

ZUR STEREOCHEMIE DER 1.2-CYCLOADDITION AN DAS
BICYCLO[2.1.0]SYSTEM

W.R.Roth und M. Martin

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 17 August 1967)

Kürzlich haben wir berichtet (1), daß die Bildung des Bicyclo[2.1.0]pentans (I) beim thermischen Zerfall von 2.3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (II) bevorzugt unter Inversion an den Kohlenstoffen C-1 und C-4 erfolgt. Wir hatten

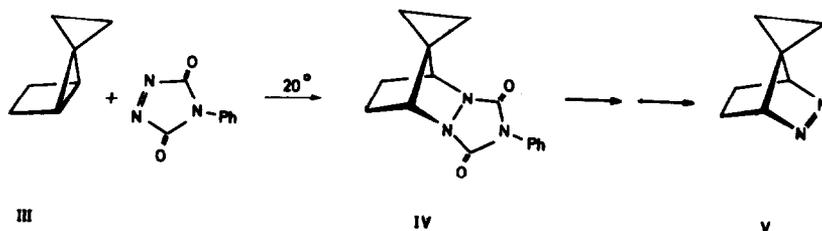


diesen überraschenden Befund durch die Beteiligung des austretenden Stickstoffs am produktbestimmenden Übergangszustand gedeutet, wobei offen blieb, ob es sich um eine synchrone oder stufenweise erfolgende Reaktion handelt.

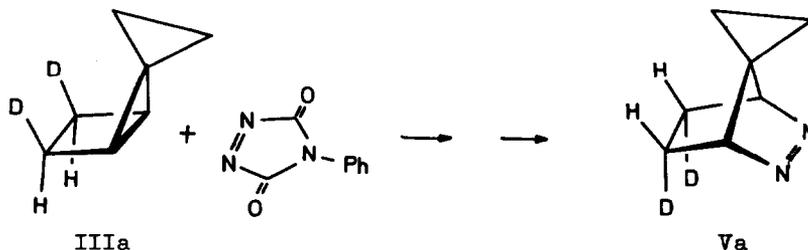
Die beobachtete Stereochemie könnte jedoch auch durch die Tatsache bedingt sein, daß bei der Abspaltung des Stickstoffs dem Kohlenstoff C-5 durch die frei werdende Ringspannung ein Impuls verliehen wird, der ein Durchschwingen durch die Ringebene des 1,3-Cyclopentandiradikals ermöglicht. Bimolekulare Desaktivierung würde dann ebenfalls zu der bevorzugten Bildung des invertierten Moleküls führen. Am produktbestimmenden Schritt wäre in diesem Fall der Stickstoff nicht beteiligt (2).

Um zwischen diesen Wegen zu entscheiden, haben wir die Stereochemie der Rückreaktion, der 1.2-Cycloaddition an das Bicyclo[2.1.0]system, untersucht. Nach dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität sollte die Addition - als Umkehr der Zerfallsreaktion - ebenfalls unter Inversion an den Kohlenstoffen C-1 und C-4 erfolgen, wenn der Stickstoff im produktbestimmenden Schritt der Zerfallsreaktion abgelöst wird. Wird dagegen die Stereochemie erst nach der Abspaltung des Stickstoffs bestimmt, gilt diese Restriktion nicht.

Die Umsetzung von Bicyclo[2.1.0]pentan-5-spiro-cyclopropan (III) (3) mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3.5-dion in Aceton bei 20° ergab in praktisch quantitativer Ausbeute ein Addukt IV (Fp.: 206°), das nach Verseifung, Decarboxylierung und Oxydation mit CuCl_2 in das 2.3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-cyclopropan (V) (3) überführt werden konnte.



Ausgehend von einem Gemisch aus 79 % endo,endo- (IIIa) und 21 % exo,exo- (IIIb) 2.3-Dideutero-bicyclo[2.1.0]pentan-5-spiro-cyclopropan (3) wurde bei der analogen Reaktionsfolge ein Produktengemisch erhalten, das aufgrund seines NMR-Spektrums (Abb.1) aus 79 % endo,endo- (Va) und 21 % exo,exo- (Vb) 4.5-Dideutero-2.3-diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-cyclopropan bestand.



Die Addition ist also - in den Grenzen der Analysengenauigkeit ($\pm 2\%$) - stereospezifisch erfolgt, und zwar unter Inversion an den Brückenkopfaten

C-1 und C-4. Das endo-ständig markierte Produkt IIIa geht in das endo,endo-markierte Addukt Va über, und das exo-ständig markierte Produkt IIIb gibt Anlaß zu dem exo,exo-Addukt Vb. Die Stereochemie der Addition ist somit identisch mit der Stereochemie der Zerfallsreaktion und legt den gleichen produktbestimmenden Übergangszustand in beiden Reaktionen nahe. Die Zwischenstufe eines 1.3-Cyclopentandiradikals beim Zerfall von II wird damit unwahrscheinlich.

