

Valenzisomerisierungen von Verbindungen mit gespannten Ringen

VON PROF. DR. EMANUEL VOGEL [*]

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KÖLN

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. O. Bayer mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag

Von den vielfältigen molekularen Umlagerungen, die bei Verbindungen mit gespannten Ringen auftreten können, haben in neuerer Zeit Valenzisomerisierungen besondere Beachtung gefunden. Treibende Kraft dieser meist thermischen Reaktionen ist die Entspannung energiereicher kleiner oder mittlerer Ringe. Valenzisomerisierungen sind in vielen Fällen als Mehrzentren-Umlagerungen (mit sechs- oder viergliedrigen cyclischen Übergangszuständen) aufzufassen. Als gesichert gelten kann dieser Mechanismus für Cope-Umlagerungen sowie für intracyclische Diensynthesen und Dienspaltungen von gespannten Ringen, mit denen sich diese Arbeit befaßt.

Einleitung

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Isomerisierungsreaktionen bekannt, die sich von den meisten der geläufigen molekularen Umlagerungen sowohl phänomenologisch als auch mechanistisch unterscheiden. Kennzeichnend für diese Isomerisierungen ist, daß sie sich ohne Wanderung von Atomen oder Atomgruppen vollziehen. Wie am Beispiel der reversiblen Umwandlung von Cycloocta-1,3,5-trien in Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien [1] erläutert sei, beruht der Strukturwechsel lediglich auf einer „Reorganisation“ von σ - und π -Elektronen im



Molekülgerüst, verbunden mit entsprechenden Änderungen von Atomabständen und Bindungswinkeln.

Grob und Schiess [2] fassen derartige Umlagerungen unter der allgemeinen Bezeichnung Valenzisomerisierungen zusammen. Stellt sich zwischen den Isomeren – wie im oben erwähnten System – ein dynamisches Gleichgewicht ein, so spricht man auch von einer Valenztautomerie [3].

Wohl zum größten Teil sind die Valenzisomerisierungen Mehrzentren-Prozesse, ein Reaktionstyp, dem man erst in neuerer Zeit die ihm gebührende Aufmerksamkeit zollt. Bei den (gewöhnlich thermisch ausgelösten) Mehrzentren-Prozessen lassen sich weder ionische noch radikalische Zwischenprodukte nachweisen. Sie verlaufen über cyclische Übergangszustände, in denen gleichzeitig

[*] Nach Vorträgen auf der 141. Tagung der American Chemical Society (Symposium über kleine Ringe) in Washington, D.C., am 26. März 1962 sowie an mehreren amerikanischen Universitäten und Forschungsinstituten.

[1] A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[2] P. W. Schiess, Dissertation, Universität Basel (1958); C. A. Grob u. P. Schiess, Angew. Chem. 70, 502 (1958). Herrn Prof. Grob danke ich für die Freundlichkeit, mir die Dissertation von P. W. Schiess zur Einsicht zu überlassen.

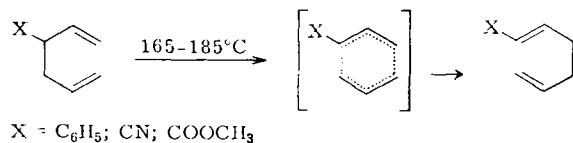
[3] J. W. Baker: Tautomerism. George Routledge and Sons, London 1934, S. 201.

oder annähernd gleichzeitig die alten Bindungen gelöst und neue gebildet werden. Diesem Reaktionstyp werden neben den Valenzisomerisierungen auch so bedeutende synthetische Reaktionen, wie die Diensynthese, die 1,3-dipolare Addition und andere Cycloadditionen, zugerechnet.

Bei manchen Valenzisomerisierungen ist jedoch ein radikalischer Reaktionsverlauf nicht auszuschließen.

Cope-Umlagerungen

Eines der schönsten Beispiele für eine als Mehrzentren-Reaktion aufzufassende Valenzisomerisierung ist die von A. C. Cope und Mitarbeitern [4] entdeckte thermische Umlagerung von Diallyl-Verbindungen, die zu isomeren Diallyl-Derivaten führt. Die Umlagerung erfolgt besonders leicht, und zwar bereits bei 165–185 °C, wenn



X = C₆H₅; CN; COOCH₃

sich in 3-Stellung des Diallyl-Systems ungesättigte Substituenten befinden. Offenbar wirkt das Bestreben der Substituenten, mit der Doppelbindung in Konjugation zu treten, als treibende Kraft. Aufgrund kinetischer Untersuchungen wird für diese Valenzisomerisierung ähnlich wie für die ihr verwandte Claisen-Umlagerung ein cyclischer Mechanismus postuliert. Die Reaktionen befolgen das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Ihr intramolekularer Verlauf geht daraus hervor, daß bei der Umlagerung eines Gemisches von zwei Diallyl-Verbindungen, die Reaktionsgeschwindigkeiten von vergleichbarer Größe aufweisen, kein Austausch von Allylgruppen beobachtet wird. Gegen eine mögliche Spal-

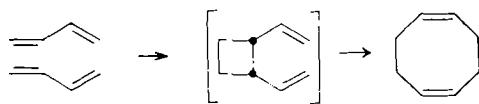
[4] Einen Überblick über die Cope-Umlagerung gibt J. Hine in: Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960, S. 441.

tung [5] des Diallyl-Systems im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sprechen vor allem aber die für einige Cope-Umlagerungen ermittelten beträchtlich negativen Aktivierungsentropien (etwa $-12 \text{ cal}\cdot\text{Grad}^{-1}\cdot\text{Mol}^{-1}$), die am besten mit einem cyclischen Übergangszustand zu vereinbaren sind.

a) cis-1,2-Divinyl-cycloalkane

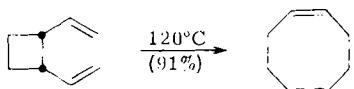
Wir stießen auf die Cope-Umlagerung im Verlauf einer Untersuchung [6] über den Mechanismus der von *Ziegler* und *Wilms* [7] entdeckten thermischen, nicht-katalysierten Dimerisation des Butadiens zum cis-cis-Cycloocta-1,5-dien, die sich bei $120\text{--}300^\circ\text{C}$ in Gegenwart von Inhibitoren der Kettenpolymerisation abspielt.

Diese Dimerisierung wurde zunächst als eine 1,4-1,4-Addition von zwei Butadien-Molekülen aufgefaßt. Angesichts der Erfahrung, daß sich der Achtring bei den herkömmlichen Ringschlußreaktionen nur bei Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips mit befriedigender Ausbeute bildet, hielten wir das 1,4-1,4-Additionsschema jedoch nicht für wahrscheinlich. Nach unserer Auffassung stellt die Achtringbildung aus Butadien eine Zweistufenreaktion dar, bei der primär eine 1,2-1,2-Addition von zwei Butadien-Molekülen zu einem Vierring, dem cis-1,2-Divinyl-cyclobutan, stattfindet. Von diesem bisher nicht gefaßten Zwischenprodukt sollte man annehmen, daß es thermisch instabil ist



und sich bereits unter den Bildungsbedingungen im Sinne einer Cope-Umlagerung zum cis-cis-Cycloocta-1,5-dien isomerisiert. Als Triebkraft für den Übergang in den Achtring wäre die Entspannung des energiereichen Vierrings anzusehen.

Um unsere Hypothese über den Mechanismus der Butadien-Dimerisation zu erhärten, wurde das als Zwischenprodukt postulierte cis-1,2-Divinyl-cyclobutan unabhängig synthetisiert. Tatsächlich lagerte sich dieser Kohlenwasserstoff bereits bei 120°C in cis-cis-Cycloocta-1,5-dien um, das als einziges destillierbares Produkt mit einer Ausbeute von 91 % isoliert wurde.



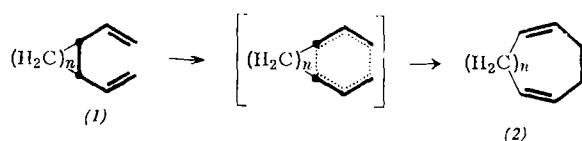
Um festzustellen, welchen Einfluß die Ringspannung (Baeyer-Spannung) auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung von cis-1,2-Divinyl-cycloalkanen (1) ausübt, mußten die Homologen des cis-1,2-Divinyl-cyclobutans synthetisiert und auf ihr thermisches Verhalten

[5] Über radikalische Spaltungen von Diallyl-Verbindungen vgl. *H. P. Koch*, J. chem. Soc. (London) 1948, 1111; *W. D. Huntsman*, J. Amer. chem. Soc. 82, 6389 (1960).

[6] *E. Vogel*, Liebigs Ann. Chem. 615, 1 (1958).

