

Die Thermolyse von (2) in Lösung (Cyclohexan, 120 °C) ergibt neben (4) und (5) in ca. 30-proz. Ausbeute die Dimerisationsprodukte des Triplett-Diradikals (3)^[2]. Wird diese Reaktion im NMR-Gerät durchgeführt, können in Emission erscheinende CIDNP-Signale der Dimeren registriert werden. Der im Vergleich zum 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.0]hexan sowie 5,6-Dimethylen-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-2-en deutlich geringere Anteil der Triplett-gegenüber der Singulett-Reaktion^[2] könnte durch den schwingungsmäßig angeregten Zustand von (3) bedingt sein, durch den die Lebensdauer des Diradikals verkürzt wird und die Chance für den Übergang zum Triplett abnimmt.

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 818b]

[1] J. E. Baldwin u. R. H. Fleming, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15, 281 (1970).

[2] W. R. Roth u. G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 510 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 6 (1973).

[3] L. Skattebol u. S. Solomon, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4506 (1965).

[4] Die spektroskopischen Daten aller neuen Substanzen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[5] Die postulierte Überschussenergie von (3) lässt sich unter Berücksichtigung der veränderten Bindungsgesetzen (Ersatz von zwei π - durch eine σ -Bindung: 50 kcal/mol), der gewonnenen Resonanzenergie (2×12 kcal/mol), der frei gewordenen Allenspannung (2×13 kcal/mol [6]) und der beobachteten Aktivierungsgesetze zu ca. 25 kcal/mol abschätzen.

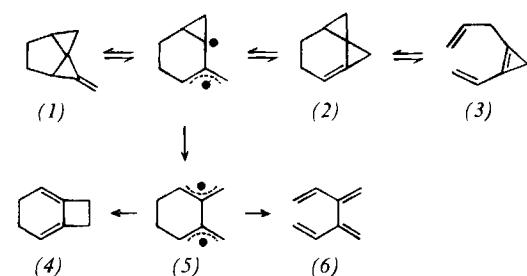
[6] G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith u. W. E. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 146 (1936).

Thermische Umlagerung von 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan

Von Wolfgang R. Roth und Gerhard Erker^[*]

Auf der Suche nach Wegen zur Darstellung des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (5)^[1] haben wir uns für die Thermolyse des 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptans (1)^[2] interessiert.

Erhitzt man (1) in der Gasphase (1 Torr) auf 120 °C, setzt sich die Verbindung über eine Methylencyclopropan-Umlagerung^[3] ins Gleichgewicht mit einer isomeren Substanz (2), die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als Tricyclo[5.1.0.0^{1,3}]oct-3-en angesprochen wird. Bei 150 °C tritt ein dritter Gleichgewichtspartner auf, der als 1-Allyl-2-vinyl-1-cyclopropan (3) identifiziert wurde und durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion mit (2) verbunden ist.



Das Gleichgewichtsgemisch aus (1), (2) und (3) lagert sich bei 180 °C in einer irreversiblen Reaktion in ein Ge-

[*] Prof. Dr. W. R. Roth und Dipl.-Chem. G. Erker
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
4630 Bochum, Universitätsstraße 150

misch aus Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (4) und 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien (6) um. Während das Produktverhältnis von (4) und (6) von der Reaktionstemperatur unabhängig ist und damit konkurrierende parallele Reaktionen für die Entstehung von (4) und (6) unwahrscheinlich werden, beobachtet man eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Druck. Unterhalb 10⁻² Torr wird praktisch ausschließlich das Tetraen (6) gebildet. Mit steigenden Drucken nimmt die Konzentration von (6) zugunsten von (4) laufend ab; bei ca. 100 Torr beträgt das Verhältnis ca. 1:1.

Die Bildung von (4) und (6) lässt sich über die Zwischenstufe des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (5) verstehen, das im Hinblick auf die Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses augenscheinlich in einem schwingungsmäßig angeregten Zustand gebildet wird. Dank dieser Überschussenergie können sich die Umlagerungsprodukte (4) und (6), falls sie nicht durch Stoß deaktiviert werden, wechselseitig ineinander umlagern, und es kommt zur bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes (6). Im mittleren Druckbereich sollte durch sekundäre Umlagerung der angeregten Umlagerungsprodukte auch 1,2-Divinyl-1-cyclobuten entstehen. Dieses Produkt ist bei 180 °C jedoch nicht stabil und entzieht sich durch Umlagerung in (4) und (6) seinem Nachweis^[4].

