

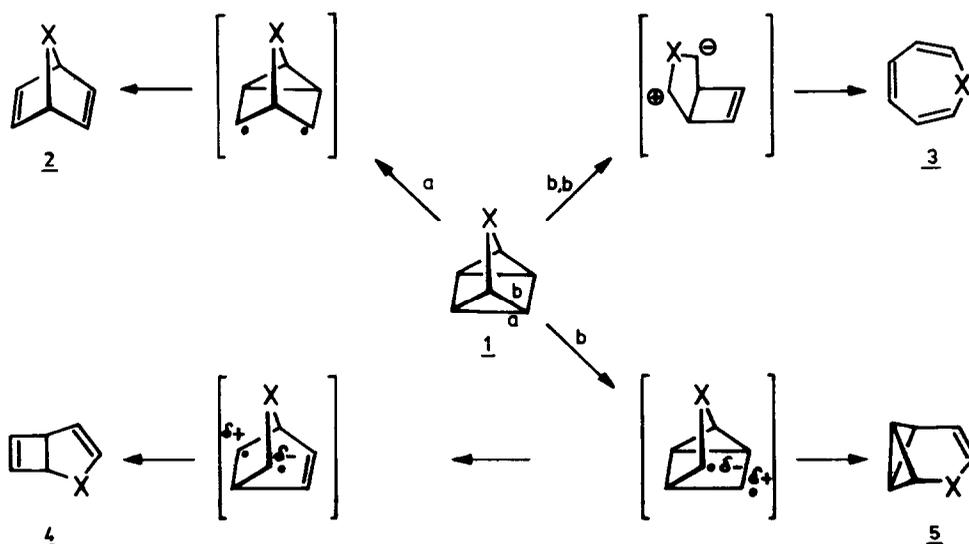
TETRACYCLO[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]HEPTAN \longrightarrow TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPTEN-UMLAGERUNGEN

Horst Babsch, Hans Fritz und Horst Prinzbach *

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 28 October 1975; received in UK for publication 18 November 1975)

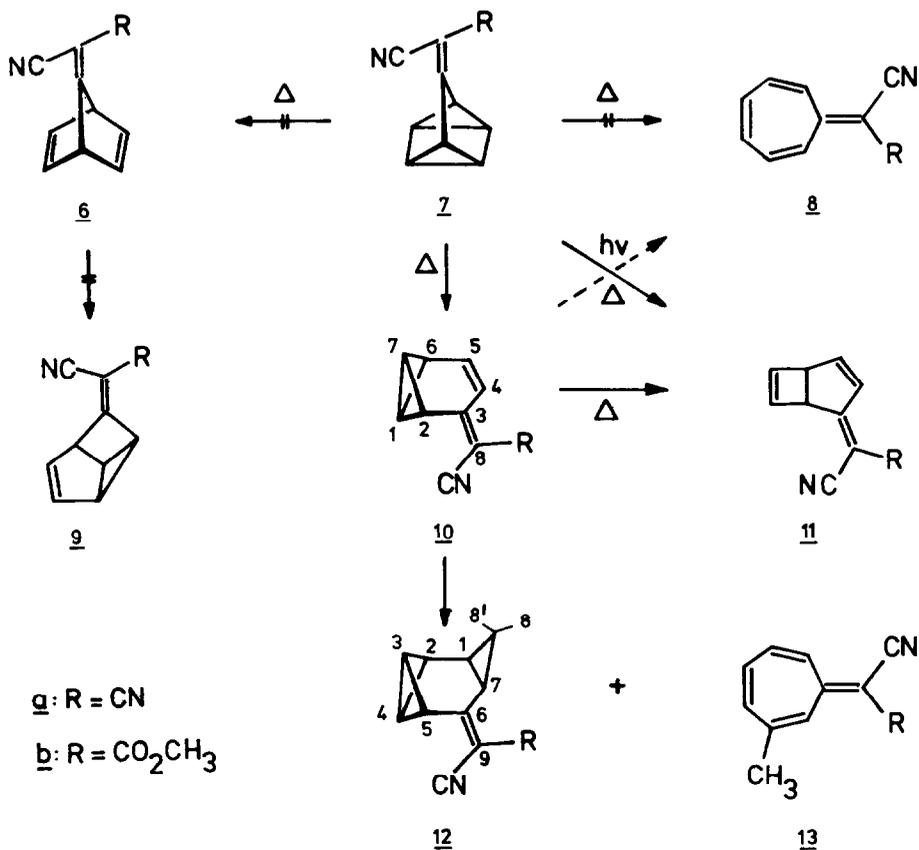
Das energiereiche tetracyclische Gerüst 1 - photochemisch leicht zugänglich - hat über thermische und katalysierte Prozesse Zugang zu einer Großzahl häufig anderweitig kaum zugänglicher Derivate der Valenzisomeren 2-4 ¹⁾ eröffnet. Anlaß dieser Mitteilung



ist der Befund, daß die bisher nicht realisierte Umwandlung zum Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepten-Isomer 5 ²⁾ in den Cyanmethylen-quadricyclanen 7a,b stattfindet.

