

# DIE REAKTION VON $\Delta^3$ -CAREN MIT DICHLOR- UND CHLORCARBEN -NMR-UNTERSUCHUNGEN AN *TRANS*-1,4,4-TRIMETHYL-TRICYCLO [5.1.0.0<sup>3,5</sup>]OCTANEN<sup>1</sup>

H. FRISCHLEDER

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig

und

J. GRAEFE, H. VAN PHIET und M. MÜHLSTÄDT

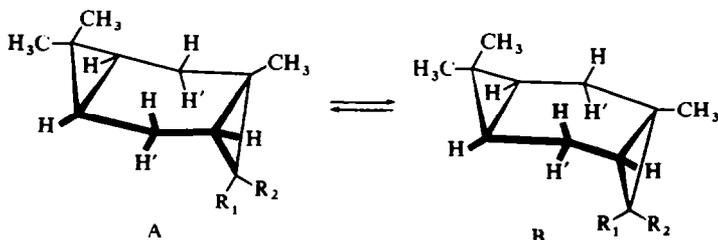
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 18 November 1968; Received in the UK for publication 27 November 1968)

**Zusammenfassung**—Dichlor- und Chlorcarben greifen  $\Delta^3$ -Caren ausschliesslich von der der *gem*-Dimethyl-cyclopropyl-Anordnung abgewandten Seite an. Die so zugänglichen *trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octane V, VI und VII existieren in jeweils zwei Konformeren mit weitgehend eingeebnetem Sechsring.

**Abstract**—Dichloro- and chlorocarbenes exclusively attack  $\Delta^3$ -carene from the side opposite to the *gem*-dimethylcyclopropyl group. The *trans*-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octanes V, VI and VII so obtained, each exist in two conformations with nearly flat 6-membered rings.

IN EINER vorangegangenen Mitteilung<sup>2</sup> konnten wir zeigen, dass die Reaktion von  $\Delta^3$ -Caren (VIII) mit Dibromcarben ausschliesslich zu *trans*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (I) führt, die Addition des elektrophilen Dibromcarbens also selektiv von der der *gem*-Dimethylcyclopropyl-Anordnung abgewandten Seite des Moleküls erfolgt ("trans"-Angriff) und sich dem Verlauf anderer elektrophiler Umsetzungen<sup>3</sup> anschliesst. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, das Verhalten von VIII gegenüber anderen Carbenen wie Dichlor- und Chlorcarben zu untersuchen. Neben der Konfiguration der Reaktionsprodukte interessierte uns auch deren Konformation: die *trans*-Addukte sollten ähnlich I und seinen Reduktionsprodukten *syn,trans*-8-Brom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (II), *anti,trans*-8-Brom-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5,1,0,0<sup>3,5</sup>]octan (III) und *trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (IV)<sup>2</sup> in jeweils zwei Konformationen (A und B) mit weitgehend eingeebnetem Sechsring existieren:



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
I	Br	Br
II	Br	H
III	H	Br
IV	H	H
V	Cl	Cl
VI	Cl	H
VII	• H	Cl

## ERGEBNISSE

Durch Umsetzung von  $\Delta^3$ -Caren (VIII) mit Dichlorcarben, das intermediär nach Parham und Schweizer<sup>4</sup> aus Trichloressigsäureäthylester und Natriummethylat in n-Hexan erzeugt wurde, konnte in 70-proz. Ausbeute ein einheitliches Addukt der Summelformel  $C_{11}H_{16}Cl_2$  erhalten werden.\* Da seine Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>5</sup> zu dem Kohlenwasserstoff *trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (IV)<sup>2</sup> führte, kommt dem Addukt die Struktur des *trans*-8,8-Dichlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octans (V) zu. Für die Bildung von *cis*-8,8-Dichlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan konnten keinerlei Anhaltspunkte erhalten werden. Ebenso wie der Angriff von Dibromcarben auf VIII erfolgt also auch der des Dichlorcarbena stereoselektiv als *trans*-Angriff.

