

ÜBER DAS NORCARADIEN- UND DAS VINYLOGE  
BICYCLO[ 6.1.0 ]NONA - 2.4.6 - TRIEN-SYSTEM

E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison  
Institut für Organische Chemie der Universität Köln  
(Received 10 February 1963)

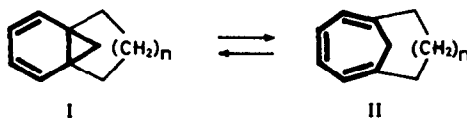
DAS bei der Addition von Methylen an Benzol primär gebildete Norcaradien isomerisiert sich bereits im Entstehungszustand zum stabileren Cycloheptatrien, dem lange bekannten Tropiliden<sup>1)</sup>. Zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen besteht möglicherweise eine Valenztautomerie mit einer geringen, spektroskopisch nicht mehr erfassbaren Gleichgewichtskonzentration an Norcaradien. Auch bei den zahlreichen Derivaten des Tropilidens, den Buchnersäuren, Eucarvonenoläthern u. a. gelang es bisher in keinem Falle, die Existenz einer isomeren Norcaradienform nachzuweisen. Die Eigenschaften des Norcaradien-Systems und vor allem seine kinetischen und thermodynamischen Beziehungen zum Cycloheptatrien-System bleiben somit vorläufig noch unklar.

Eine Stabilisierung des Norcaradien-Systems sollte dadurch zu erreichen sein, daß man die C-Atome 1 und 6 im Norcaradien durch eine Methylenkette mit maximal vier Gliedern (I mit n=2) überbrückt. Betrachtungen an Dreiding-Modellen und Stuart-Kalotten zufolge ist bei I (n=1), dem Tricyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]deca-2.4-dien, die Umlagerung in das entsprechende Cycloheptatrien mit großer Wahrscheinlichkeit blockiert, während

---

<sup>1</sup> Zusammenfassung neuerer Arbeiten über Tropiliden und verwandte Verbindungen: E. Vogel, Angew. Chem. **74**, 829 (1962); siehe ferner W. v. E. Doering u. M. R. Willcott, III, Tetrahedron Letters **15**, 663 (1962); R. E. Davis u. A. Tulinsky, Tetrahedron Letters **19**, 839 (1962).

sich bei I und II mit  $n=2$  für beide Isomere vergleichbare Spannungen



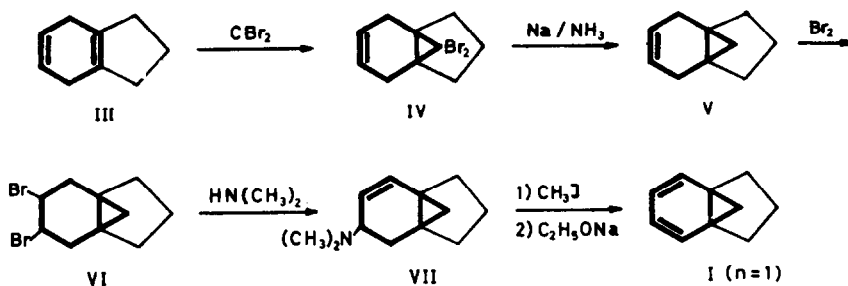
abschätzen lassen; eine Kette mit fünf Methylengruppen erlaubt bereits eine annähernd spannungsfreie Cycloheptatrienform.

Um über die spektralen Eigenschaften des Norcaradien-Systems Auskunft zu erhalten, wandten wir uns zunächst der Synthese von I ( $n=1$ ) zu. Als Ausgangsverbindung diente das durch Birch-Reduktion von Indan leicht erhältliche 4,7-Dihydroindan (III) <sup>2)</sup>. Das Dien wurde mit Bromoform und Kalium-*t*-butylat umgesetzt, wobei eine selektive Addition des intermediär gebildeten Dibromcarbens an die nucleophilere tetraalkylsubstituierte Doppelbindung <sup>3)</sup> unter Bildung von IV (Schmp. 71-72°) eintrat. Die Struktur des Addukts IV gründet sich auf sein IR-Spektrum (olefinische C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 3030 bzw. 654  $\text{cm}^{-1}$ ) und auf seine Umwandlung in das bekannte Tricyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]-decan (VIII) <sup>4)</sup>. Reduktive Eliminierung der Bromatome in IV mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte V (Sdp. <sub>12</sub> 58-58,5°;  $n_D^{20} = 1.4975$ ). Im IR-Spektrum von V gibt sich nunmehr auch der Cyclopropanring durch seine C-H-Valenzschwingungen bei 3059 und 2993  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Versuche, in V eine zweite Doppelbindung mittels der N-Bromsuccinimid-Methode einzuführen, erbrachten nur schwer zu trennende Kohlenwasserstoff-Gemische. V wurde daher bei -15° in Chloroform bromiert, das

<sup>2)</sup> E. Giovannini u. H. Wegmüller, Helv. chim. Acta **41**, 933 (1958).

