

KATIONISCHE UMLAGERUNGEN IN EINIGEN BICYCLISCHEN SYSTEMEN

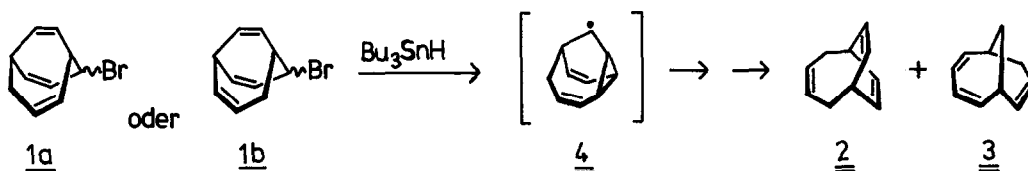
H.-P. Löffler

Institut für Organische Chemie der Universität 75 Karlsruhe

(Received in Germany 29 October 1971; received in UK for publication 23 November 1971)

Es ist bekannt, dass Homoallylradikale sich über Cyclopropylcarbinylradikale ineinander umlagern können ¹. Analog dazu lagern sich Homoallylkationen und Cyclopropylcarbinylkationen um ².

Vor kurzem ist gezeigt worden ³, dass ausgehend vom Addukt 1 ⁴ von HBr an Bullvalen radikalische Umlagerungen unter anderm zu den Molekülen 2 ⁵ und 3 ⁶ führen.



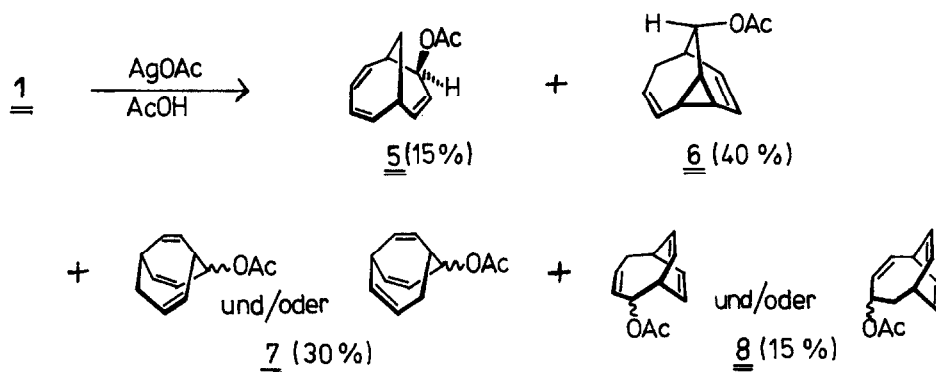
Wahrscheinliche Zwischenstufe dieser Reaktion ist das Cyclopropylcarbinylradikal 4 ³. Eine ähnliche radikalische Umlagerung tritt ein bei der Reduktion des Methoxymerkurierungsproduktes von Bullvalen mit NaBH₄ ⁷.

In der vorliegenden Arbeit wird über entsprechende kationische Umlagerungen berichtet, die von dem aus 1 erzeugten Carboniumion aus ablaufen.

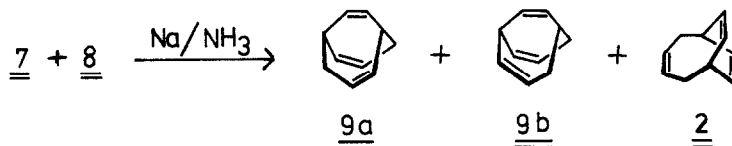
1 wird in Essigsäure in Anwesenheit von Silberacetat solvolysiert. Unter diesen Bedingungen erhält man die Produkte einer S_N1-Reaktion, als Zwischenstufen treten Carboniumionen auf ⁸.

Die Solvolyse von 2.6 g 1 ⁴ (12.3 mmol) in 90 ml Eisessig und 5 g Silberacetat (30 mmol) liefert 1.87 g (9.8 mmol) eines Gemischs isomerer Acetate der Summenformel C₁₂H₁₄O₂ (m/e = 190) (80 % Ausbeute). Das Acetatgemisch wird an Kieselgel mit Pentan/Äther (85/15) chromatographiert. Rein isoliert werden (in der Reihenfolge ihrer Elution) 280 mg 2 ⁴ und 750 mg einer Verbindung, der die Struktur 6 zugeschrieben wird (siehe unten). Zwischen diesen Fraktionen werden 840 mg eines Substanzgemischs eluiert, das -wie unten ausgeführt wird- aus den Acetaten 7 und 8 besteht. Wie die im folgenden Schema angegebene prozentuale Zusammensetzung zeigt, liefert die

Acetolyse von 1 bevorzugt Produkte mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst.

