

Sigmatrope Reaktionen von Spiro-norcaradienen\*

Heinz Dürr und Helge Kober

Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken

(Received in Germany 10 February 1972; received in UK for publication 21 February 1972)

Spiro-norcaradiene 1 stehen bei geeigneter Substitution im Gleichgewicht mit ihren Valenzisomeren den Spiro-tropylidenen 2<sup>1,2)</sup>. Diese Valenzisomere können interessante photochemische und thermische Reaktionen eingehen.



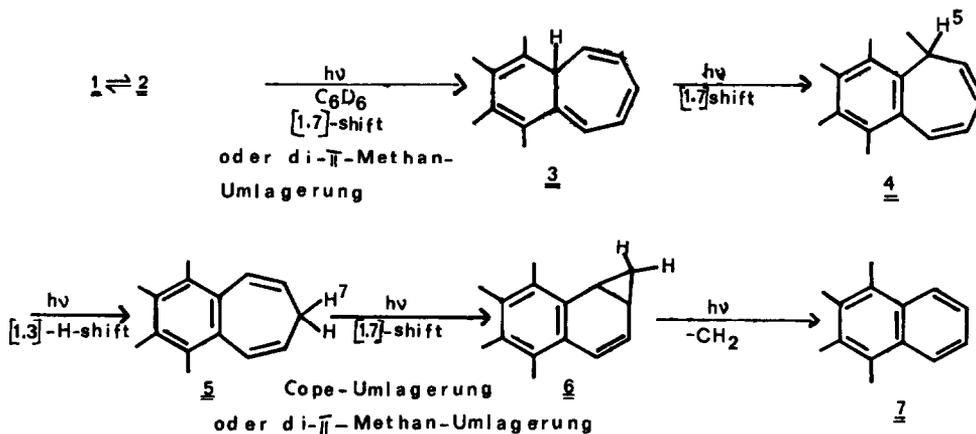
Tab. 1: Verlauf der Photolyse 1c  $\rightleftharpoons$  2c  
(relatives Flächenverhältnis)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Photolyse- zeit (Min.)	<u>2c</u> *	<u>4c</u>	<u>5c</u>
a	Benzo-anneland	Benzo-anneland					
b	Benzo-anneland	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	-	13	-
c	Cl	Cl	Cl	190	-	27	2.0
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	290	-	32	4.0
e	H	H	H		*Die Konzentration an <u>3c</u> bleibt sehr gering		

Wir haben die Spiro-norcaradiene 1 und ihre Valenzisomeren 2 als Zwischenstufen bei der Synthese von Benzo-cycloheptatrienen 4 bzw. 5<sup>2)</sup> und Bicyclo[6.3.0]-undecapentaenen 9<sup>3)</sup> postuliert. In dieser Arbeit soll nun gezeigt werden, a) daß diese Hypothese tatsächlich richtig ist und b) daß die photochemischen und thermischen Reaktionen von 1  $\rightleftharpoons$  2 entscheidend von den Substituenten des Cyclopentadienringes abhängen.

Die Photolyse von 1 a-d  $\rightleftharpoons$  2 a-d wurde in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auf einer optischen Bank (Philips HPK 125 W Lampe, Quarzoptik, Pyrex-Filter) in einem NMR-Röhrchen

durchgeführt. Der Photolyseverlauf wurde NMR-spektroskopisch anhand charakteristischer Signale verfolgt. Hierbei liefen die im folgenden Schema angegebenen Reaktionen ab:



