

IN DER METHYLENGRUPPE MONOSUBSTITUIERTE METHYLENBARBARALANE^[1]

Jean F.M. Oth

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

Hansien Kwee, Uwe Prange und Gerhard Schröder

Institut für Organische Chemie der Universität, D-7500 Karlsruhe 1.

(Received in Germany 1 March 1976; received in UK for publication 22 March 1976)

Angeregt durch Hoffmann und Stohrer^[2] hat die Frage des Substituenteneinflusses auf die Cope-Umlagerung in Verbindungen mit dem Homotropilidensystem verstärkte Aufmerksamkeit gefunden^[3]. In der Methylengruppe monosubstituierte Methylenebarbaralane interessieren uns aus zwei Gründen:

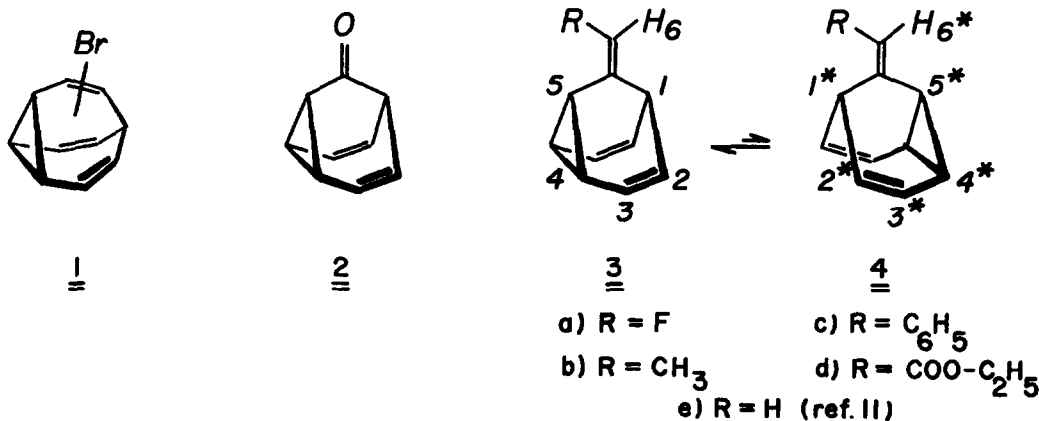
- Bevorzugt der Substituent relativ zum Dreiring die cis- (3) oder die trans-Anordnung (4) ?
- Kann ein Einfluss des Substituenten auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung festgestellt werden ?

Die Antworten auf a) und b) lassen sich prinzipiell mit Hilfe der ¹H-NMR Spektroskopie geben.

Synthesen:

Fluorsubstituiertes Methylenebarbaralan (3a \rightleftharpoons 4a) wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Fluorbullvalen^[4] aus Brombullvalen (1) mit Silberfluorid gewonnen^[5].

3b-d \rightleftharpoons 4b-d werden durch Wittig-Reaktion mit Barbaralon (2)^[6] als Carbonylkomponente synthetisiert^[7,8].



$\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{4a}$: Der Mutterlaugenrückstand der Fluorbullvalenherstellung wird durch präparative Gaschromatographie getrennt. Neben ca. 25% $\underline{1}$ und ca. 0.4% 1-Fluor-bicyclo[4.2.2]decatetraen^[9] werden ca. 2% farbloses, flüssiges $\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{4a}$ erhalten.

