

153. Elektrochemische Bildung von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen

von Erich Stamm, Lorenz Walder und Reinhart Keese

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern

(1. V. 78)

Electrochemical Formation of $\Delta^{1,2}$ -Norbornene

Summary

The electrochemical reduction of 1,2-dihalogen norbornanes in tetrahydrofuran/furan leads to a mixture of two isomeric cycloadducts **6** and **7**. The ratio of these adducts corresponds to those which have been found in reductive bis-dehalogenation of **1** and **2** by butyllithium.

Bi- und polycyclische Brückenkopf-Olefine, die formal der *trans*-Cyclohepten- und *trans*-Cyclohexen-Reihe zuzuordnen sind [1], wurden bisher nur indirekt, durch ihre Folgeprodukte, nachgewiesen [2]. Deshalb ist so gut wie nichts über die Struktur dieser *Bredt*-Olefine, die Akkommodation der Spannung in diesen Verbindungen¹⁾ und die Parameter, die ihre Reaktivität kontrollieren, bekannt.

Zur Bildung von solchen *Bredt*-Olefinen, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind, kommen vor allem Reaktionen in Frage, die bei tiefer Temperatur ablaufen können. Insbesondere gilt dies für $\Delta^{1,2}$ -Norbornen (**5**), das bisher nur bei einer durch Alkyllithium bzw. Natriumamalgam induzierten, reduktiven Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogenornbornanen wie **1-4** nachgewiesen wurde. Obwohl diese Reaktionen bei tiefer Temperatur (-70° bis -50°) ablaufen, sind sie zur Klärung der chemischen Eigenschaften von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen wenig geeignet, da sich viele Abfangreagentien direkt mit den erwähnten Reduktionsmitteln umsetzen können. Wir haben deshalb die kathodische Reduktion von 1,2-Dihalogenornbornanen untersucht.

Elektrolytssysteme. - Wegen der thermischen Labilität von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen, aber auch im Hinblick auf potentielle Abfangreaktionen mit Übergangsmetallkomplexen muss das Elektrolytssystem spezielle Bedingungen erfüllen. Einerseits kommen nur Lösungsmittel in Frage, in denen eine Elektrolyse noch bei *ca.* -60° möglich ist und andererseits müssen metallorganische Verbindungen, mit denen $\Delta^{1,2}$ -Norbornen abgefangen werden soll²⁾, im Elektrolytssystem einigermaßen stabil sein. Wegen dieser restriktiven Randbedingungen kommen zunächst Toluol und

¹⁾ Für Ansätze zur theoretischen Behandlung vgl. u.a. [3].

²⁾ Sowohl Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en als auch Bicyclo[4.2.1]non-1-en reagieren mit Bistriphenylphosphin-äthylen-platin(0) zu relativ stabilen Pt-Komplexen, s. [4].

Tabelle 1. Spezifische Leitfähigkeit κ einiger Elektrolytsysteme

Lösungsmittel	Leitsalz	Konzentration [mol l ⁻¹]	Temp. [°C]	Spez. Leitfähigkeit κ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
Toluol	-		20	$\leq 10^{-6a}$)
Toluol	LiClO ₄ · PA ^b)	10 ⁻²	20	$\leq 10^{-6}$
Toluol/Tetrahydrofuran 1:1	LiClO ₄ · PA	10 ⁻²	20	$\leq 10^{-6}$
Toluol/Tetrahydrofuran 1:1	Li-(C ₄ H ₉) ₃ PO	10 ⁻²	20	$\leq 10^{-6}$
Tetrahydrofuran	TBAP ^c)	10 ⁻¹	20	$0,9 \times 10^{-3}$
	TBAP	10 ⁻¹	-60	$0,3 \times 10^{-3}$
Tetrahydrofuran/Furan 1:1	TBAP	10 ⁻¹	20	$0,4 \times 10^{-3}$
DMF	TBAP	10 ⁻²	20	2×10^{-3}

a) Ausgiebig gereinigtes Toluol besitzt die spez. Leitfähigkeit $\kappa = 2 - 7 \times 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [5].

b) PA = Pentamethyldiäthylentriamin.

c) TBAP = Tetrabutylammoniumperchlorat.

