

Cycloadditionen thermisch ringgeöffneter Cyclopropane¹⁾

Hans-Dieter Martin

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

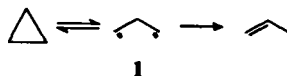
Eingegangen am 19. September 1973

Die intramolekulare Cycloaddition thermisch ringgeöffneter Cyclopropane an π -Bindungen in den Tricyclooctenen **2** wird beschrieben. Basenkatalysiert lagern sich sowohl das Bishomocyclopentadienderivat **4** als auch **2a** in das stabilere Tricycloocten **18** um. Die symmetrieverbotene disrotatorische Öffnung des Cyclopropylanions **14** wird somit nachgewiesen. Im Gegensatz zu **2** erleiden die Fulvenaddukte **21b** thermisch Retro-Diels-Alder-Spaltung. Der Mechanismus dieser thermischen Valenzisomerisierung wird anhand der vorliegenden experimentellen Daten diskutiert und über ein intermediäres Diradikal formuliert. Erweiterte Hückel-Rechnungen zeigen, daß die Öffnung der *endo*-Verbindung **25** zu einem Diradikal **26c** ein symmetrieverbotener Prozeß ist, im Gegensatz zur Ringöffnung der *exo*-Verbindung **32**.

Cycloadditions of Thermally Ring-opened Cyclopropanes¹⁾

The intramolecular cycloaddition of thermally ring-opened cyclopropanes to π -bonds in the tricyclooctenes **2** is described. Both bishomocyclopentadiene derivative **4** and **2a** rearrange in the presence of base to the more stable tricyclooctene **18**. The symmetry-forbidden disrotatory opening of the cyclopropyl anion **14** is demonstrated. In contrast to **2** the fulvene adducts **21** suffer thermal Retro-Diels-Alder fission. The mechanism of this thermal valence isomerisation is discussed in the light of existing experimental data and is formulated as proceeding by an intermediate diradical. Extended Hückel calculations show the opening of *endo*-compound **25** to diradical **26c** to be a symmetry-forbidden process, in contrast to the ring-opening of *exo*-compound **32**.

Die Struktur ringgeöffneter Cyclopropane ist noch weitgehend unbekannt. Rechnungen²⁾ und Experimente³⁾ zeigen, daß das durch **1** naiv dargestellte Trimethylen-diradikal keineswegs immer nur dem Bild eines π -Cyclopropan^{2a)} entspricht.

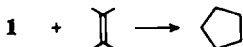


¹⁾ 7. Mitteil. in der Reihe „Kleine Ringe“; 6. Mitteil.: H.-D. Martin und M. Hekman, Synthesis, im Druck.

^{2a)} R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1475 (1968). — ^{2b)} L. Salem, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 981. — ^{2c)} J. A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens und J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 279 (1972). — ^{2d)} E. F. Hayes und A. K. Q. Siu, ebenda **93**, 2090 (1971). — ^{2e)} L. M. Stephenson, T. A. Gibson und J. I. Braumann, ebenda **95**, 2849 (1973). — ^{2f)} H. E. O' Neal und S. W. Benson, J. Phys. Chem. **72**, 1866 (1968).

³⁾ P. B. Condit und R. G. Bergman, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 4; D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7931 (1972).

Versuche, Zwischenstufen wie **1** im Sinn einer theoretisch vorhergesagten symmetrieerlaubten Cycloaddition ^{2a)} abzufangen, hatten bislang keinen Erfolg⁴⁾.



Wir berichten hier ausführlich über die ersten erfolgreichen Versuche dieser Art⁵⁾.

Thermolyse der Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene

Die aus möglicherweise entropischen Gründen bis jetzt nicht zu realisierende intermolekulare Cycloaddition⁶⁾ sollte bei einer intramolekularen Reaktionsführung mehr Aussicht auf Erfolg bieten. Zudem ist man sicher, daß bei einer derartigen Reaktion die beiden Partner Dreiring und Doppelbindung in „äquimolaren“ Mengen vorhanden sind. Durch geeignete Wahl des Systems läßt sich ein geringer Abstand der reagierenden Zentren erreichen, was bei der unter Umständen sehr kurzen Lebensdauer von **1**⁷⁾ bzw. seinen Derivaten entscheidend sein kann. Diesen Forderungen entsprechend untersuchten wir das thermische Verhalten einiger Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene **2**, bei welchen wir uns durch die Phenylsubstitution eine Stabilisierung intermediärer Diradikale versprochen⁸⁾.

Bei 190°C wandeln sich **2a** und **2b** zu isomeren Verbindungen um, wobei die Pyrolyse von **2b** wesentlich einheitlicher verläuft als die von **2a**. Die Produkte enthalten nach Aussage des NMR-Spektrums keine olefinischen Protonen. Ebensovienig können olefinische Doppelbindungen durch chemische Reagenzien (Ozon, Permanganat) nachgewiesen werden. Mechanistisch plausibel erscheinen deshalb die Strukturen **4**, **6** und **7**.

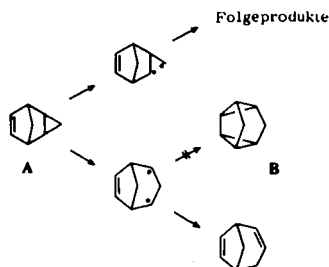
⁴⁾ R. J. Crawford und A. Mishra, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3963 (1966); M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1960**, 2758.

⁵⁾ H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **51**, 483 (1968); H.-D. Martin, Chimia **26**, 16 (1972).

⁶⁾ Cycloaddukte an Cyclopropane sind bekannt. Die bislang bekannten Beispiele beinhalten jedoch keine vorangehende Bildung eines 1,3-Diradikals, sondern verlaufen direkt über 1,5-Diradikale bzw. 1,5-zwitterionische Strukturen. T. Martini und J. A. Kampmeier, Angew. Chem. **82**, 216 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 236 (1970); P. G. Gassman, Accounts Chem. Res. **4**, 128 (1971).

⁷⁾ S. W. Benson, J. Chem. Phys. **34**, 521 (1961).

⁸⁾ Über das Thermolyseverhalten derartiger Systeme ist einiges bekannt⁹⁾. In keinem Fall jedoch wurde eine Cycloaddition gemäß **A** → **B** beobachtet.

