

Umlagerungsverhalten von Radikalen und Carbanionen mit Bicyclo[3.1.1]- und Bicyclo[4.1.0]heptenyl-Gerüst

Heinz-Jürgen Dern, Fritz Lange und Reiner Sustmann*

Institut für Organische Chemie der Universität Essen-GHS,
Postfach 103 764, D-4300 Essen 1

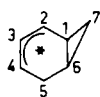
Eingegangen am 2. Februar 1983

Das Bicyclo[3.1.1]heptenyl- (**2a**) und Bicyclo[4.1.0]heptenyl-Radikal (**1a**) werden durch Röntgenbestrahlung von Bicyclo[3.1.1]hept-2-en und Bicyclo[4.1.0]hept-3-en in einer Adamantan-Matrix erzeugt und ESR-spektroskopisch im Temperaturbereich -85 bis $+100^\circ\text{C}$ untersucht. **2a** lagert bei 0°C in **1a** um, das bis $+100^\circ\text{C}$ stabil bleibt. Die **1a** und **2a** entsprechenden Anionen **1b** und **2b** werden durch Deprotonierung der Kohlenwasserstoffe mit (Trimethylsilyl)methylkalium in THF erzeugt. Bei Raumtemperatur wandeln sich beide letztlich in Toluol um.

Rearrangements of Radicals and Carbanions with Bicyclo[3.1.1]- and Bicyclo[4.1.0]heptenyl Skeleton

The Bicyclo[3.1.1]heptenyl (**2a**) and bicyclo[4.1.0]heptenyl radicals (**1a**) are generated by X-ray irradiation of an adamantane matrix of bicyclo[3.1.1]hept-2-ene and bicyclo[4.1.0]hept-3-ene. ESR spectroscopic investigation of **1a** and **2a** in the temperature range from -85 to $+100^\circ\text{C}$ shows that **2a** rearranges to **1a** at 0°C and that **1a** is stable up to $+100^\circ\text{C}$. The corresponding anions **1b** and **2b**, made by proton abstraction from the hydrocarbons with (trimethylsilyl)methyl potassium, isomerize at room temperature finally to toluene.

Das Umlagerungsverhalten organischer Moleküle hat für die Entwicklung der mechanistischen organischen Chemie eine bedeutsame Rolle gespielt, wie exemplarisch die Entwicklung der Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie gezeigt haben¹⁾. In diesen Rahmen sind auch Umlagerungsreaktionen reaktiver Zwischenstufen wie Carbokationen, Carbanionen und freie Radikale einzuordnen²⁾. Wir haben uns in den letzten Jahren mit Umlagerungen freier Radikale unter Bedingungen hoher Lebensdauer in einer Matrix beschäftigt³⁾. Aus den vornehmlich an bicyclischen Radikalen gewonnenen Ergebnissen erwuchs das Interesse am Verhalten der ionischen Spezies gleicher Struktur. Da über Carbokationen umfangreichere Studien solcher Systeme vorliegen²⁾, haben wir uns zunächst mit dem Vergleich von Radikalen und Carbanionen befaßt⁴⁾. Hier berichten wir über das Umlagerungsverhalten der Radikale bzw. Carbanionen mit Bicyclo[4.1.0]- (**1**) bzw. mit Bicyclo[3.1.1]heptenyl-Gerüst (**2**).



