

CHEMIE DER LITHIUM-ENOLAT-HEPTAFULVENE:

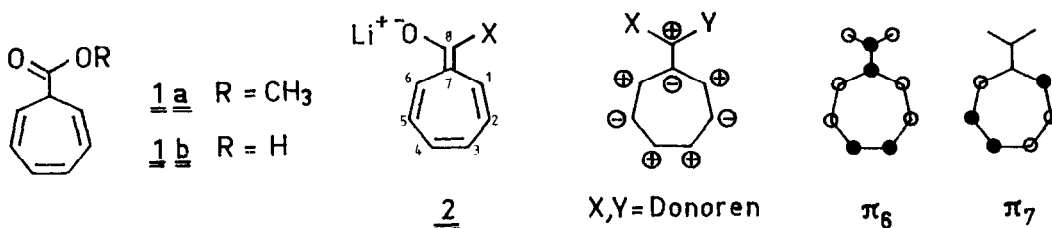
REGIOSPEZIFISCHE ALDOL-ADDITION

Walter Bauer und Jörg Daub*

Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg,
 Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (Germany-W)

SUMMARY: Aldehydes and ketones add to the cycloheptatriene ester anion 2a and to the carboxylic acid dianion 2b at C-7 (α -attack) or C-2 (C-5) (γ -attack), depending on the starting compounds.

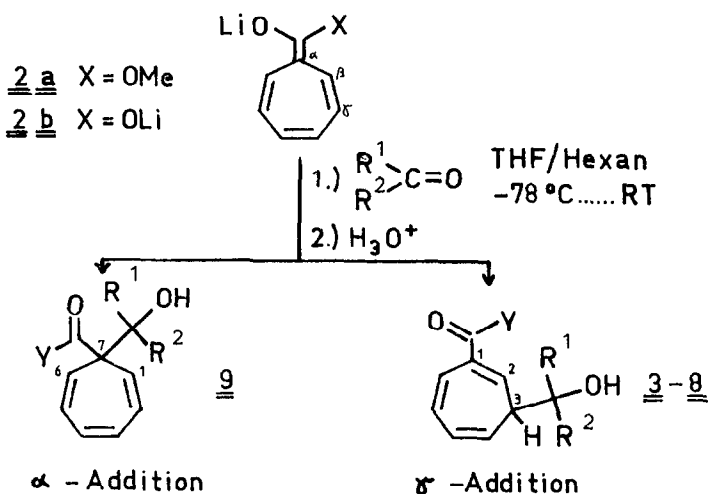
Die aus Cycloheptatrien-7-carbonsäureester 1a und Cycloheptatrien-7-carbonsäure 1b mit lithiumorganischen Verbindungen entstehenden Anionen haben die Heptafulvenolat-Struktur 2a und 2b^[1,2]. Damit sind sie potentielle Ausgangsverbindungen für gezielte Synthesen von disubstituierten Cycloheptatrienen durch Al-



dol-Additions-Reaktionen. Die Polyvinylenolate 2 haben durch die "kreuzkonjugierten Doppelbindungen" eine charakteristische Elektronenstruktur^[3]. Die Ladungsverteilung im Grundzustand von 2 ist alternierend, außerdem ist in 2 die Energielücke zwischen den Grenzorbitalen π_6 und π_7 stark verringert. Im folgenden sind durch Umsetzungen von 2 mit Benzophenon, Diethylketon, Acetophenon und Propanal erste Erkenntnisse über die Regio- und Stereochemie der Reaktion gesammelt, außerdem wurde die Frage geprüft, ob es sich um einen Ein- oder Zweielektronen-Transfer-Mechanismus handelt.

Die Reaktionen laufen regiospezifisch ab (Schema 1). Aus 2a und Diethylketon, Benzaldehyd und Propanal entstehen die γ -Produkte 4, 6 und 8. Ebenfalls an C-2 (C-5) erfolgt die C-C-Verknüpfung der Dilithiumverbindung 2b mit Benzophenon,

Diethylketon und Benzaldehyd. Der reaktionsfähigere Propionaldehyd reagiert mit dem Dianion 2b zum α -Produkt 9. Bei der Umsetzung von Benzophenon mit dem Esteranion 2a wurde keine Aldoladdition beobachtet. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.