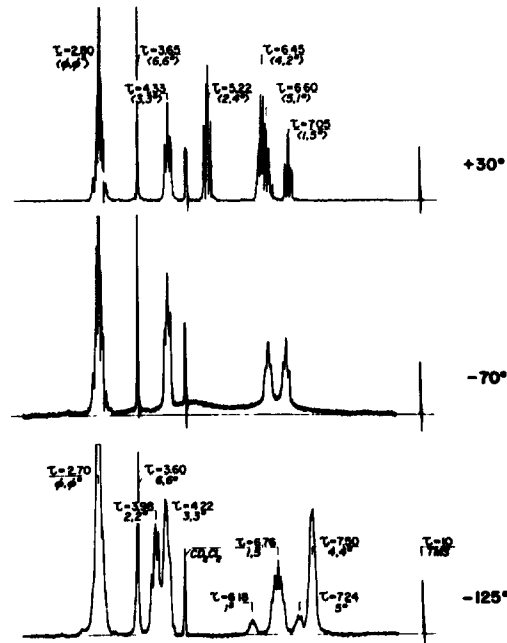
$\underline{3b} \rightleftharpoons \underline{4b}$: 0.001 mol Äthylidentriphenylphosphoran (mit NaNH_2 in NH_3 fl.) werden in Äther mit 0.001 mol $\underline{2}$ unter Rückfluss gekocht. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Pentan/Äther:20/1) werden 56% farbloses, flüssiges $\underline{3b} \rightleftharpoons \underline{4b}$ ^[10] erhalten. Sdp. 45°C (Badtemp.), 2 Torr.

$\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$: 0.002 mol Benzylidentriphenylphosphoran (mit NaNH_2 in NH_3 fl.) werden in Äther mit 0.001 mol $\underline{2}$ unter Rückfluss gekocht. Man arbeitet wie für $\underline{3b} \rightleftharpoons \underline{4b}$ beschrieben auf (Pentan/Äther: 4/1). Es werden 10% farblose Kristalle $\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$ ^[10] erhalten; Schmp. 75°C (76°C ^[8]).

$\underline{3d} \rightleftharpoons \underline{4d}$: 0.0017 mol Carboäthoxymethylentriphenylphosphoran, 0.0017 mol $\underline{2}$ und 0.001 mol Benzoesäure werden in Toluol 24 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Man arbeitet wie üblich auf; 33% farblose Kristalle $\underline{3d} \rightleftharpoons \underline{4d}$ ^[10]; Schmp. 42°C .

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisches Verhalten.

$\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{4a}$... $\underline{3e} \rightleftharpoons \underline{4e}$ sind Moleküle mit fluktuierenden Bindungen und mit temperatur abhängigen NMR-Spektren. Im Gegensatz zum Methylenebarbaralan ($\underline{3e} \rightleftharpoons \underline{4e}$)^[11], das eine entartete Umlagerung zeigt, wird bei den in der Methylengruppe monosubstituierten Methylenebarbaralanan das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur zwischen den Positionsisomeren $\underline{3}$ und $\underline{4}$ in allen Fällen zu ca. 65-80% durch ein Isomer beherrscht



Abbild. $^1\text{H-NMR}$ Spektren von $\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$ bei -125° , -70° und $+30^\circ\text{C}$; RF 100 MHz; in $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (4/1); D lock; TMS als innerer Standard.

Das sei am Beispiel des Phenylderivates $\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei -125° , -70° und 30°C in der Abbildung erscheinen, näher erläutert. Im Spektrum bei -125° finden wir alle Resonanzsignale für die Protonen der Isomeren $\underline{3c}$ und $\underline{4c}$. Die in der Abbildung wiedergegebene Zuordnung der Signale bei τ 3.98, 4.22 und 7.50 folgt aus ihrer charakteristischen Temperaturabhängigkeit. Durch Doppelresonanzexperimente gelingt es, die Signale für die Protonen H_1 , H_{1^*} und H_5 , H_{5^*} zu identifizieren. Aus dem Befund, dass H_5 um ca. 0.5 ppm bei tieferem Feld absorbiert als H_{5^*} (Analoges gilt für H_{1^*} und H_1 ; der Unterschied beträgt jetzt ca. 0.6 ppm), schließen wir auf $\underline{3c}$ als das dominierende Isomer, d.h. der Phenylrest steht überwiegend cis zum Dreiring; wir finden $\underline{3c}/\underline{4c} = 0.83/0.17$. Der Entschirmungseffekt wird verständlich, wenn die p-Orbitale der Methyldoppelbindung und des Phenylkerns mehr oder weniger parallel stehen. Das Spektrum bei 30°C spiegelt eine nicht entartete schnelle und reversible Cope-Umlagerung im Homotropilidensystem von $\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$ wider. Die Zuordnungen (s. Abb.) gehen wiederum auf die Temperaturabhängigkeit des Spektrums und auf Doppelresonanzexperimente zurück. Aus den chemischen Verschiebungen der einem schnellen Umgebungswechsel unterliegenden Protonen H_4 , H_{2^*} (τ 6.45) sowie der Protonen H_2 , H_{4^*} (τ 5.22) und den zugehörigen individuellen chemischen Verschiebungen im Spektrum bei -125° errechnet sich ein Verhältnis $\underline{3c}/\underline{4c} = 0.67/0.33$ (30°).