Eine weitere Stütze für das intermediäre Auftreten des Diradikals (5) ergibt sich aus der Thermolyse von (1) in Cyclohexan. Neben Polymeren erhält man die Dimerisationsprodukte des Triplett-Diradikals. Wird die Reaktion im NMR-Gerät durchgeführt, können auch hier in Emission erscheinende CIDNP-Signale der Dimeren beobachtet werden^[1].

Eingegangen am 5. März 1973 [Z 818c]

[1] W. R. Roth u. G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 510 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 6 (1973).

[2] L. Skattebol, *J. Org. Chem.* 31, 2789 (1966).

[3] W. von E. Doering u. H. D. Roth, *Tetrahedron* 26, 2825 (1970), und dort zit. Lit.

[4] W. R. Roth, M. Heiber u. G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 511 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 6 (1973).

Das Diradikal 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl als Zwischenstufe thermischer Umlagerungen in der Gasphase^[**]

Von Wolfram Grimme und Heinz-Joachim Rother^[*]

Der Mechanismus der Allen-Dimerisierung zum 1,2-Dimethylen-cyclobutan erscheint zur Zeit dualistisch. Der an einem Beispiel demonstrierten Stereospezifität^[1] der Reaktion wird am besten ein durch die Orbitalphasen gesteuerter Synchronprozeß^[2] gerecht, während ein sich nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit, aber auf die Produktverteilung auswirkender Isotopeneffekt^[3] für das Auftreten des 2,3-Dimethylentetramethylen-Diradikals als Zwischenstufe spricht. Im letzteren Fall wäre der stereospezifische Ablauf nur gegeben, wenn Bildung und Cyclisierung des Diradikals 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (5) in der Gasphase

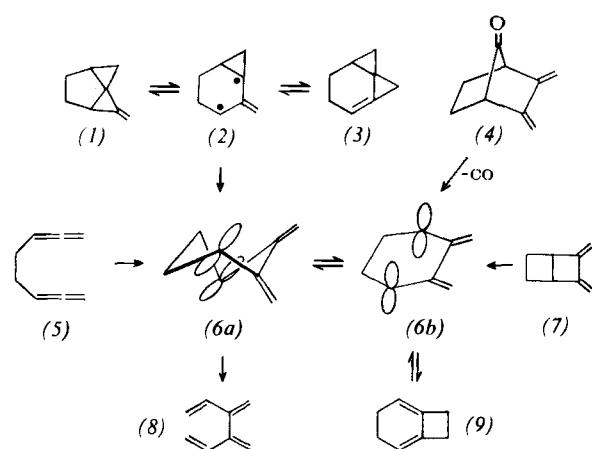
[*] Dr. W. Grimme und Dipl.-Chem. H.-J. Rother
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln I, Zülpicher Straße 47

[**] Wir danken Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, Universität Bochum, für die Mitteilung seiner unabhängig durchgeföhrten Arbeiten zu diesem Problem; vgl. W. R. Roth u. G. Erker, *Angew. Chem.* 85, 510 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 6 (1973).

radikals den Auswahlregeln^[2] gehorchten. Diese Bedingung erscheint für den zweiten Reaktionsschritt erfüllt, da sich bei der degenerierten Dimethylencyclobutan-Umlagerung das 2,3-Dimethylentetramethylen-Diradikal (auch als „Tetramethylenäthan“ bezeichnet) conrotatorisch bildet und wieder schließt^[4]. Wir untersuchten die Allen-Dimerisierung für einen intramolekularen Fall, da hier ein intermediär auftretendes 2,3-Dimethylentetramethylen-Diradikal bezüglich seiner Geometrie und dem Drehsinn seiner Cyclisierung eingeschränkt ist.

Skattebol hat die thermische Umlagerung des 1,2,6,7-Octatetraens (5) zum 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien (8) beschrieben^[5]. Er gibt kein unmittelbares „Dimerisierungsprodukt“ mit dem Dimethylencyclobutan-Strukturelement an, diskutiert jedoch als Zwischenstufe das Diradikal 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (6).

