

## 212. Synthese und thermisches Verhalten von *exo*-3-Methylidetricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en

von Urs Stämpfli\* und Markus Neuschwander

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

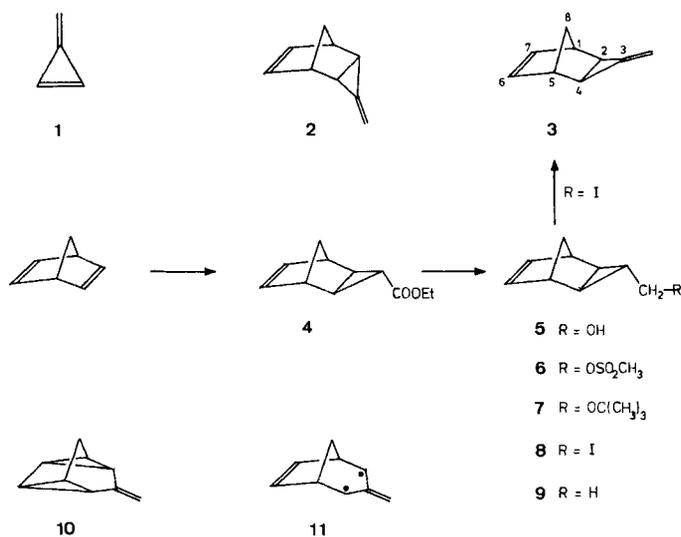
(14.IX.88)

### Synthesis and Thermal Behaviour of *exo*-3-Methylidetricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-ene

The title compound **3** has been prepared in 16% yield starting from 8,9,10-trinorborna-2,5-diene. Heating **3** at 140° for 4 h does not give triafulvene and cyclopentadiene by *Diels-Alder* cycloreversion, instead the tetracyclic compound **10** has been isolated (81%), which is presumably formed *via* the diradical **11**.

**Einleitung.** – Obwohl zahlreiche Vertreter von Methylidencyclopropen **1** (Triafulven) beschrieben worden sind, blieb der Grundkörper dieser zyklisch gekreuzt konjugierten Verbindungen bis vor kurzer Zeit unbekannt. Hinweise auf das intermediäre Auftreten von Triafulven ergaben sich bei Eliminierungsversuchen an 1,2-Dichloro-1-methylcyclopropan [1], doch gelang es erst vor wenigen Jahren, das erste Cycloaddukt **2** von **1** an Cyclopentadien zu isolieren (*Schema*) [2]. Kürzlich konnten nun zwei Arbeitsgruppen den unsubstituierten Grundkörper **1** herstellen und charakterisieren [3] [4].

#### Schema



Für spektroskopische Vergleiche mit **2** [2] und zur Untersuchung der Frage, ob sich Triafulven eventuell durch *Retro-Diels-Alder*-Reaktion aus dem entsprechenden Cycloaddukt darstellen lasse (für eine ausführliche Diskussion des Konzepts der Cycloreversion s. [5]), benötigten wir grössere Mengen des *exo*-Derivates **3**. Im folgenden berichten wir über die Herstellung dieser Verbindung und über ihr thermisches Verhalten.

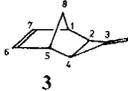
**Herstellung und spektroskopische Eigenschaften von 3.** – Die Synthese beginnt mit der Pd(II)Cl<sub>2</sub> katalysierten (Ethoxycarbonyl)carben-Addition an 8,9,10-Trinorborna-2,5-dien (30% [6]) und anschliessender basischer Isomerisierung des (*exo/syn-exo/anti*)-Gemisches zum (*exo/anti*)-Ester **4** (84% [7]). Die Reduktion dieses Esters mit LiAlH<sub>4</sub> in Ether bei Raumtemperatur führt zum Alkohol **5**, welcher mit MsCl/Et<sub>3</sub>N ins Mesylat **6** übergeführt wird. Die Reaktion von **6** mit *t*-BuOK in THF liefert nur in Spuren die gewünschte Verbindung **3**; als Hauptprodukt wird der *t*-Butyl-ether **7** isoliert. Die Bildung von **7** erfolgt vermutlich nicht über einen Eliminations-Additions-Mechanismus, da bei Eliminierungsversuchen mit *t*-BuOK in deuteriertem *t*-BuOH keine Deuterium-Inkorporation in **7** beobachtet werden kann. Die Umsetzung von **6** mit NaI in Aceton führt zum Iodid **8**, woraus sich mit *t*-BuOK in THF die Zielverbindung **3** herstellen lässt.

