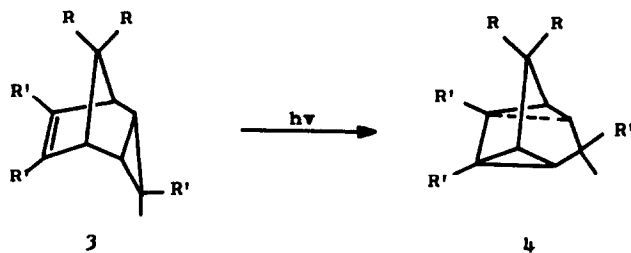
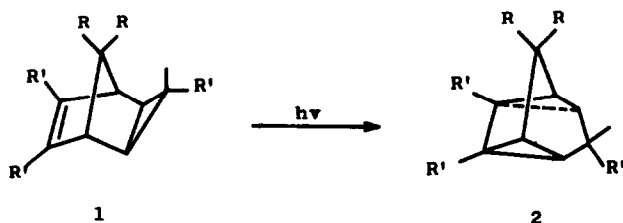


Thermische Isomerisierung des Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]
 octen-Systems.

H. Prinzbach, W. Eberbach ¹⁾, M. Klaus ²⁾, G.v. Voh ²⁾
 und U. Scheidegger ³⁾.

(Received 9 February 1966)

WIR haben vor kurzem über die Synthese der Tetracyclo
 [3.3.0.0^{2.8}.0^{4.6}]octan-Derivate 2 und 4 durch lichtin-

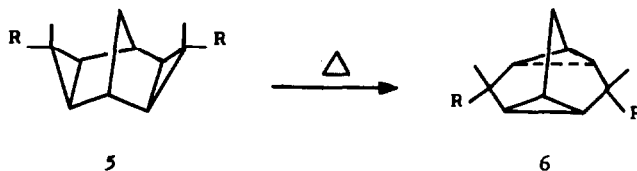


a: R = H ; R' = CO₂CH₃ b: R = H ; R' = CO₂H

c: R/R = C₂H₄; R' = CO₂CH₃ d: R/R = C₂H₄; R' = CO₂H

duzierte Homovinylcyclopropan-Isomerisierung der exo-

bzw. endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-Verbindungen 1 und 3 berichtet ⁴⁾. Gleichzeitig ist die Mitteilung von Baylouny et. al. ⁵⁾ erschienen, dass die zu 1 und 3 homologen Verbindungen des Typs 5 (exo/exo; exo/endo) anscheinend schon unter den recht milden Bedingungen der Synthese in einer thermisch ausgelösten Valenz-Isomerisierung die Tetracyclo[3.3.1.0^{2.8}.4.6]nonan-Derivate 6 liefern.

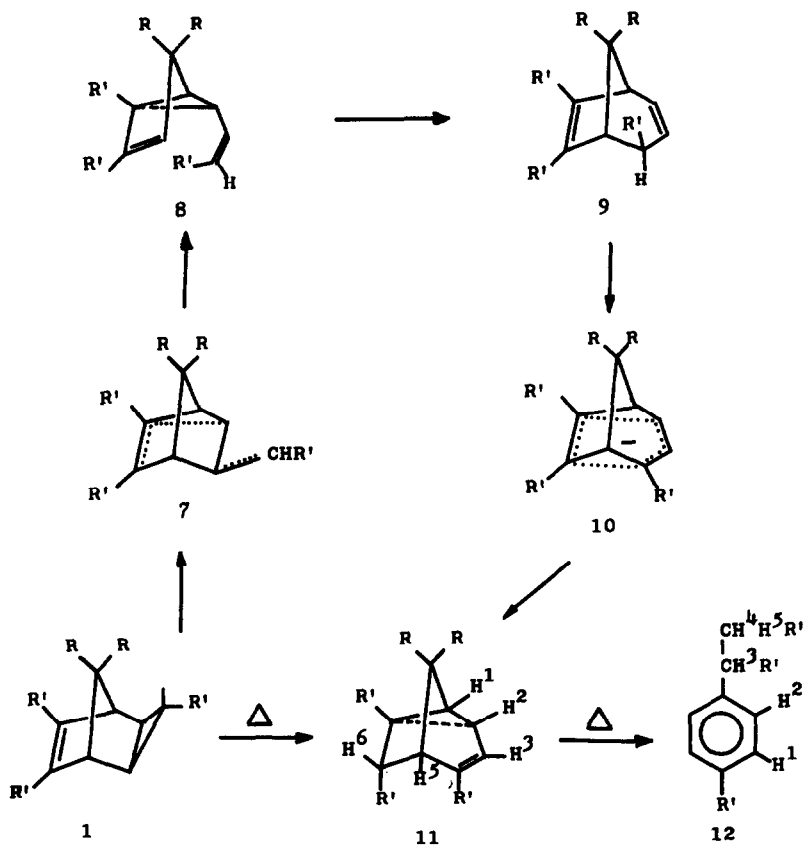


Es stellte sich deshalb die Frage, ob der Uebergang 1→2 bzw. 3→4 in einem elektronisch angeregten Zustand erfolgt, oder erst nach Rückfall in ein höheres Schwingungsniveau des Grundzustandes ("internal conversion") abläuft ⁶⁾.