Tetrahydrofuran als Lösungsmittel in Frage. Wir haben daher die Leitfähigkeit einiger potentieller Elektrolyten in diesen Lösungsmitteln bestimmt (vgl. Tabelle 1).

Mit Pentamethyldiäthylentriamin chelierte Lithiumsalze sind zwar in Toluol bzw. in Toluol/Tetrahydrofuran 1:1 löslich, zeigen aber keine signifikante Leitfähigkeit. Dies trifft auch auf Lithiumjodid zu, das durch Tributylphosphinoxid solubilisiert wurde. In Gegenwart von typischen Kronenäthern und Kryptaten sind Alkalihalogenide in Toluol praktisch unlöslich³). Im Gegensatz hierzu ist Tetrabutylammoniumperchlorat in Tetrahydrofuran - selbst bei -70° - sehr gut löslich. Seine spezifische Leitfähigkeit liegt in der gleichen Grössenordnung wie diejenige von Natriumchlorid 10⁻²M in Wasser bzw. von Tetrabutylammoniumperchlorat 10⁻²M in Dimethylformamid. Bei -60° bzw. in Tetrahydrofuran/Furan 1:1 bei Raumtemperatur sinkt sie auf 1/3 des ursprünglichen Wertes ab, liegt aber mit $0,4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ in einer Grössenordnung, die unter unseren apparativen Bedingungen für kathodische Reduktionen ausreicht.

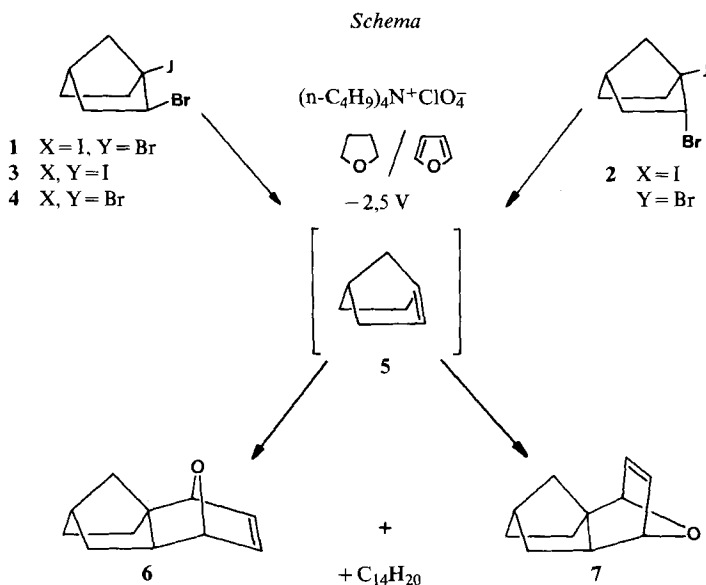
Polarographie. - Die für die Elektrolyse der 1,2-Dihalogenornbornane notwendige Spannung wurde aus den polarographischen Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ bestimmt. Beim Übergang von Dimethylformamid zu Tetrahydrofuran wird $E_{1/2}$ ausnahmslos um 0,3 V nach negativeren Werten verschoben (vgl. Tabelle 2). Gleichzeitig tritt in diesem Lösungsmittel noch eine zweite Reduktionsstufe auf⁴).

Tabelle 2. Polarographische Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ [V]

Dihalogenid	Lösungsmittel	
	Dimethylformamid	Tetrahydrofuran
1	-2,31	-2,60
2	-2,41	-2,75
3	-2,04	-2,35
4	-2,64	-3,0

3) a) LiI, NaI und KI, jeweils mit [18K6] als Kronenäther, b) $[K^+ \cdot 2.2.2]I^- [Na^+ \cdot 2.2.1]I^-$, $[Li^+ \cdot 2.1.1]I^-$, $[Li^+ \cdot 2.1.1]ClO_4^-$. - Zur Nomenklatur der Kronenäther und der Kryptate s. [6a] bzw. [6b].

