

[13] R. West u. J. Nin in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York 1969.

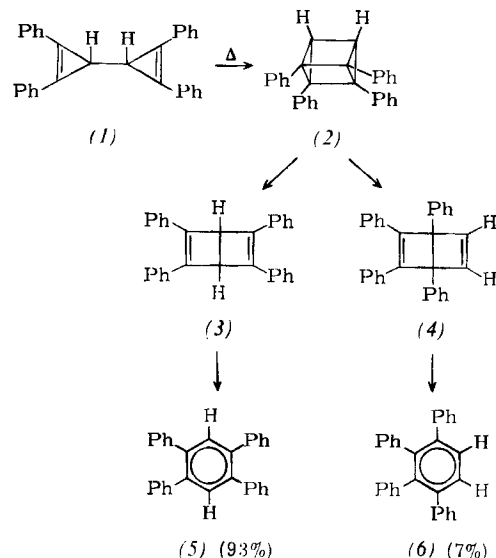
[14] Sterische Effekte von R können zu Einschränkungen führen.

[15] Für gemischte „Oxoiminokohlenstoffe“ gilt Entsprechendes. Vgl. [5].

Ein neues mechanistisches Konzept für die Bicyclopropenyl-Umlagerung^[1]

Von Robert Weiss und Steffen Andrae^[*]

Außer einer vielzitierten^[2,3] Untersuchung von Breslow^[4] (Schema 1) existieren bisher keine Arbeiten über den Verlauf der thermischen Isomerisierung von Bicyclopropenyl- (1) zu Benzol-Derivaten (5) und (6).



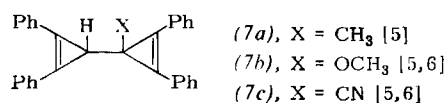
Schema 1.

Entstehung und/oder Art der hypothetischen Zwischenstufen (2)–(4) müssen jedoch aufgrund folgender Argumente in Zweifel gezogen werden:

1. Die Reaktion (1) \rightarrow (2) ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten und zudem mit einer Zunahme an Spannungsenergie belastet.

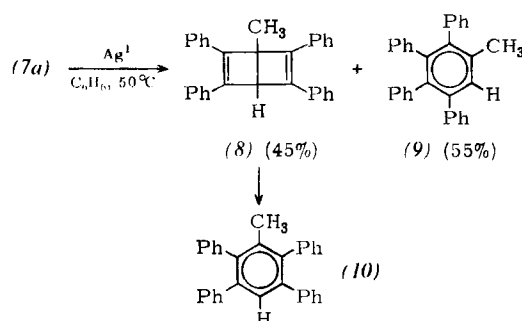
2. Aufgrund von Erfahrungen in der Prismachemie^[2d] wäre bei der thermischen Isomerisierung von (2) eine Benzvalen-Zwischenstufe zu erwarten, welche u. a. Anlaß zur Bildung des *m*-Isomeren von (5) und (6) geben sollte.

Diese Bedenken, sowie unsere Beobachtung, daß (3) aus (1) durch Ag^+ -Katalyse zugänglich ist^[1], regten uns zu einer vertieften Untersuchung der Bicyclopropenyl-Umlagerung unter Einbeziehung der Ag^+ -Katalyse an.



Die Einwirkung von äquimolaren Mengen AgClO_4 auf die Modellschubstanz (7a) bei 50°C in wasserfreiem C_6H_6 verläuft gemäß NMR-Analyse innerhalb von 2 Std. vollständig und ausschließlich zu (8) und (9).

(9) (CH_3 -Signal bei $\tau = 7.79$) konnte durch Umkristallisieren aus dem Reaktionsgemisch rein erhalten und durch Vergleich mit einem authentischen Präparat^[7] identifiziert werden.



Die Struktur von (8), welches nicht völlig frei von anhaftendem (9) zu erhalten war, ist durch folgende Daten gesichert:

1. Das UV-Spektrum (CHCl_3) zeigt mit $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$ und $\log \epsilon = 4.33$ die Charakteristika zweier im wesentlichen unabhängiger *cis*-Stilben-Chromophore^[1].

2. Im NMR-Spektrum weist (8) neben Aromatenprotonen ein CH_3 -Signal bei $\tau = 8.22$ (s) sowie das Signal eines einzelnen Methinprotons bei $\tau = 5.93$ (s) auf. Insbesondere die Lage letzteren Signals ist charakteristisch für ein Dewar-Benzol dieses Strukturtyps^[1].

