

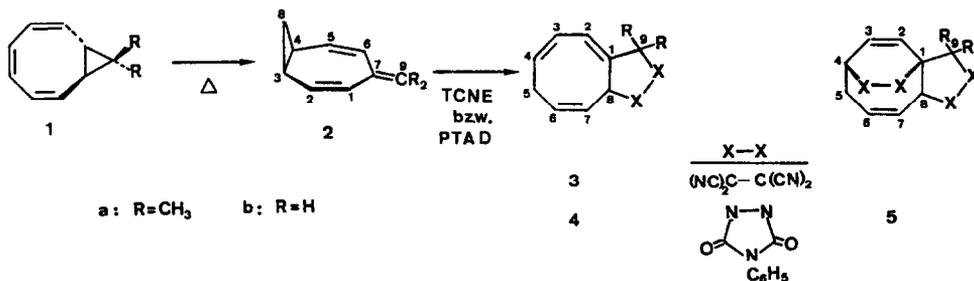
THERMOLYSE VON TRANS-BICYCLO[6.1.0]NONATRIENEN; EINE NEUE CYCLOPROPAN-  
 "WALK"-UMLAGERUNG UND EIN EINFACHER ZUGANG ZUM 3,4-HOMOHEPTAFULVEN-SYSTEM

Volker Glock, Michael Wette und Frank-Gerrit Klärner\*

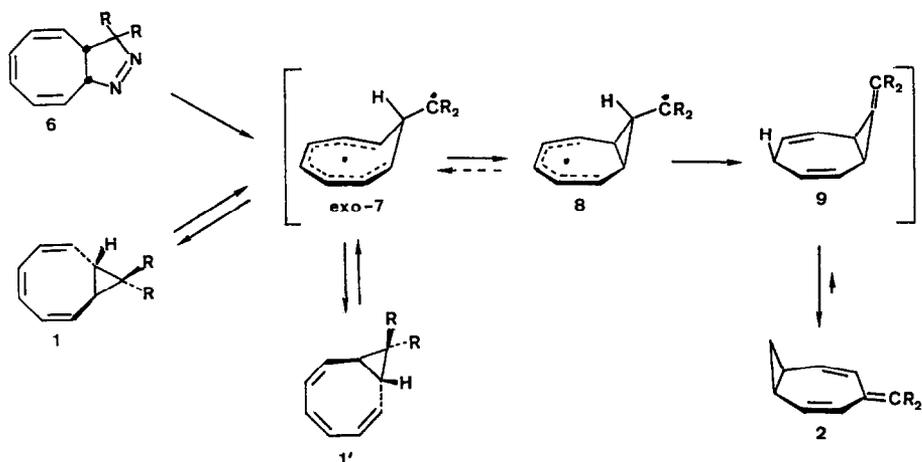
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

**Abstract:** Trans-bicyclo[6.1.0]nonatriene 1 isomerizes thermally to the unknown 3,4-homoheptafulvene 2. A degenerate cyclopropane-walk-rearrangement detected with the aid of opt.-act.-1a precedes the structural isomerization. In both processes diradical exo-7 is considered to be an intermediate.

Das thermische Verhalten von trans-Bicyclo[6.1.0]nonatrien ist im Gegensatz zum intensiv studierten cis-Bicyclo[6.1.0]nonatrien<sup>1)</sup> bisher noch ungeklärt. Hier berichten wir über die Thermolyse des trans-9,9-Dimethylbicyclononatriens 1a<sup>2)</sup> und der Stammverbindung 1b<sup>3)</sup>, die einen überraschend einfachen Zugang zu dem noch unbekanntem 3,4-Homoheptafulven-System eröffnete und außerdem zur Entdeckung einer neuen Cyclopropan-"Walk"-Umlagerung führte.



