

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES 1,1'-BI(TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPTYLS)

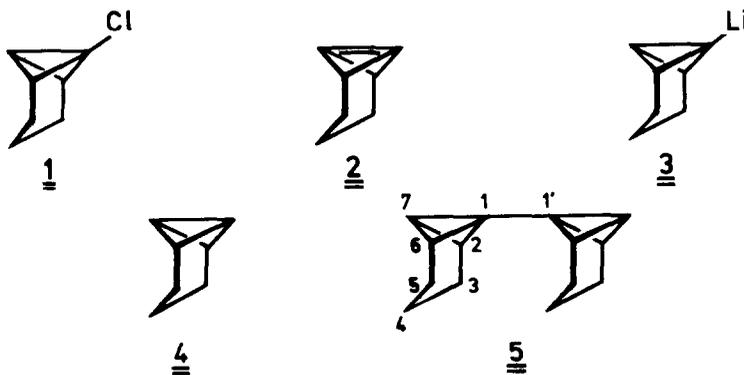
Günter Szeimies*, Joachim Harnisch und Karl-Heinz Stadler

Institut für Organische Chemie der Universität München

Karlstr. 23, D-8000 München

(Received in Germany 8 November 1977; received in UK for publication 21 November 1977)

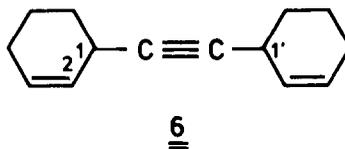
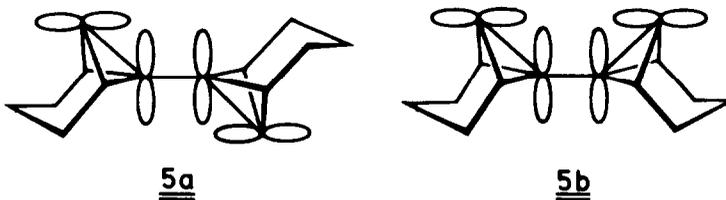
1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1)¹⁾ vermag mit Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen unter formal nukleophilem Austausch des Chloranions zu 1-Alkyl- oder 1-Aryltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen zu reagieren²⁾. Dieser Prozeß verläuft vermutlich über das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (2), dessen Reaktivität in einigen Aspekten mit der des Dehydrobenzols vergleichbar zu sein scheint und das rasch die Organolithiumbase addiert²⁾. Bei geeigneter Wahl der metallorganischen Komponente bietet diese Reaktionssequenz reichhaltige synthetische Möglichkeiten, von denen eine im folgenden Beispiel vorgestellt wird.



Tropft man das Chlorid 1 zu einem Überschuß des leicht zugänglichen 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithiums (3), so gelingt die Kupplung der Teilsysteme zum 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl) (5) in 30proz. Ausbeute.

Die Struktur von 5 gründet sich neben den Werten der Verbrennungsanalyse auf spektroskopische Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (t, J = 3 Hz; 2H, 7,7'-H), 1.33 (s; 12H, 3,4,5,3',4',5'-H₂), 2.35 (breites s; 4H, 2,6,2',6'-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.90 (d; C-7,7'), 18.71 (s; C-1,1'), 20.66 (t; C-3,5,3',5'), 21.13 (t; C-4,4'), 42.92 (d; C-2,6,2',6'). - MS (70 eV): m/e = 186 (59%, M⁺), 91 (60%), 81 (69%), 67 (100%).

Der hohe π-Charakter der Bicyclo[1.1.0]butan-Zentralbindung ³⁾ läßt eine beträchtliche Wechselwirkung der beiden Bicyclobutan-Hälften in 5 über die Zentren C-1 und C-1' erwarten, freilich nur dann, wenn die Teilsysteme in 5 eine für die Orbitalüberlappung günstige transoide (5a) oder



cisoid Konformation (5b) einnehmen. Das UV-Spektrum von 5 (Endabsorption in Pentan) zeigt bei 200 nm ein viermal höheres ε₀ als das von 4, womit ähnliche Beobachtungen von Moore und Costin an einem Gemisch diastereomerer

2,2,3,2',2',3'-Hexamethylbis(1-bicyclo[1.1.0]butyle) bestätigt werden ⁴⁾. Deutlicher wird die elektronische Kopplung der gespannten Ringsysteme von 5 in dessen P.E.-Spektrum sichtbar. Das erste Ionisationspotential liegt bei 7.92 eV und ist gegenüber dem von 4 um 0.9 eV herabgesetzt ⁵⁾.

