

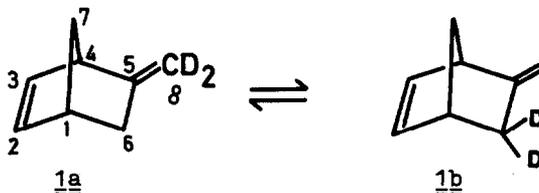
DEGENERIERTE THERMISCHE UMLAGERUNG VON
5-METHYLEN-BICYCLO[2,2,1]HEPTEN-(2)

D. Hasselmann

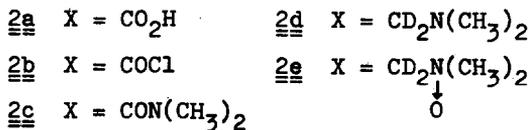
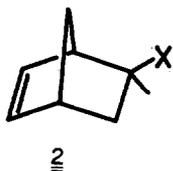
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

(Received in Germany 3465 - 3468, 1972; received in UK for publication 13 July 1972)

Die degenerierte thermische Umlagerung von Methylencyclopropan und Methylencyclobutan war Gegenstand intensiver theoretischer, kinetischer, stereochemischer und mechanistischer Untersuchungen ¹⁾. Wir berichten über eine neue degenerierte Methylencycloalkan-Umlagerung am Beispiel des 5-Methylen-bicyclo[2,2,1]hepten-(2), 1, die energetisch den konkurrierenden Reaktionen (1,3-Verschiebung des Kohlenstoffs C₇ und Cycloreversion ²⁾) vorgelagert ist.



Um die Automerisierung ³⁾ verfolgen zu können, synthetisierten ⁴⁾ wir das am Kohlenstoffatom C₈ spezifisch markierte 5-Methylen-d₂-bicyclo[2,2,1]hepten-(2), 1a, über die durch 2a bis 2e und dessen Pyrolyse gegebene Sequenz ^{5,6,7)}.



Die spezifische Markierung von 1a ergab sich eindeutig aus seinem ¹H-NMR-Spektrum ⁸⁾, das sich von dem des deuteriumfreien 1 durch das Fehlen der verbreiterten Singulets der Vinylprotonen am Kohlenstoff C₈ bei δ = 4,62 und δ = 4,90 unterschied; das AB-System der exo-(δ = 2,22) und endo-(δ = 1,72) C₆-Wasser-

stoffe ⁹⁾ mit $J_{\text{exo,endo}} = 15 \text{ Hz}$ ⁸⁾, $J_{\text{exo},1} = 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{endo},7\text{syn}} = 2,5 \text{ Hz}$ war vereinfacht durch die Abwesenheit der allylischen Kopplung der C_8 -Protonen.

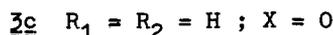
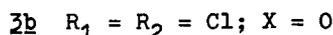
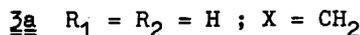
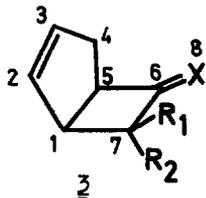
Bei Temperaturen über 250°C lagert sich 1a in der Gasphase bis zum Gleichgewicht in 1b um ¹⁰⁾. Diese Umlagerung verläuft wesentlich schneller als andere Reaktionen von 1, die erst bei höherer Temperatur vermehrt einsetzen. Nach 20,0 h bei $287,7^\circ \text{C}$ besteht das Produktgemisch zu 90 % aus 1, den Rest bilden mindestens neun Verbindungen ²⁾. Unter diesen befanden sich Cyclopentadien und Allen, die aus einer Diels-Alder-Cycloreversion ¹¹⁾ hervorgegangen sind, zu $< 0,5 \%$. Eine Komponente von max. 0,1 % erwies sich auf Grund seiner gaschromatographischen Retentionszeit als 6-Methylen-bicyclo[3,2,0]hepten-(2), 3a.

Die Automerisierung von 1 konnte ¹H-NMR-spektroskopisch durch das gleichzeitige Auftauchen beider C_8 -Vinylprotonen bei $\delta = 4,62$ und $\delta = 4,90$ unter Abnahme der Intensität des AB-Systems der C_6 -Protonen verfolgt werden. Die Kinetik der degenerierten Umlagerung im Temperaturbereich von $257,3^\circ \text{C}$ bis $287,7^\circ \text{C}$ bei Umsätzen von 10 % bis 80 % erfüllt für eine reversible Reaktion 1. Ordnung ¹²⁾ die Arrhenius-Gleichung ¹³⁾:

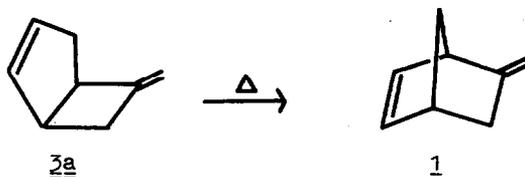
$$k = 10^{(13,5 \pm 0,1)} \exp[-45,9 \pm 0,3 \text{ kcal/RT}] \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 44,8 \pm 0,3 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}; \Delta S^\ddagger = + 2,0 \pm 0,6 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} (275^\circ \text{C})$$

Für die Umlagerung 1a \rightleftharpoons 1b bestimmten wir das Gleichgewicht zu $[\text{1a}]/[\text{1b}] = 0,93 \pm 0,01$ (20,0 h; $287,7^\circ \text{C}$). In diesem Beispiel bevorzugt Deuterium die Position an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff gegenüber $C-sp^2$ ¹⁴⁾.



