

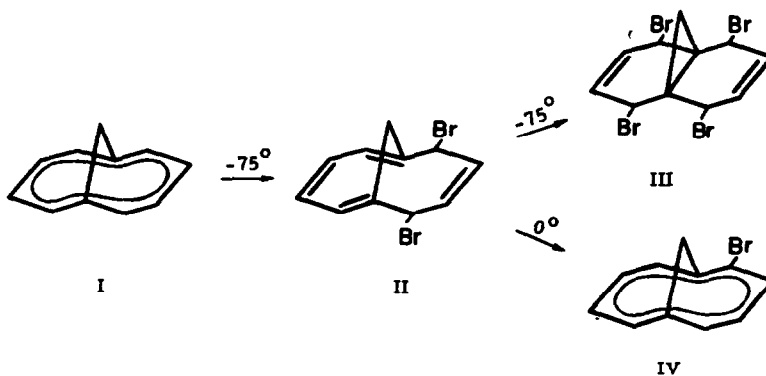
BROMIERUNG VON
1.6-METHANO- UND 1.6-OXIDO-CYCLODECAPENTAEN

E. Vogel, W. A. Böll und M. Biskup
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 4 February 1966)

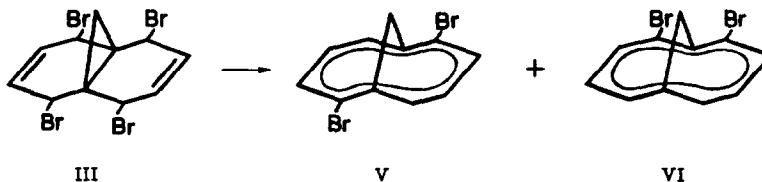
Wie vor kurzem berichtet ¹⁾, führt die Bromierung von 1.6-Methano-cyclodecapentaen (I) mit einem Mol Brom bei 0° in Chloroform zum 2-Brom-Substitutionsprodukt IV (Ausbeute 80 %). Um einen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten - IV kann sowohl durch elektrophile Substitution als auch über ein intermediäres Additionsprodukt entstanden sein -, schien es angebracht, die Umsetzung von I mit Brom in einem größeren Temperaturbereich zu verfolgen.

Es zeigte sich, daß bei -75° und Einsatz von 2 Mol Brom fast kein Substitutionsprodukt IV mehr auftritt (auch keine Folgeprodukte des-



selben), sondern mit über 75%iger Ausbeute ein strukturell und sterisch einheitliches Tetrabromaddukt vom Schmp. 146-147° (Zers.) gebildet wird, dem aufgrund nachstehender Befunde die Cyclopropanstruktur III zukommt.

Das Tetrabromaddukt, das oberhalb 210 m μ kein UV-Maximum aufweist, liefert mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran unter reduktiver Eliminierung der Bromatome das bekannte Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]-undeca-3.8-dien²⁾. Mit Kalium-tert.-butylat in Äther (10°) spaltet es leicht zwei Mol Bromwasserstoff ab, wobei 2.7-Dibrom-¹⁾ und 2.10-Dibrom-1.6-methano-cyclodecapentaen (V bzw. VI) entstehen.



Die 2.10-Position der Bromatome in dem noch unbekanntem Dibromid (VI), Schmp. 76°, folgt daraus, daß einerseits in seinem NMR-Spektrum die CH₂-Protonen als Singulett (10.4 τ) und die vinyllischen Protonen als zwei identische ABC-Systeme (2.3-3.3 τ) erscheinen, andererseits die aus dem Dibromid über die Dilithiumverbindung (mittels Butyllithium in Äther bei 0°) gewonnene Dicarbonsäure, Schmp. 214-215° (Zers.), durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid, Schmp. 196°, umgewandelt werden konnte. Das 1.6-Methano-cyclodecapentaen-Gerüst von Dicarbonsäure und Anhydrid ist durch NMR- und UV-Spektren sichergestellt.

Legen chemisches Verhalten und UV-Spektrum für das Tetrabromaddukt bereits die Grobstruktur III nahe, so wird diese durch das NMR-Spektrum noch erhärtet und darüber hinaus um einige konfigurative Details ergänzt (Abb. 1a).