Beim Erhitzen in Hexadeuterobenzol lagert 5 im Temperaturbereich von 160 - 180 °C in das Acetylen 6 um, dessen Struktur auf spektroskopischen Daten basiert: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.00 - 2.15 (breites m; 12 H, 4,5,6,4', 5',6'-H₂), 3.08 (breites s; 2H, 1,1'-H), 5.30 - 6.05 (m; 4H, 2,3,2',3'-H). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.26 (t; C-5,5'), 25.18 (t; C-6,6'), 28.15 (d; C-1, 1'), 30.49 (t; C-4,4'), 83.40 (s; C≡C), 127.64 (d; C-3,3'), 128.86 (d; C-2, 2'). - MS (70 eV): m/e = 186 (100%, M⁺), 158 (45%), 143 (91%), 129 (86%).

Man kann diese Umlagerung formal als eine in beiden Bicyclobutan-Ringen ablaufende Retrocarben-Spaltung unter Lösung der Bindungen C-1-C-7 und C-1'-C-7' und je einer von C-1 bzw. von C-1' ausgehenden Seitenbindung ansehen. Da 4 zur thermischen Isomerisierung eine höhere Temperatur benötigt ^{6,7)} als 5, erfolgen im Thermolyseprozeß von 5 Bindungsbrechung und Ausbildung der Dreifachbindung vermutlich synchron; komplexere Mechanismen sind aber keineswegs ausgeschlossen.

Retrocarben-Spaltungen bei Bicyclo[1.1.0]butanen wurden schon früher im Zusammenhang mit Übergangsmetallkatalysierten Umlagerungen beobachtet ^{8,9)}. Es erstaunt deshalb nicht, daß auch 5 mit benzolischer Silberperchlorat-Lösung in rascher und stark exothermer Reaktion das Acetylen 6 in praktisch quantitativer Ausbeute liefert.

Arbeitsvorschrift für 5:

10.0 g (106 mmol) 4 ^{10,11)} in 20 ml Ether wurden mit einer äquimolaren Menge etherischer n-Butyllithium-Lösung 24 h bei Raumtemperatur gehalten. Der dabei entstandene Niederschlag von 3 wurde durch Zugabe von 15 ml

Tetrahydrofuran in Lösung gebracht. Hierzu tropfte man unter Rühren während 20 h eine Lösung von 3.00 g (23.3 mmol) 1¹⁾ in 40 ml Tetrahydrofuran. Nach Zugabe von 30 ml 2N NaOH und 50 ml Ether, Abtrennen der organischen Phase, Waschen mit 2N NaOH und Trocknen über Kaliumcarbonat wurde das Solvens i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen und die Lösung langsam im -78 °C-Bad abgekühlt. Hierbei fielen 1.30 g (30%) 5 als farblose Kristallmasse vom Schmp. 30 - 33 °C an.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- (1) G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
- (2) G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtel, J.Am.Chem.Soc. 99, 5183 (1977).
- (3) M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 767 (1972).
- (4) W.R.Moore und R.C.Costin, J.Am.Chem.Soc. 93, 4910 (1971).
- (5) Wir danken Herrn Dr. W. Schmidt für die Aufnahme der P.E.-Spektren.
- (6) K.B.Wiberg und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1968, 1235.
- (7) M.Christl, U.Heinemann und W.Kristof, J.Am.Chem.Soc. 97, 2299 (1975).
- (8) P.G.Gassman und T.J.Atkins, J.Am.Chem.Soc. 94, 7748 (1972).
- (9) K.C.Bishop III, Chem.Rev. 76, 461 (1976), und dort zitierte Lit.
- (10) W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merritt, J.Am.Chem.Soc. 83, 2019 (1961).
- (11) P.G.Gassman und G.D.Richmond, J.Am.Chem.Soc. 92, 2090 (1970).