

Umlagerungen freier Radikale, 6¹⁾

Radikale mit Bi-, Tri- und Tetracyclooctan-Gerüst

Reiner Sustmann* und Roland W. Gellert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 4. April 1977

Radikale mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst (**2**, **11** – **13**) werden auf eine Umlagerung in tricyclische (**3**) und tetracyclische Radikale (**4**) untersucht. Produktanalysen und ESR-spektroskopische Studien zeigen, daß die Radikale mit Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Gerüst am stabilsten sind. Dies trifft auch zu, wenn in 3-Stellung (**11** – **13**) von **2** radikalstabilisierende Gruppen eingeführt werden, welche die Konstitution **4**, nicht aber **2** stabilisieren können. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es nicht überraschend, daß die von Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**17**) und Tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{4,6}]octan (**18**) abgeleiteten Radikale sich in das Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikal **2** umlagern. Gleiches trifft für die aus Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**25**) und Bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**26**) erzeugten sekundären Radikale **21** und **22** zu.

Rearrangements of Free Radicals, 6¹⁾

Radicals with Bicyclooctane, Tricyclooctane, and Tetracyclooctane Skeleton

Radicals with bicyclo[3.2.1]octane skeleton are generated (**2**, **11** – **13**) in order to investigate rearrangements to tricyclic (**3**) and tetracyclic (**4**) radicals. It is shown by product analysis and by ESR spectroscopy that radicals with bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl structure are most stable. This maintains even if substituents which can stabilize structure **4** are introduced in 3-position of **2**. Secondary radicals which derive from tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene (**17**), tetracyclo[3.2.1.0^{2,7}.0^{4,6}]octane (**18**), bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene (**25**) and bicyclo[2.2.2]oct-2-ene (**26**) also rearrange to **2**. Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl radical constitutes the most stable member in this series of radicals.

Die Tendenz zur Umlagerung ist bei radikalischen Reaktionen weniger ausgeprägt als bei Reaktionen über ionische Zwischenstufen²⁾. Wir haben jedoch kürzlich gezeigt^{1,3)}, daß freie Radikale grundsätzlich Umlagerungen mit ähnlichen Aktivierungsenergien wie ionische Verbindungen eingehen können. Wenn bei Radikalreaktionen Gerüstumlagerungen seltener beobachtet werden, dann ist dies die Folge von Konkurrenzreaktionen minimaler Aktivierungsenergie. Disproportionierung und Rekombination laufen möglichen Umlagerungsreaktionen den Rang ab. Unterbindet man bimolekulare Reaktionen, indem man das Radikal in einer festen Matrix hält, so lassen sich Prozesse beobachten, die in Lösung normalerweise nicht auftreten^{1,3)}. Rückt die Geschwindigkeitskonstante einer

¹⁾ 5. Mitteil.: R. Sustmann und F. Lübke, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6037 (1976).

²⁾ J. W. Wilt in Free Radicals, Bd. 1, J. K. Kochi Herausg., Wiley, New York 1973.

³⁾ R. Sustmann und D. Brandes, Tetrahedron Lett. **1976**, 1791.

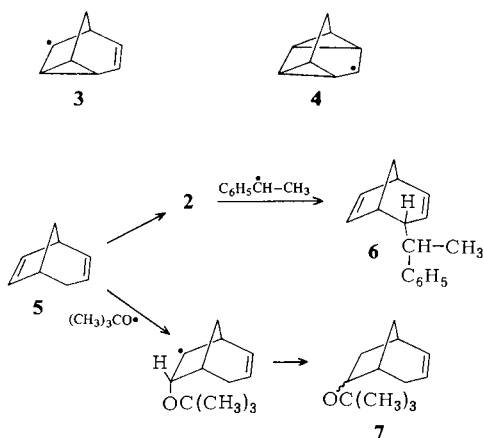
Isomerisierung in den Bereich derjenigen der diffusionskontrollierten Rekombination, dann findet man auch Umlagerungsprodukte in Lösung.

Die Thermolyse von Perestern mit Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Gerüst führt teilweise zu Ringöffnungsprodukten, die sich vom Bicyclo[3.2.1]oct-2-enyl- (**1**) und vom Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikal (**2**) ableiten⁴⁾. Die Radikale **1** und **2** haben wir auch ESR-spektroskopisch nach Abspaltung allylischer Wasserstoffatome aus Bicyclo[3.2.1]oct-2-en und Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien untersucht⁵⁾. Wir haben nun Radikale mit Bi-, Tri- und Tetracyclooctan-Gerüst erzeugt, sie auf die Möglichkeit gegenseitiger Umwandlungen und auf ihre Stellung relativ zu den Radikalen **1** und **2** untersucht.