Radikale

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en wurde in einer Adamantan-Matrix bei -20°C mit Röntgenstrahlung behandelt und dann im Temperaturbereich von -30 bis $+95^{\circ}\text{C}$ das in Abb. 1 gezeigte ESR-Spektrum aufgezeichnet. In **1a** ist die Alleleinheit in einem sechsgliedrigen Ring fixiert; die Kopplungskonstanten $a_{3\text{-H}}$ und $a_{2,4\text{-H}}$ sollten daher denen im Allylteil des Cyclohexenylradikals⁵⁾ ähneln ($a_{1\text{-H}} = a_{3\text{-H}} = 1.435$ mT, $a_{2\text{-H}} = 0.338$ mT). Da die Bestimmung von Kopplungskonstanten matrixisolierter Radikale infolge der erhöhten Linienbreiten relativ schwierig ist, wurde **1a** auch in Lösung durch Abstraktion eines allylischen H-Atoms aus Bicyclo[4.1.0]hex-3-en mit photolytisch erzeugten *tert*-Butoxyl-Radikalen hergestellt. Die Kopplungskonstanten und deren Zuordnung zeigt Tab. 1. Ungewiß erscheint nur die relative Zuordnung der Kopplungskonstanten der H-Atome an C-1 und C-3.

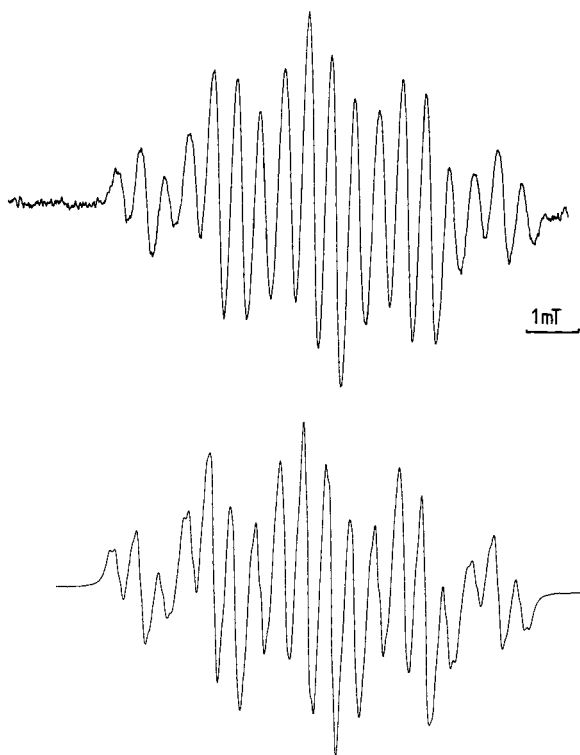


Abb. 1. Durch Röntgenbestrahlung von Bicyclo[4.1.0]hept-3-en in Adamantan erzeugtes ESR-Spektrum bei -30°C (oben) und Simulation mit den aus dem Lösungsspektrum gewonnenen Kopplungskonstanten (unten)

Eine Veränderung des Spektrums in dem untersuchten Temperaturbereich trat nicht ein, d.h. das Radikal geht keine electrocyclische oder sigmatrope Umlagerung ein.

Bicyclo[3.1.1]hept-2-en wurde in einer Adamantan-Matrix bei -196°C Röntgenstrahlen ausgesetzt. Anschließend wurden ab -85°C ESR-Spektren registriert. Diese

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (mT) und g -Werte der Radikale **1a**, **2a** und **3**

| Radikal | T (°C) | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | a_5 | a_6 | a_7 | g |
|-------------------------|----------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------|-------|--------------|--------|
| 1a ^{a)} | -100 | 0.42 ^{c)} | 1.39 | 0.40 ^{c)} | 1.39 | 1.75 2.27 | 0.13 | 0.13 0.07 | 2.0026 |
| 2a ^{b)} | -30 | 0.15 | 1.42 | 0.25 | 1.42 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 2.0027 |
| 3 ^{b)} | -86 | - | 3.43 3.43 | 2.15 | 3.43 3.43 | - | - | - | 2.0029 |

a) Lösungsmittel Trichlorfluormethan. – b) Adamantan-Matrix. – c) Zuordnung dieser Kopplungskonstanten ungewiß.

