

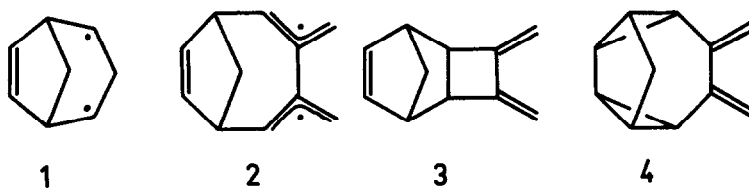
THERMOLYSE VON 3,4-DIMETHYLEN-TRICYCLO[4.2.1.0^{2,5}]NON-7-EN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN. EINE EINFACHE SYNTHESE FÜR DIMETHYLENCYCLOBUTEN.¹⁾

Hans-Dieter Martin^{*}, Shinzo Kagabu und Hans-Joachim Schiwiek²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-87 Würzburg,
Am Hubland, W.-Deutschland und
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-78 Freiburg,
Albertstraße 21, W.-Deutschland

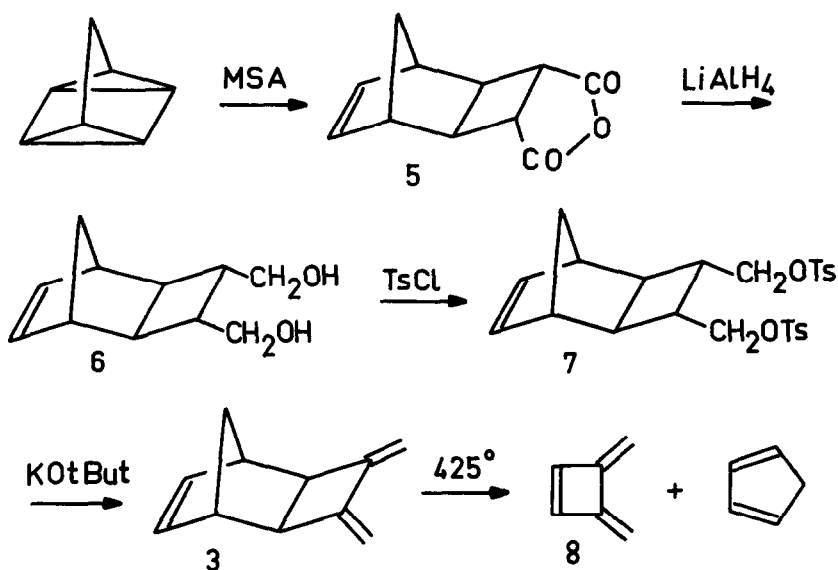
(Received in Germany 26 July 1975; received in UK for publication 14 August 1975)

Intramolekulare Abfangreaktionen stellen eine brauchbare, wenn auch noch wenig untersuchte Nachweismethode für diradikalische Zwischenstufen dar³⁾. In Erweiterung unserer Untersuchungen an dem Trimethylen-Derivat 1 versuchten wir, das substituierte Tetramethylenäthan⁴⁾ 2 durch Thermolyse von 3 zu erzeugen und die intramolekulare Cycloaddition zu 4 zu erreichen.

