

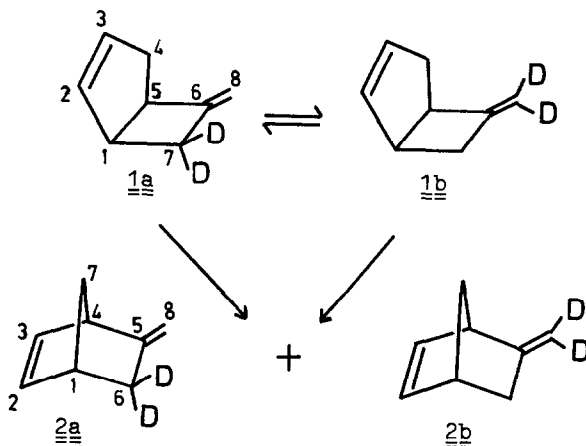
ENTARTETE UMLAGERUNG EINES BICYCLISCHEN METHYLENCYCLOBUTANS:  
 6-METHYLEN-BICYCLO[3.2.0]HEPTEN-(2)  
 MECHANISMUS SEINER ISOMERISIERUNG ZU 5-METHYLEN-BICYCLO[2.2.1]HEPTEN-(2)

Dieter Hasselmann

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum

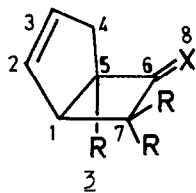
(Received in Germany 22 June 1973, received in UK for publication 10 August 1973)

Thermische Umlagerungen gespannter Methylen-cycloalkane sind experimentell und theoretisch intensiv untersucht worden <sup>1)</sup>. Kürzlich berichteten wir über die Isomerisierung von 6-Methylen-bicyclo[3.2.0]hepten-(2), 1, zu 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hepten-(2), 2, und die Automerisierung von 2, die erst bei wesentlich höherer Temperatur erfolgt <sup>2)</sup>. Diese Arbeit befaßt sich mit dem Mechanismus der Umlagerung 1→2 und der degenerierten Methylen-cyclobutan-Umlagerung von 1.



Die Thermolyse von 1, das spezifisch am Kohlenstoff C<sub>7</sub> oder C<sub>8</sub> markiert ist, sollte sowohl einen Einblick in das strukturelle Schicksal des wandernden Zentrums C<sub>7</sub> bei der Isomerisierung 1→2 als auch einen Nachweis der möglichen degenerierten Umlagerung 1a⇌1b gestatten. Ausgangspunkt der Synthese <sup>3)</sup> von 1a und 1b war Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on, 3a <sup>4)</sup>. Alkalischer Austausch von 3a in D<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OD ergab 3b <sup>4)</sup>, das durch Wittig-Olefinierung ohne Deuterium-"scrambling" in 3c überführt wurde <sup>5)</sup>. Die spezifische Markierung von 3c (im Folgenden setzen wir 3c≡1a <sup>6)</sup>) ergab sich eindeutig aus seinem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum <sup>7)</sup>: Fehlen der komplexen Multipletts der C<sub>7</sub>-Protonen (δ~2.1-3.1), Abnahme des C<sub>5</sub>-Brückenkopfprotons (δ~3.5), Vereinfachung der C<sub>8</sub>-Protonensignale (δ=4.75 und δ=4.85). Bis-Grignard-Reaktion von 3a mit Dideutero-

methylenjodid <sup>8)</sup> und Magnesiumamalgam <sup>9)</sup> führte zu 1b. Abwesenheit der C<sub>8</sub>-



2a X=O R=H

2b X=O R=D

2c X=CH<sub>2</sub> R=D

Protonensignale und Vereinfachung  
der Multiplizität der C<sub>7</sub>- und C<sub>5</sub>-H  
Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

bewies die spezifische Markierung in 1b

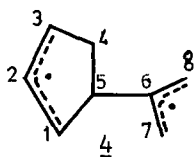
Bei Temperaturen um 200°C lagert sich 1a in der Gasphase zu 1b und einem Gemisch von 2a und 2b um <sup>10)11)</sup>. Die Umlagerung 1a→1b konnte an der Abnahme der C<sub>8</sub>-Protonensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1 erkannt werden <sup>12)</sup>. Die degenerierte Methylen-cyclobutan-Umlagerung von 1 verfolgten wir quantitativ im Temperaturbereich von 195.2°C bis 226.3°C ausgehend von 1b an der Zunahme der C<sub>8</sub>-Protonensignale <sup>7b)</sup> bis 15 % Umlagerung <sup>13)</sup>. Die Kinetik ergab für eine reversible Reaktion 1. Ordnung <sup>14)</sup> eine Arrhenius-Gleichung <sup>15)</sup> mit den in Tabelle 1 angeführten Werten.