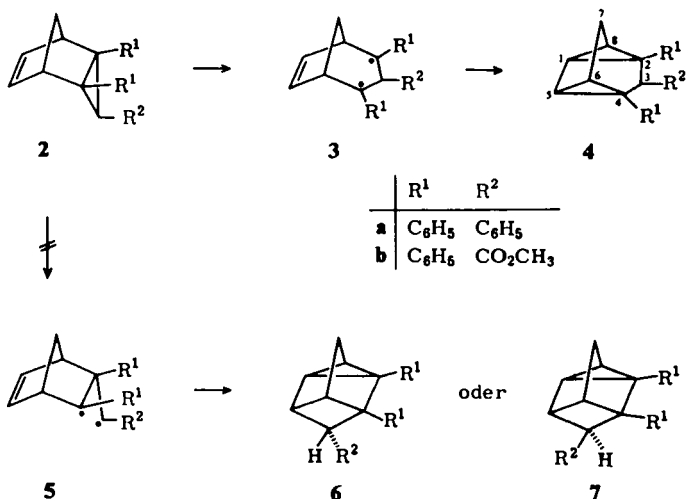


⁹⁾ ^{9a)} H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968). —

^{9b)} P. J. Collin und W. H. F. Sasse, Tetrahedron Lett. **1968**, 1689. — ^{9c)} N. Filipescu und J. R. De Member, Tetrahedron **24**, 5181 (1968). — ^{9d)} M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4236 (1967). — ^{9e)} H. D. Scharf und G. Weisgerber, Tetrahedron Lett. **1967**, 1567.

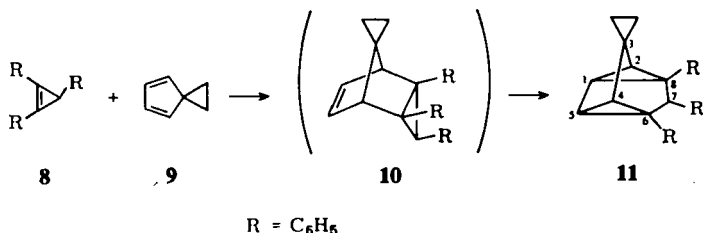
Um zweifelsfrei zwischen **4**, **6** und **7** entscheiden zu können, wurde das Verhalten von **10** untersucht, da der Einbau eines Spirocyclopropanringes eine eindeutige NMR-Analyse zulassen sollte. Beim Erhitzen von Triphenylcyclopropan **8** mit dem Spiroheptadien **9** unter notwendigerweise relativ drastischen Bedingungen (bei 80°C findet keine Reaktion statt) bildet sich ein 1:1-Addukt, dem aber nicht die Struktur **10** zukommen kann. Die durch das NMR-Spektrum angedeutete Symmetrie ist nur in **11**, nicht aber in den Spiro-Analoga von **6** und **7** enthalten. **10** muß also unter den Reaktionsbedingungen zu **11** weiterreagiert haben.

Durch Vergleich der spektroskopischen Daten von **11** mit denen der Pyrolyseprodukte von **2a** bzw. **2b** ist nun die Struktur **4a** bzw. **4b** für jene gesichert.

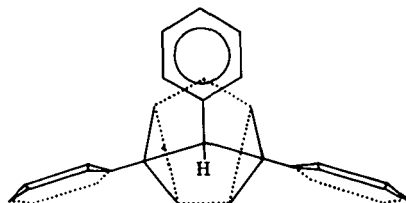


Die wichtigsten Indizien dabei sind:

Die gleichbleibende Lage des benzylichen Protons bei $\tau = 5.69$, die Deckungsgleichheit der IR-Spektren im Bereich 6–7 μm sowie 12–15 μm und die Übereinstimmung der Elektronenspektren.



Das benzyliche Proton in **4a** bzw. **11** erscheint bei erstaunlich tiefer Feldstärke. Nach Modellbetrachtungen liegt dieses H-Atom weitgehend im entschirmenden Bereich der beiden vicinalen Phenylringe, deren geometrische Anordnung hauptsächlich durch den mittleren Benzolring erzwungen wird. Dessen Ringebene steht praktisch senkrecht auf der Symmetrieebene des Moleküls (siehe **12**).



12

Diese Konformation wird gestützt durch das Elektronenspektrum, welches auf eine voll ausgebildete Wechselwirkung zwischen Aromat und Dreiring schließen läßt¹⁰⁾. Auch die in **11** gegenüber **4a** erfolgte chemische Verschiebung der Protonen 2-H und 4-H nach höherem Feld um 0.63 ppm läßt sich befriedigend deuten durch den Anisotropieeffekt des Spiro-Dreirings¹¹⁾. Die Kopplung 1-H/2-H $J = 6$ Hz ist an Systemen dieser Art nicht ungewöhnlich und wird von der Elektronegativität anderer Substituenten (hier Phenyl) beeinflusst¹³⁾.

Basenkatalysierte Umwandlungen

Das benzyliche Proton 3-H in **4a** sollte eine beträchtliche Acidität aufweisen. Es ist bekannt, daß die Positionen C-3 und C-7 des **4** zugrundeliegenden Systems ein starkes Bestreben zeigen, sp^2 -Charakter anzunehmen¹⁶⁾. Die zwei wichtigsten Gründe dafür sind sterische Behinderung der Substituenten an C-3 und C-7 sowie eine Bishomofulvenkonjugation¹⁷⁾.

¹⁰⁾ Das UV-Spektrum des Phenylcyclopropanes zeigt Maxima bei 274 nm ($\epsilon = 280$) und 220 nm ($\epsilon = 8400$): *M. T. Rogers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2545 (1947).

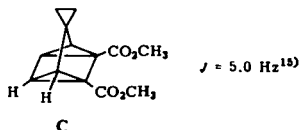
¹¹⁾ Die Anwendung der Gleichung von *Tori* und *Kitahonoki*¹²⁾

$$\Delta\delta = \left(\frac{\Delta\chi}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{3 \cos^2\theta_i - 1}{R_i^3} \right) 10^6 \text{ ppm}$$

ergibt einen Wert von $\Delta\delta = +0.48$ ppm, der mit dem beobachteten in brauchbarer Übereinstimmung steht.

¹²⁾ *K. Tori* und *K. Kitahonoki*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 386 (1965).

¹³⁾ Berücksichtigt man, daß die Elektronegativitäten einer Phenyl- und einer Methoxycarbonylgruppe mit ca. 2.7 in etwa gleich sind¹⁴⁾, so bietet **C** ein gutes Vergleichsbeispiel.



