

ÜBER DIE REAKTION VON 7,7-DIBROMBICYCLO [4.1.0]HEPT-3-EN MIT METHYLLITHIUM;
TRICYCLO [3.1.1.0^{6,7}]HEPT-2-EN ("3,4-HOMOBENZVALEN")

G.W. Klumpp und J.J. Vrielink

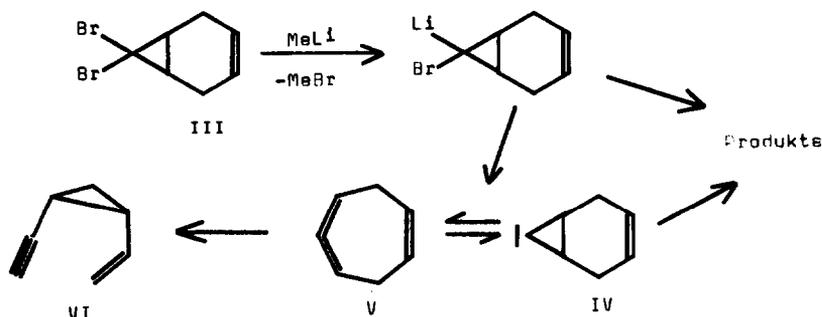
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit

Amsterdam, Niederlande

(Received in Germany 17 December 1971; received in UK for publication 10 January 1972)

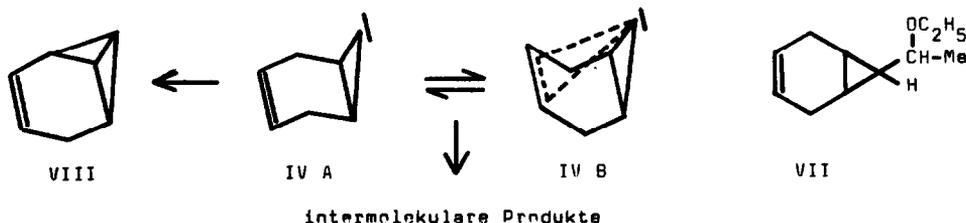
Während die Umsetzungen von Methylithium mit 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (I)¹ und 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]hept-2-en (II)² beschrieben sind, ist über die analoge Reaktion des 7,7-Dibrombicyclo[4,1.0]hept-3-ens (III)³ noch nicht berichtet worden. Das Studium dieser Reaktion erschien uns aus zwei Gründen interessant:

(1) Obwohl die Bildung von Allenen - normalerweise typische Produkte der Umsetzung von gem-Dihalogenocyclopropanen mit Organolithiumverbindungen⁴ - bei den Umsetzungen von I und II nicht beobachtet wurde, ist es denkbar, dass auch die I, II und III entsprechenden instabilen cyclischen Allene in einem Gleichgewicht mit den valenztautomeren 7-Carbenabicyclo[4.1.0]heptanderivaten gebildet werden⁵ (sofern echte Carbene im Reaktionsablauf überhaupt eine Rolle spielen). Während nun bei I und II nur die Carbene (oder bereits die Carbenoide) zu stabilen Endprodukten abreagieren können, kann in dem von III abgeleiteten System auch das cyclische Allen ein stabiles Endprodukt bilden: Cyclohepta-1,2,5-trien (V) sollte sich durch eine sigmatrope (3,3)-Verschiebung in cis-1-Äthynyl-2-vinylcyclopropan (VI) umlagern⁶. Schema I zeigt die Reaktionsmöglichkeiten bei der Umsetzung von III mit Methylithium:



Scheme I

(2) In der Bootform eines Singulett-Carbens IV besteht die Möglichkeit zur Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und 2p Orbital des Carbenkohlenstoffatoms (IVB).⁷ IVB sollte einer neuen Klasse von stabilisierten Carbenen angehören ("folded carbenes").⁸



Hauptprodukt der Umsetzung von III mit lithiumjodidhaltigem Methylolithium in Äther bei 0° war VII. Daneben wurden halogenhaltige Verbindungen und "Dimere" C₁₄H₁₆ unbekannter Struktur gefunden. Als einziges Produkt der Zusammensetzung C₇H₈ wurde Tricyclo[3.1.1.0^{6,7}]hept-2-en ("3,4-Homobenzvalen") (VIII) in 1-5% Ausbeute erhalten. VI konnte nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis macht es wenig wahrscheinlich, dass V als Intermediär auftritt.⁹

Bemerkenswert ist, dass VIII aus III nur in geringer Ausbeute gebildet wird, während Tricyclo[3.1.1.0^{6,7}]heptan (IX) aus I in nahezu 50% Ausbeute erhältlich ist.^{1,9b} Die Frage, ob es sich hier um den kombinierten Effekt gewöhnlicher sterischer und elektronischer Faktoren handelt,¹⁰ oder ob die geringe Ausbeute an VIII darauf zurückzuführen ist, dass IV überwiegend in der stabilisierten Form IVB vorliegt (während VIII nur aus IVA gebildet werden kann),¹¹ lässt sich nicht eindeutig beantworten. In anderen Fällen wurde jedoch ein Zurückgang der intramolekularen Einschlebung als Indikation für das mögliche Auf-

treten nichtklassischer, durch eine Doppelbindung stabilisierter Carbene gewertet.^{14,15}
 Hierüber sollen weitere Versuche über die Elektrophilie von IV Auskunft geben.⁸

