

Radikalische Umlagerungen in bicyclischen Systemen

Hans-Peter Löffler

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

Eingegangen am 12. März 1974

Die Reduktion von **6** mit Tributylzinnhydrid liefert ein Gemisch der Olefine **5**, **7**, **8** und **9**. Das Dibromid **13** liefert unter ähnlichen Bedingungen **5**, **7**, **8** und das Eliminierungsprodukt **14**. Die radikalische Umlagerung ausgehend vom System des Bicyclo[4.2.2]decatrienyls (**4**) zu dem des Bicyclo[3.3.2]decatrienyls (**2**) und die Reversibilität dieser Umlagerung werden diskutiert.

Free Radical Rearrangements in Bicyclic Systems

6 is reduced by tri-*n*-butyltin hydride to a mixture of the olefins **5**, **7**, **8**, and **9**. Under similar conditions **5**, **7**, **8**, and the elimination product **14** are formed by the reduction of the dibromide **13**. The rearrangement of the bicyclo[4.2.2]decatrienyl radical (**4**) to the bicyclo[3.3.2]decatrienyl radical (**2**) and the reversibility of this process are discussed.

Die Umsetzung des Addukts **1**¹⁾ von HBr an Bullvalen mit Tri-*n*-butylzinnhydrid (Bu₃SnH) liefert Produkte mit umgelagertem Molekülgerüst²⁾. Primär entsteht das Homoallyl-Radikal **2**, von ihm ausgehend führt eine 1,2-Vinylverschiebung zu **4**. Als Zwischenstufe oder Übergangszustand dieser Reaktion kann das Cyclopropylcarbinyl-Radikal **3** angenommen werden. Es mußte dabei offen bleiben, ob die Rückreaktion **4** → **2** möglich ist.

Zur Klärung dieses Problems sollte in der vorliegenden Arbeit primär **4** erzeugt werden; die Abfangprodukte sollten Hinweise auf mögliche radikalische Umlagerungen liefern.

4 könnte aus 2-Brombicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (**6a**) oder dessen Allylisomeren **6b** durch radikalische Abspaltung von Brom mittels Bu₃SnH und Azodiisobutyronitril (AIBN) zugänglich sein. Es wurde versucht, **6** aus Bicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (**5**)^{3,4)} durch substituierende Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und AIBN zu erhalten.

Umsetzung von **5** mit NBS

Die Reaktion von Olefinen mit NBS/AIBN verläuft über — anscheinend relativ kurzlebige — Kohlenstoffradikale⁵⁾. Es muß deshalb mit der Möglichkeit von Radikal-

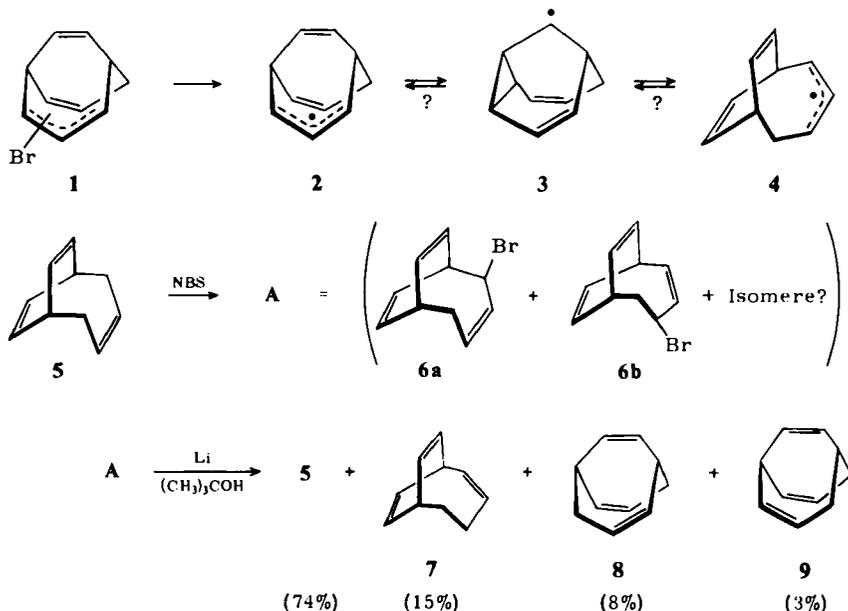
¹⁾ G. Schröder und J. Thio, unveröffentlicht.

²⁾ H.-P. Löffler, Chem. Ber. 104, 1981 (1971).

³⁾ K. Kraft und G. Koltzenburg, Tetrahedron Lett. 1967, 4357; G. Schröder und E. Machens, unveröffentlicht.

⁴⁾ H.-P. Löffler, Tetrahedron Lett. 1974, 787.