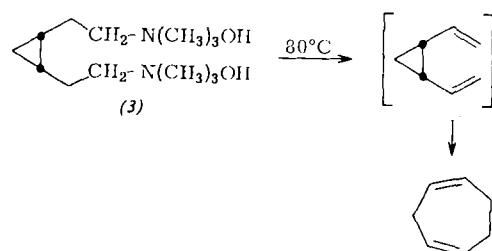
[7] *K. Ziegler* u. *H. Wilms*, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950).

geprüft werden [8]. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Ringspannung und der Tendenz zur Valenzisomerisierung zu den entsprechenden Cycloolefinen (2)



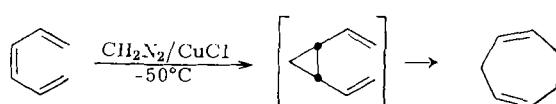
war namentlich bei den cis-1,2-Divinyl-cycloalkanen (1) mit $n = 1$ bis 3 zu erwarten, da bei diesen Kohlenwasserstoffen annähernd die gleichen sterischen Voraussetzungen für die Bildung des cyclischen Übergangszustands der Cope-Umlagerung gegeben sind.

Unser Interesse galt zunächst dem aller Wahrscheinlichkeit nach sehr unbeständigen cis-1,2-Divinyl-cyclopropan. Bei dem Versuch, den Kohlenwasserstoff durch einen bei 80°C durchgeführten Hofmann-Abbau der

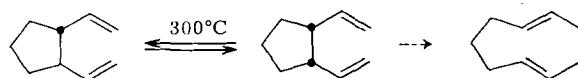


Base (3) zu gewinnen, erhielten wir lediglich sein Isomerisierungsprodukt, Cyclohepta-1,4-dien, und das daraus durch prototrope Verschiebung gebildete Cyclohepta-1,3-dien.

Wie inzwischen *Doering* und *Roth* [9] festgestellt haben, liefert auch die Addition von Methylen (aus Diazomethan und CuCl) an cis-Hexatrien bei -50°C nur Cyclohepta-1,4-dien und dessen Umwandlungsprodukte.



Im Gegensatz zu den cis-1,2-Divinyl-cycloalkanen mit gespannten kleinen Ringen ist das homologe cis-1,2-Divinyl-cyclopentan bis 250°C stabil. Auch bei höherer Temperatur wandelt es sich nicht in den Neunring, das Cyclonona-1,5-dien, um. Vielmehr beobachtet man die Einstellung eines cis-trans-Gleichgewichts [8].

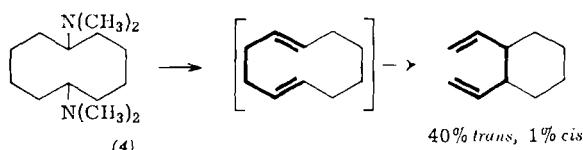


Der Grund, weshalb cis-1,2-Divinyl-cyclopentan selbst unter extremen Bedingungen die Cope-Umlagerung nicht eingibt, ist offenbar darin zu suchen, daß im System cis-1,2-Divinyl-cyclopentan/Cyclonona-1,5-dien bezüglich der Ringspannung gerade entgegengesetzte Verhältnisse herrschen wie in den zuvor besprochenen Systemen. Hier ist nicht die Ausgangsverbindung, sondern – wie man an Hand von Molekülmodellen leicht fest-

[8] *E. Vogel*, *K.-H. Ott* u. *K. Gajek*, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

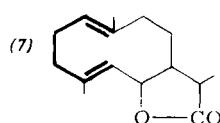
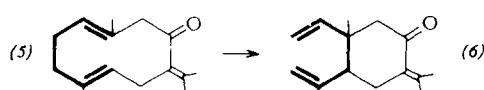
[9] *W. v. E. Doering*, persönliche Mitteilung.

stellen kann – das Umlagerungsprodukt erheblich gespannt (nichtklassische Spannung) [10]. Wir halten es daher für möglich, daß das Cyclonona-1,5-dien instabil ist und sich in Umkehrung der von uns angestrebten Umlagerung leicht zum 1,2-Divinyl-cyclopentan isomerisiert. Neuere Untersuchungen an Cyclodeca-1,5-dienen machen diese Hypothese fast zur Gewißheit. Nach *Grob* und *Schiess* [2] unterliegt nämlich Cyclodeca-1,5-dien, das durch N-Oxyd-Eliminierung und Hofmann-Abbau der cis- und trans-Form des Diamins (4) erzeugt wurde,



schon unter den Bedingungen seiner Bildung einer Umlagerung in 1,2-Divinyl-cyclohexan (40 % trans und 1 % cis) und andere isomere Kohlenwasserstoffe.

Der gleichen Umlagerung begegnete man kürzlich bei natürlich vorkommenden carbocyclischen Zehnring-Verbindungen, den Sesquiterpenoiden Germacron (5) [11] und Dihydrocostunolid (7) [12]. Germacron geht bei der Destillation im Vakuum ($K_{P10} = 165^\circ\text{C}$) in β -Elemenon (Pyrogermacron) über, für das die Struktur (6) ermittelt wurde. Ein



(6) entsprechendes Cyclohexan-Derivat wurde bei der Pyrolyse des Dihydrocostunolids (7) erhalten. Das Eintreten dieser Isomerisierungen kann zugleich als ein Beweis für die Lage der endocyclischen Doppelbindungen im Germacron und Dihydrocostunolid gewertet werden.

Unter Berücksichtigung der zuletzt genannten Arbeiten führen unsere Untersuchungen über die Valenzisomerisierung von cis-1,2-Divinyl-cycloalkanen zu der Erkenntnis, daß für das thermische Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe die in der Ausgangsverbindung oder im Endprodukt herrschende Spannung maßgebend ist. Während bei den cis-1,2-Divinylcycloalkanen mit kleinen Ringen die Umlagerung in die valenzisomeren Cycloolefine als Folge der Baeyer-Spannung sehr leicht eintritt, ist beim cis-1,2-Divinyl-cyclohexan und vermutlich auch beim cis-1,2-Divinyl-cyclopentan wegen der in den Umlagerungsprodukten vorhandenen starken nichtklassischen Spannung die Gegenreaktion begünstigt.

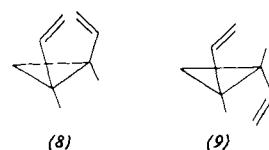
[10] Über die nichtklassische Spannung in mittleren Ringen vgl. *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* 69, 341 (1957); *V. Prelog* in *A. R. Todd*: *Perspectives in Organic Chemistry*. Interscience, New York 1956, S. 96; *J. D. Dunitz* u. *V. Prelog*, *Angew. Chem.* 72, 896 (1960).

[11] Zusammenfassung über Germacron und andere Terpene mit mittleren Ringen. *F. Sorm* in *L. Zechmeister: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*. Springer-Verlag, Wien 1961, S. 1; *T. G. Halsall u. D. W. Theobald*, Quart. Reviews (chem. Soc. London) 16, 101 (1962).

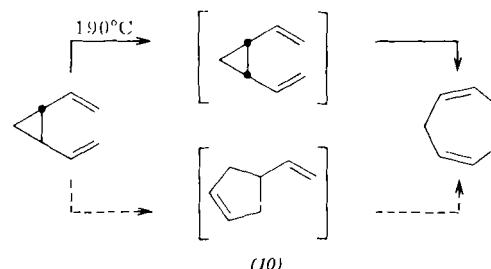
[12] A. S. Rao, A. Paul, Sadgopal u. S. C. Bhattacharyya, Tetrahedron 13, 319 (1961).

b) **trans-1,2-Divinyl-cycloalkane**

Der für die Cope-Umlagerung angenommene cyclische Übergangszustand vermag sich in trans-1,2-Divinyl-cycloalkanen mit starren kleinen Ringen aus geometrischen Gründen nicht auszubilden. Das thermische Verhalten von trans-1,2-Divinyl-cyclopropan und -cyclobutan sollte daher eine stereochemische Aussage über den Mechanismus dieser Reaktion erlauben.

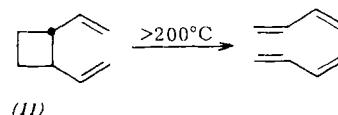


Während *cis*-1,2-Divinyl-cyclopropan (8) spontan in Cyclohepta-1,4-dien übergeht, lässt sich bei der *trans*-Verbindung (9) eine Isomerisierung erst durch Erhitzen auf 190 °C (2 Stunden) erzwingen, wobei ebenfalls



Cyclohepta-1,4-dien, und zwar quantitativ, entsteht [13]. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung nehmen wir eine trans-cis-Isomerisierung [14] an, die vermutlich über ein Diradikal verläuft. 4-Vinylcyclopenten (10) ist als Zwischenstufe auszuschließen, da sich dieser Kohlenwasserstoff selbst bei 300 °C noch nicht isomerisiert [15].

Beim *cis*- und *trans*-1,2-Divinyl-cyclobutan unterscheiden sich die beiden Konfigurationen nicht nur in ihrer Stabilität, sondern auch in ihren Pyrolyseprodukten [13]. Wie schon berichtet, lagert sich das *cis*-Isomere bei 120 °C vollständig in den Achtring um; *trans*-1,2-Divinyl-cyclobutan (11) ist dagegen bis etwa 200 °C beständig und zerfällt bei höherer Temperatur hauptsächlich in Butadien, das unter diesen Bedingungen teilweise zum 4-Vinylcyclohexen und zum *cis-cis*-Cycloocta-1,5-dien dimerisiert. In untergeordnetem Maße tritt auch bei der Pyrolyse des *trans*-1,2-Divinyl-cyclobutans eine *trans-cis*-Isomerisierung ein, denn sein Pyrolysat enthält mehr *cis-cis*-Cycloocta-1,5-dien als ein bei gleicher



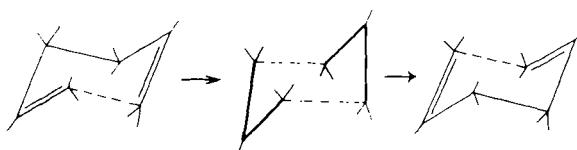
[13] E. Vogel, in: *Festschrift zum 10-jährigen Bestehen des Fonds der Chemischen Industrie. Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960*, S. 225.