Wir wiederholten die Thermolyse von (5) im Einlaßteil eines Gaschromatographen und fanden, daß zwischen 250 und 300°C bei 5- bis 50-proz. Umsatz neben (8) das Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (9) gebildet wird [NMR (CCl₄, TMS intern): $\tau = 4.84$ (2H), 7.30 (4H), 7.88 ppm (4H); UV (Cyclohexan): $\lambda = 271$ nm ($\epsilon = 5100$); Tetrachloro-chinon dehydriert zum Benzocyclobuten]. Das zwischen 250 und 300°C kinetisch kontrollierte Produktverhältnis (8):(9) beträgt $(1.05 \pm 0.05):1$.

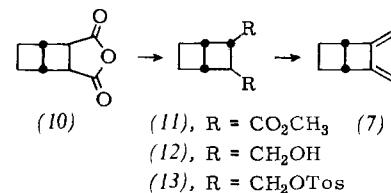


Bei höherer Temperatur nimmt es zu, da oberhalb von 330°C (9) in (8) übergeht. Das Diradikal 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (6) ist als Vorläufer beider Produkte plausibel, wenn seine beiden extremen Konformationen in Betracht gezogen werden: Die bei der Verknüpfung der beiden Allen-Einheiten primär entstehende Sesselkonformation (6a) mit in sich verdrillten Allylgruppen besitzt in den beiden parallel zur 5,6-Bindung ausgerichteten 2p-Orbitalen des Rings die Voraussetzung zur Öffnung zu (8). Dem eingebneten 2,2'-Bisallyl-Diradikal (6b) steht dagegen der Übergang zu (9) offen, der nach der Theorie disrotatorisch verlaufen sollte^[6].

Zur Erhöhung des Auftretens von (6) bei der Thermolyse des „Bisallens“ (5) wurde versucht, (6) auf anderem Wege zu erzeugen. Wir fanden, daß 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (1)^[7] bei der statischen Thermolyse in der Gasphase oberhalb von 105°C im Gleichgewicht mit Tricyclo[5.1.0.0^{1,3}]oct-3-en (3) steht [NMR (CCl₄, TMS intern): $\tau = 4.35$ (1H), 7.49 (1H, A-Teil eines AB-Systems), 7.7–8.3 (4H), 8.46, 8.73 (2H, AB-System), 8.5–8.9 (1H), 9.10 ppm (1H, t)]. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion bei geringem Umsatz bei

105°C ergibt sich die Gleichgewichtskonstante $K = [(1)]:[(3)] = 0.9 \pm 0.2$. Die Äquilibrierung ist eine Methylenencyclopropan-Umlagerung^[8], für deren Zwischenstufe (2) vom Typ des Methylentrimethylen-Diradikals sich unter Öffnung des Dreirings der leichte Übergang in das Diradikal (6) erwarten läßt. Tatsächlich liefert sowohl (1) als auch (3) unter den oben genannten Thermolysebedingungen neben dem jeweiligen Gleichgewichtspartner und einem Folgeprodukt von (3), das wir als 1-Allyl-2-vinyl-1-cyclopropen ansprechen, die bekannten Verbindungen (8) und (9) im zuvor erhaltenen Verhältnis von 1.05:1. Diese Ergebnisse zeigen an, daß (6) bei beiden Reaktionen als Zwischenstufe auftritt. Darüber hinaus ist zu fordern, daß das Diradikal aus dem Gleichgewicht der MethylenSpiropentane (1) und (3) ebenfalls in der Sesselkonformation (6a) entsteht. Diese Geometrie wird erreicht, wenn bei der Öffnung der Cyclopropanringe in (1) – wie im Fall der Methylenencyclopropan-Umlagerung^[8] – jeweils ein Orbital orthogonal zum π -System verbleibt.

Als weiterer Vorläufer für das Diradikal (6) bietet sich das 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (7) an, aus dem es unter disrotatorischer Öffnung^[6] der zentralen Bindung in der planaren Konformation (6b) entstehen sollte. Wir stellten die Verbindung her, in Anlehnung an die Synthese des 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hex-2-ens^[9], aus dem Anhydrid (10)^[10] der Bicyclo[2.2.0]hexan-exo-2,3-dicarbonsäure. Nach seiner Veresterung mit HCl in Methanol wurde im selben Lösungsmittel mit Natriummethanolat zum *trans*-Dicarbonsäure-dimethylester (11)^[11] ($F_p = 49^\circ\text{C}$, 90%) isomerisiert. Die Reduktion mit LiAlH₄ lieferte das Diol (12) als viskoses Öl ($K_p = 88\text{--}90^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, 94%), das mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin zum Ditosylat (13) ($F_p = 79^\circ\text{C}$, 80%) verestert wurde. Bei der Umsetzung von (13) mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur und 0.1 Torr destillierte das 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (7)^[12] mit 78-proz. Ausbeute in eine auf -70°C gekühlte Falle [NMR (CCl₄, TMS intern): $\tau = 4.85$ (2H, s), 5.30 (2H, s), 6.7 (2H, m), 7.2–8.2 ppm (4H, m); UV (Cyclohexan): $\lambda = 243$ ($\epsilon = 9500$, Sch), 252 (11000), 260 nm (8000, Sch)].