C

¹⁴⁾ *N. S. Bhacca* und *D. H. Williams*, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 53, Holden-Day, San Francisco 1964.

¹⁵⁾ *H. Prinzbach* und *W. Eberbach*, unveröffentlicht.

¹⁶⁾ *N. A. Le Bel* und *R. N. Liesemer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4301 (1965).

¹⁷⁾ Das Phänomen der Bishomofulvenkonjugation haben wir photoelektronenspektroskopisch an **D** untersucht: *H.-D. Martin*, *C. Heller* und *J. Werp*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

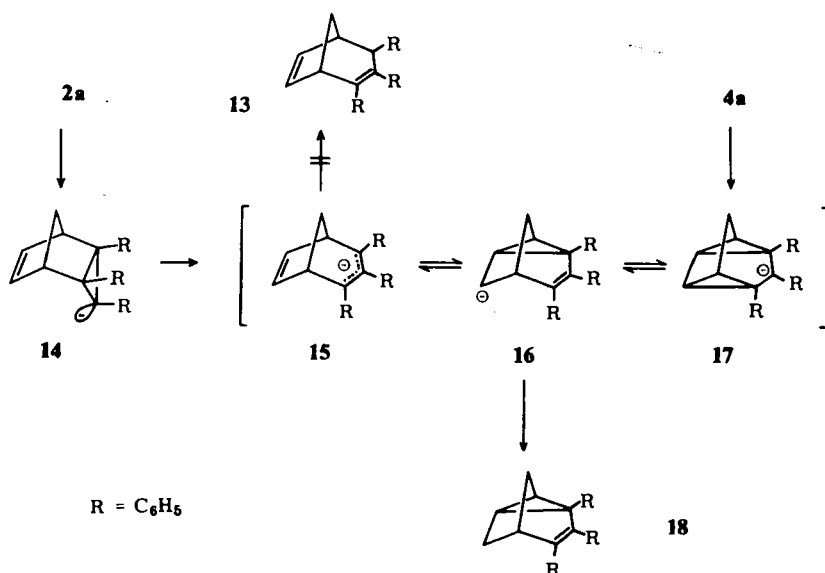


D

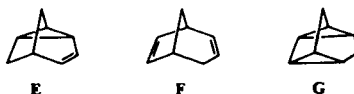
Es erschien attraktiv, durch Einwirkung von Base auf **4a** zu einem aromatischen 6π -Anion zu gelangen, und dessen Folgereaktionen zu untersuchen. Zudem sollte durch das Verhalten gegenüber Basen Information über die Reaktivität dieses sonst relativ stabilen Systems gewonnen werden.

Bei 100°C reagiert **4a** mit Lithiumäthylendiamid zu dem isomeren Tricyclus **18**. Die bicyclische Verbindung **13** konnte nicht im Reaktionsprodukt gefunden werden. Unerwartet ist dieses Resultat nicht¹⁸⁾. Völlig überraschend jedoch war die Tatsache, daß sich auch **2a** unter den gleichen Bedingungen zu **18** umwandelt. Dies ist nur über eine symmetrieverbotene disrotatorische Öffnung des Cyclopropylanions **14** möglich. Dabei mag die relativ hohe Reaktionstemperatur eine nicht unerhebliche Rolle spielen^{19, 20)}.

2a fügt sich somit in die Reihe der basisch ineinander überführbaren Kohlenwasserstoffe vom Typ **4**, **13** und **18** ein²¹⁾.

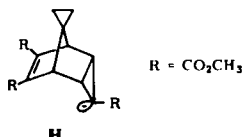


¹⁸⁾ Im Gleichgewicht zwischen den drei Kohlenwasserstoffen **E**, **F** und **G** dominiert **E** mit 86% bei 75°C : S. Winstein in *Aromaticity*, Special Publication Nr. 21, S. 5, The Chemical Society, Burlington House, London 1967.



¹⁹⁾ Vgl. G. Wittig, V. Rautenstrauch und F. Wiegler, *Tetrahedron Suppl.* Nr. 7, 189 (1966).

²⁰⁾ Das Anion **H** ist jedoch nicht zur disrotatorischen Öffnung befähigt: W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **102**, 4164 (1969).

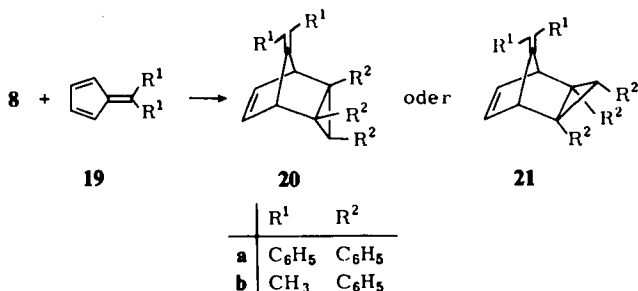


²¹⁾ Vgl. M. E. Londrigan und J. E. Mulvaney, *J. Org. Chem.* **37**, 2823 (1972).

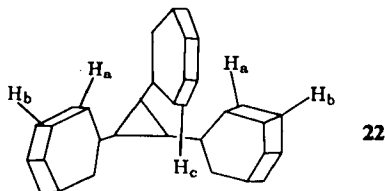
Wir formulieren gegenwärtig diese Umwandlungen über die klassischen Ionen **15**, **16** und **17**. Für das Vorliegen eines nicht-klassischen, homoaromatischen Anions haben wir bislang keine überzeugenden Hinweise.

Fulvenaddukte

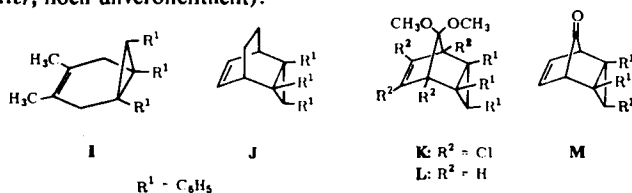
Es war unser Ziel, Bishomocyclopentadienderivate **4** mit funktionellen Gruppen herzustellen, um dadurch die praktische Anwendung dieser Thermocycloaddition noch breiter zu gestalten. Sollten die Addukte von **8** an Fulvene dieser intramolekularen Reaktion unterliegen, so erhielte man einen bequemen Zugang zu Methylen-derivaten, die sich leicht in die entsprechenden Ketone umwandeln lassen würden. Durch sechstägiges Kochen von **8** mit Diphenylfulven **19a** in Benzol wird ein sehr schwerlösliches 1:1-Addukt erhalten. Auch mit Dimethylfulven **19b** bildet sich eine entsprechende Verbindung. Die bei Fulvenen oft versagende *Aldersche endo-Regel* gab keine Hilfe bei der Entscheidung zwischen den Strukturen **20** bzw. **21**.