⁵⁾ M. L. Poutsma, in J. K. Kochi, Free Radicals, Vol. II, S. 159, Wiley-Interscience, New, York 1973.



umlagerungen schon in diesem Reaktionsschritt gerechnet werden. So konnte bei der Einführung von zwei Atomen Brom in **5** mit NBS eine geringe Menge Produkt mit umlagertem Kohlenstoffskelett indirekt nach der Enthalogenerierung mit Zink nachgewiesen werden⁴⁾.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts **A** der Umsetzung von **5** mit einem Moläquivalent NBS ist nicht sehr charakteristisch. Es läßt sich allerdings gut mit dem Gemisch der bicyclischen Allylbromide **6a** und **6b** als Hauptkomponenten vereinbaren. Aus dem Spektrum ist nicht zu entnehmen, zu welchem Anteil bicyclische Allylbromide mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst enthalten sind. Das Spektrum liefert keine Hinweise auf eine in Analogie zu den kationischen Umlagerungen^{6, 7)} in diesem System zu erwartende tricyclische Verbindung, die sich von **3** ableitet. Ein solcher Tricyclus sollte erkennbar sein, falls er zu einem Anteil von über 10 % vorliegt.

Eine Auftrennung von **A** durch präparative Gaschromatographie oder Säulenchromatographie war wegen der thermischen Instabilität und großen Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich.

Die Aufklärung der Zusammensetzung von **A** auf chemischem Wege ist durch die große Umlagerungstendenz der Zwischenstufen nur eingeschränkt möglich. So verläuft die Reduktion von **A** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther zu ungefähr 40 % unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts.

In der Literatur sind anscheinend keine Beispiele dafür bekannt, daß die Enthalogenerierung mit Lithium in *tert*-Butylalkohol⁸⁾ zu Produkten mit umgelagertem Molekülskelett führt.

⁴⁾ H.-P. Löffler, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4893.

⁷⁾ H.-P. Löffler, unveröffentlicht.

⁸⁾ P. Bruck, D. Thompson und S. Winstein, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 405.

Aus **A** erhält man unter diesen Bedingungen neben geringen Mengen (8% des Destillats) höher hydrierter Produkte in einer Ausbeute von 78% ein Gemisch von isomeren Olefinen der Summenformel $C_{10}H_{12}$, das folgende Zusammensetzung besitzt: 74% **5**, 15% Bicyclo[4.2.2]deca-2,7,9-trien (**7**)²⁾, 8% Bicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (**8**)⁹⁾ und ungefähr 3% Bicyclo[3.3.2]deca-2,7,9-trien (**9**)¹⁰⁾.

Der möglicherweise in **A** zu maximal 10% enthaltene Tricyclus könnte bei \bar{v} der Reduktion mit Lithium in *tert*-Butylalkohol ebenfalls die erhaltenen bicyclischen Olefine liefern. In Verbindung mit dem oben gefundenen Produktverhältnis läßt sich die Zusammensetzung von **A** abschätzen: **A** besteht zu über 80% aus **6a** und **6b**; als Nebenkomponenten können **1** und/oder ein Tricyclus (mit dem Gerüst von **3**) vorliegen.

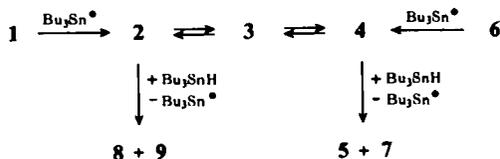
Reduktion von **A** mit Bu_3SnH

A wird in Benzol mit Bu_3SnH und AIBN als Initiator bei 80°C reduziert. Die Zusammensetzung des Produktgemisches (Gesamtausbeute 65–75%) wird gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmt. Zum Vergleich wird die schon beschriebene Umsetzung²⁾ von **1** unter gleichen Bedingungen durchgeführt; man erhält die folgenden Produktzusammensetzungen (in %):

$C_{10}H_{11}Br$ mmol	Bu_3SnH mmol	Benzol ml	5	7	8	9
2.27 A	2.48	2	57	15	20	8
2.28 A	2.49	15	48	14	27	11
2.28 1	2.46	15	25	6	38	14 ^{a)}

^{a)} zusätzlich entsteht 17% Bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien¹¹⁾.

Die Reduktion von Allylbromiden mit $Bu_3SnH/AIBN$ verläuft in einer Kettenreaktion über Kohlenstoffradikale¹²⁾. Da **A** zu über 80% aus **6** besteht, werden nur die Reaktionsmöglichkeiten von **6** diskutiert. Für die übrigen möglicherweise in **A** enthaltenen Isomeren (wie zum Beispiel **1**) gelten ähnliche Betrachtungen. Die Aussagekraft der mechanistischen Diskussion wird nicht wesentlich eingeschränkt, da diese Isomeren ebenfalls durch radikalische Umlagerungen entstanden sind.