Die Thermolyse von 1a (180°C, in entgastem Benzol, vollständiger Umsatz nach 3 Std.) und 1b (200°C, in entgastem Toluol, 90 proz. Umsatz nach 10 Min.) lieferte jeweils nur ein Produkt, das sich aufgrund seiner spektralen Daten als das 3,4-Homoheptafulven 2a bzw. 2b erwies<sup>4)</sup>. Die äußerst luftempfindlichen und polymerisationsfreudigen 3,4-Homoheptafulvene 2a und 2b gehen analog zum Heptafulven<sup>5)</sup> und zum 1,2-Homoheptafulven<sup>6)</sup> Cycloadditionen ein, die sich formal vom Typ (8+2) ableiten. 2a und 2b reagieren mit Tetracyanoethylen (TCNE) bei 25°C zu den (1:1)-Addukten 3a (Schmp. 131°C) bzw. 3b (Schmp. 95°C). Die Addition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) an 2a erfolgt bereits bei -78°C zu den flüssigkeitschromatographisch trennbaren (1:1)- und (2:1)-Addukten 4a (43%, Schmp. 226°C) und 5a (31%, Schmp. 248°C mit Zers.).



Die überraschende Bildung von 3,4-Homoheptafulven 2 aus trans-Bicyclononatrien 1 läßt sich folgendermaßen erklären: Die Öffnung einer distalen Cyclopropanbindung in 1<sup>7)</sup> führt zur Diradikal-Zwischenstufe exo-7, die auch als Intermediärprodukt der zu 1 führenden N<sub>2</sub>-Abspaltung des Dihydropyrazols 6<sup>2)</sup> postuliert wurde. Elektrocyclischer Ringschluß von exo-7 zum bicyclischen Diradikal 8<sup>8)</sup> und Wasserstoffverschiebung ergibt das Homotropiliden 9, das unter Verlust der Extraspannung der Methylencyclopropan-Einheit eine schnelle Cope-Umlagerung zum beobachteten Homoheptafulven erfährt.

Aufgrund der mit dem Dihydropyrazol 6<sup>2)</sup> gewonnenen Ergebnisse erwartet man, daß der 1. Schritt - die Bildung der Diradikal-Zwischenstufe exo-7 - reversibel ist. Im trans-Bicyclononatrien-System sollte daher mit der hier beobachteten strukturellen Isomerisierung eine entartete Cyclopropan-"Walk"-Umlagerung konkurrieren, für deren experimentellen Nachweis man entweder ein optisch aktives oder ein im Achtring markiertes Derivat benötigt. Eine partielle Enantiomeren-Trennung von rac.-1a gelang durch Mitteldruck-Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose in Ethanol (1. Fraktion: (-)-1a;  $[\alpha]_{436}^{25} = -1048^{\circ}$ ;  $c = 0.0193$  g/ml in Benzol; e.e. = 52%; 2. Fraktion: (+)-1a; e.e. = 57%)<sup>9)</sup>.

Die Thermolyse von (-)-1a führt tatsächlich zu einer weitgehenden Racemisierung des Ausgangsmaterials, ehe die strukturelle Isomerisierung zu 2a erfolgt. Aus der zeitabhängigen Abnahme der spezifischen Rotation von (-)-1a bei 140°C in entgastem Benzol wurde die Geschwindigkeitskonstante der "Walk"-Umlagerung zu  $k_w = 1/2 k_{rac} = (2.01 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und aus dem gaschromatographisch analysierten, zeitabhängigen Verhältnis von 1a und 2a die Geschwindigkeitskonstante der 3,4-Homoheptafulven-Bildung zu  $k_i = (2.70 \pm 0.09) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ermittelt<sup>10)</sup>.

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß die "Walk"-Umlagerung im trans-Bicyclononatrien-System lediglich um den Faktor 7.4 schneller ist als die strukturelle Isomerisierung zu 2a. Damit ist sicherlich auch für die "Walk"-Umlagerung ein diradikalischer Prozeß zu formulie-

ren und eine als Alternative ebenfalls in Betracht zu ziehende, konzertierte Reaktion unwahrscheinlich.

