

Hans-Peter Löffler

Radikalische Umlagerungen in einigen bicyclischen Systemen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 12. März 1971)

Tributylzinnhydrid reduziert das Addukt **4** von HBr an Bullvalen (**1**) zu einem Gemisch der Olefine **3**, **6**, **7**, **8** und **9**. Die zu den Olefinen **3**, **8** und **9** führenden radikalischen Umlagerungen werden über Cyclopropylcarbinylradikale formuliert. — Bullvalendibromid (**5**) ergibt unter ähnlichen Bedingungen **6**, **7**, **8**, **9** und zusätzlich das Brom-Eliminierungsprodukt **2**. Der Anteil an **2** steigt mit steigender Temperatur und mit fallender Konzentration an Tributylzinnhydrid.

Radical Rearrangements in Some Bicyclic Systems

The adduct **4** of HBr and bullvalene (**1**) is reduced by tri-*n*-butyltin hydride to a mixture of the olefines **3**, **6**, **7**, **8** and **9**. The free radical rearrangements leading to **3**, **8** and **9** are formulated as going through cyclopropylcarbinyl radicals. — Under similar conditions the reaction of bullvalenedibromide (**5**) gives **6**, **7**, **8**, **9** and the elimination product **2**. The proportion of **2** increases with rising temperature and with decreasing concentration of tri-*n*-butyltin hydride.

Bullvalen (**1**)¹⁾ gibt mit Palladiumchlorid ein Primäraddukt, das sich vom nicht-umgelagerten Gerüst des Bullvalens ableitet²⁾. Durch Erwärmen dieses Addukts erhält man Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**2**); diese Umlagerung wird von *Vedejs* über kationische Zwischenstufen formuliert²⁾. Die analoge Umlagerung **1** → **2** wird auch mit anderen Metallsalzen wie HgBr₂^{3a)} und mit Metallcarbonylen^{3b)} erhalten.

Mit Fluorsulfonsäure lagert sich **2** zu dem Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kation um, einem Derivat von **3**^{4a)}; Reduktion des Methoxymercurierungsprodukts von **1** mit Natriumborarat führt ebenfalls zu einem Derivat von **3**^{4b)}.

Es gibt wenige Beispiele für Gerüstumlagerungen, die sowohl radikalisch als auch ionisch zu dem gleichen Molekülskelett führen; eingehend untersucht ist das System Cyclopropylcarbinyl Homoallyl⁵⁾.

¹⁾ G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

²⁾ E. Vedejs, J. Amer. chem. Soc. 90, 4751 (1968).

³⁾ ^{3a)} H.-P. Löffler und G. Schröder, Angew. Chem. 80, 758 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 736 (1968); ^{3b)} G. N. Schrauzer, P. Glockner und R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964); R. Aumann, Angew. Chem. 82, 810 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 800 (1970).

⁴⁾ ^{4a)} G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman und J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters [London] 1970, 3251; M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 92, 6346 (1970); ^{4b)} H.-P. Löffler und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] 1970, 2119.

⁵⁾ ^{5a)} Th. A. Halgren, M. E. H. Howden, M. E. Medof und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 89, 3051 (1967); L. K. Montgomery und J. W. Matt, ebenda 89, 3050 (1967);

^{5b)} J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, ebenda 91, 1877, 1879 (1969).

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß radikalische Zwischenstufen, die ausgehend von **4** und **5** zugänglich sind, zu Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**2**) bzw. seinen Dihydroverbindungen **8** und **9** und zu Bicyclo[4.3.1]decatrien (**3**) führen.

Die Reduktion von Allylbromiden mit Tri-*n*-butylzinnhydrid (Bu_3SnH) verläuft nach einem Kettenmechanismus über freie Radikale⁶⁾. Als leicht zugängliche Bromide werden das Addukt **4**⁷⁾ von HBr an Bullvalen (**1**) und Bullvalendibromid (**5**)⁸⁾ mit Bu_3SnH umgesetzt.

