

Hans-Peter Löffler, Thomas Martini, Hans Musso und Gerhard Schröder

## Reaktion von Tetracyanäthylen mit überbrückten Homotropilidensystemen und Bicyclo[4.2.2]decatetraen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 16. Februar 1970)

Tetracyanäthylen (TCNE) reagiert mit dem Homotropilidensystem des Barbaralans (1) und Dihydrobullvalens (3) in 3,7-Stellung zu den Homodienaddukten 2 und 4. Bullvalen (6) und Bicyclo[4.2.2]decatetraen (7) dagegen bilden mit TCNE in unterschiedlichen Ausbeuten das gleiche Addukt  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$ , dessen Entstehung von Gerüstumlagerungen in 6 und 7 begleitet wird.

### Tetracyanoethylene Addition to Bridged Homotropilidenes and Bicyclo[4,2,2]decatetraene

The addition of tetracyanoethylene (TCNE) to barbaralane (1) and dihydrobullvalene (3) occurs at the 3,7-positions of the homotropilidene system yielding 2 and 4, respectively. Bullvalene (6) as well as bicyclo[4,2,2]decatetraene (7) and TCNE give rise in different yields to the same adduct  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$ , the generation of which is accompanied by skeletal rearrangements in 6 and 7.

Die überbrückten Homotropilidensysteme Barbaralan (1) und Dihydrobullvalen (3) einerseits sowie Bullvalen (6) und Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9) (7) andererseits zeigen gegenüber TCNE bemerkenswertes Verhalten, wobei 1 und 3 bzw. 6 und 7 jeweils analoge bzw. gleiche Reaktionsprodukte liefern.

### Reaktion von TCNE mit 1 und 3

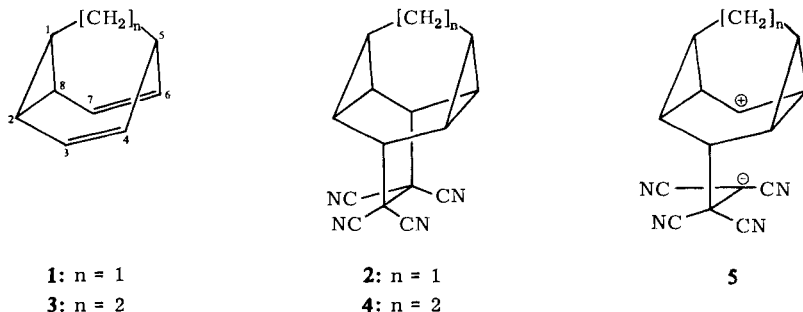
Barbaralan (1)<sup>1)</sup> und Dihydrobullvalen (3)<sup>2)</sup> reagieren in Benzol bei Raumtemperatur bzw. 100° mit TCNE in Ausbeuten von 80–85% zu kristallinen Addukten, denen wir die Struktur von 2.2.3.3-Tetracyan-pentacyclo[4.4.1.0<sup>4,9</sup>.0<sup>8,10</sup>.0<sup>5,11</sup>]undecan (2) und 8.8.9.9-Tetracyan-pentacyclo[5.4.1.0<sup>4,6</sup>.0<sup>5,10</sup>.0<sup>11,12</sup>]dodecan (4) zuordnen.

Im NMR-Spektrum von 2 (in Pyridin) erscheinen 2 H bei  $\tau = 6.26$  (m), 2 H bei 8.17 (t) und 6 H bei 8.79 ppm (m). Das NMR-Spektrum von 4 (in  $CD_2Cl_2$ ) ist dem von 2 analog: 2 H bei  $\tau = 6.4$ , 4 H bei 7.9 und 6 H bei 8.6 ppm (alle als Pseudosingulets). In den IR-Spektren (in KBr) von 2 und 4 zeigen sich die den Cyclopropylprotonen entsprechenden Valenzschwingungen bei 3029 und 3035 bzw. 3005 und 3025/cm.

<sup>1)</sup> 1a) W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron [London] 23, 3943 (1967);

<sup>1b)</sup> U. Biethan, H. Klusaceck und H. Musso, Angew. Chem. 79, 152 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 176 (1967).

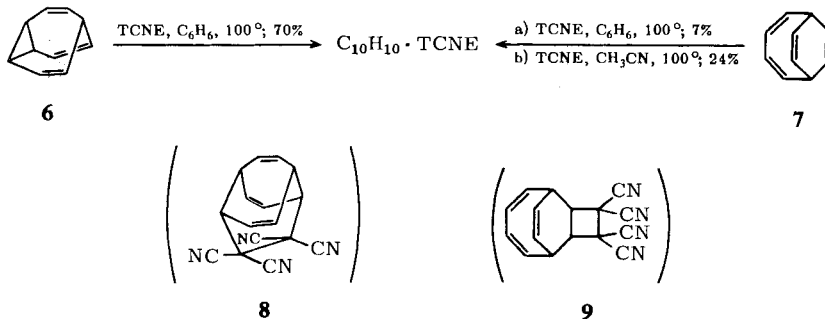
<sup>2)</sup> G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).



