

REAKTION VON BICYCLO[4. 2. 2]DECA-2, 4, 7, 9-TETRAEN MIT CARBENEN <sup>[1]</sup>

Gerhard Schröder und Jan Thio

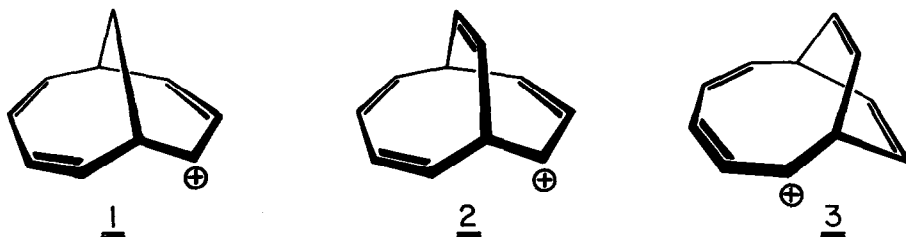
Institut für Organische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe

Jean F. M. Oth

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule,  
8006 Zürich

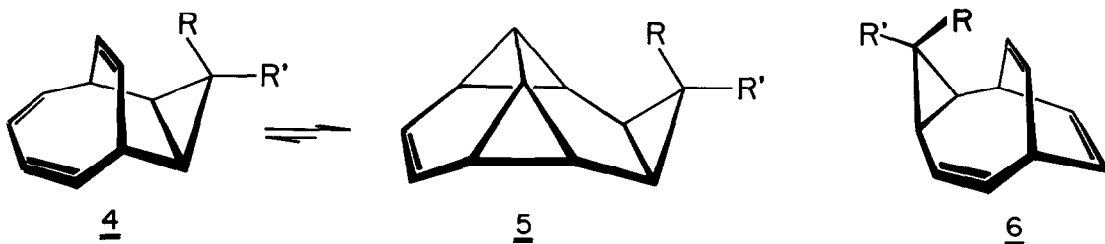
(Received in Germany 23 August 1974; received in UK for publication 2 September 1974)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen am Bicyclo[4. 3. 1]decatrienyliumkation (1) oder methanoüberbrückten Bishomotropylium <sup>[2]</sup> reizte uns die Synthese des Bicyclo[4. 3. 2] (2) und Bicyclo[5. 2. 2]undecatetraenyliumkations (3).



Begegnen uns 2 und 3 als äthenüberbrückte Bishomotropyliumionen oder als Bicycloaromaten <sup>[3]</sup>. Möglicherweise sind 2 und 3 relativ instabile Spezies, die sich einer Identifizierung durch Umlagerung in stabilere Kationen entziehen. Wie Goldstein und Kline kürzlich zeigten, entsteht bei der Behandlung von 7-Hydroxy-bicyclo[4. 3. 2]undecatetraen mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  nicht 2, sondern unter tiefgreifender Gerüstumlagerung ein  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}$ -Kation ungewöhnlicher Struktur <sup>[4a]</sup>. Wir berichten heute über Darstellung und Eigenschaften potentieller Vorläufer von 2 und 3, nämlich 4a/5a, 4b/5b und 6.

Bei der Addition von Dibromcarben ( $\text{HCBBr}_3/\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ ) an Bicyclo[4. 2. 2]decatetraen <sup>[5]</sup> fallen u. a. 4a  $\rightleftharpoons$  5a und 6 an, die säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) getrennt und durch Umkristallisation gereinigt werden.



$\underline{4a}$ ,  $\underline{5a}$ ,  $\underline{6}$  : R = R' = Br;

$\underline{4b}$ ,  $\underline{5b}$  : R = Br, R' = H

$\underline{4c}$  : R = H, R' = Br.