Beim Carboäthoxyderivat $\underline{3d} \rightleftharpoons \underline{4d}$ lässt sich im Spektrum bei -140°C nur ein Isomer erkennen (d.h. $\underline{3d}/\underline{4d} > 0.95/0.05$). Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum bei 45°C ein dynamisches Gleichgewicht zwischen $\underline{3d}$ und $\underline{4d}$ an; $\underline{3d}/\underline{4d} = 0.80/0.20$. Die in der Tabelle gegebene Zuordnung der verschiedenen Signale und das überwiegende Isomer $\underline{3d}$ werden festgelegt durch Entkopplungsexperimente bei -140°C und 45°C sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei 30°C in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat).

Im Fall von $\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{4a}$ und $\underline{3b} \rightleftharpoons \underline{4b}$ vermögen wir keine verlässliche Aussage über das energieärmste Isomer zu machen. Wir vermuten, dass auch $\underline{3a}$ und $\underline{3b}$ die Gleichgewichte beherrschen.

Eine quantitative Analyse der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ Spektren lässt keinen nennenswerten Einfluss der Substituenten in der Methylengruppe auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung erkennen.

Tabelle: Daten der Verbindungen $\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{4a}$... $\underline{3d} \rightleftharpoons \underline{4d}$.

Verbdg.	$^1\text{H-NMR}$ Daten, τ (ppm), TMS intern	UV, λ nm (ϵ) a)
$\underline{3a} \rightleftharpoons \underline{4a}$	$+40^\circ\text{C}$ 3.58, d ($J_{\text{HF}}=86\text{Hz}$), $\langle 6,6^* \rangle$; 4.43, pseudo t ($J=7\text{Hz}$), $\langle 3,3^* \rangle$; 5.30, pseudo t ($J=7\text{Hz}$), $\langle 2,4^* \rangle$; 6.55, m, $\langle 4,2^* \rangle$; 6.77, m, $\langle 5,1^* \rangle$; 7.33, sym. m, $\langle 1,5^* \rangle$. -120°C 3.49, d ($J_{\text{HF}}=86\text{Hz}$), 6; 3.84, d ($J_{\text{HF}}=86\text{Hz}$), 6^* , 4.1-4.5, m, 2,3,2*,3*; 6.5, pseudo t, 1^* ; 7.10, m, 1,5; 7.62, m, 4,4*; 7.90, m, 5^* . $\underline{3a}/\underline{4a} = 85/15$ b)	Endabsorption λ_{sh} 230 (2700)

Tabelle (Fortsetzung)