Schema 1

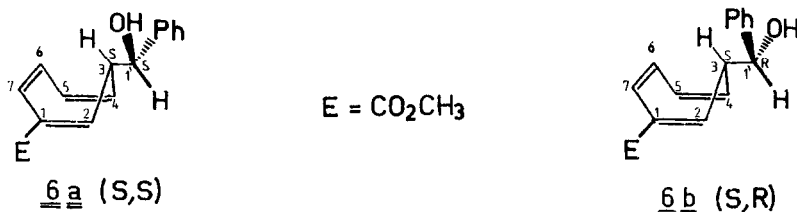
X	Y	R ¹	R ²	Addukt	Ausbeute (%)
OCH ₃	OCH ₃	Ph	Ph	keine Rkt.	-
OLi	OH	Ph	Ph	<u>3</u> "γ"	71 *
OCH ₃	OCH ₃	Et	Et	<u>4</u> "γ"	<10
OLi	OH	Et	Et	<u>5</u> "γ"	40 *
OCH ₃	OCH ₃	H	Ph	<u>6</u> "γ"	quantitativ
OLi	OH	H	Ph	<u>7</u> "γ"	85
OCH ₃	OCH ₃	H	Et	<u>8</u> "γ"	quantitativ
OLi	OH	H	Et	<u>9</u> "α"	68 *

Tab. 1

* Ausbeuten nach Umkristallisation

Die Umsetzungen von 2a mit Benzaldehyd und Propionaldehyd und 2b mit Benzaldehyd ergeben jeweils beide Diastereomere. 6a und 6b wurden durch fraktionierende Kristallisation getrennt und die Stereochemie durch ¹H-NMR-Spektroskopie zugeordnet [4]. Als Sonde dienen die Kopplungskonstanten J(3-H-1'-H) zur Festlegung der Rotamerenverteilung und die chemischen Verschiebungen von 2-H und 4-H, die von der Stellung der Phenylgruppe abhängen. Das Verhältnis von 6a [3(R),

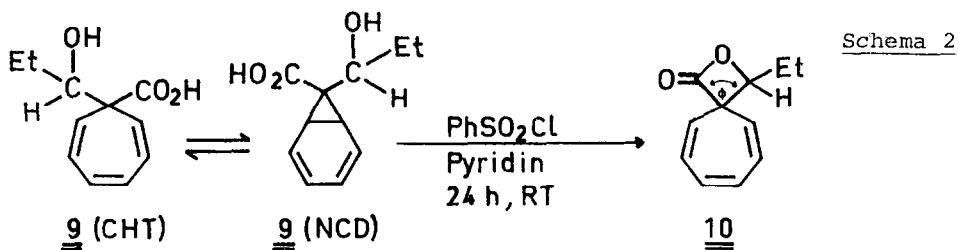
1'(R) und 3(S), 1'(S)] zu 6b [3(S), 1'(R) und 3(R), 1'(S)] im Rohprodukt ist 40:60. Das Verhältnis der analogen Diastereomeren in 7 ist 7a:7b = 64:36 nach



	8.2 Hz	J(3-H-1'-H)	7.4 Hz
<u>6a</u>	6.70 ppm	δ (2-H)	6.35 ppm <u>6b</u>
	5.18 ppm	δ (4-H)	5.61 ppm

¹H-NMR-Analytik.