$\underline{4d}$  : R = R' = H;

$\underline{4e}$  : R = H, R' = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

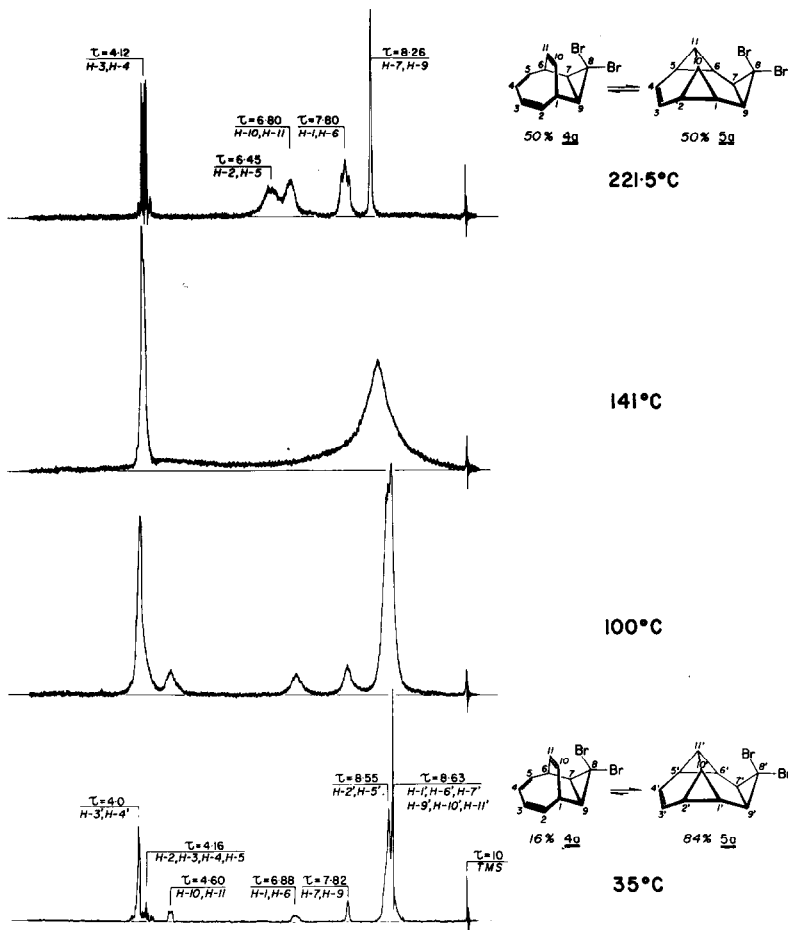
Umsetzung von  $\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{5a}$  mit einer äquimolaren Menge an (n But)<sub>3</sub> SnH (AIBN, Benzol, 80° C) führt zu den Monobromverbindungen  $\underline{4b} \rightleftharpoons \underline{5b}$  und  $\underline{4c}$  sowie zum Kohlenwasserstoff  $\underline{4d}$ , die säulenchromatographisch getrennt werden.

Mit Carboäthoxycarben (aus Diazoessigester und aktiviertem Kupferpulver in n-Octan, 80° C) bildet sich  $\underline{4e}$ . Die Stereochemie von  $\underline{4e}$  wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen in Gegenwart von Eu(thd)<sub>3</sub> bewiesen ( $J_{7,8} = J_{8,9} = 4$  Hz (trans Kopplung); H<sub>10</sub> und H<sub>11</sub> erleiden nur eine schwache aber relativ zu H<sub>2-5</sub> doch noch stärkere paramagnetische Verschiebung). Für die Dibromcarbenaddition formulieren wir ebenfalls einen endo-Angriff (endo in Bezug auf die zweite Aethenobrücke).

