

von Hydroxyamiden führen, was die Folge einer solvolytischen Spaltung der allylischen (C–O)-Bindung im N-protonierten Iminium-Lacton sein dürfte.

Eine sorgfältige gas-chromatographische Analyse des ausgehend von Cyclopentadien erhaltenen Lactons zeigte, dass in ihm nebst der Hauptkomponente IX [6] zu ca. 5% ein isomeres γ -Lacton enthalten ist. Gas-chromatographische Trennung der beiden Isomeren und katalytische Hydrierung (5-proz. Pd/C) lieferte in beiden Fällen das gleiche gesättigte Lacton XI. Die NMR.- und IR.-spektroskopischen Daten des Nebenproduktes stimmen mit jenen des *cis*-Lactons X [7]¹⁸ überein, womit zugleich Konstitution und Konfiguration der Reaktionsprodukte VIII, IX und XI gestützt sind. Das Mengenverhältnis 20:1, in welchen die beiden Lactone IX und X gefunden werden, illustriert das Ausmass der Konkurrenz zwischen den zwei konstitutionsisomeren Reaktionswegen bei der Cycloaddition von N-Alkyl-N-vinyl-nitrosonium-Ionen an Doppelbindungen konjugierter Diene. Das Beispiel lässt erwarten, dass konjugierte Diene generell als Olefine cycloaddieren und dass dabei der dem *Markownikoff*'schen Orientierungstyp entsprechende Reaktionsweg bevorzugt sein wird.

Wir danken der CIBA-GEIGY AG, Basel, sowie der Firmenich & Cie, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Der eine von uns (U.M.K.) dankt für ein Givaudan-Stipendium.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. M. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gygax, Dorothee Felix & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 2187 (1972).
- [2] J. B. Bush & H. Finkbeiner, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5903 (1968); E. I. Heiba, R. M. Dessau & W. J. Koehl, *ibid.* 90, 5905 (1968).
- [3] W. Herz & L. A. Glick, *J. org. Chemistry* 28, 2970 (1963); *ibid.* 29, 613 (1964).
- [4] Vgl. z.B. D. W. Mathieson, *J. chem. Soc.* 1951, 177; E. K. Raumio & H. A. Schroeder, *J. org. Chemistry* 22, 570 (1957).
- [5] T. M. Patrick Jr. & F. B. Erickson, *Org. Synthesis* 34, 51 (1954).
- [6] Vgl. z.B. J. Meinwald, M. C. Seidel & B. C. Cadoff, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6303 (1958).
- [7] E. J. Corey, Z. Arnold & J. Hutton, *Tetrahedron Letters* 1970, 307.

215. α -Chlor-nitron III: Ein Weg zur indirekten «carboxolytischen» Spaltung von Olefin-Doppelbindungen

Über synthetische Methoden, 7. (vorläufige) Mitteilung¹⁾

von P. Gygax, T. K. Das Gupta und A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eid. Technischen Hochschule, Zürich

(26. VI. 72)

Summary. The enaminoïd derivatives formed by deprotonation of the olefin- α -chloro-nitron cycloadducts (see preceding communications) undergo a beautifully clean cycloreversion at ambient or slightly elevated temperatures. The sequence (2+4)-cycloaddition \rightarrow deprotonation \rightarrow (2'+4')-cycloreversion constitutes a potentially useful method for the oxidative cleavage of

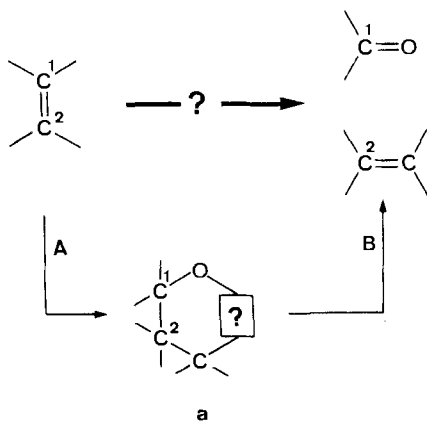
¹⁾ 6. Mitteilung: s. [1].

olefinic double bonds with concomitant extension of the carbon chain at one of the double bond termini (indirect «carboxolytic» cleavage of double bonds; see schemes 1 and 3).

Die in der ersten Mitteilung dieser Reihe [2] aufgeworfene Frage nach sogenannten indirekten «carboxolytischen» Spaltungen von Olefindoppelbindungen im Sinne des Schemas 1 führt unmittelbar zu zwei Teilproblemen. Erstens, Cycloadditionen sind zu finden, die mit beliebigen isolierten Olefindoppelbindungen ablaufen und zudem an einem Doppelbindungsende eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung und am andern eine Kohlenstoff-Sauerstoff Bindung knüpfen (vgl. A in Schema 1). Zweitens, die Konstitution der Cycloaddukte soll die Voraussetzungen für eine anschließende Fragmentierung in sich tragen, welche die Spaltung der ursprünglich olefinischen (C,C)-Bindung herbeizuführen vermag (vgl. B in Schema 1). Kriterien, die zur Auf- findung von Lösungen des ersten Teilproblems nützlich sein können, haben wir einleitend in der ersten Mitteilung über α -Chlor-nitrone [2] kurz behandelt. Die Auf- stockung dieser Problematik durch die strukturellen Erfordernisse einer anzuschlies- sende Fragmentierung verleiht Versuchen, Lösungsmöglichkeiten zu entwerfen, eine pikante Note.

