

Notizen

Carben-Reaktionen, XIX¹⁾

Zum thermischen Verhalten von Quadricyclanon-Iminen

Achim Riemann und Reinhard W. Hoffmann*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 10. April 1984

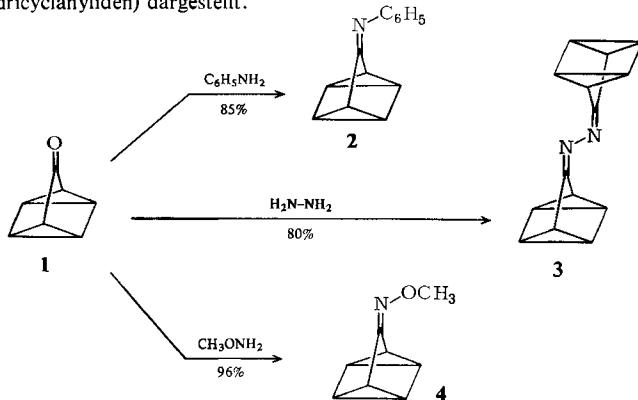
Carbene Reactions, XIX¹⁾

On the Thermolytic Behaviour of Quadricyclanone Imines

The quadricyclanone imines **2–4** yield on vapor phase thermolysis benzene and nitriles, which are considered to be stabilisation products of the isonitriles formed initially.

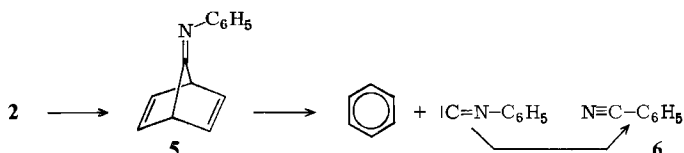
In der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ wurde das thermische Verhalten von 7-Alkyldennorbornadienen untersucht, das nur dann dem des Norbornadienons²⁾ – Zerfall in Benzol und Kohlenmonoxid – entspricht, wenn die Substituenten an C-8 bestimmte Donoreigenschaften aufweisen. Eine Zwischenstellung sollten die Norbornadienon-imine einnehmen, weswegen wir deren thermisches Verhalten anhand einiger Derivate orientierend untersuchten.

Ausgehend von Quadricyclanon³⁾ konnten wir die Verbindungen **2** bis **4** ohne Schwierigkeiten erhalten. Von diesen Verbindungen wurde **3** bereits von *Prinzbach*⁴⁾ im Zuge der Gewinnung von 3,3-Bis(quadricyclanyliden) dargestellt.



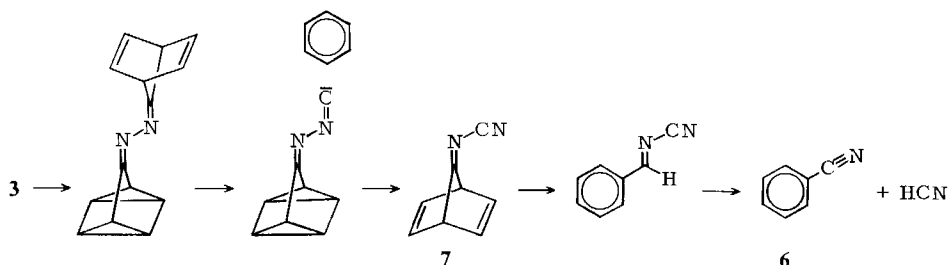
Beim Versuch, **2** durch Einwirkung von (Norbornadien-RhCl)₂⁵⁾ zu isomerisieren, konnte das Norbornadienon-imin **5** nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich zerfällt es sofort weiter, da in der resultierenden Lösung Benzol entstanden war. Aus diesem Grund haben wir wie bei den vorausgehenden Untersuchungen¹⁾ unmittelbar die quadricyclischen Derivate einer Gasphasen-

thermolyse unterworfen, in der Annahme, daß diese dabei primär zu den Norbornadienon-iminen isomerisieren⁶⁾.