Die beiden AB-Dubletts der Methylenprotonen bei 8.5 und 8.8 τ zeigen mit 5.5 Hz eine geminale Kopplung, die am besten mit der Ge-

genwart von Cyclopropanprotonen vereinbar ist. Daß diese Protonen bei relativ niedrigem Feld absorbieren, dürfte durch eine entschirmende Wirkung der Bromatome verursacht sein. Die Multipletts bei 4.0 und 4.7 τ bilden - ihrer Symmetrie nach zu schließen - ein A_2X_2 -System (Bestätigung durch Doppelresonanz)³⁾. Auch die verbreiterten Singulett-signale bei 4.1 und 4.4 τ können als A_2X_2 -System aufgefaßt werden, doch besteht hier zwischen A- und X-Protonen nur eine geringe Kopplung (Diederwinkel um 90°). Es liegen somit neben den beiden magnetisch nichtäquivalenten Cyclopropanprotonen vier Paare jeweils gleichartiger Protonen vor, ein Befund, dem unter Berücksichtigung der chemischen Umwandlungen nur Struktur III mit cis-1.4-ständigen Bromatomen in beiden Cyclohexenringen gerecht wird. Noch offen bleibt vorläufig, ob die Brompaare bezogen auf den Dreiring syn-anti-konfiguriert sind oder eine syn-syn- bzw. anti-anti-Konfiguration mit unterschiedlicher Konformation der Cyclohexenringe einnehmen⁴⁾.

Aus der Bildung von III geht hervor, daß die Bromierung von I bei tiefer Temperatur primär zu einem Dibromaddukt (cis-1.4-Addition) führt. Es gelang nunmehr, diese Zwischenstufe NMR-spektroskopisch sichtbar zu machen. Abb. 1b zeigt das bei -60° gemessene NMR-Spektrum des Produktgemisches, das bei der Umsetzung von I mit einem Mol Brom bei -75° anfällt. Neben den Resonanzen von I (A_2B_2 -System bei 2.9 τ und Singulett bei 10.5 τ) und III (vgl. Abb. 1a) findet sich eine Reihe neuer Signale (schwarz markiert), die von dem Dibromaddukt herrühren müssen; denn sie verschwinden irreversibel beim Erwärmen der Mischung auf 0° , während sich gleichzeitig das Spektrum des 2-Brom-Substitutionsprodukts IV entwickelt.

Für das Dibromaddukt kommt neben der Struktur II mit gegenüber I unverändertem Kohlenstoffgerüst die der entsprechenden Norcaradienform in Betracht. Diese Strukturfrage wird durch einen Vergleich des NMR-Spektrums (Abb. 1b) mit dem von 2.5-Dihydro-1.6-methano-cyclo-decapentaen⁵⁾ (Abb. 1c) geklärt. Es lassen sich danach die Resonanzsignale des Dibromaddukts bei 3.3 und 3.8 τ (A_2X_2 -Multiplett der Pro-