Es wäre wohl verfehlt zu glauben, mögliche Lösungen des Fragmentierungs- problems B könnten *a priori* in die Reaktionsschemata einiger weniger Grund- prozesse eingeordnet werden. Dennoch erscheint es nützlich, solche Lösungen vor allem in folgenden drei Richtungen zu erwarten (vgl. Schema 2)²⁾: Bindungsisomere (2+4)-Cycloreversion (vgl. **b**), bindungsisomere (2+3)-Cycloreversion (**c**) und hetero- lytische Fragmentierung (**d**). Entscheidende Voraussetzung in den zwei ersten Fällen

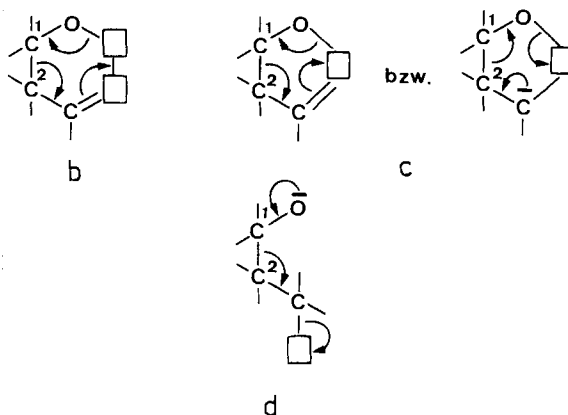
Schema 1



ist die Umwandelbarkeit der primären Olefin-Cycloaddukte **a** in bindungsisomere Formal-Cycloaddukte des Typs **b** und **c**; diese sollen zudem der Bedingung genügen, dass sie gegenüber den entsprechenden Cycloreversionsprodukten thermodynamisch

²⁾ Auf die nur in Spezialfällen präparativ zugängliche Möglichkeit einer direkten «carboxolytischen» Olefinspaltung durch photochemisch induzierte Olefin-Carbonyl-(2+2)-Cycloaddition, gefolgt von bindungsisomerer (2'+2')-Cycloreversion, ist bereits in [2] (vgl. dort Anmerkung 3) hingewiesen worden.

Schema 2



instabil sind. Der Weg *via* heterolytische Fragmentierung setzt im wesentlichen die Verfügbarkeit einer genügend reaktiven elektrophilen Abgangsgruppe im Sinne des Formelbildes **d** voraus; strukturell kann dieser Weg den Cycloreversionen insofern eng verwandt sein, als er eine über Stufen laufende Variante der letzteren darstellen kann.

Die thermische Reversibilität der (2+4)- und (2+3)-Cycloadditionen ist wohl bekannt [3], und insbesondere haben (2+4)-Cycloreversionen schon längst ihren festen Platz in der präparativen Methodik. Dem jüngeren Alter unserer Kenntnisse über (2+3)-Cycloadditionen gemäss sind entsprechende Reversionen [4] bisher präparativ weniger zum Zuge gekommen; dies dürfte sich allerdings in naher Zukunft ändern³⁾. In diesem Zusammenhang ist auch an die (2+3)-Cycloaddition \rightarrow (2+3)-Cycloreversions-Hypothese [6] der Doppelbindungsosonolyse zu erinnern⁴⁾.