Aus **6** erhält man mit Bu_3Sn^\bullet in einer schnellen Reaktion das Homoallyl-Radikal **4**. Auf **4** kann in einer langsameren Reaktion durch Bu_3SnH Wasserstoff übertragen werden, Produkte sind **5** und **7**. In Konkurrenz zu dieser Wasserstoffübertragung

⁹⁾ G. Schröder, Chem. Ber. **97**, 3140 (1964).

¹⁰⁾ J. N. Labows jr., J. Meinwald, H. Röttele und G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 612 (1967).

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

¹²⁾ H. G. Kuivila, Accounts Chem. Res. **1**, 299 (1969); H. G. Kuivila, Synthesis **1970**, 499; D. J. Carlsson und K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7047 (1968).

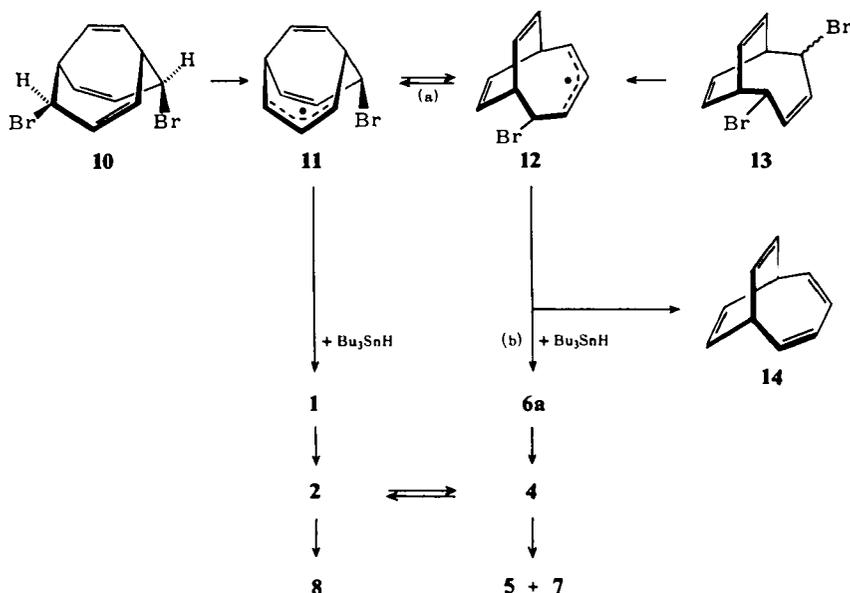
kann ausgehend von **4** eine 1,2-Vinylverschiebung zu **2** ablaufen. Zwischenstufe oder Übergangszustand dieser Reaktion ist das Cyclopropylcarbinyl-Radikal **3**. Auf **2** wird Wasserstoff übertragen zu **8** und **9**.

Bei geringerer Konzentration an Bu_3SnH (Zeile 2 der Tabelle S. 2693) tritt die bimolekulare Wasserstoffübertragung auf **4** zurück hinter der zu **2** führenden Umlagerung; der Anteil der Produkte mit umgelagertem Molekülskelett nimmt zu. Ausgehend von **1** erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen (Zeilen 2 und 3 der Tabelle S. 2693) eine andere Produktzusammensetzung. Es ist anzunehmen, daß sich das Gleichgewicht zwischen den Radikalen **2** und **4** nicht eingestellt hat.

Umsetzung von 2,5-Dibrombicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (**13**) mit Bu_3SnH

Die Umsetzung von Bullvalendibromid (**10**)¹³⁾ mit Bu_3SnH lieferte ebenfalls Produkte mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst²⁾. Der Ablauf der Reaktion über die Zwischenstufen **11** und **12** wurde analog zur Betrachtung an der Monobromverbindung **1** formuliert. In **12** befindet sich ein Bromatom in β -Position zum Radikalzentrum; dieses Bromatom kann leicht in einer Radikalkettenreaktion unter Ausbildung einer Doppelbindung eliminiert werden¹⁴⁾, es entsteht Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (**14**)¹⁵⁾.

Die Reduktion von **13**⁴⁾ mit zwei Moläquivalenten Bu_3SnH führt direkt zu der radikalischen Zwischenstufe **12**. Man erhält in einer Gesamtausbeute von 82% folgendes Produktgemisch: 74% **14**, 15% **5**, 5% **7**, 6% **8**.



¹³⁾ J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. **98**, 3385 (1965).

¹⁴⁾ Zum Beispiel entsteht aus 2,3-Dibrombutan und 2 Moläquivv. Bu_3SnH zu 99% das Eliminierungsprodukt 2-Buten: R. J. Strunk, P. M. DiGiacomo, K. Aso und H. G. Kuivila, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2849 (1970).