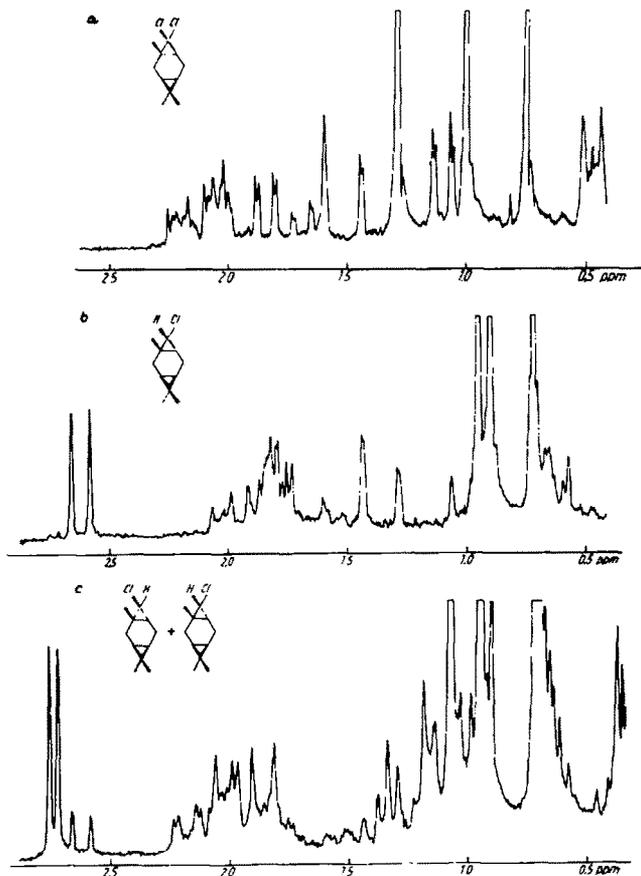


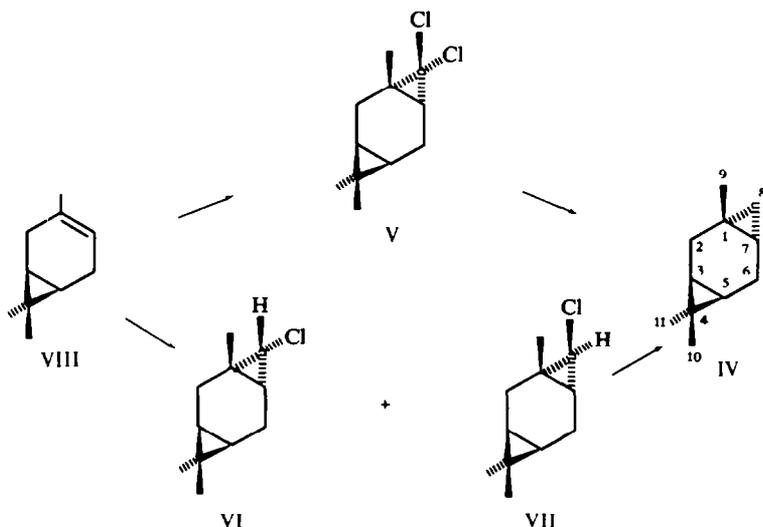
ABB. 1 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von:

- (a) *trans*-8,8-Dichlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (V).  
 (b) *syn*, *trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (VI).  
 (c) *anti*, *trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (VII) (enthält VI).

(Referenzsignal:  $\text{CCl}_3$ ; Lösungsmittel:  $\text{CS}_2$ .)

\* Das gleiche Produkt wurde auch bei der Reaktion von VIII mit Chloroform und Kalium-*t*-butylat in n-Hexan in 72-proz. Ausbeute erhalten.

Diesem Verhalten schliesst sich das Chlorcarben an. So wurde bei der Reaktion von VIII mit diesem Carben, das nach Closs<sup>6</sup> aus Methylenchlorid und n-Butyllithium bei  $-40^\circ$  hergestellt wurde, in 34-proz. Ausbeute ein Addukt  $C_{11}H_{17}Cl$  erhalten, dessen Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak einheitlich den Kohlenwasserstoff IV lieferte. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, dass das Addukt aus zwei Isomeren im Verhältnis 40:60 bestand, die durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten. Es handelt sich bei diesen um *syn,trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (VI) und *anti,trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (VII). Zwischen VI und VII kann in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (vgl. Abb. 1) auf Grund der Aufspaltung der Resonanzlinie des



Protons an C-8 (bei 2.62 bzw. 2.74 ppm) entschieden werden. In Abhängigkeit vom Diederwinkel  $\Theta_{H_7, H_8}$  sollte die Kopplungskonstante  $J_{7,8}$  für VI grösser sein als für VII.<sup>7</sup> Die beobachteten Werte von 7.8 bzw. 3.7 Hz ermöglichen eine eindeutige Zuordnung.