<sup>3)</sup> P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5430 (1956);  
W. v. E. Doering u. W. A. Henderson, jr., J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 (1958).

<sup>4)</sup> W. G. Dauben u. P. Laug, Tetrahedron Letters **11**, 453 (1962).  
Herrn Prof. W. G. Dauben sei für die Überlassung der Spektren von VIII gedankt.



hierbei erhaltene Dibromid VI (Schmp. 25-26°) mit Dimethylamin in Benzol bei 60-70° zum Amin VII umgesetzt und letzteres mit Methyljodid quaternisiert. Daß bei der Bromaddition an V und der nachfolgenden Eliminierung der Cyclopropanring unberührt blieb, ging aus den Spektren der genannten Zwischenprodukte hervor. Das Jodmethylat von VII unterliegt schon beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Äthanol der Hofmann-Eliminierung, die zu einem gaschromatographisch reinen Kohlenwasserstoff (Sdp.  $_{11}$  61-62°;  $n_D^{20} = 1.5267$ ) führt.

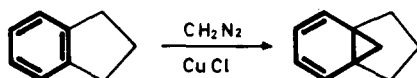
Dem Kohlenwasserstoff kommt nach seinem NMR-Spektrum eindeutig die Norcaradienstruktur I (n=1) zu; Integration der Bandengruppen ergibt das erwartete Protonenverhältnis von 2:2:7:1. Die beiden nicht äquivalenten Protonen des Cyclopropanrings erscheinen als ein AB-System mit Dubletts bei 10,4 und 8,57 $\tau$  ( $J \sim 4$  Hz). Da das Dublett mit dem niedrigeren  $\tau$ -Wert im Absorptionsbereich der sechs Protonen des Cyclopentanrings (7,62 - 9,46 $\tau$ ) liegt, wurde seine Zuordnung durch ein Doppel-Resonanz-Experiment erhärtet. Das den vier olefinischen Protonen zugeschriebene Multiplett zwischen 3,77 und 4,49 $\tau$  besitzt den Habitus eines  $A_2B_2$ -Systems, dessen Symmetrie jedoch durch eine geringe "long-range"-Spin-Spin-Kopplung zu zwei Methylenprotonen gestört ist.

Das UV-Spektrum von I (n=1) zeigt ein Maximum bei 273  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3,47) sowie Andeutungen von zwei weiteren Maxima bei 255  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3,45) und 249  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3,45). Nachdem früher festgestellt wurde, daß Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien und das Anhydrid der Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-1,6-dicarbonsäure nahezu identische UV-Spektren auf-

weisen <sup>5)</sup>, kann das UV-Spektrum von I (n=1) auch für das Norcaradien selbst als typisch gelten. <sup>6)</sup>

Im Einklang mit der aus den Spektren abgeleiteten Struktur I (n=1) nimmt der Kohlenwasserstoff bei der katalytischen Hydrierung mit Platin zwei Mol-äquivalente Wasserstoff auf, wobei reines VIII entsteht. Er wurde ferner charakterisiert durch ein Maleinsäureanhydrid-Addukt (Schmp. 143-144<sup>o</sup>), das sich bereits beim Vereinen der Komponenten in der Kälte bildete.

Die Kenntnis der Eigenschaften von I (n=1), insbesondere seines gaschromatographischen Verhaltens, ermöglichte es uns zu prüfen, ob bei der CuCl-katalysierten oder photochemischen Reaktion von Diazomethan mit Indan <sup>7)</sup>, bei der bisher lediglich Hydroazulene isoliert wurden, auch eine Addition des Methylens an der 8,9-Stellung stattfindet. Ließ man Diazomethan auf Indan in Gegenwart von CuCl <sup>8)</sup> bei Temperaturen von 100-140<sup>o</sup> einwirken, so zeigte das Gaschromatogramm des Produktgemischs (an einer Säule von 20 % 1,2-Bis-(β-cyanäthoxy)-äthan auf Kieselgur) die Bildung einer geringen Menge (0,5-1 %) einer Verbindung



an, die das gleiche Retentionsvolumen wie I (n=1) besaß. Um diese Substanz in reinem Zustand zu gewinnen, waren weitere Trennungsoptionen an verschiedenen Säulen erforderlich. Die schließlich erhaltene

<sup>5)</sup> E. Vogel, O. Roos u. K. H. Disch, Liebigs Ann. Chem. **653**, 55 (1962).