[14] B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag u. K. B. Wiberg, J. chem. Physics 28, 504 (1958).

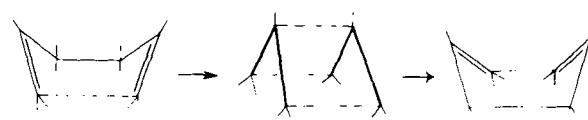
[15] B. Peltzer, Diplomarbeit, Universität Köln (1962).

Temperatur gewonnenes Butadien-Dimerisat. Die Konkurrenz von cis-trans-Isomerisierung und Fragmentierung bei der Pyrolyse von Cyclobutan-Derivaten wurde schon mehrfach festgestellt [16].

Das Ergebnis dieser Untersuchung bedeutet eine Bestätigung des aus kinetischen Befunden abgeleiteten cyclischen Übergangszustandes der Cope-Umlagerung. Einen tieferen Einblick in die Geometrie dieses Übergangszustandes gewährt eine Arbeit von Doering und Roth [17]. Für den Übergangszustand der Umlagerung sterisch nicht fixierter Diallyl-Verbindungen sind zwei räumliche Anordnungen denkbar: eine Art Wannenform mit zwei parallelen



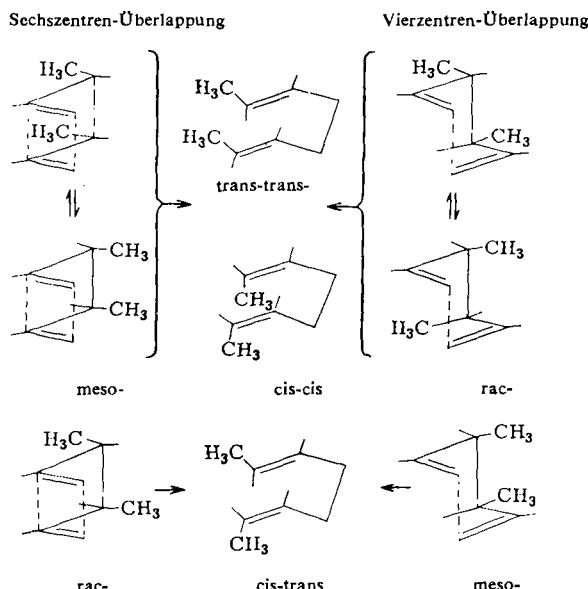
Vierzentren-Überlappung (Sesselform)



Sechszentren-Überlappung (Wannenform)

Allylgruppen (Sechszentren-Überlappung) und eine Art Sesselform, bei der nur die Enden der beiden Allyltiaden miteinander in Wechselwirkung treten (Vierzentren-Überlappung).

Die Frage, welche der beiden Anordnungen energetisch begünstigt ist, konnte am Beispiel der stereoisomeren 3,4-Dimethylhexa-1,5-diene entschieden werden. Bei einem Übergangszustand mit sechs überlappenden Zentren würde die Mesoform trans-trans- und cis-cis-Octa-2,6-dien und die Racemform cis-trans-Octa-2,6-dien ergeben. Ist dagegen die Vierzentren-Überlappung bevorzugt, so wäre das Ergebnis



umgekehrt, nämlich ein Gemisch von trans-trans- und cis-cis-Octa-2,6-dien aus der Racemform und cis-trans-Octa-2,6-dien aus der Mesoform.

[16] H. R. Gerberich u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 83, 3935, 4884 (1961).

[17] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962).

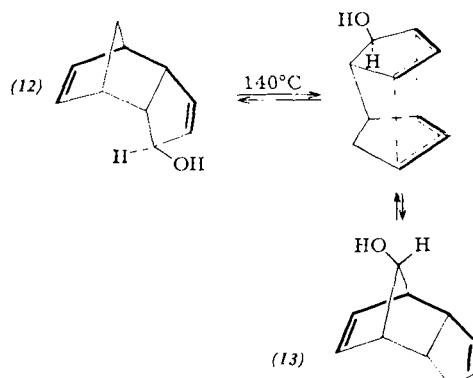
Die Mesoform lagert sich bei 225 °C (6 Stunden) teilweise in eine Mischung von 99,7 % cis-trans- und 0,3 % trans-trans-Octa-2,6-dien um, während die Racemform bei 180 °C (18 Stunden) praktisch quantitativ in trans-trans- und cis-cis-Octa-2,6-dien im Verhältnis 90:10 übergeht.

Daraus folgt, daß in diesen Beispielen, bei denen eine freie Wahl der Geometrie des Übergangszustands möglich ist, der Vierzentren-gegenüber dem Sechscentren-Übergangszustand kinetisch um einen Faktor von mehr als 300 oder um wenigstens 5,7 kcal/Mol begünstigt ist.

Die Bevorzugung des Vierzentren-Übergangszustands erinnert an die energetischen Verhältnisse bei Sessel- und Wannenform des Cyclohexans und läßt auch hier eine geringere konformative Spannung in der sesselähnlichen Anordnung vermuten. Darüber hinaus ergibt sich aus theoretischen Überlegungen, daß zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen zweier Allyl-Reste keine anziehenden Kräfte wirksam sind, somit also die Vierzentren-Anordnung stabiler sein sollte [17].

c) endo-Dicyclopentadiene

Vor kurzem haben Woodward und Katz [18] erkannt, daß auch im endo-Dicyclopentadien-System Cope-Umlagerungen möglich sind. Nach ihren Beobachtungen wandelt sich nämlich α -1-Hydroxy-dicyclopentadien (12) bei 140 °C – also erheblich unter der Dissoziationstemperatur des Dicyclopentadiens (etwa 200 °C) – teilweise in das isomere syn-8-Hydroxy-dicyclopentadien (13) um.



Es liegt hier eine Gleichgewichtsreaktion vor, denn jeder der beiden Alkohole liefert beim Erhitzen dasselbe Gemisch von (12) und (13). Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist annähernd 1. Entsprechend ergibt β -1-Hydroxy-dicyclopentadien (14) bei 140 °C anti-8-Hydroxy-dicyclopentadien (15), doch liegt in diesem Falle das Gleichgewicht aus sterischen Gründen weitgehend auf der Seite des Alkohols (15). Die milden Reaktionsbedingungen, besonders aber die Stereospezifität dieser Isomerisierungen, sprechen gegen einen Dissoziations-Rekombinationsmechanismus und machen eine Cope-Umlagerung wahrscheinlich. Der endgültige Beweis für diesen Reaktionsverlauf wurde durch den Befund erbracht, daß bei der Isomerisierung von optisch aktivem α - und β -Alkohol, (12) und (14), auch die optische Integrität gewahrt bleibt.

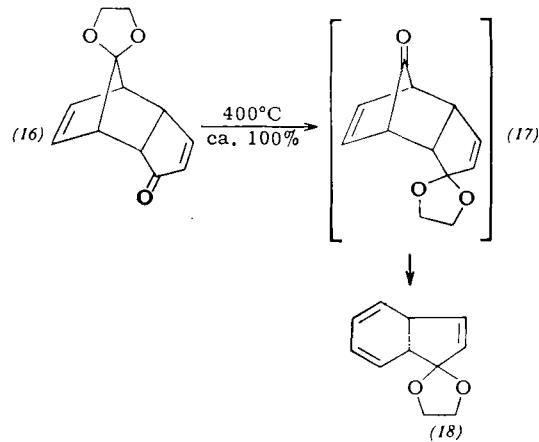
Das durch Oxydation von 8-Hydroxy-dicyclopentadien gewonnene 8-Ketodicyclopentadien [18, 19] sowie dessen Tetra-

[18] R. B. Woodward u. T. J. Katz, Tetrahedron 5, 70 (1959).

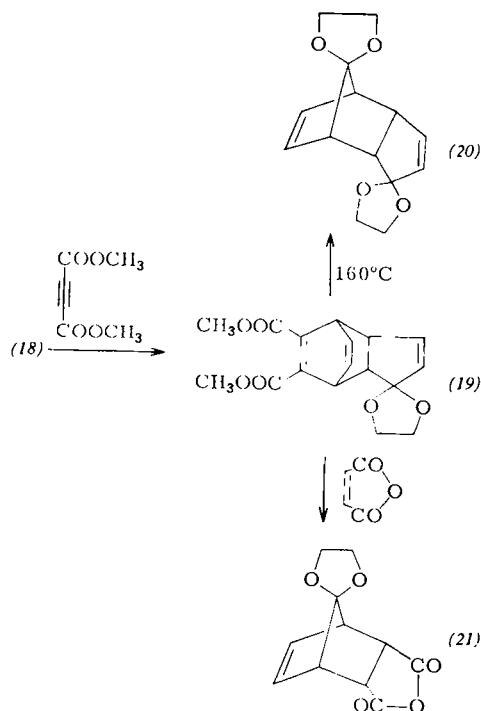
[19] R. C. Cookson, J. Hudec u. R. O. Williams, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 22, S. 29.

chlor-Derivat [20] unterliegen ebenfalls der Cope-Umlagerung, wobei sie vollständig in die stabileren Isomeren mit der Carbonylgruppe in 1-Stellung übergehen. Bemerkenswerterweise wird die Isomerisierung dieser beiden Ketone durch Lewis- und Protonensäuren katalysiert.

