

110. Neues über den Mechanismus der retentiven Substitution am Dreiring von Propellanen

Vorläufige Mitteilung

von Hans Jörg Lindner¹⁾ und Brigitte Kitschke

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Petersenstr. 22,
D-6100 Darmstadt

Michael Liesner²⁾ und Dieter Seebach¹⁾

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58,
D-6300 Lahn-Giessen

(8. III. 77)

New results concerning the mechanism of retentive substitution at the three membered ring of propellanes

Summary

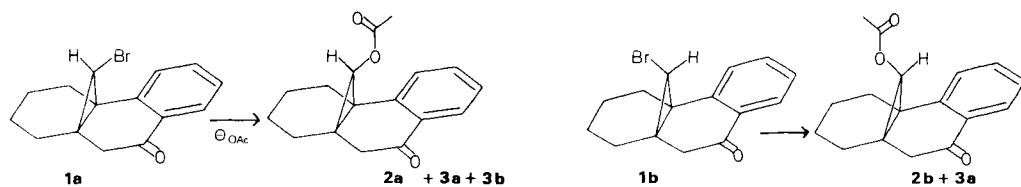
The reaction of the *endo*- and *exo*-bromide **1a** and **1b** with acetate ion in aprotic polar solvents carried out at high concentrations of **1** furnishes the dimeric dehydrohalogenation products **3a** and **3b**, the structures of which are determined by x-ray crystallography (*Fig. 1*). The formation of **3a** and **3b** as well as of the products **2** of a retentive substitution process can be explained by assuming that the strained benzotropones **4** are intermediates. Their high barrier to inversion is confirmed by π -SCF-molecular mechanics calculations.

Wie wir kürzlich berichteten [1], gehen die Bromide **1** im aprotisch polaren Lösungsmittel Aceton mit Tetraäthylammoniumacetat unter Retention in die Acetate **2** über. Diese Reaktion ist deshalb von Interesse, weil vorhergesagt worden war, dass die S_N2 -Substitution am Dreiring – möglicherweise über ein Zwischenprodukt mit pentakoordiniertem Kohlenstoff – unter Retention ablaufen könnte [2]. Untersuchungen an Molekeln mit ähnlichem Bau wie **1** [3] veranlassten uns, bis zum Vorliegen weiterer Ergebnisse bei der mechanistischen Interpretation der Retentionsubstitution **1** \rightarrow **2** zur Vorsicht zu mahnen.

Unter veränderten Reaktionsbedingungen und durch sorgfältige gas-, dünn- und säulenchromatographische Produktanalyse in unserem Laboratorium ist es jetzt gelungen, zwei weitere Produkte der Umsetzungen von **1** mit Acetat zu isolieren,

¹⁾ Korrespondenzautoren; neue Anschrift von D. S.: Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von M. L.



welche bei geringer Konzentration der Bromide in weniger als 10% Ausbeute, bei hoher Anfangskonzentration dagegen als Hauptprodukte entstehen (s. *Tabelle*). Es handelt sich um zwei Dimere der dehydrobromierten Ausgangsverbindungen. Das Produkt **3a** ($\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$, Mol.-Masse Ber. 420,20893, durch hochauflösende Massenspektrometrie Gef. 420,20638; Smp. 267°) entsteht dabei aus *syn*- und *anti*-Bromid **1**, das Produkt **3b** dagegen (massenspektrometrische Mol.-Masse 420,20806, Smp. 224°) nur bei der Reaktion des *syn*-Bromids **1a** (s. *Tabelle*).

Tabelle. Produktverteilung nach Umsetzung der Bromide 1a und 1b mit Acetat. Versuchsbedingungen A: Zur gerührten Mischung (0° , Argonatmosphäre) von 600 mg KOAc, 200 mg Dibenzo-[18]-krone-6 und 60 ml DMF wird in 6 Std. die Lösung von 60 mg **1** in 10 ml DMF gegeben (alle Komponenten absolut wasserfrei). Nach 16 weiteren Stunden Aufarbeitung mit Methylenechlorid/Wasser; Chromatographie an Silicagel (Pentan/Äther/Chloroform/Essigester). Versuchsbedingungen B: Die Mischung aus 1,0 g **1**, 600 mg KOAc, 1,0 g Krone und 25 ml DMF wird bei 0° 25 Std. heftig gerührt und wie oben aufgearbeitet