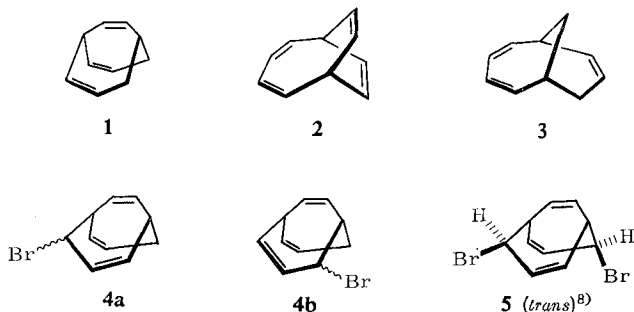
Reduktion von **4** mit Bu_3SnH

4 wird mit Bu_3SnH und Azodiisobutyronitril als Initiator in Benzol bei 80° reduziert. Die Zusammensetzung des Produktgemischs (Gesamtausbeute an Olefinen 65%) wird gaschromatographisch und durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Das Gemisch besteht aus: 32% Bicyclo[3.3.2]decatrien-(2.6.9) (**6**)¹⁾; 11% Bicyclo[3.3.2]decatrien-(2.7.9) (**7**)⁹⁾; 29% Bicyclo[4.2.2]decatrien-(3.7.9) (**8**)¹⁰⁾; 8% Bicyclo[4.2.2]decatrien-(2.7.9) (**9**); 20% Bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.7) (**3**)¹¹⁾.

Die Komponenten des Gemischs werden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und durch ihre Spektren identifiziert. Für die noch nicht beschriebene Verbindung **9** wird das Molekülgerüst bewiesen durch Hydrierung zu Bicyclo[4.2.2]decan. Die Lage der Doppelbindungen läßt sich zwanglos aus dem NMR-Spektrum (in CCl_4 , 60 MHz) ableiten: Pseudotriplett τ 4.0 [4 H]; m von τ 4.0 bis 4.9 [2 H]; m τ 6.8 [2 H]; m τ 7.8 [2 H]; m τ 8.2 [2 H].

Mechanismus der Reduktion von **4**

Die Reduktion von Bromiden mit Bu_3SnH verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus über folgende Schritte⁶⁾:



6) ^{6a)} Übersichten: *H. G. Kuivila*, *Accounts chem. Res.* **1**, 299 (1968); *H. G. Kuivila*, *Synthesis* **1970**, 499; ^{6b)} *D. J. Carlsson* und *K. U. Ingold*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7047 (1968).

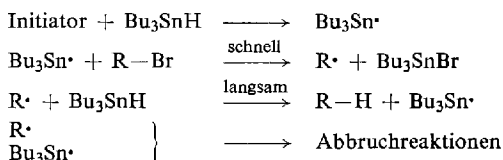
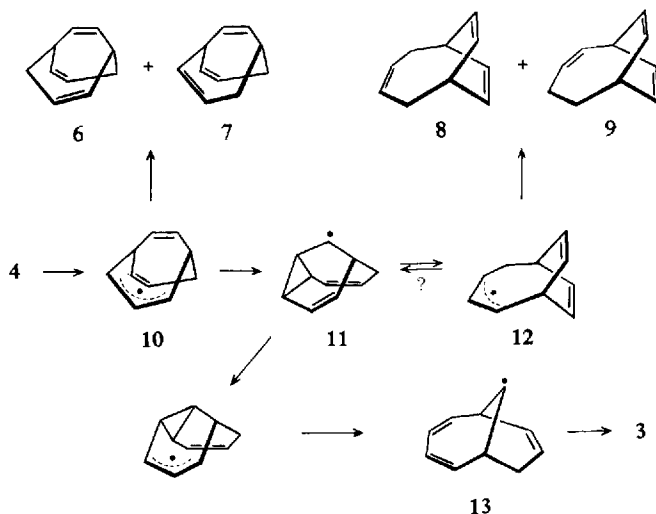
7) *G. Schröder* und *J. Thio*, unveröffentlicht.

8) *J. F. M. Oth*, *R. Merényi*, *J. Nielsen* und *G. Schröder*, *Chem. Ber.* **98**, 3385 (1965).

9) *J. N. Labows jr.*, *J. Meinwald*, *H. Röttele* und *G. Schröder*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 612 (1967).

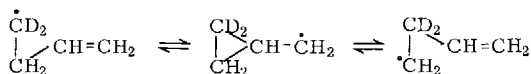
10) *K. Kraft* und *G. Koltzenburg*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 4357; *G. Schröder* und *E. Machens*, unveröffentlicht.

11) *E. Vogel*, *W. R. Roth* und *M. Fus*, unveröffentlicht; *M. Fus*, Dissertation, Univ. Köln 1968.



Aus **4** erhält man in einer schnellen Reaktion das Radikal **10**. Auf **10** wird in einer langsameren Reaktion Wasserstoff übertragen, Produkte sind **6** und **7**.

In Radikalen wie **10** kann eine 1.2-Vinyl-Verschiebung eintreten. Übergangszustand oder Zwischenstufe dieser Umlagerung ist ein Cyclopropylcarbinylradikal **11** (und/oder sein Doppelbindungsisomeres). Dieser Umlagerungstyp ist von *Roberts*, *Montgomery* und *Kochi* an einfachen Systemen eingehend untersucht worden⁵⁾.