Nach eigenen Beobachtungen ist auch bei der Gasphasenpyrolyse des Äthylenketals (16) des dimeren Cyclopentadienons [21], die bei Versuchen zur Synthese des Cyclopentadienon-äthylenketals [22, 23] studiert wurde, die Cope-Umlagerung im Spiel. Aus (16) entsteht bei 400 °C nahezu quantitativ 8,9-Dihydroindenon-äthylenketal (18), das aus dem bisher nicht gefaßten



Zwischenprodukt (17) durch Eliminierung von Kohlenstoffdioxid hervorgehen muß. Ein Retrodienzerrfall von (16) scheint ausgeschlossen, da die beiden anderen denkbaren Rekombinationsprodukte, nämlich dimeres Cyclopentadienon-äthylenketal und α -Indanon [21], selbst in Spuren nicht auffindbar waren.



[20] P. Yates u. P. Eaton, *Tetrahedron* 12, 13 (1961).

[21] C. H. DePuy u. C. E. Lyons, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 631 (1960); K. Hafner u. K. Goliash, *Chem. Ber.* 94, 2909 (1961).

[22] E. Vogel u. E.-G. Wyes, *Angew. Chem.* 74, 489 (1962).

[23] C. H. DePuy, B. W. Ponder u. J. D. Fitzpatrick, *Angew. Chem.* 74, 489 (1962).

Das Pyrolyseprodukt (18) bot eine neue Möglichkeit, zum Cyclopentadienon-äthylenketal zu gelangen: es wurde mit Acetylendicarbonsäureester in das Addukt (19) umgewandelt und dieses nach *Alder* und *Rickert* thermisch gespalten. Es gelang bisher zwar nicht, das äußerst leicht zu (20) dimerisierende Cyclopentadienon-äthylenketal zu isolieren, doch konnte es mit Dienophilen unter Bildung von Derivaten des 7-Keto-norbornens (21) abgefangen werden [22].

Neuartige Varianten der Cope- und Claisen-Umlagerung

Die Vermutung liegt nahe, daß es sich bei der Cope-Umlagerung der cis-1,2-Divinylcycloalkane mit gespannten kleinen Ringen nur um einen Sonderfall eines allgemeineren Umlagerungsprinzips handelt. Insbesondere sollten Cyclopropan-Verbindungen, die sich vom cis-1,2-Divinylcyclopropan durch Austausch einer Vinylgruppe gegen eine andere Doppelbindungsgruppe, z. B. Isocyanat-, Keten-, Azomethin- oder Carbonylgruppe, ableiten, eine der Cope-Reaktion analoge Valenzisomerisierung eingehen können.

a) Valenzisomerisierungen von 2-Alkenylcyclopropyl-isocyanaten

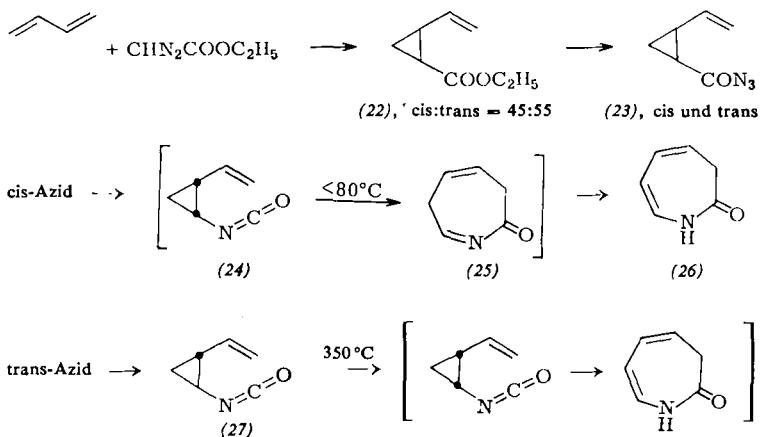
Tatsächlich wurden solche Isomerisierungen bei 2-Alkenylcyclopropyl-isocyanaten verwirklicht [24, 25].

Für die Synthese des von uns untersuchten cis- und trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanats, (24) und (27), diente als Ausgangsmaterial der aus Butadien und Diazoessigester in 80-proz. Ausbeute gewonnene 2-Vinylcyclopropancarbonsäureester (22), in dem cis- und trans-Form im Verhältnis 45:55 vorlagen. Das Estergemisch wurde in cis- und trans-2-Vinylcyclopropancarbonsäure-azid (23) übergeführt, und die Azide wurden bei 80 °C nach *Curtius* abgebaut. Dabei entstanden das Lactam (26) und trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat (27). Die Bildung des Lactams ist nur so zu erklären, daß sich das aus dem cis-Azid hervorgegangene cis-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat (24) spontan unter cyclischer Elektronenverschiebung zum Iminoketon (25) isomerisiert und dieses einer prototropen Umlagerung unterliegt. Die Verschiebung der Doppelbindung dürfte auf den mit der Amidbildung verbundenen Gewinn an Resonanzenergie zurückzuführen sein. Trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat ist im Vergleich zum cis-Isomeren bemerkenswert stabil: Erhitzen auf 200 °C ruft lediglich eine geringfügige Polymerisation hervor. Pyrolysiert man das trans-Isocyanat jedoch bei 350 °C in der Gasphase, so lagert es sich ebenfalls in das Lactam (26) um. Vermutlich tritt hierbei die cis-Verbindung als Zwischenstufe auf.

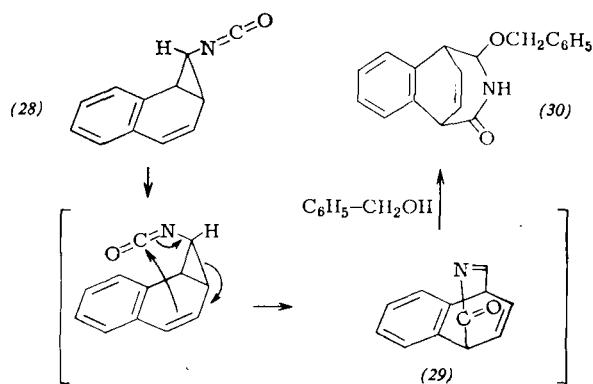
Die beiden Systeme cis- und trans-1,2-Divinylcyclopropan sowie cis- und trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat zeigen somit qualitativ das gleiche thermische Verhalten.

[24] E. Vogel u. R. Erb, *Angew. Chem.* 74, 76 (1962).

[25] W. v. E. Doering u. M. J. Goldstein, *Tetrahedron* 5, 53 (1959).



Ein weiteres Beispiel für die Valenzisomerisierung eines 2-Alkenylcyclopropyl-isocyanates ist die von *Doering* und *Goldstein* [25] beschriebene „ungewöhnliche Umlagerung eines Acylazids“. Danach liefert der Curtius-Abbau des Benzonorcaradien-carbonsäureazids in Gegenwart von Benzylalkohol nicht das vom Isocyanat (28) abgeleitete Urethan,

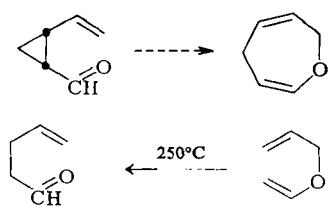


sondern das mit letzterem isomere Lactam (30). Der Verlauf dieser Reaktion weicht von der Umlagerung des 2-Vinylcyclopropyl-carbonsäureazids nur insofern ab, als sich hier das Iminoketon-Zwischenprodukt (29) durch Addition des Benzylalkohols stabilisiert; eine prototrope Verschiebung ist bei (29) aus sterischen Gründen nicht möglich. Für die Benzonorcaradien-carbonsäure [26] und damit auch für Benzonorcaradienyl-isocyanat kann nach neueren Befunden die exo-Konfiguration (28) als gesichert gelten. Diese Konfiguration des Isocyanats macht überdies verständlich, warum es erst beim Erhitzen zu (29) isomerisiert.

b) Valenzisomerisierung von 2-Vinylcyclopropan-carbonaldehyd

Die beim cis- und trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat festgestellten Isomerisierungen bewogen uns, auch das thermische Verhalten von cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-carbonaldehyd zu untersuchen.