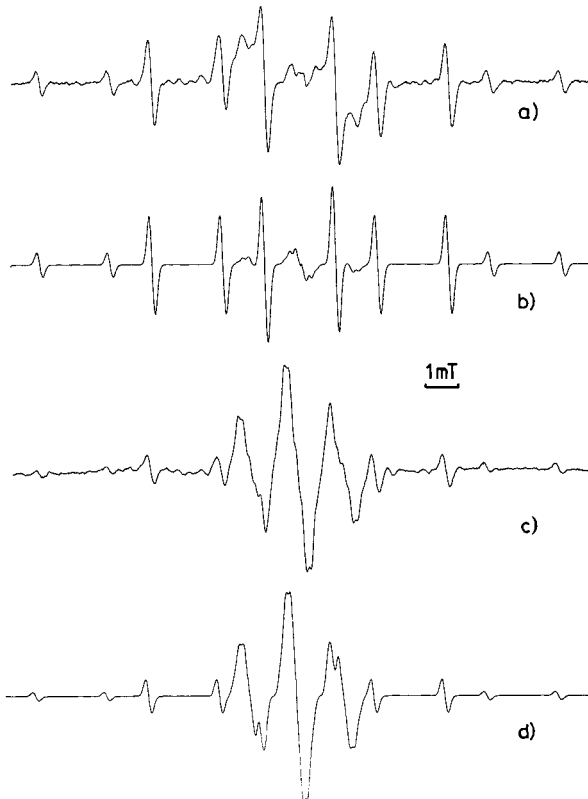
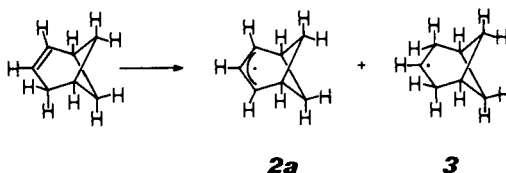


Abb. 2. Durch Röntgenbestrahlung von Bicyclo[3.1.1]hept-2-en in Adamantan erzeugtes ESR-Spektrum bei -85°C (a) und -30°C (c) mit Computersimulationen (b und d)

erweisen sich als Überlagerung der Signale von zwei Radikalen; man findet bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Radikal-Verhältnisse. In Abb. 2 werden Spektren bei -85 und -30°C mit Simulationen verglichen, denen die Kopplungskonstanten der Tab. 1 zu Grunde liegen. Bei -85°C wird zu 80% das Spektrum eines Radikals

erhalten, dessen 10 Linien durch Kopplung des Elektronenspins mit einem einzelnen und mit vier äquivalenten Protonen zustandekommen. Die restlichen 20% stammen von dem Spektrum, das bei -30°C dominiert und das dem Radikal **2a** zugesprochen wird. Die Interpretation des Spektrums der Minderheitskomponente bei -85°C ist unzweideutig hinsichtlich der Triplettaufspaltung von 1.38 mT und der Dublettaufspaltung von 0.25 mT. Dies sind typische Werte für cyclische Allylradikale^{3,6}. Die Linienbreite und angedeutete Feinaufspaltungen legen nahe, daß weitere Protonen koppeln. Die Lage und der Abstand der Schultern weist auf eine Kopplung mit ca. 0.15 mT hin, hervorgerufen von vier äquivalenten oder nahezu äquivalenten Protonen. Dies dürften die Brückenkopfprotonen und je ein Proton der Brücken sein, und zwar von diesen auf Grund von Vergleichswerten⁶ jeweils das dem Allylradikalteil abgewandte Wasserstoffatom.

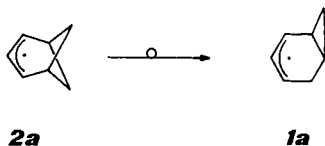
Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß bei der Radikalerzeugung H-Abstraktion und H-Addition miteinander konkurrieren, wobei bei -196°C die Radikale **2a** und **3** im Verhältnis 1:4 gebildet werden. H-Addition ist ein Prozeß, der bei Röntgenbestrahlung der Adamantan-Matrix eines Substrates häufiger beobachtet wird^{7,8}.



