

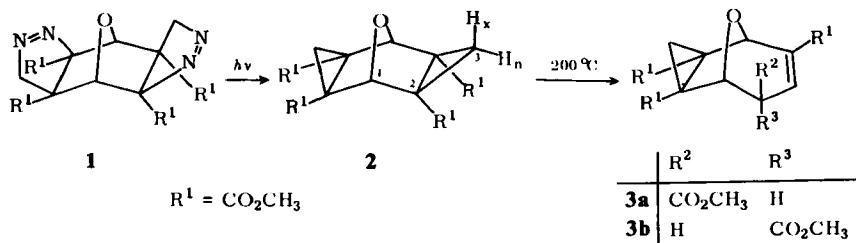
Notiz über die hoch stereoselektive 1,2-Wasserstoffverschiebung in einem Bishomonorbordien¹⁾

Hans-Dieter Martin

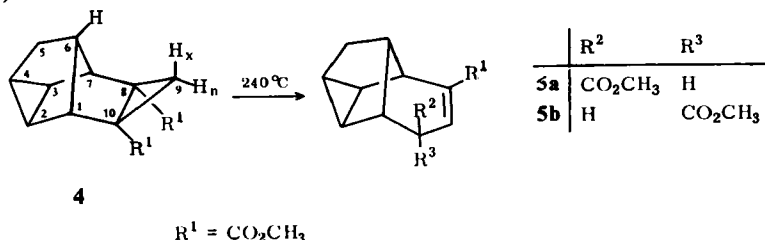
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Eingegangen am 28. November 1973

Bishomonorbordiene zeigen thermisch unter Ringöffnung 1,2-H-Verschiebung²⁾. Wir berichten hier über die thermische, hoch stereoselektive 1,2-H-Wanderung in **2**, die zu **3a** führt³⁾. **3b** wird NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.



Der Diester **4** hingegen liefert bei 240°C ein Gemisch aus etwa gleichen Anteilen **5a** und **5b** (60:40)⁴⁾.



Die Ursache für die hohe Stereoselektivität kann einmal in einer sterischen Behinderung der Wanderung von 3-H_x (durch das einsame Elektronenpaar⁵⁾ des Sauerstoffs in **2**) zu suchen sein, wobei die im Vergleich zu **4** tiefere Temperatur für die Ringöffnung von **2** (200°C statt 240°C) den kinetischen Unterschied zwischen H_x- und H_n-Wanderung als zweiten Reaktionsschritt nur noch deutlicher hervorhebt. In **4** könnte diese Differenzierung des zweiten Schrittes durch eine erhöhte Aktivierungsenergie für die vorgelagerte Ringöffnung

¹⁾ 11. Mitteil. in der Reihe „Kleine Ringe“; 10. Mitteil.: E. Haselbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta, im Druck.

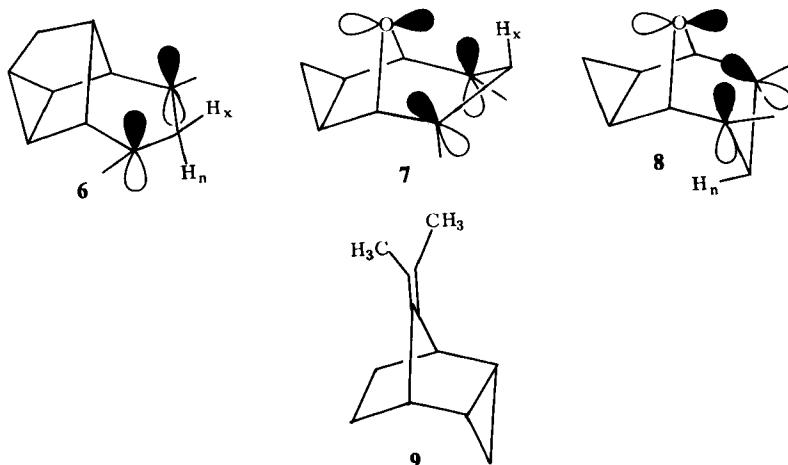
²⁾ E. Wiskott und P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 79, 680 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 694 (1967).

³⁾ Vgl. zur 1,2-Wanderung in thermisch geöffneten Dreiringen: W. R. Roth und K. Enderer, Liebigs Ann. Chem. 733, 44 (1970); J. J. Gajewski und L. T. Burka, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8865 (1972); J. E. Baldwin und G. D. Andrews, J. Org. Chem. 38, 1063 (1973); T. H. Kinstle, R. L. Welch und R. W. Exley, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3660 (1967).