#### Bestimmung der Konfiguration von V–VII mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die in Abb. 1 wiedergegebenen 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Carben-Addukte V–VII bestätigen die aus ihrer Reduktion zu IV abgeleitete *trans*-Konfiguration. In der Tabelle 1 sind die bei Zimmertemperatur gemessenen chemischen Verschiebungen  $\delta$  der 9-, 10- und 11-CH<sub>3</sub>-Protonen dieser Verbindungen zusammengefasst.

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta$  (IN PPM) DER CH<sub>3</sub>-PROTONENRESONANZEN VON V–VII

	9-CH <sub>3</sub>	10-CH <sub>3</sub>	11-CH <sub>3</sub>	$\Delta\delta = \delta_{(10-CH_3)} - \delta_{(11-CH_3)}$
V	1.29	1.00	0.75	0.25
VI	0.89 <sub>s</sub>	0.94 <sub>s</sub>	0.72	0.22 <sub>s</sub>
VII	1.06 <sub>s</sub>	0.94 <sub>s</sub>	0.71	0.23 <sub>s</sub>

Die Zuordnung dieser Linien wurde durch die Tatsache erleichtert, dass eine der  $\text{CH}_3$ -Resonanzlinien gegenüber den beiden anderen leicht verbreitert und damit intensitätsschwächer erscheint. Sie wurde den 9- $\text{CH}_3$ -Protonen zugeordnet.

Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, beobachten wir bei V–VII ebenso wie bei den Verbindungen I–IV eine annähernd gleichbleibende Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta = \delta_{(10\text{-CH}_3)} - \delta_{(11\text{-CH}_3)}$  von (0.22–0.25) ppm, die für das Vorliegen von *trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octanen spricht.<sup>2</sup> Gestützt wird diese Zuordnung weiterhin durch die für V–VII bestimmten Kopplungskonstanten  $J_{5,6'}$  und  $J_{6',7}$  sowie  $J_{5,6}$  und  $J_{6,7}$  (siehe Tabelle 2). In *cis*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octanen müssten sowohl die Kopplungskonstanten  $J_{5,6'}$  und  $J_{6',7}$  als auch die Werte von  $J_{5,6}$  und  $J_{6,7}$  aus Symmetriegründen gleich gross sein.

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN  $\delta$  (IN PPM) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN  $J$  (IN HZ) VON V–VII<sup>a</sup>

	V ( $R_1 = \text{Cl}; R_2 = \text{Cl}$ )	VI ( $R_1 = \text{Cl}; R_2 = \text{H}$ )	VII ( $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{Cl}$ )
$\delta_2$	1.528	1.37	1.08
$\delta_{2'}$	2.123	1.94	1.93
$\delta_6$	1.779	1.74 <sup>c</sup>	1.25
$\delta_{6'}$	2.088	1.87 <sup>c</sup>	2.10
$\delta_7$	1.098	0.62	0.61
$\delta_8$		2.62	2.75
$J_{2,2'}$	15.30	15.0	15.0 $\pm$ 0.2
$J_{2,3}$	0.20	$\leq$ 1.2	$\leq$ 0.5
$J_{2',3}$	8.38	7.9	9.25
$J_{5,6}$	0.90	2.50	4.4 $\pm$ 0.5
$J_{5,6'}$	8.44	7.3	9.35
$J_{6,6'}$	15.23	<sup>b</sup>	15.15
$J_{6,7}$	7.82	6.6	4.20
$J_{6',7}$	1.07	1.90	2.20
$J_{7,8}$		7.8	3.70

<sup>a</sup> Die chemischen Verschiebungen wurden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.01$  ppm, die Kopplungskonstanten, wenn nicht anders angegeben, mit einer solchen von  $\pm 0.1$  Hz ermittelt. Die Werte von V entstammen einer Spektrenberechnung mit anschliessender Iteration.

<sup>b</sup> Für VI ist  $J_{6,6'}$  nicht bestimmbar, da  $\delta/J \ll 1$ !

<sup>c</sup> Bei Annahme einer gemischten Kopplungskonstante  ${}^2J_{6,6'} \approx 15$  Hz.