Das Auftreten von 3 ließ sich besonders gut bei der Photolyse von 1a  $\rightleftharpoons$  2a beobachten. 1a  $\rightleftharpoons$  2a ging zunächst durch eine 1.7-sigmatrope Verschiebung in 3a über, welches dann durch einen 1.7-sigmatropen H-Shift 4a lieferte. Nach 30 Minuten erschien zunächst lediglich ein breites Dublett bei  $\tilde{\nu} = 7$ ,  ${}^3J = 6\text{Hz}$  (3a). Nach 190 Minuten war neben 3a auch 4a ( $\tilde{\nu} = 6.84$ ,  ${}^3J = 7\text{Hz}$ ) im Spektrum sichtbar. Das Verhältnis 3a : 4a veränderte sich dann im Laufe der Reaktion von 5:3(190 Min.) über 5:6(260 Min.) und 3:6(365 Min.) immer mehr zugunsten von 4a. Der weitere Ablauf des Reaktionsgeschehens ließ sich am besten bei der Photolyse von 1c  $\rightleftharpoons$  2c zeigen (s. Tab. 1), wobei zuerst 4c (Dublett bei  $\tilde{\nu} = 6.79$ ,  ${}^3J = 6.5\text{ Hz}$ ) und später auch 5c (Triplet bei  $\tilde{\nu} = 7.65$ ,  ${}^3J = 7\text{ Hz}$ ) im Spektrum erkennbar war.

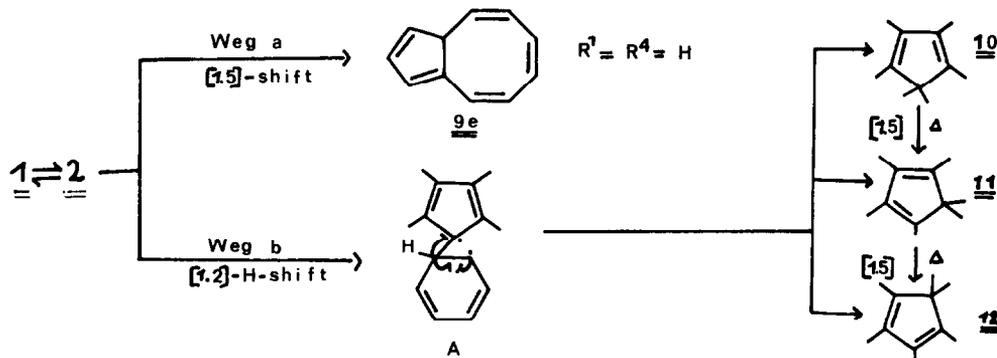
Die Photolyse von 4c (s. Tab. 2) ergab nach einer 1.3-sigmatropen Verschiebung 5c. Sigmatroper 1.7-H-shift und Cope-Umlagerung führten zu 6c (Multipllett bei  $\tilde{\nu} = 10.21$  für das endo-Cyclopropan-proton), welches zu 7c photofragmentiert wurde<sup>2)</sup> (AA'BB'-Spektrum des Naphtalins zentriert bei  $\tilde{\nu} = 2.07\text{ ppm}$ ). Die Schritte 1  $\rightleftharpoons$  2  $\rightarrow$  3 und 5  $\rightarrow$  6 können auch als Di- $\pi$ -methan-Umlagerungen<sup>4)</sup> formuliert werden. Bei der Photolyse von substituierten Diazo-cyclopentadienen (8) entstehen also tatsächlich 1  $\rightleftharpoons$  2 als Zwischenstufen. Kurze Photolysezeiten, sowie farbige Nebenprodukte (Azine, Fulvene), die hier als

Filter wirken, ermöglichen in diesem Falle die präparative Herstellung der Benzo-cycloheptatriene 4 und 5.

