

NEUARTIGE ISOMERISIERUNGEN VON MAGNESIUMALKOHOLATEN —
EIN ZUGANG ZU DEM 6-METHYLEN-BICYCLO [3.1.0] HEX-2-EN-SYSTEM

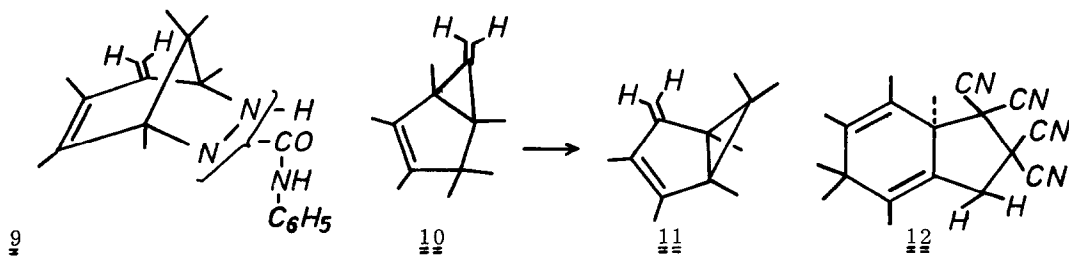
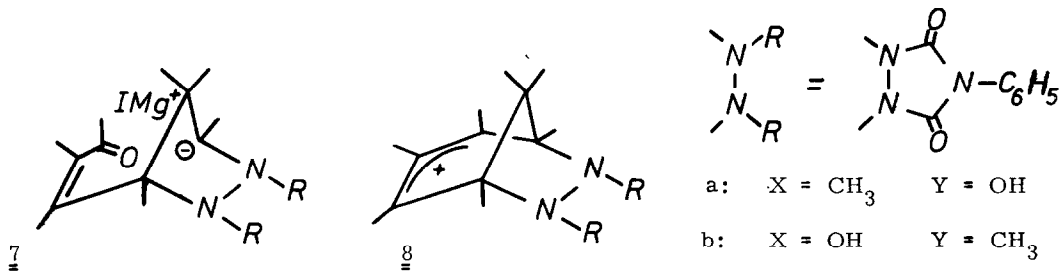
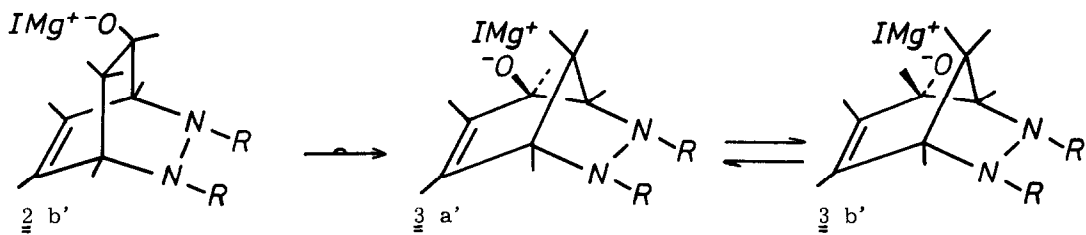
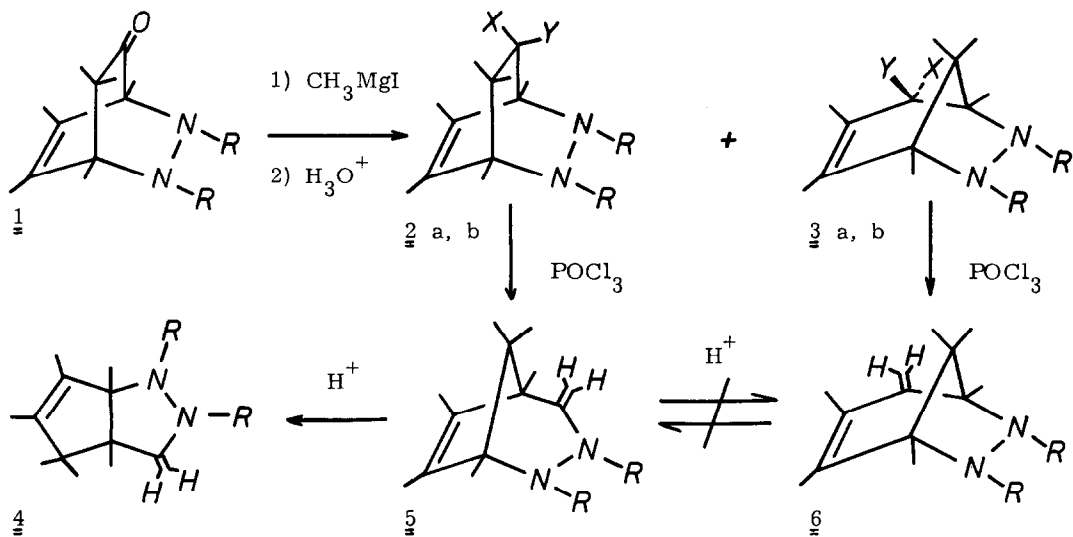
R. Askani und M. Wieduwilt