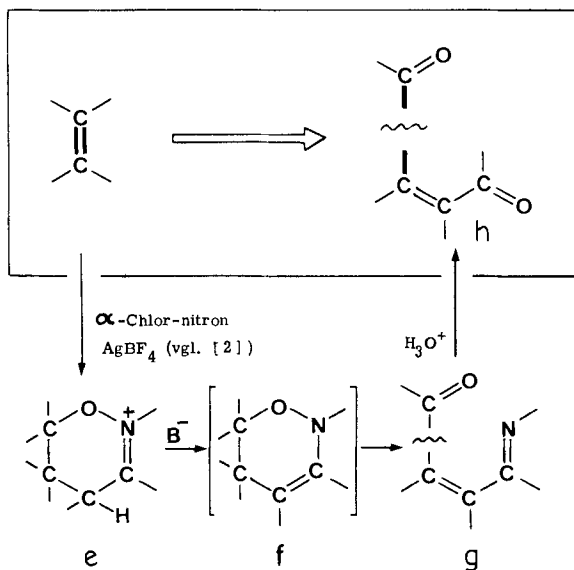
Die oben angedeutete Forderung nach thermodynamischer Instabilität der Reversionsedukte **b** und **c** gegenüber ihren Reversionsprodukten tönt glücklicherweise anspruchsvoller als sie tatsächlich ist. Die den Formal-Cycloaddukten **b** und **c** entsprechenden Cycloreversionsprodukte enthalten eine Carbonyldoppelbindung als formale Dienophil- bzw. Dipolarophil-Komponente. Die mittlere Bindungsenergie von Carbonylbindungen liegt über 20 kcal/Mol höher als jene von Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen, während die entsprechenden mittleren Einfachbindungsenergien praktisch gleich sind. Grundsätzlich müssen demnach Cycloadditions-Cycloreversions-Gleichgewichte in Richtung auf die Reversion tendieren, wenn man es mit einer Carbonylbindung statt einer olefinischen Doppelbindung als Dienophil bzw. 1,3-Dipolarophil zu tun hat.

Die aus der Ag⁺-induzierten Umsetzung von α -Chlor-aldonitronen und Olefinen zugänglichen Cycloaddukte erfüllen in hervorragender Weise die strukturellen Voraussetzungen für einen Fragmentierungsprozess, der die Spaltung der ursprünglichen olefinischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung herbeiführt. Schema 3 resumiert die Strukturänderung, die *via* solche Cycloaddukte erreicht werden kann; es ist dies eine

³⁾ Vgl. einige neuere, präparativ interessante Fälle in [5].

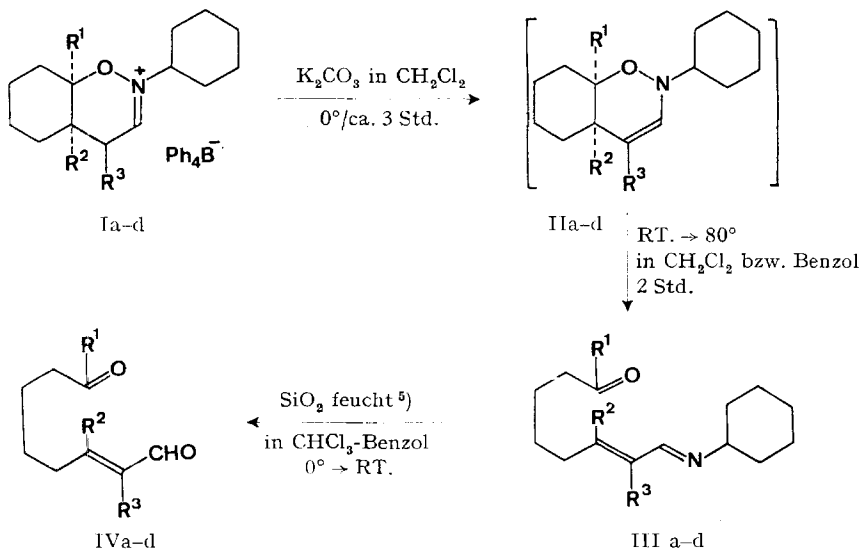
⁴⁾ Vgl. die Bemerkungen in Anmerkung 5 von [2].

Schema 3



oxydative Spaltung der Olefindoppelbindung unter Einführung eines Carbonylsauerstoffatoms an einem und eines β -Formylalkyliden-Restes am andern sp^2 -Kohlenstoffatom der Doppelbindung (vgl. Strukturtyp **h**). Durch Deprotonierung der cyclischen Iminium-Ionen **e** mit Basen entstehen vorerst die labilen cyclischen

Schema 4



⁵⁾ Durchfluss durch Silicagelsäure (ca. 100-fache Menge SiO_2 , Merck, 0,05–0,2 mm, vorgängig während 2 Std. mit 10–15% Wasser geschüttelt) inert ca. 20 Min. für 1 mMol Aldimin.

Tabelle 1. Ergebnisse der Umsetzung der Iminium-tetraphenylborate I zu den Aldiminen III und α,β -ungesättigten Aldehyden IV

	R ¹	R ²	R ³	Ausbeuten (%) ⁶⁾	
				I → III	III → IV
a	CH ₃	H	H	78	81
b	H	H	CH ₃	92–97	78
c	CH ₃	CH ₃	H	91 ⁷⁾	78 ⁸⁾
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	95 ⁷⁾	94 ⁹⁾

Enaminderivate **f**. Diese zerfallen in der Regel bereits bei Raumtemperatur in einer bezüglich der ursprünglichen (2+4)-Cycloaddition *bindungsisomeren* (2'+4')-Cycloreversion zu α,β -ungesättigten Aldiminen des Typs **g**, welche anschliessend durch milde säurekatalysierte Hydrolyse die Endprodukte **h** ergeben. Die Reaktionsfolge Deprotonierung \rightarrow (2'+4')-Cycloreversion verläuft in mehreren der geprüften Beispiele praktisch quantitativ. Schema 4 und Tab. 1 orientieren über die bisher beigebrachten experimentellen Befunde.