Radikale mit Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst

Für das Radikal **2** lassen sich valenzisomere Strukturen wie z. B. **3** und **4** formulieren, die aus einer einfachen bzw. doppelten Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung²⁾ folgen. Im Cyclopropylcarbinyl-Radikal selbst liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Homoallyl-Radikals^{6, 7)}. Die ESR-spektroskopische Untersuchung von **2** deutete nicht auf eine Umwandlung in **3** oder **4**. Falls jedoch **3** und **4** im Gleichgewicht mit **2** zu nur wenigen Prozenten vorhanden wären, würden sie im Spektrum nicht beobachtbar sein. Wir haben deshalb **2** durch Thermolyse von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**5**) in Ethylbenzol bei 130°C erzeugt und die Reaktionsprodukte analysiert. Gaschromatographisch konnten, bezogen auf eingesetztes **5**, 5% **7** und 15% **6** als einzige niedermolekulare Produkte nachgewiesen werden. Der Gesamtumsatz betrug 63%. Folgeprodukte der Radikale **3** und **4** wurden nicht gefunden.



⁴⁾ R. Sustmann und R. W. Gellert, Chem. Ber. **109**, 345 (1976).

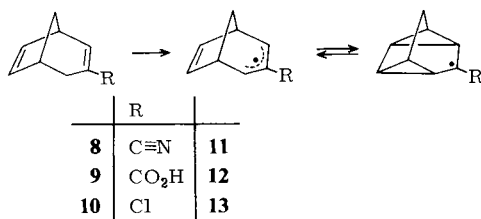
⁵⁾ R. Sustmann und R. W. Gellert, Chem. Ber. **111**, 42 (1978).

⁶⁾ J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1877, 1879 (1969).

⁷⁾ B. Maillard, D. Forrest und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7024 (1976).

Offensichtlich neigt **2** nicht zur Umwandlung in das Cyclopropylcarbinyll-System (**3** oder **4**). Derartige Verbindungen wurden dagegen als Folgeprodukte radikalischer Reaktionen des Norbornadiens identifiziert⁸⁾.

Während **2** ein bicyclisches Allylradikal ist⁵⁾, handelt es sich bei **3** und **4** um sekundäre Radikale. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß **2** die stabilere Form zu sein scheint. Anders könnte es sein, wenn man in 3-Stellung von **2** radikalstabilisierende Gruppen einführt. Wegen des Knotens, der an dieser Stelle im einfach besetzten MO des Allylradikals ist, kann der Substituent seine Wirkung nur in den Strukturen **3** und **4** entfalten. Wir haben daher die Verbindungen **8** – **10** hergestellt, um aus ihnen die Radikale **11** – **13** zu erzeugen und deren Umlagerungsverhalten zu untersuchen.



Ausgangspunkt der Synthese von **8** und **9** war 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, das in die Grignardverbindung übergeführt wurde. Reaktion dieser Verbindung mit Dicyan bzw. Kohlendioxid ergab **8** und **9**.

Bei der Photolyse von **8** – **10** in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid konnten die Radikale **11** – **13** ESR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. Dagegen war es möglich, durch Röntgenbestrahlung einer Adamantanmatrix, die **8** – **10** enthielt, die Radikale **11** – **13** nachzuweisen. Die Spektren stimmten mit dem Matrixspektrum von **2** (Abb. 1, oben) überein. Auf Grund der großen Linienbreite macht sich im Spektrum nur die allylische Kopplung mit 1.4 mT bemerkbar. Abb. 1, unten, zeigt das Matrixspektrum von **13**. Die Kopplungskonstanten und der Temperaturbereich, über den die Radikale sichtbar waren, sind in Tab. 1 aufgeführt. Aus den Daten muß man schließen, daß alle Radikale Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Struktur haben.

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten in mT der in Adamantanmatrix vermessenen Radikale

Radikal	<i>T</i> (°C)	<i>a_H</i> (mT)
2	– 80 bis + 150	1.41 (2H)
11	– 20 bis + 120	1.40 (2H)
12	0 bis + 20	1.40 (2H)
13	0 bis + 20	1.40 (2H)

Falls Radikale der Konstitution **4** im Gleichgewicht vorliegen, dann nur in solchem Ausmaß, daß sie das Aussehen der Spektren nicht beeinflussen. Da das Kopplungsmuster der umgelagerten Radikale grundsätzlich verschieden sein muß, kann man Anteile > 10% ausschließen. Nicht einmal die radikalstabilisierende Wirkung der Cyangruppe reicht aus,

⁸⁾ S. J. Cristol, G. D. Brindell und J. A. Reeder, J. Am. Chem. Soc. **80**, 635 (1958).

um Radikale der Konstitution **4** soweit zu stabilisieren, daß sie ausschließlich oder im Gleichgewicht mit den bicyclischen Radikalen auftreten.