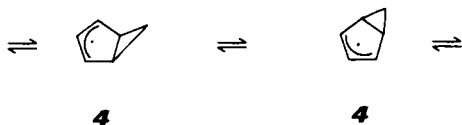
Daß es sich bei **3** um das symmetrische H-Additionsprodukt handelt, zeigt die Quintettstruktur des Signals. Die Absolutwerte der Kopplungskonstanten stimmen fast überein mit denen des Cyclopentenylradikals: $a_{\text{H}} = 2.105$ mT (1 H, d) und $a_{\text{H}} = 3.486$ mT (4 H, quint.)

Wie ist die Abnahme der Intensität der Signale von **3** und der Aufbau des Spektrums von **2a** zu erklären? Bei **3** handelt es sich um ein sekundäres Radikal, das, verglichen mit **2a**, weniger stabil ist. Derartige Radikale sind in der Adamantan-Matrix nur bei tiefer Temperatur beständig. Die Radikale **3** könnten von nicht umgesetztem Bicyclo[3.1.1]hept-2-en ein Wasserstoffatom unter Bildung von **2a** abstrahieren. Es ist davon auszugehen, daß bei der Röntgenbestrahlung nur wenige Prozent des Substrats in Radikale übergeführt werden. Insofern stehen ausreichend Gastmoleküle zur Verfügung. Denkbar ist auch, daß die Bildung von **2a** aus dem Ausgangsmaterial über sekundäre Adamantylradikale, gebildet von **3** durch H-Abstraktion, vermittelt wird.

2a ist in der Adamantan-Matrix bis 0°C thermisch stabil. Dann findet rasche Umlagerung zu **1a** statt. Formal handelt es sich hierbei um eine 1,4-sigmatrope Verschiebung.



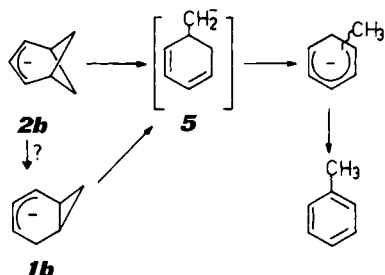
Entartete 1,4-sigmatrope Verschiebungen hatten wir früher für **4** beobachtet⁶⁾.



Im Falle von **1a** findet keine weitere sigmatrope Verschiebung statt, da sowohl **2a** als auch andere mögliche Umlagerungsprodukte, da sie kein Allyl-, sondern sekundäre Radikale wären, weniger stabil als **1a** zu sein scheinen.

Carbanionen

Zur NMR-spektroskopischen Identifizierung des Bicyclo[3.1.1]heptenyl-Anions (**2b**) wurde *Bicyclo[3.1.1]hept-2-en* mit (Trimethylsilyl)methylkalium (TMSK) in THF bei 0°C umgesetzt. Das unmittelbar nach Darstellung aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum (Raumtemp.) zeigte hauptsächlich Ausgangsmaterial. Signale eines cyclischen Allyl-Anions konnten, wie auch in anderen, ähnlich gelagerten Beispielen⁴⁾, nicht beobachtet werden. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser versetzt. Gaschromatographisch fanden sich als leichtflüchtige Komponenten 65% Bicyclo[3.1.1]hept-2-en und 32% Toluol. Bicyclo[4.1.0]hept-2-en als Folgeprodukt einer 1,4-sigmatropen Wanderung im Anion **2b** konnte auch nicht in Spuren gefunden werden. Die Bildung des Toluols muß Folge des Bruches einer CC-Bindung in einer der Brücken zum Cyclohexadienylmethyl-Anion (**5**) sein.



Tautomerisierung führt zu einem Methylcyclohexadienyl-Anion, welches bei Raumtemperatur unter Abgabe eines Hydrid-Ions in Toluol übergeht.

