

THERMOLYSE UND PHOTOLYSE VON EXO-4-VINYL-2,3-DIAZABICYCLO [3.3.0] OCT-2-EN.
ZUGANG ZU DER VINYL-CYCLOPROPAN-CYCLOPENTEN-UMLAGERUNG BICYCLISCHER SYSTEME¹.

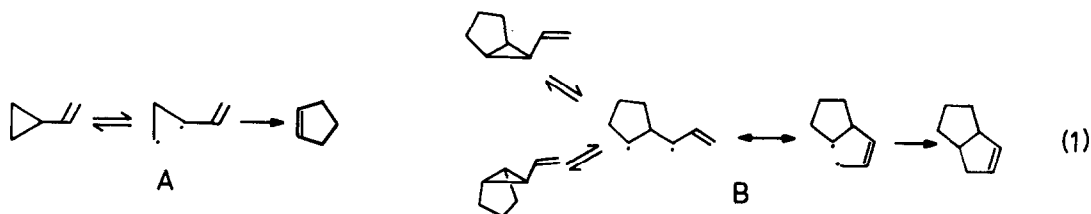
Manfred Schneider* und Ingrid Merz

Abt. Organische Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart-70,

Emil-Wolff-Strasse 14

(Received in Germany 1 April 1974; received in UK for publication 29 April 1974)

Bei der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung wird neben dem synchronen Verlauf² ein diradikalischer Mechanismus³ diskutiert (A, Gleichung 1), der auch für bicyclische Systeme anwendbar erscheint⁴ (B, Gleichung 1), über deren Verhalten bisher keine Untersuchungen vorliegen.



Einen von dieser Umlagerung unabhängigen Zugang zu der vermuteten Zwischenstufe in B kann die thermische und photochemische Zersetzung von 1 liefern. 1 entsteht durch 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazopropen⁷ an Cyclopenten**

(Säulenchromatographie an Florisil, präparative VPC an Ucon 50HB 2000, T=80°C, Kp₄=44°C, 20%); ¹H-NMR (CCl₄): δ=5.20-5.75 (3H, ABX, J_{H₁-H₃}=9.5 Hz, J_{H₂-H₃}=17 Hz, J_{H₁-H₂}=2 Hz, J_{H₃-H₄}=4 Hz), 4.75 (m, 1H), 5.10 (m, 1H), 2.20 (m, 2H), 1.55 (m, 5H); die sterische Anordnung der Vinylgruppe ergibt sich aus der ABX-Struktur von H₃^{6c} und J_{H₄-H₆}=3.0 Hz^{6a, b}. IR: -(NH), 3090 (C=C-H), 1637 (C=C), 1540 cm⁻¹ (N=N). -UV (Hexan): λ_{max} (ε)=336 nm (250). -MS (11 eV): m/e=136 (14%, M⁺), 108, 93, 79. - 1 liefert bei der photochemischen und ther-

** Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazopropen an nichtaktivierte C-C-Doppelbindungen liefert nach bekannten Verfahren nur Pyrazol (intramolekulare 1,5-Cyclisierung von 3-Diazopropen). Durch Ausarbeitung geeigneter Reaktionsbedingungen gelang es, bei einer Reihe von Olefinen Ausbeuten an Additionsprodukten zwischen 20% und 70% zu erhalten (Ref. 5).

mischen Zersetzung 2-5 (Gleichung 2), deren Ausbeuten in Tabelle 1 enthalten sind.