Fachbereich Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen,

Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

Bei der Umsetzung des Ketons $\underline{1}^1$ mit Methylmagnesiumiodid (5 Moläquiv.; Ether; 6 h) entstehen neben dem Alkohol $\underline{2}^4$ a unter Umlagerung als Hauptprodukt die Alkohole $\underline{3}^4$ a und $\underline{3}^4$ b mit Bicyclo [3.2.1] octangerüst ($\underline{2}^4$ a : ($\underline{3}^4$ a + $\underline{3}^4$ b) = 1 : 3; Gesamtausb. 90%).

Der Alkohol $\underline{2}^4$ a sowie dessen Alkoholat scheiden als Zwischenprodukt für die Bildung von $\underline{3}^4$ aus: So bleibt $\underline{2}^4$ a unter den Bedingungen der Grignard-Reaktion unverändert, während die Dehydratisierung (Phosphoroxychlorid/Pyridin) unter Umlagerung ausschließlich zu $\underline{5}$ (Schmp. 139°C) führt, welches von Säuren zu $\underline{4}$ (Schmp. 151°C) isomerisiert wird; $\underline{3}^4$ a wie $\underline{3}^4$ b liefern bei der Dehydratisierung das säurestabile Dien $\underline{6}$ (Schmp. 98°C). Als Vorläufer für die Alkohole $\underline{3}^4$ nehmen wir das Alkoholat $\underline{2}^4$ b' an, dessen Alkohol $\underline{2}^4$ b nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden werden konnte. Für das Aufstellen eines zu $\underline{3}^4$ führenden Umlagerungsmechanismus ist weiter bedeutend, daß sich bei der Grignard-Addition an $\underline{1}^1$ nach 1 h (Umsatz ca. 50%) und wässriger Aufarbeitung neben $\underline{2}^4$ a und $\underline{3}^4$ a nur Spuren von $\underline{3}^4$ b nachweisen lassen, während nach 6 h (Umsatz > 90%) das Verhältnis $\underline{3}^4$ a : $\underline{3}^4$ b bereits 1 : 0.9 beträgt und mit fortschreitender Zeit einem Endwert von 1 : 2.3 zustrebt. Hieraus ergibt sich, daß $\underline{3}^4$ a' das "Primärprodukt" der Umlagerung darstellt, welches bereits unter den Grignard-Bedingungen zu $\underline{3}^4$ b' isomerisiert. In Übereinstimmung mit diesem Befund sind die Alkohole $\underline{3}^4$ in Gegenwart von Grignard-Reagenz nicht konfigurationsstabil. So führt die Behandlung von $\underline{3}^4$ a wie auch von $\underline{3}^4$ b mit Methylmagnesiumiodid (5 Moläquiv.; 24 h bzw. 3 d) nach wässriger Aufarbeitung zu einem Gemisch von $\underline{3}^4$ a : $\underline{3}^4$ b = 1 : 2.3. Die Isomerisierung $\underline{3}^4$ a' \rightleftharpoons $\underline{3}^4$ b' läßt sich über eine reversible Grignard-Reaktion erklären, wie sie bisher nur für Allylgrignard-Verbindungen beschrieben ist⁵. Ob hier die Spaltung der Bindung zum Brückenkopf zu einem dipolstabilisierten Zwischenprodukt $\underline{7}$ eintritt oder Abspaltung und Wiederanlagerung von Methylmagnesiumiodid, kann derzeit nicht entschieden werden. Die Formulierung von $\underline{7}$ als Zwischenprodukt würde erklären, daß bei der Umsetzung der Alkohole $\underline{3}^4$ mit perdeutertem Methylmagnesiumiodid die Isomerisierung $\underline{3}^4$ a' \rightleftharpoons $\underline{3}^4$ b' stattfindet, ohne daß "externes" Grignard-Reagenz eingebaut wird⁶. Entsprechend liefert auch $\underline{1}^1$ mit einem 4 molaren Überschuß Perdeuteromethylmagnesiumiodid nur Produkte mit jeweils e i n e r Deuteromethylgruppe,



welche sich in 2 a am Kohlenstoff mit der Hydroxylgruppe und bei 3 a bzw. 3 b ausschließlich an dem Brückenkopf in Nachbarschaft zur Alkoholfunktion befindet. Dies schließt zusätzlich das symmetrische Kation 8, wie es bei Umlagerungen von 2 zu 2 analogen Carbocyclen auftritt ⁷, aus. Die Umlagerung von 2 b' zu 3 a' muß im Sinne einer dyotropen Reaktion erfolgen, wie sie nur für 2 b' und nicht für das Alkoholat von 2 a formulierbar ist. Offen bleibt vorerst, ob hierbei ein Epoxid als Zwischenprodukt auftritt.

