

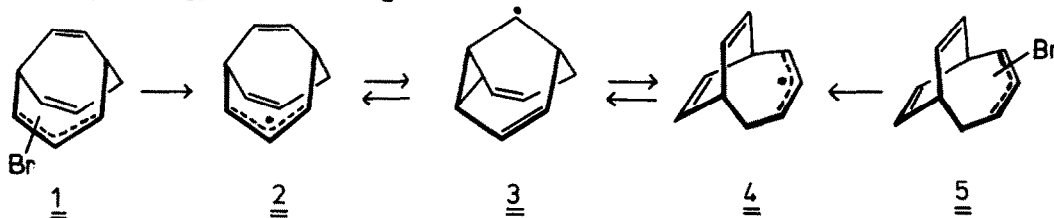
KATIONISCHE UMLAGERUNGEN IM SYSTEM  $C_{10}H_{11}^{\oplus}$

H.-P. Löffler

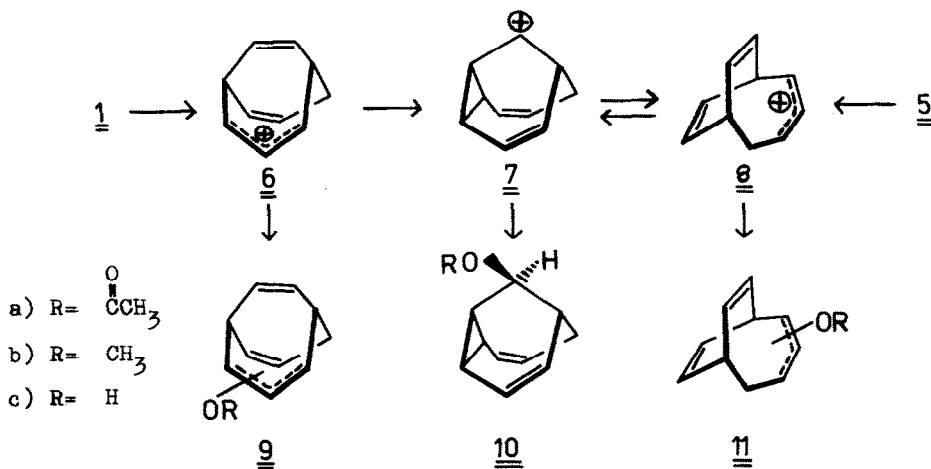
Institut für Organische Chemie der Universität D 75 Karlsruhe

(Received in Germany 10 April 1974; received in UK for publication 8 May 1974)

In Arbeiten über Umlagerungen der Homoallylradikale 2 und 4 konnte gezeigt werden, dass die Umlagerung reversibel ist <sup>1)</sup>. Als Zwischenstufe oder Übergangszustand der Umlagerung wurde das Cyclopropylcarbinylnradikal 3 angenommen; Abfangprodukte von 3 konnten nicht isoliert werden <sup>1)</sup>.



In dieser Arbeit wird über entsprechende kationische Umlagerungen ausgehend von 5 und 12a berichtet. Die Solvolyse von 1 <sup>2)</sup> lieferte (neben 9-Acetylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien) die Acetate 9a, 10a, 11a; als Zwischenstufen waren die Kationen 6, 7, 8 der Summenformel  $C_{10}H_{11}^{\oplus}$  angenommen worden <sup>3)</sup>.



Zur Untersuchung der Reversibilität dieser kationischen Umlagerungen wird 5<sup>1b)</sup> solvolysiert.

In Silberacetat / Essigsäure erhält man aus 5 ein Isomerengemisch, das zu 5% aus 9a, 80% 10a, 15% 11a besteht (Gesamtausbeute: 60%; das Gemisch wird wie in Lit. 3) analysiert).

Der Tricyclus 10 ist bei der Solvolyse von 5 in dem stärker nucleophilen System  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{NaHCO}_3$  ebenfalls Hauptprodukt. Das Reaktionsgemisch wird durch Gaschromatographie (Carbowax) und Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan : Äther = 9 : 1) analysiert und in die Komponenten aufgetrennt, es enthält: ca. 3% 9b<sup>4)</sup>, 82% 10b, 15% 11b (Gesamtausbeute: 70%). Die Struktur und Stereochemie von 10b wird bewiesen durch das NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ :  $m\delta$  6.0 - 5.3 [4H],  $m\delta$  3.6 [1H],  $s\delta$  3.27 [3H],  $m\delta$  2.44 [1H],  $m\delta$  2.2 - 1.5 [5H]) und durch Entkopplungsexperimente in Anwesenheit des Verschiebungsreagenzes  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ . Das NMR-Spektrum ist dem von 10a sehr ähnlich. 10b wurde früher schon bei der säurekatalysierten Addition von Methanol an Bullvalen bei längeren Reaktionszeiten erhalten<sup>4,5)</sup>.

11b besteht aus einem Gemisch von Allylisomeren, in dem die Hauptkomponente (nach vorläufigen Untersuchungen mit der Methoxylgruppe an C-2) zu 80% vorliegt. NMR des Gemischs (in  $\text{CCl}_4$ ):  $m\delta$  5.9,  $m$  (geringer Intensität)  $\delta$  5.8 - 5.2,  $m\delta$  5.1 [zusammen 6H];  $m\delta$  3.9 [1H];  $s\delta$  3.40 [3H];  $m\delta$  3.3 [1H];  $m\delta$  2.9 [1H];  $m\delta$  2.5 [2H]. Das Molekülgerüst wird entsprechend wie das von 11a durch Umsetzung mit Na in flüssigem  $\text{NH}_3$  bewiesen.