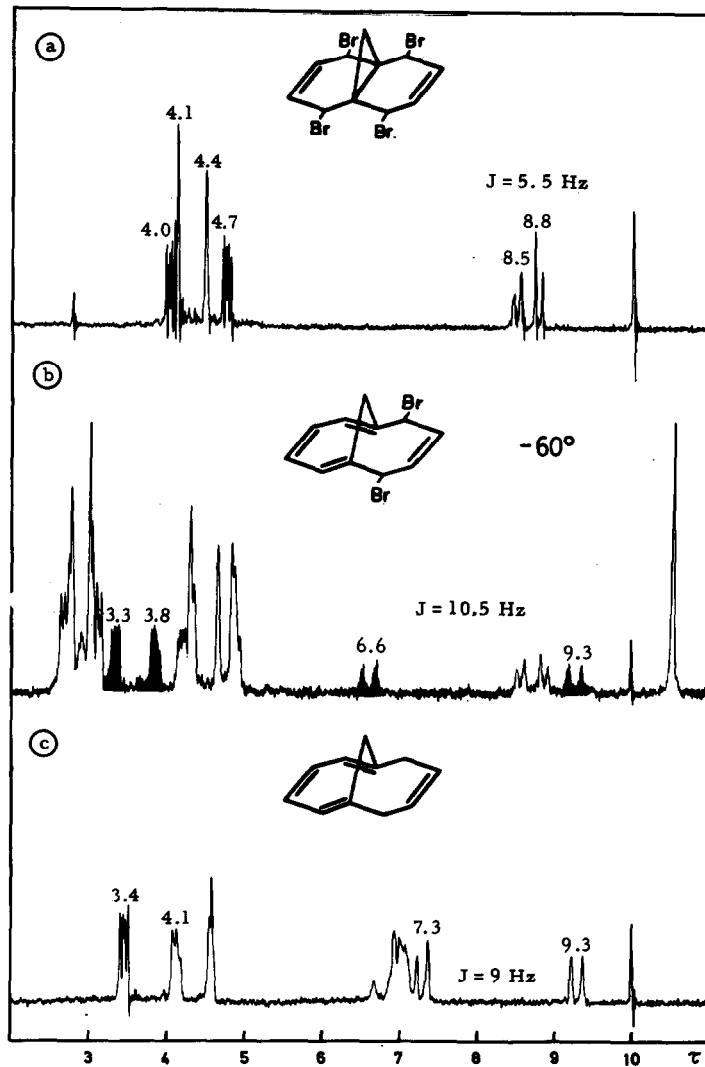
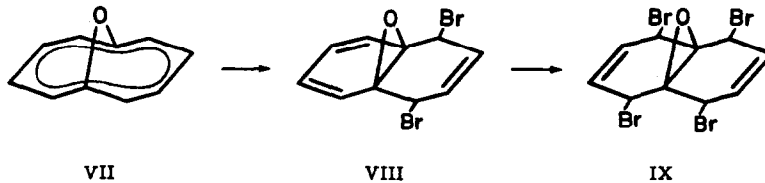


Abb. 1: NMR-Spektren bei 60 MHz, TMS als innerer Standard;
 (a) und (b) in CDCl_3 , (c) in CCl_4 .

tonen des konjugierten Systems) sowie bei 6.6 und 9.3 τ (AB-Didublett der Brückenprotonen mit $J = 10.5$ Hz) eindeutig im Sinne der Cycloheptatrienstruktur II interpretieren. Der im Tetrabromaddukt III vorhandene Dreiring wird folglich erst im Zuge der Aufnahme des zweiten Mols Brom, vermutlich in einem Synchronprozess, geschlossen.

Der für tiefe Temperatur erbrachte Nachweis, daß I mit Brom unter Addition reagiert, schließt die Bildung von IV durch elektrophile Substitution bei veränderten Versuchsbedingungen nicht aus. Die Frage eines möglichen Wechsels im Substitutionsmechanismus, insbesondere mit steigender Reaktionstemperatur, wird weiterverfolgt.

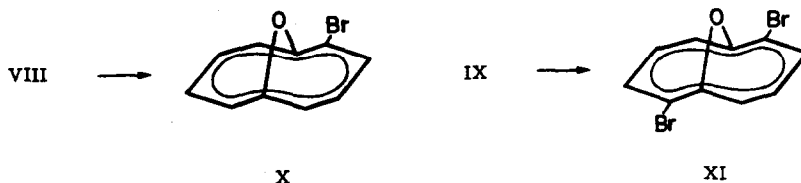
Bei der ebenfalls untersuchten Bromierung des 1.6-Oxido-cyclodecapentaens (VII) ⁶⁾ läßt sich unter geeigneten Versuchsbedingungen (1 Mol Brom in Methylenechlorid, -75°) ein relativ stabiles, farbloses Dibromaddukt, Schmp. 74° (Zers.), isolieren. Interessanterweise besitzt dieses Addukt nicht die II analoge Oxepinstruktur, sondern muß aufgrund seiner Spektren als das mit dem Oxepin-Derivat valenzisomere Benzoloxyd VIII angesprochen werden. Die tricyclische Struktur VIII ergibt sich vor allem



aus dem UV-Spektrum (Schulter bei 257 m μ mit $\epsilon = 3400$). Sieht man von der durch die Bromatome bedingten hohen Endabsorption ab, so stimmt das Spektrum gut mit dem des 8.9-Indanoxyds ⁷⁾ (λ_{\max} 258 m μ mit $\epsilon = 4900$) überein. Ein Oxepin ließe dagegen ins Sichtbare reichende Absorption erwarten.