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en wurde ebenfalls mit TMSK in [D₈]THF zur Reaktion gebracht. Die erhaltene dunkelrote Lösung wurde NMR-spektroskopisch analysiert. Die Linien des ¹³C-NMR-Spektrums (Abb. 3 a) konnten weder einem Allyl-Anion noch einem Pentadienyl-Anion zugeordnet werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt deutlich Signale aromatischer Protonen, die auf Toluol schließen lassen. Die entsprechenden Linien lassen sich auch im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 3 a) zuordnen.

Nach Zusatz von Wasser wurden die Linien des Toluols intensiver (Abb. 3 b), während die restlichen Linien verschwanden. Dies ließ vermuten, daß sie dem Benzyl-Anion zuzuschreiben waren. Unabhängige Darstellung (Abb. 3 c) bestätigte dies.

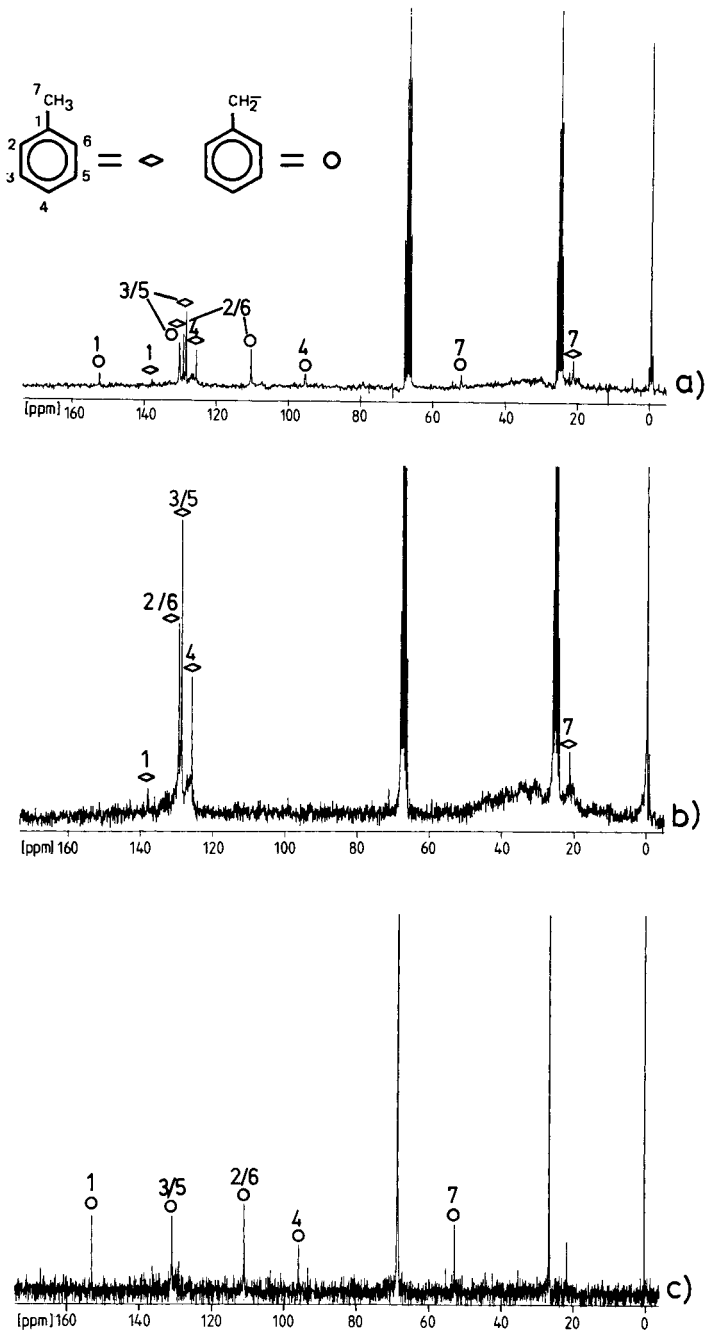


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektren von a) Bicyclo[4.1.0]hept-3-en und TMSK in $[\text{D}_8]\text{THF}$, b) der gleichen Probe nach Zugabe von Wasser und c) des Benzyl-Anions in THF

