

## NEUE WEGE ZUM ELASSOVALENSYSTEM

R. Askani und B. Pelech

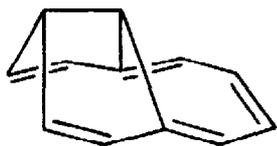
Fachbereich Chemie der Justus Liebig-Universität Giessen  
Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

**Abstract:** The new methods for the synthesis of the title system are based on photo-addition of 2-butyne to unsaturated anhydrides and cycloaddition to the dimethylene-bicyclo[3.3.0]octadiene 9, which has been obtained by a new methodology.

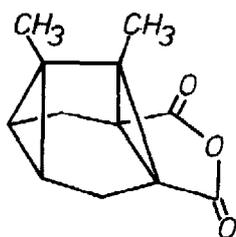
Obwohl das von Winstein aufgestellte Konzept der Homoaromatizität <sup>1</sup> an geladenen Verbindungen vielfach bestätigt werden konnte, blieb die Suche nach neutralen Systemen mit ausgeprägtem homoaromatischen Charakter bisher erfolglos. Auch das Ellassovalen 1 erfüllte trotz seiner günstigen sterischen Voraussetzungen kaum die in den Trivialnamen implizierten Erwartungen <sup>2</sup>. So wurde die Diskussion, inwieweit 1 als homoaromatisches 6  $\pi$  - oder 10  $\pi$  -Elektronensystem aufzufassen ist, mittlerweile auf die Frage reduziert, in welchem Ausmaß Cycloheptatrienen ein homoaromatischer Charakter zuzuschreiben ist <sup>3</sup>. Eine relativ zu 1 erhöhte homokonjugative Wechselwirkung weisen eventuell push-pull substituierte Ellassovalene auf <sup>4</sup>, zu deren Synthese sich die zwei im folgenden beschriebenen Methoden anbieten <sup>5</sup>.

Eine beiden Wegen gemeinsame Schlüsselfunktion kommt der vor einigen Jahren gefundenen Photoaddition von 2-Butin an Cyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonsäureanhydrid zu dem Polycyclus 2 zu <sup>6</sup>. Bei der Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf das Anhydrid 3 <sup>7</sup> (Schmp. 205°C/Eisessig), hergestellt aus 1,2-Dimethylen-4-cyclohexen <sup>8</sup> und Acetylen-dicarbonsäure, liessen sich 36% 4 (Schmp. 178-179°C, Essigester: Petrolether 1:2) neben einem direkt nicht weiter auftrennbaren Gemisch von weiterem 4 und dem [2+2]-Cycloaddukt von 2-Butin an die Anhydrid Doppelbindung von 3 isolieren. Der aus 4 konventionell <sup>6</sup> zugängliche Dimethylester (91%, Schmp. 83-84°C/Methanol) wurde über sein Bromadditionsprodukt (Schmp. 129°C) und durch dessen Behandlung mit DBU <sup>9</sup> in das Norcaradienderivat 5 übergeführt (62%; Schmp. 125°C/Methanol; NMR <sup>10</sup>).

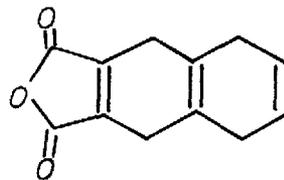
Versuche, 5 direkt mit DDQ <sup>9</sup> zu dehydrieren, verliefen erfolglos. In der Behandlung von 5 mit "KDA" <sup>11</sup> (2,5 Moläquiv., 2,5 h, -78°C) und der anschließenden Zugabe von Diphenyldisulfid (1,2 Moläquiv., -78°C bis R.T.) fanden wir eine Methode zur formalen Dehydrierung von 5 <sup>12</sup>. Die hierbei direkt anfallende Verbindung (41%; Schmp. 79-80°C/Methanol, NMR und UV <sup>13</sup>) wird unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten, insbesondere der Lage der Brückenkopf-atome im <sup>13</sup>C-Spektrum, am besten durch die Ellassovalenstruktur 6 beschrieben.



