

CYCLOPROPYL-SOLVOLYSE. FLUORWASSERSTOFF ALS AUSTRETENDE GRUPPE

C.W. Jefford, A.N. Kabengele und U. Burger

Département de Chimie Organique de l'Université de Genève

1211 Genève 4/Schweiz

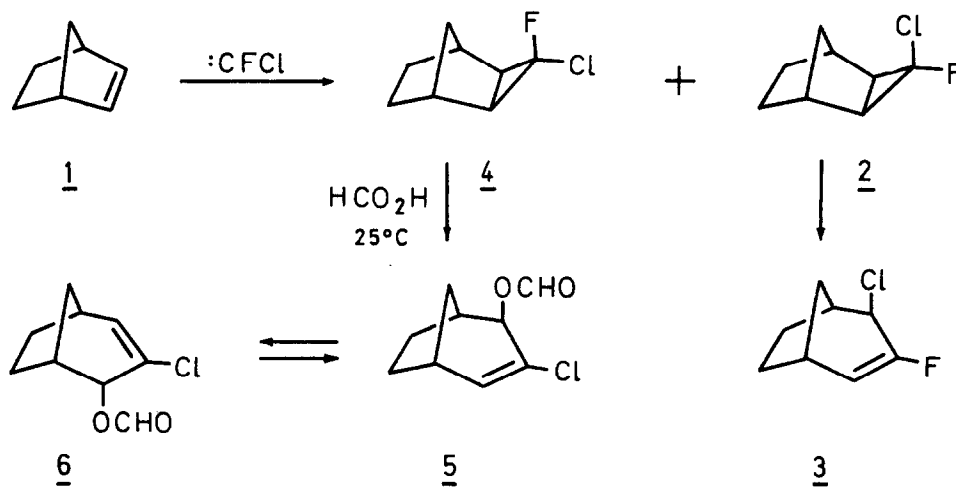
(Received in Germany 9 October 1972; received in UK for publication 19 October 1972)

Die Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung ist in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Zu dem frühen Bild der Cyclopropylkation-Allylkation-Umlagerung [1] trat die Erkenntnis der stereoelektronischen Kontrolle [2-4], und in dem Masse, wie die anchimere Beteiligung derjenigen C-C-Bindung erhärtet wurde, die der austretenden Gruppe gegenüberliegt, nahmen dann auch die Beispiele ab, die über ein Cyclopropylkation als Zwischenstufe formuliert wurden. Für die Mehrzahl dieser Umlagerungen geht der Austritt eines Cyclopropansubstituenten mit der Ringöffnung Hand in Hand, das heisst, der Übergangszustand liegt dem Allylkation bereits nahe [5-6]. In jüngerer Zeit wird darüberhinaus eine konzertante Umlagerung in Erwägung gezogen, in der nicht nur das Cyclopropylkation, sondern auch die Zwischenstufe des Allylkations umgangen wird [3-8].

Neben zahlreichen Cyclopropylestern und -diazoniumionen hat sich das Interesse bislang im wesentlichen auf die höherer Halogenide als austretende Gruppen konzentriert [3-8]. Wir möchten hier auf den seltenen Fall hinweisen, in dem das protonierte Fluoridion unter milden Bedingungen die Rolle der "leaving group" übernimmt.

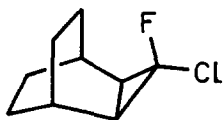
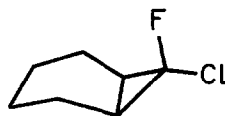
Bicyclo[2.2.1]hepten-2 (1) addiert Fluorchlorcarben oder -carbenoid [9] ausschliesslich von der exo-Seite her [10-12]. Die beiden möglichen Orientierungen führen zum notorisch instabilen syn-3-Chlor-anti-3-fluor-exo-tricyclo-