$\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{5a}$  und  $\underline{4b} \rightleftharpoons \underline{5b}$  stellen jeweils ein nicht trennbares Gemisch zweier Komponenten dar, die durch intramolekulare Diels-Alder/Retro-Diels-Alder Reaktion ineinander übergehen. Die Gleichgewichtszusammensetzung lässt sich den NMR-Spektren entnehmen. Wir finden bei 35° C in Hexachlorbutadien 16 %  $\underline{4a}$  und 84 %  $\underline{5a}$  bzw. 42 %  $\underline{4b}$  und 58 %  $\underline{5b}$ . Die Gleichgewichtslage ist lösungsmittel- und temperaturabhängig wie für  $\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{5a}$  gezeigt wurde. So finden wir in Acetonitril bei 35° C 28 %  $\underline{4a}$  und 72 %  $\underline{5a}$ , in Hexachlorbutadien bei 220° C praktisch gleiche Anteile von  $\underline{4a}$  und  $\underline{5a}$ . Die NMR-Spektren sind von ca. 80° bis 220° C temperaturabhängig (s. Abbild). Eine vorläufige quantitative Analyse dieser Spektren ergibt für die intramolekulare Diels-Alder/Retro-Diels-Alder Reaktion eine Aktivierungsenergie  $E_a \approx 19$  kcal/Mol.

Da  $\underline{4c}$  und  $\underline{4d}$  in der "offenen" tricyclischen Form vorliegen, machen wir eine sterische Wechselwirkung zwischen der isolierten Doppelbindung und dem dazu endo-ständigen Bromsubstituenten in  $\underline{4a}$  bzw.  $\underline{4b}$  für den relativen Stabilitätszuwachs für  $\underline{5a}$  bzw.  $\underline{5b}$  verantwortlich<sup>[7]</sup>. Kürzlich wurde analoges Verhalten für 7-Methoxyderivate der Verbindungen  $\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{5a}$ ,  $\underline{4b} \rightleftharpoons \underline{5b}$  und  $\underline{4c}$  berichtet<sup>[4b]</sup>.

Die hier beschriebenen intramolekularen Diels-Alder/Retro-Diels-Alder Reaktionen sind in Bicyclo[4.2.2]decatetraen und in einigen substituierten Bicyclo[4.2.2]decatetraenen wohlbekannt<sup>[8]</sup>.



Abbild. : NMR-Spektren von  $4a \rightleftharpoons 5a$  bei verschiedenen Temperaturen (in Hexachlorobutadien, bei 100 MHz, TMS als innerer Standard).

Tabelle: Daten der Verbindungen  $4 - 6$

Verb.	Ausb. [%]	Fp[°C]	$^1\text{H-NMR}, \tau$ [ppm] TMS als innerer Standard	UV, $\lambda$ [nm]( $\epsilon$ )(a)
$4a \rightleftharpoons 5a$ [6]	32	85	4.03(1.7H/s); 4.10(0.6H/m); 4.65(0.3H/symm. m); 6.90(0.3H/m); 7.85(0.3H/schmales m); 8.58(1.7H/pseudo s); 8.68(5.0H/pseudo s)(b).	$\lambda_{sh}$ 246(1600)
$6$ [6]	19	83	3.83(4H/symm. m); 4.15(1H/dd); 4.55(1H/dd); 6.28(1H/m); 6.75(1H/m); 7.45(1H/A-Teil von ABX); 7.88(1H/B-Teil von ABX)(c, d).	$\lambda_{sh}$ 265 (680)