### Konformationsanalyse von V–VII

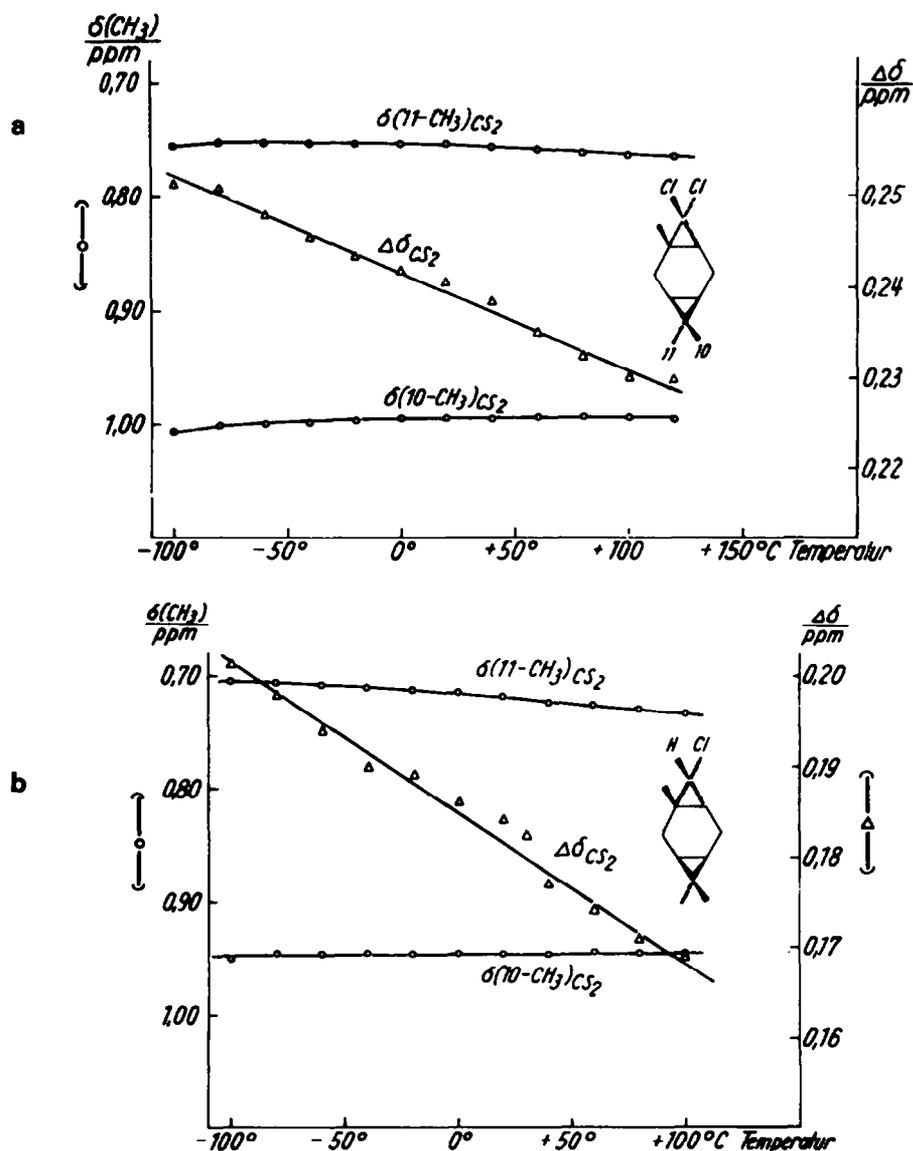
Zur Untersuchung des sterischen Aufbaus und des Konformationsgleichgewichtes wurden für die Verbindungen V–VII.

1. die bei Zimmertemperatur aufgenommenen  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren analysiert. Die ermittelten chemischen Verschiebungen  $\delta$  und die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt;

2. die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der 10- und

11-CH<sub>3</sub>-Protonen im Bereich zwischen  $-100^\circ$  und  $+100^\circ$  aufgenommen. Die in Schwefelkohlenstoff ermittelten Verschiebungen sind in der Abb. 2 dargestellt.

