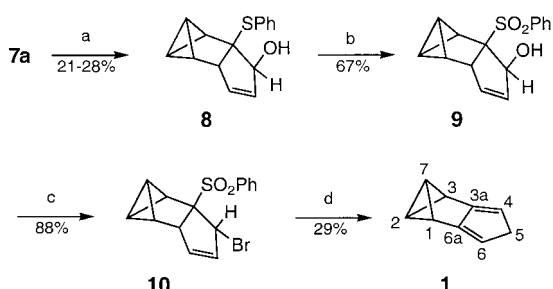
[a] ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ bei ca. 25 °C, sofern nicht anders angegeben; soweit spezifiziert, stützen sich die Zuordnungen der Signale auf C,H-COSY-Spektren.

[*] Prof. M. Christl, Dr. T. Fischer, Dr. U. Kunz, S. E. Lackie, Dipl.-Chem. C. Cohrs, D. D. Palmer
Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4606
E-mail: christl@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Chemetall GmbH gefördert. S.E.L. und D.D.P. danken der Heriot-Watt University, Edinburgh, und der Europäischen Union für ein Erasmus-Austauschstipendium. Herr Dipl.-Chem. Patrick Musch unterstützte uns bei der Ausführung der quantenchemischen Rechnungen.



Schema 2. Pauson-Khand-Reaktion von **6**.



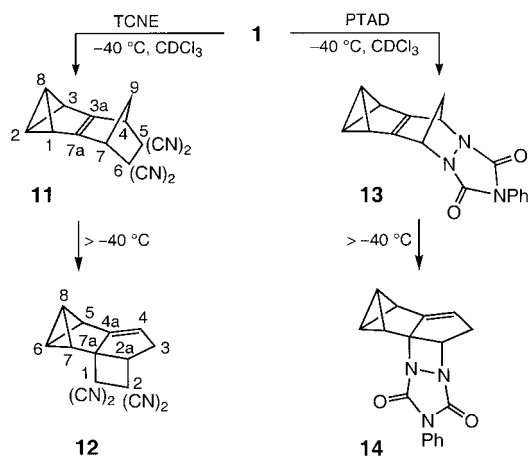
Schema 3. Synthese von **1** aus **7**. Reagentien und Bedingungen: a) Diisobutylaluminiumhydrid, Petrolether (Siedebereich 40–65 °C)/Dichlormethan 5:1, 0–5 °C; neben **8** entstehen (aus **7a**) auch noch sein Stereoisomer (34–38 %) und (aus **7b**) ein Regioisomer (7–9 %), die Ausbeuten beziehen sich auf die Gesamtmenge des eingesetzten 10:1-Gemisches aus **7a** und **7b**; alle Isomere wurden durch Flashchromatographie an SiO₂ in reiner Form erhalten. b) *m*-Chlorperbenzoesäure, Dichlormethan, –20 °C; c) P(NMe₃)₃, CBr₄, NEt₃, THF, –20 bis +20 °C (30 min) und 60 °C (20 h); neben **10** bildeten sich auch sein Stereoisomer und ein Regioisomer in geringen Mengen; d) Na/Hg (3 % Na), THF/MeOH 3:1, –20 °C.

Stellung als stabiles Tautomer. Jenes mit einer Doppelbindung zwischen den Brückenkopfpositionen 3a und 6a müsste zweite Zwischenstufe sein. Burger et al.^[10] beschreiben diese in geringer Menge erhaltene Verbindung als bei tiefer Temperatur beständig. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** zeigt die Besonderheit einer Wechselwirkung über sechs Bindungen, die bei den Signalen von H2, H7 und H5 zu Linienabständen von ca. 1.8 Hz führt (Tabelle 1).

Die Reaktionen von **1** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (20°C), (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethen (20°C) und 1,2-Dehydrobenzol (−40°C) erbrachten anstelle der erhofften Diels-Alder-Addukte deren aromatisierte Isomere. Wahrscheinlich wurden die Benzvalene zunächst gebildet, lagerten dann aber um, obwohl unsubstituiertes Benzvalen bei 30°C eine Halbwertszeit von 48 h aufweist.^[11]