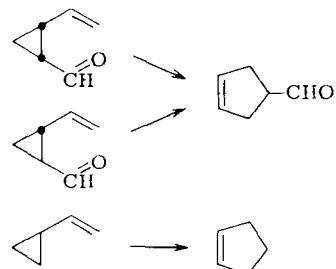
Wir interessierten uns im besonderen für die Eigenschaften des cis-2-Vinylcyclopropan-carbonaldehyds,



[26] R. Huisgen u. G. Juppe, Chem. Ber. 94, 2332 (1961).

da dessen mögliche Umlagerung in einen cyclischen Äther (2,5-Dihydro-oxepin) die Umkehrung einer Claisen-Umlagerung wäre. Vinylallyläther wandeln sich bekanntlich schon bei 250°C in ungesättigte Aldehyde oder Ketone um, doch sind derartige Umlagerungen nach den bisherigen Erfahrungen nicht umkehrbar [27].

Cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-carbonaldehyd wurden ausgehend von dem bereits erwähnten Addukt aus Butadien und Diazoessigester nach herkömmlichen Methoden synthetisiert [28]. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Systemen konnte in diesem Fall nicht nur das trans-, sondern auch das cis-Isomere isoliert werden. Die beiden Aldehyde zeichneten sich durch eine überraschend hohe thermische Beständigkeit aus. Um eine Isomerisierung zu erreichen, war es erforderlich, sie bei



400°C in der Gasphase zu pyrolyseren. Aus beiden entstand dabei mit guter Ausbeute das gleiche Isomerisierungsprodukt, das sich als Δ^3 -Cyclopenten-carbonaldehyd erwies.

Die Erwartung, die Ringspannung im cis-2-Vinylcyclopropan-carbonaldehyd könne als Triebkraft für eine Retro-Claisen-Umlagerung wirken, bestätigte sich also nicht. Statt einer Umlagerung in den Siebenring tritt eine Valenzisomerisierung auf, an der nur das Vinylcyclopropan-System des Moleküls beteiligt ist. Die thermische Isomerisierung von Vinylcyclopropan zu Cyclopenten haben erst kürzlich *Overberger* und *Borchert* [29] sowie *Vogel* und Mitarbeiter [30] beobachtet.

[27] C. D. Hurd u. M. A. Pollack, J. Amer. chem. Soc. 60, 1905 (1938); F. W. Schuler u. G. W. Murphy, ibid. 72, 3155 (1950); L. Stein u. G. W. Murphy, ibid. 74, 1041 (1952); Y. Pocker, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 141.

[28] Unveröffentlichte Versuche mit R. Erb.

[29] C. G. Overberger u. A. E. Borchert, J. Amer. chem. Soc. 82, 1007 (1960).

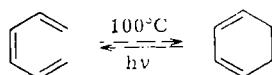
[30] E. Vogel, R. Palm u. K.-H. Ott, Angew. Chem. 72, 21 (1960).

Nach kinetischen Untersuchungen von *Flowers* und *Frey* [31] scheint es sich auch bei dieser Umlagerung um eine Mehrzentren-Reaktion zu handeln.

Intracyclische Diensynthesen und Dienspaltungen

Eine der Cope-Umlagerung ähnliche Valenzisomerisierung ist die oft umkehrbare Cyclisierung von konjuguierten *cis*-Trienen zu Cyclohexa-1,3-dienen. Auch diese Isomerisierung, die von *Alder* [32] als intracyclische Diensynthese aufgefaßt wurde, zeigt die Merkmale eines Mehrzentren-Prozesses; gleiches gilt für ihre Umkehrung, die Spaltung des cyclischen Diens zum Trien (Retro-Dienzerfall).

Das erst seit kurzem in reiner Form bekannte *cis*-Hexatrien [33] isomerisiert schon bei 100 °C vollständig zum Cyclohexa-1,3-dien [34]. Es ist in diesem Falle möglich,



die Cyclisierung durch Bestrahlung des Diens mit ultraviolettem Licht rückgängig zu machen [35].

a) Das valenzisomere System Cycloheptatrien/Norcaradien

Die wohl interessantesten Valenzisomerisierungen dieses Typs beobachtet man bei cyclischen *cis*-Trienen der



Struktur (31). Eine cyclische Elektronenverschiebung führt hier zu den bicyclischen Dienen (32).

Mit $n = 1$ geben die Formeln (31) und (32) das in jüngster Zeit eingehend untersuchte System Cycloheptatrien/Norcaradien wieder.

Auf dieses System stieß schon vor über 60 Jahren *Willstätter* [36], als er sich mit der Strukturaufklärung des von *Ladenburg* [37] aus Atropin gewonnenen Tropilidens befaßte. *Willstätter* zog für Tropilidene die Strukturen der drei valenzisomeren Kohlenwasserstoffe Cycloheptatrien, Norcaradien und Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien in Betracht. Da es ihm gelang, Cyclohepten auf mehreren Wegen in Tropilidene umzuwandeln, hielt er die Cycloheptatrien-Formel für gesichert.

Die Frage nach der Struktur des Tropilidens stellte sich erneut, als *Meerwein* [38] den Kohlenwasserstoff auch bei der Addition von Methylen an Benzol erhielt, einer Reaktion, bei der man eigentlich die Bildung von Norcaradien hätte er-

[31] *M. C. Flowers u. H. M. Frey*, J. chem. Soc. (London) 1961, 3547.

[32] *K. Alder u. G. Jacobs*, Chem. Ber. 86, 1528 (1953).

[33] *J. C. H. Hwa, P. L. de Benneville u. H. J. Sims*, J. Amer. chem. Soc. 82, 2537 (1960).

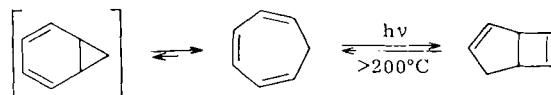
[34] *W. v. E. Doering u. W. Roth*, persönliche Mitteilung.

[35] *D. H. R. Barton*, Helv. chim. Acta 42, 2604 (1959); *R. Srinivasan*, J. Amer. chem. Soc. 82, 5063 (1960); 83, 2806 (1961); Zusammenstellung photochemisch ausgelöster Valenzisomerisierungen: *P. de Mayo u. S. T. Reid*, Quart. Reviews (chem. Soc. London) 15, 393 (1961).

[36] *R. Willstätter*, Liebigs Ann. Chem. 317, 204 (1901).

[37] *A. Ladenburg*, Liebigs Ann. Chem. 217, 74 (1883).

warten sollen. Durch diese Beobachtung angeregte Untersuchungen ergaben, daß Tropilidene sowohl in der Cycloheptatrien- als auch in der Norcaradien-Form zu reagieren vermag und sein chemisches Verhalten demnach keine sicheren Rückschlüsse auf das ihm zugrunde liegende Ringsystem zuläßt [39].



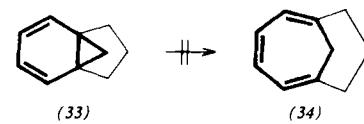
Mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz konnten schließlich *Corey*, *Burke* und *Remers* [40] die Cycloheptatrien-Struktur bestätigen. Der in den letzten Jahren diskutierte pseudoaromatische Charakter [41] des Tropilidens (Resonanzstabilisierung durch 1,6-Überlappung des π -Elektronensystems) scheint auf Grund der Ergebnisse von Gleichgewichtsstudien an siebengliedrigen cyclischen Trienen [42] fragwürdig.

Die Frage, ob sich Cycloheptatrien mit einer geringen Menge von Norcaradien im Gleichgewicht befindet, ist bisher noch ungeklärt. Der Übergang in das bicyclische System bei manchen Reaktionen kann nicht als Beweis für eine Valenztautomerie gewertet werden; es bleibt die Alternative, daß die Cyclisierung eine Folge der Wechselwirkung mit dem angreifenden Reagens ist. Vor die gleiche Situation sieht man sich bei den Buchner-Säuren und anderen Derivaten des Tropilidens gestellt [39].

Interessanterweise konnte Cycloheptatrien kürzlich photochemisch [43] in sein Isomeres mit Cyclobuten-Struktur, das bereits genannte Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien, umgewandelt werden; aus diesem auffallend stabilen Kohlenwasserstoff bildet sich erst oberhalb 200 °C Tropilidene zurück [43, 44].

Im Hinblick auf die Unklarheit über die genaue elektronische Struktur des Cycloheptatriens schien uns die Kenntnis der spektralen Eigenschaften des Norcaradien-Systems nützlich.

Eine Fixierung des Norcaradien-Systems ist am ehesten dadurch zu erreichen, daß man die C-Atome 1 und 6 überbrückt (33). Molekülmodellen zufolge sollte die Umlagerung in das entsprechende Cycloheptatrien (34) durch eine aus drei CH_2 -Gruppen bestehende Brücke mit Sicherheit blockiert sein.



Obwohl die Synthese von (33) noch nicht abgeschlossen werden konnte, sei der eingeschlagene Weg kurz erläutert [45]: Wir ließen auf das durch Birch-Reduktion von

[38] *H. van de Vloed*, Dissertation, Universität Marburg (1946); *H. Meerwein, H. Disselkötter, F. Rappen, H. v. Rintelen u. H. van de Vloed*, Liebigs Ann. Chem. 604, 151 (1957).

[39] Literaturzusammenfassung: *E. Vogel*, Angew. Chem. 72, 6 (1960).

[40] *E. J. Corey, H. J. Burke u. W. A. Remers*, J. Amer. chem. Soc. 77, 4941 (1955).

[41] *W. v. E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain u. R. B. Williams*, J. Amer. chem. Soc. 78, 5448 (1956); *M. V. Evans u. R. C. Lord*, ibid. 82, 1876 (1960).