¹⁵⁾ M. Jones jr. und L. T. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 150 (1967).

Wie zu erwarten war, ist bei der Umsetzung von **13** mit Bu_3SnH die zu **14** führende Eliminierung die Hauptreaktion. Die Bildung von **5**, **7** und **8** ist im obigen Schema skizziert. Das Nebenprodukt **8** (mit umgelagertem Molekülgerüst) kann auf zwei verschiedenen Wegen entstehen:

a) In **12** läuft eine 1,2-Vinylverschiebung ab zu **11**, aus dem **1** entsteht. Die weitere Reaktionsmöglichkeit von **1** zu **5**, **7** und **8** ist beschrieben²⁾.

b) In Konkurrenz zu Reaktionsweg (a) und zur Eliminierung von Brom aus **12** wird auf **12** mit Bu_3SnH Wasserstoff übertragen zu **6a**. Die Weiterreaktion von **6** über die im Gleichgewicht stehenden Radikale **4** und **2** wird im vorangehenden Abschnitt diskutiert.

Eine Entscheidung zwischen diesen Reaktionswegen ist nicht möglich.

Die Versuche an den Dibromiden **10** und **13** zeigen ebenso wie die an den Monobromiden **1** und **6**, daß sich das Gerüst des Bicyclo[4.2.2]deca-trienyls und das des Bicyclo[3.3.2]deca-trienyls bei der Reduktion mit Bu_3SnH ineinander umlagern.

Ich danke Herrn *A. Wagner* für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian A-60 in CCl_4 mit TMS als innerem Standard aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Beckman IR 8 und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 5. Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden die Geräte Perkin-Elmer 900 und Varian Aerograph A-90 P 4 benutzt.

Umsetzung von Bicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (5)^{3,4)} mit 1 Äquivalent N-Bromsuccinimid (NBS): 772 mg **5** (5.85 mmol) werden mit 1.07 g NBS (6.02 mmol) und 10 mg Azodiisobutyronitril (AIBN) in 20 ml CCl_4 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Abfiltrieren des Succinimids und Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer liefert einen Rückstand, aus dem in einer Kurzwegapparatur das Produkt **A** herausdestilliert wird, Sdp. 60–65°C/0.01 Torr. Ausb. 670 mg **A** (54%).

$^1\text{H-NMR}$: $\text{mc } \tau = 3.85$, $\text{mc } 4.0$, mehrere $\text{m } 4.1-5.1$ (zusammen 7H); $\text{mc } 6.5$, $\text{mc } 7.0$, $\text{m } 7.2-7.9$ (zusammen 4H).

A $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$ (211.1) Ber. C 56.89 H 5.25
Gef. C 56.67 H 5.37
Mol.-Masse 212, 210 (massenspektrometr.)

Aus dem Destillationsrückstand können durch Kristallisation mit Pentan ca. 30 mg 2,5-Dibrombicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (**13**)⁴⁾ isoliert werden.

Reduktion von A mit Lithium in tert-Butylalkohol: 319 mg **A** (1.51 mmol) werden mit 0.53 g Li (76 mmol) in 20 ml tert-Butylalkohol und 5 ml THF bei 20°C umgesetzt. Nach der Hydrolyse wird mit Pentan extrahiert, die Pentanphasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen abdestilliert, der Rückstand wird in einer Mikroapparatur i. Vak. destilliert; Ausb. 167 mg (ca. 84%). Das Gemisch wird wie in Lit.²⁾ analysiert; die Komponenten des Gemisches werden mittels PGC abgetrennt und durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authent. Proben identifiziert.

Reduktion von A und 1¹⁾ mit Tri-n-butylzinnhydrid (Bu₃SnH)

Die in der Tabelle angegebenen Mengen an A bzw. 1 und Bu₃SnH werden in Benzol mit 10.0 mg AIBN unter Reinststickstoff in Ampullen 6 h auf 80°C erhitzt. Aufarbeitung, Analyse und Identifizierung der Komponenten des Gemisches erfolgen wie in Lit.²⁾ beschrieben. Ausb. an C₁₀H₁₂ 65–75%.

Umsetzung von 2,5-Dibrombicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (13)⁴⁾ mit Bu₃SnH

883 mg 13 (3.04 mmol), 1.98 g Bu₃SnH (6.82 mmol) und 18 mg AIBN werden in 30 ml Benzol unter Stickstoff 6 h auf 80°C erhitzt. Aufarbeitung, Analyse und Identifizierung der Komponenten werden wie in Lit.²⁾ durchgeführt. Ausb. an destillierbaren Olefinen: 325 mg (ca. 82%).

[121/74]