

Eine entartete Umlagerung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens

Frank-Gerrit Klärner* und Michael Wette

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 23. März 1977

Synthese und thermisches Verhalten der diastereomeren 9-Methyl- und 4,9-Dimethyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carbonitrile **1a,b** und **10a,b** werden beschrieben. Die in den Systemen **1a** und **1b** entartete Bicyclo[6.1.0]nonatrien \rightleftharpoons Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Umlagerung konnte am Beispiel der Dimethylderivate **10a** und **10b** experimentell nachgewiesen werden. Die wechselseitige Umlagerung **10a** \rightleftharpoons **11a** \rightleftharpoons **12a** \rightleftharpoons **13a** bzw. **10b** \rightleftharpoons **11b** \rightleftharpoons **12b** \rightleftharpoons **13b** erfolgt bei 102.5°C ($[D_6]$ Benzol) stereospezifisch mit der von Woodward und Hoffmann postulierten Inversion am wandernden Kohlenstoff C-9. Außer durch das stereochemische Ergebnis wird der synchrone Charakter dieser Umlagerung durch den energetischen Parameter wahrscheinlich gemacht. Der Unterschied der Gibbs-Aktivierungsenergie für die Öffnung der Cyclopropanbindung C-1–C-9 in der Bicyclo[6.1.0]nonatrien \rightarrow Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Isomerisierung **1a** \rightarrow **7a** + **7b**, **1b** \rightarrow **7a** + **7b** und in der Umlagerung **10a** \rightarrow **11a**, **10b** \rightarrow **11b** beträgt in jedem Fall ca. 7 kcal/mol und legt einen aromatischen Übergangszustand für die entartete Umlagerung nahe.

A Degenerate Rearrangement of *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene

The synthesis and the thermal behaviour of the diastereomeric 9-methyl- and 4,9-dimethyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nonatriene-9-carbonitriles **1a,b** and **10a,b** are reported. The bicyclo[6.1.0]nonatriene \rightleftharpoons bicyclo[6.1.0]nonatriene rearrangement which is degenerate in the cases of **1a** and **1b** could be detected experimentally with the aid of the dimethyl derivatives **10a** and **10b**. At 102.5°C ($[^2H_6]$ benzene) the mutual interconversion **10a** \rightleftharpoons **11a** \rightleftharpoons **12a** \rightleftharpoons **13a** and **10b** \rightleftharpoons **11b** \rightleftharpoons **12b** \rightleftharpoons **13b**, respectively, proceeds stereospecifically with inversion at the migrating carbon atom C-9 as postulated by Woodward and Hoffmann. Apart from the stereochemical result the concerted nature of this rearrangement is made plausible by the energetic parameter. The difference in the Gibbs energies of activation for the cleavage of the cyclopropane bond C-1–C-9 in the bicyclo[6.1.0]nonatriene \rightarrow bicyclo[4.2.1]nonatriene isomerization **1a** \rightarrow **7a** + **7b**, **1b** \rightarrow **7a** + **7b** and in the rearrangement **10a** \rightarrow **11a**, **10b** \rightarrow **11b** amounts to ca. 7 kcal/mol in each case and suggests an aromatic transition state for the degenerate rearrangement.

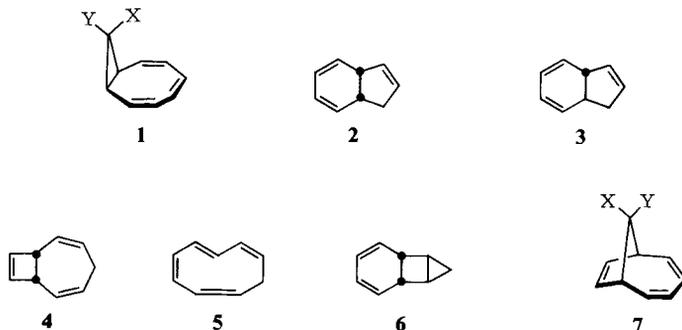
Das thermische Verhalten von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien ist sehr intensiv untersucht worden¹⁾. Bisher wurden fünf Typen von Umlagerungsreaktionen beschrieben.

Die von Vogel und Kiefer²⁾ 1961 synthetisierte Stammverbindung **1** (X = Y = H) lagert sich bei 90°C irreversibel zum *cis*- und *trans*-8,9-Dihydroinden (**2** und **3**) um. Reversible Isomerisierung **1** \rightleftharpoons **4** \rightleftharpoons **5**^{3a, b, c)} und **1** \rightleftharpoons **6**^{4a, b)} unterhalb dieser Temperatur konnte durch Abfangreaktionen und unabhängige Synthese der im Gleichgewicht nicht direkt nachweisbaren Valenztautomeren

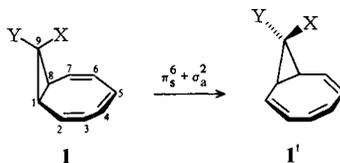
¹⁾ Eine Übersicht findet man bei S. W. Staley, Intra-Sci. Chem. Rep. 5, 149 (1971).

²⁾ E. Vogel und H. Kiefer, Angew. Chem. 73, 548 (1961); E. Vogel, ebenda 74, 829 (1962); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Lett. 1963, 673.

4^{3b)}, 5^{3a)} und 6^{4b)} wahrscheinlich gemacht werden. Epimerisierung wurde bei einigen an C-9 substituierten Derivaten von **1** (9-CO₂CH₃^{5a)}, -CN^{5b)}, -F^{5c)}, -OCH₃^{5c)}, -D^{5d)}) beobachtet. Umlagerung zu Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Derivaten des Typs **7** erfolgt schließlich in den Systemen 9,9-Dicyan-**1**^{6a)}, Spiro[cyclopenta-2,4-dien-1,9'-**1**]^{6b)}, 9-Fluor-**1**^{5c)} und 9-Dimethylamino-**1**^{5c)}.



Wir haben einen weiteren Umlagerungstyp entdeckt, der im berichteten Fall⁷⁾ energetisch den konkurrierenden Prozessen vorgelagert ist und in einer bisher noch unbekanntem, entarteten Umlagerung des Systems **1** → **1'** besteht. Woodward und Hoffmann⁸⁾ haben die Umlagerung **1** → **1'** gemeinsam mit der Isomerisierung **1** → **7** als potentielle sigmatrope Kohlenstoffverschiebungen im Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien erwähnt. Bei einem durch die Orbitalsymmetrie kontrollierten Verlauf erwartet man, daß die Umlagerung **1** → **1'** unter Inversion am wandernden Kohlenstoff C-9 erfolgt und daß somit die Substituenten an C-9 im Produkt dieselbe Anordnung relativ zum Achtring wie im Edukt aufweisen.

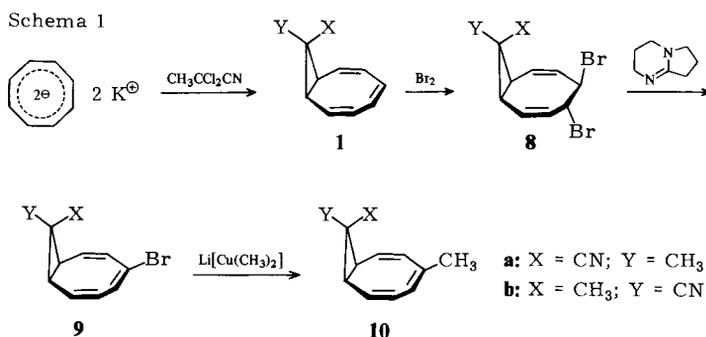


Für den experimentellen Nachweis der Umlagerung **1** → **1'** ist daher außer der Substitution an C-9 eine Markierung im Achtring notwendig. Bei der Thermolyse der im Perimeter spezifisch

