

PIROLYSE VON ENDO,EXO- UND EXO,EXO-TETRACYCLO[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]-
DEC-9-EN, NACHWEIS EINER THERMISCHEN [$\sigma^2 + \pi^2$]-CYCLOADDITION^[**]

Von Dieter Kaufmann und Armin de Meijere^[*]

Organisch-Chemisches Institut der Universität, D 3400 Göttingen,
Windausweg 2, Germany

(Received in Germany 13 September 1974; received in UK for publication 23 September 1974)

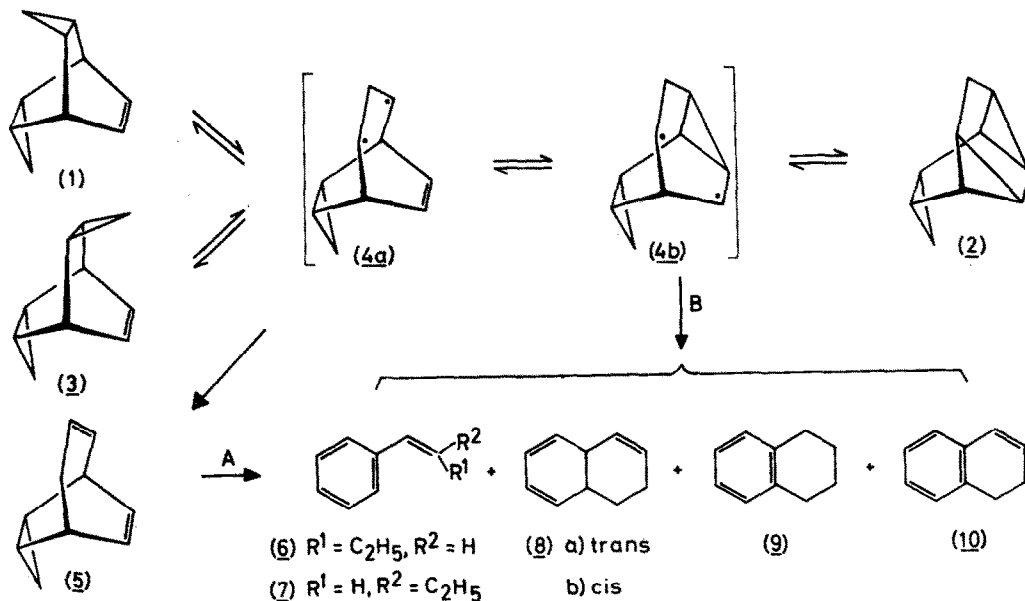
Im endo,exo-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (1) ("Bishomobarrelen"), nicht jedoch im exo,exo-Isomeren (2) läßt sich photochemisch^[1] und Rhodium(I)-katalysiert^[2] eine intramolekulare [$\sigma^2 + \pi^2$]-Cycloaddition zum Pentacyclo[5.2.1.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (2) verwirklichen. Andererseits wird bei der Thermolyse von (2) neben anderen Produkten sowohl (1) als auch (3) gebildet. Um mehr Einsicht in den Mechanismus der Umlagerung von (2) zu gewinnen, haben wir daher (1) und (3) unter den für (2) angewandten Bedingungen (0.01 Torr, 600° C, Strömungssystem)^[1] pyrolysiert.

Aus (1) erhielt man bei rd. 70% Umsatz ein Gemisch von acht Kohlenwasserstoffen, das in seiner Zusammensetzung nach gaschromatographischer Analyse dem aus (2) erhaltenen Gemisch sehr ähnlich war^[1]. Nach Isolierung wurden die einzelnen Komponenten anhand ihrer Massen- und ¹H-NMR-Spektren durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert (siehe Tab.).

Es fällt auf, daß (1) unter identischen Bedingungen zu einem erheblich höheren Anteil umgelagert wird als (2). Überraschenderweise entsteht aus (1) neben den für (2) gefundenen Produkten mit einem rel. Anteil von 20% auch das [$\sigma^2 + \pi^2$]-Cycloadditionsprodukt (2).

Die Ähnlichkeit der Produktzusammensetzung aus (1) und (2) legt die Annahme einer gemeinsamen Zwischenstufe wie die des ringgeöffneten Cyclopropan (4a) nahe. (4a) kann aus (1) durch Homolyse einer Bindung des endo-ständigen Cyclopropanringes entstehen, aus (2) dagegen nur in zwei Schritten