Die *Retro-Diels-Alder*-Reaktion von **3** zu Triafulven und Cyclopentadien gelingt nicht, da offensichtlich der Bruch der Bindung C(2)–C(4) und die anschliessende intramolekulare Cycloaddition zum bekannten Tetracyclus **10** [8] [9] schon bei 140° sehr leicht eintreten, wobei **10** mit 84% Ausbeute isoliert wird. In Analogie zu ähnlichen Fällen [10] kann das Diradikal **11** als Zwischenstufe postuliert werden. Die Bildung von **11** wird durch die exocyclische Doppelbindung offensichtlich stark begünstigt, wird doch die aus **6** durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion zugängliche Methyl-Verbindung **9** selbst nach dem Erhitzen auf ca. 280° (Metallbad, max. 6 h) unverändert zurückerhalten.

Die Struktur von **3** wird durch die spektroskopischen Daten und insbesondere durch den Vergleich mit der *endo*-Verbindung **2** [2] belegt (vgl. *Tab.*).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** liegen die Signale von H–C(1)/H–C(5) (2,96 ppm) und von H–C(6)/H–C(7) (6,31 ppm) in dem für Norbornene typischen Bereich. Die exocyclischen Protonen absorbieren bei 5,18 ppm und die Cyclopropan-Protonen H–C(2)/

Tabelle. Chemische Verschiebungen [ppm] in <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2** und **3**

		
	<b>2</b>	<b>3</b>
C(1)/C(5)	45,0	44,2
C(2)/C(4)	20,7	27,5
C(3)	142,9	147,3
C(6)/C(7)	133,4	139,1
C(8)	63,7	42,0
C(9)	102,2	102,2
H–C(1)/H–C(5)	3,0	2,96
H–C(2)/H–C(4)	1,93	1,51
H–C(6)/H–C(7)	5,81	6,31
H–C(8)	1,84	1,14; 0,90
H–C(9)	4,98	5,18

H–C(4) bei 1,51 ppm, während die Brücken-Protonen H–C(8)/H–C(8') als AB-System mit deutlich sichtbaren Fernkopplungen bei sehr hohem Feld (1,14; 0,90 ppm) absorbieren. Die entsprechenden Protonen der *endo*-Verbindungen **2** liegen bei deutlich tieferem Feld (1,84 ppm).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum machen sich sterische Effekte deutlich bemerkbar: C(8) von **3** absorbiert bei 42,0 ppm, von **2** hingegen bei 63,7 ppm; andererseits absorbieren C(6)/C(7) von **3** bei 139,1 ppm, von **2** dagegen bei 133,4 ppm. Die restlichen C-Atome liegen in beiden Verbindungen in den erwarteten Bereichen.

Die beschriebene Synthese erlaubt eine leichte Herstellung des bisher unbekanntes Tricyclus **3** (64% aus **4**, 16% aus Norbornadien). Da die Bildung des Diradikals **11** unter Thermolyse-Bedingungen offensichtlich sehr leicht eintritt, kann beim Erhitzen von **3** nicht das gewünschte Triafulven **1**, sondern lediglich der Tetracyclus **10** mit hoher Ausbeute isoliert werden.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.003–0.86) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [5].

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en-3-methanol* (**5**). Zu einer Suspension von 0,89 g (23,45 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 40 ml Et<sub>2</sub>O wird bei 0° langsam eine Lsg. von 3,1277 g (17,55 mmol) *exo/anti*-Ester **4** [6] [7] in 10 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Das Gemisch wird 2,5 h bei 0° und 15 h bei RT. gerührt, dann auf 0° abgekühlt und vorsichtig mit Eiswasser versetzt. Danach wird solange 2N HCl zugegeben, bis sich der graue Niederschlag aufgelöst hat. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (2 × 30 ml). Die vereinigten org. Phasen werden mit H<sub>2</sub>O (2 × 15 ml) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. RV. bei 40° eingengt. Der leicht gelbe ölige Rückstand wird bei 6 × 10<sup>-4</sup> Torr/40° (Badtemp.) destilliert: 2,2649 g (95%) farbloses viskoses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,35 (m, 2H); 3,36 (d, J = 6,8, 2H); 2,79 (m, 2H); 2,30 (s, 1H); 2,13 (m, 1H); 1,45–0,75 (m, 4H).