- ³⁾ ^{3a)} A. G. Anastassiou und R. C. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3083 (1971). — ^{3b)} L. A. Paquette und M. J. Epstein, ebenda **93**, 5936 (1971); **95**, 6717 (1973), haben das 2,6-Diphenylderivat von **4** synthetisiert und dessen thermische Isomerisierung zum 2,7-Diphenyl-**1** untersucht. — ^{3c)} G. Boche, H. Weber und J. Benz, *Angew. Chem.* **86**, 238 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 207 (1974); J. E. Baldwin und D. B. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 319 (1974).
- ⁴⁾ ^{4a)} W. H. Okamura und T. W. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1061 (1970); C. S. Baxter und P. J. Garratt, ebenda **92**, 1062 (1970); J. C. Barborak, T.-M. Su, P. v. R. Schleyer, G. Boche und G. Schneider, ebenda **93**, 279 (1971). — ^{4b)} G. Scholes, C. R. Graham und M. Brookhart, ebenda **96**, 5665 (1974).
- ⁵⁾ ^{5a)} M. B. Sohn, M. Jones jr. und B. Fairless, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4774 (1972). — ^{5b)} A. G. Anastassiou und R. C. Griffith, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3067. — ^{5c)} J. M. Brown und M. M. Ogilvy, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 292 (1974). — ^{5d)} C. P. Lewis und M. Brookhart, ebenda **97**, 651 (1975).
- ⁶⁾ ^{6a)} E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1979 (1966); A. G. Anastassiou, R. P. Cellura und E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5267. — ^{6b)} D. Schönleber, *Chem. Ber.* **102**, 1789 (1969).
- ⁷⁾ Über die Umlagerung **1** → **1'** wurde bisher nur in einer Kurzmitteilung berichtet, F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **84**, 892 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 832 (1972).
- ⁸⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

markierten Systeme 2,7-Diphenyl-1^{3b)} und 1,2,7,8,9,9-Hexadeuterio-1⁹⁾ wurde jedoch kein Hinweis auf eine solche Umlagerung entdeckt. Beide Verbindungen lagern sich zu den 8,9-Dihydroinden-Derivaten mit der für eine ausschließliche Öffnung der zentralen Cyclopropanbindung C-1 – C-8 erwarteten Substituentenverteilung um. Wir haben als Modellverbindungen die diastereomeren 4,9-Dimethyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carbonitrile (**10a** und **10b**) gewählt, die den für eine stereochemische Analyse notwendigen Substitutionsgrad besitzen. Darüber hinaus sollte durch die von Hoffmann^{10a)} und Günther^{10b)} postulierte, konjugative Wechselwirkung der Nitrilgruppe an C-9 mit dem Cyclopropanring die Öffnung der Bindung C-1 – C-8 erschwert und die der Bindung C-1 – C-9 bzw. C-8 – C-9 erleichtert werden^{10c)}. Man erwartet, daß in diesen Systemen die Umlagerung 1 → 1' eher mit der Isomerisierung zu Dihydroinden-Derivaten als bei den oben erwähnten Verbindungen konkurrieren kann.

Synthese von 10a und 10b



Die diastereomeren Nitrile **10a** und **10b** werden gemäß Schema 1 synthetisiert. Umsetzung des Dikaliumsalses von Cyclooctatetraen mit 2,2-Dichlorpropionitril in Tetrahydrofuran nach der Methode von Katz und Garratt¹¹⁾ ergab ein Gemisch der Produkte **1a** und **1b** im Verhältnis 1.0:1.3 (Ausb. 20%). Die stereochemische Zuordnung der säulenchromatographisch getrennten Diastereomeren **1a** und **1b** war durch NMR-spektroskopischen Vergleich der 9-Methylwasserstoff-Resonanzen (**1a**: τ = 8.55, **1b**:8.75) mit denen der *anti*- und *syn*-9-Methyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nonatriene möglich, die strukturell durch die charakteristische Kopplungskonstante der *trans*- und *cis*-Cyclopropanwasserstoffe 1- und 9-H gesichert sind (*anti*-9-Methyl-1: τ = 8.80, $J_{1,9}$ = 5.0 Hz, *syn*-9-Methyl-1: 9.03, 8.0 Hz)¹²⁾.

Bei dieser Zuordnung absorbieren jeweils die *syn*-Methylwasserstoffe übereinstimmend um etwa 0.2 ppm bei höherem Feld als die *anti*-Methylwasserstoffe. Eine unabhängige

⁹⁾ J. E. Baldwin, A. H. Andrist und R. K. Pinschmidt jr., J. Am. Chem. Soc. **94**, 5845 (1972), zit. Lit.

¹⁰⁾ ^{10a)} R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971). – ^{10b)} H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173. – ^{10c)} Für die Isomerisierung 1 → 2 fanden G. Boche und G. Schneider, Tetrahedron Lett. **1974**, 2449, eine Zunahme der Gibbs-Aktivierungsenergie (80°C: $\Delta\Delta G^\ddagger$ = 2.1 kcal/mol) beim *anti*-Cyan-1 gegenüber dem Stammsystem, wie es nach der Voraussage von Hoffmann^{10a)} und Günther^{10b)} erwartet wird. Ein noch stärkerer Effekt wurde bei der Epimerisierung von 9-Deuterio-1 (35°C: ΔG^\ddagger = 24.1 kcal/mol)^{5d)} und 9-Cyan-1 (139°C: *syn* → *anti*: ΔG^\ddagger = 32 kcal/mol)^{5b)} beobachtet.

¹¹⁾ T. J. Katz und P. J. Garratt, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4876, 5194 (1964).

¹²⁾ W. Grimme, Habilitationsschrift, Univ. Köln 1968; P. Radlick und W. Fenical, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1560 (1969).

Überprüfung der stereochemischen Zuordnung war mit Hilfe von NMR-Verschiebungsreagentien möglich und wurde bereits an anderer Stelle mitgeteilt¹³⁾.

Die Bromierung der getrennten Diastereomeren **1a** und **1b** bei -78°C in Dichlormethan führte in etwa 80proz. Ausbeute jeweils nur zu einem kristallinen Bromaddukt **8a** bzw. **8b**, dessen Struktur mit Hilfe der Spektren zugeordnet wurde.

Mit dem UV-Maximum (**8a**: 212 nm ($\epsilon = 6900$), **8b**: 212 nm (7700)) scheiden alle möglichen Dibromaddukte aus, die ein konjugiertes Dien als Chromophor besitzen. Im NMR-Spektrum spricht insbesondere die Äquivalenz der Cyclopropanwasserstoffe 1- und 8-H (**8a**: $\tau = 7.95$ (s), **8b**: 7.58 (s)) für die Struktur eines 4,5-Dibromadduktes und läßt die aufgrund des UV-Spektrums ebenfalls denkbare Möglichkeit der Bromaddition in den 2,5-Positionen unwahrscheinlich erscheinen. Die *trans*-Anordnung der Bromsubstituenten resultiert dann aus den unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der Wasserstoffe 4- und 5-H. Das Dublett von Dubletts (**8a**: $\tau = 5.50$, **8b**: 5.53), das in seiner Intensität einem Wasserstoff entspricht, ordnen wir einem dieser Wasserstoffe zu. Die Absorption des anderen Wasserstoffes läßt sich dagegen unter den Signalen der vinyllischen Wasserstoffe nicht ohne weiteres lokalisieren. Für die überraschende Selektivität der Bromaddition an **1a** bzw. **1b** – von den jeweils 12 möglichen Dibromaddukten mit unversehrttem Cyclopropanring wird nur eins gebildet – haben wir bisher keine schlüssige Erklärung gefunden. Spekulativ könnte man daran denken, daß in Analogie zur Halogenierung von Cyclooctatetraen^{14a)}, bei der Homotropylum-Zwischenstufen nachgewiesen werden konnten, bei der Bromaddition an **1a** und **1b** Bishomotropylum-Zwischenstufen^{14b)} beteiligt sind.

Das ölige Produkt der Dehydrobromierung von **8a** bzw. **8b** mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en¹⁵⁾ als Base in Tetrahydrofuran erwies sich als einheitlich (NMR-Spektrum, DC) und wurde ohne weitere Reinigung mit frisch vorbereitetem Lithium-dimethylcuprat bei -50°C in Tetrahydrofuran/Ether¹⁶⁾ umgesetzt. Nach Reinigung durch Kurzwegdestillation erhielt man in etwa 80proz. Ausbeute kristallines **10a** und **10b**. Der NMR-spektroskopische Vergleich der Resonanzfrequenzen der 9-Methyl- und Cyclopropanwasserstoffe von **10a** (9-CH₃: $\tau = 8.57$, 1-, 8-H: $\tau = 8.35$) mit **1a** (8.55, 8.37) sowie von **10b** (8.75, 7.92) mit **1b** (8.75, 7.90) zeigt, daß bei beiden Diastereomeren die stereochemische Anordnung der Substituenten an C-9 relativ zum Achtring unverändert geblieben ist. Die aufgrund des Syntheseweges vorgenommene strukturelle Zuordnung der vinyllischen Methylgruppe zum Kohlenstoff C-4 kann auf unabhängigem Weg durch NMR-Messungen in Gegenwart des Europiumkomplexes Eu(DPM)₃ (H-DPM = Dipivaloylmethan)¹⁷⁾ überprüft werden. Unter dem Einfluß des Europiumkomplexes zeigen die vinyllischen Wasserstoffe von **10a** und **10b** die gleiche Aufspaltung wie die entsprechenden Wasserstoffe von **1a** und **1b** (Abb. 1 und 2). Das Intensitätsverhältnis der im Spektrum von **1a**

¹³⁾ F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3611.