4) Über die Polarographie vicinaler Dihalogen-Norbornane werden wir gesondert berichten.



Elektrolyse. - Elektrolysiert man die Dihalogenide **1** und **2** bei ca. $-2,5\text{ V}$ an einer Hg-Elektrode (Hg-Pool) in Tetrahydrofuran/Furan mit wasserfreiem Tetra-butylammoniumperchlorat als Leitelektrolyt, so werden die Furanaddukte **6** und **7** gebildet (vgl. *Schema* und *Tabelle 3*). Wie aus der Tabelle hervorgeht, werden die diastereomeren Furanaddukte **6** und **7** in einem gleichen, konstanten Verhältnis aus den konfigurationsisomeren Dihalogeniden **1** und **2** gebildet.

Das Verhältnis der Furanaddukte **6**:**7** stimmt mit demjenigen überein, das bei der durch Butyllithium induzierten reduktiven Bisdehalogenierung von **1** bzw. **2** in Furan beobachtet wird [2]. Da wir dort gezeigt hatten, dass intermediär freies $\Delta^{1,2}$ -Norbornen (**5**) auftritt, folgern wir, dass **5** auch bei der Elektrolyse von **1** und **2** gebildet wird.

Dass bei der Elektrolyse von **1** und **2** $\Delta^{1,2}$ -Norbornen entsteht, wird durch folgenden Befund zusätzlich gestützt: Aus **1** - nicht jedoch aus **2** - werden neben den Furanaddukten **6** und **7** eine Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffen gebildet: Drei dieser Verbindungen, die in konstantem Verhältnis entstehen, weisen die molekulare Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ auf und stellen formale Dimere von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen (vgl. *Tabelle 3*) dar. Die gleichen drei Kohlenwasserstoffe werden aus **1**, nicht aber aus **2**, bei der durch Lithiumalkyle induzierten Bisdehalogenierung gebildet; ihr Verhältnis entspricht demjenigen, das bei der Elektrolyse von **1** gefunden wird [7].

Die Bildung von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen, die hiermit unabhängig von hochreaktivem Lithiumalkyl oder Natriumamalgam beobachtet wird, ist im Hinblick auf reversible Abfangreaktionen, speziell solcher mit Übergangsmetallkomplexen, von besonderer Bedeutung.

Diese Arbeit wurde vom *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, Projekt Nr. 2.103-0.74 und 2.560-0.76, unterstützt.

Tabelle 3. Elektrolyse der Dihalogenide 1 und 2

Dihalogenid	Verhältnis ^{a)} Furan/ Dihalogenid	T [°C]	Furanaddukte		Kohlenwasserstoffe C ₁₄ H ₂₀	
			Ausbeute ^{b)} 6+7 [%]	Verhältnis ^{c)} 6:7	Ausbeute ^{b)} [%]	Verhältnis ^{c)}
1	1000	0	42	31:69	27	49:16:35
	500	0	26	30:70	43	50:16:34
	100	0	8.5	30:70	68	50:16:34
	10	0	<1	-	72	49:16:34
	100	-30	1.6	25:75	63	47:16:37
	100	-55	1	25:75	51	48:15:37
2	1000	0	<1	25:75	-	-
	1000	0	<1	30:70	-	-

a) Die Lösung von 1 war ca. 6×10^{-3} M.

c) Gas-chromatographisch bestimmt.

b) Bezogen auf umgesetztes Dihalogenid.

