

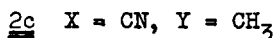
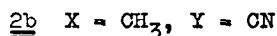
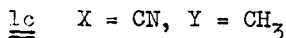
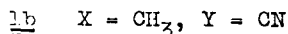
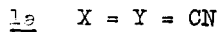
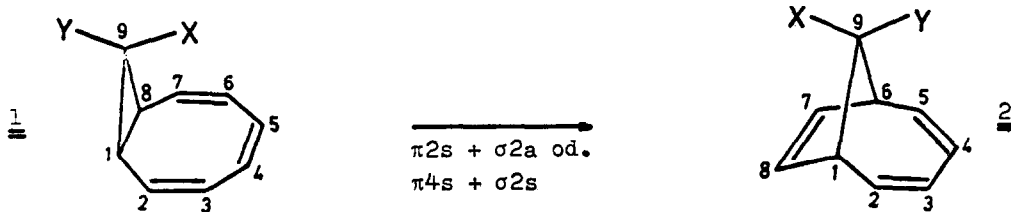
THERMOLYSE VON 9-CYANO-9-METHYL-CIS-BICYCLO[6.1.0]NONA-2.4.6-TRIEN

F.-G. Klärner

Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum

(Received in Germany 9 July 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

Während das unsubstituierte cis-Bicyclo[6.1.0]nonatrien sich bereits bei Temperaturen um 90° zu 8.9-Dihydroinden umlagert¹⁾, ist das 9.9-Dicyanoderivat 1a bis zu Temperaturen um 190° stabil und erfährt dann eine Isomerisierung zu 9.9-Dicyano-bicyclo[4.2.1]nona-2.4.7-trien (2a)^{2,3)}. Diese Umlagerung kann einmal das Ergebnis einer suprafacialen sigmatropen 1.3-Verschiebung sein, zum anderen durch eine 1.5-Wanderung zustande kommen. Bei einem synchronen Reaktionsverlauf erwartet man im ersten Fall eine Inversion und im zweiten eine Retention des wandernden Kohlenstoffs C₉⁴⁾. Das strukturelle Ergebnis ist für in 9-Stellung unterschiedlich substituierte Verbindungen identisch. In jedem Fall sollte der exo-Substituent des Ausgangsmaterials im Umlagerungsprodukt über den Dienteil angeordnet sein. Durch eine stereochemische Analyse sollte es also möglich sein, zwischen einem synchronen oder nicht synchronen Verlauf der Umlagerung 1 → 2 zu unterscheiden⁵⁾.



Die benötigten Derivate 1b und 1c ließen sich durch Umsetzung des Dikaliumsalzes von Cyclooctatetraen mit α,α-Dichlorpropionitril nach der Methode von Katz und Garrat⁶⁾ darstellen. Die stereochemische Zuordnung der säulenchromatographisch getrennten Diastereomeren 1b (Fp. = 77°) und 1c (Fp. = 42°)⁷⁾ war einmal durch