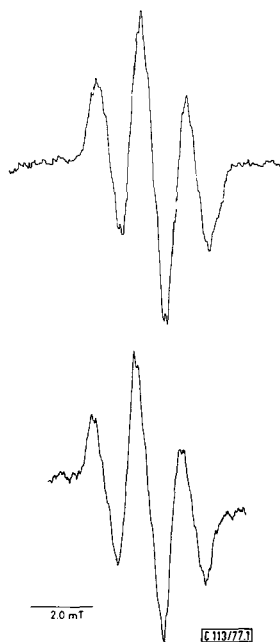


Abb. 1. ESR-Spektrum des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikals (**2**) (oben) und des 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikals (**13**) (unten) in Adamantan als Matrix

Radikale mit Polycyclooctan-Gerüst

Kochi, Krusic und *Eaton*⁶⁾ fanden, daß das unsubstituierte Cyclopropylcarbinyl-Radikal oberhalb von -120°C in das Homoallyl-Radikal umlagert. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses beträgt 5.9 kcal/mol ⁷⁾. Die Befunde an den Radikalen **2** und **11–13** lassen erwarten, daß auch bei einer unabhängigen Darstellung der Radikale **3** und **4** deren Isomerisierung zu **2** beobachtet wird. Ein Hinweis auf diese Möglichkeit ergibt sich aus der Umsetzung von **14** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid, bei der fast quantitativ **15** gebildet wird⁹⁾.

Ähnlich lassen sich Ergebnisse von *Löffler*^{10, 11)} bei der Reduktion bromierter Bullvalene mit Tri-*n*-butylzinnhydrid deuten.

Die den Radikalen **3** und **4** zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe **17** und **18** wurden nach *Katz* und *Cereface*¹²⁾ aus *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**16**)¹³⁾ durch Isomerisierung mit einem Rhodiumkatalysator dargestellt. Nach Röntgenbestrahlung von **17** und **18** in Adamantanmatrix bei Raumtemperatur wurden in beiden Fällen ESR-Spektren regi-

⁹⁾ *W. R. Moore, W. R. Moser* und *J. E. LaPrade*, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1963).

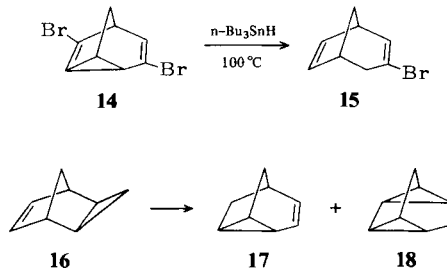
¹⁰⁾ *H. P. Löffler*, *Chem. Ber.* **104**, 1981 (1971).

¹¹⁾ *H. P. Löffler*, *Chem. Ber.* **107**, 2691 (1974).

¹²⁾ *T. J. Katz* und *S. Cereface*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2405 (1969).

¹³⁾ *H. E. Simmons, E. P. Blanchard* und *R. D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1347 (1964).

striert, die mit dem Matrixspektrum von **2** übereinstimmten. Für die Deutung dieses Ergebnisses ist die Bildung von Cyclopropylcarbinyll-Radikalen im Primärschritt, gefolgt von einer einfachen bzw. einer doppelten Ringöffnungsreaktion in das Allylradikal **2**, ausreichend. Auf Grund der Symmetrie von **17** und **18** ist in beiden Systemen nur die Bildung jeweils eines Cyclopropylcarbinyll-Radikals zu diskutieren.



Zum spektroskopischen Nachweis eines Primärradikals wurde die Untersuchung von **18** in Lösung angeschlossen. Bei der Photolyse in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid in Cyclopropan bei -145°C wurde jedoch nur das ESR-Spektrum von **2** registriert. Somit tritt in **4** die Cyclopropylcarbinyll-Homoallylradikal-Umlagerung noch leichter ein als beim Grundkörper. Ringspannung kann als einer der Gründe hierfür angeführt werden.

Tab. 2. Produktanalyse der Thermolyse der Perester **19** und **20** in Ethylbenzol (15 h bei 130°C)

Perester	Zerfallsprodukt	%Ausb. ^{a)}
 19		72
		11
	 CH-CH ₃ C ₆ H ₅	1
 20		34
		6
	 CH-CH ₃ C ₆ H ₅	11

^{a)} Bezogen auf eine CO₂-Ausbeute von 96%.

Radikale aus der Thermolyse von *exo*- (19) und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-*anti*-percarbonsäure-*tert*-butylester (20)

