

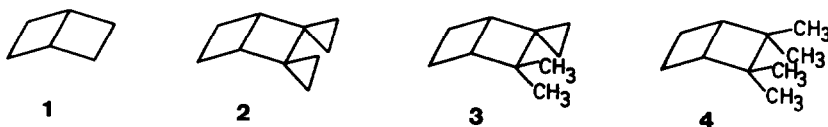
SYNTHESE UND UMLAGERUNGEN

DES DISPIRO[CYCLOPROPAN-1, 2' -BICYCLO[2. 2. 0]HEXAN-3, 1'' -CYCLOPROPANS] UND ANALOG SUBSTITUIERTER BICYCLO[2. 2. 0]HEXANE ^[++]

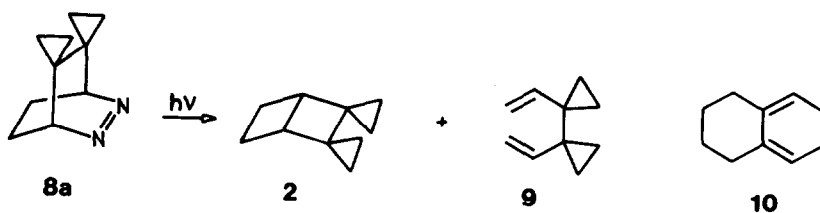
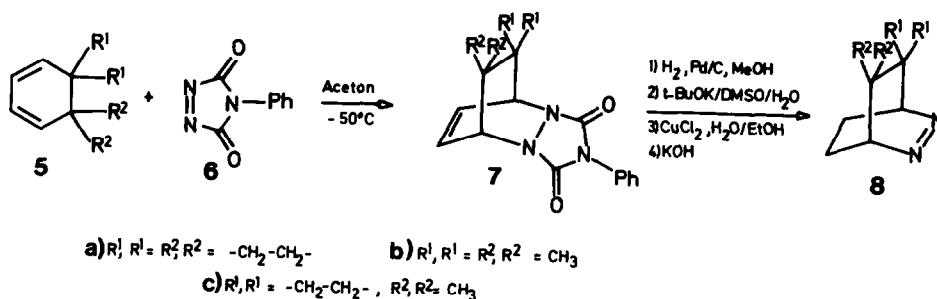
Dieter Kaufmann und Armin de Meijere ^[+]

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Die Diskussion über den Mechanismus der thermischen Umlagerung des Bicyclo[2. 2. 0]hexans (1) zum 1.5-Hexadien ist noch immer aktuell ^[1, 2]. Um weitere experimentelle Daten verfügbar zu machen, haben wir die drei neuen Bicyclo[2. 2. 0]hexan-derivate 2, 3 und 4 dargestellt, die aufgrund ihres bisher nicht realisierten Substitutions-typs neue Argumente in die mechanistischen Überlegungen einbringen könnten.



Die Synthese von 2 ging von Dispiro[2. 0. 2. 4]deca-7, 9-dien 5a ^[3] aus, mit dem eine Vielzahl von starken Dienophilen ausschließlich unter [2+4]-Addition an die Cyclohexadien-1, 3-einheit reagieren ^[4]. So liefert die Diels-Alder-Reaktion von 5a mit 4-Phenyl-1, 2, 4-triazolin-3, 5-dion (6) in Aceton bei -50°C 7a ^[5] (53 %; Schmp. 198 - 201°C). Hydrierung der Doppelbindung mit Palladium/Aktivkohle in Methanol (91 %; Schmp. 182 - 182.5 °C), Spaltung des Urazolringes mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid/Wasser und nachfolgende Oxidation der bicyclischen Hydrazoverbindung mit Kupfer(II)chlorid führte zur Azoverbindung 8a ^[5] (47 %; Schmp. 91 - 92 °C. - ¹H-NMR(CDCl₃/C₆H₆): τ = 5.76 (m, 2H), 8.16, 8.71 (zusätzlich aufgesp. AB-System, 4H), 9.48(m, 2H), 9.81 (kompl. m., 6H). - UV(Cyclohexan) λ_{max} 382 (ε_{max} = 53), 370(40), 344nm(18)). Die Bestrahlung einer 1proz. Lösung von 8a in n-Pentan mit einer Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia 679A36) durch ein Pyrex-Filter ergab zwei Hauptprodukte: Dispiro[cyclopropan-1, 2' -bicyclo[2. 2. 0]hexan-3, 1''-cyclopropan] (2) (rel. Anteil 66 %, isol. Ausb. 29 %. - ¹H-NMR(CDCl₃/C₆H₆): τ = 7.22 (m, 2H), 7.68(m, 4H), 9.64(kompl. m, 8H)) und 1, 1' -Divinylbicyclopropyl (9) (32 % / 18 %. - ¹H-NMR(CCl₄/C₆H₆): τ = 4.28, 4.90, 5.01 (ABC-System, 6H), 9.34(s, 8H)).

