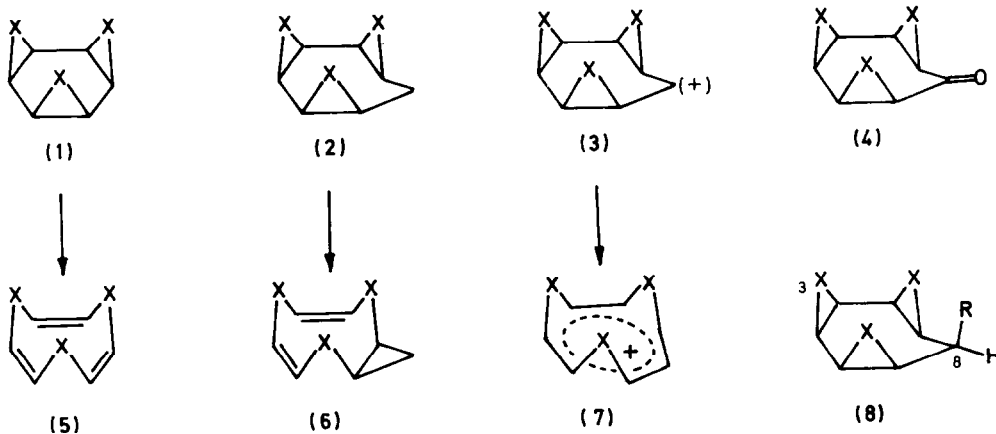


ÜBERBRÜCKTE cis-TRIS- σ -HOMOTROPILIDENE

Horst Prinzbach* und Christoph Rücker
 Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 18 August 1977; received in UK for publication 11 October 1977)

Eines der Kriterien, die hochspezifische $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung einer Großzahl von carbo- und heterocyclischen cis-Tris- σ -homobenzolen ((1) \rightarrow (5)) als konzertierte [$\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s$]-Cycloreversionsreaktionen zu klassifizieren¹⁾, war der Befund, dass analoge cis-Tris- σ -homotropilidene (2) unter den sehr viel drastischeren Bedingungen ihrer Umwandlung eine entsprechende Isomerisierung zu (6) nicht eingehen^{1,2)}. Bei der Bewertung der hierfür verantwortlichen Faktoren stellte sich die Frage nach der Realisierbarkeit dieser Isomerisierung im Falle der zugehörigen Tris- σ/π -homotropylumkationen ((3) \rightarrow (7))³⁾.



Als Vorstufen für die Synthese der Kationen (3) kommen u.a. cis-Tris- σ -homotropone (4)⁴⁾ und cis-Tris- σ -homotropilidene (8) mit vorzugsweise quasi-axialer Abgangsgruppe⁵⁾ an C-8 in Frage. Solche cis-Tris- σ -homotropiliden-Derivate mit evtl. zusätzlicher Substitution an C-3 -zur kinetischen Beeinflussung der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Reaktion- streben wir gezielt über den Abbau einer Hilfsbrücke zwischen C-3, C-8 (CO, C=C⁶⁾) an. Über entsprechende Barbaralon-Derivate wird hier berichtet.

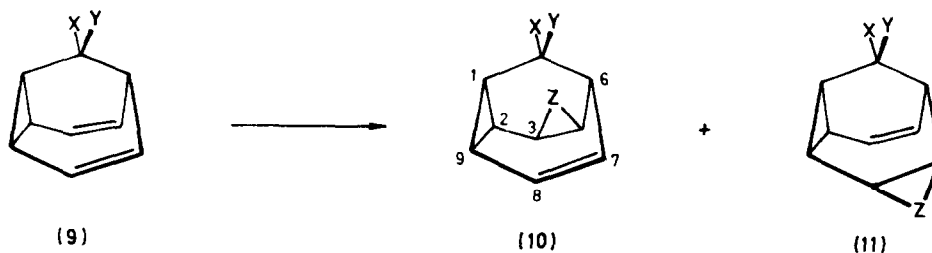
Die Cyclopropanierung von Barbaralonethylenketal (9a) (Fp 68°C) unter CuBr-Katalyse (Ether, 0°C) mit einem ca. 8-fachen Überschuss an CH₂N₂ liefert bei 30 proz. Umsatz laut Kapillar-GC/MS-Analyse⁷⁾ ein Gemisch aus zwei 1:1-Addukten, zwei 1:2-Addukten

Tab.: ¹H-NMR-Daten (360 MHz, CDCl₃, δ-Werte (ppm), J (Hz))