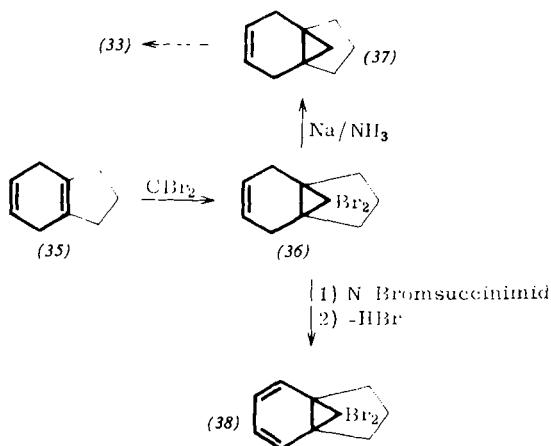
[42] *K. Conrow*, J. Amer. chem. Soc. 83, 2958 (1961).

[43] *W. G. Dauben u. R. L. Cargill*, Tetrahedron 12, 186 (1961).

[44] *E. Vogel*, Angew. Chem. 68, 189 (1956); *M. V. Evans u. R. C. Lord*, J. Amer. chem. Soc. 83, 3409 (1961).

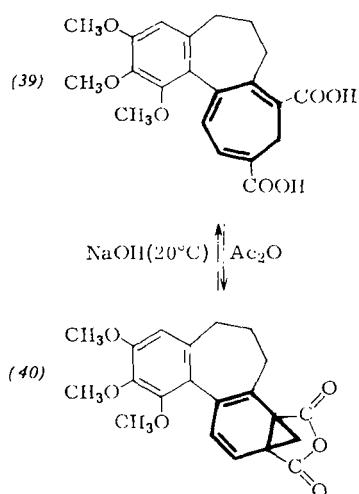
[45] Unveröffentlichte Versuche mit *W. Wiedemann*.

Indan leicht erhältliche 4,7-Dihydroindan (35) [46] Dibromcarben einwirken, das selektiv [47] an die nucleophilere tetrasubstituierte Doppelbindung addiert wurde. Es entstand (36). Reduktion [48] der Dibromverbindung (36) mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte den Kohlenwasserstoff (37) in guter Ausbeute und hoher Reinheit. Versuche, in (37) eine zweite Doppelbindung einzuführen, ergaben bisher stets Kohlenwasserstoff-Gemische, die jedoch das überbrückte Norcadien (33) zu enthalten scheinen.



Ohne Schwierigkeit ließ sich dagegen das Dibromid (36) mit N-Bromsuccinimid in das Norcaradien-Derivat (38) umwandeln. Der Strukturbeweis für (38) gründet sich auf sein magnetisches Kernresonanzspektrum und auf das Ergebnis der katalytischen Hydrierung: unter Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff entsteht das gleiche Hydrierungsprodukt wie aus der Ausgangsverbindung (36). Das UV-Spektrum von (38) enthält zwei Maxima bei $238 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,72$) und $293 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,18$). Ob dieses Spektrum dem Norcaradien-System eigentümlich ist, läßt sich nicht sagen, da der Einfluß der Bromatome auf das Spektrum schwer abzuschätzen ist.

Die Bildung eines durch Überbrückung fixierten Norcaradiens beschrieben inzwischen auch *Eschenmoser* und Mitarbeiter



[46] E. Giovannini u. H. Wegmüller, *Helv. chim. Acta* 41, 933 (1958).

[47] P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. 78, 5430 (1956); W. v. E. Doering u. W. A. Henderson jr. ibid. 80, 5274 (1958).

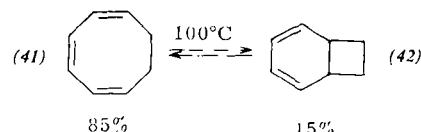
[48] E. E. Schweizer u. W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc. 82, 4085 (1960).

[49]. Diese Arbeitsgruppe gewann im Verlauf ihrer Colchizin-Synthese die Cycloheptatrien-dicarbonsäure (39), die beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid (40) überging. Wie zu vermuten war, lieferte (40) bei der Hydrolyse (39) zurück.

b) Das valenzisomere System Cycloocta-1,3,5-trien/
Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien

Während man sich beim valenzisomeren System Cycloheptatrien/Norcaradien einem ungewöhnlichen Strukturproblem gegenüber sieht, sind in dem schon in der Einleitung erwähnten homologen System Cycloocta-1,3,5-trien/Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien die Verhältnisse eindeutig; hier kennt man nämlich beide Kohlenwasserstoffe.

Zwischen Cycloocta-1,3,5-trien (41) und Bicyclo[4.2.0]-octa-2,4-dien (42) stellt sich nach Untersuchungen von Cope und Mitarbeitern [1] bei 80–100 °C ein Gleichgewicht ein, in dem die Kohlenwasserstoffe im Mengenverhältnis 85:15 zueinander stehen. Da sich die freien Energien von mono- und bicyclischem Isomeren nur



wenig unterscheiden [ΔF für (41) \rightarrow (42) bei 100 °C etwa 1,5 kcal/Mol], genügen sterische oder elektronische Substituenteneffekte, um das Gleichgewicht praktisch ganz nach der einen oder anderen Seite zu verschieben. So stabilisieren Chlor [50], Brom [50], die Acetoxy- [50] und die Methoxylgruppe [51] an C-7 und C-8 das Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-System. Bicyclo[4.2.0]-octa-2,4-diene mit elektronegativen Substituenten an C-1 oder C-1 und C-6 lagern sich dagegen leicht in die Achtringisomeren um, und zwar sowohl auf Grund des Bestrebens der Substituenten, mit dem Triensystem des Achtrings in Konjugation zu treten, als auch infolge der ungünstigen Konstellation der beiden benachbarten cis-ständigen Substituenten im Vierring [58]. Auch beim Isomerenpaar Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-7-on (45) und Cycloocta-1,3,5-trien-7-on (44) [52] ist die Achtringform bevorzugt, was ebenfalls auf elektronische und sterische (I-Spannungseffekt) [53] Faktoren zurückzuführen sein dürfte.

Durch Bestrahlung von Cyclooctatrienon mit ultraviolettem Licht gelangt man, ähnlich wie beim Tropili-

[49] J. Schreiber, W. Leingruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall u. A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* 44, 540 (1961).

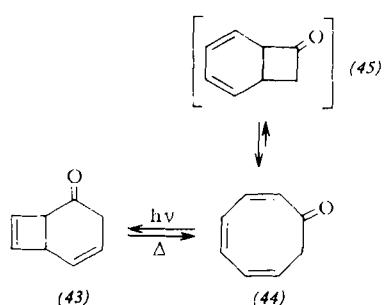
[50] *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel*, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948); *A. C. Cope u. M. Burg*, J. Amer. chem. Soc. 74, 168 (1952).

[51] *H. Meister*, D.A.S. 1091563 vom 8. August 1959 (Chemische Werke Hüls, AG); vgl. *Chem. Zbl.* 1961, 2445.

[52] A. C. Cope u. B. D. Tiffany, J. Amer. chem. Soc. 73, 4158 (1951); A. C. Cope, S. F. Schaeren u. E. R. Trumbull, ibid. 76, 1096 (1954).

[53] *H. C. Brown u. M. Gerstein, J. Amer. chem. Soc.* 72, 2926 (1950); *H. C. Brown, R. S. Fletcher u. R. B. Johannessen, ibid.* 73, 212 (1951).

den, zu einem Valenzisomeren mit Cyclobuten-Struktur (43), aus dem sich beim Erhitzen das Achtringketon zurückbildet [54].



Auf die Möglichkeit, die valenzisomere Beziehung zwischen dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien- und dem Cycloocta-1,3,5-trien-System für die Synthese von Achtringverbindungen zu nutzen, haben schon vor einigen Jahren Alder und Dortmann [55] hingewiesen. Sie verwandelten das Addukt aus Butadien und Maleinsäureanhydrid über mehrere Zwischenstufen in Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien, das sich beim Erhitzen zum Cycloocta-1,3,5-trien isomerisierte. Einige 1-Cyan-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene sind nach Ayer und Büchi [56] durch photochemische Addition von Äthylenderivaten an Benzonitril zugänglich. Von diesen scheint bisher jedoch nur das Addukt aus Vinylacetat und Benzonitril thermisch isomerisiert worden zu sein; dabei entstand ein Gemisch aus 1-Cyan-bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien und dem valenzisomeren Cyan-cyclooctatetraen. Bei den Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dienen, die durch photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an Benzol und andere Aromaten entstehen [57], ist die Umlagerung in den Achtring blockiert, da die bicyclischen Verbindungen sofort ein zweites Molekül Maleinsäureanhydrid anlagern.

Einen weiteren Weg zu Cycloocta-1,3,5-trienen eröffnet unsere Beobachtung, daß Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester und andere Cyclobutene mit aktiver Doppelbindung vorzügliche Dienophile sind und sich mit guten Ausbeuten an 1,3-Diene zu Bicyclo[4.2.0]oct-3-enen addieren. Beim Versuch, letztere in Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene überzuführen, wurden unmittelbar die isomeren Achtringverbindungen erhalten [58].