Ausgangsprodukt 1		Produkte			
eingesetzt	zurück- gewonnen	<i>syn</i> -Acetat 2a	<i>anti</i> -Acetat 2b	3a	3b
1a (<i>syn</i>)					
nach A	< 1%	88%	0%	< 2%	5%
nach B	32%	10%	0%	14%	18%
1b (<i>anti</i>)					
nach A	< 1%	0%	85%	8%	0%
nach B	45%	0%	4%	44%	0%

Die Struktur der Verbindungen **3a** und **3b**, wovon **3b** laut ^{13}C -NMR.-Spektrum 30 verschiedene Kohlenstoffatome enthält, also kein Symmetrieelement besitzt, wurden röntgenographisch bestimmt. Die gefundenen Molekelstrukturen, die bisher bis zu *R*-Faktoren von 0,09 (**3a**) und 0,10 (**3b**) verfeinert wurden, sind in den *Figuren 1* und *2* dargestellt.

Beide Strukturen sind überraschend. **3a** ist formal ein Carbendimeres, **3b** ein [3+2]-Cyclodimeres. Ihre Entstehung, wie auch die stereospezifischen Substitutionen **1** \rightarrow **2**, können über die schon früher vorgeschlagenen [3]³ Dehydrohalogenierungsprodukte **4**, «verzernte» Benzotropone, erklärt werden:

³) Auf die Identität der «Olefine» **4** mit «enolatstabilisierten halbgeöffneten Cyclopropylkationen» (nach *Schöllkopf* und *Schleyer*) wurde in der früheren Arbeit [3] hingewiesen (dort: Fussnote 5, S. 1550). Leider wurde damals versäumt zu erwähnen, dass *P. v. R. Schleyer* in einem Brief vom 3.11.1975 an den einen von uns (*D. S.*) im wesentlichen den jetzt wahrscheinlich gemachten Mechanismus für die Reaktion **1** \rightarrow **2** vorgeschlagen hatte.

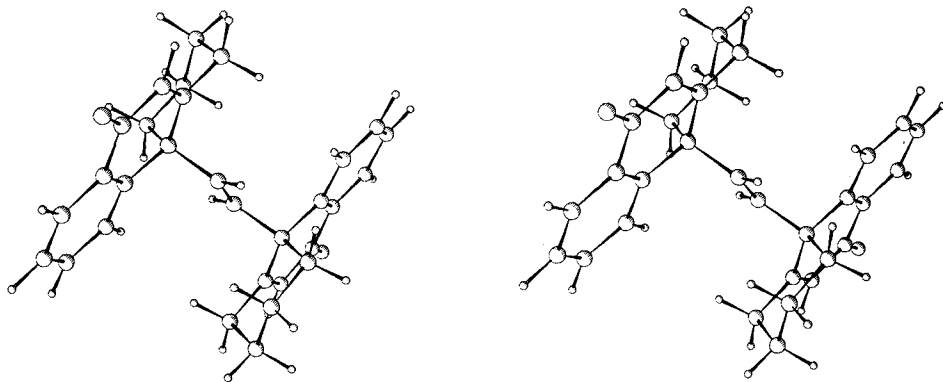


Fig. 1. Molekelbild von 3a

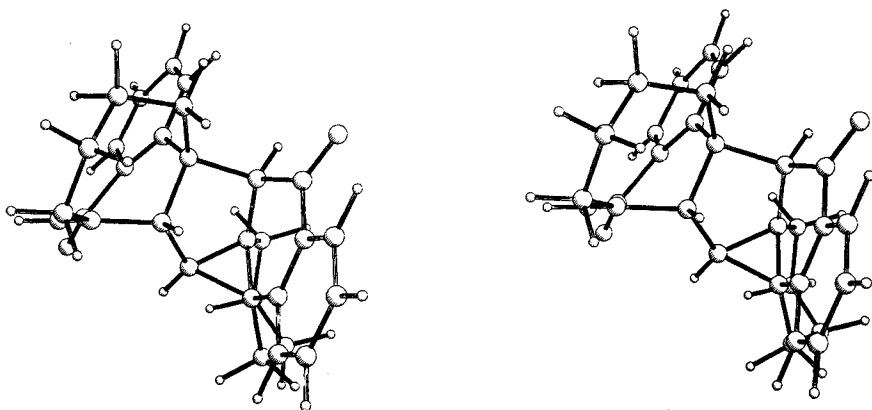
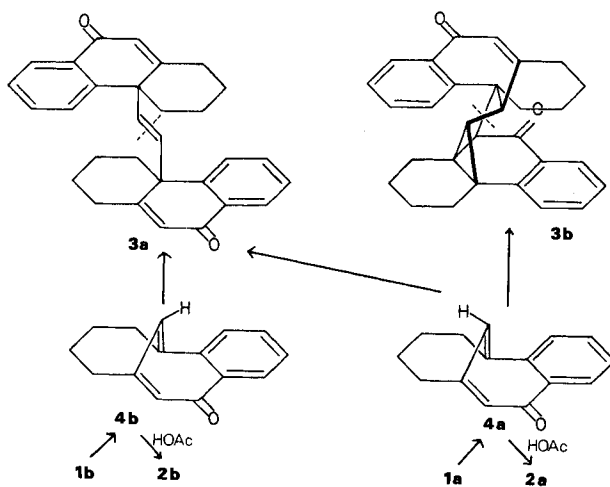