^{14a)} G. Boche, W. Hecht, H. Huber und R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3344 (1967); R. Huisgen, G. Boche und H. Huber, ebenda **89**, 3345 (1967), zit. Lit. – ^{14b)} P. Warner und S. Winstein, ebenda **93**, 1284 (1971); L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, P. Warner, G. A. Olah und G. Liang, ebenda **95**, 3386 (1973).

¹⁵⁾ H. Oedinger, H.-J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, *Chem. Ber.* **99**, 2012 (1966). Herrn Prof. Dr. K. Eiter danken wir für die zur Verfügung gestellte Base.

¹⁶⁾ E. J. Corey und G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3911 (1967). Eine ausführliche Diskussion findet man bei G. H. Posner, *Org. React.* **22**, 253 (1975). Für die analoge Substitution eines vinyllischen Broms durch eine Methylgruppe im Norcaradien-Cycloheptatrien-System vgl. F.-G. Klärner, S. Yaslak und M. Wette, *Chem. Ber.* **110**, 107 (1977).

¹⁷⁾ K.-J. Eisentraut und R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5254 (1965), Eu(DPM)₃ ist kommerziell erhältlich (Merck, Nr. 10175).

und **1b** den Wasserstoffen 2-/7-, 3-/6- und 4-/5-H zugeordneten Signale beträgt im Spektrum von **10a** und **10b** erwartungsgemäß nur noch 2:2:1 bzw. 4:1.

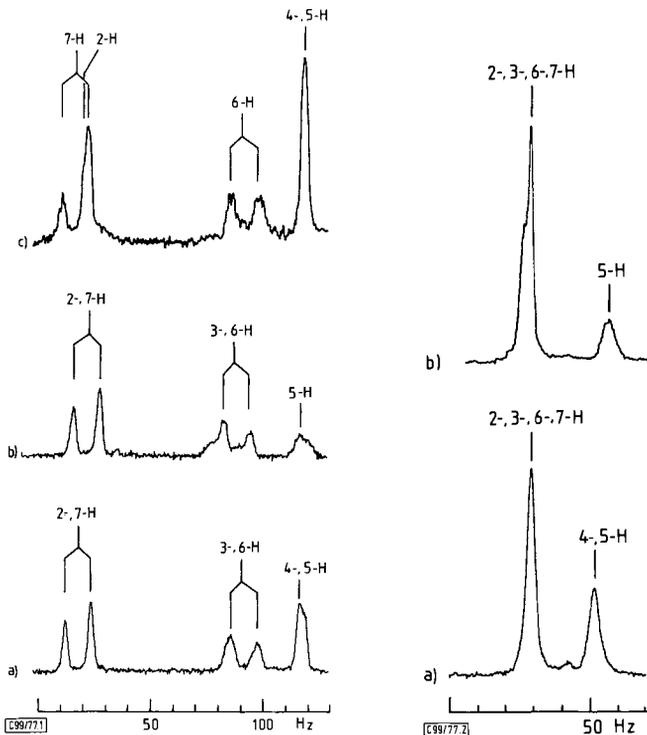


Abb. 1 (links). $^1\text{H-NMR}$ -Signale in CCl_4 von a) **1a**, b) **10a**, c) **11a** in Gegenwart von ca. 0.8 Mol-äquiv. Eu(DPM)_3

Abb. 2 (rechts). $^1\text{H-NMR}$ -Signale in CCl_4 von a) **1b**, b) **10b** in Gegenwart von ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)_3

Die Bicyclo[6.1.0]nonatrien \rightleftharpoons Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Umlagerung¹⁸⁾,

Thermolyse von **10a** und **10b**

Nach 1stündigem Erhitzen von **10a** (in $[\text{D}_6]$ Benzol) bei 102.5°C haben sich bereits 28% des Ausgangsmaterials zu zwei neuen Produkten (im Verhältnis 26:2) umgelagert, die sich im NMR-Spektrum durch das Auftauchen von zwei breiten Singulets in der Region der Vinylmethylwasserstoffe bei $\tau = 8.35$ und 7.93 zu erkennen geben (Abb. 3). Die Struktur des mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) abgetrennten Hauptproduktes konnte NMR-spektroskopisch als **11a** identifiziert werden. Die stereochemische Anordnung an C-9 resultiert aus den gegenüber **10a** unveränderten Resonanzfrequenzen der 9-Methyl- und Cyclopropanwasserstoffe (9-CH_3 ; $\tau = 8.55$,

¹⁸⁾ Im weiteren Text bezeichnen wir diese Umlagerung und die weiter unten behandelte Bicyclo[6.1.0]nonatrien \rightarrow Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Umlagerung als $[6.1.0] \rightleftharpoons [6.1.0]$ - bzw. $[6.1.0] \rightarrow [4.2.1]$ -Umlagerung.

1-, 8-H: 8.38). Die 3-Position der vinylicen Methylgruppe ergibt sich wieder aus der Aufspaltung der vinylicen Wasserstoffe in Gegenwart des Europiumkomplexes (Abb. 1). Erwartungsgemäß erscheint 2-H als Singulett, während die Wasserstoffe 6- und 7-H unverändert als AB-Spektrum aufgespalten sind.

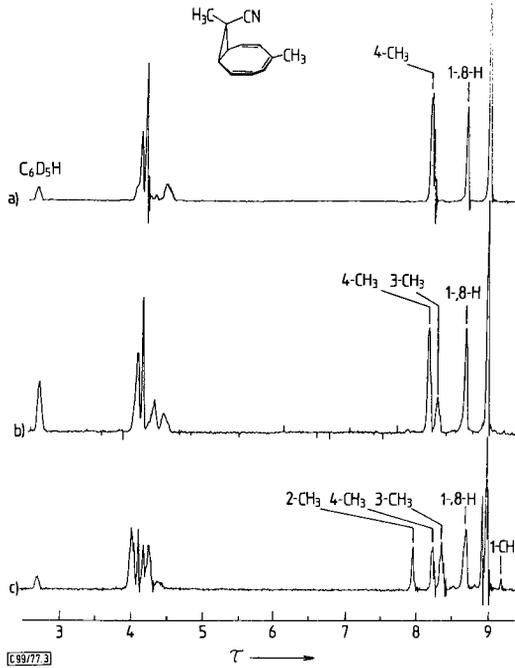


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von a) **10a**, b) **10a** nach der Thermolyse (1 h, 102.5°C), c) **10a** nach der Thermolyse (29.4 h, 102.5°C)

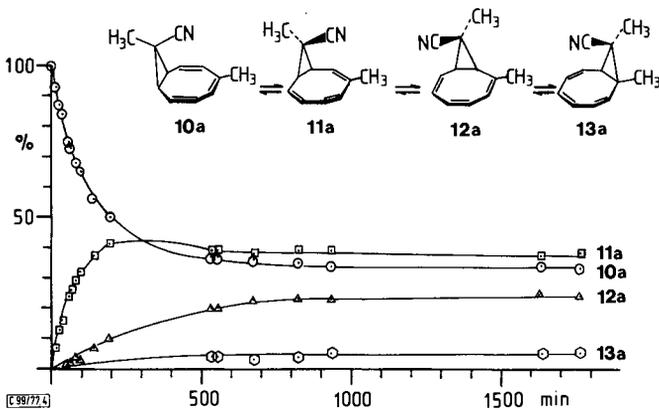


Abb. 4. Zeitabhängige Produktverteilung bei der Thermolyse von **10a** (102.5°C , $[\text{D}_6]$ Benzol)

Bei längerer Thermolysezeit stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen **10a**, **11a** und zwei weiteren Isomeren ein. Obwohl die Trennung aller 4 Isomeren auch mit Hilfe der HPLC bisher nicht möglich war, dürfte es sich aufgrund des NMR-Spektrums (Abb. 3) bei den beiden nicht getrennten Isomeren um die erwarteten Umlagerungsprodukte **12a** und **13a** handeln. Die im Spektrum vorgenommene Zuordnung der Methylsignale basiert auf der zeitlichen Reihenfolge ihres Auftauchens während der Thermolyse. Die zeitabhängige Intensitätsverteilung dieser Signale, die in Abb. 4 wiedergegeben ist, zeigt den für konsekutive, reversible Reaktionen typischen Verlauf und ist somit konsistent mit dem Schema 2. Die Thermolyse von **10b** (in $[D_6]$ Benzol) bei 102.5°C führt zu entsprechenden Ergebnissen, die in Abb. 5 und Schema 2 aufgeführt sind.