Die Methode sei am Beispiel der Synthesen von Cycloocta-1,3,5-trien-1-carbonsäure-methylester (46) und Cycloocta-1,3,5-trien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (47) erläutert [58].

Es ist anzunehmen, daß (46) und (47) sowie die zugehörigen Säuren sich zumindest bei höherer Temperatur mit direkt wohl kaum nachweisbaren Mengen ihrer bicyclischen Isomeren im Gleichgewicht stehen. Im Fall der Cycloocta-1,3,5-trien-1,6-dicarbonsäure (48) gelang es nämlich, die isomeren bicyclischen Säure (49) durch Anhydridbildung abzufangen, als (48) mit Essigsäureanhydrid erhitzt wurde. Bei der bereits bei Zimmertemperatur eintretenden Hydrolyse des Anhydrids (50) bildete sich quantitativ die Achtringsäure (48) zurück, ohne daß (49) gefaßt werden konnte.

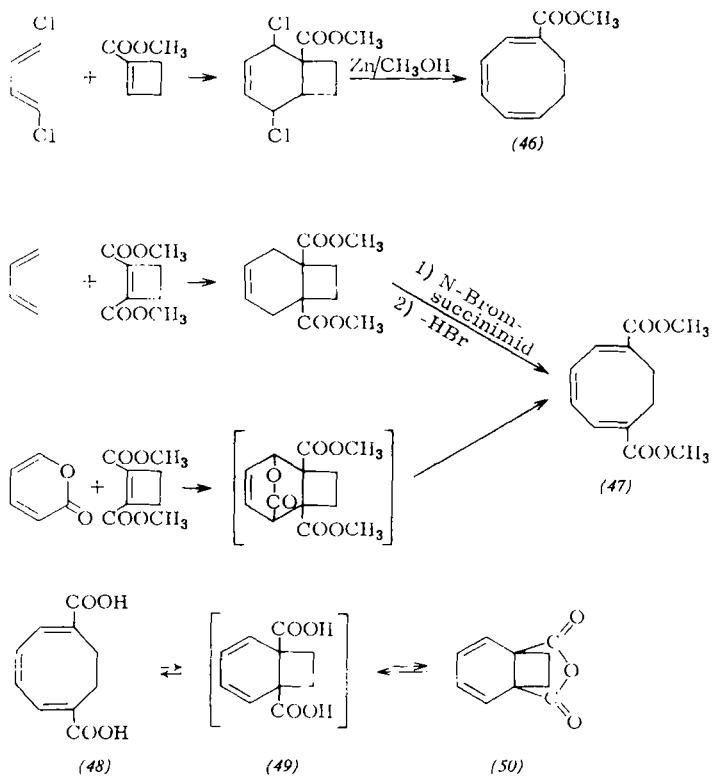
[54] G. Büchi, persönliche Mitteilung.

[55] K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 (1954).

[56] D. E. Ayer u. G. H. Büchi, Amer. Pat. 2805242 vom 3. Sept. 1957 (E. I. du Pont de Nemours & Co.); vgl. Chem. Abstr. 52, 2904 (1958).

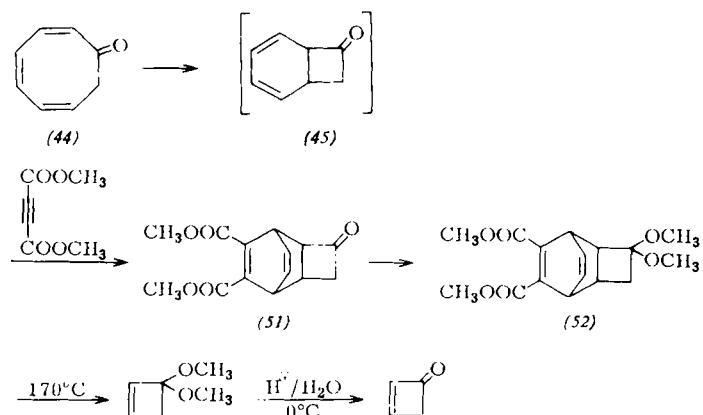
[57] H. J. F. Angus u. D. Bryce-Smith, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 326; J. chem. Soc. (London) 1960, 4791; G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 21, S. 1.

[58] E. Vogel, O. Roos u. K. H. Disch, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962); G. Wendt, Diplomarbeit, Universität Köln (1962).



Aufgrund der valenzisomeren Beziehung zwischen dem Cyclooctatrien- und dem Bicyclo[4.2.0]octadien-System lassen sich nicht nur Vierring- in Achtringverbindungen umwandeln, sondern auch Cyclooctatriene in Cyclobutene.

So konnten wir das auf anderem Wege bisher nicht zugängliche Cyclobutenon [59] gewinnen, eine Substanz, die im Zusammenhang mit dem Cyclobutadien-Problem [60] Aufmerksamkeit verdient. Ausgangsverbindung war das aus Cyclooctatetraen leicht erhältliche Cyclooctatrie-



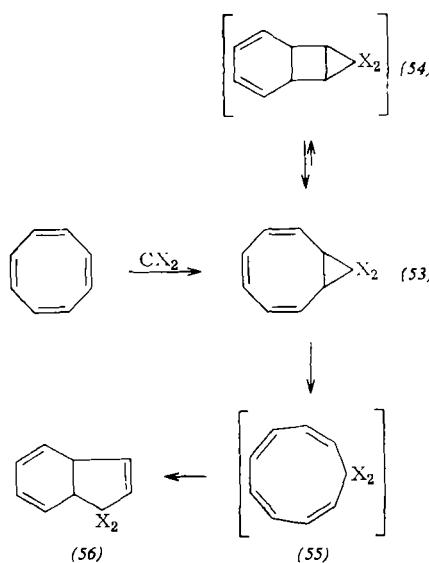
non (44). Dieses reagierte mit Acetylen-dicarbonsäure-ester in seiner valenzisomeren bicyclischen Struktur (45) zum Addukt (51). Nach der Regel von Alder und Rickett sollte (51) beim Erhitzen in Cyclobutenon und Phthalsäureester zerfallen. Wegen der Instabilität des Cyclobutonen ergab die thermische Spaltung aber nur Poly-

[59] E. Vogel u. K. Hasse, Liebigs Ann. Chem. 615, 22 (1958) sowie unveröffentlichte Versuche mit K. Hasse.

[60] W. Baker u. J. F. W. McOmie in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Interscience, New York 1959, S. 43.

merisationsprodukte des Ketons. Führt man jedoch das Addukt zunächst in sein Dimethylketal (52) über und unterwirft dieses der Pyrolyse, so läßt sich in guter Ausbeute das thermisch stabilere Cyclobutenon-dimethylketal fassen. Vorsichtige Hydrolyse des Ketals bei 0 °C liefert das äußerst unbeständige Cyclobutenon.

Zu einer Reihe interessanter bicyclischer Cyclooctatrien-Derivate, nämlich zu Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trienen (53), gelangt man durch Addition von Carbenen an Cyclooctatetraen [61]. Für derartige Cyclooctatriene bestehen neben der intracyclischen Diensynthese, die zu den erheblich gespannten tricyclischen Valenzisomeren



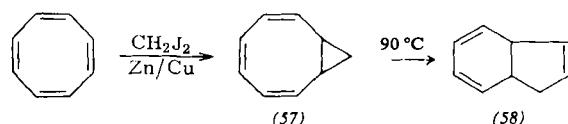
(54) führen würde, noch weitere Isomerisierungsmöglichkeiten. Als Vinyloge des Norcaradiens sollte man von ihnen erwarten, daß sie leicht einer Ringeiweiterung zu Cyclononatetraenen (55) unterliegen. Der Nachweis der Bildung solcher Cyclononatetraene oder gar deren Isolierung dürfte freilich schwierig sein, da diese Verbindungen wegen des Vorhandenseins winkelgespannter Doppelbindungen vermutlich sehr reaktionsfähig sind und sich spontan durch Cyclisierung zu 8.9-Dihydroindenen (56) stabilisieren.

Es ist weiterhin denkbar, daß die Cyclo-octatetraen-Carben-Addukte, ohne die Zwischenstufe eines Neunrings zu durchlaufen, in 8.9-Dihydroindene übergehen. Die Übertragung der Methylengruppe auf Cyclooctatetraen gelingt am besten mit Methylenjodid und einem Zink/Kupfer-Paar (Jodmethylzinkjodid) nach *Simmons* und *Smith* [62], denn hierbei entstehen im Gegensatz zur photochemischen oder CuCl-katalysierten Reaktion mit Diazomethan keine störenden Nebenprodukte. Der in mäßiger Ausbeute erhaltene kristalline Kohlenwasserstoff wurde durch sein magnetisches Kernresonanzspektrum und durch seine chemischen Eigenschaften als Bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien (57) identifiziert. Wie vorzusehen war, ist die Verbindung thermolabil; sie wandelt sich bereits bei 90 °C in ein flüssiges Isomeres um, bei dem es sich jedoch nicht um Cyclononatetraen

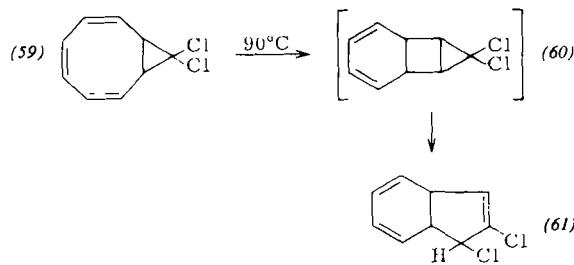
[61] *E. Vogel u. H. Kiefer*, Angew. Chem. 73, 548 (1961).