Eine Umlagerung zum cis-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-System bzw. zu seinen Folgeprodukten findet auf keiner Stufe der Reaktion statt. Ebenso wenig beobachtet man bei den zum Bruch der distalen Cyclopropan-Bindung befähigten cis-Bicyclo[6.1.0]nonatrien-Systemen<sup>1)</sup> eine Isomerisierung zum trans-Bicyclo[6.1.0]nonatrien bzw. zum 3,4-Homoheptafulven. Eine konformativ bedingte Ringinversion der intermediären Diradikale  $\text{exo-}\underline{7} \rightleftharpoons \text{endo-}\underline{7}$  scheint demnach nicht mit den Ringschlußreaktionen und der Wasserstoffwanderung zu konkurrieren und könnte daher eine substantielle Aktivierungsbarriere besitzen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

#### Literatur:

- 1) Übersicht: F.-G. Klärner, Top.Stereochem. 15, 1 (1984).
- 2) F.-G. Klärner, V. Glock, Angew.Chem. 96, 78 (1984); Angew.Chem., Int.Ed. Engl. 23, 73 (1984).
- 3) E. Vogel, W. Grimme, E. Dinne, Tetrahedron Lett. 1965, 391: Fußnote 9); W. Grimme, Habilitationsschrift, Univ. Köln, 1968; G. Masamune, P.M. Baker, K. Hojo, Chem.Comm. 1969, 1203.
- 4) 2a: <sup>1</sup>H-NMR (250MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ =0.61 (td; 8-H<sub>endo</sub>; J<sub>3,8</sub>=J<sub>4,8</sub>=5.8Hz; J<sub>8,8'</sub>=2.8Hz), 1.17 (m; 8'-H<sub>exo</sub>; J<sub>3,8'</sub>=J<sub>4,8'</sub>=8.8Hz); 1.46 (m; 3-, 4-H), 1.73 (s; 9,9-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.93 (d(breit)); 2-, 5-H, J<sub>1,2</sub>=J<sub>5,6</sub>=11.9Hz), 6.32 (d; 1-, 6-H). UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$ =260nm ( $\epsilon$ =18000).  
2b: <sup>1</sup>H-NMR (80MHz, Toluol-D<sub>8</sub>):  $\delta$ =0.39 (m; 8-H<sub>endo</sub>), 0.92-1.42 (m; 3-, 4-H, 8'-H<sub>exo</sub>), 4.93 (s; 9,9-H<sub>2</sub>), 5.56-6.12 (m; 1-, 2-, 5-, 6-H).  
3a: <sup>1</sup>H-NMR (250MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =1.45, 1.61 (2s; 9,9-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.56-2.89 (m; 5,5-H<sub>2</sub>, J<sub>5,5</sub>=4.8Hz), 4.09 (s(breit)); 8-H, J<sub>7,8</sub>=2.8Hz), 5.57 (m; 4-H, J<sub>4,5</sub>=7.4Hz), 5.80 (m; 7-H, J<sub>6,7</sub>=10.3Hz), 5.93 (m; 6-H, J<sub>5,6</sub>=8.9Hz), 6.12 (m; 2-H, J<sub>2,3</sub>=3.0Hz), 6.20 (m; 3-H, J<sub>3,4</sub>=10.0Hz). UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$ =231nm ( $\epsilon$ =4830).  
3b: <sup>1</sup>H-NMR (250MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =2.90 (t(breit); 5,5-H<sub>2</sub>), 3.40-3.60 (m; 9,9-H<sub>2</sub>, J<sub>9,9</sub>=16.2Hz), 4.21 (s(breit); 8-H), 5.70 (m; 7-H, J<sub>6,7</sub>=10.4Hz), 5.80 (m; 4-H, J<sub>4,5</sub>=7.7Hz), 6.01 (m; 6-H, J<sub>5,6</sub>=7.7Hz) 6.19 (m; 3-H, J<sub>3,4</sub>=10.4Hz) 6.29 (s(breit), 2-H). UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$ =232nm ( $\epsilon$ =4970).  
4a: <sup>1</sup>H-NMR (250MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =1.59, 1.83 (2s; 9,9-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.67-2.97 (m; 5,5-H<sub>2</sub>, J<sub>5,5</sub>=15.6Hz), 5.28 (s(breit); 8-H), 5.65 (m; 4-H, J<sub>3,4</sub>=10.5Hz, J<sub>4,5</sub>=J<sub>4,5'</sub>=7.5Hz), 5.86 (m; 6-H, J<sub>6,7</sub>=10.4Hz), 5.96 (dt; 7-H, J<sub>7,8</sub>=J<sub>5,7</sub>=2.4Hz), 6.17 (s(breit); 2-H), 6.28 (d(breit); 3-H), 7.33-7.63

