

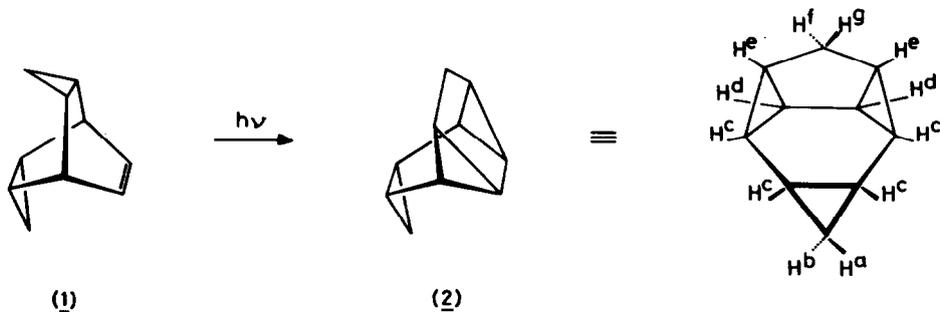
DARSTELLUNG UND THERMISCHE UMLAGERUNG DES PENTACYCLO[5.2.1.0^{2,9}.
0^{3,5}.0^{6,8}]DECANS, EINES ÜBERBRÜCKTEN TRANS-σ-TRISHOMOBENZOLS^[**]

Von Armin de Meijere^[*], Dieter Kaufmann und Otto Schallner
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)

Derivate des cis-σ-Trishomobenzols gehen in der Regel beim Erhitzen eine charakteristische [$\sigma^2_s + \sigma^2_s + \sigma^2_s$]-Cycloreversion zu Derivaten des all-cis-Cyclonona-1,4,7-triens ein^[1]. Dagegen sind alle bekannten trans-σ-Trishomobenzolderivate^[2] thermisch sehr stabil, obwohl auch ihre [$\sigma^2_s + \sigma^2_a + \sigma^2_a$]-Cycloreversion eine symmetrieerlaubte Synchronreaktion wäre.

Unser Interesse galt daher vor allem der thermischen Umlagerung des Pentacyclo[5.2.1.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]decans (2), eines überbrückten trans-σ-Trishomobenzols^[3], das wir bei der Bestrahlung (450 Watt Hg-Lampe Typ Hanovia, Quarzglas-Tauchkühler) einer ca. 1proz. Pentanlösung des endo,exo-Bishomobarrelens (1)^[4] bei -20° C erhielten^[5,6]. Nach 24 h war (1) zu rd. 50% umgesetzt, neben polymerem Material erhielt man nach Vakuumdestillation in 68 proz. Ausbeute ein Rohprodukt, das aus 47% (1), 47% (2) und 6% nicht identifizierten Verunreinigungen bestand. (2) wurde durch präp. GC gereinigt

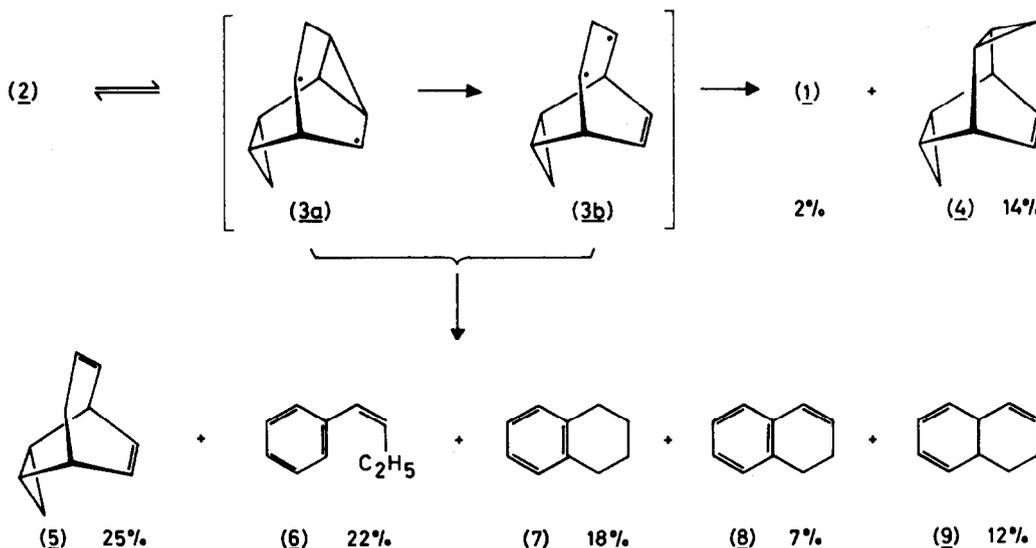


(isolierte Ausbeute: 15%), seine Struktur ist nach den C,H-Analysenwerten und den spektroskopischen Befunden gesichert.

Massenspektrum: $m/e = 132$ (M^+); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): Linien bei $\tau = 9,79$ (dt, 1 H^a); 9.28 (td, 1 H^b); 8.95 (m, 4 H^c); 8.66 (m, 2 H^d); 8.42 bis 7.79 (komplexes m, 4 H^e , H^f , H^g).

Beim Erhitzen in Lösung blieb (2) auch nach 24 Stdn. bei 200°C unverändert. Pyrolysierte man (2) in einer Strömungsapparatur bei 600°C und 0.01 Torr, trat bei rd. 20% Umsatz Umlagerung zu acht verschiedenen Kohlenwasserstoffen ein.