Für die bisherigen Fragmentierungsversuche sind die in der ersten Mitteilung dieser Reihe [2] beschriebenen, kristallisierten Iminium-tetraphenylborate Ia–d eingesetzt worden¹⁰⁾. Ihre Deprotonierung zu IIa–d erfolgt am saubersten in heterogener Phase mit festem Kaliumcarbonat und Lösungsmitteln wie Methylenchlorid bei 0° unter Stickstoff. Nach Abtrennung der Base bei 0°¹¹⁾ lässt sich vollständige (2'+4')-Cycloreversion durch ca. 2-stündiges Erwärmen der Enaminlösungen auf ca. 40° erreichen. Eine Reindarstellung der Enaminderivate IIa, b wurde nicht versucht, da die Fragmentierung in diesen Derivaten bereits unterhalb Raumtemperatur (RT.) einsetzt. Hingegen konnten die Enaminderivate IIc und IId spektroskopisch ohne weiteres charakterisiert werden, da deren Stabilität – offenbar als Folge der beiden angulären Methylgruppen (vgl. Diskussion weiter unten) – etwas höher ist; ihre Fragmentierung erfolgt jedoch glatt, z.B. innert zwei Std. in siedendem Benzol.

Die Hydrolyse der Aldimine zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyden IVa–d ist – offenbar als Folge ihrer Bifunktionalität – eine präparativ heikle Operation. Am erfolgreichsten erwies sich die «hydrolysierende Chromatographie» an einer mit wasserhaltigem Silicagel beschickten Säule⁵⁾. Tab. 2 enthält die spektroskopischen Daten, die für die Konstitutionszuordnung der dargestellten Verbindungen relevant sind.

Das in rohem Zustand charakterisierte Trimethyl-enamin-Derivat IId erwies sich NMR.-spektroskopisch als stereoisomerenfrei; dies zeigt, dass die entsprechende Cycloaddition an das 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen bezüglich der Ringverknüpfung

⁶⁾ Ausbeuten an analysenreinem Material.

⁷⁾ *cis-trans* Diastereomerenmisch.

⁸⁾ *cis-trans* Diastereomerenmisch, Verhältnis ca. 1:1 (NMR.) [7c].

⁹⁾ *cis-trans*-Verhältnis ca. 2:1 (NMR.) [7c].

¹⁰⁾ Diese kristallinen Salze wurden via Decyanidierung der entsprechenden Cyanaddukte bereitet [2]. Die direkte Isolierung dieser Salze aus der Ag⁺-induzierten α -Chlornitron-Olefin Umsetzung muss erst noch experimentell optimiert werden.

¹¹⁾ Die möglichst vollständige Abtrennung der Base vor Einsetzen der Fragmentierung ist wichtig, da die ungesättigten 8-Oxo-aldimin-Derivate III gegenüber Basen labil sind.

sterisch einheitlich verläuft (vgl. [2]). Sterisch einheitlich sind auch die als destillierbare Flüssigkeiten isolierten Aldimine IIIa und IIIb sowie die entsprechenden Aldehyde IVa und IVb; nach den NMR.-Daten der beiden Aldehyde besitzen die Substituenten an der Doppelbindung *trans*-Konfiguration¹³). Hingegen isoliert man als Produkte der Fragmentierung der (sterisch einheitlichen¹⁴) Enaminderivate IIa und IIb die Gemische der beiden möglichen Diastereomeren. Dies ist auf Grund der im Schema 5 illustrierten Argumente verständlich¹⁵).

Tabelle 2. Analytische und spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte II, III und IV¹²