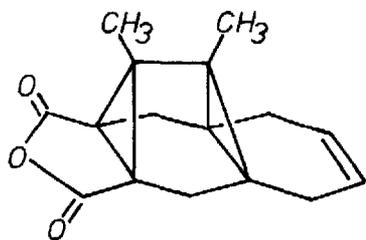
1



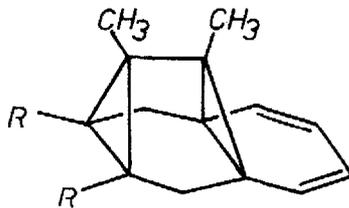
2



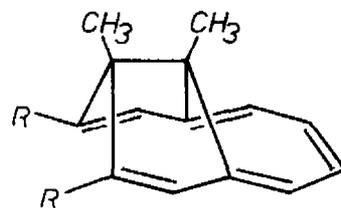
3



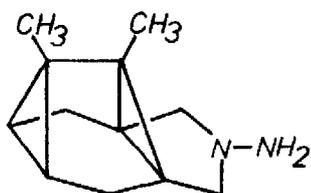
4



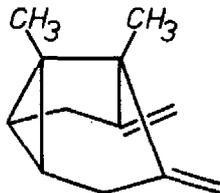
5

 $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$ 

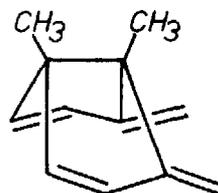
6



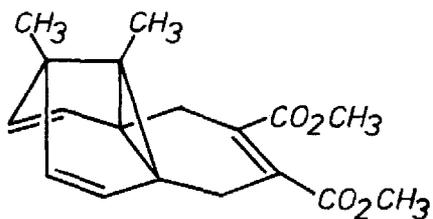
7



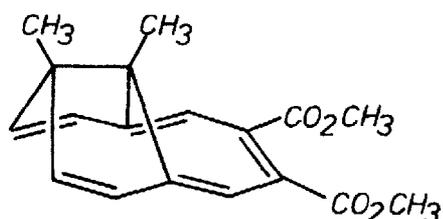
8



9



10



11

Unser zweiter Zugang zum Ellassovalengerüst beinhaltet die als Homo- [8+2] - bzw. Homo- [4+2] -Reaktion aufzufassende Cycloaddition von En-Komponenten an das 2.8-Dimethylenbicyclo [3.3.0] octa-3.6-diensystem, hier insbesondere 9. Zur Darstellung von 9<sup>14</sup> wurde das aus dem Anhydrid 2 mit Hydrazinhydrat zugängliche N-Aminoimid mit Lithiumaluminiumhydrid zu dem Hydrazin 7<sup>15</sup> reduziert, dessen Oxidation mit Mangandioxid bei 0°C unter Stickstoffabspaltung das Dien 8 lieferte<sup>16</sup>. Dieses neue Verfahren empfiehlt sich als allgemeine Methode zur Überführung von Cyclopropan-1.2-dicarbonsäurederivaten in Penta-1.4-diene<sup>17</sup>. Bei der Behandlung mit Selendioxid (1 Moläquiv., 18h Rückfluß in Dioxan/Wasser 1:1) wird 8 direkt in das Polyen 9 umgewandelt (31%), das mit elektronenarmen Enophilen Cycloadditionen unter Bildung überbrückter Semibullvalene eingeht. Aus 9 entsteht so mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ein 1:1-Addukt (84%; Schmp. 94-95°C), das, wie die NMR-Spektren<sup>18</sup> zeigen, überwiegend in der tautomeren Form 10 vorliegt. Die Umsetzung von 10 mit DDQ (30 min., Benzol, R.T.) liefert ein Dehydrierungsprodukt (75%, Schmp. 105-107°C), dessen spektroskopische Daten<sup>19</sup> sich voll mit der Struktur 11 vereinbaren lassen. Für 6 und 11 stehen noch die Ermittlung der NMR-Kopplungskonstanten sowie die Analyse der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren aus.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie den Chemischen Werken Hüls für die Überlassung von 2-Butin.

- 
- <sup>1</sup> L.A. Paquette, *Angew. Chem.* 90, 114 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 106 (1978).
- <sup>2</sup> L.A. Paquette, C.C. Liao, R.L. Burson, R.E. Wingard, C.N. Shih, J. Fayos und J. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 6935 (1977).
- <sup>3</sup> a) E. Vogel, V.H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen und K. Müllen, *Angew. Chem.* 85, 760 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 758 (1973).  
 b) L.A. Paquette, T.G. Wallis, T. Kempe, G.G. Christoph, J.P. Springer und J. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 3946 (1977).
- <sup>4</sup> K.N. Houk, R.W. Gandour, R.W. Strozier, N.G. Rondan und L.A. Paquette, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 6797 (1979).
- <sup>5</sup> Neben der Stammverbindung 1<sup>2, 3a</sup> sowie zwei Methoxyderivaten<sup>2</sup> ist bisher nur ein Benzoderivat<sup>3b</sup> des Ellassovalens bekannt.
- <sup>6</sup> R. Askani, *Chem. Ber.* 98, 3618 (1965).
- <sup>7</sup> Alle Substanzen lieferten gute Elementaranalysen und ihre spektralen Daten sind mit den angenommenen Strukturen übereinstimmend. NMR-Daten in CDCl<sub>3</sub> und Tetramethylsilan als innerem Standard (δ).