Tabelle 1 Kinetische Parameter thermischer Umlagerungen von 1

Umlagerung	lg A	E <sub>a</sub> [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sup>‡</sup> [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	ΔS <sup>‡</sup> [cal/grad.mol]
<u>1b</u> → <u>1a</u>	13.4±0.2	40.9±0.4	39.9±0.4	+1.8±0.9
<u>1a</u> → <u>2a</u> + <u>2b</u>	13.8±0.1	39.9±0.1	39.0±0.1	+3.7±0.2
<u>1</u> → <u>2</u> <sup>2)</sup>	13.7±0.2	39.6±0.1	38.6±0.1	+3.3±0.3

Sowohl 2a als auch 2b, die sich unter den Thermolysebedingungen (bis 226.6°C, 2.0 h) nicht ineinander umwandeln <sup>2)</sup>, werden bei der Isomerisierung von 1a gebildet: 2a/2b = 1.12±0.02/0.88±0.02 <sup>16)</sup>. Unter den Produkten überwiegt 2a, formal Resultat einer 1,3-sigmatropen Verschiebung, um einen Faktor ~1.3 (bestimmt durch Analyse der C<sub>8</sub>-Protonensignale <sup>7b)</sup> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2 <sup>2)</sup>). Das Produktverhältnis <sup>17)</sup> erwies sich als unabhängig von der Reaktionszeit und zeigte keine wesentlich über die Fehlergrenze hinausgehende Temperaturabhängigkeit. Um das alleinige Wirken eines im produktbestimmenden Schritt zwischen 2a und 2b diskriminierenden Isotopie-Effektes auszuschließen, analysierten wir ebenfalls das aus der Umlagerung von 1b resultierende Gemisch von 2. Hier überwiegt 2b um einen Faktor ~1.5: 2a/2b = 0.79±0.01/1.21±0.01 <sup>16)</sup>. Das Produktverhältnis ist wiederum unabhängig von der Reaktionszeit und weist, wenn überhaupt, nur einen minimalen Temperaturgradienten auf.

Die thermische Umlagerung  $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$  läßt sich zwanglos durch die Beteiligung des resonanzstabilisierten Bisallyl-Diradikals  $\underline{4}$  deuten, das jedoch nicht vollständig aquilibriert. Bei der Automerisierung von  $\underline{2}$ , die erst ab  $260^\circ\text{C}$  erfolgt, wiesen wir das Diradikal  $\underline{4}$  als Zwischenstufe nach <sup>2)</sup>. Potentielle Orbital-Symmetrie-kontrollierte <sup>18)19)</sup> Prozesse werden bei der Isomerisierung von  $\underline{1}$  energetisch <sup>20)</sup> unterlaufen. Zur Bildung der Produkte ist sowohl Rotation um die  $\text{C}_6\text{-C}_7$ - als auch  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Bindung in  $\underline{1}$  erforderlich. Eine Drehung um die  $\text{C}_6\text{-C}_7$ -Bindung im oder gegen den Uhrzeigersinn läßt jeweils eine Unterstutzung des Bindungsbruchs durch den anwachsenden Beitrag der Allylstabilisierung der



$\text{C}_7\text{C}_6\text{C}_8$ -Einheit zum Zuge kommen und führt zu  $\underline{4}$ . Obwohl der Beitrag von Rotations-Barrieren zu den Energien der produktbildenden Übergangszustände nicht bekannt ist, kann er als ein kleiner aber maßgeblicher Faktor für die Umlagerungen von  $\underline{1}$  angesehen werden <sup>1a)21)</sup>. Bildung von  $\underline{2a}$  aus  $\underline{4a}$  ( $\text{C}_7\text{-D}_2$ )

verlangt unter anderem einen Rotationswinkel von ca.  $80^\circ$  um die  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Achse,  $\underline{2b}$  einen Winkel von wenigstens  $100^\circ$ . Der größere Rotationswinkel und nichtbindende Wechselwirkungen zwischen  $\text{C}_{4,\text{endo}}\text{-H}$  und  $\text{C}_{8,\text{Z}}\text{-H(D)}$  erklären die etwas geringere Bildungstendenz der Produkte  $\underline{2b}$  aus  $\underline{1a}$  bzw.  $\underline{2a}$  aus  $\underline{1b}$ .

Die degenerierte Methylen-cyclobutan-Umlagerung von  $\underline{1}$  verlangt vor dem Ringschluß mindestens eine komplette Drehung von  $180^\circ$  um die  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Bindung. Bevor der Übergangszustand zur Bildung der neuen  $\sigma$ -Bindung aus dem nahezu spannungsfreien Diradikal  $\underline{4}$  (ungeachtet der verbleibenden Funfringspannung) erreicht wird, muß neben der Aufhebung der Allylresonanz der größte Teil der Vierringspannung wieder aufgebracht werden, was einer Spannungs-Barriere bezüglich des Ringschlusses des stabilisierten Diradikals gleichkommt <sup>21)22)</sup>. Der Einfluß der hier ange deuteten Faktoren spiegelt sich experimentell in den erniedrigten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten <sup>13)</sup>, der leicht erhöhten Aktivierungsenergie und der weniger positiven Aktivierungsentropie (Tabelle 1) für die Automerisierung von  $\underline{1}$  wieder.