	NMR. δ ppm in CDCl ₃	IR. cm ⁻¹ in CHCl ₃	UV. nm (ϵ) in C ₂ H ₅ OH	MS. e/m (%)
IIc (Rohprodukt)	0,85–2,25 (<i>m</i> , 24H, überlagert von 2 scharfen CH ₃ -s bei 0,96 und 1,15 ppm), 2,7–3,1 (<i>m</i> , 11H), 4,44 (<i>d</i> , $J = 8,1$ H), 5,96 (<i>d</i> , $J = 8,1$ H)	1645 ^m (C=C)	234(4400)	250(15), 249(<i>M</i> ⁺) (15), 178(100), usw. (37 ^o)
II d (Rohprodukt)	0,8–2,2 (<i>m</i> , 27H, überlagert von 2 scharfen CH ₃ -s bei 0,98 und 1,16 ppm, sowie von einem CH ₃ - <i>d</i> ($J \sim 1,5$) bei 1,59 ppm), 2,65–3,0 (<i>m</i> , 1H), 5,75 (<i>q</i> , $J \sim 1,5$, 1H)	1662 ^m (C=C)	237(5700)	264(19), 263(<i>M</i> ⁺) (24), 181(52), 180(100), usw. (38 ^o)
IIIa Sdp. ca. 100 ^o /0,01 Torr	1,04–2,0 (<i>m</i> , 14H), 2,1–2,6 (<i>m</i> , 7H, überlagert von CH ₃ -s bei 2,18 ppm), 2,7–3,2 (<i>m</i> , 1H), 5,95–6,38 (<i>m</i> , 2H), 7,80–7,92 (<i>m</i> , 1H)	1710 ^s , 1653 ^m , 1620 ^w	225 (27000) angesäuert: 252 (25000)	235(<i>M</i> ⁺) (13), usw.. 56(100) (200 ^o)
IIIb Sdp. ca. 110 ^o /0,01 Torr	1,1–2,0 (<i>m</i> , 17H, überlagert von CH ₃ -s bei 1,88 ppm), 2,10–2,58 (<i>m</i> , 4H), 2,80–3,20 (<i>m</i> , 1H), 5,80 (<i>t</i> , $J = 7$, 1H), 7,82 (<i>s</i> , 1H), 9,74 (<i>t</i> , $J = 2$, 1H)	2720 ^w , 1725 ^s , 1645 ^m , 1625 ^s	230 (26000), angesäuert: 260 (26000)	235(<i>M</i> ⁺) (18), 234 (43), usw., 150(100) (200 ^o)

¹²) Für alle Verbindungen mit Ausnahme von IIc und II d sind korrekte Verbrennungswerte erhalten worden.

¹³) Zuordnung der *trans*-Konfiguration: bei IVa auf Grund der NMR.-Kopplungskonstante der Vinylprotonen [7a], bei IVb auf Grund der chemischen Verschiebung des Aldehydprotons (9,37 ppm) [7b].

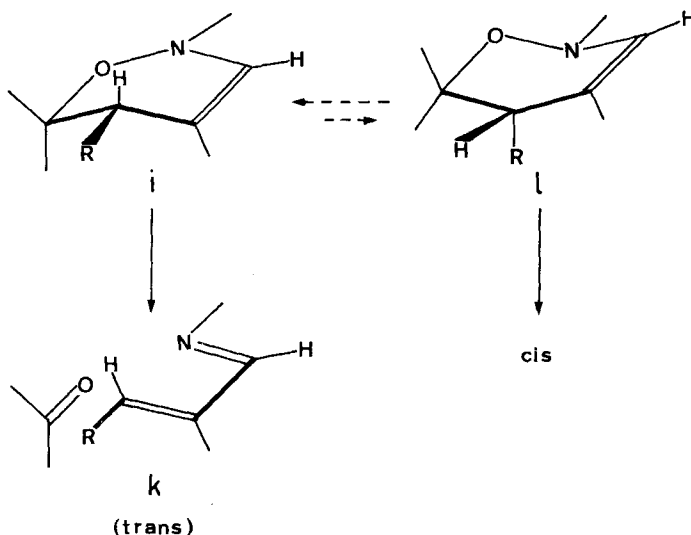
¹⁴) Die entsprechenden Iminium-Salze Ia und Ib sind nach Aussage ihrer NMR.-Spektren [2] sterisch einheitlich.

¹⁵) Wir haben allerdings die Möglichkeit, dass die Reaktionsprodukte IIIa–d und IVa–d sich unter den Reaktions- oder Isolierungs-Bedingungen konfiguratativ isomerisieren könnten, bisher experimentell nicht ausgeschlossen.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	NMR. δ ppm in CDCl_3	IR. cm^{-1} in CHCl_3	UV. nm (ϵ) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	MS. e/m (%)
IVa ¹³⁾ Sdp. ca. 80°/0,01 Torr	1,34-1,86 (<i>m</i> , 4H), 2,17 (<i>s</i> , 3H), 2,24-2,60 (<i>m</i> , 4H), 6,10 (<i>dd</i> , $J_{\text{Vinyl}} =$ 15,5, $J_{\text{Formyl}} = 7,1\text{H}$), 6,82 (<i>dt</i> , $J_{\text{Vinyl}} = 15,5$, $J_{\text{CH}_3} = 6,1\text{H}$), 9,36 (<i>d</i> , $J = 7,1\text{H}$)	2740 ^m , 1710 ^s , 1690 ^s , 1635 ^s	225 (16000)	154(<i>M</i> ⁺) (5), 111(18), 97(46), 96(75), 95(44), 94(21), usw., 43(100) (200°)
IVb ¹³⁾ Sdp. ca. 80°/0,01 Torr	1,24-2,0 (<i>m</i> , 7H, über- lagert von CH_3 - <i>d</i> , $J \sim 1$), 2,22-2,67 (<i>m</i> , 4H), 6,47 (quadruplettiertes <i>t</i> , $J_t = 7$, $J_q \sim 1$, 1H), 9,37 (<i>s</i> , 1H), 9,47 (<i>t</i> , $J = 2$, 1H)	2725 ^m , 1725 ^s , 1685 ^s , 1645 ^m	228 (14000)	154(<i>M</i> ⁺) (4), 125(88), 111(20), 110(100), usw. (200°)