3. Schließlich konnte (8) in siedendem Toluol mit einer Halbwertszeit von 3 Std. zu 1-Methyl-2,3,5,6-Tetraphenylbenzol (10) aromatisiert werden [identisch mit unabhängig synthetisierter Substanz^[8]: $\text{Fp} = 269\text{--}270^\circ\text{C}$, NMR (CDCl_3): $\tau = 8.04$ (3H/s), 2.83 (10H/s), 2.81 (10H/s), 2.26 (1H/s)].

Die thermische Umlagerung von (7a) in siedendem $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ – zur Vermeidung von Säurekatalyse wurde das Lösungsmittel zuvor über basischem Al_2O_3 chromatographiert – lieferte nach 4 Wochen als alleinige Endprodukte die Benzol-Derivate (9) (30%) und (10) (70%). Bemerkenswerterweise war dabei das Dewar-Benzol (8) als Zwischenstufe der Bildung von (10) eindeutig NMR-spektroskopisch nachweisbar [Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 331 Std.: (7a): 57%, (8): 9%, (9): 13%; (10): 21%]. Der damit erstmals gelungene^[3] direkte Nachweis einer Dewarbenzol-Zwischenstufe bei der thermischen Bicyclopropenyl-Umlagerung ist der hohen Stabilität von (8) – verglichen mit derjenigen von (3)^[1] – zu verdanken.

Tabelle 1. Ergebnisse der thermischen und Ag^+ -katalysierten Umlagerung von (1) und (7a) [9].

Verb.	Umlagerung	<i>o</i> -Reihe [a]	<i>p</i> -Reihe [a]
(1)	Δ	7% (6) [4]	93% (5) [4]
(1)	Ag^+	5% (6) [b]	95% (5) [b]
(7a)	Δ	30% (9)	70% (10)
(7a)	Ag^+	55% (9)	45% (10)

[a] Diese Bezeichnung bezieht sich auf die Stellung der Bicyclopropenyl-Brückenkopfschubstuenten im Umlagerungsprodukt (Benzol oder Dewar-Benzol).

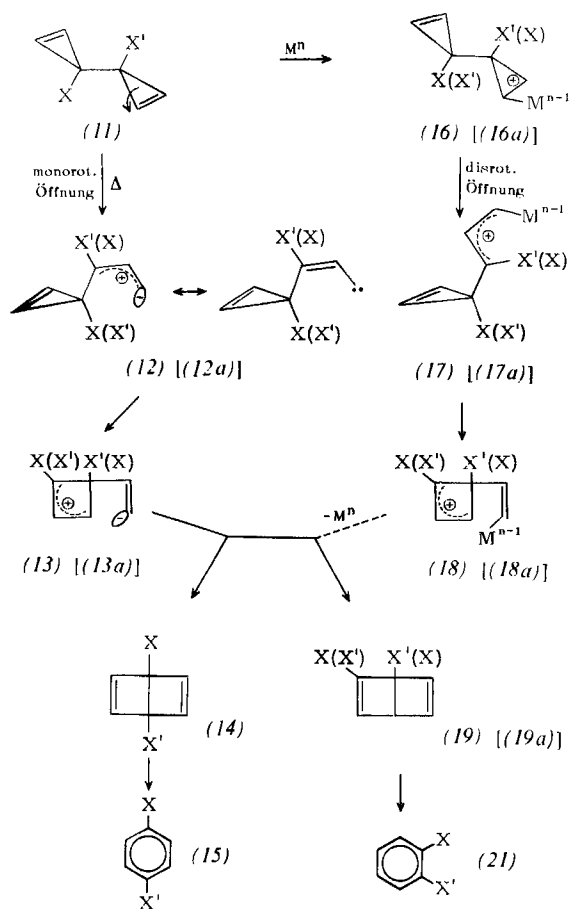
[b] Wie wir jetzt fanden, entsteht auch (6) in geringen Mengen als Produkt der Ag^+ -katalysierten Umlagerung von (1) [1]; St. Andrae, Diplomarbeit, Universität München 1972.

[*] Dr. R. Weiss und Dipl.-Chem. St. Andrae
 Institut für Organische Chemie der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23

Produkte und Produktverteilung (Tabelle 1) weisen darauf hin, daß thermische und Ag^I -katalysierte Umlagerung sowohl bei (1) als auch bei (7a) eng verwandte Prozesse sind.

Insbesondere zeigt das für beide Umlagerungstypen praktisch gleiche Produktverhältnis bei (1) (vgl. Tabelle 1), daß es wohl kaum Funktion von Ag^I sein kann, eine Sequenz von symmetrie-verbotenen (Schema 1) in eine Sequenz von symmetrie-erlaubten Prozessen zu überführen^[10]. Schema 1 vermag auch nicht den starken Einfluß des Brückenkopf-Substituenten von (7a) auf die Produktverteilung bei der thermischen Umlagerung zu erklären.