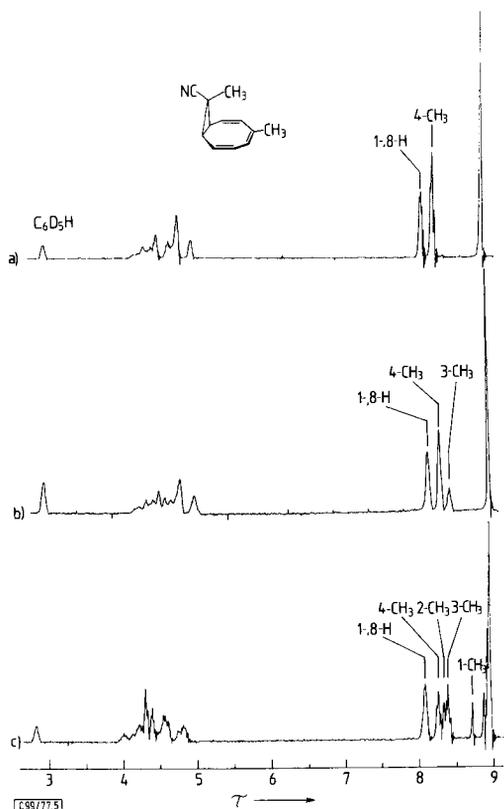
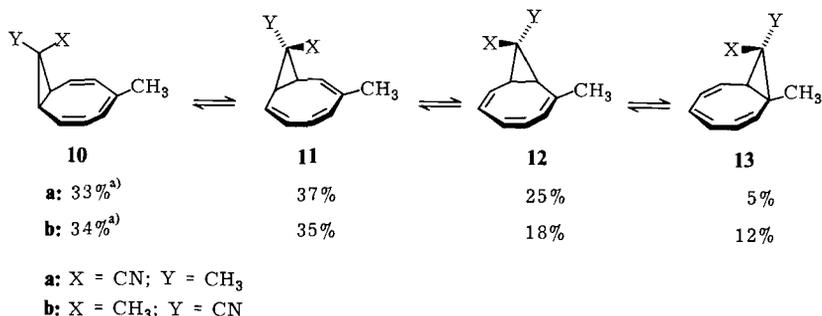


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum von a) **10b**, b) **10b** nach der Thermolyse (40 min, 102.5°C), c) **10b** nach der Thermolyse (35.5 h, 102.5°C)

Aus der zeitlichen Verfolgung der anfänglichen Isomerisierung **10a** \rightarrow **11a** und **10b** \rightarrow **11b** (Umsatz bis 16%) wurden die in Schema 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten und Gibbs-Aktivierungsenergien abgeschätzt¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Die in Schema 2 und Tab. 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den in Tab. 3, 4, 5 und 6 angegeben, NMR-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen mit einer Fehlergrenze von 15% bestimmt.

Schema 2: Thermolyse von **10a** und **10b** (102.5 °C, [D₆]Benzol)

102.5 °C: **10a** → **11a**: $k = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$, $\Delta G^\ddagger = 29.0 \text{ kcal/mol}$
10b → **11b**: $k = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$, $\Delta G^\ddagger = 28.8 \text{ kcal/mol}$

^{a)} Gleichgewichtskonzentrationen.

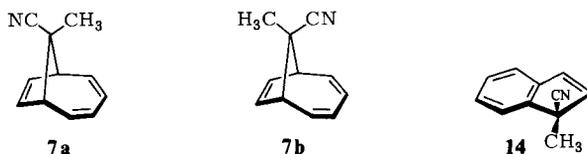
Eine Epimerisierung an C-9, die bei reversibler Reaktion zu einer Gleichgewichtsverteilung der acht Isomeren **10a** bis **13a** und **10b** bis **13b** führen sollte, unabhängig davon, ob man von **10a** oder **10b** ausgeht, wird auf keiner Stufe der Umlagerung beobachtet. Eine analytisch eindeutige Bestätigung dieser Beobachtung ist durch die Thermolyse der Monomethylderivate **1a** und **1b** möglich. Beide Substanzen sollten ebenso wie die dimethyl-substituierten Systeme **10a** bis **13a** und **10b** bis **13b** zu der [6.1.0] ⇌ [6.1.0]-Umlagerung befähigt sein und sollten vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten besitzen. Im Gegensatz zu **10a** und **10b** erwartet man für **1a** und **1b**, daß bei gleichartiger Wanderung von C-9 entlang der Peripherie des Achtrings nach jedem Umlagerungsschritt das Produkt wieder strukturell identisch mit dem Edukt ist. Beim Erhitzen von **1a** und **1b** bei 102.5 °C in [D₆]Benzol wird auch nach 63.6 h keine Veränderung ihrer NMR-Spektren beobachtet. Die stereochemische Integrität von C-9 bleibt bis zur Temperatur um 180 °C gewahrt, bei der dann irreversible Strukturumwandlungen des Bicyclo[6.1.0]-nonatrien-Gerüsts auftreten.

Die Bicyclo[6.1.0]nonatrien → Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Umlagerung¹⁸⁾,

Thermolyse von **1a** und **1b**

Die Thermolyse von **1a** (180 °C, 54 min, in Benzol) führt zu einem komplexen Produktgemisch, das laut GC und HPLC außer dem Ausgangsmaterial (48.8%) noch 10 Produkte (GC: 2.7:1.2:0.8:2.6:20.4:1.9:3.5:4.8:12.0:1.5) enthält. Folgende Strukturzuordnung konnte getroffen werden. Das letzte Produkt in dieser Reihe, das unter den angegebenen Thermolysebedingungen zu 1.5% gebildet wird und bei längerer Thermolyse wieder verschwindet, dürfte aufgrund des Vergleiches der Retentionszeiten im GC und HPLC das epimere Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Derivat **1b** sein. Wenn man das Thermolysegemisch mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) 1 h in siedendem Benzol behandelt, reagieren die ersten sieben Produkte zu einem einheitlichen Produkt, das chromatographisch abgetrennt und anhand seiner Spektren als Indenderivat **14** identi-

fiziert werden konnte. Aufgrund des Ergebnisses der Dehydrierung mit DDQ dürfte es sich bei diesen Produkten, die unter den Thermolysebedingungen nicht stabil sind und bei längerer Thermolysedauer langsam unter Polymerisation verschwinden, um Dihydroinden-Derivate handeln. Auf eine weitere Charakterisierung dieser Derivate wurde verzichtet. Die unter den Thermolysebedingungen stabilen Produkte, die zu 4,8 und 12,0% entstanden sind, lassen sich chromatographisch in reiner Form isolieren und anhand ihrer Spektren als die diastereomeren Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Derivate **7a** und **7b** charakterisieren. Über die stereochemische Zuordnung von **7a** und **7b** wurde schon an anderer Stelle¹³⁾ ausführlich berichtet. Sie basiert im wesentlichen auf den unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der 9-Methylwasserstoffe im NMR-Spektrum von **7a** und **7b** sowie auf Untersuchungen mit NMR-Verschiebungsreagentien.



Die Thermolyse von **1b** führt zu den gleichen Produkten wie die von **1a**. Die Ergebnisse beider Thermolysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Durch die zeitliche Verfolgung der Konzentrationsabnahme von **1a** und **1b** und der Zunahme der Produkte **7a** und **7b** gegen einen internen Standard ($[D_5]$ Benzol) im NMR-Spektrum konnten die in Tab. 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten und Gibbs-Aktivierungsenergien der $[6.1.0] \rightarrow [4.2.1]$ -Umlagerung abgeschätzt werden¹⁹⁾.

Tab. 1. Thermolyse von **1a** und **1b** (180,2°C, Benzol)

	Σ Dihydroindene	Produktverteilung [%] ^{a)}			
		1a	1b	7a	7b
1a $\xrightarrow{54 \text{ min}}$	33.1	48.8	1.5	4.8	12.0
1b $\xrightarrow{100 \text{ min}}$	7.4 ^{b)}	2.6	58.1	15.9	2.0

^{a)} Die Produktverteilung wurde mit Hilfe der GC ermittelt.

