

KUPFER-I-SALZ-KATALYSIERTE DIAZOMETHANREAKTION
MIT HEXAMETHYLDEWARBENZOL

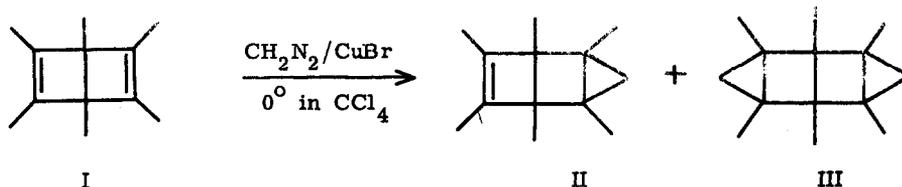
Untersuchungen an Diazomethanen, XXVII¹

Eugen Müller und Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 19 March 1968; received in UK for publication 25 March 1968)

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Kupfer-I-salz-katalysierte Reaktion von Diazomethan mit Aromaten^{2,5} setzten wir Hexamethyldewarbenzol (I) unter den üblichen Bedingungen um (0°C, gasförmiges Diazomethan). Durch präparative Gaschromatographie konnten wir zwei Homologe isolieren, denen wir auf Grund der analytischen und spektralen Daten die Strukturen II und III zuordnen.



Die Ausbeuten und das Mengenverhältnis von II und III hängen stark vom Molverhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 : \text{I}$ ab. Bei einem Verhältnis $\text{CH}_2\text{N}_2 : \text{I} = 2 : 1$ erhält man ein Gemisch aus 65% I, 30% II und <5% III (gaschromatographisch bestimmt). Bei einem fünffachen Diazomethanüberschuß enthält das Reaktionsgemisch 57% II und 22% III.

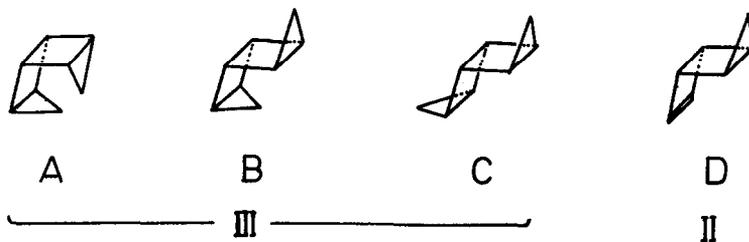
1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-tricyclo-[4.1.0.0^{2,5}]-hepten-(3) (II) stellt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. $187^\circ_{729 \text{ mm}}$ (nach Siwoloboff) dar. Es weist im NMR-Spektrum (in CDCl_3) drei gleich intensive Banden bei $\tau = 8.37$ (2 Methylgruppen an der Doppelbindung); $\tau = 8.91$ (2 Methylgruppen am Cyclopropanring) und $\tau = 9.20$ (2 Methylgruppen in 1.5-Stellung) auf.

Die Zuordnung ergibt sich durch den Vergleich mit Hexamethyldewarbenzol [$\tau = 8.45$ (12); 8.95 (6)]³ und Hexamethylprisman [$\tau = 9.03$]⁴ und durch die beobachtbare long range Kopplung (erkennbar durch Bandenverbreiterung; $J \leq 0.3$ Hz) des Tieffeldprotons der Methylengruppe (exo-Proton) mit den cis-ständigen Methylgruppen am Cyclopropanring. Die Methylengruppe erscheint als AB-Typ ($\tau_A = 9.10$; $\tau_B = 9.75$) mit einer für geminale Cyclopropanprotonen typischen Kopplung $J_{AB} = 4.4$ Hz⁵.

UV-Spektrum (Endabsorption) und IR-Spektrum (Hauptbanden bei: 3040 w, ca. 2980 sh, 2945/55 s, 2917 s, 2860 s, 1440 s, 1370 m, 1290 w, 1080 w, 1040 cm^{-1}) sind wenig charakteristisch. Die Analyse (ber.: C 88.56, H 11.44; gef.: C 88.44, H 11.12) und das Massenspektrum (Mol.-gew. ber.: 176; gef.: 176) stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein.