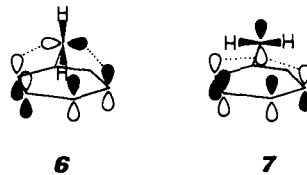
Die gaschromatographische Analyse der mit Wasser versetzten Probe ergab in Flächenprozent 59% Toluol, 3.9% Ausgangsverbindung und 29% Verbindungen höherer Molmasse (MS-GC-Kopplung), wobei keines mehr als 2–3% ausmachte.

Die Bildung des Toluols läßt sich mit der Spaltung einer exocyclischen Cyclopropanbindung in **1b** zu **5** erklären. Das Benzyl-Anion dürfte durch Deprotonierung von Toluol gebildet werden. Ein Ringwanderungsprodukt oder Cycloheptadien als Folgeprodukt der Spaltung der endocyclischen Cyclopropanbindung traten nicht auf.

Diskussion der Ergebnisse

Im Bereich der matrixisolierten Radikale wird eine 1,4-sigmatrope Umlagerung des Bicyclo[3.1.1]heptenyl-Radikals (**2a**) in das Bicyclo[4.1.0]heptenyl-Radikal (**1a**) beobachtet. Eine gleichartige Isomerisierung tritt für das Anion **2b** nicht auf. Sowohl **1b** als auch **2b** sind bei Raumtemperatur in THF nicht stabil, sondern lagern sich, vermutlich über das Cyclohexadienylmethyl-Anion, in Toluol um. Die Fragmentierung zu einem primären Anion wird bevorzugt gegenüber einer sigmatropen Verschiebung. Ob die Isomerisierung von **2b** zum Cyclohexadienylmethyl-Anion über **1b** als Zwischenstufe verläuft, kann nicht sichergestellt werden. Einmal lassen sich die cyclischen Allyl-Anionen nicht direkt beobachten und zum anderen wird bei der Hydrolyse der Anionenlösung auch nicht in Spuren Bicyclo[4.1.0]hept-2-en gefunden. Sollte **1b** Zwischenstufe sein, muß es praktisch genauso rasch weiterreagieren wie es gebildet wurde. Plausibler ist jedoch, wie unten gezeigt wird, daß die Fragmentierung direkt von **1b** bzw. **2b** ausgeht.

Als Übergangszustand der sigmatropen Umlagerung kommen die Strukturen **6** und **7** in Frage.



In **6** verläuft die Isomerisierung unter Inversion am wandernden C-Atom, in **7** dagegen unter Retention. Beide Übergangszustände haben bezüglich des zu betrachtenden Butadienfragments und des wandernden Kohlenstoffatoms eine Symmetrieebene, zu der sich die Übergangszustände **6** antisymmetrisch bzw. **7** symmetrisch verhalten. In Abb. 4 sind die Korrelationsdiagramme der Wechselwirkung des Dienteils mit dem p-Orbital der wandernden Gruppe für **6** und **7** wiedergegeben.

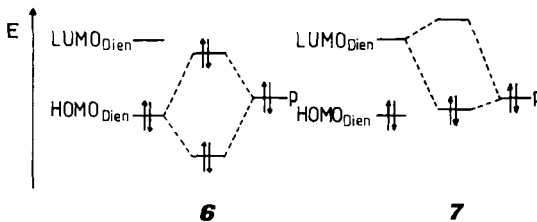


Abb. 4. HOMO-LUMO-Wechselwirkungsdiagramm für die Übergangszustände **6** und **7**