^{b)} Die fehlenden 14% sind polymeres Material.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten und Gibbs-Aktivierungsenergien (180,2°C, $[D_6]$ Benzol)

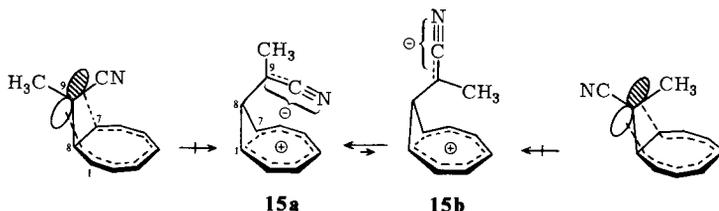
	1a \rightarrow 7a	1a \rightarrow 7b	1b \rightarrow 7a	1b \rightarrow 7b
$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]	1.9	4.8	2.9	0.47
ΔG^\ddagger [kcal/mol]	36.7	35.9	36.3	37.9

Diskussion der Ergebnisse

Die beobachtete Stereochemie der wechselseitigen $[6.1.0] \rightleftharpoons [6.1.0]$ -Umlagerung **10a** \rightleftharpoons **11a** \rightleftharpoons **12a** \rightleftharpoons **13a** bzw. **10b** \rightleftharpoons **11b** \rightleftharpoons **12b** \rightleftharpoons **13b** entspricht einer Inversion am wandernden Kohlenstoff C-9. Die Stereoselektivität ist für beide Diastereomere sehr hoch

und weicht nicht nennenswert von 100% ab. Unter der Voraussetzung, daß die $[6.1.0] \rightleftharpoons [6.1.0]$ -Umlagerung und die $[6.1.0] \rightarrow [4.2.1]$ -Isomerisierung als monomolekulare Reorganisationsprozesse, für die jeweils eine Öffnung der Bindung C-1–C-9 erforderlich ist, vergleichbare *Arrhenius*-Faktoren besitzen, läßt sich aus den in Schema 2 und Tab. 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten extrapolieren, daß in der für die Systeme **1a** und **1b** entarteten $[6.1.0] \rightleftharpoons [6.1.0]$ -Umlagerung bei 102.5°C mehr als 10^4 Schritte unter Inversion am wandernden Kohlenstoff stattfinden, ehe 1 Schritt zu einem der Bicyclo[4.2.1]nonatrien-Derivate **7a** oder **7b** erfolgt.

Mit der beobachteten Inversion an C-9 werden die stereochemischen Voraussetzungen für einen orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß erfüllt⁸⁾. Dieser Prozeß erfordert allerdings im Übergangszustand die Überlappung aller acht an der Isomerisierung beteiligten Orbitale, so daß der Übergangszustand außer einer Wechselwirkung zwischen C-1, C-9 und C-7 eine weitgehende Einebnung des Kohlenstoffgerüsts (C-1 bis C-7) voraussetzt. Er sollte deshalb eine größere konformative Spannung als der Grundzustand aufweisen. Ein Teil dieser Spannung könnte sicherlich durch eine nicht planare Geometrie, wie sie im Homotropylium-Kation²⁰⁾ vorliegt, kompensiert werden. Eine solche geometrische Anordnung sollte bei zunehmender Überlappung der Orbitale an C-1 und C-7 zu einem Verlust der Überlappung der Orbitale von C-1, C-9 und C-7 führen.



Als Alternative zum aromatischen Übergangszustand²¹⁾ bietet sich deshalb eine Homotropylium-Struktur vom Typ **15a** oder **15b** als Intermediärprodukt an. Infolge intramolekularer, elektrostatischer Wechselwirkungen erwartet man für ein solches Intermediärprodukt eine Vorzugsgeometrie **15a**, die mindestens in einem Fall der Umlagerung zum Verlust der beobachteten Stereochemie führen sollte. Die Tatsache, daß beide Diastereomeren **10a** und **10b** eine stereospezifische Umlagerung unter Inversion am wandernden Kohlenstoff erfahren, schließt die Möglichkeit einer solchen gemeinsamen Zwischenstufe aus.

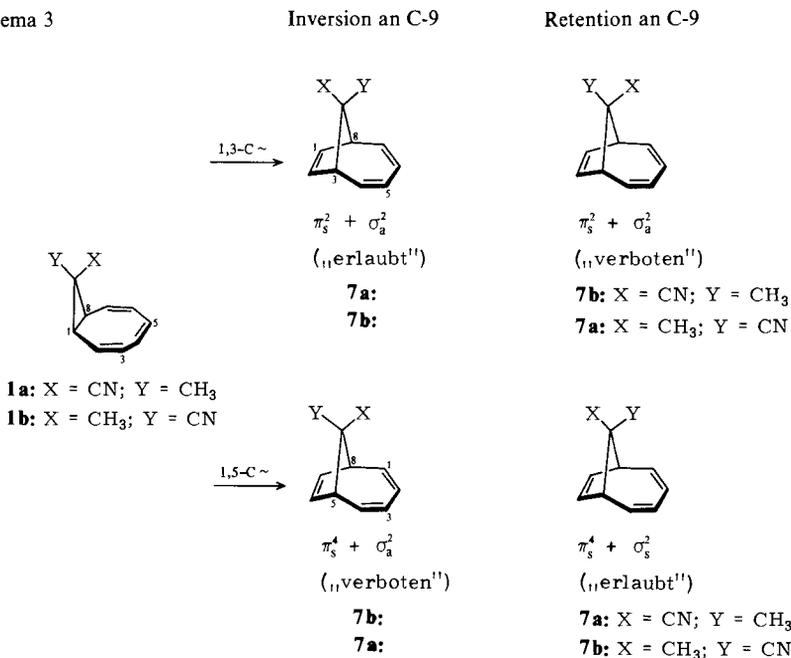
Die $[6.1.0] \rightarrow [4.2.1]$ -Umlagerung **1a** \rightarrow **7a** + **7b** und **1b** \rightarrow **7a** + **7b** verläuft dagegen stereochemisch nicht einheitlich. Damit scheidet bereits die Orbitalsymmetrie-Kontrolle⁸⁾ als dirigierender Faktor aus. Dennoch zeigt auch diese Reaktion eine deutliche Stereoselektivität. Bei der Thermolyse von **1a** und **1b** wird jeweils bevorzugt das formal „verbotene“ Produkt **7b** ($[\mathbf{7b}]:[\mathbf{7a}] = 71:29$) bzw. **7a** ($[\mathbf{7a}]:[\mathbf{7b}] = 86:14$) gebildet, das sowohl durch 1,3-Wanderung von C-9 unter Retention als auch durch eine 1,5-Wanderung von C-9 unter Inversion entstanden sein kann (Schema 3). Eine weitere

²⁰⁾ J. L. v. Rosenberg jr., J. E. Mahler und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2842 (1962); S. Winstein, *Q. Rev., Chem. Soc.* **23**, 141 (1969), zit. Lit.

²¹⁾ M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl.* **8**, 75 (1966); *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971); H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **4**, 272 (1971); E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923.

Klärung des stereochemischen Verlaufs dieser Umlagerung wird durch die Tatsache erschwert, daß eine Entscheidung, auf welchem Weg, ob durch 1,3- oder 1,5-Wanderung, das jeweilige Produkt entstanden ist, prinzipiell ohne weitere stereochemische Markierung im Achtring nicht möglich ist und im diskutierten Fall durch die energetisch vorgelagerte $[6.1.0] \rightleftharpoons [6.1.0]$ -Umlagerung ausgeschlossen wird. Die in Tab. 2 aufgeführten Gibbs-Aktivierungsenergien für die Reaktionen $1\mathbf{a} \rightarrow 7\mathbf{a} + 7\mathbf{b}$ und $1\mathbf{b} \rightarrow 7\mathbf{a} + 7\mathbf{b}$ liegen in der für einen diradikalischen Prozeß erwarteten Größenordnung²²⁾.

Schema 3



Der synchrone Charakter der $[6.1.0] \rightleftharpoons [6.1.0]$ -Umlagerung wird nun außer durch die stereochemischen Ergebnisse auch durch den energetischen Parameter wahrscheinlich gemacht. Der Unterschied der Gibbs-Aktivierungsenergien für die Öffnung der Cyclopropanbindung C-1-C-9 in den Reaktionen $10\mathbf{a} \rightarrow 11\mathbf{a}$, $10\mathbf{b} \rightarrow 11\mathbf{b}$ und $1\mathbf{a} \rightarrow 7\mathbf{a} + 7\mathbf{b}$,

²²⁾ Bei der Annahme eines Arrhenius-Faktors ($\log A = 13.8$), wie er im Mittel für viele Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen beobachtet wird (M. R. Willcott III, R. L. Cargill und A. B. Sears, Prog. Phys. Org. Chem. **9**, 25 (1972)), kann man aus den in Tab. 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bei 180.2°C eine Aktivierungsenthalpie für $1\mathbf{a} \rightarrow 7\mathbf{a} + 7\mathbf{b}$ zu $\Delta H^\ddagger = 36.4$ kcal/mol und für $1\mathbf{b} \rightarrow 7\mathbf{a} + 7\mathbf{b}$ zu 36.9 kcal/mol abschätzen. Bei einer entsprechenden Abschätzung erhielten W. v. E. Doering und K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5512 (1975), für die Ringöffnung von 2-Isopropenylcyclopropan-1-carbonitril bei 217.8°C eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 39.9$ kcal/mol. Der Vergleich mit $\Delta\Delta H^\ddagger \approx \Delta\Delta G^\ddagger = 2.0$ kcal/mol (259.5°C) für die Diastereomerisierung von Cyclopropan-1,2-dicarbonitril und 1-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonitril, W. v. E. Doering, G. Horowitz und K. Sachdev, Tetrahedron **33**, 273 (1977), und mit $\Delta\Delta H^\ddagger = 5.3$ kcal/mol für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung in den Systemen *trans*-1-Cyclopropyl-but-1-en und *trans*-1-Cyclopropylbuta-1,3-dien, H. M. Frey und A. Krantz, J. Chem. Soc. A **1969**, 1159, legt nahe, die Differenz zwischen Doering und Sachdev und unseren Werten von $\Delta\Delta H^\ddagger = 3.5$ bzw. 3.0 kcal/mol auf den unberücksichtigten Effekt der Methylgruppe an C-9 und des Triensystems zurückzuführen.