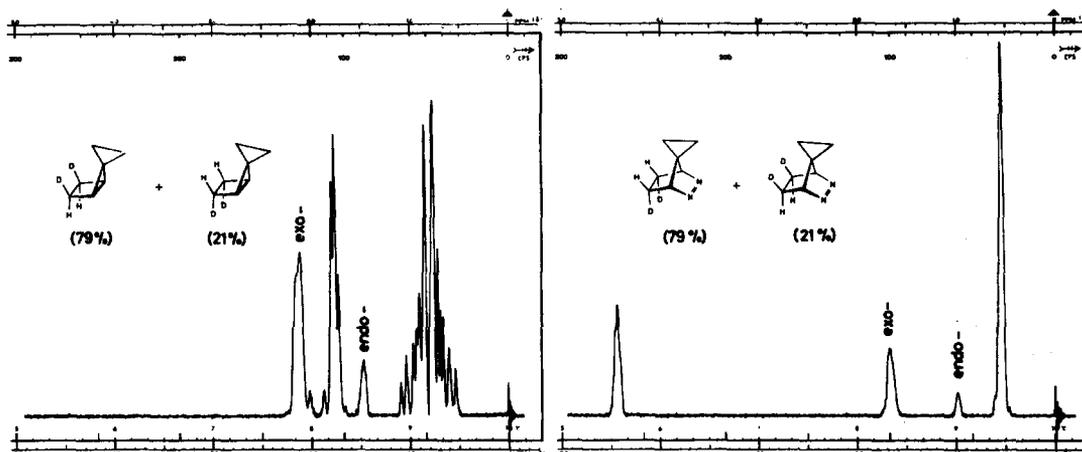
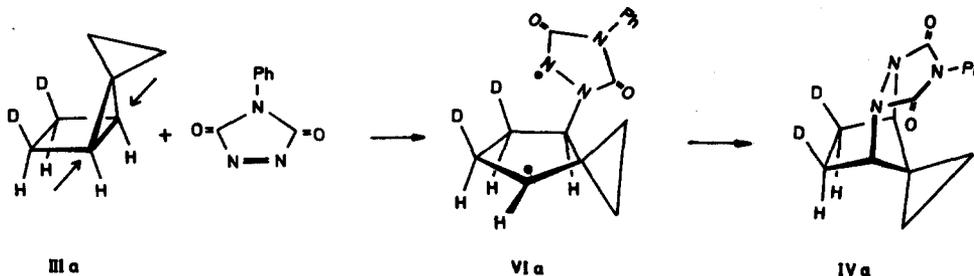


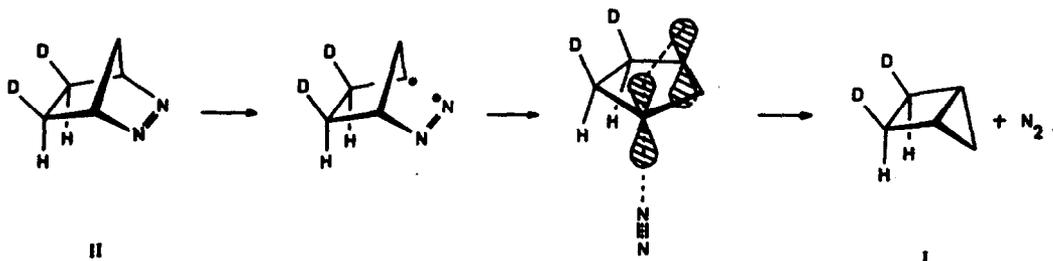
Abb.1 NMR-Spektrum von 2,3-Dideutero-bicyclo[2.1.0]pentan-5-spiro-cyclopropan (IIIa,IIIb) (links) und von 4,5-Dideutero-2,3-diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-cyclopropan (Va,Vb) (rechts) in CCl_4 .

Um eine Inversion an den Kohlenstoffen C-1 und C-4 bei der Addition zu erreichen, sollte der Angriff von der Rückseite der sich öffnenden Bindung erfolgen. Das aber schließt eine simultan verlaufende Cyclisierung aus. Darüber hinaus erscheint eine synchrone Cycloaddition auch aus sterischen Gründen



unwahrscheinlich, da die Spirogruppe einem Angriff von der endo-Seite im Wege steht, und allein ein Angriff von dieser Seite würde zu dem beobachteten

Produkt führen. Damit wird als primäres Reaktionsprodukt ein Diradikal (VI) nahegelegt, dessen Konfiguration nur eine Cyclisierung zu dem Produkt der beobachteten Stereochemie erlaubt.



Umgekehrt sollte dann auch der Zerfall von II in zwei Stufen erfolgen. Hier ist es die im zweiten Reaktionsschritt mit der Ablösung des Stickstoffs verbundene Inversion, die die Stereochemie bestimmt, und die in der nucleophilen aliphatischen Substitution eine gewisse Parallele besitzt.

Als Homo-1.2-cycloaddition steht eine zweistufig erfolgende Addition bzw. Abspaltung auch in Einklang mit den Erwartungen, die sich aus der Betrachtung der Orbitalsymmetrie ergeben (4).

LITERATUR

1. W.R.Roth und M. Martin, Liebigs Ann.Chem. **702**, 1 (1967).
2. W.v.E.Doering, Bürgenstockkonferenz 1967.
3. W.R.Roth und K.Enderer, Liebigs Ann.Chem. im Druck.
4. R.B.Woodward und R.Hoffmann, J.Amer.chem.Soc. **87**, 2046 (1965).