Aus Symmetriegründen besteht in **6** nur die Möglichkeit der Wechselwirkung HOMO-Dien mit dem p-Orbital, wie es auch im Formelbild angegeben ist. Das in **7** gezeigte Dien-MO entspricht dem LUMO, das in der gezeigten Anordnung des p-Orbitals allein für die Wechselwirkung in Frage kommt. So findet es sich auch in Abb. 4. Im Anion ist davon auszugehen, daß das p-Orbital doppelt besetzt ist. Somit führt nur **7** zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes. Allerdings sollte man bedenken, daß die Wechselwirkung zwar möglich ist, auf Grund des Abstandes der Dien-Enden vom p-Orbital und daraus resultierender geringer Überlappung nur sehr schwach sein sollte. Die Anordnung **6** ist aus Überlappungsgründen günstiger, bringt aber nur für das Radikal und natürlich das Kation einen Energiegewinn. Nicht nur aus Überlappungsgründen ist **6** günstiger, sondern auch wegen des geringen HOMO-SOMO-Abstandes verglichen mit dem LUMO-SOMO-Abstand in **7**. Je geringer die energetische Trennung der wechselwirkenden Orbitale, um so stärker ist die Stabilisierung.

Man könnte aus dieser Überlegung ableiten, daß im Anion die Fragmentierung, im Radikal dagegen die sigmatrope Verschiebung eintritt. Ein weiteres Argument stützt diese Hypothese, die relative Stabilität von Radikal und Anion in den bicyclischen Formen **1** und **2**, und im Fragmentierungsprodukt. Im Fragmentierungsprodukt hat man entweder ein primäres Radikal oder ein derartiges Anion vorliegen, während es ansonsten Allylsysteme sind. Im Falle des Radikals fällt die Entscheidung auf Grund der Stabilität mit Sicherheit zugunsten des bicyclischen Allylradikals aus, beim Anion könnte es umgekehrt sein. Hier sind zumindest primäre Anionen stabiler als tertiäre. Die Instabilität cyclischer Allylanionen war ja früher bereits aufgefallen⁴⁾.

Frühere Ergebnisse der *endo/exo*-Isomerisierung von 6-substituierten Bicyclo[3.1.0]-hexenyl-Radikalen, bei der ein Zustand **7** durchlaufen werden muß, relativieren die Diskussionsergebnisse etwas. **6** und **7** scheinen für das Radikal eher Zwischenstufe zu sein⁶⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer XL 200 der Fa. Varian. – Massenspektren: Gerät MAT 312/188 mit GC-Kopplung. – Gaschromatographische Analysen: Modell 3700 der Fa. Varian mit Datensystem CDS 111. – ESR-Spektren: Spektrometer der Fa. Bruker ER-420.

Die Darstellung von *Bicyclo[4.1.0]hept-3-en* erfolgte durch Simmons-Smith Reaktion von 1,4-Cyclohexadien mit Diiodmethan und einem Zn/Cu-Paar⁹⁾. Die Proben wurden vor Umsetzung zum Radikal oder Anion über die Säule eines umgebauten Aerographen 930 der Fa. Varian (2-m-Glassäule, 10% SE 30 auf Chromosorb 80–100 mesh, 50°C) gereinigt. *Bicyclo[3.1.1]hept-2-en* wurde nach Lit.^{10,11)} dargestellt.

Probenbereitung für die ESR-Spektroskopie: Die Untersuchung von Radikalen in der Adamantanmatrix wurde nach einem von *Yim* und *Wood*¹²⁾ entwickelten Verfahren durchgeführt. 700 mg Adamantan (Gold Label, Fa. Aldrich), die durch Sublimation bei 100–120°C im Wasserstrahlvakuum gereinigt worden waren, und 15–30 mg der jeweiligen Substanz wurden in 15 ml *n*-Pentan (Uvasol, Fa. Merck) gelöst. Das Lösungsmittel ließ man bei Raumtemp. verdunsten, und

das dotierte Adamantan wurde zu einer ca. 2 mm dicken Tablette (Preßwerkzeug der Fa. Perkin Elmer für IR-Zwecke, \varnothing 13 mm, Druck 18.6 MPa) oder zu einem ca. 10 mm langen Zylinder (Preßwerkzeug \varnothing 5 mm, Druck 2.45 MPa) gepreßt.