Fig. 2. Molekelbild von 3b



Aus sterischen Gründen kann sich *nur* **4a** unter Ausbildung eines Fünfringes zu einem Produkt vom Typ **3b** dimerisieren, *beide* können offensichtlich unter Verknüpfung der C-Atome der Einerbrücke letztlich **3a** liefern. Die für die Spezifität der Reaktionen von **4a** und **4b** notwendige Inversionsbarriere haben wir – ohne Annahme eines ungewöhnlich kurzen Abstandes zwischen den ehemaligen Brückenkopf-C-Atomen – mit einer π -SCF-Kraftfeld-Methode [4] berechnet. Die Barriere sollte danach etwa 30 kcal/mol betragen. Durch die starke Abweichung des gespannten Troponsystems in **4** von einer planaren Geometrie und die in der Rechnung verwendete π -Näherung kann der errechnete Zahlenwert nur eine erste Abschätzung der Inversionsbarriere darstellen⁴⁾.

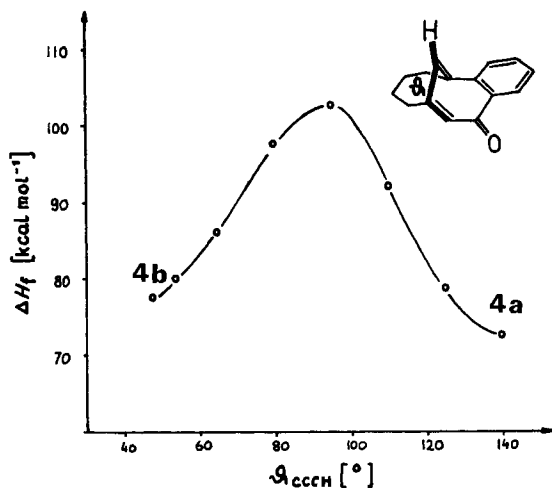


Fig. 3. Die berechnete Inversionsbarriere für den Übergang $4a \rightleftharpoons 4b$

Die Diskussion darüber, welche anderen Schreibweisen für **4a** und **4b** möglich und sinnvoll sind, wie man sich ihre Folgereaktionen im einzelnen vorstellen kann und ob es alternative Entstehungsmöglichkeiten für **3a** gibt, sowie einen Vergleich mit andersartig erzeugten, hochgespannten Brückenkopfolefinen [5] möchten wir uns für die ausführliche Veröffentlichung vorbehalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H. J. Lindner, M. Braun, R. Dammann, M. Liesner, H. Neumann & D. Seebach, Chem. Ber. 109, 1589 (1976).
- [2] D. Gillespie & I. Ugi, Angew. Chem. 83, 493 (1971); *ibid.* [Intern. English Ed.] 10, 503 (1971); W. D. Stohrer, Chem. Ber. 107, 1795 (1974); W. D. Stohrer & K. R. Schmieder, *ibid.* 109, 285 (1976).
- [3] R. W. Gray, Ch. B. Chapleo, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner & D. Seebach, Helv. 59, 1547 (1976).
- [4] H. J. Lindner, Tetrahedron 30, 1127 (1974); Tetrahedron Letters 1974, 2479.
- [5] Übersichten: R. Keese, Angew. Chem. 87, 568 (1975); *ibid.* [Intern. English Ed.] 14, 528 (1975); J. F. Liebman & A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976). – Neuere Arbeiten: D. B. Ledlie, T. Swan, J. Pile & L. Bowers, J. org. Chemistry 41, 419 (1976); D. B. Ledlie, W. Barber & F. Switzer, Tetrahedron Letters 1977, 607; P. Warner & S.-L. Lu, J. Amer. chem. Soc. 98, 6752 (1976); T. H. Chan & D. Massuda, *ibid.* 99, 936 (1977) und in diesen Publikationen zitierte weitere Literatur.

⁴⁾ Diese Berechnungen wurden von H. J. L. 1976 an der University of Texas at Austin durchgeführt.