

KATIONISCHE UMLAGERUNG VON NORBORNADIENDIMERN IN DEN KAEFIGKOHLENWASSERSTOFF

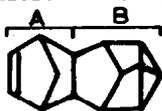
HEPTACYCLO (9,3,0^{1,11},0^{2,6},0^{3,10},0^{4,8},0^{7,14},0^{9,13}) TETRADECAN.

Hans-Dieter Scharf, Gregor Weisgerber (1), Hermann Höver (2)

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 1 August 1967)

Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von Katz und Acton (3) veranlaßt uns, über eigene Ergebnisse in der Chemie der Norbornadiendimeren zu berichten (4).



1

In einer Reihe von Publikationen wurde die Darstellung isomerer Norbornadiendimeren des Strukturtyps 1 beschrieben (5-9).

Von den vier möglichen Stereoisomeren 2 - 5



2

endo-endo (10)



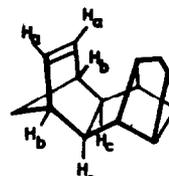
3

exo-endo



4

exo-exo



5

endo-exo

sind in der oben genannten Literatur die Strukturisomeren 2 und 3 beschrieben. Als Ausgangsmaterial für unsere Reaktion diente uns ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe 2 und 3, das wir nach einem Verfahren von E.Müller, H.Beecken und F.Korte (11) mit einem Fe⁰-Katalysator bei höheren Temperaturen gewonnen haben.

Aus dem auf diese Weise zugänglichen Dimerengemisch des Norbornadiens wurden die Dimeren 2 und 3 in Mengen von 200-300g mit Hilfe einer 2m langen, heizbaren und mit V4A-Maschendraht gefüllten Destillationskolonne bei 10 Torr herausdestilliert. Die Destillation wurde mit einem automatischen Kolonnenkopf gesteuert.

Die physikalischen Eigenschaften der von uns isolierten Isomeren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Isomeres	Sdp ₁₀ (°C)	Fp(°C) (12)	n_D^{20}	D_4^{20}
2	122	-23 bis -21	1,5521	1,105
3	117-119	14 bis 18	1,5457	1,092
5	121-122	-	1,5446	1,09

Die physikalischen Eigenschaften von 5 sind in die Tabelle aufgenommen, obwohl dieses Isomere nicht in der nach (11) gewonnenen Reaktionsmischung enthalten ist. Wir konnten das Isomere 5 auf folgende einfache Weise erhalten:

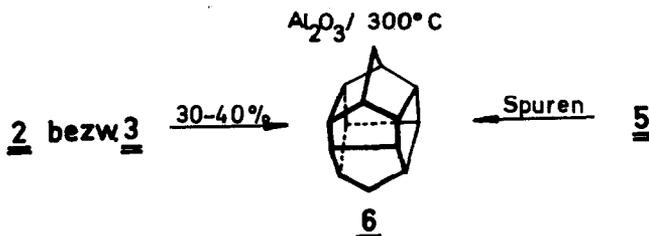


Die Struktur von 5 wurde auf der Basis von NMR-Doppelresonanzmessungen wie folgt festgelegt (14). Die Vinylprotonen Ha bilden ein Triplet bei 5,91 ppm. Die Allylprotonen Hb erscheinen als Septett bei 2,72 ppm. und vereinfachen sich durch Einstrahlung der Frequenz der Vinylprotonen zu einem Quintuplett.

Nach Davis und van Auker (15) wäre die Kopplung Hb/Hc, im Falle von Hc = endo (bezüglich des Norbornenmolekülteils A) ungefähr Null. Für diesen Fall, d.h. für endo-ständige Hc, müßte sich das Multiplett der Allylprotonen Hb bei der Einstrahlung der Frequenz der Vinylprotonen Ha zu einem Triplet vereinfachen.

Da dies, wie oben gesagt, nicht der Fall ist, muß daraus geschlossen werden, daß die Hc Protonen bezüglich des Ringteils A in 1 exo stehen.

Wir fanden nun, daß sowohl 2 als auch 3 bei 300°C über Al_2O_3 leicht in den Käfigkohlenwasserstoff 6 überführt werden.



Das Isomere 5 dagegen bildet unter diesen Bedingungen den Käfig 6 nur in Spuren. Ausgehend von 2 bzw. 3, oder einem Gemisch von beiden, lassen sich auf folgende Weise größere Mengen des Käfigs 6 gewinnen.