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en-3-yl)methyl-methansulfonat* (**6**). Eine Lsg. von 2,11 g (18,42 mmol) MsCl in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 0° langsam zu 2,0633 g (15,15 mmol) **5** und 2,0 g (19,76 mmol) Et<sub>3</sub>N in 35 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 2 h bei 0° und 3 h bei RT. wird das Gemisch auf 40 ml 2N HCl/20 g Eis gegossen, mit 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt und im Scheidetrichter getrennt. Nach Extraktion mit 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird die org. Phase mit 30 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. RV. bei 40° eingengt. Der gelbe Rückstand wird während 2 h bei 10<sup>-3</sup> Torr/RT. getrocknet und dann bei –20° kristallisiert. Umkristallisation aus Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1 gibt 2,875 g (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 44,5–45,5°. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,38 (m, 2H); 4,00 (d, J = 7,2, 2H); 3,00 (s, 3H); 2,84 (m, 2H); 2,23 (tt, J = 7,2, 2,5, 1H); 1,10 (d, J = 2,5, 2H); 1,13, 0,95 (AB, J = 10,0, 2H). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (214,29): C 56,05, H 6,59, S 14,96; gef.: C 55,95, H 6,73, S 14,70.

*3-(Iodomethyl)tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en* (**8**). Eine Lsg. von 1,081 g (5,05 mmol) **6** und 1,52 g (10,14 mmol) NaI in 25 ml Aceton wird 6 h bei RT. gerührt, wobei der Reaktionsverlauf mittels DC verfolgt wird (Et<sub>2</sub>O/Pentan 5:1, R<sub>f</sub>(**6**) 0,62; R<sub>f</sub>(**8**) 0,83). Das Lsgm. wird i. RV. bei RT. entfernt und der feste gelbe Rückstand mit je 50 ml Pentan bzw. H<sub>2</sub>O versetzt. Die H<sub>2</sub>O-Phase wird mit 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 30 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. RV. bei RT. eingengt. Das erhaltene farblose Öl wird bei 2 × 10<sup>-4</sup> Torr/0° (Eisbad) destilliert: 1,15 g (93%) farbloses Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>): 3110w, 3050m, 2975s, 2910m, 1550m, 1470m, 1427m, 1382m, 1314s, 1280m, 1250m, 1235m, 1170s, 1164s, 1125m, 1071m, 1030m, 997m, 969m, 934m, 899m, 880m, 848m, 804m, 757m, 733w, 689w, 665w, 558m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,33 (m, 2H); 3,04 (d, J = 7,5, 2H); 2,83 (m, 2H); 2,29 (tt, J = 7,5, 2,5, 1H); 0,99 (d, J = 2,5, 2H); 1,13, 0,89 (AB, J = 9,0, 2H). MS: 128 (5), 127 (3), 119 (16), 117 (8), 115 (7), 103 (3), 92 (8), 91 (100), 79 (6), 78 (7), 77 (14), 66 (5), 65 (21), 63 (6), 53 (5), 52 (3), 51 (8), 50 (5), 42 (3), 41 (89), 39 (23).

*3-Methylidetricicyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en* (**3**). Zu einer Lsg. von 0,992 g (4,03 mmol) **8** in 20 ml THF werden bei 0° portionenweise insgesamt 1,05 g (9,36 mmol) *t*-BuOK gegeben. Das Gemisch wird 4 h bei 0° gerührt, wobei der Reaktionsverlauf mittels DC verfolgt wird (Pentan; R<sub>f</sub>(**8**) 0,57; R<sub>f</sub>(**3**) 0,81) und dann auf 50 ml H<sub>2</sub>O gegossen. Es wird mit Pentan extrahiert (2 × 30 ml), die org. Phasen mit H<sub>2</sub>O gewaschen (4 × 10 ml), getrocknet (MgSO<sub>4</sub>),