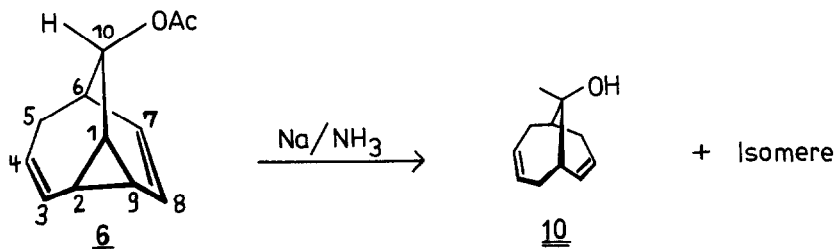


Das aus den Acetaten 7 und 8 bestehende Gemisch wird mit Na in flüssigem Ammoniak umgesetzt, man erhält ein Gemisch der Olefine 9a⁹, 9b¹⁰ und 2⁵.



Die Olefine werden durch Gaschromatographie abgetrennt und identifiziert, das Mengenverhältnis der Olefine wird wie in Lit.³ bestimmt und daraus wird auf die Zusammensetzung des Gemischs aus den Acetaten 7 und 8 geschlossen.

Die für die Verbindung 6¹¹ ($m/e = 190$; im UV Endabsorption: $\epsilon(230 \text{ nm}) = 1580$; $\epsilon(220 \text{ nm}) = 2220$) vorgeschlagene Struktur steht im Einklang mit dem NMR-Spektrum: strukturiertes m 3.8 τ - 4.4 τ [2H], m 4.48 τ [2H], m 4.77 τ [1H], m 7.58 τ [1H], m 7.76 τ [2H], s 8.02 τ [3H], m 8.0 τ - 8.45 τ [3H]. Aufnahme des NMR-Spektrums in Anwesenheit von steigenden Mengen Eu(DPM)₃¹² lässt die nahe beim koordinierenden Eu sich befindenden Protonen H-7 und H-8 als AB-Teil eines ABXY-Systems erkennen ($J_{AB} \sim 10 \text{ cps}$). Der Habitus der von Eu am weitesten entfernten Protonen H-5, H-5, H-4 und H-3 ändert sich mit steigender Eu(DPM)₃-Konzentration wenig, er entspricht dem der Protonen in

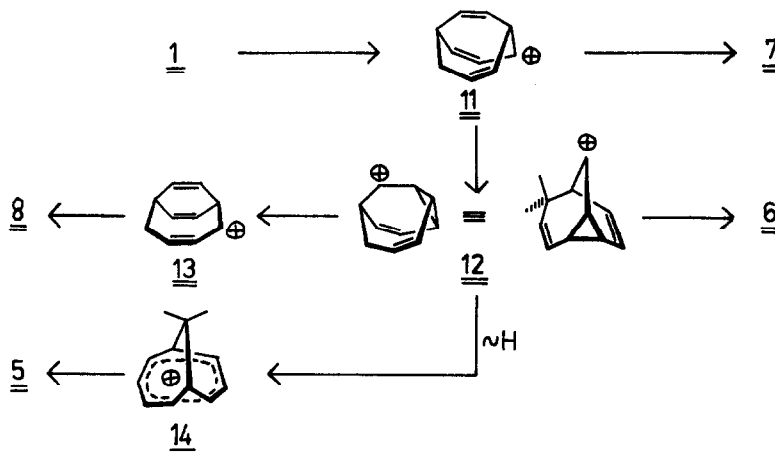


der Allylleinheit von 9a. Die zu 6 isomere Struktur mit der Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 (statt zwischen C-3 und C-4) ist auf Grund vorläufiger Doppelresonanzuntersuchungen weniger wahrscheinlich.

Chemisch wird der Strukturvorschlag gestützt durch Umsetzung von 6 mit Na in flüssigem NH_3 . In 6 gibt es mehrere Möglichkeiten für einen Angriff von Na an das Vinylcyclopropansystem unter Öffnung des Dreirings. Aus dem erhaltenen Gemisch von mindestens drei isomeren Alkoholen (75 % Ausbeute) konnte durch Säulenchromatographie 10¹³ isoliert werden, das aus 6 durch Spaltung der Cyclopropanbindung zwischen C-2 und C-9 entsteht. 10 wurde mit H_2/Pd weiter zur gesättigten Verbindung vom Fp. 148° ¹³ hydriert.

