

KURT ALDER † und HANS-JOACHIM ACHE

Über thermische Umlagerungen am Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

Die thermische Behandlung substituierter Bicyclo-[1.2.2]-heptene führt ähnlich wie die der Maleinsäure-anhydrid-Addukte substituierter Cyclopentadiene^{1,2)} zu einem strukturellen Umbau. Neben dem Übergang des 1-Alkyl-bicyclo-heptens ins 2-Alkyl-bicyclo-hepten und umgekehrt, tritt noch eine bisher unbekannte Umlagerung einer Bicyclo-[1.2.2]-hepten- in eine semicyclische Doppelbindung auf. Dadurch ergeben sich interessante Synthesemöglichkeiten für das Norcamphen, 2-Äthyliden- und 2-Isopropyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan; Santen geht analog in *endo*-2-Methyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan über.

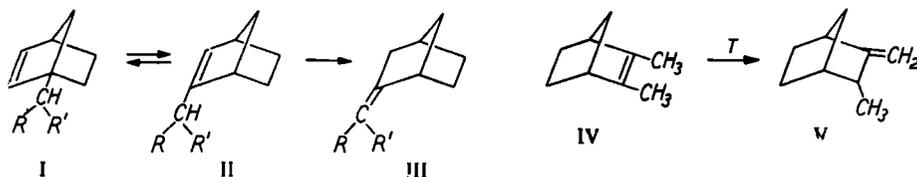
Nachdem substituierte Bicyclo-[1.2.2]-heptene einfach zugänglich geworden waren³⁾, erschien es uns interessant, diese einer thermischen Behandlung zu unterwerfen. Schon bei der Addition von substituierten Cyclopentadienen an Äthylen³⁾ konnte beobachtet werden, daß mit zunehmender Reaktionsdauer eine Verbindung vom Norcamphen-Typus mit semicyclischer Doppelbindung in steigendem Maße auftrat. Weiterhin ließ die Tatsache, daß das Verhältnis zwischen 1- und 2-substituierten Bicyclo-[1.2.2]-heptenen unabhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials an 1- und 2-substituierten Dienen konstant blieb, eine Umwandlung vermuten, wobei die Frage auftauchte, wie weit außer der zweifelsohne erfolgten Isomerisierung der Diene⁴⁾ eine solche der bereits gebildeten Addukte daran beteiligt war.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von thermischen Umwandlungsversuchen vorgenommen, deren Ergebnisse in der Tabelle auf S. 512 zusammengefaßt sind.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der thermischen Umwandlungen der Maleinsäure-anhydrid-Addukte substituierter Cyclopentadiene, so zeigt sich, daß in beiden Fällen zunächst die gleiche Strukturveränderung stattgefunden hat:

Die Addukte der 1-substituierten Cyclopentadiene I sind in die der 2-substituierten II umgelagert worden und umgekehrt.

Weiterhin bildet das Maleinsäure-anhydrid-Addukt bei erhöhter Temperatur z. T. die zugehörige *exo*-Form, während hier der Kohlenwasserstoff III mit semicyclischer Doppelbindung das Endprodukt der Umlagerung ist.



1) K. ALDER und A. HAUSWEILER, unveröffentl. Beobachtungen.

2) R. REEBER, Dissertat., Univ. Köln 1951.

3) K. ALDER † und H. J. ACHE, Chem. Ber. **95**, 503 [1962], vorstehend.

4) A. HAUSWEILER, Dissertat., Univ. Köln 1955.

Die thermischen Umwandlungsversuche wurden auch auf disubstituierte Bicyclo-[1.2.2]-heptene ausgedehnt und am Beispiel des Santens (IV) durchgeführt, wo erwartungsgemäß das *endo*-2-Methyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V) entstand.

Als Ergebnis läßt sich zusammenfassen, daß die thermische Umlagerung von Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Verbindungen eine relativ einfache Möglichkeit zur Darstellung einer Anzahl bisher unbekannter bzw. schwer zugänglicher Bicyclo-[1.2.2]-heptane vom Norcamphen-Typ bietet.

Thermische Umwandlungsversuche an Bicyclo-[1.2.2]-heptenen

Ausgangsverb.	Temp. °C	Dauer Std.	1-Alkyl- Verb. %	2-Alkyl- Verb. %	Alkyliden- Verb. %
1-Methyl- bicyclo-[1.2.2]- hepten-(2)	285	0	100	—	—
	285	3	25	65	10
	285	6	25	60	15
	285	9	25	55	20
	285	12	20	45	35
	285	15	15	35	50
	285	18	7	18	75
	285	21	Spuren	Spuren	ca. 100
2-Methyl- bicyclo-[1.2.2]- hepten-(2)	285	0	—	100	—
		3	30	65	5
		6	25	65	10
		9	20	65	15
		12	20	60	20
		15	15	40	45
		18	15	25	60
	21	Spuren	Spuren	ca. 100	
Norcamphen	285	3	—	—	100
		12	—	—	100
		21	—	—	100
1-Äthyl- bicyclo-[1.2.2]- hepten-(2)	100	12	100	—	—
	150	12	100	—	—
	200	12	100	—	—
	250	12	40	40	20
	285	3	30	50	20
	285	21	—	—	100
2-Äthyl- bicyclo-[1.2.2]- hepten-(2)	100	12	—	100	—
	150	12	—	100	—
	200	12	—	100	—
	250	12	40	40	20
	285	3	20	60	20
	285	21	—	—	100
Äthyliden- bicyclo- [1.2.2]-heptan	285	3	—	—	100
		12	—	—	100
		21	—	—	100

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umwandlung der substituierten Bicyclo-[1.2.2]-heptene erfolgte in Stickstoffatmosphäre im Bombenrohr bzw. Autoklaven bei den angegebenen Temperaturen. Die Darstellung der verwendeten Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Verbindungen sowie die Isolierung und Identifizierung der Umlagerungsprodukte wurde in der bereits früher³⁾ angegebenen Weise durchgeführt.