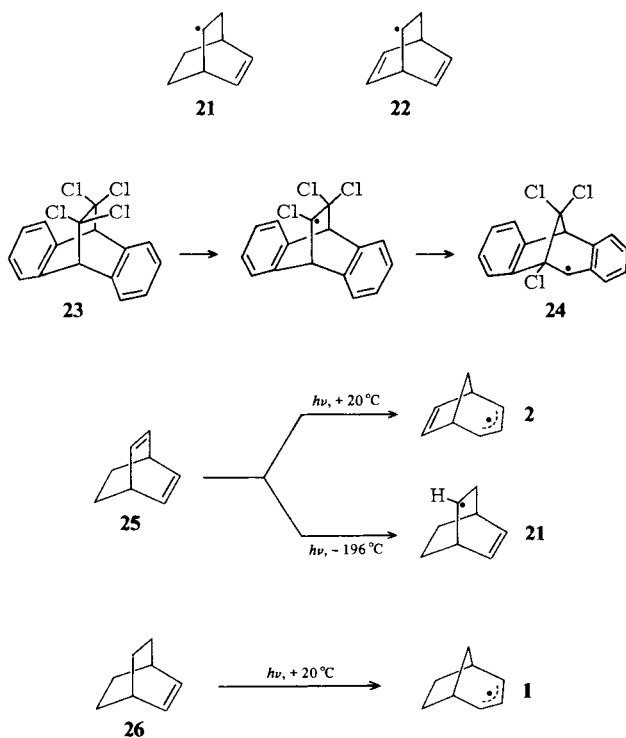
Die Thermolyse eines *exo/endo*-Gemisches der Perester hatte angedeutet⁴⁾, daß das aus der *endo*-Verbindung hervorgegangene tricyclische Cyclopropylradikal den Ring leichter öffnet als das *exo*-Radikal. Zur Absicherung dieses Resultates haben wir die reinen Isomeren thermolysiert. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse der Produktanalyse.

Obwohl die Produktbilanz der Thermolyse der *endo*-Verbindung nicht so gut ist wie für den *exo*-Perester, bestätigt sich, daß die Ringöffnung leichter aus dem *endo*-Radikal erfolgt. Eine Deutung dieses Verhaltens auf der Grundlage hyperkonjugativer Wechselwirkungen wurde früher gegeben⁴⁾.

Radikale mit Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst

Isomer zu den Radikalen 1 und 2 sind 21 und 22. Da analoge Carbeniumionen¹⁴⁾ untersucht wurden, sollte geprüft werden, inwieweit 21 und 22 befähigt sind, eine Umlagerung in 1 und 2 einzugehen.

Eine verwandte Gerüstumlagerung unter 1,2-Verschiebung eines aromatischen Ringes wurde bei der Reduktion eines 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracens 23 mit Tributylzinnhydrid gefunden (23 → 24)¹⁵⁾.



¹⁴⁾ H. Hart und M. Kuzuya, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2459 (1975); **98**, 1545, 1551 (1976).

¹⁵⁾ B. B. Jarvis und J. B. Yount III, J. Org. Chem. **35**, 2088 (1970).

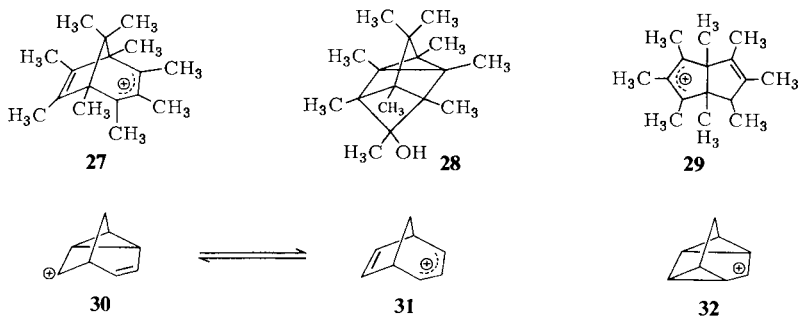
Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**25**) und Bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**26**) wurden durch oxidative Bisdecarboxylierung (Kolbe-Elektrolyse) von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäure und von Bicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäure gewonnen. Setzt man **25** der Röntgenbestrahlung aus, so hängt das Ergebnis von der Bestrahlungstemperatur ab.

Bestrahlt man bei Raumtemperatur, so beobachtet man das umgelagerte Radikal **2**. Das Radikal **22** geht also unter 1,2-Vinylverschiebung in **2** über. Bei tiefer Temperatur führt die Röntgenbestrahlung nicht zu dem Primärradikal **22**, sondern zu dem durch Wasserstoffaddition gebildeten Radikal **21**. **1** entsteht, wenn man **26** bei Raumtemperatur röntgenbestrahlt. Das Radikal **21** war bereits früher in Matrix bei tiefer Temperatur vermessen worden¹⁶⁾, ohne daß eine Isomerisierung gefunden wurde.

Diskussion der Ergebnisse

Die Erzeugung verschiedener Radikale der Summenformel C_8H_9 hat gezeigt, daß unter Bedingungen, welche die Persistenz der Radikale garantieren, immer eine Isomerisierung in das Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl-Radikal **2** eintritt. **2** befindet sich demnach auf der C_8H_9 -Energiehyperfläche in einem ausgeprägten Minimum. Wie die ESR-spektroskopischen Untersuchungen dieses Radikals gezeigt haben⁵⁾, verdankt es diese Stellung nicht besonders starken pericyclischen Wechselwirkungen, sondern seiner Eigenschaft als Allylradikal. Die Allylstabilisierungsenergie senkt seinen Energieinhalt gegenüber den anderen C_8H_9 -Radikalen soweit, daß nur **2** beobachtbar ist.