Die Röntgenbestrahlung wurde mit einem Röntgengerät Stabilipan der Fa. Siemens durchgeführt [Röhrenleistung 3600 W (240 kV bei 15 mA), Dosisleistung 240 R/min, Abstand der Probe 3 cm, Cu-Filter-Durchmesser 0.5 mm]. Die Temperierung bei Bestrahlung erfolgte mittels flüssigem Stickstoff. Vor Vermessung im ESR-Spektrometer wurden die Proben in einen verschleißbaren Teflonzylinder gebracht und dann in die temperierbare Meßzelle eingeführt.

Umsetzung von Bicyclo[4.1.0]hept-3-en mit (Trimethylsilyl)methylkalium (TMSK): 0.1 g (ca. 1 mmol) Bicyclo[4.1.0]hept-3-en wurden nach Methode A⁴⁾ mit 1.6 mmol TMSK aus 0.11 ml Bis(trimethylsilylmethyl)quecksilber (BTSQ) bei 0°C in [D₈]THF 1.5 h umgesetzt und dann ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch bei Raumtemp. untersucht (s. allg. Teil). Nach 24 h wurde die Probe mit 0.05 ml Wasser umgesetzt, und die Produkte wurden gaschromatographisch bestimmt (70-m-Glaskapillarsäule, SE 30, 60°C für 10 min, Aufheizrate 15°C/min bis auf 250°C).

Umsetzung von Bicyclo[3.1.1]hept-2-en mit TMSK: 0.1 ml (ca. 1 mmol) Bicyclo[3.1.1]hept-2-en wurden bei 0°C 1.5 h mit 1.6 mmol TMSK in [D₈]THF nach Methode A⁴⁾ umgesetzt und dann ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 24 h wurde mit Wasser versetzt. Gaschromatographisch wurden (Flächenprozent) 65% Bicyclo[3.1.1]hept-2-en, 32% Toluol und 3% nicht identifizierte Produkte nachgewiesen (2-m-Stahlsäule, Squalan 15% auf Chromosorb PAW 80 – 100 mesh, 35°C).

-
- ¹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
 - ²⁾ Zusammenfassungen in: *Pericyclic Reactions*, Bd. I und II, Hrsg. A. P. Marchand und R. E. Lehr, Academic Press 1977; *Rearrangements in Ground and Excited States*, Bd. I und II, Hrsg. P. de Mayo, Academic Press 1980.
 - ³⁾ D. Brandes, F. Lange und R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **21**, 265 (1980); dort auch frühere Literatur.
 - ⁴⁾ R. Sustmann und H.-J. Dern, *Chem. Ber.* **116**, 2958 (1983).
 - ⁵⁾ A. Berndt, H. Fischer und H. Paul, *Landolt-Börnstein*, Bd. 9, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977.
 - ⁶⁾ R. Sustmann und F. Lübke, *Chem. Ber.* **112**, 57 (1979).
 - ⁷⁾ D. L. Winters und A. C. Ling, *Can. J. Chem.* **54**, 1971 (1976).
 - ⁸⁾ M. B. Yim und D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1004 (1975).
 - ⁹⁾ R. Shank und H. Shechter, *J. Org. Chem.* **24**, 1825 (1959).
 - ¹⁰⁾ K. Grychtol, H. Musso und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **105**, 1798 (1972).
 - ¹¹⁾ H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, *Chem. Ber.* **100**, 3614 (1967).
 - ¹²⁾ M. B. Yim und D. E. Wood, *J. Am. Chem.* **98**, 2053 (1976).

[29/83]