Das System 6 eröffnet einen Weg zu den bisher noch schwer zugänglichen 6-Methylenbicyclo [3.1.0] hex-2-en-derivaten ⁸. So liefert das aus 6 hergestellte Semicarbazid 9 ⁹ bei der Oxidation (Mangandioxid; 0°C) unter Stickstoffabspaltung ein Gemisch (Ausb. > 90%) von 10 und 11 (20 : 1), aus welchem sich nach Abtrennen des Homofulvens 11 mit Tetracyanethylen (5 min., R.T.) ¹⁰ das 6-Methylenbicyclo [3.1.0] hexen 10 ¹¹ rein erhalten läßt. Bei längerer Behandlung mit Tetracyanethylen (5 d, R.T.) bildet auch 10 ein Cycloaddukt (91%), dem die Struktur 12 (Schmp. 163°C) zukommt.

Da die thermische Isomerisierung von 10, für welche als Vinylcyclopropan-Umlagerung ein radikalischer Verlauf anzunehmen ist ¹², quantitativ (3 h, 60°C, Benzol) zu 11 führt, deuten wir den leichten Zerfall der als Zwischenprodukt bei der Oxidation von 9 auftretenden Azoverbindung (9 mit -N=N-) zu 10 als einstufige Homo-Diels-Alder-Cycloreversion.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

¹ Hergestellt aus Hexamethylcyclohexa-2.4-dienon ² und N-Phenyltriazolindion. Ausb. 95%. Schmp. 110°C ³.

² H. Hart, R.M. Lange und P.M. Collins, Organic Synthesis, Coll. Vol. V, 598 (1973).

³ Alle Substanzen lieferten gute Elementaranalysen und ihre spektralen Daten sind mit den angenommenen Strukturen übereinstimmend. ¹H-NMR-Daten in CDCl₃ (δ).

⁴ 2 a: Schmp. 228°C. 0.85 (s, 3); 1.02 (s, 3); 1.13 (s, 3); 1.84 (s, 6); 1.88 (s, 6).

3 a: Schmp. 206°C. 0.99 (s, 3); 1.08 (s, 3); 1.48 (s, 3); 1.64 (s, 3); 1.71 (s, 3); 1.77 (bs, 3); 1.84 (bs, 3). 3 b: Schmp. 254 - 256°C. 1.22 (s, 3); 1.25 (s, 6); 1.67 (s, 3); 1.70 (s, 3); 1.75 (bs, 3); 1.84 (bs, 3).

⁵ R.A. Benkeser und W.E. Broxterman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5162 (1969);

R.A. Benkeser, M.P. Siklosi und E.C. Mozdzen, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2134

(1978); P. Miginiac, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 1077; T. Holm, Acta Chem. Scand.

B 30, 985 (1976).

- ⁶ Dies wäre auch mit der Abspaltung von Methylmagnesiumiodid und Wiederaddition in einem "Käfig" vereinbar.
- ⁷ H. Hart und M. Kuzuya, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4096 (1973); 98, 1545 (1976).
- ⁸ Dieses System wurde schon als Zwischenprodukt bei Homofulvenbildungen formuliert ^{a-c}. Es konnte bisher unseres Erachtens nur "stabilisiert" als Spiroverbindung isoliert werden ^a. a) M. Rey, V.A. Huber und A. Dreiding, Tetrahedron Lett. 1968 3583. b) M. S. Newman und M.C. Vander Zwan, J. Org. Chem. 39, 761 (1974). c) W.R. Roth und G. Wegener, Angew. Chem. 87, 777 (1975).
- ⁹ Kaliumhydroxid/Isopropanol/1 h Rückfluß; 55%; Schmp. 113^oC; einheitlich, Stellung der Carbamoylgruppe unbekannt.
- ¹⁰ R. Askani und P. Chesick, Chem. Ber. 106, 8 (1973).
- ¹¹ 0.96 (s, 3); 0.98 (s, 3); 1.09 (s, 3); 1.16 (s, 3); 1.40 (bs, 3); 1.59 (bs, 3); 4.78 (bs, 1); 4.86 (bs, 1) in CCl₄.
- ¹² E.M. Mil'vitskaya, A.V. Tarakanova und A.F. Plate, Russ. Chem. Rev. 45, 469 (1979). Aus geometrischen Gründen erscheinen bei 10 simultane 1.3 - bzw. 3.3 - Verschiebungen unwahrscheinlich.

(Received in Germany 22 December 1978)