1. Analyse der Kopplungskonstanten. Um die Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$ ,  $J_{2',3}$ ,  $J_{5,6}$ ,  $J_{5,6'}$ ,  $J_{6,7}$  und  $J_{6',7}$  für die Carben-Addukte V–VII widerspruchsfrei erklären zu können, muss man—wie für die entsprechenden Bromverbindungen I–III<sup>2</sup>—auch hier eine weitgehende Einebnung des Sechsrings voraussetzen. Für V muss ausserdem



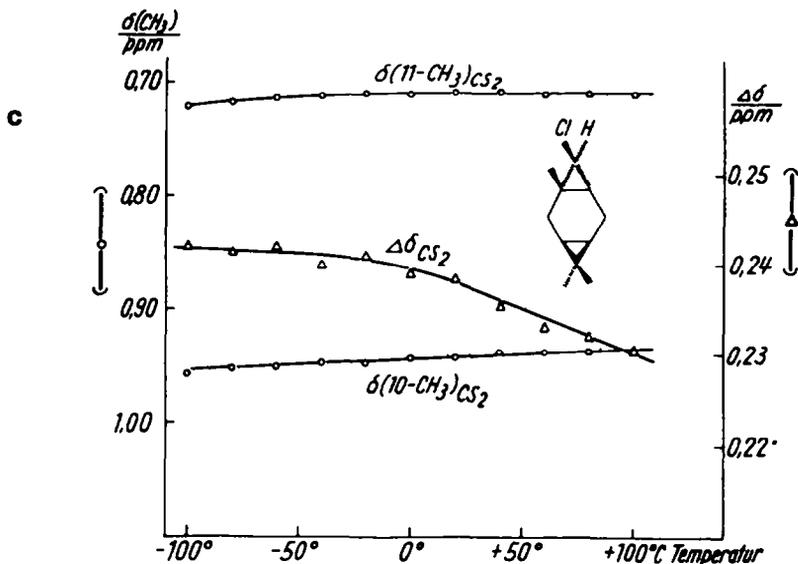


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen  $\delta_{(10\text{-CH}_3)}$  und  $\delta_{(11\text{-CH}_3)}$  sowie der Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta = \delta_{(10\text{-CH}_3)} - \delta_{(11\text{-CH}_3)}$  von:

- (a) *trans*-8,8-Dichlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (V),  
 (b) *syn, trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (VI),  
 (c) *anti, trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (VII).

(Referenzsignal:  $\text{CHCl}_3$ ; Lösungsmittel:  $\text{CS}_2$ .)

ein schneller Austausch zwischen Konformeren wie A und B bei ungefähr gleichen Besetzungswahrscheinlichkeiten angenommen werden, was sich hauptsächlich in der Grösse von  $J_{6,7}$  und  $J_{6',7}$  sowie in den für  $J_{2,3}$  und  $J_{5,6}$  gemessenen kleinen Werten ausdrückt. Der Vergleich der für V, VI und VII bestimmten Kopplungskonstanten und der Versuch, deren Grössen entsprechend der Karplus-Gleichung<sup>7</sup> aus den aus Dreiding-Modellen abgeleiteten Diederwinkeln zu erklären, führen zu der Annahme, dass sich das Konformationsgleichgewicht in der Reihenfolge  $V \rightarrow VI \rightarrow VII$  zu den Formen B hin verlagert. Dies wird besonders durch das Absinken von  $J_{6,7}$  und das gleichzeitige Anwachsen von  $J_{5,6}$  sowie die verhältnismässig hohen Werte von  $J_{2,3}$  und  $J_{5,6'}$  nahe gelegt. Eine stärkere Verschiebung scheint dabei in Übereinstimmung mit dem sterischen Einfluss der Substituenten in *syn*-8-Position auf das Konformationsgleichgewicht<sup>2</sup> beim Übergang von VI nach VII einzutreten.

2. Analyse der Temperaturabhängigkeit von  $\delta_{(10\text{-CH}_3)}$  und  $\delta_{(11\text{-CH}_3)}$ . Wie Abb. 2 zu entnehmen ist, ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der 10- und 11- $\text{CH}_3$ -Protonen der durch Chlor substituierten *trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octane V–VII nicht so deutlich ausgeprägt wie die der entsprechenden Bromverbindungen I–III<sup>2</sup>. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta = \delta_{(10\text{-CH}_3)} - \delta_{(11\text{-CH}_3)}$  zeigt dagegen dasselbe Verhalten. Der annähernd waagerechte Verlauf der Kurven für  $\delta_{(10\text{-CH}_3)}$  und  $\delta_{(11\text{-CH}_3)}$  und das Erreichen eines Konvergenzpunktes für  $\Delta\delta$  bei VII deuten darauf hin, dass bei dieser Verbindung

das Konformationsgleichgewicht schon bei Raumtemperatur weitgehend zur Form B hin verschoben ist.

Aus den Befunden kann geschlussfolgert werden, dass sich bei V–VII ebenso wie bei I–IV das Gleichgewicht mit abnehmender Temperatur nach B verlagert.

