

Direkte Lithiierung von Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-dien

Direct Lithiation
of Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-diene

Frank H. Köhler* und Norbert Hertkorn

Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **38b**, 407–408 (1983);
eingegangen am 12. November 1982

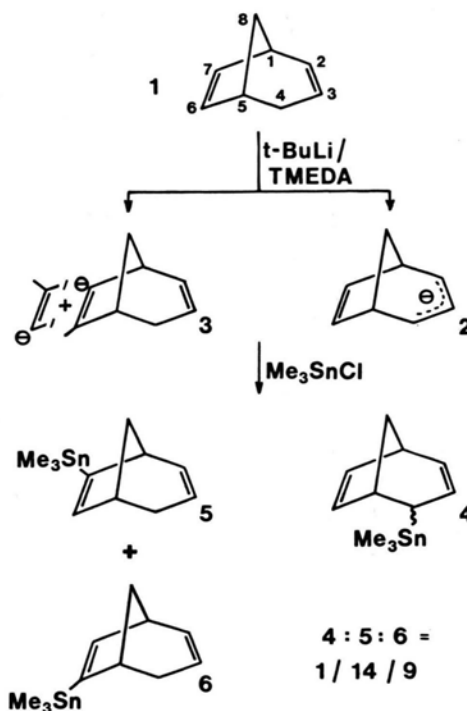
Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-diene, Metallation

Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-diene (**1**) has been lithiated directly with *t*-butyllithium/TMEDA at low temperature. After quenching with trimethyltin chloride essentially two stannyl derivatives of **1** were obtained. The stannyl group did not bind to the allylic carbon of **1** as expected but to C-6 and C-7. This has been shown by means of elemental analysis, mass spectroscopy as well as ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectroscopy.

Die formale Abstraktion eines Protons aus Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-dien (**1**) führt zum entsprechenden Anion, für das die Struktur **2** erwartet werden kann. Das Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-dienyl-Anion (**2**) ist seit über zwanzig Jahren im Zusammenhang mit dem Begriff der Homoaromatizität [1] im Blickpunkt des Interesses [2]. Unseres Wissens wurde **2** bisher nur nach aufwendiger Synthese aus 4-Methoxybicyclo[3,2,1]octa-2,6-dien dargestellt [3]. Wir haben deshalb versucht, **1** direkt zu lithieren und den Nachweis durch Abfangen mit Trimethylchlorstannan zu führen.

Die Vereinigung von **1** mit *n*-Butyllithium in Pentan bei -45 bis $+6$ °C ergibt kein nachweisbares Stannylderivat von **1**. Äquimolare Zugabe von TMEDA führt zu einer Metallierung $< 5\%$. Erst der Einsatz der bisher selten [4] verwendeten Kombination *t*-Butyllithium/TMEDA ist erfolgreich: bereits bei -50 bis -26 °C werden *ca.* 35% von **1** in Stannylderivate umgewandelt. Nach Destillation in einer Spaltrohrkolonne wird ein Gemisch von Isomeren erhalten, deren Elementaranalyse sehr gut der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}$ entspricht. Im Massenspektrum stimmen die Intensitäten der schwersten gefundenen Ionen mit der berechneten Signalverteilung für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}^+$ innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Überraschenderweise leiten sich die Isomeren $\text{C}_8\text{H}_9\text{SnMe}_3$ jedoch nicht vorwiegend vom erwarteten Anion **2**, sondern von **3** ab. Einen einfachen Beweis liefert das ^{119}Sn -NMR-Spektrum. Es finden