Eine adäquate Interpretation des gesamten experimentellen Materials zur Bicyclopropenyl-Umlagerung ist hingegen auf der Basis des in Schema 2 formulierten neuen mechanistischen Konzepts möglich.



Schema 2.

In Umkehrung der Cyclopropenbildung^[11] wird die thermische Bicyclopropenyl-Umlagerung von (11) gemäß Schema 2 durch eine Retrocarbenspaltung^[12] zum Singulettcarben^[13] (12) [(12a)] eingeleitet. Es folgt mit (12) [(12a)] → (13) [(13a)] eine Ringerweiterung vom bekannten und äußerst leicht verlaufenden Typ Cyclopropenylmethyl-Kation → Cyclobutenyl-Kation^[14]. Erfolgt die monorotatorische^[15] Cyclopropen-Ringöffnung in (11) aus der transoiden Konformation heraus, so führt sie direkt zu der für die Ringerweiterung erforderlichen bisektischen Konformation des Vinylcarbens (12) [(12a)] (vgl. Schema 2). Folglich besteht durchaus die Möglichkeit, daß die Ringöffnungs-Ringerweiterungssequenz in ener-

getisch günstiger Weise gekoppelt, d. h. als Synchronprozeß ablaufen kann (in diesem Fall wäre (12) [(12a)] keine echte Zwischenstufe der Bicyclopropenyl-Umlagerung). Hieran schließt sich als produktbestimmender (s. u.) Schritt die Abreaktion des inneren Ionenpaares (13) [(13a)] zu den isomeren Dewar-Benzolen (14) und (19) [(19a)] sowie gegebenenfalls deren Aromatisierung an.

Die plausibelste Funktion von Ag^I bei der Umlagerung ist die Katalyse der Retrocarbenspaltung (Retrocarbenspaltungen von Cyclopropenen durch $\text{Cu}^{I[16]}$ und $\text{Ti}^{III[17]}$ sind z. B. bekannt). Diese könnte im (sterisch günstigsten) *exo*-Angriff von Ag^I auf (11) und rascher disrotatorischer Öffnung von (16) [(16a)] zu (17) [(17a)] bestehen. Mit der Ringerweiterung zu (18) [(18a)] mündet das Reaktionsgeschehen in den gleichen Kanal ein wie im thermischen Fall und sollte von dort aus genauso weiterverlaufen (vgl. Schema 2).

Die Anwendung von Schema 2 auf (1) [(11), $\text{X}=\text{X}'=\text{H}$] zeigt, daß dort bei der Thermolyse die Retrocarbenspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses sein muß; wird deren Aktivierungsenergie durch Ag^I -Katalyse herabgesetzt, so wird das Dewar-Benzol (3) isolierbar. Für beide Umlagerungsvarianten ist das (19) entsprechende Dewar-Benzol [welches einem anderen Strukturtyp als (4) angehört, vgl. Schema 1] nicht nachweisbar. Vermutlich ist der Übergang in (6) durch den Phenylrest am Brückenkopf stark erleichtert^[18]. Das *o/p*-Produktverhältnis bei der Thermolyse schließlich reflektiert die Konkurrenzsituation des Cyclobutenylkation-Teils in (13) ($\text{X}=\text{X}'=\text{H}$) gegenüber dem Vinyl-Anion: In ganz überwiegendem Maße ist dabei nucleophile Addition an die elektrophilere 1-Position unter Wahrung der Konjugation zwischen den Phenylresten zu erwarten^[19] in Übereinstimmung mit dem Experiment (s. o.). Die gleiche Situation sollte gemäß Schema 2 auch bei Ag^I -Katalyse auftreten, da dort (13) ebenfalls als Zwischenstufe zu postulieren ist: Ein praktisch gleiches *o/p*-Verhältnis (vgl. Tabelle 1) ist dafür sichtbare Bestätigung.