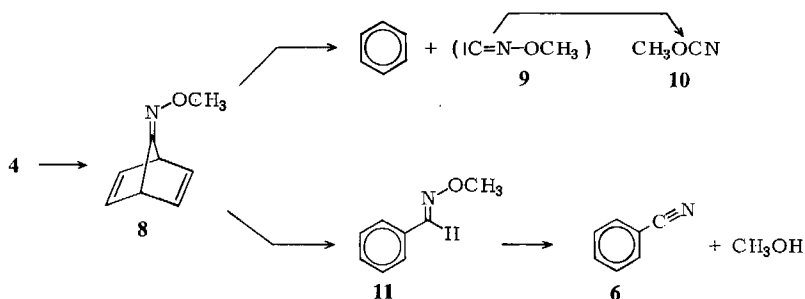


Bei der Gasphasethermolyse (250 °C) von **2** resultierten nahezu quantitativ Benzol und Benzonitril. Letzteres dürfte durch Umlagerung aus dem primär zu erwartenden Phenylisocyanid entstanden sein⁷⁾. Bei diesem einfachen Norbornadienon-imin dominiert also die „Carbenabspaltung“ über einen denkbaren Retro-Diels-Alder-Zerfall¹⁾.

Bei der Gasphasethermolyse des Azins **3** bei 500 °C erhielten wir je 92% an Benzol und Benzonitril. Deren Bildung läßt einen Reaktionsablauf nach folgendem Schema vermuten⁸⁾:



Leider gelang es uns nicht, die vermutete Zwischenstufe **7** oder deren quadricyclisches Analogon auf anderem Wege herzustellen⁹⁾, um deren thermolytische Umwandlung in **6** zu belegen. Eine entsprechende Norbornadienyl-Benzyl-Umlagerung wurde jedoch bei der Gasphasethermolyse (450 °C) des Oxim-Derivats **4** beobachtet: Die Produkte, 66% **6**, 59% Methanol und 26% Benzol, weisen auf zwei konkurrierende Spaltprozesse hin:



Im Thermolysat von **4** zeigte sich eine IR-Absorption bei 2245 cm^{-1} , was mit den Angaben für **10** übereinstimmt¹⁰⁾. Möglicherweise rührt auch das Singulett bei $\delta = 4.57$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** her. Hinweise auf die Bildung eines Fulminats **9**¹¹⁾ ergaben sich nicht. Die Reaktionsfolge sollte wieder mit einer Isomerisierung von **4** zu **8** begonnen haben. Dieses spaltet aber nur noch in untergeordnetem Maße in Benzol und **10**; dominierende Reaktion dürfte eine Isomerisierung zum Oximether **11** sein, aus dessen Thermolyse unter Abspaltung von Methanol das Nitril

6 resultieren sollte. Die Thermolyse von unabhängig hergestelltem **11** ergab in der Tat 92% Benzonnitril, aber auch in Spuren Benzol und **10** (?). Das Fazit dieser orientierenden Untersuchung ist, daß bei der Thermolyse der 7-Iminonorbornadiene lediglich ein Bindungsbruch im Bindungssystem **A**¹⁾ eintritt. Ein Retro-Diels-Alder-Zerfall wurde in keinem Falle beobachtet, was mit den Überlegungen der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ übereinstimmt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt ebenso der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Hinweise zur Durchführung der Thermolysen siehe Lit.¹⁾

1. *3-(Phenylimino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan* (**2**): 3.18 g (30 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on und 3.35 g (36 mmol) Anilin wurden in 20 ml Benzol mit 15 g Molekularsieb A 5 für 12 h geschüttelt. Das Molekularsieb wurde abfiltriert und dreimal mit je 10 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeeengt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 4.65 g (85%) **2** vom Sdp. 85°C/10⁻⁴ Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.36–1.77 (m, 2H), 1.97–2.27 (m, 4H), 6.80–7.50 (m, 5H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.3, 18.4, 19.8, 23.9, 121.1, 123.4, 128.6, 152.4, 184.4.

C₁₃H₁₁N (181.3) Ber. C 86.15 H 6.12 N 7.73 Gef. C 86.60 H 6.20 N 7.56

260 mg **2** wurden innerhalb von 10 h bei 10⁻⁴ Torr durch die auf 250°C geheizte Apparatur I (a) destilliert. Das Thermolysat wurde mit wenig CCl₄ aufgenommen und die Ausbeuten an Benzol und Benzonnitril mit Hilfe eines inneren Standards NMR-spektroskopisch bestimmt. Benzonnitril wurde noch gaschromatographisch abgetrennt und anhand seines IR-Spektrums identifiziert.