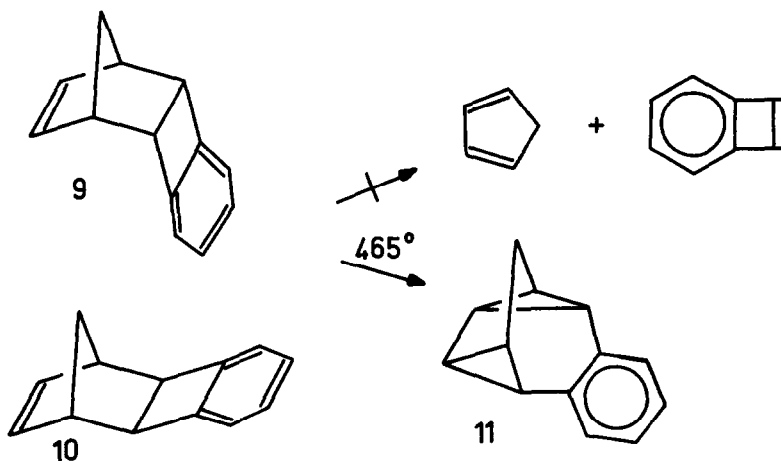


Addition von Maleinsäureanhydrid an Quadricyclan ergab das Anhydrid 5⁵⁾, welches mit LiAlH₄ in THF/Äther zu dem Diol 6 (Schmp. 80°C aus Äther/Methylenchlorid) reduziert wurde. Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid ergab das Ditosylat 7 (Schmp. 140°C aus Benzol). Behandlung mit Kalium-t-butanolat/DMSO lieferte schließlich das Trien 3 in 51 % Ausbeute (Sdp. 35°C/0.2 Torr). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS) von 3: τ = 8.75 (dm, J = 9.0 Hz, 1H), 8.25 (dm, J = 9.0 Hz, 1H), 7.38 (m, 2H), 7.15 (m, 2H), 5.21 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 3.86 (t, 2H).

Die Gasphasenthermolyse von 3 bei 425°C führt zu Dimethylencyclobuten 8 und Cyclopentadien, welches über das Maleinsäureanhydrid-Addukt leicht von 8 abgetrennt werden kann. 4 scheint, wenn überhaupt, nur zu <5 % gebildet zu werden. Diese einfache Synthese von 8 stellt eine Alternative zu bekannten Verfahren⁶⁾ dar und bietet den Vorteil, daß auf diese Weise gezielt substituierte Dimethylencyclobutene zugänglich gemacht werden können.



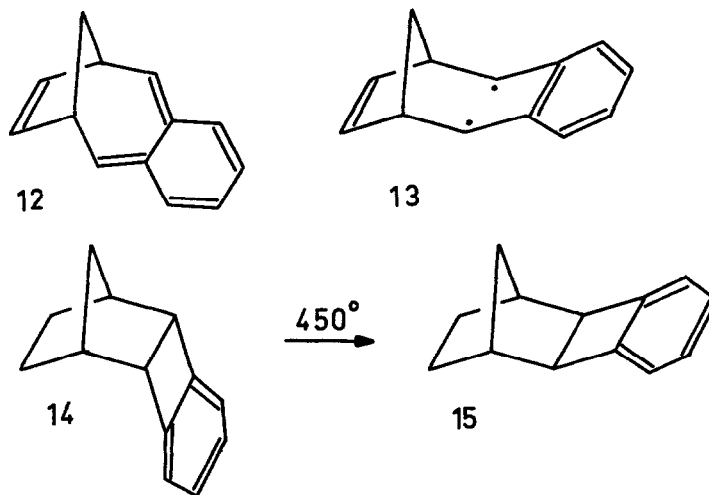
Die gegenüber dem σ -Bindungsbruch $\underline{3} \rightarrow \underline{2}$ bevorzugte Retro-Diels-Alder-Spaltung von $\underline{3}$ sollte wirksam unterbunden werden können in solchen Derivaten von $\underline{3}$, die bei der [2+4]-Cycloreversion zu einem Molekül mit antiaromatischen Eigenschaften führen, z.B. Benzocyclobutadien. Die Gasphasenthermolyse der beiden stereoisomeren Benzocyclobutene $\underline{9}$ und $\underline{10}$ ⁷⁾ wurde deshalb untersucht.