Der Einfluß des Brückenkopfsubstituenten in (7a) auf die Produktverteilung wird über eine Zwischenstufe vom Typ (13) ($\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{X}'=\text{H}$) verständlich: Die carbeniumionenstabilisierende Wirkung der CH_3 -Gruppe auf die 1-Position bewirkt eine relative Zunahme des Ringschlusses in der 3-Position und damit die verstärkte Bildung eines Vertreters der *o*-Reihe. Bei Ag^I -Katalyse sollte diese Zwischenstufe jedoch statistisch stärker ins Spiel kommen als bei der Thermolyse, weil Ag^I aus sterischen Gründen den Angriff auf den am Brückenkopf unsubstituierten Cyclopropenring bevorzugen sollte, während die thermische Retrocarbenspaltung vorzugsweise über (12) ($\text{X}=\text{H}$, $\text{X}'=\text{CH}_3$; Carbeniumionen-Stabilisierung!) ablaufen dürfte. Auf dieser Basis wird die Divergenz beider Wege bezüglich des *o/p*-Verhältnisses (vgl. Tabelle 1) verständlich.

Eingegangen am 5. September 1972, ergänzt am 9. November 1972
[Z 748 a]

[1] Reaktionen gekoppelter Dreiringe, 2. Mitteilung. - Als 1. Mitteilung soll gelten: R. Weiss u. C. Schlierf, *Angew. Chem.* 83, 887 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 811 (1971). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] a) R. Breslow in P. De Mayo: *Molecular Rearrangements*. Interscience. New York 1963, Bd. I, S. 244; b) G. L. Closs, *Advan. Alicycl. Chem.* 1, 90 (1966); c) Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. 4/3, S. 720; d) L. T. Scott u. M. Jones, jr., *Chem. Rev.* 72, 181 (1972).

[3] E. E. van Tamelen, S. P. Pappas u. K. L. Kirk, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6092 (1972).

[4] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang u. L. J. Altmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5139 (1965).

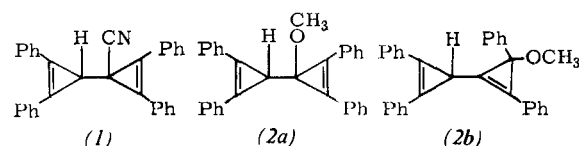
- [5] Darstellung: R. Weiss, St. Andrae u. C. Schlierf, noch unveröffentlicht.
- [6] R. Weiss u. St. Andrae, Angew. Chem. 85, 147 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 2 (1973).
- [7] D. Seyferth, C. Sarafidis u. A. B. Evin, J. Organometal. Chem. 2, 417 (1964).
- [8] R. Weiss u. M. Seitz, unveröffentlicht.
- [9] Es wurde keine nennenswerte Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilungen festgestellt.
- [10] R. Pettit, H. Sugahara, J. Winters u. W. Merk, Discuss. Faraday Soc. 47, 71 (1969).
- [11] G. L. Closs, L. E. Closs u. W. A. Böll, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3796 (1963).
- [12] Reversible thermische Retrocarbenspaltungen eines Cyclopropens wurden in jüngster Zeit erstmals nachgewiesen: E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson u. R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2882 (1972).
- [13] Die Formulierung des Vinylcarbens (12) [(12a)] in der Singulettform erscheint uns in den von uns näher untersuchten Beispielen (1) und (7a) (vgl. auch [6]) besonders gerechtfertigt, weil dort (abgesehen von X und X') mit dem Phenyl- und dem Cyclopropenylrest zwei Donorgruppen den Allylkation-Teil in (12) [(12a)] und damit die Singulettform zu stabilisieren vermögen.
- [14] R. Breslow, J. Lockhart u. A. Small, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2793 (1962).
- [15] Dieser Prozeß besteht in der (heterolytischen) Spaltung der einen Cyclopropen-σ-Bindung bei gleichzeitiger Rotation um die andere.
- [16] H. H. Stechl, Chem. Ber. 97, 2681 (1964).
- [17] T. Shirafuji, Y. Yamamoto u. H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1971, 4713.
- [18] In einer unserer früheren Untersuchung [1] analogen Arbeit fanden W. H. de Wolf, J. W. v. Straten u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1972, 3509, soeben ein Dewar-Benzol des von uns oben postulierten Typs (19) [(19a)], ohne dessen Auftreten zu erklären. Somit ist die Richtigkeit unserer Vorstellungen über die Topologie der Bicyclopropenyl-Umlagerung auch in diesem Punkt vollauf erwiesen.
- [19] Ein ganz analoges Verhalten Nucleophilen gegenüber zeigt das elektronisch sehr ähnliche 2,3-Diphenylcyclopropenyl-Ion: R. Breslow, J. Lockhart u. H. W. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2375 (1961).