Die Substrate 7a,b wurden durch Kondensation von Quadricyclanon ³⁾ mit Malodinitril bzw. Cyanmalonester unter konventionellen Bedingungen (Methanol, Triäthylamin, 70 - 90%) hergestellt. Nach früheren Beobachtungen führt die - notwendigerweise - unter recht drastischen Bedingungen ($t_{1/2}$ (Benzol) 130°C ca. 38 min) durchgeführte Pyrolyse des Dicyanmethylen-1,5-dicarbonesters in ca. 10^{-3} mol., N₂-ges. Benzol - oder Acetonitril-Lösung nur zu höhermolekularen Produkten ⁴⁾. Demgegenüber liefert die kinetisch weniger stabile esterfreie Verbindung 7a (Schmp. 97°C; $t_{1/2}$ (Benzol) 100°C ca. 6 min) die Isomeren 10a

(Schmp. 130°C; 55-65 %; λ_{\max} (Methanol) = 315 nm ($\epsilon = 14300$); $M^+ = 154$ m/e) und 11a (Schmp. 84°C, 15-20 %; λ_{\max} (Methanol) = 303 nm ($\epsilon = 14100$)), welche chromatographisch von polymerem Material abgetrennt und rein isoliert werden können. Spektroskopisch und chromatographisch ist weder das bekannte 8a⁵⁾ noch 8,8-Dicyanmethylenbornadien 6a⁶⁾ nachweisbar. Letzteres (Schmp. 133°C) konnte indes zum Vergleich über die $\text{PdJ}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ -katalysierte⁹⁾ Isomerisierung von 7a gewonnen werden. 6a ist möglicherweise auch (eines der) Zwischenprodukt(e) der direkten ($\lambda > 240$ nm) und indirekten (Aceton; $\lambda > 280$ nm) Photolyse von 7a (λ_{\max} (Methanol) = 250 nm ($\epsilon = 18300$)), wobei praktisch quantitativ 8a anfällt.



Der in farblosen, luft- und vor allem lichtempfindlichen Kristallen isolierte Tricyclus 10a (Schmp. 130°C) ist erwartungsgemäß thermisch sehr stabil; mit einer Halbwertszeit von ca. 210 min bei 130°C erfolgt Bicyclobutan \rightarrow Cyclobuten-Isomerisierung zu 11a¹⁰⁾. Die Lichtempfindlichkeit von 10a geht auf die bei direkter ($\lambda > 280$ nm) oder

Aceton-sensibilisierte Lichtanregung ($\lambda > 280$ nm) sehr rasche und einheitliche Umwandlung zu 8a zurück. Die Reaktion 10a \rightarrow 8a läuft auch in Gegenwart des obigen Pd-Komplexes rasch ab.

Ohne auf Details hier einzugehen sei festgehalten, daß die Thermolyse von 7b jeweils ein Gemisch der cis/trans-Isomeren von 10b und 11b erbringt ¹¹⁾.

Die Verbindungen 11a,b sind durch Vergleich mit den entsprechenden Kondensationsprodukten des Ketons 4 ($X=CO$) identifiziert. Der Tricyclus 10a wurde zur weiteren Charakterisierung über CH_2N_2 -Addition und Photolyse zu 12a (Schmp. $97^\circ C$; λ_{max} (CH_3CN) = 265 nm ($\epsilon = 17100$); $M^+ = 168$ m/e) und 13a (Schmp. $182^\circ C$) abgewandelt. Die exemplarisch für 10a und 12a nachstehend aufgeführten 1H - und ^{13}C -NMR-Daten ¹²⁾ sind typisch für die strukturellen Gegebenheiten.

10a : $\tau = 3.25$ (5-H); 3.78 (4-H); 6.53 (1(7)-H); 6.65 (2-H); 7.40 (6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.3$; $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.3$; $J_{2,4} \approx 1.5$; $J_{2,6} \approx 4$; $J_{4,5} = 9.5$ Hz.

$\delta = 164.9$ (3-C); 144.4 (5-C); 117.6 (4-C); 112.2, 111.3 (CN); 79.4 (8-C); 40.8 (2-C); 33.7 (6-C); 27.8 (1(7)-C) ppm.

12a : $\tau = 6.67$ (5-H); 7.02 (2-H); 7.37 (4-H); 7.65 (3-H); 8.13 (7-H); 8.32 (1-H); 8.66 (8-H); 8.96 (8'-H); $J_{1,2} \approx 4$; $J_{2,3} = 3$; $J_{2,4} \approx 2.4$; $J_{2,7} \approx 1$; $J_{3,4} = 9.3$; $J_{3,5} = 3$; $J_{4,5} = 2.4$; $J_{4,5} \approx 2.4$; $J_{4,8} \approx 1.2$; $J_{5,7} \approx 1.2$ Hz.