Verbdg.	$^1\text{H-NMR}$, τ (ppm), TMS intern	UV, λ nm (ϵ) ^{a)}
$\underline{3b} \rightleftharpoons \underline{4b}$	<p>+30°C 4.52, m <3,3*>; 4.86, q (J=7Hz), <6,6*>; 5.31, m <2,4*>; 6.73, m, <4,2*>; 7.12, m, <5,1*>; 7.34, m, <1,5*>; 8.43, d (J=7Hz), <CH₃, CH₃*>.</p> <p>-125°C 4.28, d von d (J=8Hz, J'=6.5Hz), 2,2*; 4.50, m, 3,3*; 4.84, q (J=7Hz), 6; 4.94, q (J=7Hz), 6*; 6.73, pseudo t, 1*; 7.23, m, 1; 7.35, m, 5; 7.60, m, 5*; 7.78, m, 4,4*; 8.43, d (J=7Hz), CH₃; 8.45, d (J=7Hz), CH₃*.</p> <p>$\underline{3b}/\underline{4b} = 85/15$ c)</p>	λ_{sh} 230 (5000)
$\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$	<p>+30°C 2.80, m, <Phenyl>; 3.65, s, <6,6*>; 4.33, pseudo t (J=7Hz), <3,3*>; 5.22, pseudo t, (J=7Hz), <2,4*>; 6.45, m, <4,2*>; 6.60, m, <5,1*>; 7.05, t von d (J=7Hz, J'=3Hz), <1,5*></p> <p>-125°C 2.70, breit. s, Phenyl; 3.60, s, 6,6*; 3.98, m, 2,2*; 4.22, breit. s, 3,3*; 6.18, pseudo t, 1*; 6.76, m, 1,5; 7.24, m, 5*; 7.50, m, 4,4*.</p> <p>$\underline{3c}/\underline{4c} = 83/17$ d)</p>	λ_{max} 263 (14000)
$\underline{3d} \rightleftharpoons \underline{4d}$	<p>+30°C 4.30, s, <6,6*>; 4.35, m, <3,3*>; 4.86, ps. t, (J=7Hz), <2,4*>; 5.59, t von d (J=7Hz, J'=2.5 Hz), <5,1*>; 5.92, q (J=7Hz), CH₂; 6.64, ps. t, <2*,4>; 6.99, t von d (J=7Hz, J'=2.5Hz), <1,5*>; 8.77, t (J=7Hz), CH₃.</p> <p>-140°C 4.04, m, 3; 4.22, s, 6; 4.3, m, 2; 5.66, t (J=7Hz), 5; 5.90, q (J=7Hz), CH₂; 6.72, ps. t, 1; 7.26, m, 4; 8.72, t (J=7Hz), ²CH₃.</p> <p>$\underline{3d}/\underline{4d} \geq 95/5$ d)</p>	λ_{max} 220 (13000) 260 (8000)

a) in Cyclohexan; b) 100 MHz, in CS₂; c) 100 MHz, in CS₂/COS (3/1); d) 100 MHz, in CS₂/CD₂Cl₂ (4/1), D lock.

Literaturzitate.

- [1] 20. Mitteilung über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen; 19. Mitteilung: G. Schröder, H. Focke und J.F.M. Oth, Tetrahedron Letters (London) 1975, 2403.
- [2] R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971).
- [3] S. u.a.: J.C. Barborak, S. Chari und P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5275 (1971); D.R. James, G.H. Birnberg und L.A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7465 (1974).
- [4] J.F.M. Oth, R. Merenyi, H. Röttele und G. Schröder, Tetrahedron Letters (London), 1968, 3941.
- [5] Untersuchungen U. Prange, Universität Karlsruhe 1972.
- [6] W.v.E. Doering, B.M. Ferrier, E.T. Fossel, J.H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R.M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron (London), 23, 3943 (1967); 7-Cycloheptatriencarbonsäure: W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. 105, 1778 (1972)
- [7] H. Kwee, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1973.
- [8] Die Synthese von $\underline{3c} \rightleftharpoons \underline{4c}$ wurde inzwischen von anderer Seite publiziert: E. Vedejs, M.F. Salomon und P.D. Weeks, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6770 (1973).
- [9] H.P. Löffler und G. Schröder, Angew. Chem. 80, 758 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 736 (1968).
- [10] Es liegen zufriedenstellende Werte für die C,H-Analyse und das Molekulargewicht (Massenspektrum) vor.
- [11] L.G. Greifenstein, J.B. Lambert, M.J. Broadhurst und L.A. Paquette, J. Org. Chem. 38, 1210 (1973).