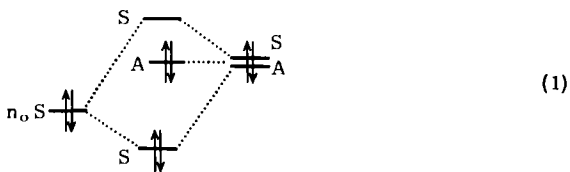
⁴⁾ H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 51, 438 (1968).

⁵⁾ M. A. Robb, W. J. Haines und I. G. Csizmadia, J. Amer. Chem. Soc. 95, 42 (1973).

zu einem, wenn auch nur geringen Teil verschwinden. Ein wichtigerer Grund kann in der durch den Sauerstoff stark veränderten Elektronenstruktur des geöffneten Cyclopropane bestehen. In **4** wird die geringe Kompression von 6-H und 9-H⁶⁾ zu der Bildung eines planaren Diradikals **6** Anlaß geben, in dem die beiden Atome H_x und H_n gleiche Chancen (aus Überlappungsgründen) für die Wanderung vorfinden.



In einer *exo*-Konformation **7** des aus **2** thermisch gebildeten Diradikals findet nur H_x günstige Voraussetzungen für eine 1,2-Verschiebung (die Überlappung von H_n mit den p-Orbitalen ist praktisch gleich Null), in **8** ist es umgekehrt. Deshalb ist es gerechtfertigt zu fragen, ob **8**, welches die beobachtete Stereochemie erklären würde, gegenüber **7** und einer planaren Konformation wie **6** bevorzugt sein könnte. Dies ist tatsächlich der Fall. In **8** sind die A- und S-Kombinationen der Radikal-p-Orbitale nahezu entartet⁷⁾. Mit dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs (Symmetrie S) findet nur in **8**, nicht aber in **7**, eine beträchtliche homokonjugative Wechselwirkung (1) statt (experimentell haben wir ein $\beta = -0.44$ eV an **9** gemessen⁸⁾). Dadurch wird Konformation **8** gegenüber **7** stabilisiert, und es wandert bevorzugt H_n.



Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach danke ich für die Förderung dieser Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

⁶⁾ M. A. Battiste und M. E. Brennan, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5857.

⁷⁾ H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **107**, 477 (1974).

⁸⁾ E. Heilbronner und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind 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 Spektrometer registriert.

9-Oxatetracyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{6,8}]nonan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (2): 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester⁹⁾ (1.70 g, 5.20 mmol) in 15 ml Benzol wird mit 100 ml äther. Diazomethanlösung (aus 15.00 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt. Nach 2 d wird das Lösungsmittel entfernt. Es bleiben 2.10 g Pyrazolin 1 zurück, das ohne weitere Reinigung für die folgende Umsetzung verwendet wird.

Rohes **1** (300 mg, 0.73 mmol) wird in 300 ml Essigester bei Raumtemp. bestrahlt (Hanau Q 81, Pyrexfilter), bis das UV-Maximum bei 317 nm verschwunden ist. Beim Einengen der Lösung fallen farblose Kristalle an, die aus Petroläther (90–100°C) umkristallisiert werden. Ausb. 240 mg (93%), Schmp. 103–105°C.

IR (KBr): u. a. 1718, 1439, 1364, 1302, 1156, 1002, 990, 886, 875 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.50 (AB-d, J = 4.7 Hz, Dreiring), 8.20 (AB-d, J = 4.7 Hz, Dreiring), 6.30 (s, OCH₃), 5.39 (s, Brückenkopf).

C₁₆H₁₈O₉ (354.4) Ber. C 54.24 H 5.12 Gef. C 54.45 H 5.44

9-Oxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (3a): **2** (200 mg, 0.56 mmol) wird 5 h im geschlossenen Gefäß auf 200°C erhitzt. Das Rohprodukt chromatographiert man mit CHCl₃ an SiO₂. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Öl kristallisiert nach einigen Tagen. Ausb. 124 mg (62%), Schmp. 97–99°C (aus Petroläther/Essigester, 8:3).

IR (KBr): u. a. 1721, 1642, 1431, 1264, 1009, 987, 818, 786, 736 cm⁻¹. — UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 213 nm (3.9). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.28 (AB-d, J = 4.8 Hz, Dreiring), 8.02 (AB-d, J = 4.8 Hz, Dreiring), 6.34 (s, OCH₃, 3 Protonen), 6.29 (s, OCH₃, 3 Protonen), 6.19 (s, OCH₃, 6 Protonen), 6.01 (d, J = 4.5 Hz, allylisch), 5.20 (s, Brückenkopf), 5.10 (d, J = 1.5 Hz, Brückenkopf), 3.07 (dd, J = 4.5 Hz, J = 1.5 Hz, olefinisch).

C₁₆H₁₈O₉ (354.4) Ber. C 54.24 H 5.12 Gef. C 53.99 H 5.28

⁹⁾ H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, *Chimia* **21**, 469 (1967).