

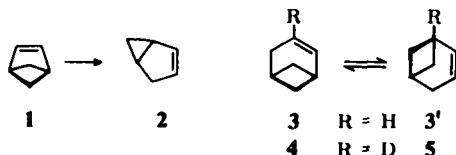
Notiz zur thermischen Valenzisomerisierung des Norpinens

Klaus Dietrich und Hans Musso *

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 6. November 1973

In Analogie zur bekannten und am 5-Methylderivat genauer studierten thermischen Umlagerung von Bicyclo[2.1.1]hex-2-en (1) zum Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (2)^{1,2)} sollte beim Norpinen (Bicyclo[3.1.1]hept-2-en 3)^{3,4)} eine degenerierte Valenzisomerisierung zu 3' möglich sein. Um das Eintreten der Reaktion erkennen zu können, wurde [3-²H]Norpinen (4) in evakuierten Ampullen erhitzt und anschließend NMR-spektroskopisch auf den Gehalt an [1-²H]Norpinen (5) analysiert.



Im NMR-Spektrum von 3 erkennt man die beiden Olefinprotonen gut getrennt bei $\tau = 5.4$ (C-3) und 6.2 ppm (C-2)⁴⁾. Im deuterierten 4 ist das Signal bei $\tau = 5.4$ ppm dem Deuterierungsgrad von 95% entsprechend nur noch mit 5% der ursprünglichen Intensität vorhanden. Erhitzt man 4 auf 205°C, so ist auch nach Stunden keine Veränderung im Spektrum zu erkennen. Bei 226° und 236°C ist die erwartete Reaktion am Anwachsen des Signals bei $\tau = 5.4$ ppm für das Proton an C-3 von 5 deutlich sichtbar (Abb.).

Die Reaktion wird aber von einer Zersetzung begleitet, so daß man das entstehende Gemisch 4 + 5 aus jeder Probe gaschromatographisch rein abtrennen muß. Die Integration der NMR-Spektren der zu verschiedenen Temperaturen und Zeiten erhaltenen Gemische 4 + 5 ergab die in Tab. 1 aufgeführten relativen Signalintensitäten, wobei die Intensität des Signals bei $\tau = 1.4$ ppm für zwei Protonen an den [1.1]-Brücken als Bezugsdiente. Daraus wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei 226.5 und 236.5°C zu $k = 9.16 \cdot 10^{-3}$ und $18.6 \cdot 10^{-3} \text{h}^{-1}$ berechnet und die Aktivierungsenergie der Umlagerung zu $E_a = 35.9 \pm 2.1$ kcal/mol abgeschätzt. Der Fehler ist wegen der Zersetzung, den relativ kleinen rein isolierten Mengen der umgelagerten Substanz und dem geringen Temperaturintervall relativ groß. Aus der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme beim Erhitzen von 3 erhält man für die Abnahme des Ausgangsmaterials (Tab. 2) durch Zersetzung eine Aktivierungsenergie von 37.3 ± 1.8 kcal/mol.

Ein stabiles Endprodukt der Zersetzung, das nach 10 h bei 320°C dominiert, ist Toluol; vier Zwischenprodukte der Zersetzung, deren Anwachsen und Verschwinden im Gaschromatogramm gut zu verfolgen ist, wurden noch nicht näher untersucht, nach den NMR-Spektren handelt es sich um Olefine.

1) H. M. Frey, R. G. Hopkins und H. E. O'Neal, Chem. Commun. 1969, 1069.

2) W. R. Roth und A. Friedrich, Tetrahedron Lett. 1969, 2607.

3) H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. 100, 3614 (1967).

4) K. Grychtol, H. Musso und J. F. M. Oth, Chem. Ber. 105, 1798 (1972).