über (4b)^[3]. Alle drei Reaktionsschritte sind offenbar reversibel; das exo-Tricyclo[3.3.2.0^{2,4}]-deca-6,9-dien (5) entsteht entweder durch eine irreversible 1,2-H-Verschiebung aus (4a) oder durch einen [$\pi^2_s + \sigma^2_a + \sigma^2_a$]-Synchronprozeß mit nachfolgender [3.3]-sigmatroper Verschiebung direkt aus (1)^[4]. Sämtliche anderen Produkte könnten durch weitere Umlagerung von primär gebildetem (5) resultieren (Weg A), denn unter den Pyrolysebedingungen



ergab eine authentische Probe von (5)^[1] ebenfalls (6), (8), (9), (10) und darüberhinaus das (E)-1-Phenylbuten-1 (7) (siehe Tab.), letzteres wahrscheinlich sekundär durch Z,E-Isomerisierung aus primär gebildetem Z-Isomerem (6); reines (6) lieferte unter den Bedingungen ein Gemisch von 60% (6) und 40% (7). Die Tatsache, daß (6) und (7) aus (5) in einem relativ höheren Anteil entstehen als aus (1) und (2) (siehe Tab.), deutet jedoch auf die mögliche Existenz eines zweiten Weges (B) hin, der nicht über (5), sondern beispielsweise direkt über (4b), zu diesen Produkten führt. Genaueres läßt sich über die Bildungsweise von (6)-(10) gegenwärtig nicht sagen; analog der bekannten Isomerisierung des Benzo[f]-bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-triens zu Benzobarbaralan^[5] ist es jedoch denkbar, daß aus (5) zunächst das Tetracyclo[3.3.2.0^{2,9}.0^{6,8}]dec-3-en ("σ-Homobarbaralan") gebildet würde, welches

Tabelle: Relative Anteile der Produkte bei der Thermolyse (0.01 Torr, 600° C) von (1), (2), (3) und Vergleichsverbindungen

Verbindung	Umsatz	Relativanteile ^[a]									
		(1)	(2)	(3)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	X ^[b]
(1)	72%		20	2	19	21	-	10	13	12	3
(2)	20%	2		14	25	22	-	8	18	7	4
(3)	34%	- ^[c]	82		7	4	-	4	2	1	-
(5)	75%	-	-	-		50	20	11	7	12	-
(6)	?	-	-	-	-	60	40	-	-	-	-
(9)	0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[a] Ausschließlich Startmaterial, Durchschnittswerte von 2-3 Thermolyseansätzen. [b] Nicht identifizierte Produkte. [c] Die Konzentration an (1) im zurückgewonnenen (3) war unterhalb der NMR-Nachweisgrenze (< 3%).

sich dann weiter umlagert. Die Überprüfung dieser Hypothese steht noch aus.

Im Unterschied zu den Produkten aus (1) entstand bei der Thermolyse des exo,exo-Bishomobarrelens (3) in weit überwiegenderem Maße (82% rel. Anteil) das Pentacyclodecan (2). Da außerdem der beobachtete Umsatz (34%) erheblich niedriger war als bei (1) und (5), dürfte (2) das einzige Primärprodukt aus (3) sein.

Es liegt nahe anzunehmen, daß die thermische Bildung von (2) aus (1) und (3) durch eine intramolekulare Cycloaddition eines ringgeöffneten Cyclopropane wie (4a) an die gegenüberliegende Doppelbindung zustande kommt^[6]. Der Grund für die unterschiedliche Produktverteilung bei (1) und (3) könnte sein, daß für (1) außer der Ringöffnung zu (4a) noch ein energetisch günstiger, direkter Weg zu (5) offensteht^[4] (s.o.), während (3) sich nur über (4a) umlagern kann. Ein Beweis dieser Vermutung ist von einer genauen Untersuchung der Energetik dieser Reaktionen zu erwarten.

Die bei der Thermolyse von (1) und (3) beobachtete [$\sigma^2 + \pi^2$]-Cycloaddition zu (2) stellt jedenfalls klar, daß für eine derartige Reaktion die

sich öffnende Cyclopropanbindung keine radikalstabilisierenden Gruppen zu tragen braucht^[4,6].

Anmerkungen und Literatur

- [*] Korrespondenz an diesen Autor erbeten.
- [**] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Stuttgart, 31.3. bis 4.4.1974.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [1] A.de Meijere, D.Kaufmann u. O.Schallner, Tetrahedron Lett. 1974, voranstehende Mitteilung.
- [2] A.de Meijere u. L.-U.Meyer, Tetrahedron Lett. 1974, 1849
- [3] Die Umlagerung eines Cyclopropylcarbinyll- in ein Homoallylradikal wie z.B. (4a) → (4b) dürfte sehr leicht verlaufen, vgl. J.K.Kochi, P.J.Krusic u. D.R.Eaton, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1877 (1969)
- [4] Vgl. R.B.Kinnel u. P.K.Freeman, Tetrahedron Lett. 1973, 4803
- [5] T.Tsuji, H.Ishitobi u. H.Tanida, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 2447 (1971).
- [6] Vgl. H.D.Martin, Chimia 26, 16 (1972); Chem. Ber. 107, 477 (1974) und dort zitierte Lit.