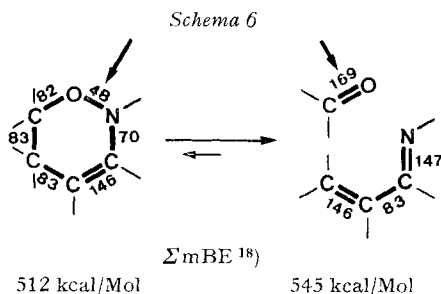
Schema 5



Unter der Annahme, dass es sich bei der Fragmentierung der Enamin-Derivate des Typs IIa-d um echte ($\pi 4_s + \pi 2_s$)-Cycloreversionen [8] handelt, stehen dem Übergangszustand des Zerfallsprozesses die zwei den Edukt-Formelbildern **i** und **l** (Schema 5) entsprechenden Konformationstypen zur Verfügung. Trägt der zum Stickstoff *para*-ständige Kohlenstoff nur *einen* Substituenten (wie in IIIa und IIIb), dann ist aus sterischen Gründen der Konformationstyp **i** (äquatoriale Lage von R) klar bevorzugt und die Cycloreversion führt mit entsprechendem Vorzug zum *trans*-Aldimin **k**. Trägt der besagte Kohlenstoff jedoch *zwei* Substituenten (wie in IIIc und

III d), so fällt dieser grobe Selektivitätsfaktor dahin und die Bildung eines Gemisches diastereomerer Aldimine entspricht der Erwartung. Subtilere Faktoren, wie sterische Ansprüche des annelierten Ringes, mögen dann zum Zuge kommen.

Der deutlich grössere Widerstand der angulär dimethylierten Enaminderivate III c und III d gegenüber der Cycloreversion muss seine Ursache in den sterischen Ansprüchen des Zerfalls-Übergangszustands besitzen, da auf Grund der Edukt-/Produkt-Thermodynamik – wenn schon ein unterschiedliches – dann ein gegenteiliges Verhalten zu erwarten gewesen wäre. Der Stabilitätsunterschied ist im Hinblick auf zusätzliche präparative Möglichkeiten zu anderweitiger Veränderung der Enamin-Zwischenprodukte willkommen; seine Deutung ist indessen naturgemäss eine delikate Angelegenheit¹⁶⁾.



Der extrem saubere und bei niedrigen Reaktionstemperaturen erfolgende Zerfall des Strukturtyps der 1-Oxa-2-aza-3-cyclohexene ist ein präparativ und kinetisch bemerkenswerter Befund¹⁷⁾. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist diese Verhaltensweise jedoch keinesfalls überraschend. Die Summe der mittleren Bindungsenergien für die Zerfallsprodukte ist um rund 30 kcal/Mol höher als für das Edukt-system¹⁸⁾ (vgl. Schema 6). Bei einer derart krassen Bilanz ist die üblicherweise gebotene Zurückhaltung¹⁹⁾ im Gebrauch der Differenzen von Bindungsenergiesummen hinfällig, und es war deshalb vorauszusehen, dass die Cycloreversion des 1-Oxa-2-aza-3-cyclohexen-Systems im Gegensatz zum voll carbocyclischen Analogon ein exothermer Prozess sein würde.

Es ist nicht uninteressant, den Gründen hierfür etwas näher nachzugehen. Die Hauptverantwortung für die obige Bilanz der Bindungsenergiesummen trägt einerseits die «schwache» (N–O)-

¹⁶⁾ Verfolgt man an Molekelmodellen die für eine stereoelektronisch optimale ($\sigma \rightarrow \pi$)-Umwandlung notwendig scheinende Reorientierung der Substituenten im Bereich der zerfallenden (C,C)- σ -Bindung, so gewinnt man den Eindruck, dass eine anfängliche Annäherung (Eklipsierung) der beiden angulären Methylgruppen auf dem Wege zum Übergangszustand der Grund für die höhere Stabilität dieser Enaminderivate sein dürfte.

¹⁷⁾ M. Petrzilka hat in unserem Laboratorium kürzlich gefunden, dass die Umsetzung des Iminium-Salzes I ($R^1 = R^2 = R^3 = H$) [2] mit N,N-Dimethylhydrazin in Äthanol in Gegenwart von Kaliumacetat bei ca. 80° praktisch quantitativ das Bishydrazon des aliphatischen Dialdehyds IV ($R^1 = R^2 = R^3 = H$) liefert.

