

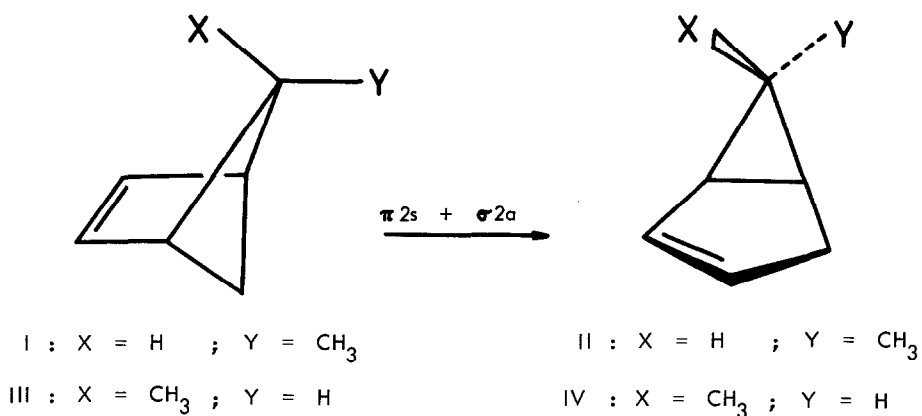
Zur Stereochemie der 1.3-sigmatropen Umlagerung
des Bicyclo[2.1.1]hexens-2

Wolfgang R. Roth und Adolf Friedrich
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 17 May 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Voraussagen über den Verlauf thermischer Reorganisationsprozesse sind durch die Tatsache erschwert, daß wir beurteilen müssen, wie effektiv in einem gegebenen Prozess die Orbitalüberlappung im Übergangszustand ist, daß wir abschätzen müssen, ob die Wechselwirkung ausreicht, um die Reaktion in eine durch die Orbital-symmetrie festgelegte Richtung zu lenken. Es ist daher von Interesse, die Stereoselektivität einer Reaktion in Abhängigkeit definierter sterischer Veränderungen des Übergangszustandes zu verfolgen. Unter diesem Aspekt haben wir die Thermolyse von exo- und endo-5-Methyl-bicyclo[2.1.1]hexen-2 untersucht.

Bicyclo[2.1.1]hexen-2 lagert sich bei Temperaturen von 150 - 200° in das isomere Bicyclo[3.1.0]hexen-2 um (1). Bei einem einstufigen Reaktionsverlauf sollte man für diese suprafaciale, 1.3-sigmatrope Verschiebung eine Inversion des wandernden Kohlenstoffs C₅ erwarten (2). Das endo-5-Methyl-derivat (I) sollte sich in das exo-6-Methyl-bicyclo[3.1.0]hexen-2 (II) umlagern, und das exo-5-Methyl-derivat (III) in das endo-6-Methyl-isomere (IV).

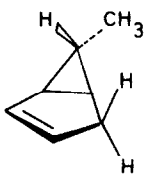
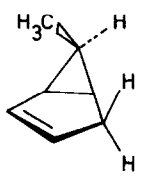
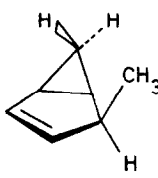
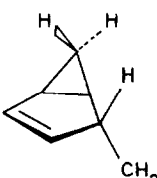
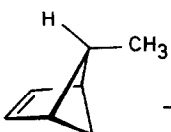
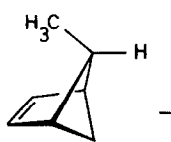


Die Darstellung von I und III erfolgte in Analogie zur Synthese des Grundkörpers (3). Photolyse von Heptadien-1,5-on-4 ergab ein 2 : 3 Gemisch von exo- und endo-5-Methyl-bicyclo[2.1.1]hexanon-2, das nach Überführen in die p-Toluolsulfonylhydrazone und Versetzen mit Methylolithium die Olefine I und III lieferte (4). Eine stereochemische Zuordnung war eindeutig aufgrund der NMR-Spektren möglich. Der Wasserstoff am Kohlenstoff C₅ erscheint in I als Quintett und zeigt die für die exo-Protonen des Bicyclo[2.1.1]hexan-Systems charakteristische "long range" Kopplung von $J = 6.7 \text{ Hz}$ (5). In III fehlt diese Kopplung, und der analoge Wasserstoff gibt hier durch die Kopplung mit den Brückenkopfprotonen ($J = 3 \text{ Hz}$) (5) Anlaß zu einem triplettierten Quartett.

Die Thermolyse von I und III bei 120° bzw. 150° führte zu dem in Tab. 1 angegebenen Gemisch von jeweils 3 Produkten, die sich ihrerseits unter den Thermolysebedingungen als stabil erwiesen.