Wir haben das Verhalten der Tricyclen 1a und 1c bei Zufuhr thermischer Energie untersucht und kommen zu dem Schluss, dass die Pyrolyse und Photolyse mit grosser Wahrscheinlichkeit keine gemeinsamen Uebergangszustände durchlaufen :

1a ist bis etwa 200° stabil, im Bereich zwischen 220° bis 240° aber findet eine NMR-spektrometrisch gut kontrollierbare ($t_{1/2}(240^\circ)$ ca. 75 min) Isomerisierung zu

11a (70%) statt. Oberhalb 260° wandelt sich 11a weiter um; das Hauptprodukt haben wir als p-Carbomethoxy-phenylbernsteinsäuremethylester 12a identifiziert 7).



a: R - H ; R' - CO₂CH₃

b: R/R - C₂H₄; R' - CO₂CH₃

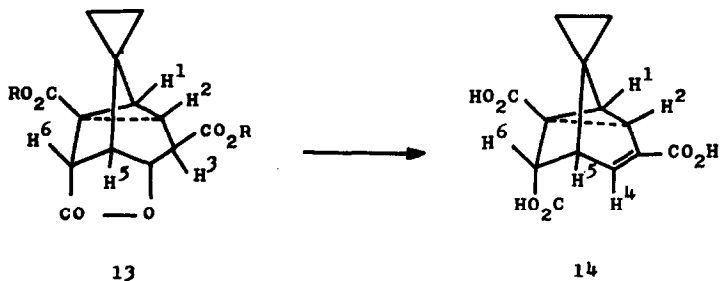
b: R - H ; R' - CO₂H

d: R/R - C₂H₄; R' - CO₂H

1c unterliegt schon bei etwas tieferer Temperatur ($t_{1/2}$ bei 200 - 220° ca. 150 min) und mit geringerer Spezifität (20 - 25%) der gleichen Isomerisierung zu 11c.

Im Gegensatz zu den exo-Triestern 1a und 1c sind die endo-Analogen 3a und 3c zumindest bis 260° stabil. Gleichartige Stabilitätsverhältnisse waren bereits für exo/endo-Epoxyde ⁸⁾ und Aziridine ⁹⁾ des Bicycloheptadiens beobachtet worden.

Die Strukturen 11 und 12 sind durch chemische und physikalische Daten gesichert. Insbesondere systematische Doppelresonanzmessungen bei 100 MHz (Tab.) ¹⁰⁾ erlaubten eine eindeutige Zuordnung. Diese wird durch die NMR-Analyse der zu 11d isomeren Tricarbonsäure 14 gestützt, die wir aus dem bei der Photoisomerisierung von 3d in Wasser neben 4d isolierten Lacton 13 gewonnen haben ¹¹⁾.



	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
11a (60.5°)	7.85 *** J ¹² -7.2 J ¹⁵ 1.0 J ^{18a} -2.5	7.17 J ²¹ -7.2 J ²³ -6.3	2.82 J ³² -6.3 J ³⁵ -1.9		6.7 J ⁵¹ 1.0 J ⁵³ -1.9 J ⁵⁶ -5.0 J ^{58a} -4.8	6.73 J ⁶⁵ -5.0
11b (265°) (Zers.)	7.66 ** J ¹² -7.5 J ¹⁵ -0.5- 1.0 J ^{18a} -2.3	6.80 J ²¹ -7.5 J ²³ -6.2	2.31 J ³² -6.2 J ³⁵ -1.8		5.75 J ⁵¹ -0.5- 1.0 J ⁵³ -1.8 J ⁵⁶ -5.1 J ^{58a} -4.5	6.14 J ⁶⁵ -5.1
11c	8.25 * J ¹² -7.4 J ¹⁵ -1.3	7.14 J ²¹ -7.4 J ²³ -6.0	2.76 J ³² -6.0 J ³⁵ -1.8		7.11 J ⁵¹ -1.3 J ⁵³ -1.8 J ⁵⁶ -5.1	6.40 J ⁶⁵ -5.1
11d (245°)	7.94 ** J ¹² -7.0	6.72 J ²¹ -7.0	unter Pyridin		6.47 J ⁵⁶ -5.0	5.80 J ⁶⁵ -5.0
12a (85°)	2.00 *** (A ₂)	2.65 (X ₂)	5.85 J ³⁴ -5.5 J ³⁵ -9.5	6.79 J ⁴³ -5.5 J ⁴⁵ -16.5	7.32 J ⁵³ -9.5 J ⁵⁴ -16.5	
13 (175°)	8.19 *** J ¹² -8.4	7.55 J ²¹ -8.4 J ²³ -6.0 J ²⁴ -1.9	6.60 J ³² -6.0	4.86 J ⁴⁵ -6.8 J ⁴² -1.9	7.55 J ⁵⁴ -6.8 J ⁵⁶ -4.8	6.84 J ⁶⁵ -4.8
14 (275°) (Zers.)	8.29**** J ¹² -7.6	6.90 J ²¹ -7.6 J ²⁴ -2.3		3.12 J ⁴² -2.3 J ⁴⁵ -7.0	7.55 J ⁵⁴ -7.0 J ⁵⁶ -5.2	6.63 J ⁶⁵ -5.2