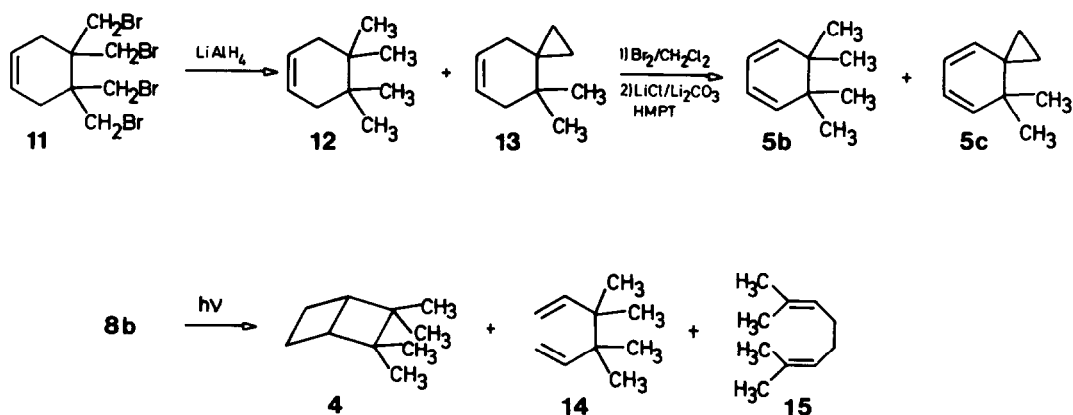


Bei dem nicht eindeutig identifizierten Nebenprodukt (2%/1%) könnte es sich primär um das Bicyclo[4.4.0]decadien-1,5 (10) gehandelt haben, das gegebenenfalls unter den angewandten Bedingungen nicht stabil war; das isolierte Nebenprodukt war jedenfalls nicht identisch mit einer authentischen Probe (10)^[6], jedoch entstand bei seiner katalytischen Hydrierung u. a. eine Komponente, deren GC-Retentionszeit mit derjenigen von trans-Dekalin übereinstimmte.

Bei der Thermolyse in Lösung (210°C) ergab 8a ausschließlich 1,1'-Divinylbicyclopropyl (9), das thermodynamisch stabilste aller möglichen Produkte.^[7]

Die Darstellung von 3 und 4 verlief analog zu derjenigen von 2. Die 5a entsprechenden Cyclohexadiene 5b und 5c entstanden als Gemisch aus dem durch Reduktion des 4,4,5,5-Tetrabrommethylcyclohexens (11) mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltenen Gemisch der beiden Cyclohexenderivate 12 und 13 durch Bromaddition und anschließende doppelte Dehydrobromierung.

Aus GC-gereinigtem 12 erhielt man reines 5b mit Lithiumchlorid/Lithiumcarbonat in Hexamethylphosphorsäuretriamid (77%; Schmp. im zugeschm. Rohr 93 - 94°C. - ¹H-NMR(CCl₄/C₆H₆): $\tau = 4.34, 4.70(\text{AA}'\text{BB}'\text{-System, 4H}), 9.07(\text{s, 12H})$. - UV(Cyclohexan): Hauptmaximum bei 258 nm ($\epsilon = 4000$). 5b bildete mit 6 erheblich langsamer ein Diels-Alder-Addukt (36%; Schmp. 180 - 183°C) als 5a. Die Azoverbindung 8b ließ sich daraus in analoger Reaktionsfolge mit einer Gesamtausbeute von 38% darstellen (¹H-NMR(CCl₄/C₆H₆): $\tau = 5.36(\text{m, 2H}), 8.28, 9.02(\text{AB-System, 4H}), 9.01,$

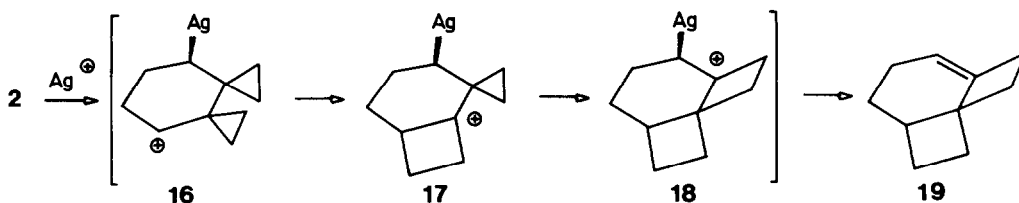


9.11(s, je 6H);-UV(Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 382$ ($\epsilon_{\max} = 111$), 370 (59), 344 (18), 334 nm (12). Die Photolyse von **8b** unter den für **8a** angewandten Bedingungen ergab das 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (**4**) (rel. Anteil 29 %. - ¹H-NMR(CCl₄/TMS): $\tau = 7.50$ (m, 2H), 7.79(m, 4H), 9.02(s, 6H), 9.18(s, 6H) sowie beide möglichen Diene, das 3,3,4,4-Tetramethylhexa-1,5-dien (**14**) (rel. Anteil 38 %. - ¹H-NMR(CCl₄/TMS) $\tau = 4.05$, 5.10 (m, ABC-System, 6H), 9.05(s, 12H)) und das 2,7-Dimethylocta-2,6-dien (**15**) (rel. Anteil 33 %. - ¹H-NMR(CCl₄/TMS) $\tau = 4.94$ (m, 2H), 8.05(m, 4H), 8.34, 8.42(s, je 6H)).