NMR-Spektroskopisch läßt sich jedoch eine Zuordnung treffen. Es ist sicher, daß alle drei Phenylgruppen am Dreiring *cis*-ständig sind. Dies geht unzweifelhaft aus dem Spektrum der aromatischen Protonen hervor. In allen von uns untersuchten Verbindungen mit diesem Strukturelement²²⁾ sind die aromatischen Protonen in drei Gruppen gegliedert. Bei etwa τ 3.5–4.0 bzw. 3.0–3.4 erscheint ein charakteristisches Multipllett zweier bzw. dreier aromatischer Protonen (Abb. 1). Wir vermuten deshalb eine Konformation **22** der drei Benzolringe, bei der zwei *ortho*-H-Atome



²²⁾ Es sind dies außer **2a**, **21a** und **21b** die folgenden Verbindungen (H.-D. Martin und H. L. Grafetstätter, noch unveröffentlicht):



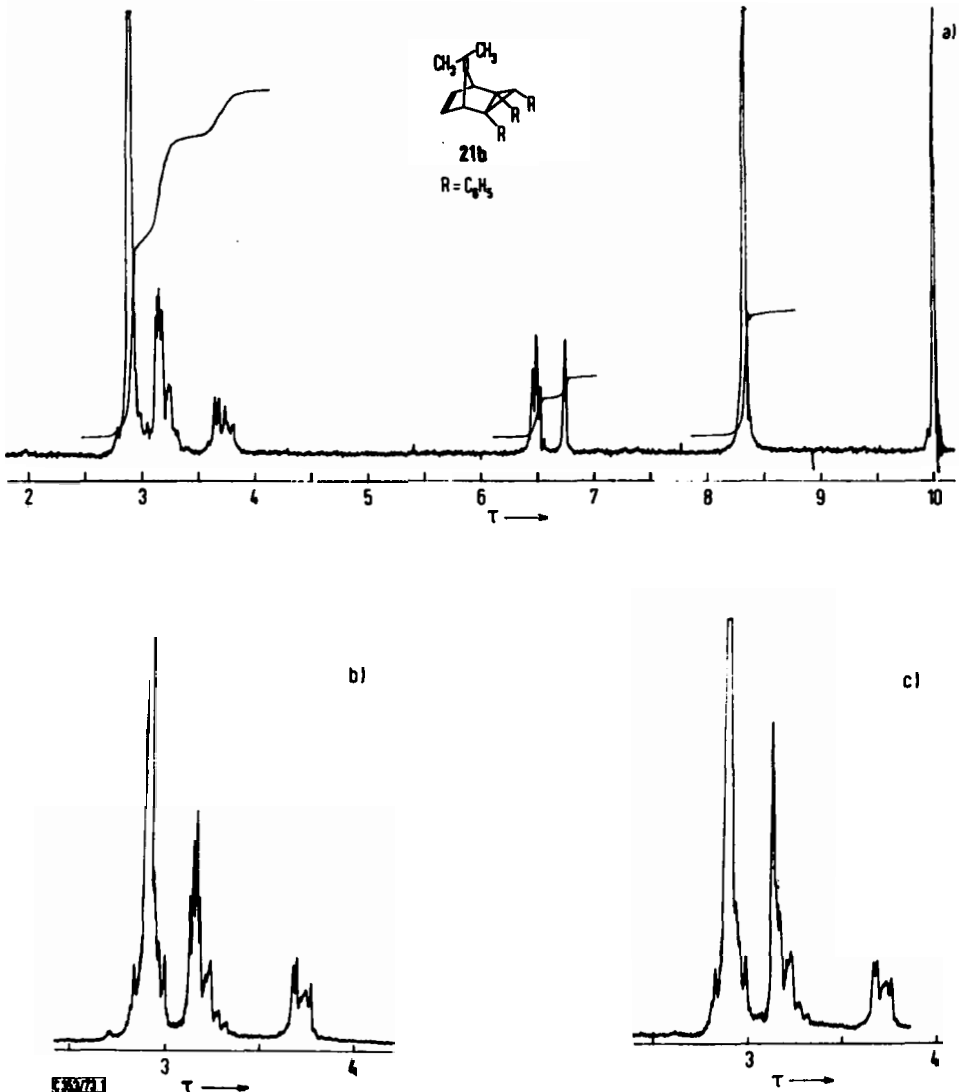


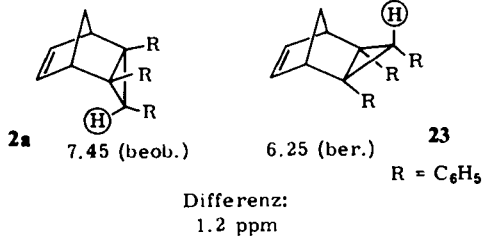
Abb. 1. NMR-Spektrum von **21b**

- a) 60 MHz-Aufnahme (CCl_4 , TMS innerer Standard)
 b) 100 MHz-Aufnahme des Aromatenbereichs
 c) Doppelresonanzexperiment mit Einstrahlung bei $\tau = 6.49$

zweier Phenylringe (H_a) durch den dritten abgeschirmt werden. Drei weitere aromatische Protonen (H_b und H_c) würden für das Multiplett bei $\tau = 3.0-3.4$ verantwortlich sein, in das auch die olefinischen Protonen von **21b** zu liegen kommen.

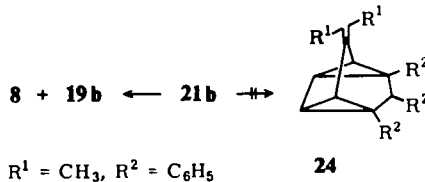
Das benzyliche Proton 3-H in den Fulvenaddukten erscheint bei überraschend tiefem Feld. Dies ist mit der *endo*-Struktur **20** nicht vereinbar, selbst wenn man einen geringen entschirmenden Anisotropieeffekt der *exo*-Methylengruppe in Rechnung

stellt (berechnet²³): $\Delta\delta = -0.1$ ppm). In **20** müßte 3-H wie in **2a** bei etwa τ 7.5 erscheinen. Die *exo*-Struktur **21b** jedoch wird der beobachteten Lage von τ 6.73 voll gerecht. Dies geht aus folgendem klar hervor. In dem bis jetzt noch nicht hergestellten Molekül **23** sollte 3-H gegenüber der Lage in **2a** um etwa 1.2 ppm zu tieferem Feld verschoben sein. Diese Differenz ist bei sonst gleichbleibenden Strukturmerkmalen durch Literaturdaten gut belegt^{9a,25}).