Die Struktur von VIII (IR, CCl_4 , cm^{-1} : 1640, 1433, 1428, 1392, 1311, 1260, 1115, 1020, 967, 827, 653) ergab sich

- aus seinem PMR-Spektrum (CCl_4 , τ : 4.08-4.4 und 4.73-5.05 (2H, durch weitere Kopplungen stark aufgespaltenes AB-System), 7.62 (1H, m),¹⁶ 7.8-8.1 (3H, m), 8.30 (2H, t, 3 Hz)¹⁶;
- aus seiner ausserordentlich leicht erfolgenden Isomerisierung zu Cyclohepta-1,3,5-trien;¹⁷
- aus der Bildung von Methylcyclohexan bei katalytischer Hydrierung.¹⁸

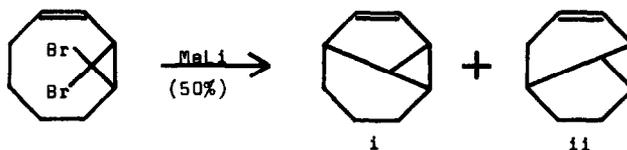
Weitere Untersuchungen über IV und VIII sind im Gang.

Literatur

- 1) W.R. Moore und H.R. Ward, J. Org. Chem. 25, 2073 (1960);
 W.R. Moore, H.R. Ward und R.F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961).
- 2) L. Skattebøl, Tetrahedron 23, 1107 (1967).
- 3) K. Hofmann, S.F. Orochena und C.W. Yoho, J. Am. Chem. Soc. 79, 3608 (1957).
- 4) W. Kirmse, "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga", Verlag Chemie 1969, S. 159.
- 5) In dieser Auffassung wurden wir bestärkt durch den Nachweis von Cyclohexa-1,2-dien als Intermediär bei der Reaktion von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan mit Methylolithium:
 W.R. Moore und W.R. Moser, J. Am. Chem. Soc. 92, 5469 (1970).
- 6) Über eine solche Reaktionsfolge haben wir die Bildung von endo-6-Äthynlbicyclo[3.1.0]hex-2-en aus exo-3-Carbenatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en gedeutet: G.W. Klump und P.M. van Dijk, Recl. Trav. Chim. 90, 381 (1971).
- 7) Dass derartige Wechselwirkungen sterisch möglich sind, haben Taylor et al. an den aus 7,7-Dihalo-3-oxabicyclo[4.1.0]heptanen mit Methylolithium bereiteten Carbenoiden gezeigt: K.G. Taylor, W.E. Hobbs und M. Saquet, J. Org. Chem. 36, 369 (1971).
- 8) R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5457 (1968).
- 9) a) Diese Schlussfolgerung würde natürlich hinfällig werden, wenn sich die noch unbekanntes Verbindung VI als instabil unter den Reaktionsbedingungen erweisen sollte. Auch bei der Reaktion von aktiviertem Lithium mit III in Pentan wurde wohl VIII (5%), nicht aber VI gefunden (Versuche mit J. Japenga).

b) Moore und King haben kürzlich nachgewiesen, dass auch bei der Reaktion von I mit Methylolithium die Bildung von Einschlebungprodukten sehr viel schneller erfolgt, als die mögliche Valenzisomerisierung von 7-Carbenabicyclo[4.1.0]heptan zum Cyclohepta-1,2-dien: W.R. Moore und B.J. King, J. Org. Chem. 36, 1877 (1971).

- 10) Molekülmodelle lehren, dass die sterischen Voraussetzungen für intramolekulare Einschlebung in IVA nur wenig ungünstiger sind als in der Halbsesselform der analogen Species aus I.¹¹ Wohl muss mit einem ungünstigen Effekt der benachbarten Doppelbindung auf die Geschwindigkeit der Einschleubungsreaktion gerechnet werden,¹² dieser Effekt sollte jedoch durch die Symmetrie von IVA kompensiert werden. Hingewiesen sei auch auf die Umsetzung von 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]non-2-en mit Methylolithium, bei der die transannularen Einschlebungprodukte i und ii im Verhältnis 2:1 gebildet werden.¹³



- 11) W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 63 (1966).
 12) W. Kirmse, H.J. Schladetsch und H.W. Bücking, Chem. Ber. 99, 2579 (1966).
 13) C.G. Cardenas, B.A. Shoulders und P.D. Gardner, J. Org. Chem. 32, 1220 (1967).
 14) M.H. Fisch und H.D. Pierce, Jr., Chem. Commun. 503 (1970).
 15) R.A. Moss, U.-H. Dolling und J.R. Whittle, Tetrahedron Letters 931 (1971).
 16) Ähnliche Signale findet man für IX.¹
 17) Die Bildung von Cyclohepta-1,3,5-trien bei der Umsetzung von III mit Methylolithium wurde zuerst von J. Japenga beobachtet. Um Umlagerung von VIII während der Aufarbeitung zu vermeiden, wurden die verwendeten Glasgeräte vor Gebrauch mit Ammoniaklösung gewaschen und danach bei 140° getrocknet. Gaschromatographie von VIII erfolgte bei 45° an einer Neopentylglykolsuccinat(10%)/Triäthanolamin(1.25%) Kolonne.
 18) K.B. Wiberg, Adv. Alicyclic Chemistry 2 185 (1968).