Hart und Kuzuya¹⁴⁾ haben Carbeniumionen der Summenformel $C_8(CH_3)_9$ in super-saurem Medium untersucht. Ihr Kohlenstoffgerüst unterscheidet sich von dem der hier untersuchten Radikale durch den Austausch aller H-Atome durch Methylgruppen. Sie fanden, daß das zu **22** analoge Kation in das zu **2** analoge Kation **27** umlagert. Gleiches gilt für das aus **28** erzeugte Kation. Im Unterschied zu Radikal **2** findet aber oberhalb von $-60^\circ C$ eine irreversible Isomerisierung von **27** zu **29** statt. Inwieweit hierfür die Methylgruppen verantwortlich sind, ist schwer abzuschätzen. Erzeugt man Carbeniumionen unter Solvolysebedingungen, zeigt sich ein differenzierteres Verhalten. So fanden Kirmse und Olbricht¹⁷⁾, daß die reversible Umlagerung **30** in **31** erfolgreich mit dem Lösungsmittelangriff konkurrieren kann. Die Umwandlung von **30** und **31** in **32** und umgekehrt war hingegen so langsam gegenüber der Solvensreaktion, daß keine Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerungen ausgehend von **32** beobachtbar waren.



¹⁶⁾ R. Marx und L. Bonazzola, Mol. Phys. **19**, 899 (1970).

¹⁷⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2606, 2616 (1975).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. W. Kirmse, Ruhr-Universität Bochum, sind wir für die Überlassung einer Probe von *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-carbonsäure zu Dank verpflichtet. Prof. W. Dittrich, Institut für Strahlenbiologie der Universität Münster, ermöglichte die Röntgenbestrahlungen.

Experimenteller Teil

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**5**) und *Bicyclo*[3.2.1]oct-2-en wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt⁵⁾.

Produktanalysen der Thermolysen

Thermolyse mit Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**5**)

Zur Produktanalyse wurden 1.09 g (9.7 mmol) des Diens **5** in Gegenwart von 4 ml Di-*tert*-butylperoxid in 15 ml Ethylbenzol 24 h in einem Stickstoffstrom bei 130°C thermolysiert. Anschließend wurde vom schwach gelblichen Thermolysat das Lösungsmittel abdestilliert (1-m-Drehbandkolonne) und der Rückstand mit Hilfe der präp. GC aufgearbeitet (Glassäule 2 m × $\frac{3}{8}$ Zoll, belegt mit Silikongummi SE 30, 25%, auf Chromosorb G; Ofentemp. 165°C, Injektortemp. 195°C, Kollektortemp. 170°C, Detektortemp. 210°C; 50 ml H₂/min).

exo/endo-6-(oder 7)-*tert*-Butoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (**7**) wurde durch präp. GC in geringer Menge isoliert. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.80 (breites q, 1H, 2-H), 5.43 (mc, 1H, 3-H), 3.80 (m, 1H, 6-H oder 7-H), 2.4–1.2 (mc, 8H, 1-H, 4-H, 4-H', 5-H, 6- oder 7-H, 6- oder 7-H', 8-H, 8-H'), 1.14 und 1.10 (zwei s, 9H, *tert*-Butyl). — MS (70 eV): *m/e* = 180 (2%, M⁺ für C₁₂H₂₀O), 124 (17, M⁺ – 56), 91 (10), 80 (51), 79 (22), 78 (12), 57 (100).

Auf Grund der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung und des Aufspaltungsmusters der olefinischen Protonen bei δ = 5.80 und 5.43 mit denen von *Bicyclo*[3.2.1]oct-6-en (δ = 5.77 und 5.24 in CCl₄) sowie des Fragmentierungsschemas des MS wurde diesem Thermolyseprodukt die Konstitution **7** zugeordnet. Ob die *tert*-Butoxyradikal-Addition in 6- oder 7-Stellung erfolgte, konnte auf Grund dieser Daten nicht entschieden werden.

4-(1-Phenylethyl)bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**6**) wurde als zweites Thermolyseprodukt abgetrennt. Auf Grund der gleichen Molekülmasse von **6** mit den in hoher Ausbeute entstehenden Lösungsmittel-Radikaldimeren *meso*- und *d,l*-2,3-Diphenylbutan war keine analysenreine Isolierung möglich. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.2 (m, 5H, arom. H), 6.4–5.2 (mc, 4H, 2-H, 3-H, 6-H, 7-H), 2.6–1.2 (mc, 9H, 1-H, 4-H, 5-H, 8-H, 8-H', CH, CH₃). — MS (70 eV): *m/e* = 210 (5%, M⁺ für C₁₆H₁₈), 132 (10), 106 (27), 105 (100), 104 (23), 103 (15), 91 (15), 79 (50), 77 (33).

meso- und *d,l*-2,3-Diphenylbutan wurden aus dem Thermolyseansatz gaschromatographisch abgetrennt und durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

Quantitative Bestimmung der Thermolyseprodukte

Zur quantitativen Bestimmung wurde ≈1 mmol des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von 2–4 mmol Di-*tert*-butylperoxid in 2 ml stickstoffgesättigtem Ethylbenzol 20 h in abgeschmolzenen Ampullen bei 130°C thermolysiert. Sofort nach Öffnen der Ampullen wurden beide Standardsubstanzen zugewogen und die gaschromatographischen Bestimmungen mehrfach durchgeführt. Die Ausbeuteberechnung erfolgte nach bekannten Verfahren¹⁸⁾.

a) *GC-Bedingungen zur Bestimmung nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs 5*: Säule: Trikresylphosphat (TKP) auf Kieselgur 60/100 mesh, 17% (2 m Stahl). Vorsäule: Kieselgur, 17 cm; Ofentemp.