Modellbetrachtungen schließen in diesem starren System die Beteiligung einer konzertierten Cope-Umlagerung weitgehend aus. Das zufällige Zusammenwirken sowohl der Orbital-Symmetrie-kontrollierten [1.3]- als auch der [3.3]-sigmatropen Verschiebung in nahezu gleichem Verhältnis wäre eine, wenn auch höchst unwahrscheinliche, Deutungsmöglichkeit der experimentellen Befunde <sup>1a)</sup>. Schriebe man den Anteil  $\underline{2b}$  aus  $\underline{1a}$  bzw.  $\underline{2a}$  aus  $\underline{1b}$  einem um die  $\text{C}_5\text{-C}_6$ -Bindung frei rotierenden Diradikal vom Typ  $\underline{4}$  zu (ungeachtet des sek. Isotopie-Effektes), dann konnte im Falle von  $\underline{1a}$  nur ca. 12 % bzw. von  $\underline{1b}$  nur ca. 21 % der Produkte  $\underline{2}$  über eine synchrone [1.3]-Umlagerung entstanden sein, was einer Destabilisierung eines Orbital-Symmetrie-kontrollierten Übergangszustandes <sup>18)19)</sup> gegenüber dem diradikalischen um 1.3 bzw. 1.9 kcal/mol entspricht <sup>23)</sup>.

Herrn Professor W.Kirmse und Herrn Professor W.R.Roth danke ich herzlich für viele Anregungen.

L I T E R A T U R

- 1) (a) W.v.E.Doering und L.Birladeanu, Tetrahedron 29,499 (1973); (b) J.E. Baldwin und R.H.Fleming, J.Amer.Chem.Soc. 94,2140 (1970); (c) J.J.Gajewski und C.N.Shih, Ibid. 94,1675 (1972); und dort zitierte Literatur.
- 2) D.Hasselmann, Tetrahedron Lett. 3465 (1972);
- 3) Von den hier beschriebenen Verbindungen liegen  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren vor, die im Einklang mit den angegebenen Strukturen stehen.
- 4) L.Ghosez et al., Tetrahedron 27,615 (1971);
- 5) s.a. T.B.Malloy,Jr., R.M.Hedges und F.Fisher, J.Org.Chem. 35,4256 (1970);
- 6) Das am  $\text{C}_5$  eingebaute Deuterium verblieb auf Grund der  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen der Thermolyseprodukte vollständig an dieser Position bzw. fand sich ausschließlich am  $\text{C}_4$  in 2a und 2b wieder.
- 7) (a) Varian A 60 D,  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard, Verschiebungen in ppm auf der  $\delta$ -Skala. (b) Deuteriumverteilungen wurden jeweils aus zwei an verschiedenen Tagen gemessenen Satzen von mindestens 10 Integralen ermittelt.
- 8) S.Winstein, E.C.Friedrich, R.Baker und Y.Lin, Tetrahedron 1966,Suppl.8,621;
- 9) Modifikation von F.Bertini et al., Tetrahedron 26, 1281 (1970);
- 10) Thermolysen wurden in einem 20-l-Pyrex-Rundkolben in einem Luftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser  $0.1^\circ\text{C}$  bei ca. 1 Torr ausgeführt.
- 11) Nach 2.0 h bei  $226.3^\circ\text{C}$  (langste Zeit, höchste Temperatur) findet man neben 1 und 2 max. 0.8 % nicht aufgeklärter Produkte mit längerer Retentionszeit.
- 12) J.C.Gilbert und R.Dana fanden  $\leq 200^\circ\text{C}$  keine Umlagerung 1a $\rightarrow$ 1b, aber 1a $\rightarrow$ 2a+2b, Wir danken Prof.J.C.Gilbert für diese private Mitteilung.
- 13) 1b $\rightarrow$ 1a konnte nicht bis zu höheren Umsätzen verfolgt werden, da 1 $\rightarrow$ 2 im beobachteten Temperaturbereich 7.5 bis 8.1 mal schneller abläuft.
- 14) Die Reaktion erwies sich als unkatalysiert und intramolekular (weder Deuterium-Disproportionierung noch Verlust; MS bei 11 bis 12 eV).
- 15) Die energetischen Parameter wurden nach einem Programm der "kleinsten Fehlerquadrate" unter Vernachlässigung des sek.Isotopie-Effektes berechnet.
- 16) korrigiert auf 2.00 Atome Deuterium pro Molekül;
- 17) Das Produktverhältnis von 2 wird durch die Automerisierung von 1 bis 15 % Umlagerung nicht über die Fehlergrenze hinaus beeinflusst.
- 18) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969);
- 19) J.A.Berson und L.Salem, J.Amer.Chem.Soc. 94, 8917 (1972);
- 20) Eine detaillierte Diskussion der energetischen Faktoren und der beteiligten sek.Isotopie-Effekte erfolgt in einer ausführlichen Publikation.
- 21) W.v.E.Doering, M.Franck-Neumann, D.Hasselmann, R.L.Kaye, Ibid. 94, 3833 (1972);
- 22) J.A.Berson und P.B.Dervan, Ibid. 94, 8949 (1972);
- 23) Versuche zur Stereochemie des wandernden Kohlenstoffs  $\text{C}_7$  in 1 sind in Arbeit