Verb.	1-H	2-H	3-H	4 _{syn} -H	4 _{anti} -H	5-H	6-H	7-H	8 _{syn} -H	8 _{anti} -H	9-H	10-H	C ₂ H ₄				
(10a)	1.29	1.77	1.00	0.89	0.14	1.04	2.52	6.02	5.90		1.62	-	4.06-3.84				
(10b)	1.85	2.29	1.41	0.03	0.38	1.32	2.98	6.02	5.92		2.20	-	-				
(10c)	1.53	2.03	3.29	-	-	3.23	2.87	5.87	6.07		1.92	-	4.07, 3.93				
(10d)	2.00	2.48	3.52	-	-	3.39	3.33	5.86	6.06		2.41	-	-				
(12a)	0.82	1.54	1.00	1.37	0.54	1.17	2.30	1.17	1.37	0.54	1.00	1.54	3.8				
(12b)	1.61	2.27	1.25	0.25	0.76	1.49	2.86	1.49	0.25	0.76	1.25	2.27	-				
(12c) ^a	1.18	1.83	3.25	-	-	3.25	2.62	3.25	-	-	3.25	1.83	3.74				
(12d) ^a	1.90	2.60	3.61	-	-	3.58	3.23	3.58	-	-	3.61	2.60	-				
(12e)	0.89	1.42	~1.1	1.34	0.61	1.22	2.37	~1.1	0.44	0.51	~1.1	1.42	11-H: 4.00				
Verb.	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4} _{syn}	J _{3,4} _{anti}	J ₄ _{syn} , ⁵ J ₄ _{anti}	J _{5,6}	J _{6,7}	J _{7,8}	J _{1,9}	J _{2,9}	J _{1,6}	J _{3,5}	J _{8,9}	J _{2,5}	J _{7,9}	J ₄ _{syn} , ⁴ J ₄ _{anti}	
(10a)	8.2	2.3	4.7	8.2	4.7	8.2	4	6	9	8.2	8.2	3	8	6	1	1.5	4.7
(10b)	8	3	4.7	8.1	4.7	8.1	4	6	9	8	8	2.7	8	5.5	1.5	1.7	5.5
(10c)	8	3.8	-	-	-	-	4	6	9	8	8	3	4.3	6	1.2	1.5	-
(10d)	8	3.8	-	-	-	-	4	6	9	8	8	2.7	4	5.7	1.5	1.7	-
(12a)	8.5	<1	4	8.2	5.3	8.2	3.5	3.5	=J _{4,5}	-	2.8	8.2	=J _{3,4}			8.2	4.5
(12b)	8.2	<1	4.5	8.2	5.3	8.2	3.5	3.5	=J _{4,5}	-	2.3	8.2	=J _{3,4}			8.2	5.7
(12c) ^a	8.2	<1	-	-	-	-	4.5	4.5	-	-	2.7	-	-			-	-
(12d) ^a	8.3	<1	-	-	-	-	4.5	4.5	-	-	2.3	4	-			4	-
(12e)	8	5-6	8	5-6	8	2.5-3	2.5-3	=J _{4,5}	-	2.5	=J _{3,4}	-	-			4.5	b)

a) in DMSO-d₆b) J_{8s,8a} = 4.5, J_{1,10} = 8, J_{1,11} = 2.5, J_{6,11} = 2.5-3

und einem Trisaddukt (ca. 30:1:0.05:2:0.1), wobei die Mengenverhältnisse je nach Umsatz in Grenzen schwanken und das bevorzugte Bisaddukt eindeutig aus dem bevorzugten Monoaddukt entsteht. Durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Essigester(9:1)) bzw. durch präparative GC (SE 30, 140°C) wurden die beiden Hauptprodukte rein isoliert und als die *exo*-Addukte (10a) (Öl, $m/e = 190 (M^+)$) und (12a) (Öl, $m/e = 204 (M^+)$) charakterisiert. Bei den nicht weiter analysierten 1:1- bzw. 1:2-Nebenprodukten handelt es sich sehr wahrscheinlich um die entsprechenden *endo*- bzw. *exo*, *endo*-Isomeren (11a)/(13a). Eine entsprechend hohe Selektivität der *exo*-Addition wird bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Cyclopropanierung des Barbaralons (9b) beobachtet.