filtriert und i. RV. bei RT. eingeengt. Der farblose Rückstand wird bei 0,001 Torr/–20° destilliert: 0,387 g (81%) **3** als farbloses Öl<sup>1)</sup>. IR (CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>): 3110w, 3055m, 2980s, 2785m, 1730m, 1685w, 1637w, 1585w, 1554m, 1451m, 1423w, 1318s, 1279m, 1255m, 1224m, 1094m, 1067s, 993m, 954m, 938m, 897m, 880s, 870s, 798m, 766w, 734m, 678s, 619m, 553w, 490m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,31 (m, 2H); 5,18 (m, 2H); 2,96 (m, 2H); 1,51 (m, 2H); 1,14, 0,90 (AB, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 147,3 (s); 139,1 (d); 102,2 (t); 44,2 (d); 42,0 (t); 27,5 (d).

*3-Methyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en* (**9**). Eine Lsg. von 2,13 g (9,94 mmol) **6** in 10 ml THF wird bei 0° tropfenweise zu einer Suspension von 0,62 g (16,34 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 25 ml THF gegeben. Nach 3 h bei 0° und 16 h bei RT. wird vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert und dann mit 50 ml 2N HCl und 50 ml Et<sub>2</sub>O versetzt. Es wird im Scheidetrichter getrennt, die H<sub>2</sub>O-Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 × 25 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit H<sub>2</sub>O gewaschen (2 × 15 ml), getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i. RV. bei RT. eingeengt. Das erhaltene gelbliche Öl wird bei 0,001 Torr/0–30° destilliert: 1,0211 g (85%) farbloses Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>): 3110m, 3050m, 3015s, 2965s, 2915m, 2895m, 2860m, 2730w, 1680w, 1590w, 1550m, 1469m, 1455m, 1450m, 1377m, 1315m, 1276m, 1250m, 1230m, 1224m, 1217w, 1169w, 1090w, 1070m, 1033w, 1019m, 980m, 969m, 935m, 899m, 874m, 831w, 808m, 773m, 731m, 688s, 540m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,33 (m, 2H); 2,74 (m, 2H); 1,81 (tq, J = 2,5, 6,2, 1H); 0,94 (d, J = 6,2, 3H); 1,13, 0,81 (AB, J = 9,0, 2H); 0,70 (d, J = 2,5, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140,6 (d); 41,7 (d); 38,7 (t); 30,6 (d); 26,8 (d); 17,5 (q). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120,19): C 89,94, H 10,06; gef.: C 89,68, H 10,29.

*3-Methylidentetracyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan* (**10**). Verbindung **3** (0,28 g, 2,36 mmol) wird in einem Pyrex-Rohr mit Schraubverschluss 4 h bei 140° (Ölbad) gehalten. Nach dem Abkühlen wird das gelbe Öl bei 0,001 Torr und RT. in eine auf –78° gekühlte Vorlage destilliert: 0,227 g (81%) farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,80 (s, 2H); 2,23–1,30 (m, 8H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 149,3 (s); 103,0 (t); 30,7 (d); 28,4 (d); 26,1 (t); 25,8 (d).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. T. Chamberlain, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3771.
- [2] A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788.
- [3] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [4] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [5] J. Krebs, D. Guggisberg, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 835.
- [6] W. Kirmse, T. Olbricht, *Synthesis* **1975**, 173.
- [7] J. Lam, B. L. Johnson, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 2269.
- [8] W. A. LeBel, R. N. Liesemer, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4301.
- [9] R. D. Miller, D. L. Dolce, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4403.
- [10] D. H. Aue, J. J. Meshishnek, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 223; C. W. Jefford, J. Mareda, J. C. E. Gehret, T. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, *ibid.* **1976**, *98*, 2585; K. Hassenrück, H. D. Martin, B. Mayer, T. Urbanek, T. Zirwes, R. Walsh, H. D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 177.

<sup>1)</sup> Daneben wird in kleiner Menge das Substitutionsprodukt 3-[(*tert*-Butoxy)methyl]tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en (**7**) isoliert.