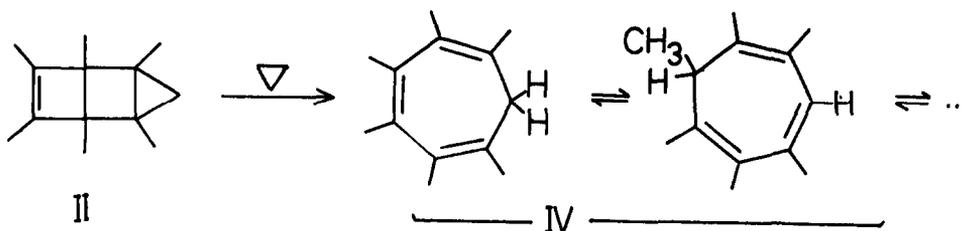
1.2.3.5.6.7-Hexamethyl-tetracyclo-[5.1.0.0^{2.6}.0^{3.5}]-octan (III)⁶ bildet farblose Kristalle vom Schmp. 150 - 153⁰ (typischer Camphergeruch). Das (temperaturunabhängige) NMR-Spektrum weist neben zwei Singulets bei $\tau = 8.67$ (4 Methylgruppen) und $\tau = 9.34$ (2 Methylgruppen) ein AB-Spektraltyp ($\tau_A = 9.45$; $\tau_B = 10.15$, $J_{AB} = 3.8$ Hz) für die geminalen Cyclopropanprotonen auf. UV-Spektrum (Endabsorption); IR-Spektrum (3043 m, 2985 sh, 2955 s, 2918 s, 2860 s, 1455 s, 1380 m, 1372 m, 1305 m, 1110 s, 1045 m, 1025 w, 937 cm^{-1}); Analyse (ber.: C 88.35, H 11.65; gef.: C 87.98, H 11.66) und Massenspektrum (Mol.-gew. ber.: 190; gef.: 190) stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein.

Das Auftreten nur eines AB-Teiles und nur zweier Sorten Methylsignale im Kernresonanzspektrum von III schließt eine cis/trans-Anordnung an den Vierringen (B) aus. Da A aus sterischen Gründen sehr **unwahrscheinlich** ist, muß III die W-förmige trans/trans-Struktur III C zukommen.



Weil III durch Weiterreaktion aus II entsteht, muß II die trans-Struktur D besitzen.

Übereinstimmend mit der Hoffmann-Woodward-Regel, die nur eine conrotatorische Cyclobuten-Butadien-Ringöffnung erlaubt⁷, ist II thermisch sehr stabil. Es lagert sich erst oberhalb 180° (Halbwertszeit bei 180° ca. 10 Min.) zu dem bei diesen Temperaturen erwarteten Gemisch der isomeren Hexamethylcycloheptatriene⁸ um:



IV zeigt im NMR-Spektrum keine Cyclopropanprotonen mehr. Das UV-Spektrum [λ_{\max} (log ϵ) 256 (3.51)] ist typisch für Cycloheptatriene. III ist selbst bei 200° noch stabil. Erst oberhalb 220° tritt Umlagerung zu noch nicht identifizierten Produkten ein.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg für ihre Unterstützung.

Literatur:

- (1) XXVI. Mitt.: E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr und B. Zeeh, Liebigs Ann.Chem., im Druck.
- (2) E. Müller, H. Fricke und W. Rundel, Z. Naturforsch. **15b**, 753 (1960);
E. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, Katalysierte Diazoalkanreaktionen in Fortschritte der chemischen Forschung, Band 7, Heft 1, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York **1966**, dort weitere Literatur.
- (3) W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967).
- (4) D. M. Lemal und J. P. Lokensgard, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5934 (1966);
W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani und H. Gröner, Angew. Chem. **79**, 54 (1967).
- (5) E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, Tetrahedron Letters **1965**, 423;
E. Müller und H. Kessler, Liebigs Ann. Chem. **692**, 58 (1966);

E. Müller und H. Kessler, Tetrahedron Letters 1965, 2673.

- (6) Dem Grundkohlenwasserstoff von III könnte man wegen des komplizierten systematischen Namens den Trivialnamen Welan (W-Form) geben. III wäre dann Hexamethylwelan.
- (7) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965);
R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Chem. Ber. 98,
2339 (1965).
- (8) Cycloheptatriene lagern sich thermisch durch σ -trope 1.5-Wasserstoffverschiebung leicht um.