Der Nachweis von 6-Methylen-bicyclo[3,2,0]hepten-(2), 3a, unter den Produkten der Thermolyse von 1 veranlaßte uns zu prüfen, ob der entarteten Umlagerung von 1 nicht ein schnelles Gleichgewicht mit 3a vorgelagert ist. Die Synthese von 3a erfolgte durch Dichlorketen-Addition an Cyclopentadien ¹⁵⁾ zu 3b, Enthalo- gierung mit Tri-n-butyl-zinnhydrid ¹⁵⁾ zu 3c und Wittig-Olefinierung zu 3a ⁴⁾.

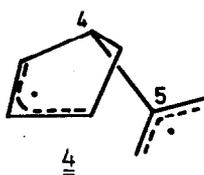


Schon bei Temperaturen unter 200° C lagert sich 3a ausschließlich in 1 um ^{10,16)}. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung gehorcht im Temperaturbereich von 185,8° C bis 217,8° C bei 9 % bis 95 % Umsatz streng dem Gesetz einer Reaktion 1. Ordnung ¹⁷⁾ und läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung ¹⁸⁾ beschreiben:

$$k = 10^{13,7 \pm 0,2} \exp [-39,6 \pm 0,1 \text{ kcal/RT}] \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 38,6 \pm 0,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}; \Delta S^\ddagger = + 3,3 \pm 1,0 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} (201,8^\circ \text{ C})$$

Die degenerierte Umlagerung 1a \rightleftharpoons 1b kann nur über ein Diradikal vom Typ 4 erfolgen. Rotation um die C₄-C₅-Bindung mit anschließender Recyclisierung führt zur beobachteten Deuterium-Verteilung. Das Diradikal 4 kann entweder direkt aus 1 durch



Bruch der Bindung C₁-C₆ oder nach erfolgter Umlagerung zu 3a mit anschließender Öffnung der Bindung C₁-C₇ gebildet werden.

Ob die Isomerisierung 3a \rightarrow 1 über das gleiche Diradikal 4 oder durch eine sigmatrope 1,3-Verschiebung ¹⁹⁾ des wandernden C₇-Kohlenstoffs in 3 erfolgt, läßt sich mit den vorliegenden energetischen Parametern nicht entscheiden. Weiteren Aufschluß über den Verlauf der zuletzt genannten Reaktion und ihre Beziehung zur degenerierten Umlagerung von 1 sollten stereochemische Untersuchungen am wandernden Kohlenstoff C₇ von 3a geben. Versuche dieser Art sind zur Zeit in Arbeit.

L I T E R A T U R

- 1) M.J.S.Dewar und J.S.Wasson, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3081 (1971); W.v.E.Doering und H.D.Roth, Tetrahedron 26, 2825 (1970); J.E.Baldwin und R.H.Fleming, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2140 (1972); J.J.Gajewski und C.N.Shih, J.Amer.Chem.Soc. 94, 1675 (1972) und dort zitierte Literatur.
- 2) D.S.Matteson, J.J.Drysdale und W.H.Sharkey, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2853 (1960)
- 3) A.T.Balaban und D.Farcasiu, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1958 (1967)
- 4) Von den hier beschriebenen Verbindungen liegen ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren vor, die im Einklang mit den angegebenen Strukturen stehen.
- 5) J.A.Berson und D.A.Ben-Efraim, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4083 (1959)
- 6) s.a. W.v.E.Doering, M.Franck-Neumann, D.Hasselmann und R.L.Kaye, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3833 (1972)
- 7) MS (12 eV): 0 % d₀, 2,0 % d₁, 98,1 % d₂.
- 8) Varian A 60 D, CCl₄, TMS als innerer Standard, Verschiebungen in ppm auf der δ -Skala, Kopplungskonstanten sind Absolut-Werte.
- 9) s.a. P.Laszlo und P.v.R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1171 (1964)
- 10) Thermolysen wurden in einem 20-l-Pyrex-Rundkolben in einem Luftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser 0,1°C bei ca. 1 Torr ausgeführt.
- 11) Diels-Alder-Regression und Redimerisierung wurden für die Umlagerung 1a \rightleftharpoons 1b ausgeschlossen: Unter den thermischen Bedingungen unseres längsten Versuches bei der höchsten Temperatur dimerisierten Cyclopentadien und Allen (jeweils 62,5 x höhere Konzentration als im Produktgemisch der Thermolyse von 1) nur zu 0,15 % zu 1. Größer 98 % der Ausgangsverbindungen wurden zurückgewonnen.
- 12) Die Reaktion erwies sich als unkatalysiert und intramolekular (weder Deuterium-Disproportionierung noch Verlust) und ergab im Konzentration-Zeit-Diagramm exakte Geraden.
- 13) Die energetischen Parameter wurden nach einem Programm der "kleinsten Fehler-quadrate" unter Vernachlässigung des sekundären Isotopie-Effektes berechnet.
- 14) K.Humski, R.Molojčić, S.Borčić und D.E.Sunko, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6534 (1970)
J.C.Barborak, S.Chari und P.v.R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 93, 5275 (1971)
- 15) M.Rey, S.Roberts, A.Dieffenbacher und A.S.Dreiding, Helv.Chim.Acta 53, 417 (1970); L.Ghosez, R.Montaigne, A.Roussel, H.Valierde und P.Mollet, Tetrahedron 27, 615 (1971)
- 16) Die quantitative Analyse der Produktzusammensetzung erfolgte gaschromatographisch mit Hilfe des elektronischen Integrators PE D-26.
- 17) s.a. 12) ; 18) s.a. 13)
- 19) J.A.Berson und G.L.Nelson J.Amer.Chem.Soc. 92, 1096 (1970)