Führt man in **23** die exocyclische Doppelbindung ein, was zu **21b** führt, so muß 3-H wieder etwas diamagnetisch verschoben werden, und zwar um 0.60 ppm, wie eine genaue Rechnung zeigt²³). Man erhält so eine berechnete Position von τ 6.8 für 3-H in **21b**. Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert 6.73 ist befriedigend.

Die Thermolyse der beiden Addukte **21a** und **21b** ergibt kein Valenzisomeres **24**, sondern nur Retro-Diels-Alder-Spaltung²⁶).



Diskussion

Es stellt sich nun die Frage, ob es sich bei dieser neuartigen, intramolekularen Thermocycloaddition²⁷⁾ tatsächlich um die Addition eines Derivates von **1** an eine Mehrfachbindung handelt (Weg BC bzw. BDF), oder ob andere mechanistische

²³⁾ Wir benutzten zur Berechnung des Anisotropieeffekts einer Doppelbindung die Gleichung von Nakagawa²⁴⁾:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\chi}{3} \left(\frac{1 - 3 \cos^2\alpha}{R_1^3} + \frac{1 - 3 \cos^2\beta}{R_2^3} \right) 10^6 \text{ ppm}$$

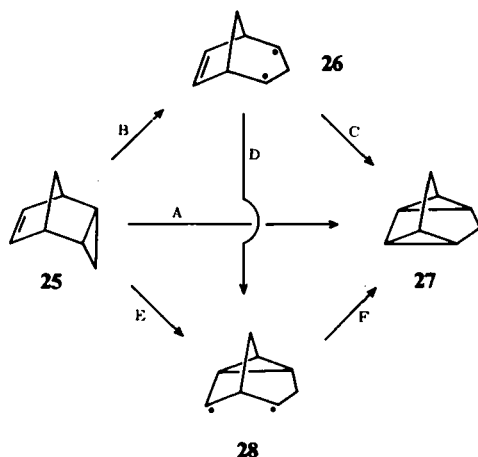
²⁴⁾ K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. **97**, 2798 (1964); B. Franzus, W. C. Baird, N. F. Chamberlain, T. Hines und E. I. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3721 (1968).

²⁵⁾ R. R. Sauer und P. E. Sonnet, Chem. Ind. (London) **1963**, 786; M. A. Battiste, Tetrahedron Lett. **1964**, 3795.

²⁶⁾ Unser Ziel, funktionalisierte Polycyclen wie **24** durch intramolekulare $[2\pi + 2\sigma]$ -Thermocycloaddition herzustellen, konnte jedoch auf anderem Weg (über die Ketale K und L) erreicht werden: H.-D. Martin und H. L. Grafetstätter, in Vorbereitung.

²⁷⁾ Kurz nach unseren ersten Befunden⁵⁾ wurden weitere Reaktionen dieser Art gefunden: ^{27a)} P. B. Sargeant, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3061 (1969). — ^{27b)} D. T. Longone und D. M. Stehouwer, Tetrahedron Lett. **1970**, 1017. — ^{27c)} L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1765 (1970); ebenda **93**, 5128 (1971). — ^{27d)} W. J. Feast, W. K. R. Musgrave und W. E. Preston, J. C. S. Perkin I, **1972**, 1830. — ^{27e)} R. Bloch, F. Leyendecker und N. Toshima, Tetrahedron Lett. **1973**, 1025.

Alternativen zu berücksichtigen sind. Als solche kommen in Frage a) die synchrone Cycloaddition (Weg A) und b) der tanycyclophile Angriff²⁸⁾ der Doppelbindung an den Dreiring (Weg EF).



Zu a):

Die synchrone Cycloaddition (Weg A), eine symmetrieverbotene Reaktion, könnte möglicherweise profitieren durch die Wechselwirkung mit doppelt angeregten Konfigurationen (Konfigurationswechselwirkung) und dadurch einem energetisch leichter zugänglichen Reaktionsweg folgen. Dies wurde für ein Beispiel dieses Reaktionstyps vorgeschlagen²⁹⁾. Wir konnten jedoch zeigen³⁰⁾, daß das Wechselwirkungsintegral $\alpha = \langle \pi_s | H | e_s \rangle$ zwischen dem π -Orbital und dem symmetrischen Walsh-Orbital e_s in **25** praktisch verschwindet ($\alpha \approx 0$). Dies ist nach **29** leicht einzusehen.



29



30

Wenn dies auch prinzipiell nicht gegen die Möglichkeit einer konzertierten, symmetrieverbotenen Reaktion spricht, so ist doch festzustellen, daß es bei **29** einer recht erheblichen strukturellen Änderung bedarf, um eine effektive Überlappung zwischen den reagierenden Zentren herzustellen. Erst eine der *exo*-Anordnung **30** nahekommende Geometrie ist dazu in der Lage. Wir halten deshalb einen Synchronprozeß zumindest für die Umwandlung der *endo*-Verbindung **2a** zum Tetracyclus **4a** für sehr unwahrscheinlich.

Zu b):

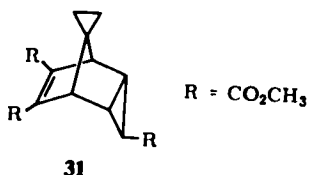
Gegen die Vorstellung von einem tanycyclophilen Angriff der Doppelbindung in **2a** auf den Cyclopropanring (Weg EF) sprechen sowohl sterische als auch elektroni-

²⁸⁾ P. G. Gassman, Accounts Chem. Res. 4, 128 (1971).

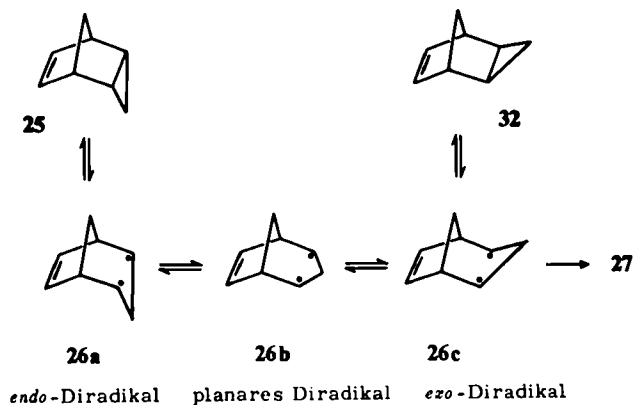
²⁹⁾ J. E. Baldwin, A. H. Andrist und R. K. Pinschmidt, Accounts Chem. Res. 5, 402 (1972).