* in CCl₄ - ** in C₅H₅N - *** in CDCl₃ - **** in DMSO-d₆

Tabelle

Chemische Verschiebungen (τ) und Kopplungskonstanten (Hz, Absolutwerte) der Verbindungen 11 - 14 (Fp.)

Der Klärung bedürfen noch die mechanistischen Details dieser pyrolytischen Isomerisierungsreaktionen. Es ist zwar gesichert, dass nach der Umwandlung des in 3 Stellung deuterierten (>95%) Triesters 1a das Deuterium zu 82% in der Position 6 (exo) von 11a auftritt ⁷⁾; offen ist aber noch die Frage, inwieweit diese Wasserstoffverschiebung direkt und intramolekular erfolgt. Plausibel erscheint ein über das mesomeriestabilisierte Diradikal 7 zum thermisch sehr labilen cis-Divinylcyclopropansystem 8 ¹²⁾ und über dessen Cope-Umlagerung zum Bicyclo [3.2.1] octadien-triester 9 führender Reaktionsweg. Für die Isomerisierung von 9 (die Stereochemie um C⁴ ist ungesichert) zu 11 lassen sich - vor allem im Hinblick auf die exo-Stellung von H⁶ - mehrere noch weitgehend spekulative Deutungen diskutieren ¹³⁾. Attraktiv erscheinen durch die Stabilität des Anions 10 ^{4,14)} begünstigte basenkatalysierte Reaktionen ¹⁵⁾.

- 1) Laboratoire de chimie organique de l'Université
Lausanne, Place du Château, Suisse
- 2) Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Breg.
- 3) Varian AG, Zürich / Schweiz
- 4) H. Prinzbach, W. Eberbach und G.v. Voh, *Angew. Chem.*
77, 454 (1965). Bei Einsatz anderer Lichtquellen ge-
lingt auch die entsprechende Isomerisierung des un-
substituierten Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octens: P.K. Free-
man, D.G. Kuper und V.N.M. Rao, *Tetrahedron Letters*,
27, 3301. (1965). Ein weiterer eleganter Zugang in das
Tetracyclo[3.3.0.0^{2.8}.4.6]octan-System wurde jüngst
von R. Askani eröffnet (*Chem. Ber.* 98, 3618 (1965))
- 5) R.A. Baylouny und R. Jaret, *Abstr. of Papers*, 149.
meeting der ACS, 1965, p. 24p
- 6) R. Srinivasan, *J.Amer.Chem.Soc.* 84, 3432 (1962)
- 7) H. Prinzbach und M. Klaus, nicht publiziert
- 8) J. Meinwald, S.S. Labana und M.S. Chadha, *J.Amer.Chem.*
Soc. 85, 582 (1963); J.T. Lumb und G.H. Whitham,
J.Chem.Soc. (London) 1964, 1189
- 9) A.C. Oehlschlager und L.H. Zalkow, *Chem.Communs.*
4, 70 (1965)
- 10) Ueber diese Untersuchungen werden wir an anderer
Stelle ausführlich berichten.
- 11) H. Prinzbach und W. Eberbach, nicht publiziert
- 12) E. Vogel, K.H. Ott und K. Gajek, *Liebigs Ann.Chem.*
644, 172 (1961); W.v.E. Doering und W.R. Roth, *Tetra-*
hedron, 19, 715 (1963); J.M. Brown, *Chem. Communs.*
11, 226 (1965)

- 13) Vgl. die thermische Isomerisierung der epimeren 3.4-Dibrombicyclo[3.2.1]octadiene (W.R. Moore, W.R. Moser und J.E. LaPrade, J.Org.Chem. 28, 2200 (1963) und des cis-Hexadiens-(1.4) (W.R. Roth und J. König, Liebigs Ann.Chem. 688, 28 (1965)
- 14) J.M. Brown und J.L. Occolowitz, Chem. Commun. 16, 376 (1965)
- 15) Einer Privatmitteilung von H.E. Simmons zufolge lässt sich auch das unsubstituierte exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen in der Gasphase glatt in das Tricyclo[3.2.1.0^{2.7}]octen umwandeln.