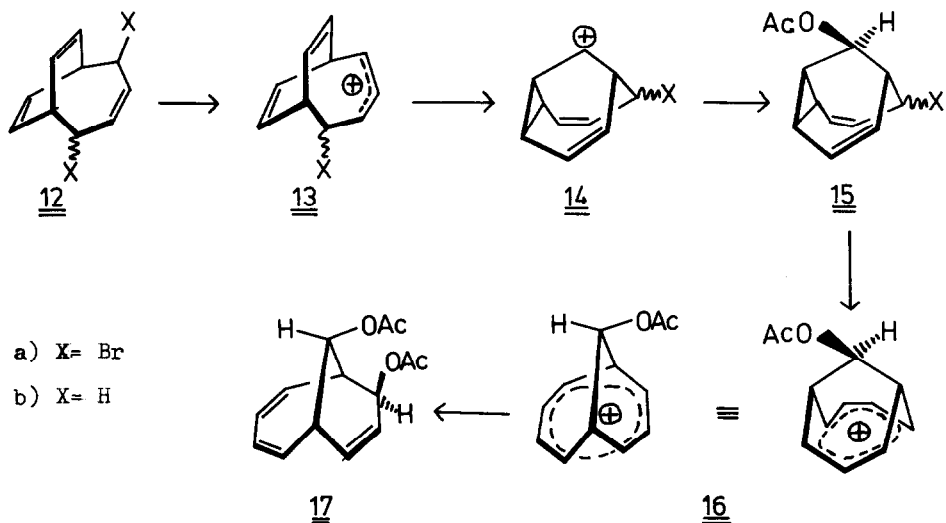
Die Solvolyse von 5 in  $\text{H}_2\text{O} / \text{AgNO}_3$  liefert das von Vedejs und Mitarbeitern durch Hydratisierung von Bullvalen erhaltene 10c<sup>6)</sup> als Hauptprodukt.

Da das eingesetzte 5 zu einem Anteil von maximal 20% isomere Verbindungen wie 1 enthalten kann<sup>1b)</sup>, ist es nicht möglich zu entscheiden, ob 9 aus 5 über 7 oder direkt aus 1 entstanden ist.

Auffallend ist der grosse Anteil an tricyclischem Produkt 10 bei der Solvolyse von 5 und von 1. Wie Molekülmodelle zeigen, sind die geometrischen Verhältnisse in 8 und in 6 günstig für eine Homoallyl-Wechselwirkung;

beide Vorstufen können leicht zu dem annähernd bisektionalen (und deshalb möglicherweise relativ stabilen <sup>7)</sup>) Cyclopropylcarbinylkation 7 führen.

Wegen der zweifachen Ionisationsmöglichkeit des Dibromids 12a <sup>8)</sup> ist seine Solvolyse von Interesse. Man erhält aus 12a in Silberacetat / Essigsäure in einer Ausbeute von 50% 17. 17 ist identisch mit der von Schröder und Mitarbeitern durch Oxidation von Bullvalen mit Bleitetraacetat erhaltenen Verbindung <sup>9)</sup>. Die Bildung von 17 kann über Zwischenstufen relativ geringen Energieinhalts gedeutet werden.



Primär sollte – wie aus der Solvolyse von 5 zu folgern ist – über 13a das Cyclopropylcarbinylkation 14a entstehen, das zu 15a abgefangen wird. Ionisation von 15a führt zu dem stabilen <sup>9,10)</sup> Bishomotropyliumion 16, das stereoselektiv <sup>9,10)</sup> zu 17 abgefangen wird.

Ebenfalls zu 17 (Ausbeute ca. 25%; Nebenprodukt ist unter anderem das Monoacetat 10a) gelangt man durch Oxidation von 12b mit aktiviertem  $\text{MnO}_2$  / KBr in Essigsäure. Nach den mechanistischen Vorstellungen über diese Allyloxidation <sup>11)</sup> sollte (eventuell über radikalische Vorstufen) zunächst 13b entstehen. Die Weiterreaktion kann dem obigen Schema entsprechend ablaufen.

Ich danke Herrn Dr. H. Röttele für die NMR-Untersuchungen.

### Literatur

- 1 a) H.-P. Löffler, Chem. Ber. 104, 1981 (1971);  
b) H.-P. Löffler, ibid. 107, 000 (1974).
- 2 G. Schröder und J. Thio, unveröffentlicht.
- 3 H.-P. Löffler, Tetrahedron Lett. 4893 (1971).
- 4 H.-P. Löffler und G. Schröder, Chem. Ber. 103, 2105 (1970).
- 5 G. Schröder und H.-P. Löffler, unveröffentlicht.
- 6 E. Vedejs, M. F. Salomon und P. D. Weeks, J. Amer. chem. Soc.  
95, 6770 (1973).
- 7 zur Stabilität von Cyclopropylcarbinylkationen: a) H. G. Richey, Jr.,  
in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, "Carbonium Ions", Vol. III, S. 1201  
(Wiley-Interscience, New York, 1972); b) K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr.,  
und A. J. Ashe, III, ibid., S. 1295.
- 8 H.-P. Löffler, Tetrahedron Lett. 787 (1974).
- 9 G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio und J. F. M. Oth,  
Chem. Ber. 104, 3406 (1971).
- 10 G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman und J. F. M. Oth,  
Tetrahedron Lett. 3251 (1970);  
P. Seidl, M. Roberts und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 93, 4089 (1971);  
M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, ibid. 92, 6346 (1970).
- 11 J. R. Gilmore und J. M. Mellor, J. Chem. Soc. (C), 1971, 2355.