¹⁸⁾ Die Werte für die mittleren Bindungsenthalpien sind den Tabellen von J. P. Jesson & E. L. Mutterties «Chemist's Guide, Basic Chemical and Physical Data» (Marcel Dekker Inc., N.Y. 1969) entnommen.

¹⁹⁾ Die mittleren Bindungsenergiewerte der hier verwendeten Art sind z. B. nicht differenziert bezüglich der Hybridisierungszustände der Bindungszentren (vgl. z. B. [9]); ferner ignoriert ihre Summation die (n/π)- bzw. (π/π)-Konjugation im Edukt- bzw. Produkt-System.

Einfachbindung im Edukt, und andererseits die Carbonyldoppelbindung im Cycloreversionsprodukt, für welche bekanntlich – und wie eingangs schon erwähnt – eine gegenüber der Olefindoppelbindung viel höhere mittlere Bindungsenergie charakteristisch ist. Die Ursache für die beträchtliche Abweichung der mittleren (N–O)- bzw. (C–O)-Bindungsenergien von der (C–C)- bzw. (C=C)-Norm betrifft in beiden Fällen nicht nur die (entsprechend der klassischen Strukturformel) *bindenden* Elektronenpaare, sondern ebenso die (entsprechend der klassischen Strukturformel) formal *nicht-bindenden* Elektronenpaare²⁰). Für Bindungsänderungen in Systemen mit Heteroatomen vermischt die Definition der sogenannten «mittleren Bindungsenergie» Energieänderungen der bindenden Elektronenpaare mit Änderungen der Energie der formal nicht-bindenden («einsamen») Elektronenpaare. Die letztgenannten Energieänderungen können dann bedeutsam sein, wenn die Bindungsänderungen mit einer Rehybridisierung der Heteroatom-Orbitale einhergehen. So kann ein (beträchtlicher?) Anteil des Energieänderungs-Unterschieds zwischen den beiden Übergängen (C–C) → (C=C) und (C–O) → (C=O) so weit durch die «einsamen» Sauerstoffelektronenpaare bedingt sein, als deren ($sp^3 \rightarrow sp^2$ ²¹)-Demotionsenergie grösser ist als die durch die ($sp^3 \rightarrow sp^2$)-Rehybridisierung bedingte Änderung der σ -Bindungsenergie zweier entsprechender Substituenten am Kohlenstoff (z.B. $H-C_{sp^3}-H \rightarrow H-C_{sp^2}-H$). In anderen Worten: der für die gesamte Chemie der Carbonylverbindungen so bedeutsame Überschuss der Carbonyldoppelbindung an sogenannter «mittlerer» Bindungsenergie ist – in der Sprache des klassischen Bindungsmodells ausgedrückt – vielleicht nicht so sehr eine Angelegenheit der Bindung, als eine solche der «einsamen» Elektronenpaare²²).

Was die Schwäche der (N–O)-Einfachbindung anbetrifft, so besteht bekanntlich die Auffassung [10], dass der Unterschuss an mittlerer Bindungsenergie bei Heteroatom-Heteroatom- σ -Bindungen zum Teil die Folge der Repulsion zwischen benachbarten Elektronenpaaren ist (konjugative Destabilisierung [11] durch antibindende 2-Zentren-4-Elektronen- π -Wechselwirkung). Bei der Cycloreversion des 1-Oxa-2-aza-3-cyclohexen-Systems ist der Energiefall der drei «einsamen» Heteroatom-Elektronenpaare besonders eindrücklich: ihre Durchschnittsenergie, die infolge konjugativer Destabilisierung höher liegen dürfte als die den Heteroatomen entsprechende sp^3 -Energie, sackt auf den sp^2 -Durchschnitt ab. *Man ist versucht, diese Cycloreversion als eine durch «einsame» Elektronenpaare getriebene Reaktion zu bezeichnen.*

Diese überaus leicht erfolgende Fragmentierung macht die α -Chlornitron-Olefin Umsetzung zu einem präparativ attraktiven Weg zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten aus Olefinen. Es scheint lohnend, die Natur und den Anwendungsbereich dieser Cycloaddition weiter zu untersuchen und die Methodik ihrer Durchführung zu optimieren. α -Chlor-nitronen scheinen ohnehin potentiell interessante Reagenzien zu sein; die aus ihnen sich ableitenden N-Alkyl-N-vinyl-nitrosonium-Ionen sind carbocationoide Systeme, die mit einer grossen Zahl von Nucleophilen reagieren dürften. Ein Beispiel hierfür ist die in der letzten Phase der Arbeiten über die Synthese der Cobyrssäure entwickelte Methode der in Gegenwart von Estergruppen spezifischen Spaltung von Carboxamidgruppen zu entsprechenden Carbonsäuregruppen²³).