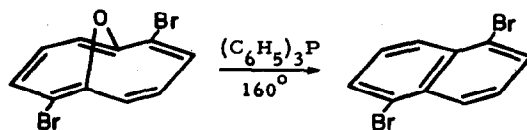
VIII geht bei weiterer Bromierung in ein Tetrabromaddukt (IX) über, Schmp. $152-153^{\circ}$ (Zers.), in dem laut NMR-Spektrum den Bromatomen die gleiche Stellung und wahrscheinlich auch die gleiche Konfiguration (jeweils cis-1.4-Addition) zukommt wie bei III. Beide Bromaddukte las-

sen sich mit Natriumjodid in Aceton nahezu quantitativ in VII zurückverwandeln.



Während Versuche, VIII thermisch zu dehydrohalogenieren, unübersichtlich verliefen, führt die Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat (in Äther bei 0°) glatt zum 2-Brom-1.6-oxido-cyclodecapentaen (X), Sdp. 0.01 92-93°, Schmp. 15-17°. Die NMR- und UV-Spektren von X entsprechen denen von IV. Analog VII erfährt X an Silicagel eine Isomerisierung zu einem 1-Benzoxepin, von dem feststeht, daß sich der Brom-Substituent im aromatischen Kern befindet. Die Bereitung der Grignardverbindung aus X stößt auf Schwierigkeiten, doch kann das Bromid mit Butyllithium (Äther, -95°) in die Lithiumverbindung übergeführt werden, deren Carboxylierung mit nachfolgender Veresterung (Diazomethan) 1.6-Oxido-cyclodecapentaen-2-carbonsäuremethylester, Schmp. 33°, ergibt.

Das Tetrabromaddukt IX liefert mit Kalium-tert.-butylat ein Dibrom-Substitutionsprodukt, das sich als 2.7-Dibrom-1.6-oxido-cyclodecapentaen (XI), Schmp. 97-98°, erwies. Die Strukturzuordnung beruht auf spektralen Vergleichen mit V sowie nicht zuletzt auf der Bildung von 1.5-Dibrom-naphthalin beim Erhitzen mit Triphenylphosphin auf 160°. Ab-



weichend von der Dehydrohalogenierung von III konnte im vorliegenden Falle das Isomere mit den Bromatomen in der 2.10-Stellung bisher nicht aufgefunden werden.

In dem Befund, daß das Dibromaddukt von 1.6-Methano-cyclodecapentaen die bicyclische, das von 1.6-Oxido-cyclodecapentaen hingegen die tricyclische Form bevorzugt, spiegeln sich die unterschiedlichen Gleichgewichtslagen in den Stammsystemen Cycloheptatrien-Norcaradien und Oxepin-Benzoloxyd ⁷⁾ ⁸⁾ wider. Die Überbrückung dieser Systeme durch die CHBr-CH=CH-CHBr-Gruppierung hat sicher in beiden Fällen eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung der Norcaradien- bzw. Benzoloxydform zur Folge (Klammereffekt), doch liegt in der Oxepin-Benzoloxyd-Reihe das Gleichgewicht des Stammsystems günstiger - Oxepin und Benzoloxyd besitzen annähernd die gleiche freie Energie -, so daß die Verschiebung sichtbar werden kann.

LITERATUR

- 1) E. Vogel und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 784 (1964).
- 2) E. Vogel und H. D. Roth, Angew. Chem. **76**, 145 (1964).
- 3) Diese Messung verdanken wir Herrn Privatdozent Dr. W. von Philipsborn, Universität Zürich.
- 4) Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen über die Konfiguration des Tetrabromaddukts (III) und verwandter Verbindungen sind im Gange (gemeinsam mit Dr. von Philipsborn).
- 5) Unveröffentlichte Versuche mit J. Eimer und H. D. Roth.
- 6) F. Sondheimer und A. Shani, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3168 (1964); E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 785 (1964).
- 7) E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Letters **1965**, 609; E. Vogel, R. Schubart und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 535 (1964).
- 8) H. Günther, Tetrahedron Letters **1965**, 4085.