Die Entstehung von **2** und **4** verläuft analog der TCNE-Reaktion mit Norbornadien<sup>3a)</sup> und kann einstufig als Homo-Diels-Alder-Reaktion oder aber als Zweistufenprozeß<sup>3b)</sup> formuliert werden. Für den zweiten Fall erscheint die zwitterionische Zwischenstufe **5** besonders attraktiv, da hier ein Biscyclopropylcarbonylkation mit günstiger Geometrie vorliegt. Das p-Orbital des Carboniumions in **5** steht gemäß Modellbetrachtungen bei  $n = 1$  genau, bei  $n = 2$  nahezu optimal für eine Überlappung mit den Orbitalen beider Cyclopropanringe (bisektional)<sup>4)</sup>. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde noch nicht studiert.

### Reaktion von TCNE mit **6** und **7**

Bullvalen (**6**)<sup>2)</sup> und Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**7**)<sup>5)</sup> bilden mit TCNE in Benzol bei 100° zu **70** bzw. **7%** das gleiche Addukt  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$ , dessen Entstehung von Gerüstumlagerungen in den Ausgangsolefinen **6** und **7** begleitet wird (vide infra). Die Ausbeute des Adduktes aus **7** und TCNE läßt sich in Acetonitril auf **24%** (gegenüber **7%** in Benzol) steigern; mit Bullvalen fallen im gleichen Lösungsmittel jedoch nur zähe, bisher nicht näher definierte Produkte an.



3) 3a) A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. **81**, 667 (1959); 3b) Die elektrophile Addition von Brom an Barbaralon führt bei guten Ausbeuten zu 3,7-Dibrom-tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]nonanon-(9): E. Vedejs, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 5045.

4) Zur Frage der Existenz von Cyclopropylcarbonylkationen s. z. B.: F. A. Carey und H. S. Tremper, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2967 (1969); M. Hanack und H.-J. Schneider, Angew. Chem. **79**, 709 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 666 (1967); P. von R. Schleyer und G. W. van Dine, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2321 (1966).

5) 5a) M. Jones, jr. und L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. **89**, 150 (1967); 5b) H.-P. Löffler und G. Schröder, Angew. Chem. **80**, 758 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 736 (1968).

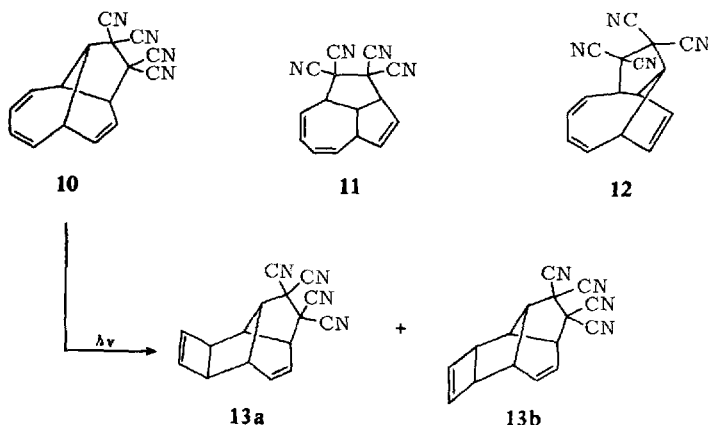
Im UV-Spektrum zeigt das Addukt ein Maximum bei 243 nm ( $\epsilon = 5200$ ).

Das NMR-Spektrum (in Aceton- $d_6$ ) zeigt Multipletts zentriert um  $\tau = 3.9$ , 6.2 und 6.7 ppm mit den relativen Intensitäten von 6:2:2.

Es sind alle denkbaren Additionsprodukte von TCNE an Bullvalen unter Beibehaltung des ursprünglichen [3.3.2]-Gerüsts zu verwerfen, z. B. **8**, da das Addukt ein konjugiertes Diensystem, d. h. wenigstens eine Brücke aus 4 C-Atomen aufweisen muß (UV-Spektrum; Photoisomeres: vide infra). Die Komplexität der NMR-Signale schließt **9** als Strukturvorschlag aus, da in **9** z. B. die beiden olefinischen Protonen der Äthenobrücke als symm. Quartett (A-Teil eines AA'XX'-Systems) erscheinen sollten. Zusätzlich sollten die olefinischen Cyclobutenylprotonen eines aus **9** entstehenden Photoisomeren eine scharfe Absorptionsbande im NMR-Spektrum veranlassen (NMR-Spektrum des Photoisomeren aus  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$ : vide infra).