1b → **7a** + **7b** beträgt in jedem Fall ca. 7 kcal/mol und legt damit einen aromatischen Übergangszustand für die [6.1.0] ⇌ [6.1.0]-Umlagerung nahe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdpp. sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). – ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz, Modell A-60 D und NV-14 (Varian), chem. Verschiebungen mit TMS als innerem Standard, τ = 10 ppm. – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT) bei 70 eV. – UV-Spektren: Modell Cary 17 (Varian). – GC-Analysen: F-20 Fraktometer (Perkin-Elmer), 50 m Stahlkapillarsäule (ϕ_i = 0.25 mm), belegt mit Polypropylynglycol UCON LB 550-X (Perkin-Elmer), Strömung 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:50. – HPLC: Pumpe (solvent delivery system) Modell 6000 A (Waters), Injektionssystem Modell U6K (Waters), UV-Detektor Modell 153 (254 nm) (Altex), analytische Säule (28 cm, ϕ_a = 1/4'), gefüllt mit LiChrosorb Si 60 10 µm (Merck), Strömung 2 ml/min, präparative Säule (28 cm, ϕ_a = 3/8'), gefüllt mit LiChrosorb Si 60 10 µm (Merck), Strömung 6 ml/min. Die Thermolysen wurden in einem Lauda-Ölbad-Thermostaten ausgeführt, der mit der Universalregelbox R 10 und PTR-20 (Lauda) gesteuert wird. Zur Temperaturmessung diente ein digitales Widerstandsthermometer TM 15 (Mettler). Die Temperaturkonstanz betrug 0.1 °C.

9c-Methyl-(*1r*-*H*,*8c*-*H*)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9*t*-carbonitril (**1a**) und *9t*-Methyl-(*1r*-*H*,*8c*-*H*)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9*c*-carbonitril (**1b**)²³: Die mit Argon gesättigte Lösung des Dikaliumsalzes von Cyclooctatetraen-Dianion, dargestellt aus 40.0 g (1.0 mol) Kalium, 50.2 g (0.50 mol) Cyclooctatetraen in 800 ml wasserfreiem THF, wird bei –20 °C zu der gerührten Lösung von 123 g (1.0 mol) 2,2-Dichlorpropionitril²⁴) in 200 ml wasserfreiem THF getropft. Die Reaktionsmischung wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt und mit 100 ml Ethanol versetzt. Nach Zugabe von 100 g Kieselgel Si 60 0.2–0.5 mm (Merck) werden die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer abgezogen. Die Kieselgelphase wird 24 h in einem Soxhlet-Extraktor mit Pentan extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das restliche Cyclooctatetraen durch Destillation i. Wasserstrahlvak. vom Gemisch der diastereomeren Nitrile **1a** und **1b** entfernt (Ausb.: 15.6 g, 20%). Die Trennung des Gemisches erfolgt säulenchromatographisch mit einer Lobar-Fertigsäule, Größe C (Merck) mit Hexan/Ether (6:1) als Laufmittel. Nach der Chromatographie erhält man 4.8 g **1a** und 5.9 g **1b**, die für alle weiteren Umsetzungen eine ausreichende Reinheit besitzen. Analysenreine Proben von **1a** (Schmp. 42 °C) und **1b** (Schmp. 77 °C) gewinnt man durch Kristallisation der getrennten Diastereomeren aus Pentan/Ether (70:30).

1a: IR (CCl₄): 2230 (C≡N), 1640, 1615 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.0 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 4.16 (s, 4-, 5-H), 8.37 (s, 1-, 8-H), 8.55 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)₃): τ = 2.05 (d, 2-, 7-H, J_{2,3} = J_{6,7} = 12.0 Hz), 3.24 (d, 3-, 6-H), 3.65 (s, 4-, 5-H), 6.89 (s, 9-CH₃), 6.91 (s, 1-, 8-H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 209 (ε = 11 100), 245 nm (3 500). – MS (70 eV): m/e = 157 (M⁺).

C₁₁H₁₁N (157.2) Ber. C 84.04 H 7.05 N 8.90 Gef. C 83.85 H 7.00 N 9.15

1b: IR (CCl₄): 2220 (C≡N), 1637, 1612 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.03 (d, 3-, 6-H, J_{2,3} = J_{6,7} = 12.0 Hz), 4.25 (s, 4-, 5-H), 4.32 (d, 2-, 7-H), 7.90 (s, 1-, 8-H), 8.75 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)₃): τ = 3.51 (s, 2-, 3-, 6-, 7-H), 3.89 (s, 4-, 5-H), 6.21 (s, 1-, 8-H), 7.31 (s,

²³ Die Synthesevorschrift wurde von *H.-J. Klewer* ausgearbeitet (Diplomarbeit, Univ. Bochum 1975).

²⁴ *R. Stroh* und *W. Hahn* in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 634, Thieme, Stuttgart 1962.

9-CH₃). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 209$ ($\epsilon = 12400$), 248 nm (3700). – MS (70 eV): $m/e = 157$ (M⁺).

C₁₁H₁₁N (157.2) Ber. C 84.04 H 7.05 N 8.90 Gef. C 84.14 H 6.98 N 8.88

4t,5c-Dibrom-9c-methyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien-9t-carbonitril (8a) und *4t,5c-Dibrom-9t-methyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien-9c-carbonitril (8b)*: Zu der gerührten Lösung von 1.57 g (10 mmol) **1a** bzw. **1b** in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden bei –80°C 1.6 g (10 mmol) über P₂O₅ dest. Br₂ in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ zugetropft. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. abgezogen und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausb.: 2.6 g **8a** (82%, Schmp. 141°C), 2.4 g **8b** (76%, Schmp. 130°C).

8a: IR (CHCl₃): 2240 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.80-4.70$ (m, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-H), 5.50 (dd, 5-H), 7.95 (s, 1-, 8-H), 8.52 (s, 9-CH₃). Bei dieser Zuordnung von 4- und 5-H bleibt die relative Anordnung der Bromatome an C-4 und -5 zum Dreiring offen. – UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 212$ nm ($\epsilon = 6900$). – MS (70 eV): $m/e = 315, 317, 319$ (1:2:1, M⁺), 236, 238 (1:1, M⁺ – Br).

C₁₁H₁₁Br₂N (317.0) Ber. C 41.68 H 3.50 Br 50.42 N 4.42
Gef. C 41.48 H 3.78 Br 50.25 N 4.40

8b: IR (CHCl₃): 2240 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.80-4.90$ (m, 2-, 3-, 4-, 6-, 7-H), 5.53 (dd, 5-H), 7.58 (s, 1-, 8-H), 8.82 (s, 9-CH₃). Bei dieser Zuordnung von 4- und 5-H bleibt die relative Anordnung der beiden Bromatome an C-4 und -5 zum Dreiring offen. – UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 212$ nm ($\epsilon = 7700$). – MS (70 eV): $m/e = 315, 317, 319$ (1:2:1, M⁺), 236, 238 (1:1, M⁺ – Br).

C₁₁H₁₁Br₂N (317.0) Ber. C 41.68 H 3.50 Br 50.42 N 4.42
Gef. C 41.70 H 3.66 Br 50.16 N 4.50

4-Brom-9c-methyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9t-carbonitril (9a) und *4-Brom-9t-methyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9c-carbonitril (9b)*: Zu der gerührten, mit Argon gesättigten Lösung von 1.75 g (5.5 mmol) Dibromid **8a** bzw. **8b** in 20 ml wasserfreiem THF werden bei Raumtemp. 1.24 g (10 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en in 10 ml wasserfreiem THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h gerührt. Anschließend wird mit Wasser und Ether aufgearbeitet. Die über MgSO₄ getrocknete, ether. Phase wird i. Wasserstrahlvak. eingeeengt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt. Ausb. 1.0 g **9a** (77%), 1.1 g **9b** (85%).