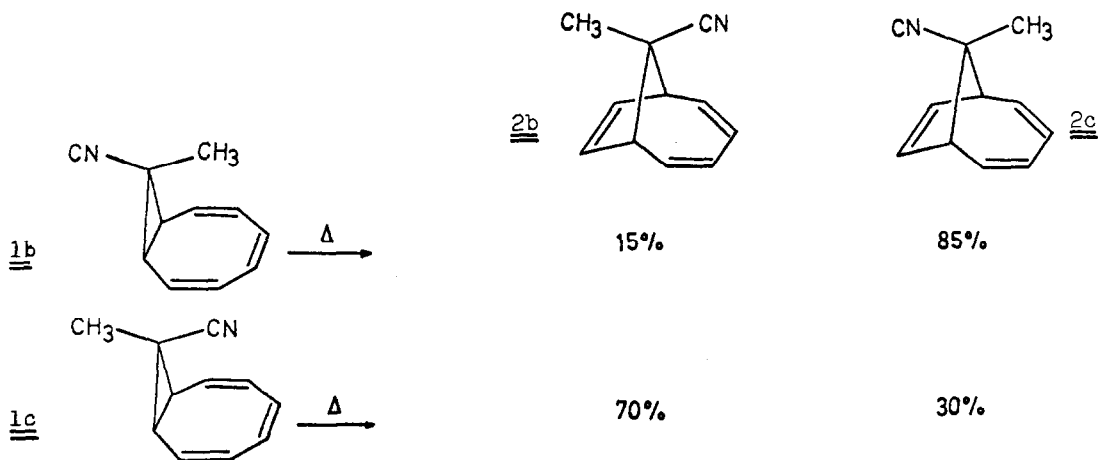
Vergleich der NMR-Spektren mit den strukturell gesicherten endo- und exo-9-Methyl-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrienen⁸⁾ möglich, zum anderen durch NMR-spektroskopische Messungen in Gegenwart des paramagnetischen Chelatkomplexes $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ⁹⁾. Die induzierte paramagnetische Verschiebung, die nach Messungen von Sanders und Williams¹⁰⁾ bei Nitrilen kleiner als bei Alkoholen und Aminen ist, nimmt erfahrungsgemäß mit wachsendem Abstand des beobachteten Wasserstoffs von der Position des Europiums (Koordinationsstelle) ab. Man erwartet deswegen bei Zugabe des Europiumkomplexes für 1b eine größere Verschiebung der Cyclopropanwasserstoffe H_1 und H_8 und eine kleinere Verschiebung der Olefinwasserstoffe H_2 und H_7 als für 1c (vgl. Tabelle I).

Tabelle I [NMR-Daten von 1b und 1c (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard)]

Protonen	τ -Werte von <u>1b</u>	$\Delta\tau$ von <u>1b</u> + $\text{Eu}(\text{DPM})_3$	τ -Werte von <u>1c</u>	$\Delta\tau$ von <u>1c</u> + $\text{Eu}(\text{DPM})_3$
H_1, H_8	7.89 (s)	1.17	8.33 (s)	0.87
H_2, H_7	4.28 (d)	0.53	4.04 (d)	1.22
H_3, H_6	3.98 (d)	0.33	4.00 (d)	0.47
H_4, H_5	4.21 (s)	0.22	4.14 (s)	0.30
CH_3	8.75 (s)	1.00	8.52 (s)	1.00

$\Delta\tau$ ist die Differenz der chemischen Verschiebungen der Wasserstoffe in ppm vor und nach der Zugabe des Europiumkomplexes, bezogen auf $\Delta\tau = 1$ für die Methylwasserstoffe.

Die Thermolyse von 1b und 1c führte sowohl in Lösung (180° , Benzol) als auch in der Gasphase (350° , "flow", $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) zu Gemischen von 2b und 2c der folgenden Produktenverteilung.



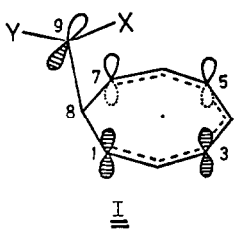
Außer den unter den Thermolysebedingungen stabilen Diastereomeren 2b und 2c entstand ein leicht polymerisierendes Nebenprodukt, bei dem es sich nach Dehydrierungsversuchen mit 2.3-Dichloro-5.6-dicyano-p-benzochinon um ein Dihydroindenderivat handelt.

Die Strukturen der säulenchromatographisch getrennten Diastereomeren 2b (Fp. = 92°) und 2c (Fp. = 52°) ließen sich NMR-spektroskopisch zuordnen. Die über den konjugierten Dien liegenden Methylwasserstoffe von 2c ($\tau = 8.87$) sollten stärker abgeschirmt werden als die Methylwasserstoffe von 2b ($\tau = 8.57$), die sich nach Dreidingsmodellbetrachtungen schon im entschirmenden Bereich der isolierten Doppelbindung befinden¹¹). Die stereochemische Zuordnung von 2b und 2c stimmt weiterhin mit den in Tabelle II aufgeführten NMR-spektroskopischen Befunden überein, die man mit Hilfe des Europiumkomplexes erhält.