$C_{10}H_{10} \cdot TCNE$  wird durch Strahlen einer Quecksilber-Niederdrucklampe in einer Ausbeute von 40% zu einem Reaktionsprodukt isomerisiert, das im UV-Spektrum nur Endabsorption und im IR-Spektrum bei 3105/cm eine für olefinische Cyclobutenylprotonen charakteristische Bande aufweist<sup>6)</sup>. Offensichtlich ist aus dem konjugierten Diensystem des Adduktes bei der Bestrahlung ein Cyclobutensystem entstanden.

Im NMR-Spektrum des bestrahlten Adduktes (in  $CD_2Cl_2$ ) finden sich 4 olefinische Protonen in komplexen Signalen zwischen  $\tau = 3.6$  und 4.6 und 6 aliphatische Protonen in einem Multiplett im Bereich von  $\tau = 6.2$  bis 7.2 ppm. Unter den olefinischen Absorptionssignalen stechen zwei relativ schmale Multipletts bei  $\tau = 3.8$  und 4.1 ppm ins Auge, die wir zwei in ihrer chemischen Verschiebung verschiedenen Paaren von Cyclobutenylprotonen zuordnen. Nach dieser Deutung sind also bei der Photolyse des Adduktes zwei Stereoisomere entstanden, die sich jeweils durch verschiedene Lage des Vierringes im Molekül unterscheiden<sup>7)</sup>. Insbesondere das Fehlen eines



<sup>6)</sup> J. D. Roberts und Ch. W. Sauer, *J. Amer. chem. Soc.* **17**, 3925 (1949).

<sup>7)</sup> S. dazu auch die Photolyse von Tricyclo[4.4.2.0<sup>7.10</sup>]dodecatetraen-(2.4.8.11): G. Schröder und W. Martin in G. Schröder und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **79**, 458 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 414 (1967); L. A. Paquette und J. C. Stowell, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 4159.

scharfen Absorptionssignals für die beiden olefinischen Cyclobutenylprotonen der Photoisomeren deutet auf einen unsymmetrischen Einbau des Cyclobutenringes in diesen Molekülen (z. B. **13a** und **13b**) und damit — sehr wahrscheinlich — auf eine unsymmetrische Lage des konjugierten Diensystems im Addukt.

Die spektralen Daten (UV, IR, NMR) des Adduktes  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$  und seiner beiden Photoisomeren eliminieren aus der Fülle<sup>8)</sup> der Strukturmöglichkeiten für das Addukt alle bis auf solche, die formal gesehen 1.3-Additionsprodukten des TCNE an das [4.3.1]- **10**, [5.3.0]- **11** und [5.2.1]-System **12** entsprechen.

Es ist bemerkenswert, daß die Methoxymercurierung<sup>9a)</sup> und Bromierung<sup>9b)</sup> von **7** zu in 9- und 10-Stellung substituierten Derivaten des Bicyclo[4.3.1]decatriens-(2.4.7)<sup>10)</sup> führt. Auch Bullvalen erleidet bei der Methoxymercurierung und nachfolgenden Reduktion mit Natriumborarat Umlagerung zum Bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.7)-System. Deshalb bevorzugen wir den Strukturvorschlag **10** für das TCNE-Addukt an Bullvalen (**6**) und den Kohlenwasserstoff **7** von Jones.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

Alle UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2 aufgenommen, die NMR-Spektren mit einem Varian A 56/60a-Gerät gegen TMS als inneren Standard.

*Tetracyanäthylen-Addukt 2 an Barbaralan (1)*: 47.2 mg *Barbaralan*<sup>1b)</sup> (**1**) vom Schmp. 46° und 51.1 mg *TCNE* werden in 5 ccm Benzol durch kurzes Erwärmen gelöst. Aus der zitronengelben Lösung kristallisieren nach einigen Minuten lange farbl. Nadeln. Am nächsten Morgen werden nach Aufarbeitung der Mutterlauge 83.6 mg (85%) **2** mit Schmp. 250 – 251° (Benzol) erhalten. Zur Analyse sublimierte man bei 140° i. Hochvak.

$C_{15}H_{10}N_4$  (246.3) Ber. C 73.15 H 4.09 N 22.75

Gef. C 73.16 H 4.17 N 22.75 Mol.-Gew. 246 (Massenspektrum)

IR (KBr): 3035, 3029 ( $\nu_{C-H}$ Cyclopropan); 2964, 2931, 2852 ( $\nu_{C-H}$ ); 2284/cm ( $C \equiv N$ ).