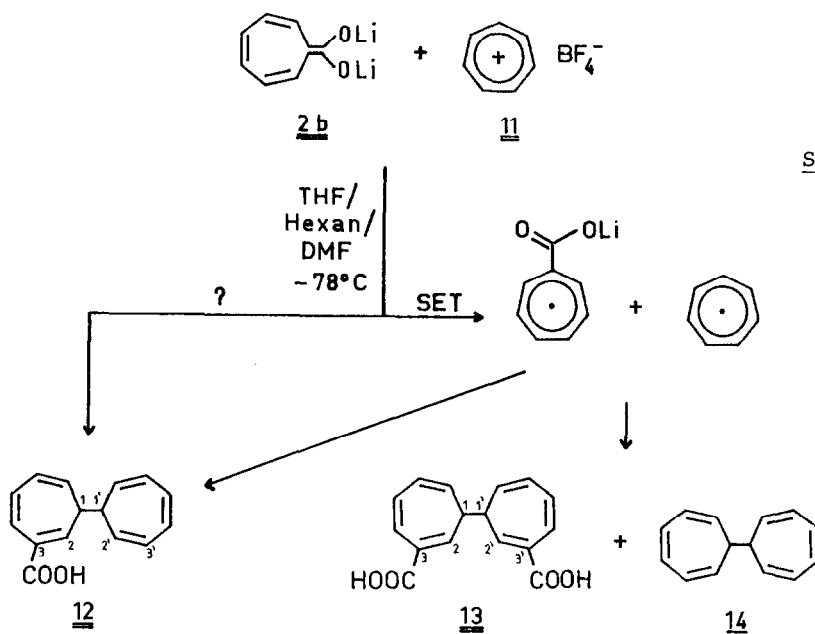
Das Cycloheptatrien 9 (CHT) steht bei Raumtemperatur im schnellen Gleichgewicht mit dem Valenzisomeren 9 (NCD). In Chloroform ist die Gleichgewichtskonstante bei 33°C ungefähr 1. Die Struktur von 9 wurde außerdem durch die Cyclisierung zum Spirolacton 10 gesichert (Schema 2, Ausbeute 82%). Die NMR-Spek-



troskopie zeigt, daß 10 als Cycloheptatrien vorliegt. Dies muß auf den kleinen Außenwinkel ϕ zurückgeführt werden [5].

Bei der Umsetzung von 2 mit den Carbonylverbindungen treten keine freien Radikale auf, ein Hinweis dafür ist das Fehlen von Bicycloheptatrienyl-Verbindungen (z.B. 13). Eine C-C-Verknüpfungsreaktion, die unter Beteiligung eines Ein-Elektron-Transfers (SET) ablaufen muß, ist die Umsetzung von Tropyliumtetrafluorborat 11 mit 2b [6]: Neben Ditropiliden 14 und dem unsymmetrisch substituierten Bicycloheptatrienyl 12 wird die 3,3'-Dicarbonsäure 13 isoliert (Schema 3) [1,7,8].

Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Der Deutschen Shell AG danken wir für eine Chemikalienspende.



- [1] 9. Mitteilung (Fulvene mit inverser Ringpolarisation); vorhergehend: J. Daub, A. Hasenhündl und K.M. Rapp, *Chem. Ber.* **115**, 2643 (1982).
- [2] K.M. Rapp, T. Burgemeister u. J. Daub, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2685; W. Bauer, Dissertation Universität Regensburg 1982; Vgl. jedoch A.W. Zwaard u. H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **100**, 126 (1981).
- [3] Über die Chemie von Vinylenolat-Verbindungen: D. Hoppe, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30**, 196 (1982), u. dort zitierte Literatur.
- [4] Vgl. A. Gaudemer in *Stereochemistry* (Herausg. H.B. Kagan) Vol. 1, S. 44, Thieme, Stuttgart 1977.
- [5] Über vergleichbare Verbindungen: T. Asao, N. Morita u. Y. Kitahara, *J. Am. Soc.* **94**, 3655 (1972); N. Morita, Y. Kitahara u. T. Asao, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 869; N. Morita, T. Asao u. Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2821; W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K.M. Rapp u. J.J. Stezowski, *Chem. Ber.* **115**, 99 (1982).
- [6] Vgl. R.C. Kerber, G.W. Urry, N. Kornblum, *J. Am. Soc.* **87**, 4520 (1965); L.M. Jackman u. B.C. Lange, *Tetrahedron* **33**, 2737.
- [7] Vgl. W. Bauer, J. Daub, A. Hasenhündl, K.M. Rapp u. P. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2977 (1981).
- [8] Weitere analytische Daten:

	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>6a</u>	<u>6b</u>	<u>9</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Schmp. ($^\circ\text{C}$)	80	116-118	86-89	99-100	126-128	119-120	220
IR(KBr, cm^{-1})	3455 1687	3368 1693	3441 1698	3440 1694	3612 1687	1679	1677

10: Sdp. $50^\circ\text{C}/0.01$ Torr, IR(CCl_4), 1832 cm^{-1} .

(Received in Germany 16 August 1982)