Tabelle II [NMR-Daten von 2b und 2c (60 MHz, CCl₄, TMS als innerer Standard)]

Protonen	τ -Werte von <u>2b</u>	$\Delta\tau$ von <u>2b</u> + Eu(DPM) ₃	τ -Werte von <u>2c</u>	$\Delta\tau$ von <u>2c</u> + Eu(DPM) ₃
H ₁ , H ₆	7.00 (m)	0.97	6.72 (m)	1.20
H ₂ , H ₅	3.94 (m)	0.71	4.00 (m)	0.37
H ₇ , H ₈	4.89 (d)	0.52	4.69 (d)	0.62
CH ₃	8.57 (s)	1.00	8.87 (s)	1.00

Die thermische Umlagerung 1 → 2 verläuft stereochemisch augenscheinlich nicht einheitlich. Damit scheidet bereits die Orbital-Symmetrie-Kontrolle als dirigierender Faktor in der Umlagerung aus. Dennoch zeigt die Reaktion eine deutliche Stereoselektivität. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet die Annahme eines intermediären Diradikals I, von dem die bevorzugt gebildeten Produkte sich durch einen "least motion process" ableiten. Bei Rotation um die Bindungsachse C₉ — C₈ entgegen dem



Uhrzeigersinn sollten sich Bindungen zwischen C₉ und C₁ oder C₉ und C₃ bevorzugt durch Überlappung der schraffierten Orbitale, bei Rotation im Uhrzeigersinn Bindungen zwischen C₉ und C₇ oder C₉ und C₅ durch Überlappung der unschraffierten Orbitale schließen. Außer der beobachteten Stereochemie erwartet man daher von dem symmetrischen Diradikal I als Zwischenstufe,

daß (bei X vergleichbar Y) gleiche Teile von 1.3- und 1.5-verschobenen Produkten gebildet werden, sowie eine degenerierte Umlagerung des Ausgangsproduktes, bei der der "least motion process" dieselben stereochemischen Konsequenzen wie eine Orbital-

Symmetrie-kontrollierte 1.7-Verschiebung hat. Eine Prüfung dieser Voraussagen ist zur Zeit in Bearbeitung.

Herrn Professor W. R. Roth danke ich herzlich für viele Anregungen.

L i t e r a t u r

- 1) E. Vogel und H. Kiefer, Angew. Chem. 73, 548 (1961).
- 2) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1979 (1966), A. G. Anastassiou, R. P. Cellura und E. Ciganek, Tetrahedron Letters 1970, 5267.
- 3) Neben sterischen Effekten sollte hauptsächlich die elektronische Wechselwirkung des antisymmetrischen der oberst besetzten "Walsh-Orbitale" des Cyclopropans mit dem unterst unbesetzten π -Molekül-Orbital der Nitrilgruppe für das zur Stammverbindung unterschiedliche thermische Verhalten von 1a verantwortlich sein. R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1970, 2907.
- 4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 5) Die thermische Umlagerung von 9-Phenyl-9-phospha-cis-bicyclo[6.1.0]nonatrien zum 9-Phenyl-9-phospha-bicyclo[4.2.1]nonatrien, die bereits bei 70° stereospezifisch zum thermodynamisch instabileren Diastereomeren abläuft, interpretierten T. J. Katz, C. R. Nicholson und C. A. Reilly, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3832 (1966), als einstufige sigmatrope 1.5-Verschiebung.
- 6) T. J. Katz und P. J. Garrat, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4876, 5194 (1964).
- 7) Von den hier beschriebenen Verbindungen liegen NMR-, IR-, UV- und Massenspektren vor, die im Einklang mit den diskutierten Strukturen sind.
- 8) W. Grimme, Habilitationsschrift, Köln 1968, P. Radlick und W. Fenical, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1560 (1969).
- 9) $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ wurde nach der Methode von K. J. Eisentraut und R. E. Sievers, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5254 (1964) dargestellt.
- 10) J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 93, 641 (1971).
- 11) Diese Zuordnung wird durch die NMR-spektroskopischen Befunde des unsubstituier-ten Bicyclo[4.2.1]nonatriens 2c unterstützt. M. Fus, Diplomarbeit, Köln 1965.