*Tetracyanäthylenaddukt 4 an Dihydrobullvalen (3)*: 44 mg *Dihydrobullvalen*<sup>2)</sup> (**3**) und 38 mg *TCNE* werden in 3 ccm Benzol in einer Ampulle 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Man erhält 65 mg (80%) **4** mit Schmp. 194° (Methylenchlorid/Äther).

$C_{16}H_{12}N_4$  (260.3) Ber. C 73.83 H 4.65 Gef. C 74.11 H 4.85

IR (KBr): 3025, 3005 ( $\nu_{C-H}$ Cyclopropan); 2940, 2870 ( $\nu_{C-H}$ ); 2250/cm ( $C \equiv N$ ).

UV in Methanol:  $\epsilon_{220nm} \approx 550$ .

*Tetracyanäthylenaddukt an Bullvalen (6)*: 1.0 g *Bullvalen* (**6**) und 1.0 g *TCNE* werden in 33 ccm Benzol in einer Ampulle 28 Stdn. auf 100° erhitzt. Die anfangs tiefrote Lösung ist

<sup>8)</sup> Hier sind berücksichtigt worden: 1.2-Additionsprodukte des TCNE an  $C_{10}H_{10}$ -Kohlenwasserstoffe mit dem [4.4.0]-, [4.2.2]- und [6.2.0]- sowie 1.3-Addukte an das [4.3.1]-, [5.3.0]-, [5.2.1]-, [6.1.1] und [7.1.0]-Gerüst.

<sup>9a)</sup> *H.-P. Löffler* und *G. Schröder*, *Tetrahedron Letters* [London], im Druck; <sup>9b)</sup> *G. Schröder* und *J. Thio*, unveröffentlichte Versuche.

<sup>10)</sup> Bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.7) und einige seiner Derivate wurden kürzlich von *E. Vogel*, *W. R. Roth* und *M. Fus* beschrieben; *M. Fus*, Dissertat., Univ. Köln 1968. Ein Exemplar der Dissertation *M. Fus* wurde uns dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

zuletzt hellgelb. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Man erhält 1.4 g (70%)  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$  mit Schmp. 226–227° (Methylenchlorid).

$C_{16}H_{10}N_4$  (258.3) Ber. C 74.40 H 3.90 N 21.70 Gef. C 74.43 H 3.83 N 21.58

IR (KBr): 3020, 2905 ( $\nu_{C-H}$ ); 2250/cm ( $C \equiv N$ ).

UV in  $CH_3OH$ :  $\lambda_{max} = 243$  nm ( $\epsilon = 5200$ ).

Bei Raumtemperatur erhält man die gleiche Ausbeute an  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$  erst nach 6 Wochen.

Bei der Reaktion von **6** mit TCNE in Acetonitril entstehen nur zähe, nicht charakterisierte, offensichtlich polymere Reaktionsprodukte.

*Tetracyanäthylenaddukt an Bicyclo[4.2.2]decatetraen (7)*

a) Bei der Umsetzung von **7** mit TCNE in Benzol erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen wie für **6** beschrieben 7%  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$ , das gemäß Schmp., Misch-Schmp. und den spektralen Daten (UV, IR, NMR) mit dem Addukt von TCNE an Bullvalen identisch ist.

b) 866 mg **7** und 843 mg TCNE in 3.5 ccm Acetonitril werden in einer Ampulle 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Die anfangs tiefrote Lösung ist nach dieser Zeit dunkelbraun. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Methylenchlorid chromatographiert. Man erhält 400 mg (24%)  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$  mit Schmp. 226–227° (aus Methylenchlorid).

Die spektralen Daten (UV, IR, NMR) stimmen mit denen des Bullvalen/TCNE-Adduktes überein.

*Belichtung von  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$* : 350 mg  $C_{10}H_{10} \cdot TCNE$  in 130 ccm Tetrahydrofuran werden bei –10° mit einer Quecksilber-Niederdruck-UV-Lampe 11 Stdn. belichtet. Die bei der Belichtung entstehende tiefgrüne Farbe ist dann nach Gelb umgeschlagen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Äther werden 142 mg (40%) Belichtungsprodukt mit Schmp. 163–165° isoliert.

$C_{16}H_{10}N_4$  (258.3) Ber. C 74.40 H 3.90 Gef. C 74.16 H 4.21

UV (Tetrahydrofuran):  $\epsilon_{240\text{ nm}} = 230$ .

IR (KBr): 3105 ( $\nu_{C-H}$  Cyclobuten); 3045 ( $\nu_{C-H}$  Olefinisch); 2960 ( $\nu_{C-H}$ ); 2245/cm ( $C \equiv N$ ).

[62/70]