Bei 465°C (Gasphase) oder 250°C (Diphenyläther) isomerisieren sowohl $\underline{9}$ als auch $\underline{10}$ zu dem valenzisomeren Tetracyclus $\underline{11}$ (Schmp. 68°C aus Methanol). ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS) von $\underline{11}$: τ = 9.09 (d, J = 13.5 Hz, 1H), 8.10-8.40 (m, 7H), 2.88 (m, 4H). ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃, TMS) von $\underline{11}$: δ = 16.8 (Cyclopropyl), 23.9 (Cyclopropyl), 24.8 (Methylen), 33.9 (Cyclopropyl), 125.2 (aromatisch),

128.2 (aromatisch), 132.6 (aromatisch).

Als Zwischenstufe der vermutlich nicht einstufigen Valenzisomerisierung bietet sich 12 an (13 kommt möglicherweise als reaktiver Konformation auf dem Weg 10 → 11 Bedeutung zu⁸⁾). Die Annahme eines intermediären o-Chinodimethans wird gestützt durch das Thermolyseverhalten der hydrierten endo-Verbindung 14⁷⁾, die bei 450°C quantitativ 15 ergibt. Versuche, mit Cumol oder Benzylmercaptan Zwischenprodukte bei der Thermolyse von 14 abzufangen, blieben jedoch bislang erfolglos.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. Formacek, Bruker-Spektroskopie, für das ¹³C-NMR-Spektrum.

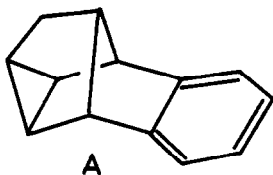
Literatur:

- 1) "Kleine Ringe" 17. Mitteilung; 16. Mitteil.: H.-D. Martin und E. Eisenmann, *Tetrahedron Lett.* 1975, 661.
- 2) Diplomarbeit H.-J. Schiwiek, Freiburg i. Br. 1974/75.
- 3) H.-D. Martin, *Chem. Ber.* 107, 477 (1974).
- 4) B.G. Odell, R. Hoffmann und A. Imamura, *J. Chem. Soc. (B)* 1970, 1675; J.J. Gajewski und C.N. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1675 (1972); W.R. Roth und G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 510 (1973); W. Grimme und H.-J. Rother, *Angew. Chem.*

85, 512 (1973).

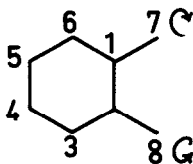
- 5) I. Tabushi, K. Yamamura und Z. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 788 (1972).
 6) A.T. Blomquist und P.M. Maitlis, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 332; W.D. Huntsman und H.J. Wristers, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 342 (1967); H. Hopf, *Angew. Chem.* 82, 703 (1970).
 7) H.E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 1657 (1961); M.P. Cava und M.J. Michell, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5409 (1959).

Bei der Synthese von 10 aus Norbornadien und Dehydrobenzol (aus Anthranilsäure) isolierten wir ähnlich wie Simmons ein Nebenprodukt in 2.5 % Ausbeute, dem wir die Struktur A zuordnen. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS) von A: $\tau = 8.80$ (dm, 2H), 8.35 (m, 2H), 8.25 (m, 1H), 7.72 (m, 1H), 7.04 (m, 2H), 3.0 (AA'BB'-m, 4H). Schmp. 48°C (aus Methanol). UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 271$ (761), 265 (737), 258 (418), 251 nm (155).



Einige halogenierte Derivate von A sind bekannt: H. Heany und J.M. Jablonski, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2733.

- 8) Diradikaloide o-Chinodimethane⁹⁾ weisen je nach Verdrehwinkel unterschiedlichen Grad an Radikalcharakter auf. Der Index der freien Valenz F_r der Atome C-7 und C-8 z.B. hängt ebenfalls vom Torsionswinkel und damit vom Resonanzintegral $\beta = k \cdot \beta_0$ ab. 13 entspricht etwa einem Winkel von $60-70^\circ$.



Torsionswinkel 1,7 (2,8)	k	$F_{7(8)}$
0	1.00	0.957
20	0.93	0.975
40	0.76	1.038
60	0.50	1.189
80	0.17	1.507

- 9) C.R. Flynn und J. Michl, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3280 (1974).