Öffnung des Dreirings in **11** kann zu dem umgelagerten Radikal **12** führen, aus dem durch Wasserstoffübertragung mit Bu_3SnH **8** und **9** entstehen. Die zu **3** führende weitere Umlagerung läßt sich ausgehend von **11** bzw. **12** über Cyclopropylcarbinylradikale formulieren.

Bei diesen für die Umlagerungsschritte vorgeschlagenen Mechanismen kann nicht festgelegt werden, ob zwischen den einzelnen Radikalen Gleichgewichte bestehen. Ein Beispiel für ein Gleichgewicht zwischen Radikalen ist das System Norbornenyl-Radikal \rightleftharpoons Nortricyclyl-Radikal¹²⁾.

¹²⁾ *S. J. Cristol* und *D. I. Davies*, *J. org. Chemistry* **29**, 1282 (1964); *C. R. Warner*, *R. J. Strunk* und *H. G. Kuivila*, ebenda **31**, 3381 (1966).

Wegen der Schwierigkeiten bei der quantitativen Bestimmung der Produktverteilung in Anwesenheit von größeren Anteilen an **3** wurde deren Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration nur qualitativ bestimmt: Mit abnehmender Konzentration an Bu_3SnH steigt im Gemisch der Anteil an den Produkten einer Umlagerung, d. h. an **3**, **8** und **9**. Bei geringer Konzentration an Bu_3SnH ist die Wahrscheinlichkeit einer Wasserstoffübertragung auf die Radikale klein. Die Lebensdauer der Radikale nimmt zu und damit steigt die Wahrscheinlichkeit der intramolekularen Umlagerungsreaktionen. Eine außerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung liegende Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung konnte im Temperaturbereich von 60 bis 120° nicht festgestellt werden.

Reduktion von Bullvalendibromid (**5**) mit Bu_3SnH

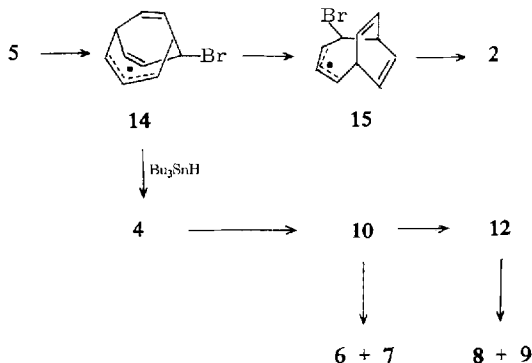
Gegenüber **4** besitzt Bullvalendibromid (**5**)⁸ ein weiteres Bromatom, das bei der Umsetzung mit Bu_3SnH durch Wasserstoff radikalisch ersetzt werden oder nach einem Radikal-Kettenmechanismus eliminiert werden kann. Eine Eliminierung von Br unter Ausbildung einer Doppelbindung ist dann zu erwarten, wenn in β -Stellung zu der zu eliminierenden Gruppe ein radikalisches Zentrum vorhanden ist. Bei der Umsetzung von 2.3-Dibrom-butan mit 2 Moläquiv. Bu_3SnH entsteht zu 99% das Eliminierungsprodukt Buten-(2) neben nur ca. 1% Butan¹³.

5 wird analog zu **4** mit Bu_3SnH in Benzol umgesetzt, man erhält in Olefin-Gesamtausbeuten von 60–80% folgende Produktzusammensetzungen (in Prozent):

5 mMol	Bu_3SnH mMol	ccm Benzol	Temp.	Reaktionszeit	6	7	8	9	2	3*
3.45	7.0	1	60°	9 Stdn.	58	22	4	2	14	—
3.45	7.0	50	60°	9 Stdn.	12	6	2	1	82	—
1.7	3.5	1	60°	9 Stdn.	55	27	2	1	15	—
1.7	3.5	1	90°	5 Stdn.	38	24	4	4	34	—
1.7	3.5	1	120°	2.5 Stdn.	28	17	5	4	46	—

* **3** konnte nicht nachgewiesen werden, sein Anteil im Gemisch ist < 3–5%.

Es ist anzunehmen, daß der Mechanismus der Reduktion von **5** dem der Reduktion von **4** ähnlich ist.



¹³ R. J. Strunk, P. M. DiGiacomo, K. Aso und H. G. Kuivila, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2849 (1970).