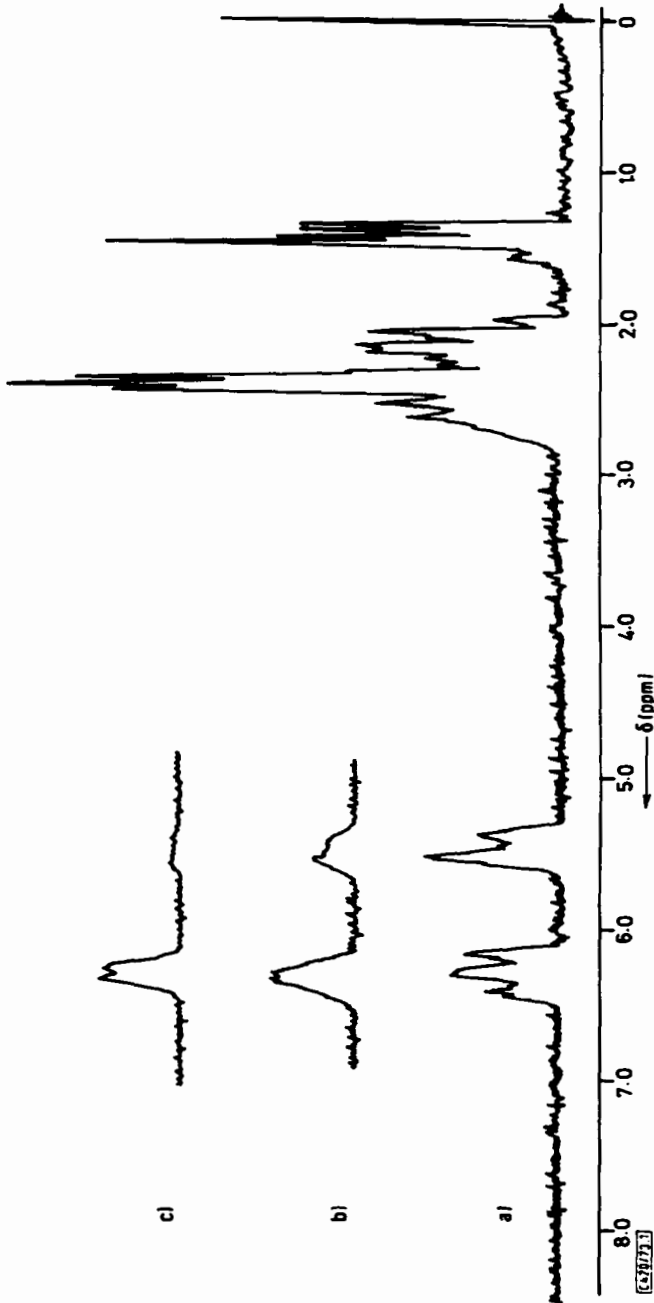


Abb. NMR-Spektrum in CCl_4 a) Norpinen (3), b) Umgelagertes Gemisch 4 + 5, c) $[3\text{-}^2\text{H}]$ Norpinen (4)

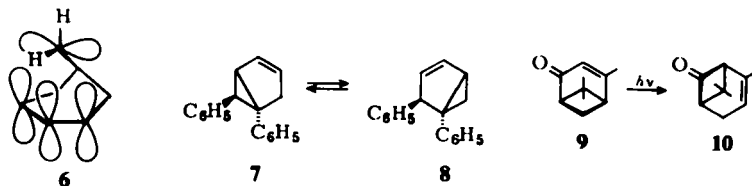
Tab. 1. Integrale der NMR-Signale bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten

$T^{\circ}\text{C}$	Zeit h	Integration über die Signale				% Zersetzung gaschromat.
		τ 6.2	5.4	2.4	1.4 ppm	
196.0	12	0.660	0.050	6.05	2.00	0
205.0	15.7	0.660	0.050	6.05	2.00	0
226.5	16.1	0.645	0.115	6.04	2.00	1.3
226.5	39.5	0.665	0.195	5.95	2.00	3.5
236.5	13.0	0.670	0.152	6.03	2.00	3.5
236.5	27.2	0.667	0.238	6.01	2.00	6.4

Tab. 2. Abnahme von 3 im Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten

$T^{\circ}\text{C}$	Zeit h	% 3
219	15.6	98.2
219	32.3	97.6
219	45.3	96.2
219	60.8	95.5
244	9.4	91.0
244	20.5	85.5
244	47.0	71.6
244	92.4	57.0

Mit einer Aktivierungsenergie von ca. 36 kcal/mol liegt die Umlagerung des Norpinens (3) nahe bei der von 1 (35.2 kcal/mol). Damit ist natürlich noch keine Aussage möglich, ob es sich hier um eine sigmatrope 1,3-Verschiebung handelt, oder ob die Reaktion über ein kontinuierliches Diradikal⁵⁾ oder ein offenes 1,3-Diradikal verläuft. Es sei bemerkt, daß die Zersetzung praktisch die gleiche Aktivierungsenergie benötigt, und daß im Modell des Übergangszustandes 6 der 1,3-Verschiebung die Überlappung nicht groß sein kann. Auf die formal ähnlichen Reaktionen $7 \rightleftharpoons 8$ ⁶⁾ und $9 \rightarrow 10$ ⁷⁾ und deren mechanistische Deutung sei hingewiesen.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

⁵⁾ W. v. E. Doering, Privatmitteilung, Sept. 1973.