Bildung eines Dewar-Anisols durch Bicyclopropenyl-Umlagerung^[1]

Von Robert Weiss und Steffen Andrae^[*]

Entsprechend unserem mechanistischen Konzept^[1] sollte die Bicyclopropenyl-Umlagerung zu Benzol-Derivaten in charakteristischer Weise durch Brückenkopfsubstituenten beeinflussbar sein; insbesondere sollten Donor-Substituenten die Umlagerung erleichtern, Acceptor-Substituenten sie hingegen erschweren. Wegen der Ähnlichkeit der Mechanismen erwartet man zusätzlich eine weitgehende Parallelität der Effekte bei der thermischen und der Ag^I-katalysierten Umlagerung^[1].

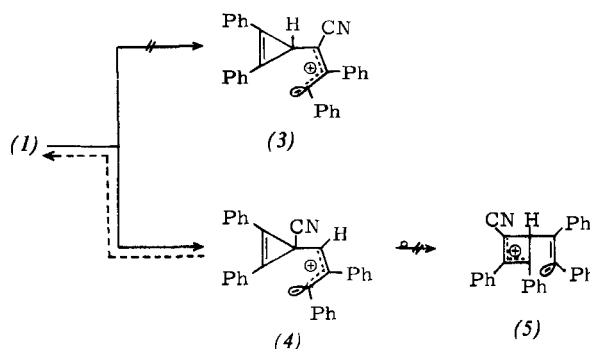
Diese Hypothesen haben wir an den Modell-Substanzen (1)^[1] und (2a)/(2b)^[1,2] überprüft.



(1) erwies sich selbst gegenüber einem doppelten Überschuß von Ag⁺-Ionen^[3] in siedendem wasserfreiem Benzol über Tage hinweg als völlig stabil. Thermisch ist (1) bis

[*] Dr. R. Weiss und Dipl.-Chem. St. Andrae
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

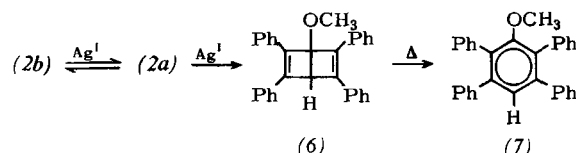
110°C wochenlang stabil (bei wesentlich höheren Temperaturen zersetzt sich die Substanz, ohne daß definierte Produkte nachweisbar gewesen wären). Die fehlende Neigung von (1) zur Aromatisierung steht in eklatantem Gegensatz zum Verhalten aller bisher bekannten Bicyclopropenyl-Derivate^[1] und ist insbesondere auf der Basis des von Breslow vorgeschlagenen Mechanismus der Bicyclopropenyl-Umlagerung^[1,4] unverständlich. Unser Alternativmechanismus bietet hingegen eine einfache Erklärung für das Verhalten von (1) (s. Schema 1).



Schema 1.

Die für die thermische Umlagerung von (1) (vgl.^[1]) erforderliche Retrocarbenspaltung (1)→(3) ist durch die CN-Gruppe blockiert (α-Cyancarbenium-Ion!). Zwar ist eine (reversible) Retrocarbenspaltung des anderen Cyclopropenrings zu (4) denkbar (dieser Punkt wurde noch nicht näher untersucht), jedoch sollte dann die CN-Gruppe die Ringweiterung (4)→(5) (vgl.^[1]) verhindern. Völlig analoge Argumente gelten für die Ag^I-katalysierte Umlagerung. Auf diese Weise genügt eine CN-Gruppe am Brückenkopf, um das gesamte Bicyclopropenylsystem zu stabilisieren.

Das im Sinne unseres Mechanismus elektronische Gegenstück zu (1) ist der Äther (2a). Während das Studium der thermischen Umlagerung von (2a) wegen der harnäckigen Verunreinigung durch (2b)^[2] unterlassen werden mußte, ließ sich diese Schwierigkeit bei der Ag^I-Katalyse umgehen. Die Einwirkung von äquimolaren Mengen Ag^I-Ionen auf das in wasserfreiem Benzol gelöste Gemisch (2a)/(2b) verlief unter beipiellos milden Bedingungen (5 min bei Raumtemperatur) praktisch ausschließlich^[5] gemäß Schema 2.



Schema 2.

Stoppte man die Reaktion nach 5 min durch Ausschütteln der Ag⁺-Ionen mit H₂O, so waren anstelle von (2a)/(2b) zwei neue Substanzen – (6) (ca. 70%) und (7) (ca. 30%)^[5] – NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Die Struktur von (6) ergibt sich aus folgenden Daten: 1. NMR-Spektrum: τ=6.60 (3H/s); 5.43^[6] (1H/s); 2. UV-Spektrum: λ_{max}(CHCl₃)=290 nm (log ε=4.40)^[1]; 3. Quantitative Isomerisierung mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min bei 50°C zu (7)^[7] (übereinstimmend mit authentischem Präparat^[8]).