Aus dem durch 1.2-Vinylverschiebung aus **14** erhaltenen Radikal **15** sollte in Analogie zu den Untersuchungen von *Kuivila* an 2.3-Dibrom-butan¹³⁾ sehr schnell Br eliminiert werden, Produkt der Eliminierung ist Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**2**). Wegen der schnellen Eliminierung von Br aus **15** entstehen die Substanzen **8** und **9** wahrscheinlich nicht aus **15**, sondern über die Verbindung **4**, die die vorher beschriebenen Reaktionen eingehen kann.

Bicyclo[4.3.1]decatrien (**3**) sollte durch Umlagerung aus **12** hervorgehen. Bei höheren Konzentrationen an Bu_3SnH tritt der Umlagerungsschritt **12** \rightarrow **13** zurück hinter den zu **8** und **9** führenden bimolekularen Reaktionen. Geringe Konzentration an Bu_3SnH begünstigt von **14** ausgehend die Umlagerung zu **15**, so daß durch Variation der Konzentration der Anteil an **3** im Reaktionsgemisch nicht erhöht werden kann. **3** ist unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zu weniger als 3–5% entstanden.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 60 auf 120° steigt der Anteil von **2** im Produktgemisch von 15 auf 46%. Man muß annehmen, daß die Aktivierungsenergie für die Umlagerung **14** \rightarrow **15** größer ist als für die Wasserstoffübertragung auf **14**.

Herrn Professor *G. Schröder* danke ich sehr für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 in CCl_4 mit TMS als innerem Standard aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 8 und die Massenspektren mit dem Varian MAT CH 5. Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand ein Varian Aerograph A-90 P4 zur Verfügung.

a) *Umsetzung des Addukts 4 von HBr an Bullvalen (1) mit Tri-n-butylzinnhydrid (Bu_3SnH):* 1 g **4**⁷⁾ (4.74 mMol) werden mit 1.45 g Bu_3SnH (5 mMol) und 15 mg *Azodiisobutyronitril* (AIBN) in 70 ccm Benzol 40 Std. unter Rückfluß erhitzt, als Schutzgas wird Argon verwendet. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel abdestilliert und aus dem Rückstand das Olefingemisch bei 80°/14 Torr herausdestilliert. Olefinausb. 410 mg (65%). Die im Gemisch enthaltenen Olefine werden durch präparative Gaschromatographie (Carbowax 20 m, 130°) abgetrennt. Das Gemisch besteht aus (in Klammern sind die relativen Retentionszeiten in Min. angegeben): 8% **9** (17.8); 32% **6**¹⁾ (20.7); 20% **3**¹¹⁾ (22.0); 11% **7**⁹⁾ (23.4); 29% **8**¹⁰⁾ (23.8).

Die prozentualen Anteile von **9**, **6**, **3** und der Summe von **7** und **8** im Gemisch werden durch Auswägen der Flächen des Gaschromatogramms bestimmt. Der Gehalt des Reaktionsgemischs an **8** wird mit Hilfe der NMR-Spektroskopie festgelegt. Die zwei olefinischen Protonen der Butenobrücke in **8** erscheinen abgesetzt von den übrigen olefinischen Protonen bei τ 4.9. Ihre Signalintensität relativ zur Signalintensität der übrigen olefinischen Protonen wird bestimmt und daraus wird der prozentuale Anteil an **8** berechnet.

Bicyclo[4.2.2]decatrien-(2.7.9) (9): Durch präparative Gaschromatographie wurden 20 mg farbl. Öl erhalten. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) gef. M^+ 132 (massenspektrometr.). NMR siehe S. 1982.

Hydrierung von 9 zu Bicyclo[4.2.2]decan: Das durch präparative Gaschromatographie abgetrennte Olefin **9** (m/e 132) wird katalytisch (Pd/C) in Methanol bis zur Sättigung hydriert.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff wird durch präparative Gaschromatographie vom Lösungsmittel abgetrennt. Die Substanz (16 mg, 80%) ist gemäß Retentionszeit und IR-Spektrum mit dem durch Hydrierung von **2** erhaltenen *Bicyclo[4.2.2]decan* identisch.

b) *Umsetzung von Bullvalendibromid 5 mit Bu_3SnH* : Die in der Tabelle angegebenen Mengen an **5**⁸⁾ und Bu_3SnH werden in Benzol mit 10 mg *AIBN* als Initiator unter Argon in Ampullen umgesetzt. Nach den angegebenen Reaktionszeiten hat sich Bu_3SnH vollständig umgesetzt. Das Olefingemisch wird, wie unter a) beschrieben, analysiert; die gaschromatographisch abgetrennten Olefine werden durch ihre Spektren (IR, NMR) identifiziert. Relative Retentionszeit von **2** = 29.2 Min., bez. auf **9** = 17.8 Min.

[97/71]