$\delta = 181.4$ (6-C); 112.3, 112.2 (CN); 82.2 (9-C); 42.0 (5-C); 39.7 (2-C); 20.8 (8-C); 17.2 (4-C); 14.3 (7-C); 12.9 (1-C); 7.4 (3-C) ppm.

Im Zusammenhang mit dem schon mehrfach unter präparativen wie mechanistischen Aspekten ¹³⁾ diskutierten Einfluß der Brücke X auf den Thermolyseverlauf in den Tetracyclen 1 ist bei 7a,b das Fehlen der Isomeren 6a,b und 8a,b bemerkenswert. Demnach kommt in 7a,b weder die im gesättigten Isocyclycus (1, $X=CH_2$) dominierende Spaltung der Bindung a, noch die in den Oxa- und Azaquadricyclanen (1, $X=O, NR$) vorherrschende Retro-Diels-Alder-Addition (b,b-Spaltung) neben der Homolyse - evtl. mit partiell-ionischem Charakter (s. Einfluß der 1,5-Methoxycarbonylsubstituenten) - der Bindung b zum Zuge. Das bereits in der relativen Leichtigkeit der Thermolyse angezeigte Ausmaß der energetischen Begünstigung der b-Spaltung durch die Cyanmethylen-gruppierung wird dadurch unterstrichen, daß 7a im Unterschied zum Keton 1 ($X=CO$) ¹⁴⁾ mit Dicyanacetylen zwischen $0-80^\circ C$ kein [2+2+2]-Addukt, sondern lediglich 10a und 11a ergibt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 1) Übersichten: X = CH₂: J.M. Brown in MTP Int. Review of Science, Series one, vol. 5, S. 159; X = O: W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 54, 2579 (1971); X = NR: H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing u. J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973); X = CR: P.R. Story u. S.R. Fahrenholtz, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1623 (1965).
- 2) Für Synthesen des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptens s. G.W. Klumpp u. J.J. Vrieling, Tetrahedron Lett. 1972, 539; M. Christl u. G. Brüntrup, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. 13, 208 (1974).
- 3) P.R. Story u. S.R. Fahrenholtz, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1270 (1964); R.W. Hoffmann u. R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969).
- 4) H. Prinzbach, J. Rivier u. G. Englert, Helv. Chim. Acta, 53, 2219 (1970).
- 5) T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka u. N. Shishido, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961); K. Hafner, H.W. Riedel u. M. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963).
- 6) 6a, b sind für uns von Interesse in ihrer Eigenschaft als stabilisierte "bicyclische Heptafulvene" ⁷⁾ (z.B. ¹³C (191.3(C-7), 59.3(C-8) ppm in 6a) bzw. als "bichromophore" Systeme ⁸⁾. Bei poly- ($\lambda > 240$ nm) und monochromatischer Anregung ($\lambda = 254$ nm) von 6a überwiegt 1,3-Verschiebung (8a) gegenüber [2+2]-Cycloaddition (7a); die Aceton-sensibilisierte Anregung gab keinen Hinweis auf 9a, das Produkt der Di- π -methanumlagerung.
- 7) R.W. Hoffmann u. H. Kurz, Chem. Ber. 108, 119 (1975); H. Fritz, L. Knothe u. H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- 8) H. Prinzbach u. H. Sauter, Tetrahedron Lett. 1974, 3049; dort frühere Lit.
- 9) W.G. Dauben u. A.J. Kielbania, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 93, 7346 (1971).
- 10) Vgl. z.B. M. Christl, U. Heinemann u. W. Kristof, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2299 (1975); I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, Tetrahedron Lett. 1975, 1647.
- 11) Wie wir unlängst gefunden haben, geht auch Quadricyclanon (1, X=CO), wenn auch mit verminderter Selektivität, die Isomerisierung zu 4 (X = CO) und 5 (X = CO; ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.0(4-H)$; $4.54(5-H)$; $6.65(1(7)-H)$; $7.28(2-H)$; $7.45(6-H)$; ¹³C (CDCl₃): $\delta = 195.5(3-C)$; $149.6(5-C)$; $121.6(4-C)$; $47.8(2-C)$; $33.3(6-C)$; $29.9(1(7)-C)$ ppm) ein (H. Prinzbach, H. Babsch u. H. Fritz, in Vorbereitung).
- 12) Vgl. G.E. Gream, L.R. Smith u. J. Meinwald, J. Org. Chem. 39, 3461 (1974); M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975).
- 13) E. Haselbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 57, 472 (1974).
- 14) Dissertation J. Werp, Univ. Freiburg 1976; vgl. H. Prinzbach u. J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. 6, 1069 (1967).