Tab. 2: Verlauf der Photolyse von 4c

Photolyse-zeit (Min.)	<u>4c</u> *	<u>5c</u> *	<u>6c</u> *	<u>7c</u> *	
30	2	0.7	2.1	-	*NMR-spektroskopisch ermittelt, wobei die Fläche von TMS stets = 1 gesetzt wurde. Werte <u>4-7</u> angegeben als relatives Flächenverhältnis.
90	1.1	1	1.7	0.7	
270	0.7	0.7	1.1	2.1	

Die Thermolyse von 1  $\rightleftharpoons$  2 verläuft auf 2 Wegen (a,b). Sie wurde in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_6$  im NMR-Röhrchen durchgeführt und der Reaktionsverlauf ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. 1e ging in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur zunächst in Bicyclo[6.3.0]undecapentaen (9) über, dessen Grundsystem bereits bekannt war<sup>3</sup>). Diese Reaktion stellt eine thermisch erlaubte 1.5-sigmatrope Verschiebung dar<sup>5</sup>). Bei höheren Thermolysetemperaturen können sich weitere H-Verschiebungen anschließen<sup>6</sup>). Bei der photochemischen Synthese von 1  $\rightleftharpoons$  2 läuft diese Umlagerung entweder spontan ab ( $\text{R}^1\text{-R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^4=\text{H}$ ) oder vollzieht sich bei unvorsichtiger Aufarbeitung von 1e  $\rightleftharpoons$  2e. Sind  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4=\text{H}$ , so vollzieht sich - allerdings erst bei wesentlich höheren Temperaturen - die Umlagerung nach Weg b. Die Thermolyse von 1a-d  $\rightleftharpoons$  2a-d lieferte dabei die Phenylcyclopentadiene 10-12 (Vergleich mit authentischen Verbindungen<sup>2,3</sup>). Im Falle von 1a,b  $\rightleftharpoons$  2a,b entstanden lediglich 10a,b; im Falle 1c,d  $\rightleftharpoons$  2c,d bildeten sich zusätzlich noch 11c und 12c,d. Während 10 wahrscheinlich über das Diradikal A als Zwischenstufe entsteht<sup>7</sup>), ist die Bildung von 11 und 12 wieder auf suprafaciale 1.5-sigmatrope H-Verschiebung zurückzuführen.



Tab. 3: Aktivierungsparameter der Thermolyse

Die thermische

$\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$	$\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ zu $\underline{10-12}$			Stabilität der Valenzisomeren $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ fällt dabei in folgender Reihe: $\underline{1c} \rightleftharpoons \underline{2c} > \underline{1b} \rightleftharpoons \underline{2b} \approx$ $\underline{1d} \rightleftharpoons \underline{2d} > \underline{1a} \rightleftharpoons \underline{2a}$ . Alle Ther- molyse verließen monomolekular. Aus der Auswertung der NMR-Daten (Mittelwerte aus 5 Integrations- messungen) bei verschiedenen Temperaturen konnten die Aktivierungsparameter der Thermolyse für $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2a-d}$ errechnet werden. Sie stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den von Ciganek für die Isomerisierung von $\underline{13}$ zu Phenyl- malodinitril $\underline{14}$ gefundenen Parametern <sup>7)</sup> .
	$E_A$ (kcal/Mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/Mol)	
a	30 ± 4	29 ± 4	31 ± 1	
b	26 ± 3	25 ± 3	28 ± 1	
c	16 ± 2	15 ± 2	26 ± 1	
d	24 ± 4	23 ± 4	29 ± 1	

#### Literatur

\*) Mitteilung: Photochemie kleiner Ringe 27.

- 1) H. Dürr und H. Kober, Tetrahedron Letters [London] vorstehend.
- 2) Stabile Norcaradiene sind in der Arbeit: H. Dürr und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. 734, 141 (1970) zusammengestellt.
- 3) H. Dürr und G. Scheppers, Chem. Ber. 103, 380 (1970);  $\underline{1f}$  ( $R^1-R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = H$ ) ist offenbar so instabil, daß es sofort zu  $\underline{10f}$  umgelagert wird.
- 4) H. E. Zimmermann und P. S. Mariano, J. Amer. chem. Soc. 91, 1718 (1969).
- 5) R. Hoffmann und R. B. Woodward, Angew. Chem. 81, 797 (1969).
- 6) D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).
- 6) E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 89, 1458 (1967).