Mechanismus dieser Umlagerungen

Aus 1 dürfte in einer durch Ag^+ unterstützten $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion das Ion 11 entstehen; an 11 lagert sich das Acetat-Ion an zu 7. Als mögliche Zwischenstufen der zu den weiteren Produkten führenden Umlagerungen sind solche zu diskutieren, die relativ geringen Energieinhalt besitzen.



11 kann sich als Homoallylkation zu dem annähernd bisectionalen Cyclopropylcarbinyllkation 12 umlagern, das ähnlich wie das 9-Barbaralyl-Kation¹⁴ relativ stabil sein dürfte. An 12 addiert sich das Nukleophil stereoselektiv zu 6. Es kann dabei nicht entschieden werden, ob die Selektivität auf elektronische oder sterische Gründe zurückzuführen ist. Der Cyclopropanring in 12 kann sich öffnen zu dem Homoallylkation 13, Angriff des Nukleophils liefert 8. Die Entstehung von 5 kann am einfachsten erklärt werden durch eine Hydridverschiebung in 12 zu dem relativ sehr stabilen Bishomotropyliumion 14¹⁵. Die Geometrie in 12 ist für eine Hydridverschiebung günstig. Sie entspricht der im 2-Norboryllkation, in dem 2,6-Hydridverschiebungen sehr

rasch ablaufen ¹⁶. An 14 lagert sich das Nukleophil selektiv ¹⁵ aus der exo-Position an zu 5.

Die hier beobachtete kationische Umlagerung 11 → 12 läuft anscheinend auch ab bei der säurekatalysierten Addition von Methanol an Bullvalen. Bei längeren Reaktionszeiten tritt ein tricyclisches Nebenprodukt auf, das in seinem NMR-Spektrum dem der Verbindung 6 völlig analog ist und dem deshalb die entsprechende Struktur zugeschrieben wird ¹⁷.

Die beschriebene Umlagerung führt teilweise zu ähnlichen Produkten, wie sie von Schröder und Putze bei der Umsetzung von Bullvalen mit $Pb(OAc)_4$ und von Bullvalendibromid mit $AgOAc$ gefunden wurden ¹³. Diese Reaktionen könnten nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen.

Herrn Professor G. Schröder danke ich sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.K. Kochi, P.J. Krusic und D.R. Eaton, J.Amer.chem.Soc. 91, 1877, 1879 (1969)
- 2 M. Hanack und H.-J. Schneider, Angew.Chem. 79, 709 (1967)
- 3 H.-P. Löffler, Chem.Ber. 104, 1981 (1971)
- 4 G. Schröder und J. Thio, unveröffentlicht
- 5 K. Kraft und G. Koltzenburg, Tetrahedron Letters 4357 (1967);
G. Schröder und E. Machens, unveröffentlicht
- 6 E. Vogel, W.R. Roth und M. Fus, unveröffentlicht
- 7 H.-P. Löffler und G. Schröder, Tetrahedron Letters 2119 (1970)
- 8 R.H. Dewolfe und W.G. Young, Chem.Rev. 56, 753 (1956)
- 9 G. Schröder, Chem.Ber. 97, 3140 (1964)
- 10 J.N. Labows, Jr., J. Meinwald, H. Röttele und G. Schröder, J.Amer.chem.Soc. 89, 612 (1967)
- 11 Die Verbindung lieferte eine befriedigende C,H-Analyse
- 12 J.K.M. Sanders und D.H. Williams, J.Amer.chem.Soc. 93, 641 (1971);
M.R. Willcott, J.F.M. Oth, J. Thio, G. Plinke und G. Schröder, Tetrahedron Letters 1579 (1971)
- 13 G. Schröder und B. Putze, unveröffentlicht
- 14 P. Ahlberg, D.L. Harris und S. Winstein, J.Amer.chem.Soc. 92, 4454 (1970)
- 15 G. Schröder, U. Frange, N.S. Bowman und J.F.M. Oth, Tetrahedron Letters 3251 (1970); M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, J.Amer.chem.Soc. 92, 6346 (1970); P. Seidl, M. Roberts und S. Winstein, ibid. 93, 4089 (1971)
- 16 M. Saunders, P.v.R. Schleyer und G.A. Olah, ibid. 86, 5680 (1964)
- 17 H.-P. Löffler und G. Schröder, Chem.Ber. 103, 2105 (1970);
H.-P. Löffler, unveröffentlicht