Tabelle 1

Produktenverteilung bei der Thermolyse von I und III

				
	II	IV	V	VI
I  $\xrightarrow{120^\circ}$	98.5 %	0.5 %	1.0 %	—
III  $\xrightarrow{150^\circ}$	25.2 %	56.5 %	—	18.3 %

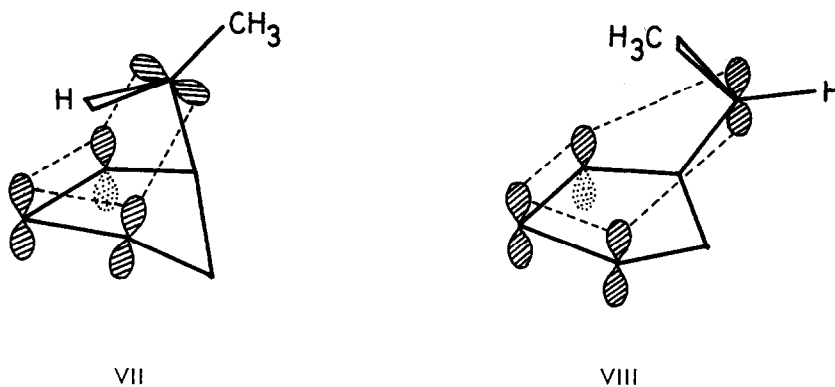
Die Umlagerungsprodukte wurden aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als die exo- bzw. endo-Isomeren des 6-Methyl- (II) bzw. (IV) und des 4-Methyl-bicyclo[3.1.0]hexens-2 (V) bzw. (VI) identifiziert. Die stereochemische Zuordnung war bei den 6-Methyl-isomeren durch die unterschiedliche cis- und

trans-Kopplungskonstante ($J = 7.5$ Hz bzw. 3.8 Hz) des Wasserstoffs am Kohlenstoff C_6 mit den Brückenkopfprotonen möglich (6). Bei den 4-Methyl-bicyclo[3.1.0]hexenen erfolgte die Zuordnung aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Methylgruppe in Bezug auf die Ebene des Cyclopropanrings. Im endo-Isomeren (V) befindet sich die Methylgruppe weitgehend über dem Cyclopropanring und sollte bei höherer Feldstärke absorbieren als im exo-Isomeren (VI), bei dem die Methylgruppe fast in der Ringebene angeordnet ist (6).

Die Umlagerung von I erfolgt also praktisch nur durch Öffnung der höher substituierten Bindung $C_1 - C_5$ und unter Inversion des wandernden Kohlenstoffs C_5 . Die Reaktion zeigt damit eine Stereochemie, wie man sie für eine durch die Orbitalsymmetrie kontrollierte Reaktion erwarten sollte und legt damit einen einstufigen Reaktionsverlauf nahe.

Die Umlagerung von III erfolgt zwar auch bevorzugt unter Inversion, aber die Bevorzugung ist weit geringer als bei der Umlagerung von I. Darüber hinaus konkurriert hier, wie die Bildung von VI zeigt, die Wanderung der Methylengruppe erfolgreich mit der Umlagerung des Kohlenstoffs C_5 .

Die unterschiedliche Stereoselektivität bei der Umlagerung von I und III dürfte Ausdruck der unterschiedlichen Energie der Übergangszustände VII und VIII sein.



Die in VIII über dem Ring angeordnete Methylgruppe bedingt eine Aufweitung des Moleküls, deren Folge eine weniger effektive Wechselwirkung der beteiligten Orbitale ist, und durch die die Reaktionsgeschwindigkeit $III \rightarrow IV$ um einen Faktor von ca. 10 vermindert wird.

Mit der über VIII verlaufenden synchronen Umlagerung $III \rightarrow IV$, die selbst nur noch geringfügig gegenüber dem mehrstufigen Reaktionsverlauf begünstigt ist, kann jetzt die Umlagerung $III \rightarrow VI$ der sterisch nicht behinderten Methylgruppe konkurrieren. Die höhere Energie der hier zu öffnenden Bindung $C_1 - C_6$ wird durch

den sterisch günstigeren Übergangszustand kompensiert und zeigt eine elektronische Stabilisierung des synchronen Übergangszustandes von ca. 2 - 3 kcal/Mol an.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

L i t e r a t u r

1. F.Th.Bond und L.Scerbo, Tetrahedron Letters 1969, 2789.
2. R.B.Woodward und R.Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 2511 (1965).
3. J.Meinwald und F.Uno, J. Am. Chem. Soc. 90, 800 (1968).
4. R.H.Shapiro und M.J.Heath, J. Am. Chem. Soc. 89, 5734 (1967); G.Kaufmann, F.Cook, H.Schechter, J.Boyle und L.Friedmann, J. Am. Chem. Soc. 89, 5736 (1967).
5. K.B.Wiberg, B.R.Lowry und B.J.Nist, J. Am. Chem. Soc. 84, 1594 (1962).
6. D.J.Partel, M.E.H.Howden und J.D.Roberts, J. Am. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).