⁶⁾ J. S. Swenton und A. Wexler, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3066 (1971).

⁷⁾ D. I. Schuster und D. Widman, Tetrahedron Lett. **1971**, 3571.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler Heitzschmikroskop; NMR-Spektren: Varian A 60; Massenspektren: Varian CH5; Gaschromatographie, analytisch: Perkin Elmer F6 Säule PG Carbowax 20M auf Chromosorb W 2 m 55° und 60°C, 80 und 100 ml H₂/min; präparativ: Varian Autoprep A 700, Säule PG, 6 m 55°C 200 ml H₂/min.

Zur Darstellung von **4** erwies es sich als zweckmäßig, nicht 2-Norpinanon zu deuterieren, sondern dessen Tosylhydrazon, säurekatalysiert in ²H₂O/Dioxan, und anschließend das N—²H-Proton durch Umkristallisieren aus Äthanol wieder auszutauschen.

[3-²H]Bicyclo[3.1.1]hept-2-en (**4**): 10.8 g 2-Norpinanon-*p*-toluolsulfonylhydrazon³⁾ (Schmp. 210–212°C, Lit.³⁾: 206–208°C) werden in 30 ml Dioxan mit 30 ml einer 10proz. Lösung von ²HCl und ²H₃PO₄ in ²H₂O⁸⁾ 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und nochmals bei 60°C so behandelt. Nach erneutem Absaugen wird der Rückstand in einer Lösung von Kaliumcarbonat in ²H₂O aufgeschlämmt bis pH 7 erreicht ist. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 8.0 g, die im IR-Spektrum keine N—D-Bande aufweisen. Der Deuteriumgehalt wurde massenspektrometrisch ermittelt: Undeuteriert 1%, ²H₁ 8%, ²H₂ 84%, ²H₃ 7%.

Aus 4.0 g deuteriertem Tosylhydrazon erhielt man mit *n*-Butyllithium in Äther nach Lit.⁴⁾ 400 mg (30%) gaschromatographisch reines **4** mit folgendem Deuteriumgehalt: Undeuteriert 4.5%, ²H₁ 64%, ²H₂ 31.5%. Nach den Intensitäten der Olefinprotonen-Signale im NMR-Spektrum bei $\tau = 5.4$ und 6.2 ppm befanden sich an C-3 95% und an C-2 34% Deuterium.

Thermische Isomerisierungen: 30 cm lange Ampullen von ca. 175 ml Fassungsvermögen mit angeschmolzenem engerem Rohrstück zum Ausfrieren des Inhalts wurden sorgfältig von Sauerstoff befreit, unter N₂ mit 70 μ l (ca. 67 mg) **4** beladen, erneut entgast und i. Hochvak. abgeschmolzen. Dann wurden sie in einem auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ thermostatisierten Ölbad erhitzt, nach dem Abkühlen die Substanz im Ansatzrohr mit flüssiger Luft ausgefroren, und dieses abgeschnitten. Die Reaktionsprodukte analysierte man zuerst am analytischen Gaschromatographen und trennte dann das **4** + **5**-Gemisch präparativ gaschromatographisch ab, wobei z. B. 3% Zersetzungsprodukte festgestellt wurden und 42 mg (63%) **4** + **5**-Gemisch zurück-erhalten wurden. Von diesen wurde in CCl₄ das NMR-Spektrum 10mal integriert und die Mittelwerte für Tab. 1 normalisiert.

Für Vorversuche und die Zersetzungsgeschwindigkeit verwendete man 10-ml-Ampullen und 4 μ l **3**.

³⁾ J. Seibl und T. Gäumann, Helv. Chim. Acta **46**, 2857 (1963); Z. Anal. Chem. **197**, 33 (1963).