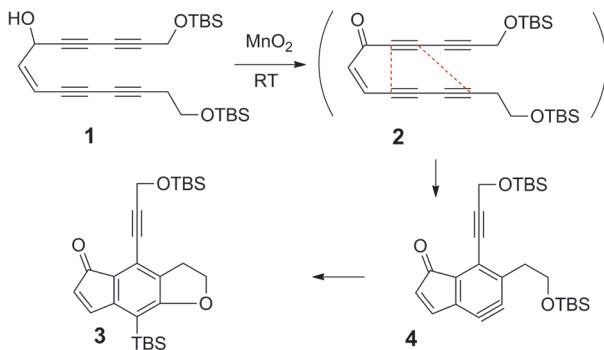


# „Heißes, energiereiches“ Dehydrobenzol\*\*

Reinhard W. Hoffmann\* und Keisuke Suzuki

Arine · Chemische Aktivierung ·  
[4+2]-Cycloadditionen

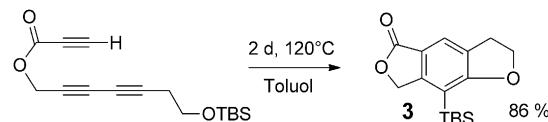
**A**b und zu möchte die Natur uns etwas sagen. Da sollten die Chemiker bereit und willens sein zuzuhören! Tom Hoyer hat sich einer solchen Nachricht nicht verschlossen,<sup>[1]</sup> als eine trivial aussehende Oxidation von **1** einen anderen Verlauf nahm (Schema 1). Anstelle des erwarteten Ketons **2** wurde



Schema 1. Unerwartete Bildung eines Arins durch [4+2]-Cycloaddition.

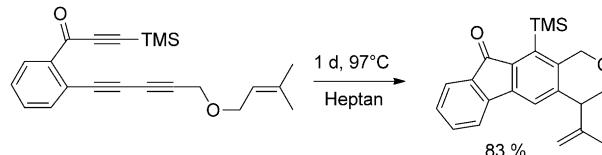
das tricyclische Produkt **3** in 53 % Ausbeute erhalten. Der Reaktionsverlauf konnte rasch nachvollzogen werden und wies auf eine präzedenzlose Cyclisierung des Inons **2** zu einem Arin **4** in einer [4+2]-Cycloaddition zwischen einer Diin- und einer Alkin-Einheit hin. In der Tat erwies sich diese Cycloaddition als ein vielseitiger Zugang zu Arinen mit elektronenziehenden Substituenten,<sup>[1]</sup> also mit einem Substituentenmuster, das mit den üblichen Methoden zur Erzeugung von Arinen nicht immer kompatibel ist. Damit erweitert diese überraschende Reaktion die Anwendungsbreite der Arin-Chemie, wie das typische Beispiel von Schema 2 zeigt.

Bei beiden Reaktionen wird die Reaktionskaskade durch eine intramolekulare Einschiebung des Arins in eine Silicium-Sauerstoff-Bindung abgeschlossen. Dies ist insofern ungewöhnlich, als Arine nicht dafür bekannt sind, dass sie TBS-Ether spalten.<sup>[2]</sup> Allerdings spaltet Dehydrobenzol – wenn auch zögerlich – Ether wie THF.<sup>[3]</sup> Die glatte intramolekulare



Schema 2. Gezielte Erzeugung eines Arins durch [4+2]-Cycloaddition.

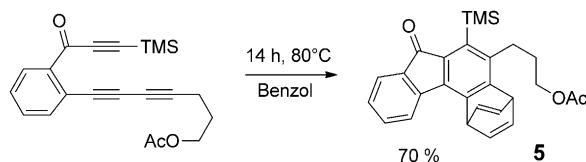
Einschiebung in die TBS-Ether-Gruppierung von **4** könnte einem Nachbargruppeneffekt zuzuschreiben sein, sie könnte aber auch einen Hinweis darauf geben, dass das durch intramolekulare Cycloaddition aus **2** hervorgehende Arin **4** besonders reaktiv ist. Dazu passt, dass ein durch die hier besprochene Cycloaddition generiertes Arin problemlos eine intramolekulare Alder-En-Reaktion eingeht (Schema 3),<sup>[1]</sup> während mit Dehydrobenzol selbst En-Reaktionen allenfalls mit niedrigen Ausbeuten ablaufen.<sup>[4]</sup>



Schema 3. Intramolekulares Afbangen eines Arins durch Alder-En-Reaktion.

Eine ungewöhnliche Reaktivität bemerkte man weiterhin, wenn Arine, in der oben genannten Weise erzeugt, vom Lösungsmittel intermolekular abgefangen werden.<sup>[1]</sup> Deswegen ist die in Schema 4 wiedergegebene Reaktion bemerkenswert. Denn bislang konnte Dehydrobenzol durch Addition an Benzol zu Benzobarrenlen nur in niedrigen Ausbeuten abgefangen werden.<sup>[5]</sup> Insofern ist die Bildung von **5** in 70 % Ausbeute spektakulär und weist erneut auf die hohe Reaktivität des hier auftretenden Arins hin.