#### EXPERIMENTELLES

NMR-Spektren: Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer HA-100 aufgenommen. Als innerer Standard diente  $\text{CHCl}_3$ , als Lösungsmittel  $\text{CS}_2$ .

*trans*-8,8-Dichlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (V). Zu einer Suspension von 40.5 g (0.75 Mol) Natriummethylat in 250 ccm n-Hexan und 68.1 g (0.5 Mol)  $\Delta^3$ -Caren (VIII) wurden bei  $-10^\circ$  unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff in 2 Std. 114.9 g (0.6 Mol) Trichloressigsäureäthylester zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch 4 Std. bei  $-10^\circ$  und anschliessend noch 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung ergab 76.7 g (70% d. Th.) V. Sdp., 86–88°;  $n_D^{20}$  1.5031. (Gef: C, 60.24; H, 7.21; Cl, 32.38.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$  erfordert: C, 60.28; H, 7.36; Cl, 32.35%).

*trans*-8-Chlor-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan. Zu einer Lösung von 136.2 g (1 Mol) VIII in 84.9 g (1 Mol) frisch destilliertem Methylenchlorid wurde bei  $-40^\circ$  unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff eine Lösung von 32.0 g (0.5 Mol) n-Butyllithium in 250 ccm Äther innerhalb von 2 Std. zugegeben. Nach vorsichtiger Hydrolyse des Gemisches und üblicher Aufarbeitung wurden 31.4 g (34% d. Th.) des gewünschten Produkts erhalten. Sdp., 78°. (Gef: C, 71.57; H, 9.49; Cl, 18.96.  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}$  erfordert: C, 71.53; H, 9.27; Cl, 19.20%).

Nach gaschromatographischer Untersuchung (15% Polyglykol 20,000 auf Sterchamol, 6 m, 115°) bestand das Produkt aus der *syn*-8-Chlor- (VI) und der *anti*-8-Chlor-(VII)-Verbindung im Verhältnis 40:60. Die Komponenten wurden präparativ getrennt. VI:  $n_D^{20}$  1.4902; VII:  $n_D^{20}$  1.4909.

*trans*-1,4,4-Trimethyl-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (IV). Analog der in<sup>2</sup> für die Reduktion von I gegebenen Vorschrift wurden V und das Gemisch aus VI und VII mit Natrium in flüssigem Ammoniak reduziert. In beiden Fällen wurde in sehr guter Ausbeute ein Kohlenwasserstoff (Sdp., 56°;  $n_D^{20}$  1.4693) erhalten, der nach gaschromatographischer Untersuchung mit dem aus I erhaltenen IV identisch ist.

*Danksagung*—Für die Durchführung der gaschromatographischen Arbeiten möchten wir Frau Chem.-Ing. D. Vasicek und Herrn Dr. F. J. Strüber, für die Anfertigung der Mikroanalysen Herrn Dipl.-Chem. R. Martin herzlich danken.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> Auszugsweise vorgetragen (J. G.) auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft am 19.6.1968 in Leuna-Merseburg.
- <sup>2</sup> M. Mühlstädt, H. van Phiet, J. Graefe und H. Frischleder, *Tetrahedron* **24**, 6075 (1968).
- <sup>3</sup> Vgl. P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4926 (1966) sowie P. J. Kropp, D. C. Heckert und T. J. Flautt, *Tetrahedron* **24**, 1385 (1968) und dort zitierte Arbeiten.
- <sup>4</sup> W. E. Parham und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **24**, 1733 (1959).
- <sup>5</sup> O. M. Nefedow, N. N. Nowitzkaja und A. D. Petrow, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **152**, 629 (1961).
- <sup>6</sup> G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5723 (1960).
- <sup>7</sup> M. Karplus, *Ibid.* **85**, 2870 (1963).
- <sup>8</sup> A. N. Wereschtschagin, S. G. Wulfson und B. A. Arbusow, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **177**, 1081 (1967).
- <sup>9</sup> A. N. Wereschtschagin und S. G. Wulfson, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* 1974 (1968).

*Anmerkung.* Wereschtschagin *et al.*<sup>8,9</sup> haben kürzlich die Reaktion von  $\Delta^3$ -Caren (VIII) mit Dichlorcarben beschrieben und aus Dipolmomenten und Kerr-Konstanten für das Additionsprodukt eine Struktur ermittelt, die VA ähnelt, jedoch durch deutliche Faltung des Sechsrings ausgezeichnet ist.