[62] *H. E. Simmons u. R. D. Smith*, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 (1958); 81, 4256 (1959); *G. Wittig u. K. Schwarzenbach*, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961).

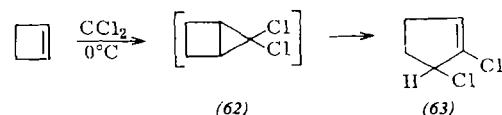
sondern um das bereits bekannte 8.9-Dihydroinden (58) handelt [63]. Untersuchungen über den Mechanismus dieser Umlagerung sind noch im Gange.



Die Addition von Dichlorcarben, das nach verschiedenen Methoden erzeugt wurde, an Cyclooctatetraen vollzieht sich leicht und ergibt mit guter Ausbeute 9.9-Dichlor-bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-trien (59). Wie der Kohlenwasserstoff lagert sich auch das Dichlorcarben-Addukt schon beim Erhitzen auf 80–90 °C um. Für das nahezu quantitativ entstandene Isomere, das sterisch einheitlich zu sein scheint, konnte die Dihydroinden-Struktur (61) mit den Chloratomen in Nachbarstellung bewiesen werden. Das allylständige Chloratom dürfte die trans-Stellung zum Cyclohexadien-Ring einnehmen.



Die Umlagerung von (59) in (61) ist ohne Zweifel mit der in letzter Zeit bekanntgewordenen Isomerisierung anderer Cyclopropan-Derivate mit geminalen Halogensubstituenten verwandt [64]. So wird das Produkt der Addition von Dibromcarben an Cyclopenten, das 6.6-Dibrom-bicyclo[3.1.0]-hexan [65], durch kurzes Erhitzen auf 155 °C in 2.3-Dibromcyclohexen umgewandelt, während sich das aus Dichlorcarben und Cyclobuten gebildete 5.5-Dichlor-bicyclo[2.1.0]-pentan (62) offenbar bereits im Entstehungszustand bei 0 °C



in 2.3-Dichlor-cyclopenten (63) umlagert [66]. Aufgrund der Instabilität von (62) und der durch mehrere Beispiele belegten reversiblen Umwandlung von Cycloocta-1.3.5-trienen in Bicyclo[4.2.0]octa-2.4-diene halten wir es für wahrscheinlich, daß die Umlagerung des Cyclooctatetraen-Dichlorcarben-Addukts (59) über dessen tricyclisches Isomeres (60) verläuft, das als Strukturelement das Bicyclo[2.1.0]-pentan-System mit geminalen Chloratomen enthält. Ob bei der Öffnung des Dreirings in (60) und (62) ionische Zwischenprodukte auftreten oder ob Ringöffnung und Wanderung des Halogenatoms ein synchroner Prozeß ohne wesentliche Ladungstrennung sind, ist noch unklar. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß (59) bei Zimmertemperatur nicht solvolysiert wird und sich gegenüber wäßrig-alkoholischem Silbernitrat inert verhält.

Die gleiche Umlagerung wie bei (59) wurde beim Addukt von Dibromcarben an Cyclooctatetraen festgestellt.

[63] *K. Alder u. F. H. Flock*, Chem. Ber. 87, 1916 (1954).

[64] Literaturzusammenstellung: *E. Vogel*, Angew. Chem. 72, 8 (1960).

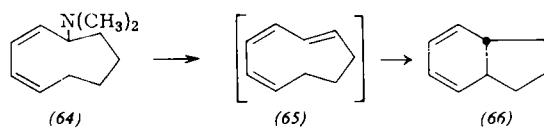
[65] *J. Sonnenberg u. S. Winstein*, J. org. Chemistry 27, 748 (1962).

[66] Unveröffentlichte Versuche mit *H. Kiefer*.

c) Das valenzisomere System Cyclonona-1.3.5-trien/Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien

Die Dynamik, die die beiden zuvor besprochenen valenzisomeren Systeme auszeichnet, hat das homologe System Cyclonona-1.3.5-trien/Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien [67] nicht mehr.

Cis- und trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien entbehren der Baeyer-Spannung als Triebkraft zur Umlagerung und sind daher beständig. Eine Valenztautomerie mit dem energiereichen Cyclononatrien konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.



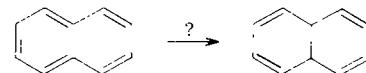
Nach *Alder* und *Dortmann* [67] entsteht beim Hofmann-Abbau des α -Desdimethyl-homogranatenins (64) (beide Doppelbindungen cis-konfiguriert) primär cis-cis-trans-Cyclonona-1.3.5-trien (65), das aber sogleich unter intracyclischer Diensynthese in das stabileste bicyclische Isomere, das trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien (66), übergeht. Die Annahme, daß die beim Erhitzen von (66) auf 120 °C eintretende geringfügige Veränderung des Kohlenwasserstoffs auf eine teilweise Isomerisierung zu Cyclononatrien zurückzuführen ist, bedarf der Nachprüfung. Auch die Valenzisomerisierung von (65) zu (66) scheint nicht gesichert, da die Hofmann-Eliminie-

[67] K. Alder u. H. A. Dortmann, *Chem. Ber.* 87, 1905 (1954).

rung bei (64) möglicherweise transannular verläuft und unmittelbar (66) ergibt.

Bei den valenzisomeren Systemen Cycloheptatrien/Norcaradien, Cycloocta-1.3.5-trien/Bicyclo[4.2.0]octa-2.4-dien und Cyclonona-1.3.5-trien/Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien bestehen somit qualitativ die gleichen Stabilitätsverhältnisse wie in der homologen Reihe der cis-1.2-Di vinyl-cycloalkane.

Ähnlich dem Cyclononatrien und Cyclononatetraen scheinen Zehnringpolyene mit drei und mehr konjugierten Doppelbindungen sehr unbeständige Verbindungen zu sein [68]. Von diesen noch unbekannten Kohlenwasserstoffen verdient das Cyclodecapentaen als höheres Vinylogen des Benzols und Cyclooctatetraen besondere Beachtung. Obwohl die Hückel-Regel [69] für Cyclodecapentaen aromatischen Bindungszustand vorhersieht, besitzt der Kohlenwasserstoff aller Wahrscheinlichkeit nach die Eigenschaften eines Polyolefins, da die



Einebnung des Zehnrings mit einer zu hohen Spannung erkauft werden müßte. Vermutlich unterliegt Cyclodecapentaen bereits im Entstehungszustand der Valenzisomerisierung zum 9.10-Dihydronaphthalin (oder anderen Isomeren), eine Umlagerung, für die man seit kurzem einen Präzedenzfall [70] kennt.

Ein eingegangen am 14. August 1962 [A 235]

[68] Ein Cyclodecatriien ist vermutlich Zwischenprodukt bei der photochemischen Epimerisierung von Isodehydrocholesterin zum $\Delta^{6.8}$ -Kopradienol: A. Windaus, L. Linsert u. H. J. Eckhardt, *Liebigs Ann. Chem.* 534, 22 (1938); A. Windaus u. G. Zühdorff *ibid.* 536, 204 (1938).

[69] E. Hückel, *Z. Physik* 70, 204 (1931).

[70] M. Avram, C. D. Nenitzescu u. E. Marica, *Chem. Ber.* 90, 1857 (1957).

Synthesen und Reaktionen neuer ortho-kondensierter Pyrazoloverbindungen

von DR. K. H. MENZEL, DR. R. PÜTTER UND DR. G. WOLFRUM

CHEMISCH-TECHNISCHES LABORATORIUM DER AGFA-PHOTOFABRIK UND
WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,
LEVERKUSEN

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die bisher nicht bekannten tricyclischen Ringsysteme des Pyrazolo[1,5-a]benzimidazols und des Pyrazolo[5,1-b]chinazolons konnten nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Das bereits bekannte Pyrazolo[3,4-b]chinolin ließ sich nach einem neuen, wesentlich einfacheren Verfahren synthetisieren. Die genannten Verbindungen wurden in ihre Alkyl-, Sulfo-, Nitroso-, Nitro-, Amino- und Azo-Derivate übergeführt und als Komponenten für Farbfilme erprobt.

A. Einleitung

Verbindungen der Pyrazolreihe finden ausgedehnte Verwendung beispielsweise als Arzneimittel, als Kupplungskomponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen oder als Farbkuppler in der Farbenphotographie. Daher er-

schien es uns von Interesse, Möglichkeiten zur Herstellung neuer o-kondensierter Pyrazole aus technisch leicht zugänglichen Verbindungen zu suchen. Die Ergebnisse dieser seit 1958 laufenden Untersuchungen sind in zahlreichen Patenten und Patentanmeldungen niedergelegt. Im folgenden sollen die wichtigsten Synthesen und Reaktionen beschrieben werden.