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	H-NMR, $\tau$ [ppm] TMS als innerer Standard	UV, [nm]( $\epsilon$ )(a)
$\underline{4b} \rightleftharpoons \underline{5b}$ [6]	44	80	4.11(2.8H/m); 4.6(0.8H/symm. m); 6.85(0.6H/t, J=7Hz); 7.0(0.8H/symm. m); 7.36(0.4H/t, J=8Hz); 8.45(0.8H/d, J=8Hz); 8.66(3.5H/schmales m); 9.18(1.2H/d, J=7Hz)(c).	$\lambda_{\max}$ 261(1800) $\lambda_{\text{sh}}$ 270(1600) $\lambda_{\text{sh}}$ 283 (940)
$\underline{4c}$ [6]	19	flüssig	4.21(4H/m); 4.63(2H/symm. m); 6.93(2H/ symm. m); 7.33(1H/t, J=3Hz); 8.23(2H/ symm. m)(c).	$\lambda_{\max}$ 266(3500) $\lambda_{\max}$ 275(3500) $\lambda_{\max}$ 287(1900)
$\underline{4d}$ [6]	1(e)	flüssig	4.26(4H/m); 4.7(2H/symm. m); 7.15(2H/ symm. m); 8.79(2H/symm. m); ~ 10(2H/ AB-Teil von ABC <sub>2</sub> )(c).	$\lambda_{\max}$ 262(4100) $\lambda_{\max}$ 272(4100) $\lambda_{\max}$ 283(2300)
$\underline{4e}$ [6]	40	63	4.16(4H/m); 4.65(2H/symm. m); 5.97(2H/q, J=7.2Hz); 7.05(2H/symm. m); 8.16(2H/ symm. m); 8.57(1H/t, J=4Hz); 8.78(3H/t, J=7.2Hz)(c).	$\lambda_{\max}$ 260(3900) $\lambda_{\max}$ 270(3900) $\lambda_{\max}$ 280(2200)

(a) in Aether; (b) 100 MHz, in CS<sub>2</sub>; (c) in CCl<sub>4</sub>, 30° C, 60 MHz; (d) 100 MHz, Doppelresonanzexperimente beweisen  $\underline{6}$ ; (e) Erhöhung auf 20 % bei 1.5-fachem Ueberschuss an AIBN.

#### Literaturzitate

- [1] Teil der Dissertation Jan Thio, Universität Karlsruhe, Juli 1972.
- [2] a) G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **104**, 3406 (1971);  
b) G. Schröder, U. Prange und J. F. M. Oth, ebenda, **105**, 1854 (1972).
- [3] M. J. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6357 (1967); M. J. Goldstein und R. Hoffmann, ebenda, **93**, 6193 (1971).
- [4] a) M. J. Goldstein und S. A. Kline, J. Amer. chem. Soc. **95**, 935 (1973);  
b) M. J. Goldstein und S. A. Kline, Tetrahedron Letters **1973**, 1089.
- [5] Die Darstellung erfolgte aus Bullvalen und HgBr<sub>2</sub>: H. P. Löffler und G. Schröder, Angew. Chem. **80**, 758 (1968), Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 736 (1968); s. auch 1. c. 2a.
- [6] Es liegen zufriedenstellende Werte für die C, H-Analyse und für das Molekulargewicht vor.
- [7] Mit Lithiumdimethylkupfer entstehen aus  $\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{5a}$  die Dimethylverbindungen  $\underline{4f} \rightleftharpoons \underline{5f}$  (R = R' = CH<sub>3</sub>). Diese zeigen laut NMR-Spektren in nicht polaren Lösungsmitteln bei 35° C nahezu dasselbe Gleichgewichtsverhältnis wie  $\underline{4a} \rightleftharpoons \underline{5a}$ . Dadurch wird die gegebene Deutung gestützt, da die Van-der-Waals-Radien des Bromatoms und der Methylgruppe etwa gleich sind.
- [8] M. Jones, Jr. und B. Fairless, Tetrahedron Letters **1968**, 4881; L. T. Scott und M. Jones, Jr., Chem. Reviews **72**, 181 (1972); W. Grimme, H. J. Riebel und E. Vogel, Angew. Chem. **80**, 803 (1968), Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 823 (1968); S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5286 (1968); S. Masamune und N. Darby, Accounts Chem. Res. **5**, 272 (1972); W. v. Philipsborn, J. Altman, E. Babad, J. J. Bloomfield, D. Ginsburg und M. B. Rubin, Helv. Chim. Acta **53**, 725 (1970); J. Altman und D. Ginsburg, Tetrahedron **27**, 93 (1971).