¹⁸⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, BI-Hochschultaschenbücher, Bd. 92/92a, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

65°C, Injektor- und Vorsäulentemp. 100°C, 25 ml N₂/min. Standard n-Decan (Merck), Flächenfaktor $f_x = 0.98$.

b) GC-Bedingungen für die quantitativen Bestimmungen der höhermolekularen Thermolyseprodukte: Säule: Silikongummi SE 30, 15% auf Chromosorb G (2 m Stahl); Säulentemp. 165°C, Injektortemp. 200°C; 25 ml N₂/min. Standard 1,2-Diphenylethan (EGA), Flächenfaktor $f_x = 1.04$.

Tab. 3. Quantitative Bestimmung nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs **5** und der Produkte **6** und **7**

Substrat	Einwaage mg/2 ml Ethylbenzol		Konz. mol/l $\times 10^2$	Standard mg	Produkt	Ausbeute mol/mol Substrat
	mg/2 ml	mmol				
5	88.13	0.831	0.416	61.06	5	0.368
5	101.81	0.960	0.480	38.78	5	0.371
5	88.13	0.381	0.416	9.72	7	0.051
					6	0.145
5	101.81	0.960	0.480	11.71	7	0.053
					6	0.160

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-3-carbonitril (**8**)

3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien wurde durch intensives Rühren einer Suspension von 0.785 mol Norbornadien, 0.792 mol Bromoform und 0.889 mol frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 250 ml absol. Penten bei -15°C in 33proz. Ausb. (Lit.⁹⁾ 33%) erhalten, Sdp. 74.5 bis 75.0°C/0.02 Torr (Lit.⁹⁾ 77°C/0.05 Torr).

3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien war durch Reduktion von 0.261 mol 3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien mit 0.396 mol Lithiumaluminiumhydrid in 1500 ml siedendem absol. Ether in 63proz. Ausb. (Lit.⁹⁾ 76%) zugänglich, Sdp. 64–70°C/5–6 Torr (Lit.⁹⁾ 63°C/5 Torr).

Dicyan wurde nach Brauer¹⁹⁾ durch Zutropfen einer wäßrigen Lösung von 4 mol Kaliumcyanid zu 2 mol Kupfersulfat-Pentahydrat erzeugt. Das entweichende Gas passierte eine leere, auf 0°C gekühlte Waschflasche, einen mit Calciumchlorid gefüllten Trockenturm und wurde in einer auf -65°C gekühlten Vorlage kondensiert. Mit einem solchen Ansatz wurden ca. 0.5 mol Dicyan erzeugt.

Die Metallierung von 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien mit Magnesium wurde nach der allgemeinen Vorschrift von Nützel²⁰⁾ durch Umsetzung von 54 mmol mit 55 mmol Magnesium in 40 ml absol. THF erreicht. Durch schnelles Rühren während des Abkühlens der Reaktionslösung wurde eine feine Suspension des Vinylmagnesiumbromids in THF erhalten.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-3-carbonitril (**8**) wurde in Anlehnung an eine Synthesvorschrift von Raaen und Eastham²¹⁾ erhalten. Dazu wurde zunächst das Dicyan aus der Vorlage in einen 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und Trockeneiskühler, bei -10°C in 300 ml absol. Ether einkondensiert. Anschließend wurde die Vinylmagnesiumsuspension mit Stickstoff aus dem Reaktionsgefäß in diesen Kolben gedrückt. Unter schnellem Rühren bildete sich ein bräunlich-weißer Niederschlag. Nach vollständiger Zugabe wurde langsam erwärmt und der

¹⁹⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 586, Enke Verlag, Stuttgart 1960.

²⁰⁾ K. Nützel in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/2a, S. 87, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

²¹⁾ V. F. Raaen und J. F. Eastham, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1349 (1960).

Trockeneiskühler durch einen Dimrothkühler ersetzt. Es wurde noch 45 min erwärmt, dann mit 50 ml wäbr. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Nach Filtration und Extraktion der wäbr. Phase mit 3×30 ml Ether wurden die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der viskose Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, Sdp. 47–48 °C/0.1 Torr; Ausb. 34% einer farblosen, penetrant riechenden Flüssigkeit.