(m; N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

5a: <sup>1</sup>H-NMR (250MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.81 (s; 9,9-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.43-2.78 (m; 5,5-H<sub>2</sub>, J<sub>5,5</sub>=19.0Hz), 4.93 (t(breit); 4-H, J<sub>4,5</sub>=5.0Hz, J<sub>3,4</sub>=6.5Hz), 5.57 (m; 6-H, J<sub>5,6</sub>=7.0Hz, J<sub>6,7</sub>=13.5Hz), 5.85 (s(breit); 8-H), 6.21 (d(breit), 7-H), 6.42 (d; 2-H, J<sub>2,3</sub>=10.0Hz), 6.56 (dd; 3-H), 7.33-7.63 (m; 2 N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Die Signale und Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren von 2a, 3a, 3b, 4a und 5a wurden mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten zugeordnet. 2a läßt sich in Substanz isolieren, polymerisiert aber bei -20°C (auch unter Luftausschluß) innerhalb weniger Tage, im kristallinen Zustand bei -78°C ist 2a stabil. 2b polymerisiert vollständig beim Versuch der Isolierung in Substanz, ist aber in Lösung stabil.

- 5) W.v.E. Doering, D.W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960).
- 6) M. Oda, N. Morita, T. Asao, Tetrahedron Lett. 1980, 471.
- 7) Trans-Bicyclo[6.1.0]nonatrien ist thermisch stabiler als das entsprechende cis-Isomere, obwohl aufgrund von Kraftfeld-Rechnungen der Grundzustand von trans-1 (ber.: ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>=86.26kcal/mol) um 6.2kcal/mol instabiler ist als der von cis-1. W.R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siepert, H.-W. Lennartz, Chem.Ber. in Vorbereitung.
- 8) a. Für die Dimerisierung von Cyclooctatetraen zur pentacyclischen Bullvalen-Vorstufe wird ebenfalls der elektrocyclische Ringschluß einer Homotropylium-Radikaleinheit postuliert. G. Schröder, J.F.M. Oth, Angew.Chem. 79, 458 (1967); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 6, 414 (1967).  
b. Die entsprechende Rückreaktion - eine leicht ablaufende elektrocyclische Ringöffnung - wurde im Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-1-yl-Radikal beobachtet. R. Sustmann, F. Lübbe, J.Am.Chem.Soc. 98, 4867 (1976).
- 9) a. Übersicht: G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebigs Ann.Chem. 1976, 996.  
b. Der Enantiomerenüberschuß (e.e.) wurde durch erneute LC von (-)-1a und (+)-1a an Triacetylcellulose unter Auswertung der UV- und Polarimeter-Kurve ermittelt nach dem Verfahren von A. Mannschreck, A. Eiglsperger, G. Stühler, Chem.Ber. 115, 1568 (1982).
- 10) Die "Walk"-Umlagerung wurde außerdem durch die wechselseitige Umwandlung der getrennt dargestellten trans-2,9,9-, 3,9,9- und 4,9,9-Trimethylbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene bei 180°C nachgewiesen. V. Glock, Dissertation Univ. Bochum 1984.

(Received in Germany 24 December 1984)