	X, Y	Z			
(a)	$(OCH_2)_2$	CH_2		+	
(b)	= 0	CH_2			
(c)	$(OCH_2)_2$	0			
(d)	= 0	0			
(e)	H, OH	CH_2			

Neben den Hauptprodukten (10b) (Fp 54°C) und (12b) (Fp 47-48°C) weist das Kapillar-GC/MS-Spektrum⁷⁾ geringe Anteile eines zweiten Mono- und eines zweiten Bisadduktes aus (ca. 35:0.5:35:2 bei 90% Umsatz), deren Trennung über eine $AgNO_3$ -beschichtete Al_2O_3 -Säule (Ether) erreicht wird. Die im Sinne von (3) erwünschte Stereochemie in (10a, b) und (12a, b) ist durch folgende Argumente belegt:

- : Die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ und $J_{5,6}$ (s. Tab.) stimmen mit den für (10)/(12) (Diederwinkel ca. 60° bzw. ca. 50°), nicht aber mit den für (11)/(14) (Diederwinkel ca. 20° bzw. ca. 25°) erwarteten Werten überein.
- : Diverse Anisotropieeffekte der Brückensubstituenten X, Y auf die Cyclopropau- CH_2 -Protonen sind nur bei der räumlichen Nähe der *exo*-Anordnung, nicht bei *endo*-Anordnung verständlich. So ist für 4_{syn} -H bzw. 4_{anti} -H in den Paaren (10a)/(10b) $\Delta\delta = 0.86$ bzw. -0.24 ppm, in den Paaren (12a)/(12b) 1.12 bzw. -0.22 ppm. In dem aus (12b) hergestellten Alkohol (12e) (Fp. 97°C) beträgt $\Delta\delta$ für 4_{syn} -H/ 4_{anti} -H 0.73 ppm, für

für $\delta_{\text{syn-H}}/\delta_{\text{anti-H}} - 0.07$ ppm.

: Die Reaktivität der Carbonylgruppe wird unter dem Einfluß der exo-CH₂-Gruppen beeinträchtigt. So ist die Ketalisierung von (12b) sehr viel langsamer als die von (9b) oder (10b).

Im Zusammenhang mit der Frage des Einflusses von Heteroatomen, bzw. von n-Elektronenpaaren auf die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung (1) \rightarrow (5) bzw. (3) \rightarrow (7) wurde auch die Epoxidation (m-Chlorperbenzoesäure, 0°C) von (9a)/(9b) untersucht. Je nach Mengenverhältnissen gewinnt man aus (9a) in bis 60% Gesamtausbeute das Epoxid (10c) (Fp 93-95°C) und das Bisepoxid (12c) (Fp 224°C), welche säulenchromatographisch (Kieselgel, Benzol/Essigester) getrennt werden. Wegen der thermischen Instabilität von (10c) ist eine GC-Analyse auf Nebenprodukte nicht möglich. Entsprechend werden aus (9b) das Epoxid (10d) (Fp 83°C, m/e = 148 (M⁺), zersetzt sich beim Stehen) und das Bisepoxid (12d) (Fp 180°C, m/e = 164 (M⁺)) zugänglich; Gesamtausbeute 60%. Bzgl. der Stereochemie in (10c,d)/(12c,d) sind die spektroskopischen Daten weniger eindeutig. An einer zur Cyclopropylierung gleichartigen Stereochemie der Epoxidation besteht indes wenig Zweifel.

Die neuen Verbindungen sind durch zusätzliche spektroskopische Daten (¹³C-NMR, IR, MS) sowie Elementaranalysen belegt.

Herrn Prof. Dr. H. Fritz danken wir für ¹³C- und Hochfeld-¹H-NMR-Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Ch. R. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

- 1) H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert u. H.H.-Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976); zit. Lit.
- 2) H. Prinzbach u. Ch. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976). M.R. Detty u. L.A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 99, 821 (1977).
- 3) S.z.B. P. Hildenbrand, G. Schröder u. J.F.M. Oth, Tetrahedron Lett. 1976, 2001.
- 4) Vgl. H. Prinzbach, W. Seppelt u. H. Fritz, Angew. Chem. 89, 174 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 198 (1977); inzwischen ist auch die Darstellung zweier Trioxa-tris-σ-homotropone gelungen (H. Prinzbach u. W. Seppelt, in Vorbereitung).
- 5) W. Tochtermann, Chimia 26, 565 (1972).
- 6) A. de Meijere, C. Weitemeyer u. O. Schallner, Chem. Ber. 110, 1504 (1977).
- 7) Für diese Analysen haben wir Herrn Dr. D. Henneberg, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr herzlich zu danken.