[3.2.1.0^{2.4}]octan (2), das nur in Form seines Umlagerungsproduktes *exo*-4-Chlor-3-fluor-bicyclo[3.2.1]octen-2 (3) isoliert wird, sowie zum *anti*-3-Chlor-*syn*-3-fluor-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octan (4). Letzteres zeichnet sich gegenüber seinem Isomeren 2 durch bemerkenswerte thermische Stabilität aus und lagert sich erst bei 150°C auf der gaschromatographischen Säule um. In Nitrobenzol tritt bei dieser Temperatur Verharzung ein [10]. Wir haben nun beobachtet, dass 4 bereits bei Raumtemperatur in wasserfreier Ameisensäure in einer Reaktion pseudo 1. Ordnung in die Allylformiate 5 und 6 übergeht [k_1 (25°C): $3.4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$]. Bis zu einem Umsatz von 70% ist dabei das *exo*-Formiat 5 einziges nachweisbares Produkt (sterische Reinheit 99%), erst bei verlängerter Reaktionszeit oder bei erhöhter Temperatur tritt der *endo*-Ester 6 mit maximal 12% auf.



Der Strukturbeweis der durch präparative Gaschromatographie isolierten Formiate 5 und 6 stützt sich neben MS, Elementaranalyse und IR auf die ^1H -NMR-Spektren. Darüberhinaus wurden die beiden Ester durch reduktive Verseifung [13] in die bekannten korrespondierenden Alkohole [14] überführt.

Die formolytische Ringöffnung von 4 wird zweifelsohne durch Protonierung am Fluoratom eingeleitet. So verlangsamt sich beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit in Ameisensäure, die mit Natriumformiat gepuffert ist (1.0 M), um einen Faktor von 0.6. In dem stark polaren 2.2.2-Trifluoräthanol tritt Solvolyse mit merklicher Geschwindigkeit erst in siedender Lösung (75°C) auf. Der Bruch der starken C-F-Bindung muss aber über die Protonierung hinaus noch vom Verlust der erheblichen Ringspannung in 4 profitieren, denn das homologe und weniger gespannte Fluorchlorcarbenaddukt des Bicyclo[2.2.2]octens-2 (7) reagiert erst oberhalb 80°C langsam mit Ameisensäure. Die primären Formolyseprodukte fallen hierbei allerdings weiterem Zerfall anheim. Das Norcaranderivat 8 schliesslich ist praktisch inert.

78

Der stereochemische Reaktionsablauf der Formolyse von 4 lässt darauf schliessen, dass nicht nur der Bruch der C-F-Bindung und die Ringöffnung konzertant verlaufen, sondern dass auch die neue C-O-Bindung in 5 sehr frühzeitig gebildet wird, das heisst, noch bevor die Alkylation voll entwickelt ist. Das endo-Formiat 6 entsteht dann erst in einem nachgelagerten, thermodynamisch kontrollierten Prozess.

Wir danken Prof. L. Ghosez für hilfreiche Hinweise sowie der UNESCO (Stipendium Nr. 4250-108) für finanzielle Unterstützung (A.N.K.).

LITERATUR

- [1] J.D. Roberts und V.C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 5034 (1951).
- [2] C.H. DePuy, L.G. Schnack, J.W. Hausser und W. Wiedemann, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4006 (1965).
- [3] S.J. Cristol, R.M. Sequeira und C.H. DePuy, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4007 (1965).
- [4] R.B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 395 (1965).
- [5] P.v.R. Schleyer, W.F. Sliwinski, G.W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust und K. Fellenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 125 (1972) und dort zit. Literatur.
- [6] W.F. Sliwinski, T.M. Su und P.v.R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 133 (1972) und dort zit. Literatur.
- [7] C.W. Jefford, *Chimia* 24, 357 (1970).
- [8] I. Fleming und E.J. Thomas, *Tetrahedron Letters* 2485 (1971).
- [9] P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, *Chem. Ber.* 100, 1858 (1967).
- [10] L. Ghosez, G. Slinckx, M. Glineur, P. Hoet und P. Laroche, *Tetrahedron Letters* 2773 (1967).
- [11] C.W. Jefford und D.T. Hill, *Tetrahedron Letters* 1957 (1969).
- [12] C.W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn und B. Waegell, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2183 (1965).
- [13] R.B. Moffett, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 834 (1963).
- [14] R.C. De Selms und C.M. Combs, *J. Org. Chem.* 28, 2206 (1963).