Der Bicyclus (7) lagert sich im Einlaßteil des Gaschromatographen oberhalb von 150°C in (8) und (9) um. Die Massenbilanz von ca. 80% zeigt, daß sich die Verbindung in der Gasphase im wesentlichen intramolekular umlagert, während bei der Thermolyse in Lösung Dimere entstehen^[13]. Das Produktverhältnis (8):(9) beträgt zwischen 170 und 300°C (0.45 ± 0.02):1, d. h. es wird mehr als doppelt soviel (9) gebildet wie aus (5). Diese Abweichung steht im Einklang mit unserer Annahme, daß (7) primär das planare Diradikal (6b) bildet, aus dem (9) entsteht.

Das Diradikal 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl ist somit als sehr reaktive Zwischenstufe ausgewiesen, die in der Gasphase bereits vor Erreichen ihres Konformerengleichgewichts weiterreagiert, und zwar aus der Sesselkonformation mit orthogonalen Allyleinheiten zum Dimethylenhexadien (8), aus der planaren Konformation zum Bicyclo[4.2.0]octadien (9).

Abschließend sei erwähnt, daß das durch thermische Fragmentierung des 2,3-Dimethylen-7-norbornanons (4)^[14] gebildete Diradikal (6) keinen Rückschluß auf seine Konformation zuläßt, da sich bei der erforderlichen Temperatur ($\geq 430^\circ\text{C}$ im Einlaßteil des Gaschromatographen) (9) weitgehend in (8) umwandelt.

Ein eingegangen am 14. März 1973 [Z 818d]

- [1] W. R. Moore, A. D. Bach u. T. M. Ozretich, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5918 (1969).
- [2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).
- [3] W. R. Dolbier, Jr., u. S.-H. Dai, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1774 (1970); W. R. Moore, P. D. Mogolesko u. D. D. Traficante, ibid. 94, 4753 (1972).
- [4] J. J. Gajewski u. C. N. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5900 (1969).
- [5] L. Skattebol u. S. Solomon, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4506 (1965).
- [6] B. G. Odell, R. Hoffmann u. A. Imamura, J. Chem. Soc. B 1970, 1675.
- [7] L. Skattebol, J. Org. Chem. 31, 2789 (1966).
- [8] Literaturübersicht dazu siehe W. von E. Doering u. H. D. Roth, Tetrahedron 26, 2825 (1970); J. J. Gajewski in B. S. Thyagarajan: Mechanisms of Molecular Migrations. Wiley, New York 1971, Bd. 4, S. 11–18.
- [9] F. R. Farr u. N. L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6695 (1970).
- [10] R. N. McDonald u. C. E. Reineke, J. Org. Chem. 32, 1878 (1967); E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3297 (1963).
- [11] L. A. Paquette u. J. A. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3215 (1970).
- [12] Das Dien (7) wurde kürzlich auf ähnlichem Wege von C.-S. Chang u. N. L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7593 (1972), dargestellt.
- [13] N. L. Bauld u. C.-S. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7594 (1972).
- [14] T. Tsuji, H. Ishitobi u. H. Tanida, Tetrahedron Lett. 1972, 3083.