- <sup>8</sup> In Abänderung von Lit. Zit. W. J. Bailey und J. Rosenberg, J. Amer. Chem. Soc. 77, 73 (1955) über das Ditosylat und Diiodid mit DBU hergestellt.
- <sup>9</sup> DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en. - DDQ: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon.
- <sup>10</sup> 5: <sup>1</sup>H-NMR: 0.60 (s, 3 H); 1.62 (s, 3 H); AB-System 2.16, 2.48 (J = 13.5 Hz, 4 H); 3.70 (s, 6 H); 5.75 - 6.10 (m, 4 H). - <sup>13</sup>C-NMR: 6.73; 9.84; 22.87; 33.04 (CH<sub>2</sub>); 45.45; 46.27; 47.53; 51.70 (CH<sub>3</sub>); 121.66 (CH); 125.18 (CH); 169.45.
- <sup>11</sup> Lithiumdiisopropylamid + Kaliumtertiärbutanolat: L. Lochmann und J. Trekoval, J. Organomet. Chem. 179, 123 (1979).
- <sup>12</sup> Die Metallierung von 5 in einer der Methylengruppen unter Öffnung des Dreiringes zu einem Enolation wird durch die cyclopropankonjugierten Carboxymethylgruppen begünstigt.
- <sup>13</sup> 6: <sup>1</sup>H-NMR: 0.07 (s, 3 H); 1.55 (s, 3 H); 3.81 (s, 6 H); 6.75 - 6.95 (m, 4 H); 7.09 (s, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR: 9.82; 19.83; 51.43 (CH<sub>3</sub>); 56.16; 64.06; 119.91 (CH); 128.12 (CH); 135.76; 136.98 (CH); 137.89; 165.38. - UV (Ethanol): 382 (4150); 284 (50 200); 242 (19 400) nm ( ε ).
- <sup>14</sup> Bisher bekannt: Stammverbindung, L. A. Paquette, R. K. Russell und R. L. Burson, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6124 (1975); Hexamethylderivat, R. Askani, Habilitationsschrift Universität Karlsruhe 1971.
- <sup>15</sup> Charakterisiert als Benzoylderivat (Schmp. 176°C).
- <sup>16</sup> Vergleichbar ist die Stickstoffabspaltung aus N-(3-pyrolino)-nitrenen. D. M. Lemal und S. D. Mc Gregor, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1335 (1966); S. Hünig, Helv. Chim. Acta 54, 1721 (1971); B. V. Ioffe und M. A. Kuznetsov, Russ. Chem. Rev. 41, 131 (1972).
- <sup>17</sup> vgl. H. D. Martin und C. Heller, Monatsh. Chem. 110, 1271 (1979).
- <sup>18</sup> 10: <sup>1</sup>H-NMR: 0.85 (s, 3 H); 1.08 (s, 3 H); 2.75 - 3.45 (m, 4 H); 3.82 (s, 6 H); AB-System 5.02, 5.56 (J = 5 Hz, 4 H) - <sup>13</sup>C-NMR: 5.81; 16.58; 27.12 (CH<sub>2</sub>); 52.09 (CH<sub>3</sub>); 55.27; 61.62; 64.96; 123.58 (CH); 132.88; 133.37 (CH); 168.28.
- <sup>19</sup> 11: <sup>1</sup>H-NMR: -0.09 (s, 3 H); 1.17 (s, 3 H); 3.90 (s, 6 H); AB-System 5.95, 6.57 (J = 5, 8 Hz, 4 H); 7.00 (s, 2 H). - <sup>13</sup>C-NMR: 10.65; 20.60; 52.46 (CH<sub>3</sub>); 52.80; 65.21; 114.43 (CH); 129.59 (CH); 130.17; 138.08 (CH); 144.28; 169.68. - UV (Ethanol): 355 (6400); 268 (35 000) nm ( ε ).

(Received in Germany 3 March 1980)