sich zwei intensive Signale bei $\delta(^{119}\text{Sn}) = -46,3$ und $-47,7$ mit dem Flächenverhältnis 3:2; daneben treten fünf weitere Signale auf, die nur etwa 7% der Integralsumme ausmachen. Die $\delta(^{119}\text{Sn})$ sind charakteristisch für vinylich gebundene Trimethylstannylreste, was die erwartete Substitution in 4-Stellung von **1** als Hauptreaktion ausschließt. Bicyclo[3,2,1]octa-2,6-diene, die an C-6/7 nicht substituiert sind, weisen im ^1H -NMR für H-6/7 zwei typische Doppeldoublets bei $\delta(^1\text{H}) = 5,5$ bis $6,8$ auf [3, 5]. Diese Signale finden sich nur mit sehr geringer Intensität (4% aller Isomeren; davon 3% mit der vorläufigen Zuordnung: 4-Trimethylstannylbicyclo[3,2,1]octa-2,6-dien (**4**)). Damit ist die Bindung der Stannylgruppe an C-6 bzw. C-7 festgelegt. Dementsprechend zeigt das ^1H -Spektrum in Abb. 1 zwei wohlausgebildete Doublets (gesichert durch Aufnahme auch bei 60 MHz) für H-6 und H-7 bei $\delta(^1\text{H}) = 5,91$ und $6,44$, die beide von $^{119/117}\text{Sn}$ -Satelliten begleitet sind [$^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 42,0$ Hz bzw. $42,2$ Hz] und deren Flächenverhältnis wiederum 3:2 beträgt. Die Unterscheidung der beiden Isomeren **5** und **6** folgt zwanglos aus den $\delta(^1\text{H}-6/7)$, die sehr ähnlich denen für **1** sind [3]. Ein unabhängiger Beweis von **5** und **6** gelingt mit dem ^{13}C -Spektrum. Die entscheidenden Daten $\delta(^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ sind für **5**: C-7 153,3, 447,6 Hz; C-6 140,7, 33,0 Hz sowie für **6**: C-7 150,0, 34,2 Hz; C-6 143,4, 454,1 Hz.

Als Arbeitshypothese für die unerwartete Bildung von **5** und **6** anstelle von **4** nehmen wir eine kinetisch kontrollierte Metallierungsreaktion an: Wie Abb. 2

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. H. Köhler.

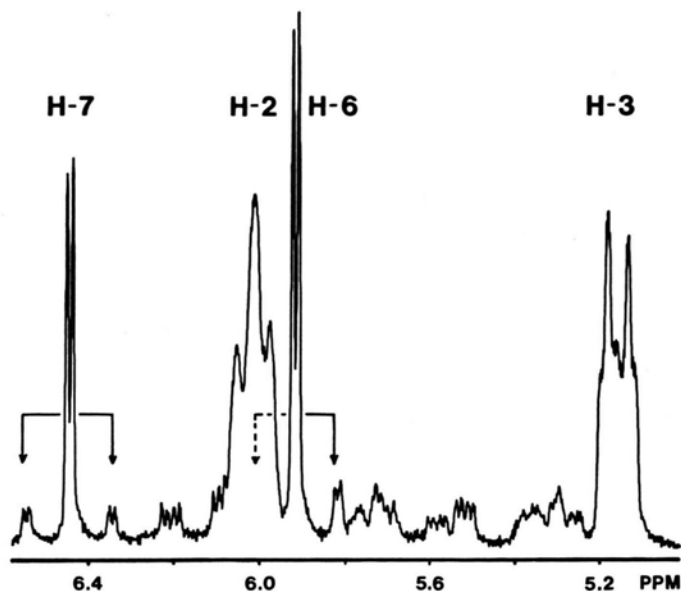


Abb. 1. 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Trimethylstannylderivate von **1** (vgl. Text); Ausschnitt des Olefinbereichs. H-7 stammt von **6**, H-6 von **5**, H-2 und H-3 von **5** und **6**; die Pfeile markieren $^3J(\text{Sn-H})$.

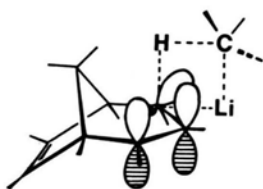


Abb. 2. Siehe Text.

zeigt, ist im Übergangszustand der Lithiierung [4] eine wirksame konjugative Stabilisierung der negativen Ladung in Allylstellung aus sterischen Gründen stark behindert. Daraufhin wird die 6/7-Stellung bevorzugt.

Wir danken Herrn Dr. B. Wrackmeyer für die Überlassung von Tetramethylstannan und dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

- [1] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6524 (1959).
 [2] Neuere Beiträge: J. B. Grutzner und W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1372 (1981); F. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *ibid.* **103**, 1375 (1981).

- [3] J. M. Brown, *Chem. Commun.* **1967**, 638; S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J. M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3556 (1967).
 [4] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1974.
 [5] N. Hertkorn, Diplomarbeit, TU München 1982.