2. *Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on-azin* (**3**): Zu 3.18 g (30 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on in 50 ml siedendem *tert*-Butylalkohol tropfte man innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.1 g (22 mmol) 98proz. Hydrazinhydrat in 15 ml *tert*-Butylalkohol. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der kristalline Rückstand mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Methanol 2.5 g (80%) **3** vom Zers.-P. 190–200°C. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.59 (m, 1H), 2.06 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.27 (m, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.7, 18.5, 20.3, 22.5, 181.5.

C₁₄H₁₂N₂ (208.2) Ber. C 80.74 H 5.80 N 13.45 Gef. C 80.69 H 5.73 N 13.54

56 mg **3** wurden bei 100°C und 10⁻⁴ Torr über 7 h durch das auf 500°C geheizte Rohr der Apparatur II (a) sublimiert. Beim Öffnen der Kühlfälle zeigte sich ein intensiver Blausäuregeruch. Im Kondensat ließen sich ¹H-NMR-spektroskopisch die Bildung von 92% Benzol und 92% Benzonnitril nachweisen. Diese Produkte wurden durch GC-MS identifiziert.

3. *O-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on-oxim* (**4**): Zu einer kräftig gerührten Lösung von 2.0 g (24 mmol) *O*-Methylhydroxylammoniumchlorid in 10 ml Wasser tropfte man zunächst eine Lösung von 2.12 g (20 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on in 5 ml Ethanol und dann 8 ml 10proz. wäßrige Natronlauge. Das ausgefallene **4** wurde nach 30 min abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: 2.6 g (96%) **4** vom Schmp. 94°C. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (t, 1H), 2.04–2.06 (m, 2H), 2.07–2.11 (m, 3H), 3.94 (s, 3H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.8, 18.2, 20.0, 22.1, 61.5, 169.8.

C₈H₉NO (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.37 Gef. C 71.24 H 6.62 N 10.44

352 mg **4** wurden wie oben während 8 h in der auf 450°C geheizten Apparatur II (a) thermolytisch. Der Kühlfalleninhalt wurde in CCl₄ aufgenommen. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum erkannte

man die Anwesenheit von 66% Benzonitril, 26% Benzol und 59% Methanol, sowie ein Singulett bei 4.57 ppm, das 14% Methylcyanat entsprechen könnte. Im IR-Spektrum zeigte sich neben den Maxima von Benzonitril, Benzol und Methanol eine Absorption bei 2245 cm^{-1} .

4. *Thermolyse von O-Methylbenzaloxim (11)*: 208 mg **11**¹²⁾ wurden bei 1 Torr während 3 h durch die auf 450°C geheizte Apparatur II (a) destilliert. Wie unter 3. wurde die Anwesenheit von 92% Benzonitril, 8% Benzol und 25% Methanol nachgewiesen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte sich schwach ein Singulett bei 4.57 ppm.

-
- 1) XVIII. Mittel.: R. W. Hoffmann, A. Riemann und B. Mayer, Chem. Ber. **118**, 2493 (1985).
 - 2) Siehe z. B.: J. M. Landesberg und J. Sieczkowski, J. Am. Chem. Soc. **93**, 972 (1971).
 - 3) R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969).
 - 4) H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1106 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 991 (1973).
 - 5) H. Hogeveen und H. C. Volger, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2486 (1967).
 - 6) R. W. Hoffmann, R. Schüttler und I. H. Loof, Chem. Ber. **110**, 3410 (1977); H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. **106**, 3824 (1973); und zwar S. 3838.
 - 7) J. Casanova jr., N. D. Werner und R. E. Schuster, J. Org. Chem. **31**, 3473 (1966); vgl. auch C. Wentrup, U. Stutz und H.-J. Wollweber, Angew. Chem. **90**, 731 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 688 (1978); I. Ugi, Isonitrile Chemistry, Kap. 3, Academic Press, New York 1971.
 - 8) Die Reaktionsfolge könnte auch damit beginnen, daß eine Norbornadieneinheit zuerst zu einer Benzyl-Gruppe isomerisiert wird, vgl. die Umwandlung **8** \rightarrow **11**.
 - 9) A. Riemann, Dissertation, Univ. Marburg 1982.
 - 10) P. Reich und D. Martin, Chem. Ber. **98**, 2063 (1965).
 - 11) C. Wentrup, B. Gerecht, D. Laqua, H. Briel, H.-W. Winter, H. P. Reisenauer und M. Winnewisser, J. Org. Chem. **46**, 1046 (1981).
 - 12) W. Traube, H. Ohlendorf und H. Zander, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1477 (1920).

[126/84]