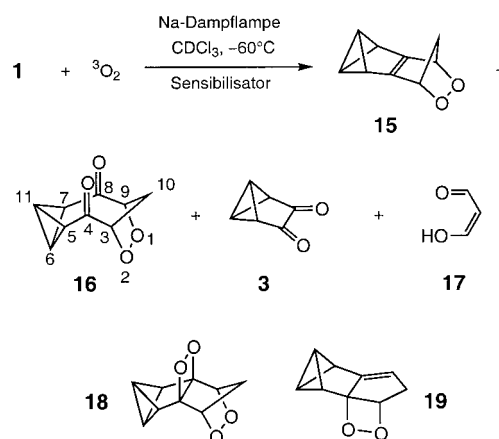
Als wir Tetracyanethylen (TCNE) und 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD) bei -40°C mit **1** umsetzten, waren die Benzvalene **11** (Tabelle 1) bzw. **13** bei tiefer Temperatur beobachtbar, gingen aber beim Aufwärmen in die formalen [2+2]-Cycloaddukte **12** (Tabelle 1) bzw. **14** über, wahrscheinlich über zwitterionische Zwischenstufen (Schema 4). Zu **12** und **14** analoge Verbindungen wurden auch bei der Reaktion von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,3-methanopentalen mit TCNE bzw. PTAD erhalten, allerdings ohne dass die zugehörigen Diels-Alder-Addukte beobachtet werden konnten.^[12]

Die Reaktion von **1** mit Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) im Überschuss in CDCl_3 bei -60°C lieferte das Dioxonindion



Schema 4. Reaktionen von **1** mit TCNE und PTAD.

16 (Tabelle 1), das α -Diketon **3**^[4] und das *cis*-Enol von Malondialdehyd (**17**).^[13] Mit einem internen Standard wurden die Ausbeuten an **16**, **3** und **17** zu 14, 16 bzw. 11% ermittelt. Verringerung der Sauerstoffmenge führte zur Beobachtung des Diels-Alder-Addukts **15** (Verhältnis **15:16:3:17:1** = 3.1:2.1:1.5:1.1:1.0) (Schema 5). Während der bei -40°C über mehrere Stunden durchgeführten NMR-Messungen veränderte sich das Produktverhältnis nicht, jedoch zersetzten sich **15** und **16** bei höheren Temperaturen unspezifisch.



Schema 5. Produkte der Reaktion von **1** mit $^1\text{O}_2$ sowie denkbare Zwischenstufen auf dem Weg zu **3**, **16** und **17** (Sensibilisator = 5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin).

Wir vermuten, dass **15** mit $^1\text{O}_2$ zum 1,2-Dioxetan **18** reagiert, das dann in Konkurrenzprozessen einerseits in **16** übergeht und andererseits zu **3** und **17** zerfällt. Während der Übergang **18**→**16** der Standardreaktion von 1,2-Dioxetanen^[14] entspricht, scheint die Bildung von **3** und Malondialdehyd aus **18** unter Bruch von vier Bindungen präzedenzlos zu sein. Am nächsten verwandt ist die Entstehung von Succindialdehyd und Ethen bei der Blitzvakuumthermolyse von 2,3-Oxabicyclo[2.2.2]octan, wobei aber nur drei Bindungen gespalten werden.^[15] Alternativ könnte das Dioxetan **19** als Vorstufe für **3** und **17** fungieren. Dazu müsste es entweder selbst mit $^1\text{O}_2$ in ein Bis(dioxetan) übergehen oder zuerst der [2+2]-Cycloreversion zu einem α,β -ungesättigten Keton mit

Aldehydfunktion unterliegen, das dann mit $^1\text{O}_2$ ein weiteres Dioxetan liefern müsste. Die Spaltung dieser Dioxetane würde die Bildung von **3** und **17** zwanglos erklären, jedoch sind weder Reaktionen von 1,3-Dienen mit $^1\text{O}_2$ zu Bis(dioxetanen) noch die von $^1\text{O}_2$ mit α,β -ungesättigten Ketonen bekannt.^[14] Da **15** bei -40°C nicht zu **19** umlagert, müsste **19** in Konkurrenz zur Bildung von **15** entstehen und sogleich weiterreagieren. Dies halten wir für recht unwahrscheinlich, weil einfache Dioxetane durchaus beobachtbar oder isolierbar sind,^[14] was auch für das aus unsubstituiertem Benzvalen gewinnbare Dioxetan zutrifft.^[16]

In Ermangelung direkter Strukturinformationen führten wir eine quantenchemische Rechnung (UB3LYP/cc-pVDZ^[17]) mit dem **11** zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff **20** durch. Die Geometrie für das Energieminimum zeigt Abbildung 1. Insbesondere illustriert die Projektion in Richtung der Doppelbindung deren Pyramidalisierung, die mit 21.2° nur wenig kleiner ist als die eines *syn*-Sesquinornbornatriens (22.7°).^[2c]