Durch ein vertikales, elektrisch beheiztes Rohr (Länge: 40 cm, Durchmesser: 26 mm), gefüllt mit Al_2O_3 (16) werden die Isomeren 2 bzw. 3, oder Gemische davon, mit Stickstoff als Trägergas bei 300°C geleitet. (ca. 30 ml Kohlenwasserstoff und 4-5 l N_2 pro Stunde). Nach einem Durchgang von 100 ml muß die Füllung erneuert werden, wenn man sie nicht bei 800°C mit Luft regeneriert. Das feste Reaktionsprodukt wird vom Öl abfiltriert, mit kaltem Aceton gewaschen und aus Aceton unkristallisiert.

Umsatz 30-40%. Die Reinigung kann auch durch Sublimation bei 10 Torr erfolgen.

6 Fp 160°C $^{14}H_{16}$ (184,27) %ber. (gef.), C 91,25 (91,2), H 8,75 (8,5).

6 zeigt im NMR (Varian 60, CCl_4) zwei Singulets. Das der 12 tertiären Protonen liegt bei 2,40 ppm, das für die vier sekundären Protonen bei 1,80 ppm. Die Verbindung

ist offenbar identisch mit dem von Th.J.Katz und N.Acton (3) und R.C.Cookson und Mitarb. (5) auf anderem Wege hergestellten Kohlenwasserstoff.

Eine strukturelle Voraussetzung für die Käfigbildung der Dimeren 3 - 5 scheint die endo-Verknüpfung des Norbornenmolekülteils A zu dem Nortricyclenmolekülteil B zu sein, die nur in den Isomeren 2 und 3 vorhanden ist.

Sterische Bedingungen für die Verknüpfung am Ringteil A sind nicht wesentlich für die Reaktion, da die durch die Protonierung der olefinischen Bindungen entstehenden Carboniumionen offenbar durch Wagner-Meerwein-Umlagerungen miteinander gekoppelt sind.

LITERATURREFERENZEN

- (1) Neue Anschrift: Dynamit Nobel AG, Troisdorf
- (2) Neue Anschrift: Union Rheinischer Kraftstoffe, Wesseling
- (3) Th.J.Katz, N.Acton Tetrahedron Letters No.27,2601 (1967)
- (4) Diese Arbeit wurde zum überwiegenden Teil in der Shell Grundlagenforschung, Schloß Birlinghoven in der Zeit von Juni 1965 bis Juli 1966 durchgeführt.
- (5) C.W.Bird, D.L.Colinese, R.C.Cookson, J.Hudec, R.O.Williams Tetrahedron Letters 1961,373
- (6) P.W.Jolly, F.G.A.Stone, K.Mackenzie J.chem.Soc. (London) 6416 (1965)
- (7) G.N.Schrauzer, S.Eichler Chem.Ber. 95,2764 (1962)
- (8) J.J.Mrowca, Th.J.Katz J.Amer.Chem.Soc. 88, 4012,5941 (1966)
Th.J.Katz, J.C.Carnahan, R.Boecke J.org.Chem. 32,1301 (1967)
- (9) G.N.Schrauzer, B.N.Bastian, G.A.Fosselius J.Amer.chem.Soc. 88,4890 (1966)
- (10) Die Bezeichnungen endo-exo etc. beziehen sich auf die Verknüpfung der Molekülteile A und B in 1. Das erste Wort betrifft den Teil A, das zweite B.
- (11) E.Müller, H.Beecker, F.Korte Ger. Patent Nr. 1.197.083, 22.Juli 1965
- (12) Die Schmelzpunkte sind von geschmatogr. reinsten Proben gemacht. Da die kryoskopische Konstante dieser Substanzklasse groß zu sein scheint, sind geringfügige Änderungen der Werte möglich.
- (13) Deltacyclen wurde hergestellt nach: L.G.Cannell Tetrahedron Lett. Nr.46,5967
H-D.Scharf, G.Weisgerber Tetrahedron Lett. Nr.16,1567 (1967) (1966)
- (14) Die Untersuchungen wurden von Herrn Prof. v. Philipsborn im org.chem. Institut der Universität Zürich durchgeführt. Wir möchten Herrn Prof. v. Philipsborn herzlich danken.
- (15) J.C.Davis, T.V.van Luken J.Amer.Chem.Soc. 87, 3900-3905 (1965)
- (16) Katalysatorträger Nr.A 1536, Kali-Chemie, Hannover