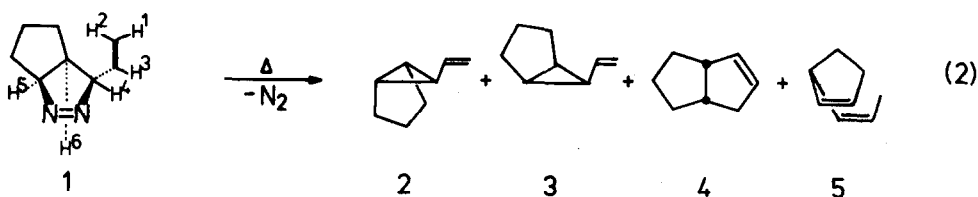


Tabelle 1: Zersetzungsprodukte der Thermolyse und Photolyse von 1^c

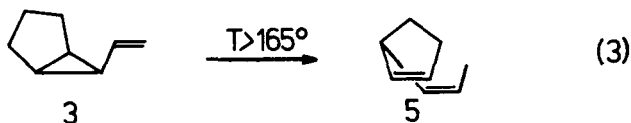
| <u>1</u> | % <u>2</u> | % <u>3</u> | % <u>4</u> | % <u>5</u> |
|---|------------|------------|------------|------------|
| $\Delta, 120-165^\circ\text{C}^{\text{a}}$ | 34 | 59 | 5 | Spur |
| $\Delta, 180^\circ\text{C}, 1 \text{ h}$ | 34 | 54 | 5 | 7 |
| $\Delta, 200^\circ\text{C}, 1 \text{ h}$ | 34 | 33 | 5 | 28 |
| $h\nu, \text{Pyrexfilter}^{\text{b}}$ | 56 | 42 | Spur | - |
| $h\nu, \text{Pyrexfilter}, \phi_2\text{C}=\text{O}$ | 83 | 17 | - | - |

a. Mittelwerte aus 5 Messungen bei 7 Temperaturen

b. In n-Pentan, Hanau TQ 150

c. Alle Strukturen sind spektroskopisch gesichert

Während 2 unter den Bedingungen der Thermolyse von 1 stabil ist, lagert sich 3 bei Temperaturen über 165°C im Sinne einer homo-[1.5]-H-Verschiebung¹⁰ in 5 um (Gleichung 3).



Diese Umlagerung wurde mit reinem 3 kinetisch verfolgt und ergab die Parameter einer Reaktion 1. Ordnung (Tabelle 2). Es gibt bisher keine Beispiele für diese spezielle Umlagerung, jedoch sind die kinetischen Parameter gut mit denjenigen der cis-1-Methyl-2-Vinylcyclopropane vergleichbar⁸.

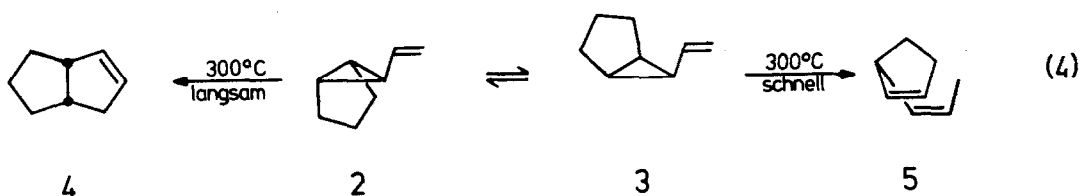
Tabelle 2: Kinetik der Umlagerung 3 \longrightarrow 5

| $T^{\circ}\text{C}^a$ | 170.5 | 180.5 | 185.5 | 190.5 | 195.5 | 200.5 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $10^4 k(\text{sec}^{-1})$ | 6.2 | 15.5 | 22.8 | 32.5 | 48.2 | 72.0 |

$\Delta H^{\ddagger} = 33.2 \text{ kcal/Mol}; \Delta S_{250}^{\ddagger} = -8.4 \text{ cal/}^{\circ}\text{Mol}$

a. Temperatur konstant $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$

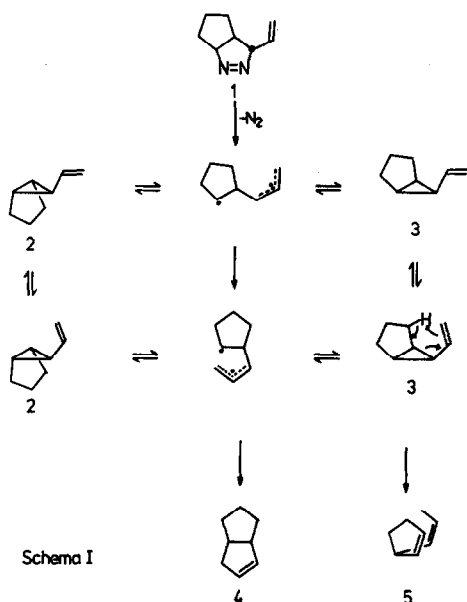
2 dagegen lagert sich erst bei Temperaturen über 300°C in größerem Umfang in ein Gemisch von 12% 4 und 88% 5 um (Gleichung 4).