9a: ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.70-4.42$ (m, 2-, 3-, 5-, 6-, 7-H), 8.27 (m, 1-, 8-H), 8.53 (s, 9-CH₃).

9b: ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.67-4.55$ (m, 2-, 3-, 5-, 6-, 7-H), 7.80 (m, 1-, 8-H), 8.75 (s, 9-CH₃).

4,9c-Dimethyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9t-carbonitril (10a) und *4,9t-Dimethyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9c-carbonitril (10b)*: Zu der frisch bereiteten, gerührten Lösung von Lithium-dimethylcuprat (aus 2.9 g (15 mmol) CuI in 20 ml wasserfreiem THF und 15 ml 2 M CH₃Li-Ether-Lösung) tropft man bei –50°C unter Argon 1.0 g (4.2 mmol) Monobromid **9a** bzw. **9b** in 10 ml wasserfreiem THF hinzu. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend tropfenweise mit 5 ml CH₃I versetzt. Nach 4 h arbeitet man mit Wasser und Ether auf. (Zur Lösung der Kupfersalze kann man Ammoniak hinzugeben.) Nach der Reinigung durch Kurzwegdestillation i. Vak. (5 · 10⁻³ Torr, Badtemp. 80°C) wird das jeweilige Produkt kristallin. Ausb.: 0.59 g **10a** (82%, Schmp. 61°C), 0.55 g **10b** (77%, Schmp. 44°C).

10a: IR (CCl₄): 2230 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.87-4.52$ (m, 2-, 3-, 5-, 6-, 7-H), 8.13 (s, breit, 4-CH₃), 8.35 (s, 1-, 8-H), 8.57 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)₃): $\tau = 1.83$ (d, 2-, 7-H, $J_{2,3} = J_{6,7} = 12.0$ Hz), 3.35 (d, breit, 3-, 6-H), 3.90 (s, breit, 5-H), 6.70 (s, 9-CH₃), 6.77 (s, 1-, 8-H), 7.78 (s, 4-CH₃). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 208$ ($\epsilon = 12800$), 243 nm (3900). – MS (70 eV): $m/e = 171$ (M⁺).

C₁₂H₁₃N (171.2) Ber. C 84.17 H 7.65 N 8.18 Gef. C 83.93 H 7.60 N 8.49

10b: IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (C≡N). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.88–4.63 (m, 2-, 3-, 5-, 6-, 7-H), 7.92 (s, breit, 1-, 8-H), 8.17 (s, breit, 4-CH₃), 8.75 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)₃): τ = 3.74 (s, breit, 2-, 3-, 6-, 7-H), 4.21 (s, breit, 5-H), 6.50 (s, 1-, 8-H), 7.47 (s, 9-CH₃), 7.97 (s, 4-CH₃). — UV (Cyclohexan): λ_{max} = 208 (ε = 14800), 248 nm (3900). — MS (70 eV): *m/e* = 171 (M⁺).

C₁₂H₁₃N (171.2) Ber. C 84.17 H 7.65 N 8.18 Gef. C 84.03 H 7.59 N 8.38

Thermolyse von 10a: a) Eine mit Argon gesättigte Lösung von 100 mg **10a** in 0.5 ml [D₆]Benzol wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 60 min bei 102.5°C erhitzt. Durch Integration der Signale der Methylwasserstoffe bei τ = 7.93 (2-CH₃, **12a**), 8.23 (4-CH₃, **10a**) und 8.35 (3-CH₃, **11a**) im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]Benzol) der erhitzten Probe wird das Verhältnis von **10a** : **11a** : **12a** zu 72:26:2 bestimmt. Im HPLC (analytische Säule, Laufmittel: Isooctan/Ether, 99:1) beobachtet man zwei Peaks (Ausgangsmaterial **10a**, Retentionszeit: 11.1 min, und Umlagerungsprodukt **11a**, Retentionszeit: 9.9 min). **11a** wird abgetrennt und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

3,9c-Dimethyl-(1r-H,8c-H)-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9t-carbonitril (11a): ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.81–4.42 (m, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-H), 8.22 (s, 3-CH₃), 8.38 (s, 1-, 8-H), 8.55 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 0.8 Moläquiv. Eu(DPM)₃): τ = 2.65 (d, 7-H), 2.75 (s, 2-H), 3.50 (d, 6-H, J_{6,7} = 11.0 Hz), 7.29 (s, 1-, 8-H, 9-CH₃), 7.90 (s, 3-CH₃).

b) Eine unter Argon abgeschmolzene NMR-Probe von ca. 20 mg **10a** in 0.3 ml [D₆]Benzol wird in den in Tab. 3 aufgeführten Zeitintervallen thermolysiert. Der zeitliche Konzentrationsverlauf wird durch Integration der oben angegebenen Methylsignale von **10a**, **11a** und **12a** sowie des dem Isomeren **13a** zugeordneten Signals bei τ = 9.22 (9-CH₃, **13a**) verfolgt. Die in Tab. 3 aufgeführten Daten stammen aus zwei unabhängigen Thermolysen. Integration gegen einen internen Standard ([D₅]Benzol) zeigt, daß die Umlagerung **10a** ⇌ **11a** ⇌ **12a** ⇌ **13a** innerhalb der NMR-Genauigkeit auch bei längeren Thermolysezeiten ohne Verlust der Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Isomeren verläuft. Im HPLC ergibt das Gemisch der 4 Produkte nur 3 Peaks mit den Retentionszeiten 9.9, 11.1 und 12.0 min.

Tab. 3. Thermolyse von **10a** (102.5°C, [D₆]Benzol)

Zeit [min]	10a [%]	11a [%]	12a [%]	13a [%]
0	100			
12	93	7		
24	87	13		
33	84	16		
53	75	24	1	
80	68	29	4	
536	37	39	20	4
1636	34	37	25	5
0	100			
23	88	13		
62	73	26	2	
92	65	32	3	
140	56	37	7	
194	50	41	10	
552	37	39	20	4
673	36	38	23	3
823	35	39	23	4
934	34	39	23	5
1763	33	38	24	5

Thermolyse von 10b: Eine unter Argon abgeschmolzene NMR-Probe von ca. 20 mg **10b** in 0.3 ml [D₆]Benzol wird in den in Tab. 4 aufgeführten Zeitintervallen bei 102.5°C thermolysiert.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf wird durch Integration der Methylsignale bei $\tau = 8.25$ (**10b**, 4-CH₃), 8.32 (**12b**, 2-CH₃), 8.38 (**11b**, 3-CH₃), 8.70 (**13b**, 1-CH₃), 8.85 (**13b**, 9-CH₃) und 8.90 (**12b**, 9-CH₃) verfolgt, die aufgrund der zeitlichen Reihenfolge ihres Erscheinens im ¹H-NMR-Spektrum den Isomeren **10b**, **11b**, **12b** und **13b** zugeordnet wurden. Integration gegen einen internen Standard ([D₅]Benzol) zeigt, daß auch die Umlagerung **10b** \rightleftharpoons **11b** \rightleftharpoons **12b** \rightleftharpoons **13b** wieder ohne Verlust der Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Isomeren verläuft. Im HPLC (analytische Säule, Laufmittel: Isooctan/Ether, 99:1) ergibt das Gemisch drei wenig separierte Peaks mit den Retentionszeiten 7.4, 7.7 und 8.0 min (**10b**: Retentionszeit 7.7 min).

Tab. 4. Thermolyse von **10b** (102.5 °C, [D₆]Benzol)

Zeit [min]	10b [%]	11b [%]	12b [%]	13b [%]
0	100			
10	92	8		
24	84	16		
40	80	20		
71	68	27	5	
121	57	34	7	2
154	52	37	9	4
190	48	38	10	5
254	45	37	12	6
1125	35	34	19	12
2130	34	36	18	12

Thermolyse von **1a**

a) Die mit Argon gesättigte Lösung von 1.0 g **1a** in 10 ml Benzol wird in einer abgeschmolzenen Ampulle 20 h bei 180.2 °C erhitzt. Laut NMR-Spektrum (s. Tab. 5) haben sich nach dieser Zeit 10% **7a** und 22% **7b** gebildet. Die i. Vak. eingeengte Lösung wird an Kieselgel 60 (0.063 – 0.200 mm, Merck) mit Pentan/Ether (90:10) als Laufmittel (Säulenlänge: 1 m, $\varnothing = 2$ cm) chromatographiert. Man erhält drei Fraktionen. Die erste, ölige Fraktion (ca. 100 mg) besteht aus einem Gemisch von Dihydroindenderivaten, das sich durch Umsetzung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in siedendem Benzol (1 h) in das Indenderivat **14** überführen läßt, die zweite und dritte kristalline Fraktion aus **7a** und **7b**. Die getrennten Diastereomeren **7a** und **7b** werden aus Pentan umkristallisiert. Die reinen Produkte sind luftempfindlich und neigen zur Polymerisation an der Oberfläche. Ausb.: 73 mg **7a** (Schmp. 52 °C) und 138 mg **7b** (Schmp. 92 °C).