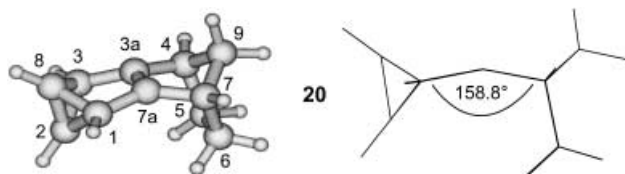
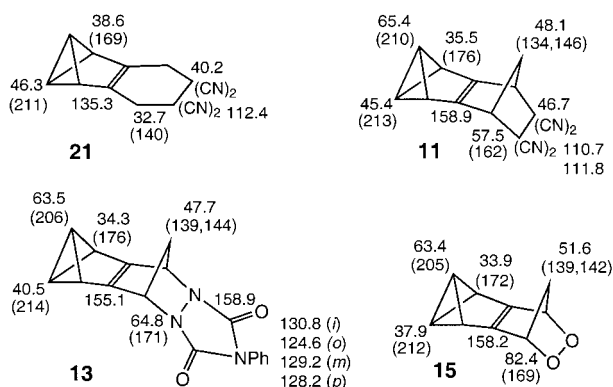


Abbildung 1. Quantenchemische Berechnung der Geometrie des Energieminimums von 2,3,4,5,6,7-Hexahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden **20**: perspektivisches Bild (links) und Projektion in Richtung der Doppelbindung (C3a–C7a, rechts).

Eine Konsequenz der Pyramidalisierung könnten die ungewöhnlich großen Differenzen der chemischen ^{13}C -NMR-Verschiebungen der beiden Bicyclobutan-Brückenkopf-atome von **11**, **13** und **15** sein (20.0, 23.0 bzw. 25.5 ppm, Schema 6). Darüber hinaus sind die olefinischen Kohlenstoffatome stark entschirmt. Der Vergleich der Daten des gewöhnlichen Benzvalens **21**^[18] mit denen von **11** unterstreicht die Besonderheit der Benzvalen-Einheiten von **11**, **13** und **15**.

Als Resümee ergibt sich, dass mit der Titelverbindung **1** nicht nur ein anspruchsvolles Synthesziel erreicht wurde,



Schema 6. Chemische Verschiebungen (^{13}C -NMR) und C,H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Klammern) von Benzvalen-Derivaten: CDCl_3 , -40°C bei **11**, **13** und **15**; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 24°C bei **21**.

sondern auch ein Cyclopentadien-Derivat vorliegt, dessen Diels-Alder-Addukte aufgrund ihrer hohen Reaktivität allenfalls bei tiefer Temperatur beobachtbar sind. Weiterhin erwarten wir für das Cyclopentadienylanion von **1** interessante Eigenschaften.

Eingegangen am 27. Februar 2002 [Z18787]

- [1] a) P. D. Bartlett, A. J. Blakeney, G. L. Combs, J. Galloy, A. A. M. Roof, R. Subramanyam, W. H. Watson, W. J. Winter, C. Wu in *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons* (Hrsg.: W. H. Watson), Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, **1983**, S. 75–104; b) P. D. Bartlett, C. Wu, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1880–1886; c) P. D. Bartlett, C. Wu, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4087–4092.
- [2] a) L. A. Paquette in *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons* (Hrsg.: W. H. Watson), Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, **1983**, S. 41–73; b) L. A. Paquette, H. Künzer, K. E. Green, O. De Lucchi, G. Licini, L. Pasquato, G. Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3453–3460; c) L. A. Paquette, C.-C. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1159–1164; d) E. R. Hickey, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 163–176.
- [3] F. Lanzendörfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1984**.
- [4] M. Christl, A. Kraft, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1427–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1369–1370.
- [5] A. Kraft, Dissertation, Universität Würzburg, **1989**.
- [6] M. Christl, M. Türk, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1719–1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1639–1641.
- [7] M. Türk, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [8] T. Fischer, Dissertation, Universität Würzburg, **1996**.
- [9] U. Kunz, S. Krimm, T. Fischer, T. Kottke, D. Stalke, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2171–2176.
- [10] U. Burger, B. Bianco, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 60–67.
- [11] a) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4281–4284; b) U. Burger, G. Gandillon, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 844–853.
- [12] M. Christl, H. Reuchlein, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1090–1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1035–1037.
- [13] S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5161–5165.
- [14] C. R. Saha-Möller, W. Adam in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 1B* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, A. Padwa), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 1041–1082.
- [15] A. J. Bloodworth, D. S. Baker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 547–549.
- [16] a) H. Leininger, M. Christl, D. Wendisch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 681–689; b) K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 725–728.
- [17] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [18] F. Lanzendörfer, M. Christl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 896–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 871–872; die Kopplungskonstante zwischen den zentralen und lateralen Bicyclo[1.1.0]butanprotonen von **21** beträgt entgegen dem publizierten Wert (3.0 Hz) nur 1.5 Hz.