IR (Film): 3053, 2945, 2209 (CN), 1610, 1583, 1449, 1424, 1333, 1280, 1199, 851, 746, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (rein): $\delta = 6.83$ (breites d, $J = 6.8$ Hz, 1 H, 2-H), 6.12 (dd, $J_1 = 5.6$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1 H, 7-H), 5.75 (dd, $J_1 = 5.6$ Hz, $J_2 = 2.8$ Hz, 1 H, 6-H), 2.77 (mc, 2 H, 1-H, 5-H), 2.32 (dd, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz, 1 H, 4-H), 2.1–1.5 (mc, 3 H, 4-H', 8-H, 8-H'). – MS (70 eV): $m/e = 131$ (100%, M^+), 130 (84), 116 (80), 104 (76), 103 (75), 102 (12), 91 (21), 89 (13), 79 (53), 78 (34), 77 (47), 76 (16).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ (131.2) Ber. C 82.41 H 6.91 N 10.68 Gef. C 82.49 H 6.80 N 10.66

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-3-carbonsäure (**9**) wurde nach Baldwin und Foglesong²²⁾ gewonnen. Die rohe Carbonsäure wurde bei 90–100 °C/0.4 Torr sublimiert, Schmp. 146–148 °C (Lit.²²⁾ 143–145 °C).

3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**10**) erhielt man durch Enthalogenieierung von 3-*exo*-4-Dichlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien²³⁾.

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**25**)

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**25**) war durch oxidative Bisdecarboxylierung (Kolbeelektrolyse²⁵⁾) von 10 mmol Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonensäureanhydrid²⁴⁾ in 9proz. Ausbeute (Lit.²⁵⁾ 10–24%, gaschromatographisch bestimmt) zugänglich. Die Elektrolyse wurde in Pyridin/Wasser/Triethylamin (90:10:1), insgesamt 200 ml, an Platinelektroden unter Kühlung (Kryostat, –20 °C) durchgeführt. Es wurde bei einer anfänglichen Stromstärke von 1.5 A und 165 V elektrolysiert; die Stromstärke fiel nach 15 h auf 0.1 A ab. Nach Versetzen der Elektrolyselösung mit der doppelten Menge Wasser wurde mit 3×100 ml *n*-Pentan extrahiert und das Lösungsmittel schonend abdestilliert (1-m-Vigreuxkolonne). Das gesuchte Produkt wurde mittels präp. GC (Glas säule 4 m \times $\frac{1}{2}$ Zoll, belegt mit Silikongummi SE 30, 25% auf Chromosorb W, Ofentemp. 100 °C) isoliert und durch NMR-Vergleich mit Literaturangaben²⁶⁾ identifiziert.

Bicyclo[2.2.2]oct-2-en (**26**) wurde analog zu **25** durch Bisdecarboxylierung von Bicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonensäureanhydrid²⁴⁾ synthetisiert und gaschromatographisch isoliert. Ausb. 10%, Schmp. 113 °C (Lit.²⁷⁾ 113–114 °C).

Synthese der Perester mit Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Gerüst

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-carbonsäure-ethylester war nach Kirmse und Olbricht²⁸⁾ durch Zersetzung von 0.23 mol Diazoessigsäure-ethylester mittels Palladium(II)-chlorid-Katalysator in Gegenwart von 0.29 mol Norbornadien in 65 ml *n*-Hexan in 24proz. Ausbeute (Lit.³⁰⁾ 34%) zugänglich, Sdp. 95–103 °C/0.2 Torr (Lit.²⁸⁾ 70–90 °C/0.1 Torr).

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäure entstand durch 20stgd. Rühren bei Raumtemp. von 54 mmol *exo*-Ethylester in 7proz. ethanolischer Kaliumhydroxidlösung mit 64% Ausb. (Lit.²⁸⁾ 77%), Schmp. 91.5–93.5 °C (Ethanol/Wasser) (Lit.²⁸⁾ 93 °C).

²²⁾ J. E. Baldwin und W. D. Foglesong, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4303 (1968).

²³⁾ R. C. DeSelms und C. M. Combs, J. Org. Chem. **28**, 2206 (1963).

²⁴⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928).

²⁵⁾ G. Burgbacher, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.

²⁶⁾ C. A. Grob, H. Kny und A. Gagneux, Helv. Chim. Acta **40**, 130 (1957).

²⁷⁾ R. Seka und O. Tramosch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 1379 (1942).

²⁸⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, Synthesis **1975**, 173.

Synthesen der Carbonsäurechloride und ihrer Derivate

Die Säurechloride wurden durch 15stdg. Rühren der Carbonsäuren bei Raumtemp. in einem 1.5 molaren Überschuß von frisch destilliertem Thionylchlorid, anschließendes Entfernen des überschüssigen Reagenzes unter vermindertem Druck und Destillation des Rohproduktes gewonnen.

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäurechlorid: Sdp. 71–75°C/1 Torr, Ausb. 87%. Anilid: Farblose Nadeln und Prismen, Schmp. 205–205.5°C.