³⁰⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 54, 1072 (1971).

sche Faktoren. Die Doppelbindung in **2a** ist sterisch zu ungünstig für eine derartige Reaktion angeordnet. Sie erreicht nicht die Orte hoher Elektronendichte der zu brechenden Cyclopropanbindung, die, wie **29** zeigt, oberhalb und außerhalb des Bicyclus beträchtlich ist, aber klein an jenen Positionen, an denen die π -Bindung angreifen könnte³¹⁾. Ein Tanycyclophil würde einen seitlichen Angriff auf **25** bevorzugen³²⁾. Ferner stellt eine alkylsubstituierte Doppelbindung wie in **2a** ein außerordentlich schlechtes Tanycyclophil dar²⁸⁾, und Verbindung **31**, die demzufolge alle Voraussetzungen für eine derartige Reaktionsweise mitbringen sollte (bekanntlich erhöhen Estergruppen die tanycyclophile Reaktivität außerordentlich), ist bis wenigstens 270°C stabil^{9a)}.



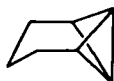
Wir verwerfen deshalb die Möglichkeiten a) bzw. b) und formulieren die Reaktion über ein vorgelagertes Diradikal **26**, in unserem speziellen Fall 3. Die Reaktionsfolge



stellt eine plausible Hypothese dar und trägt zwei experimentellen Fakten Rechnung. Erstens ist, wie wir gezeigt haben³⁰⁾, die Überlappung in der *exo*-Diradikalkonformation **26c** zwischen π -Bindung und Radikalhybridorbitalen (ehemals *Walsh*-Orbitale) am größten, und zweitens deutet die Phenylsubstitution auf die notwendige Radikal-

³¹⁾ Vgl. auch die Elektronendichte in Bicyclobutan: *M. D. Newton und J. M. Schulman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 767 (1972).

³²⁾ **N** wird durch Dehydrobenzol angegriffen, obwohl die Rückseite sterisch gehindert ist²⁸⁾.



N

stabilisierung hin, welche beim Benzylradikal etwa 12 kcal/mol beträgt^{33,34}). Auch in den anderen seitdem bekannt gewordenen Fällen²⁷⁾ sind entweder Phenylgruppen^{27b,c)} oder eine allylische Doppelbindung des Trimethylenmethantyps^{27e)} zur Stabilisierung des intermediären Diradikals notwendig, oder aber die Cyclopropanbindung wird durch geminale Fluoratome^{27a,d)} geschwächt, was zu einer Destabilisierung von **25** bzw. **32** gegenüber dem Diradikal **26b** führt und somit ebenfalls die Aktivierungsenergie erniedrigt³⁵). Ein Carbeniumion-Mechanismus, wie er für die Fluorverbindungen vorgeschlagen wurde^{27a)}, ist aufgrund der Schwierigkeit einer C–F-Heterolyse nicht haltbar. Thermochemisch lassen sich die Verhältnisse stark vereinfacht durch Abb. 2 wiedergeben³⁶).

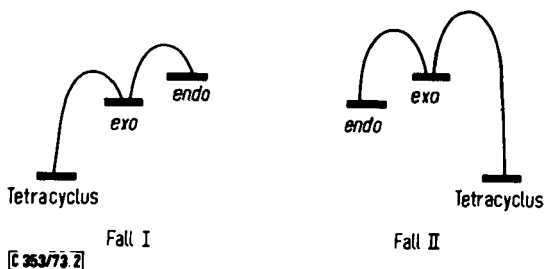


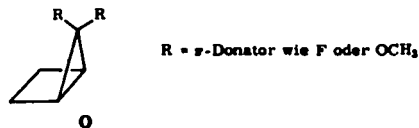
Abb. 2. Vereinfachte Darstellung der thermochemischen Verhältnisse.
Fall I: diese Arbeit, sowie 27c), Fall II 27a)

33) K. W. Egger und A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1537 (1973); W. R. Roth und K. Enderer, *Liebigs Ann. Chem.* **730**, 82 (1969).

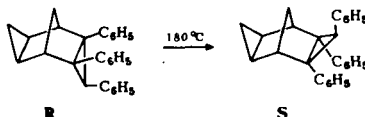
34) Selbst die weniger stark stabilisierenden Methoxycarbonylgruppen bewirken in **O** die Umlagerung zu **P**: C. Heller und H.-D. Martin, unveröffentlichte Resultate; C. Heller, Diplomarbeit Univ. Freiburg i. Br. 1973; T. Toda, C. Tanigawa, A. Yamae und T. Mukai, *Chemistry Lett. (Japan)* **1972**, 447.



35) Dieses Verhalten wurde auch bei **Q** gefunden und theoretisch gedeutet: D. B. Chesnut, S. Ferguson, L. D. Smith und N. A. Porter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3713.



36) Die im Fall I dargestellte Reihenfolge $E_{exo} < E_{endo}$ für **2a** und sein unbekanntes *exo*-Isomeres wird gestützt durch das Verhalten von **R**, das sich beim Erhitzen in das stabilere **S** umlagert. Hier wird durch den Einbau eines zweiten Dreiringes die Cycloaddition unterbunden. Diese Umwandlung demonstriert unzweifelhaft das Auftreten eines thermisch geöffneten Cyclopropanes in diesen Systemen: H.-D. Martin, H. L. Grafetstätter, C. Heller und D. Hunkler, in Vorbereitung.



Erweiterte *Hückel*-Rechnungen, die wir an **25**, **26a**, **26b**, **26c**, **27** und **32** durchgeführt haben, lassen den Verlauf dieser Diradikalcycoaddition besser verstehen (Abb. 3 und 4).