Demnach steht bei $T 300^{\circ}\text{C}$ 2 mit ziemlicher Sicherheit über eine diradikalische Zwischenstufe im Gleichgewicht mit 3 (Gleichung 4), wobei alles gebildete 3 sofort über die in Gleichung 3 formulierte homo-[1.5]-H-Verschiebung in 5 übergeht. Die Umwandlung 2 \longrightarrow 4 verläuft mit reinem 2 erst bei Temperaturen über 300°C , während 4 bereits bei der milden Thermolyse (120°C) von 1 gebildet wird (Gleichung 1), bei einer Temperatur also, bei der 2 und 3 völlig stabil sind. Alle Daten sprechen demnach für das Auftreten eines allylischen 1.3-Diradikals als gemeinsame Zwischenstufe sowohl der Thermolyse von 1, als auch der Umlagerungen 2 \longrightarrow 3 und 2 \longrightarrow 4, während die Umlagerung 3 \longrightarrow 5 mit Sicherheit nach einem Synchronmechanismus verläuft (Schema I).

In Analogie zu ähnlichen von uns untersuchten Systemen^{1,6a} verläuft die thermische Reaktion unter Inversion der Konfiguration, d.h. aus exo-1 entsteht überwiegend endo-3, während die Photoreaktion unter weitgehender Retention verläuft (Tabelle 1). Die Bevorzugung der Inversion kann möglicherweise mit den von Hoffmann⁹ vorgeschlagenen π -Cyclopropan-Zwischenstufen erklärt werden. Vorliegende Ergebnisse sprechen definitiv gegen einen synchronen Reaktionsverlauf bei der

thermischen und photochemischen Zersetzung von 1 und für das Auftreten einer di-radikalischen Zwischenstufe. Zur exakten Struktur dieser Zwischenstufe haben wir weitere Arbeiten laufen.



Wir danken Prof. Dr. S. Beckmann für die Förderung dieser Arbeiten und Fr. G. Mössinger für ausgezeichnete technische Unterstützung.

L I T E R A T U R

1. Reaktionen bicyclischer Azoverbindungen, 4. Mitt., 2. u. 3. Mitt., *Z. Naturf.*, im Druck
2. C. S. Elliot and H. M. Frey, *J. Chem. Soc.*, 1965, 345; C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1671 (1966); A. D. Ketley, A. J. Berlin and L. P. Fischer, *J. Org. Chem.*, **31**, 2648 (1966); R. Breslow, *Molecular Rearrangements*, Vol. 1, Interscience New York.
3. a) P. H. Mazzocchi, H. J. Tamburin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7220 (1970); b) J. S. Swenton, A. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3066 (1971); c) M. R. Willcott, V. H. Cargle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 723 (1967); d) J. M. Simpson and H. G. Richey, Jr., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2545 e) W. v. E. Doering and W. R. Roth, *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963); f) W. R. Roth und J. König, *Ann.*, **688**, 28 (1965).
4. W. v. E. Doering and J. B. Lambert, *Tetrahedron*, **19**, 1989 (1963)
5. M. Schneider und G. Mössinger, *Manuskript*, in Vorbereitung
6. a) M. P. Schneider and R. J. Crawford, *Canad. J. Chem.*, **48**, 628 (1970); b) P. B. Condit and R. G. Bergman, *Chem. Commun.*, 1971, 4; c) M. Korat and D. Ginsburg, *Tetrahedron*, **29**, 2373 (1973)
7. C. D. Hurd and S. C. Lui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2656 (1935)
8. R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **81**, 797 (1969), Ref. 184
9. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1475 (1968)
10. 1,5-H-Verschiebungen verlaufen suprafacial, vgl. Schemal.