Wir danken der CIBA-GEIGY AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. K. Das Gupta, Dorothee Felix, U. M. Kempe & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 2198 (1972).
 [2] U. M. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gyax, Dorothee Felix & A. Eschenmoser, *Helv.* 55, 2187 (1972).

²⁰) Das bewährte Konzept der «mittleren Bindungsenergien» ist ein solches des klassischen Bindungsmodells. Deshalb ist es legitim, diese Diskussion mit Begriffen wie «(isolierte) bindende und nicht-bindende Elektronenpaare» zu führen.

²¹) sp^2 um des Vergleichs mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung willen.

²²) Die gleiche Frage stellt sich übrigens auch bezüglich der im Zusammenhang mit N_2 -eliminierenden Reaktionen so oft zitierten «hohen Bindungsenergie» des molekularen Stickstoffs.

²³) Ergebnisse von N. Obata (vgl. [12]) sowie K. Lindner und R. Arndt in unserem Laboratorium

- [3] Vgl. z. B. R. Huisgen, R. Grashey & J. Sauer, «Cycloaddition Reactions of Alkenes», in S. Patai «The Chemistry of Alkenes», Interscience N.Y. 1964, S. 739, 906.
- [4] Vgl. z. B. G. Delpierre & M. Lamchen, J. chem. Soc. 1963, 4693; R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck & H. Seidl, Chem. Ber. 101, 2548, 2559, 2568 (1968); N. A. Le Bel & E. G. Banucci, J. org. Chemistry 36, 2440 (1971).
- [5] R. B. Bates, L. M. Kroposki & D. E. Potter, J. org. Chemistry 37, 560 (1972); I. Lantos & D. Ginsburg, Tetrahedron 28, 2507 (1972); K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. J. Sturm, Chem. Ber. 105, 1307 (1972).
- [6] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); *ibid.*, Int. Ed. 2, 565 (1963).
- [7] a) J. A. Pople & T. Schaefer, Molec. Physics 3, 547 (1960); M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959); b) K. C. Chan, R. A. Jewell, W. H. Nutting & H. Rappoport, J. org. Chemistry 33, 3382 (1968); c) L. M. Jackman & R. H. Wiley, J. chem. Soc. 1960, 2881.
- [8] R. B. Woodward & R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); *ibid.*, Int. Ed. 8, 781 (1969).
- [9] M. J. S. Dewar & H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959).
- [10] Vgl. z. B. C. A. Coulson, «Valence» 2d. Ed. Oxford Univ. Press 1961, S. 184–188; M. J. S. Dewar, «The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry», Mc. Graw-Hill, N.Y. 1969, S. 149; K. Müller, Helv. 53, 1112 (1970).
- [11] K. Müller & A. Eschenmoser, Helv. 52, 1823 (1969).
- [12] R. B. Woodward, Pure Appl. Chemistry, im Druck (Vortrag am IUPAC Symposium, New Delhi 1972).

216. The Reaction of Bicyclo [3.2.1] octenyl Halides with Metal Hydrides

by C. W. Jefford, A. Sweeney and F. Delay

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(2. V. 72)

Summary. – Reduction of 2-phenyl- and 2-methyl-*exo*-3,4-dichlorobicyclo[3.2.1]oct-2-enes with lithium aluminium hydride (LAH) or tributyltin hydride (TBTH) gave *endo*-2-phenyl-3-chlorobicyclo[3.2.1]oct-3-ene, 2-phenyl-3-chlorobicyclo[3.2.1]oct-2-ene and their methyl analogues. The action of both reagents on 2-phenyl-*exo*-3,4-dibromobicyclo[3.2.1]oct-2-ene similarly resulted in reductive monobromination to give normal and allylically rearranged products. Additionally, further reduction occurred to give *endo*-2-phenylbicyclo[3.2.1]oct-3-ene and 2-phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-ene. In all cases, LAH gave mainly the allylic rearrangement product whereas TBTH gave mostly unrearranged product. The reason for these differences could have been due either to the intervention of allylic radicals in the TBTH reduction or to differences in nucleophilicity. The results also show that LAH is equally efficacious as TBTH in the reduction of these allylic halides and equally selective in the reduction of the vinyl bromides. The stereochemistry of the allylic rearrangement was shown to be *synfacial* in that hydride replaced halide on the same face of the molecule.

Introduction. – Bimolecular nucleophilic displacements on allylic halides have attracted continuing attention especially so in view of the problem of interpretation posed by the multiplicity of processes which may take place [1]. One of these processes which has been particularly difficult to unambiguously demonstrate is the S_N2' mechanism [2]. Examples are sparse and in each case there are points of contention or simply ambiguities [3]. In order to simplify the task of elucidating the stereochemistry of this mechanism we chose to study the reductive dehalogenation of bicyclo[3.2.1]octenyl halides with metal hydrides.