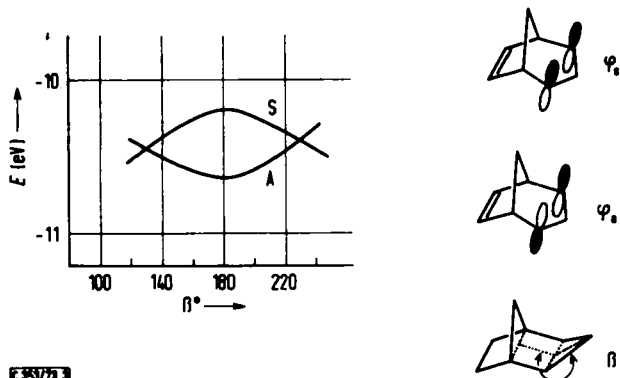


Abb. 3. EH-Energien (in eV) der beiden Frontier-Orbitale von **26** in Abhängigkeit vom Diederwinkel β

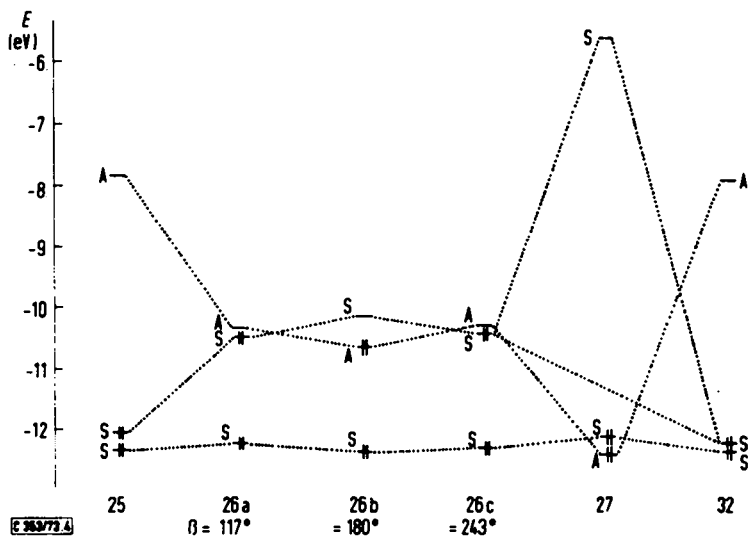


Abb. 4. EH-Energien (in eV) der höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Orbitale von **25**, **26a**, **26b**, **26c**, **27** und **32**. Die Elektronenbesetzung zeigt die im Grundzustand der betreffenden Spezies vollbesetzten Orbitale an

Zwei wichtige Folgerungen lassen sich diesen Rechnungen entnehmen. Erstens ist die notwendigerweise disrotatorische Öffnung von **25** zu **26b** ein symmetrieverbotener Prozeß, was die Umwandlung der *endo*-Verbindung **25** mit einer zusätzlichen Energie belasten könnte im Vergleich zur *exo*-Verbindung **32**, bei welcher die Reaktion zu **26c** symmetrieerlaubt ist. Wir versuchen gegenwärtig, diese Frage experimentell zu

überprüfen. Zweitens sind die Frontier-Orbitale von **26c** nahezu entartet, was eine erhebliche Konfigurationswechselwirkung zur Folge hat^{2b,4,29,37}): Die Wellenfunktion des Singulett-Diradikals kann dann angenähert werden durch

$$\Psi^* = 1/\sqrt{2} (| \dots \varphi_A \bar{\varphi}_A | - | \dots \varphi_S \bar{\varphi}_S |),$$

wobei φ_S das symmetrische und φ_A das antisymmetrische Molekülorbital bedeuten, wie sie in Abb. 3 durch ihre wichtigsten Atomkomponenten dargestellt sind. Da die Konfiguration φ_A^2 zu einer symmetrieerlaubten Addition an die Doppelbindung befähigt wäre, die Konfiguration φ_S^2 hingegen zu einem symmetrieerlaubten Ringschluß, sind im Diradikal **26c** beide Reaktionsweisen prinzipiell möglich. Beide sind von uns experimentell verifiziert worden³⁶.

Abschließend läßt sich sagen, daß die bis jetzt vorliegenden experimentellen und theoretischen Befunde auf eine Zwischenstufe **26** hinweisen, die über eine Konformation **26c** den Weg (C oder DF) zu **27** beschreitet.

Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danke ich sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel (Prof. Dr. E. Heilbronner) für die gewährte Rechenzeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem Kofler-Heiztischmikroskop (Monoscop IV, Fa. Bock) bestimmt und nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss RPQ 20 C, die IR-Spektren mit einem PE 457, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 A, die Massenspektren mit einem Atlas CH-4 Spektrometer registriert. Alle τ -Werte der NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Die Mikroanalysen wurden im analytischen Laboratorium des Institutes für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg ausgeführt. Zu den chromatographischen Trennungen wurde Kieselgel (0.2 bis 0.05 mm) der Firma Woelm verwendet.

2,3,4-Triphenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (4a): **2a** (1.10 g, 3.30 mmol)³⁸ wird im geschlossenen Gefäß 1.5 h auf 190°C erhitzt. Das in Benzol gelöste Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petroläther (60–70°C)/Benzol (1:1) chromatographiert. Eine blaue Zone zeigt gebildetes Triphenylazulen an. Nach Einengen des Eluats bleibt ein blaues Öl zurück. Auf Zugabe von etwas Petroläther kristallisiert eine farblose Substanz aus. Man kühlt im Eisbad, dekantiert die blaue Lösung und kristallisiert aus Petroläther (90–100°C) um. Farblose Kristalle (530 mg, 48%), Schmp. 134–135°C.

IR (KBr): u. a. 1603, 1493, 1443, 830, 781, 755, 729, 699 cm^{-1} . — UV (Isooctan): λ_{max} (log ϵ) = 260 (3.04), 224 nm (4.29), $\epsilon_{275} = 750$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.80$ (m, CH_2 und Cyclopropyl), 5.69 (s, benzylich), 2.80 (m, aromatisch). — MS (70 eV): $m/e = 334$ (100%, M^+), 293 (13%), 243 (28%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.26 H 6.59

³⁷) L. Salem und C. Rowland, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 92 (1972); F. S. Collins, J. K. George und C. Trindle, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3732 (1972).

³⁸) M. A. Battiste, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3795.

3-Methoxycarbonyl-2,4-diphenyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan(4b): **2b** (1.00 g, 3.16 mmol)³⁸⁾ wird 2 h im geschlossenen Gefäß auf 190°C erhitzt. Das Rohprodukt wird direkt aus Petroläther (60–70°C)/Essigester (7:3) umkristallisiert. Farblose Kristalle (680 mg, 68%), Schmp. 133–135°C.