Nach der Photolyse eines Gemisches von **8b** (76 %) und **8c** (24 %), das nach der gleichen Reaktionsfolge wie das reine **8b** aus dem mit **13** verunreinigten **12** erhalten wurde, isolierte man neben **4**, **14**, **15** und zwei nicht identifizierten Nebenprodukten noch das 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.0]hexan-2-spirocyclopropan (**3**) (rel. Anteil 7 %. - ¹H-NMR(CCl₄/TMS) $\tau = 7.51$ (m, 2H), 7.72(m, 4H), 8.92(s, 3H), 9.08(s, 3H), 9.64(m, 4H)), **3** vervollständigt die Reihe **1**, **2**, **4** auf besonders günstige Weise. Allerdings konnte **3**, da es bei dieser Darstellungsart nur als Nebenprodukt mit geringer Ausbeute anfiel, bisher nicht so eingehend untersucht werden wie **2** und **4**.

Angeregt durch den Befund, daß Methylencyclopropan in Gegenwart von Nickel(0)-komplexen mit gespannten Doppelbindungen unter formaler [2+2]-Cycloaddition reagiert[8], haben wir auch die Möglichkeit der direkten Darstellung von **2** aus Cyclobuten und Bicyclopropylyden^[9] geprüft. In Gegenwart des mit Triphenylphosphin modifizierten Bicyclooctadienylnickel(0) ergeben diese beiden Olefine miteinander tatsächlich **2** (15 %) neben Cyclooctadien-1,5 (27 %). Trotz der niedrigen Ausbeute eröffnet dies einen vereinfachten Zugang zu präparativen Mengen an **2**.

Während sich **2** beim Erwärmen in Lösung auf 130 °C einheitlich in das 1,1'-Divinyl-



bicyclopropyl (**9**) umlagert, entsteht bei seiner Gasphasenthermolyse in einem Goldreaktor bereits bei 100°C ausschließlich ein anderes Produkt ^[10], das auch bei der Umsetzung von **2** mit Silberperchlorat in Benzol isoliert wurde. Nach seinen ^1H -NMR-Daten ((CCl_4/TMS) $\tau = 4.62(\text{m}, 1\text{H}), 7.07-9.20(\text{kompl. m}, 13\text{H})$) handelt es sich dabei um den interessanten Kohlenwasserstoff Tricyclo[6.2.0.0^{1,4}]dec-4-en (**19**) ^[5]. Seine Bildung kann mit dem für Silberionen bekannten Verhalten gegenüber gespannten σ -Bindungen ^[11] gedeutet werden. Während **1** gegenüber Silberionen stabil ist ^[12], wird **2** offenbar an der zentralen C-C-Bindung angegriffen, das entstehende silber-substituierte Carbeniumion **16** spaltet nach Umlagerung über **17** zu **18** wieder Ag^+ ab zum Olefin **19**. Allerdings ließ sich bisher keine der hypothetischen kationischen Zwischenstufen nachweisen, auch in Gegenwart von Methanol entstand nur **19**.

Literaturzitate und Anmerkungen

- [+] Korrespondenzautor, neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Germany
- [++] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/7/9) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [1] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa, L. E. Wade, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5069 (1977).
- [2] R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus, H. Hansen, Helv. Chim. Act. **60**, 1325 (1977).
- [3] A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974).
- [4] A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1702 (1974); D. Kaufmann, Diplomarbeit, Göttingen'71.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer spektroskopischen Daten (IR, NMR, UV) und befriedigender Elementaranalysenwerte eindeutig charakterisiert.
- [6] W. Hückel, W. Kraus, Liebigs Ann. Chem. **654**, 49 (1962).
Wir danken Prof. Dr. W. Grimme, Köln für eine authentische Probe Bicyclo[4.4.0.]decadien-1²,5. - E. Schneider, Dissertation, Köln 1976.
- [7] Vgl. D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1978**, nachstehende Arbeit.
- [8] R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi, H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1674 (1973).
- [9] A. H. Schmidt, U. Schirmer, J. M. Conia, Chem. Ber. **109**, 2588 (1976).
- [10] Vgl. L. U. Meyer, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1975**, 497.
- [11] L. A. Paquette, Synth. **1975**, 347.
- [12] Bei höheren Temperaturen lagert sich **1** in Gegenwart von Ag^+ zum Cyclohexen um. J. Halpern, M. Sohn, J. Blum, Israel Chem. Soc., Israel Inst. Chem. Eng. 43rd Annual Meeting Abstr. of Papers, p. 22 (1975).