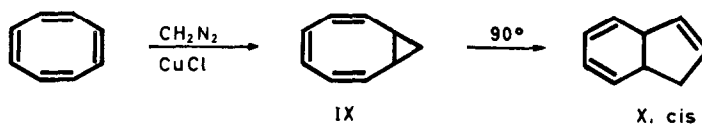
<sup>6)</sup> Ein überbrücktes Norcaradien, nämlich das Anhydrid der instabilen Bicyclo[4,1,0]hepta-2,4-dien-1,6-dicarbonsäure, wurde kürzlich auch im Arbeitskreis von A. Eschenmoser synthetisiert (Privatmitteilung von Herrn Prof. A. Eschenmoser).

<sup>7)</sup> W. v. E. Doering, J. R. Mayer u. C. H. DePuy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2386 (1953); K. Alder u. P. Schmitz, Chem. Ber. **86**, 1539 (1953).

<sup>8)</sup> Literaturübersicht bei W. v. E. Doering u. W. R. Roth (Tetrahedron im Druck).

einheitliche Fraktion erwies sich aufgrund ihres IR-Spektrums und ihres Maleinsäureanhydrid-Addukts (Schmp. 143-144<sup>o</sup>), das mit dem Addukt von I (n=1) keine Schmelzpunktsdepression ergab, als identisch mit dem Norcaradien-Kohlenwasserstoff <sup>9</sup>).

Im Zusammenhang mit der Norcaradien-Cycloheptatrien-Isomerisierung wurde auch das Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien (IX) dargestellt und auf sein thermisches Verhalten untersucht <sup>1</sup>). Man sollte von IX als einem Vinylogen des Norcaradiens erwarten, daß es leicht einer Ringerweiterung zu Cyclononatetraenen unterliegt. Der Nachweis der Bildung solcher Cyclononatetraene oder gar ihre Isolierung dürfte jedoch schwierig sein, da diese Verbindungen wegen des Vorhandenseins winkelgespannter Doppelbindungen vermutlich sehr reaktionsfähig sind und sich durch Isomerisierung zu bicyclischen Produkten stabilisieren.



Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien, Schmp. 18-19<sup>o</sup>;  $\lambda_{\max}$  245 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.59) wird nach neueren Befunden am vorteilhaftesten durch die CuCl-katalysierte Reaktion von Diazomethan mit Cyclooctatetraen gewonnen (Ausbeute 25-30 % an reinem Produkt). Der thermolabile Kohlenwasserstoff erfährt schon bei 90<sup>o</sup> eine Umlagerung und geht dabei in ein Gemisch von mindestens zwei Isomeren über. Bei dem Hauptprodukt (etwa 85 %) handelt es sich um das bereits bekannte cis-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4.7-trien (X) <sup>10</sup>), während die Struktur der übrigen Produkte noch ungewiß ist. In analoger Weise erhält man aus 9-Carbomethoxybicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien (Schmp. 41<sup>o</sup>) beim Erhitzen auf 160<sup>o</sup> hauptsächlich das isomere 9-Carbomethoxy-cis-bicyclo[4.3.0]nona-2.4.7-trien, dessen Struktur durch seine Spektren und durch chemische Umwandlungen sicher-

<sup>9</sup> Unveröffentlichte Versuche mit H. D. Roth.

<sup>10</sup> K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954).

gestellt wurde <sup>11)</sup>. Weitere Untersuchungen über diese und verwandte Isomerisierungsreaktionen sind im Gange.

Von sämtlichen neuen Verbindungen liegen zufriedenstellende Analysenergebnisse vor.

Für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren möchten wir Herrn Dr. Roy W. King, Department of Chemistry, Iowa State University, bestens danken.

---

<sup>11</sup> Die gleiche Umlagerung wurde inzwischen auch von V. Boekelheide und F. Bangert beobachtet. (Privatmitteilung von Herrn Prof. V. Boekelheide).