IR (KBr): u. a. 1742, 1613, 1587, 1506, 1449, 1160, 760, 704 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.85 (m, Cyclopropyl und 7-H_a), 7.30 (m, 7-H_b), 6.45 (s, OCH₃), 6.21 (s, 3-H), 2.70 (m, aromatisch). — MS (70 eV): *m/e* = 316 (100%, M⁺), 284 (20%), 283 (19%), 257 (76%), 155 (23%).

C₂₂H₂₀O₂ (316.3) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.35 H 5.92

6',7',8'-Triphenylspiro[cyclopropan-1,3'-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan] (**11**): Spiroheptadien **9** (4.80 g, 0.05 mol) wird mit Triphenylcyclopropan **8** (5.00 g, 0.02 mol) in 30 ml 1,2-Dibromäthan im Bombenrohr 26 h auf 140°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man das Rohprodukt an Kieselgel mit Petroläther (60–70°C). Im eingengten Eluat fallen 2.10 g (31%) farblose Kristalle aus. Schmp. 149–152°C (aus Petroläther)

IR (KBr): u. a. 1605, 1495, 1445, 830, 784, 752, 730, 697 cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 265 (3.0), 224 nm (4.25), ε₂₇₅ = 500. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.40 (m, Cyclopropylmethyl), 8.45 (d, *J* = 6.0 Hz, Cyclopropylmethin), 7.82 (d, *J* = 6.0 Hz, Cyclopropylmethin), 5.69 (s, benzylich), 2.90 (m, aromatisch). — MS (70 eV): *m/e* = 360 (100%, M⁺), 332 (90%), 256 (90%), 193 (52%), 179 (86%), 91 (60%).

C₂₈H₂₄ (360.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.44 H 6.87

2,3,4-Triphenyltricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**18**)

a) 15 ml wasserfreies, über Natrium gekochtes und destilliertes Äthylendiamin werden im N₂-Strom auf 110°C erhitzt und 150 mg Lithium zugefügt. Es tritt sofort eine blaue Farbe auf. Man rührt 2 h, die Lösung ist dann hellgelb. **4a** (600 mg, 1.80 mmol) wird hinzugegeben, die Lösung färbt sich tiefviolett. Nach 8 stdg. Rühren bei 100°C setzt man Wasser zu, säuert mit konz. Salzsäure an, schüttelt mit Benzol aus und trocknet über Kaliumcarbonat. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. 280 mg (47%), Schmp. 153°C.

b) **2a** (600 mg, 1.80 mmol) wird, wie unter a) beschrieben, umgesetzt. Ausb. 260 mg (43%). Schmp. 153°C (aus Methanol).

IR (KBr): u. a. 1610, 1493, 1449, 794, 769, 760, 745, 734, 699 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 270 nm (4.0). — ¹H-NMR (C₆D₆): τ = 8.69 (d, *J* = 11.5 Hz, CH₂), 8.28 (dd, *J* = 11.5 Hz, *J* = 4.5 Hz, CH₂), 8.05 (s, Cyclopropyl), 6.98 (t, *J* = 4.5 Hz, allylich), 3.00 (m, aromatisch). — MS (70 eV): *m/e* = 334 (100%, M⁺), 335 (63%), 293 (42%), 243 (33%), 165 (31%), 91 (40%).

C₂₆H₂₂ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.02 H 6.51

8-Benzhydryliden-2,3,4-triphenyltricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**21a**): **8** (1.34 g, 0.005 mol) wird zusammen mit **19a** (1.15 g, 0.005 mol) in 10 ml Benzol 150 h gekocht. Das Rohprodukt läßt sich durch Erhitzen in Methanol größtenteils von Verunreinigungen befreien, darauf kristallisiert man es aus Propanol um. 1.40 g (56%) farblose Kristalle, Schmp. 180–182°C.

IR (KBr): u. a. 1613, 1495, 1447, 1031, 763, 745, 699 cm⁻¹. — UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 320 (sh, 2.5), 252 nm (4.34). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.18 (t, Brückenkopf), 6.05 (s, Cyclopropyl), 3.40 (m, 2 arom. Protonen), 3.20–2.50 (m, 23 arom. und 2 olefin. Protonen).

C₃₉H₃₀ (498.6) Ber. C 93.94 H 6.06

Gef. C 93.66 H 5.92 Mol.-Masse 484 (osmometr.)

8-Isopropyliden-2,3,4-triphenyltricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**21b**): **8** (1.34 g, 0.005 mol) wird mit **19b** (1.06 g, 0.010 mol) in 15 ml Toluol 28 h zum Sieden erhitzt. Bei der Chromato-

graphie an Kieselgel beobachtet man eine gelbe Zone. Das Eluat, das man anschließend an diese Zone erhält, läßt nach dem Einengen ein farbloses, zähes Öl zurück. Auf Zugabe von Petroläther fallen innerhalb von 2 d farblose Kristalle aus. 390 mg (21%), Schmp. 138–140°C (aus Äthanol).

IR (KBr): u. a. 1613, 1502, 1449, 1031, 766, 745, 714, 704 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.32$ (s, CH_3), 6.73 (s, Cyclopropyl), 6.49 (t, Brückenkopf), 3.70 (m, 2 arom. Protonen), 3.40–2.70 (m, 13 arom. und 2 olefin. Protonen). — MS (70 eV): $m/e = 374$ (100%, M^+), 375 (46%), 360 (15%), 359 (53%), 345 (metastabil), 268 (23%), 267 (21%), 195 (47%), 91 (42%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}$ (374.5) Ber. C 93.00 H 7.00 Gef. C 93.00 H 7.19

Thermolyse von 21a: **21a** (498 mg, 0.001 mol) wird im geschlossenen Gefäß 1 h auf 200°C erhitzt. Die Substanz hat sich dann vollständig zersetzt. Das Rohgemisch wird einer Chromatographie an Kieselgel mit Benzol unterworfen. Es ist kein zu **21a** isomeres Produkt entstanden. Auf eine Untersuchung der anderen Bestandteile des Gemisches wurde verzichtet.

Thermolyse von 21b: **21b** (37 mg, 0.10 mmol) wird in Perchlorbutadien im NMR-Röhrchen 15 min auf 200°C erhitzt. Es läßt sich dann kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Entstanden sind Dimethylfulven **19b** und Triphenylcyclopropen **8**, erkenntlich an den NMR-Signalen.

19b: $\tau = 7.86$ (s, CH_3), 3.50 (s, olefinisch).

8: $\tau = 6.71$ (s, Cyclopropyl), 2.70 (m, aromatisch).

[353/73]