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.98 H 6.78 N 6.11

endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäurechlorid: Sdp. 78–80°C/1 Torr, Ausb. 85%. Anilid: Farblose Nadeln, Schmp. 179–179.5°C.

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.97 H 6.74 N 5.92

Darstellung der Percarbonsäure-tert-butylester

Die Synthese der Percarbonsäure-tert-butylester nach der Säurechloridmethode erfolgte nach einer allgemeinen Vorschrift^{29,30}. Generell wurden dabei 20 mmol Säurechlorid in 60 ml nachgereinigtem Methylenchlorid zu einer Lösung von 30 mmol trockenem Pyridin und 30 mmol wasserfreiem tert-Butylhydroperoxid in 100 ml Methylenchlorid bei 0°C zugetropft und anschließend über Nacht gerührt. Durch Waschen der Reaktionslösung mit Wasser, 2 N H₂SO₄, verd. Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser wurden überschüssige Reagenzien entfernt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel bei Eiskühlung abdestilliert. Die Perester wurden so analysenrein erhalten und durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-percarbonsäure-tert-butylester (19): Farbloses Pulver vom Schmp. 74–75°C (Zers.), Ausb. 87%. – IR (KBr): 1756 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.47 (t, J = 2 Hz, 2H, 6-H, 7-H), 2.97 (mc, 2H, 1-H, 5-H), 2.52 (t, J = 2.8 Hz, 1H, 3-H), 1.74 (d, J = 2.8 Hz, 2H, 2-H, 4-H), 1.33 (s, 9H, tert-Butyl), 1.10 (mc, 2H, 8-H, 8-H').

endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-percarbonsäure-tert-butylester (20): Sehr leicht zersetzliche farblose Substanz vom Schmp. 39–40°C (Zers.), Ausb. 64%. – IR (KBr): 1757 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.91 (t, J = 2.2 Hz, 2H, 6-H, 7-H), 3.00 (mc, 2H, 1-H, 5-H), 2.11 (mc, 2H, 2-H, 4-H), 1.90 und 1.78 (m, J_{gem} = 8 Hz, 2H, 8-H, 8-H'), 1.42 (t, J = 2.2 Hz, 1H, 3-H), 1.31 (s, 9H, tert-Butyl).

C₁₃H₁₈O₃ (222.3) Ber. C 70.25 H 8.16 O 21.59

19: Gef. C 69.24 H 8.08 O 21.08

20: Gef. C 68.84 H 8.17 O 21.07

ESR-Meßanordnung

Die ESR-Spektren wurden mit dem X-Band Spektrometer „E3“ der Fa. Vanau aufgenommen.

Die Radikalerzeugung erfolgte analog der von Yim und Wood³¹) beschriebenen Methode durch Röntgenbestrahlung von Adamantanpreßlingen, die mit einer geringen Menge der zu untersuchenden Verbindung „verunreinigt“ waren. Das Adamantan („Gold-Label“ der Fa. Aldrich) wurde vor den Versuchen durch Sublimation gereinigt. Dann wurden 0.4 bis 0.6 g Adamantan in 10–15 ml n-Pentan (UVasol, Fa. Merck) gelöst und mit 10–50 mg der zu untersuchenden Substanz versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemp. wurde der Rückstand

²⁹) J. Bonnekessel und C. Rüchardt, Chem. Ber. **106**, 2890 (1973).

³⁰) W. Duismann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **106**, 1083 (1973).

³¹) M. B. Yim und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1004 (1975), dort weitere Literatur.

zu einer Tablette von ca. 2 mm Schichtdicke gepreßt (Preßwerkzeug der Fa. Perkin-Elmer für IR-Zwecke, Druck ca. 200 kp/cm²).

Zur Bestrahlung wurde das Röntgengerät MG-150 der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, benutzt. Die Röhrenleistung (Wolfram-Kathode) betrug 2500 W (125 kV bei 20 mA) und die Dosisleistung ca. 800 R/min (20 °C) bei einem Abstand von 10 cm zwischen Probe und Eigenfilter. Die Adamantanpreßlinge schwammen auf einem Styroporschiffchen auf flüssigem Stickstoff und wurden von oben bestrahlt. Durch direktes Aufsetzen auf flüssigen Stickstoff konnte auch bei sehr tiefer Temperatur bestrahlt werden. Die Bestrahlungsdauer wurde nach Optimierungsversuchen auf 45 min festgesetzt.

Die so präparierte Adamantantablette konnte über einen Zeitraum von mehreren Stunden in einem Reagenzglas in flüssigem Stickstoff aufbewahrt werden, ohne daß die anschließende ESR-Messung durch Intensitätsverluste beeinträchtigt wurde. Zur Messung wurde der Preßling in die ESR-Küvette eingeführt und senkrecht zu den Magnetpolschuhen in die Mitte des Hohlraumresonators plaziert. Ein durch die Küvette geleiteter thermostatisierter Stickstoffstrom erlaubte die Messung bei verschiedenen Temperaturen.

[113/77]