Sechs davon waren Isomere des Ausgangsmaterials (MG 132), eines war ein Dehydrierungsprodukt mit MG 130. Für sechs der Produkte konnte die Struktur durch Vergleich mit den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ authentischer Proben gesichert werden. Danach handelte es sich um: 1) endo,exo-Bishomobarrelen (1) (rel. Anteil 2%), 2) exo,exo-Bishomobarrelen (4) (14%); 3) exo-Tricyclo[3.3.2.0^{2,4}]-deca-6,9-dien (5) (25%), $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\tau = 3.94$ (m, 2 H); 4.31 (t, 1 H); 4.68 (dt, 1 H); 7.35 (m, 2 H); 7.59 (m, 2 H); 8.46 (m, 1 H); 8.86 (m, 1 H); 9.38 (q, 1 H); 9.64 (td, 1 H); eine authentische Probe von (5) wurde durch Umsetzung von Bicyclo[3.3.2]nona-2,6,8-trien^[7] mit Dijodmethan/Diäthylzink gewonnen. 4) (Z)-1-Phenylbuten-1 (6) (22%); Bromierung von



n-Butylbenzol und nachfolgende Dehydrobromierung des (1-Brombutyl)-benzols ergab reines (E)-1-Phenylbuten-1, Photoisomerisierung in Pentanlösung führte zu einem Gleichgewichtsgemisch von 60% authentischem (6) und 40% des E-Isomeren. 5) 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (7) (17%); 6) 1,2-Dihydronaphthalin (8) (6%)^[8], durch katalytische Hydrierung wurde (8) in (7) überführt.

Die Struktur von (9) (8%) konnte bisher nur indirekt bewiesen werden. (9) (MG 132) polymerisierte in Reinsubstanz bei R.T. sehr rasch, die Hydrierung (Pd/C, Methanol) lieferte trans- und cis-Dekalin im Verhältnis 3:1; beim Erhitzen einer Lösung in Diphenyläther auf 190° C entstand innerhalb 12 h nahezu quantitativ ein Gemisch von Tetralin (7) (~ 44%), 1,2-Dihydronaphthalin (8)^[9] (~ 41%) und Naphthalin (~ 15%). Danach und nach dem ¹H-NMR-Spektrum eines Gemisches mit (7) und (8) kommt für dieses Thermolyseprodukt von (2) nur die Struktur des 1,2,9,10-Tetrahydronaphthalins (9) in Betracht, dabei muß (9) als Gemisch von trans- und cis-Isomeren entstehen. Die achte Komponente (4%) konnte bisher nicht identifiziert werden.

Alle beobachteten Umlagerungsprodukte lassen sich zwanglos mit einem Mechanismus erklären, bei dem im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch Homolyse einer Cyclopropanringbindung (3a) entsteht. Die sehr leicht verlaufende Umlagerung eines Cyclopropylcarbinyll- in ein Homoallyl-Radikal^[10] führt dann zu (3b), daraus können sich (1), (4) oder (5) bilden. Bisher ist nicht geklärt, wie (6), (7), (8) und (9) aus (3a) oder (3b) entstehen; es wurde jedoch gefunden, daß (1) unter den gleichen Pyrolysebedingungen ein sehr ähnliches Produktgemisch liefert^[11]. Auf jeden Fall ist sichergestellt, daß die in Analogie zur thermischen Umlagerung von cis- σ -Trishomobenzol-derivaten^[1] für (2) zu erwartende [$\sigma^2 + \sigma^2 + \sigma^2$]-Cycloreversion nicht eintritt. Offenbar erfordert dieser Prozeß wegen eines sterisch sehr ungünstigen Übergangszustandes eine so hohe Aktivierungsenergie, daß die mehrstufige [$\sigma^2 + \sigma^2$]-Cycloreversion über thermisch ringgeöffnete Cyclopropanderivate des Typs (3a) bzw. (3b) energetisch günstiger ist.

Anmerkungen und Zitate

- [*] Korrespondenz an diesen Autor erbeten.
- [**] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Stuttgart, 31.3. - 4.4.1974.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [1] a) A.de Meijere, D.Kaufmann u. O.Schallner, Angew.Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 417 (1971); Tetrahedron Lett. 1973, 553; b) E.Vogel, H.J.Aldenbach u. C.D.Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 939 (1972); c) R.Schwesinger u. H.Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).
- [2] a) Vgl. 1.c. [1b]; b) H.Prinzbach u. R.Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 940 (1972); c) E.Vogel, H.J.Aldenbach u. E.Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 838 (1973) und dort zitierte Literatur.
- [3] Über eine wenig spezifische Umlagerung eines überbrückten trans-Oxa- σ -Trishomobenzols berichteten: H.Prinzbach u. D.Stusche, Helv.Chim.Acta 54, 755 (1971)
- [4] A.de Meijere, O.Schallner u. C.Weitemeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 3483
- [5] Die Bestrahlung des isomeren exo,exo-Bishomobarrelens (4) führte nicht zu (2). Vgl. dazu P.K.Freeman, D.K.Kuper u. V.N.Mallikurjuna Rao, Tetrahedron Lett. 1965, 3301
- [6] Rhodium(I)-Verbindungen katalysieren die Umlagerung von (1) in (2). A.de Meijere u. L.-U.Meyer, Tetrahedron Lett. 1974, 1849
- [7] T.Tsuji, H.Ishitobi u. H.Tanida, Bull.Chem.Soc. Japan, 44, 2447 (1971)
- [8] Vgl. W.von E.Doering u. J.W.Rosenthal, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2078 (1966)
- [9] 9,10-Dihydronaphthalin wird bei 150-200° rasch zu Naphthalin dehydriert. E.van Tamelen u. B.Pappas, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3296 (1963)
- [10] Vgl. J.K.Kochi, P.J.Krusic u. D.R.Eaton, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1877 (1969)
- [11] D.Kaufmann u. A.de Meijere, Tetrahedron Lett. 1974, nachstehende Mitteilung.