Experimenteller Teil

Leitfähigkeitsmessungen. Die spezifische Leitfähigkeit wurde mit einem *Philipps Conductivity Meter* PW 9501 mit einer Platinelektrode EA 608 im offenen Becherglas gemessen. Für Tieftemperaturmessungen wurde die Lösung mit eingetauchter Elektrode abgekühlt. Toluol wurde über Natriumhydrid unter Argon destilliert. Tetrahydrofuran wurde durch bas. Aluminiumoxid filtriert und über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. LiBr·PA, LiNO₃·PA und LiClO₄·PA [*Alfa Chemicals*] wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Polarographie. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ [V] wurden mit einem Polarographen *Tacussel PRG 3* bestimmt. Messungen in Dimethylformamid [*Fluka, puriss. p.a.* 2mal durch basisches Aluminiumoxid filtriert] mit 10^{-1} M Tetraäthylammoniumperchlorat [*Fluka, purum*, aus Wasser kristallisiert] als Leitsalz und Ag/AgNO₃, 10^{-2} in Dimethylformamid als Referenzelektrode. In Tetrahydrofuran: mit 10^{-1} M Tetrabutylammoniumperchlorat [*Fluka, purum*, aus Äthanol/Äther kristallisiert] als Leitsalz, Referenzelektrode: Ag/AgNO₃, 10^{-2} M in Acetonitril/Tetrahydrofuran 3:7.

Elektrochemie. Die Dihalogenide 1 und 2 wurden in einem Elektrolysegefäß [8] reduziert; Ag/AgNO₃, 10^{-2} M in Acetonitril/Tetrahydrofuran 3:7 als Referenzelektrode.

In einem typischen Versuch wurde eine 0,1M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat in Tetrahydrofuran/Furan 4:3 (frisch durch basisches Aluminiumoxid filtriert) auf 0° gekühlt und mit 123,5 mg 1 (0,41 mmol) in wenig Tetrahydrofuran versetzt. Bei einer Spannung von -2,5 bis -2,7 V wurde so lange elektrolysiert, bis 2 Mol-Äquiv. Elektronen chemisch verbraucht wurden (ca. 3,5 Std.) bzw. bis die gleichzeitig registrierte Stromstärke-Kurve parallel zur Zeitachse verlief. Die gelbe Lösung des Kathodenraumes wurde auf ca. 10 ml eingengt und mit 70 ml Äther versetzt. Das ausgefallene Leitsalz wurde abfiltriert, das schwach gelbliche Filtrat mit 2N HCl ausgeschüttelt, mit NaCl-Lösung neutral gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Eine anschliessende Kugelrohrdestillation ergab 45 mg Destillat. Produkte wurden mittels Vergleichsspektren [7] identifiziert. Umsatz, Ausbeute und Verhältnis der Furanaddukte sowie der Kohlenwasserstoffe wurden gas-chromatographisch bestimmt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *J. Brecht*, Ann. Acad. Sci. Fenn. 29, 15 (1927); b) *J. R. Wiseman & W. A. Pletcher*, J. Amer. chem. Soc. 92, 956 (1970).
 [2] *R. Keese*, Angew. Chem. 87, 568 (1975); Angew. Chem. Internat. Edit. 14, 528 (1975).
 [3] *O. Ermer*, Z. Naturforsch. 32b, 837 (1977); *U. Burkert*, Chem. Ber. 110, 773 (1977).
 [4] *E. Stamm, K. Becker, P. Engel & R. Keese*, Manuskript in Vorbereitung.
 [5] *R. M. Fuoss, D. Edelson & B. I. Spinrad*, J. Amer. chem. Soc. 72, 327 (1950).
 [6] a) *C. J. Pederson & H. K. Frensdorff*, Angew. Chem. 84, 16 (1972), Angew. Chem. Internat. Edit. 11, 16 (1972); b) *J.-M. Lehn*, Accounts chem. Res. 11, 49 (1978).
 [7] *E. P. Krebs & R. Keese*, unveröffentlicht; *E. P. Krebs*, Diss. ETH 4944, 1972.
 [8] *M. M. Baizer*, 'Organic Electrochemistry', M. Dekker, New York 1973, S. 178.