Hoyer et al. berichten,<sup>[1]</sup> dass die hier vorgestellte [4+2]-Cycloaddition zu einem Arin mit etwa  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$  exotherm sei. Deshalb sollte ein so erzeugtes Arin zunächst eine



Schema 4. Intermolekulares Afbangen eines Arins durch Addition an das Lösungsmittel Benzol.

[\*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
E-Mail: rwho@chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. K. Suzuki

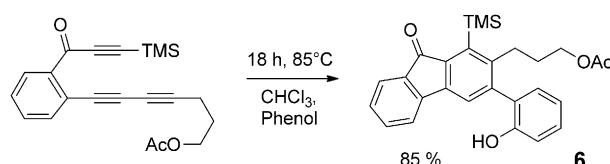
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551 (Japan)

[\*\*] Die Autoren danken Prof. B. K. Carpenter, Cardiff, für hilfreiche Kommentare.

erhebliche Überschussenergie aufweisen. Könnte es sein, dass das Arin diese Überschussenergie für intramolekulare Abfangreaktionen nutzen kann? Normalerweise wird die Überschussenergie einer durch chemische Reaktion aktivierte Zwischenstufe rasch in intramolekulare Schwingungen und Rotationen umverteilt. Sofern dabei aber die Überschussenergie auf Schwingungs- und Rotationsmoden übertragen wird, die für die Abfangreaktion relevant sind, kann diese Reaktion in der Tat chemisch ausgelöst werden und auch gegenüber anderen Folgereaktionen selektiv bevorzugt sein.<sup>[6]</sup> Inwiefern dies auf die Arine zutrifft, die durch die hier besprochene [4+2]-Cycloaddition gebildet werden, bleibt für heute reine Spekulation. Umgekehrt erkennt man aber, dass Arine, die durch [4+2]-Cycloaddition gebildet werden, ein lohnendes Objekt sein dürften, um die Möglichkeiten und Grenzen einer chemischen Aktivierung von Reaktionen in Lösung<sup>[7]</sup> näher zu untersuchen. Aus diesem Blickwinkel könnte auch die glatte Bildung von **5** durch Reaktion des Arins mit dem Lösungsmittel Benzol als Fingerabdruck eines energiereichen Arins interpretiert werden.

Hoye et al. beschreiben<sup>[1]</sup> noch eine weitere Eigenart des durch Cycloaddition erzeugten Arins, eine Verhaltensweise, die nicht notwendigerweise auf einen hohen Energieinhalt zurückzuführen ist. Es ist dies die Reaktion mit Phenol, das in *ortho*-Position zu **6** C-aryliert wird (Schema 5). Normalerweise werden Phenole von Arinen durchgängig O-aryliert.<sup>[8]</sup> Diese Beobachtung könnte vielleicht auch damit zu tun haben, dass das Arin bei der Erzeugung durch [4+2]-Cycloaddition frei von unschuldigen oder nicht so unschuldigen Coprodukten gebildet wird.<sup>[1]</sup>

Zusammengefasst eröffnet die hier vorgestellte Erzeugung eines Arins durch intramolekulare [4+2]-Cycloaddition zwischen einem Diin und einem (elektronisch aktivierten)



**Schema 5.** Intermolekulares Afbangen eines Arins durch Addition an Phenol.

Alkin nicht nur einen neuen Zugang zu Arinen, sondern ebenso einen Trainingsplatz, um mehr und Grundsätzliches über die chemische Aktivierung reaktiver Zwischenstufen zu lernen.

Eingegangen am 12. November 2012  
Online veröffentlicht am 11. Januar 2013

- [1] T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Woods, *Nature* **2012**, *490*, 208–212.
- [2] Siehe beispielsweise a) S. M. Ali, S. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1465–1466; b) T. Hosoya, T. Hasegawa, Y. Kuriyama, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Synlett* **1995**, 177–179.
- [3] a) G. D. Richmond, W. Spendel, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4557–4560; b) K. Okuma, Y. Fukuzaki, A. Nojima, K. Shioji, Y. Yokomori, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3063–3066.
- [4] G. Wittig, H. Dürr, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 55–62.
- [5] R. G. Miller, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1798–1800.
- [6] L. M. Goldman, D. R. Glowacki, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5312–5318.
- [7] a) B. S. Rabinovitch, M. C. Flowers, *Quart. Rev.* **1964**, *18*, 122–167; b) B. K. Carpenter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3532–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3340–3350.
- [8] Z. Liu, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3198–3209.