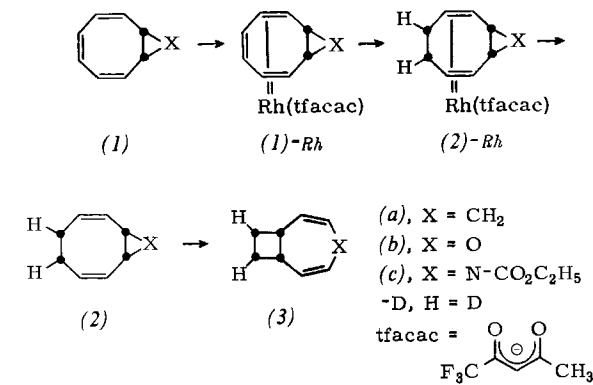
Cope-Umlagerung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-diens und seiner 9-Heteroanalogen^[*]

Von Wolfram Grimme und Klaus Seel^[*]

cis-Divinylsubstituierte Dreiringe gehen sehr leicht die Cope-Umlagerung ein, doch hängt ihre Reaktionsgeschwindigkeit in charakteristischer Weise von der Natur der Ringatome ab. So ergaben alle Syntheseversuche des *cis*-Divinylcyclopropans^[1] bis herab zu einer Reaktionstemperatur von -40°C nur sein Umlagerungsprodukt 1,4-Cycloheptadien, und analog entzog sich *N*-Äthyl-*cis*-divinylaziridin dem Versuch^[2], es bei 50°C zu fassen. Das *cis*-Divinylloxiran^[3] ist dagegen bekannt und geht die Cope-Umlagerung zum 4,5-Dihydrooxepin erst oberhalb von 75°C ein. Den gleichen Stabilisierungseffekt zeigt das Benzoloxid^[4], das für die Öffnung zum Siebenring eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als das Dimethyl-7,7-norcaradien-carboxylat^[5]. Quantitative Angaben über die abgestufte Reaktivität eines Satzes heteroanaloger *cis*-divinylsubstituierter Dreiringverbindungen liegen bis heute nicht vor.

Wir haben kürzlich das *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien (2a) durch selektive katalytische Hydrierung des durch die 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandionatorhodium(I)-Gruppe geschützten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (1a) dargestellt^[6]. Die Verbindung ist trotz ihres *cis*-Divinylcyclopropan-Strukturelements bei 0°C stabil und geht erst bei

Raumtemperatur langsam in das *cis*-Bicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien (3a) über^[7]. Für diese Verzögerung der Cope-Umlagerung ist neben der geringen Reaktionsenergie eine sterische Kompression verantwortlich; durch stereoselektive Deuterierung konnte gezeigt werden, daß der Übergangszustand die geschlossenen Konformationen von (2a) und (3a) miteinander verbindet^[6].



Dasselbe Verfahren zur selektiven Hydrierung lieferte, auf das 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1b)^[8] und auf das Äthyl-9-azabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carboxylat (1c)^[9] angewendet, das 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien (2b) bzw. das Äthyl-9-azabicyclo[6.1.0]nona-2,6-dien-9-carboxylat (2c). In Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte der durch die Organorhodium-Gruppierung geschützten Olefine sowie die Ausbeuten beim Einführen und Ablösen der Schutzgruppe angegeben.

Tabelle 1. Selektive Reduktion der 9-Heterobicyclo[6.1.0]nonatriene (1b) und (1c).

Ausgangs-verb.	(1)-Rh		(2)-Rh		(2)-Ausb. [%]
	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	
(1b)	85	160	80	174	92
(1c)	41	133	88	111	76

Das bei Raumtemperatur stabile (2b) lagert sich bei 90°C in das 4-Oxabicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien (3b) um. Dagegen ist (2c) nur bis -10°C beständig und geht bereits bei 0°C in das Äthyl-4-azabicyclo[5.2.0]nona-2,5-dien-4-carboxylat (3c) über. Die Struktur der neuen Heterocyclen

Tabelle 2. NMR-Signale der Heterobicyclononadiene, aufgenommen bei 60 MHz in CCl_4 mit internem TMS. Chemische Verschiebungen sind in ppm (t), Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Verb.	Vinyl-H	Methin-H	Methylen-H
	AB-System (J)	Singulett	Multiplett
(2b)	4.30, 4.62 (12)	6.60	7.3–8.1
(2c)	4.29, 4.58 (10)	6.92	7.1–8.3
	AX-System (J)	Multiplett	Multipl. Multipl.
(3b)	3.85, 5.39 (8.5)	6.9	7.6–8.1; 8.1–8.7
(3c)	3.20, 5.16 (10)	6.9	7.6–8.2; 8.2–8.7

ergibt sich aus dem Vergleich ihrer NMR-Spektren (Tabelle 2) mit denen der alicyclischen Analoga (2a) und (3a)^[6].

[*] Dr. W. Grimme und Dipl.-Chem. K. Seel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für Cyclooctatetraen.