9c-Methyl-(1r-H,6c-H)-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9t-carbonitril (7a): IR (CCl₄): 2230 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 4.00$ (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.69 (d, 7-, 8-H), 6.72 (m, 1-, 6-H), 8.87 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)₃): $\tau = 3.39$ (s, breit, 2-, 3-, 4-, 5-H), 3.65 (s, 7-, 8-H), 4.71 (m, 1-, 6-H), 7.20 (s, 9-CH₃). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 211$ ($\epsilon = 3900$), 258 (4200), 267 (3800), 277 (sh) nm (2100). – MS (70 eV): $m/e = 157$ (M⁺).

9t-Methyl-(1r-H,6c-H)-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9c-carbonitril (7b): IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.94$ (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.89 (d, 7-, 8-H), 7.00 (m, 1-, 6-H), 8.57 (s, 9-CH₃); (CCl₄ + ca. 1 Moläquiv. Eu(DPM)₃): $\tau = 2.90$ (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.13 (s, 7-, 8-H), 5.59 (m, 1-, 6-H), 7.11 (s, 9-CH₃). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 221$ ($\epsilon = 3600$), 257 (4100), 267 (4000), 276 nm (2100). – MS (70 eV): $m/e = 157$ (M⁺).

b) Die mit Argon gesättigte Lösung von 1.0 g **1a** in 10 ml Benzol wird in einer abgeschmolzenen Ampulle 54 min bei 180.2 °C erhitzt. Im GC (50 m Stahlkapillarsäule, 130 °C) findet man 11 Pro-

dukte im Verhältnis 2.7 (Retentionszeit [min]: 24.9): 1.2 (25.8):0.8 (26.0):2.6 (30.0):20.4 (35.2): 1.9 (36.1):3.5 (36.8):4.8 (**7a**, 40.6):12.0 (**7b**, 45.6):48.8 (**1a**, 50.0):1.5 (**1b**, 54.3). Die Strukturzuordnung der letzten 4 Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der getrennten Proben. Im HPLC (analytische Säule, Laufmittel: Isooctan/Ether, 99.3:0.7) ergibt dasselbe Gemisch 10 Peaks mit den Retentionszeiten [min]: 7.0, 7.3, 7.6, 8.2, 9.5 (**1b**), 13.4 (**7a**), 14.0 (**1a**), 15.4, 16.4, 22.0 (**7b**). Die benzolische Lösung des Thermolysegemisches wird mit 0.5 g DDQ 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann wird vom 2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon und unumgesetztem DDQ chromatographisch (Kieselgel 60, Säulenlänge 40 cm, $\varnothing = 2$ cm, Laufmittel Pentan/Ether, 90:10) abgetrennt und erneut mit Hilfe der HPLC analysiert. Man findet lediglich noch die den Verbindungen **7a**, **1a** und **7b** zugeordneten Peaks mit den Retentionszeiten 13.4, 14.0 und 22.0 min sowie einen neuen Peak mit der Retentionszeit 9.5 min, der mit Hilfe der HPLC (präparative Säule, Laufmittel: Isooctan/Ether, 99:1) abgetrennt und als Indenderivat **14** identifiziert werden konnte (Ausb.: 165 mg **14**).

1-Methylinden-1-carbonitril (14): IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (C≡N). – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.35$ bis 2.92 (m, 4-, 5-, 6-, 7-H), 3.28 (d, 3-H, $J_{2,3} = 5.5$ Hz), 3.67 (d, 2-H), 8.38 (s, 1-CH₃). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 206$ ($\epsilon = 10500$), 211 (12700), 216 (14100), 222 (10700), 258 nm (4300). – MS (70 eV): $m/e = 155$ (M⁺).

c) Eine unter Argon abgeschmolzene NMR-Probe von **1a** ([D₆]Benzol) wird in den in Tab. 5 angegebenen Zeitintervallen bei 180.2°C thermolysiert. Der zeitliche Konzentrationsverlauf von **1a**, **7a** und **7b** wird ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration des Methylsignals bei $\tau = 8.97$ (s, **1a**, **7a**: 9-CH₃) sowie der Vinylwasserstoffsignale bei $\tau = 4.87$ (d, **7a**: 7-, 8-H) und 5.17 (d, **7b**: 7-, 8-H) gegen einen internen Standard ([D₅]Benzol) verfolgt. Die zeitliche Konzentrationsabnahme von **1a** gehorcht dem kinetischen Gesetz für irreversible Reaktionen 1. Ordnung. Die individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{1a \rightarrow 7a}$ und $k_{1a \rightarrow 7b}$ können daraufhin mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für irreversible Parallelreaktionen 1. Ordnung bestimmt werden²⁵⁾. Hierbei bleibt die nur in geringem Ausmaß ablaufende Epimerisierung **1a** \rightleftharpoons **1b** (<2%) unberücksichtigt.

Tab. 5. Thermolyse von **1a** (180.2°C, [D₆]Benzol)

<i>t</i> [min]	1a [%]	7a [%]	7b [%]	$\sum k_{1a} \cdot 10^5$ [s ⁻¹) ^{a)}	$k_{1a \rightarrow 7a} \cdot 10^5$ [s ⁻¹) ^{b)}	$k_{1a \rightarrow 7b} \cdot 10^5$ [s ⁻¹) ^{c)}
0	100					
14	84	1	4	21.2	1.8	4.9
27	68	3	7	23.6	2.0	4.9
39	60	3	9	21.8	1.8	4.6
57	46	5	11	23.0	2.1	4.8
84	34	6	15	21.3	2.0	4.7

$$a) \sum k_{1a} = \frac{1}{t} \ln \frac{[1a]_0}{[1a]_t}$$

$$b) k_{1a \rightarrow 7a} = \frac{1}{t} \ln \frac{\sum k_{1a} \cdot [7a]_t}{[1a]_0 - [1a]_t}$$

$$c) k_{1a \rightarrow 7b} = \frac{1}{t} \ln \frac{\sum k_{1a} \cdot [7b]_t}{[1a]_0 - [1a]_t}$$

²⁵⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 148, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

Thermolyse von 1b: Die Thermolyse von **1b** wird entsprechend der von **1a** durchgeführt:

a) Bei Thermolyse von 1.0 g **1b** in 10 ml Benzol hat sich nach 20 h bei 180.2°C laut NMR-Spektrum 30% **7a** und 5% **7b** gebildet. Nach der chromatographischen Trennung erhält man 210 mg **7a** und 25 mg **7b**.

b) Eine NMR-Probe von **1b** ($[D_6]$ Benzol) wird 100 min bei 180.2°C erhitzt. Im GC (50 m Stahlkapillarsäule, 130°C) findet man wieder dieselben Produkte wie bei der Thermolyse von **1a** im Verhältnis: 0.3 (Retentionszeit [min]: 24.9): 0.9 (25.8 und 26.0): 0.5 (30.0): 3.7 (35.2): 0.4 (36.1): 1.8 (36.8): 15.9 (**7a**, 40.6): 2.0 (**7b**, 45.6): 2.6 (**1a**, 50.0): 58.1 (**1b**, 54.3).

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{1b \rightarrow 7a}$ und $k_{1b \rightarrow 7b}$ werden analog zu $k_{1a \rightarrow 7a}$ und $k_{1a \rightarrow 7b}$ ermittelt.

Tab. 6. Thermolyse von **1b** (180.2°C, $[D_6]$ Benzol)

t [min]	1b [%]	7a [%]	7b [%]	$\sum k_{1b} \cdot 10^5 [s^{-1}]^a)$	$k_{1b \rightarrow 7a} \cdot 10^5 [s^{-1}]^b)$	$k_{1b \rightarrow 7b} \cdot 10^5 [s^{-1}]^c)$
0	100					
33	83	7		9.7		
66	70	10	2	8.9	3.1	0.48
108	56	15	2	8.9	3.0	0.49
138	48	17	3	8.8	2.9	0.48
173	39	19	3	9.2	2.9	0.43
217	32	22	4	8.8	2.8	0.45

$$a) \sum k_{1b} = \frac{1}{t} \ln \frac{[1b]_0}{[1b]_t}$$

$$b) k_{1b \rightarrow 7a} = \frac{1}{t} \ln \frac{\sum k_{1b} \cdot [7a]_t}{[1b]_0 - [1b]_t}$$

$$c) k_{1b \rightarrow 7b} = \frac{1}{t} \ln \frac{\sum k_{1b} \cdot [7b]_t}{[1b]_0 - [1b]_t}$$