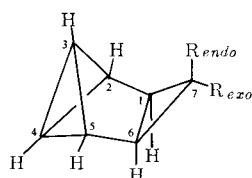


Neue Isomere des Cycloheptatriens: Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en und Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan

Von Manfred Christl und Gisela Brüntrup^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Umwandlung von Benzvalen in (1a) mit Hilfe von Dibromcarben^[1]. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie nach diesem Prinzip bisher unbekannte hochgespannte Kohlenwasserstoffe über ihre Halogenderivate zugänglich sind. Die Isomerisierungen der dargestellten Verbindungen werfen neues Licht auf die Reaktivität des Bicyclobutansystems.

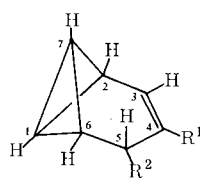
Das Dichlorderivat (1b) bildet sich zu 84% bei der Umsetzung von Benzvalen mit Trichloressigsäuremethylester und Natriummethanolat (farblose Flüssigkeit, Kp=77–79°C/13 Torr)^[2]. (1a) und (1b) lagern sich beim Erhitzen in die Allylverbindungen (2a) (Fp=38,5–39,5°C)^[2b] bzw. (2b) (Kp=91–93°C/13 Torr)^[2b] um. In Tetrachlorkohlenstofflösung bei 80°C läuft der Prozeß bei (1a) in 15 h quantitativ ab, während (1b) bei 100°C 5 Tage benötigt. Erhitzt man (2a) in Tetrachloräthylen 75 h auf 115°C, so tritt eine tiefgreifende Bindungsumordnung zum 3-Brombenzylbromid ein.



(1a), R = Br

(1b), R = Cl

(1c), R = H



(2a), R¹ = R² = Br

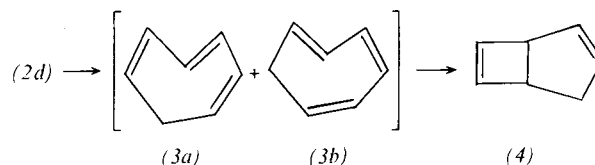
(2b), R¹ = R² = Cl

(2c), R¹ = Br, R² = H

(2d), R¹ = R² = H

Aus (2a) ist durch Reduktion mit LiAlH₄ in 81% Ausbeute das Monobromderivat (2c) zugänglich (farblose Flüssigkeit, Kp=60°C/11 Torr)^[2b], aus dem mit Natrium in flüssigem Ammoniak unsubstituiertes Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (2d) in 70% Ausbeute hervorgeht (farblose Flüssigkeit, Kp=111–112°C)^[2b]. Für das Bicyclobutansystem in (2c) und (2d) sind die charakteristischen Werte der ¹³C-H-Kopplungskonstanten der Brückenkopfprotonen 1-H und 7-H diagnostisch. Sie sind mit 212 bzw. 209 Hz noch etwas größer als im Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (200 Hz)^[3]. Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (1c) entsteht aus (1b) durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak in 70% Ausbeute (farblose Flüssigkeit, Kp=104°C). Sein NMR-Spektrum weist eine interessante Fernkopplung von 2,4 Hz zwischen 4-H und 7-H_{exo} auf, wie durch Entkoppeln von 4-H bewiesen wurde. Beim Erhitzen auf 150°C geht das in C₂Cl₄ gelöste (2d) mit einer Halbwertszeit von ca. 1,5 h in Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (4), das Photoisomere des Cycloheptatriens, über, das anhand seines NMR-Spektrums identifiziert wurde^[4]. In Analogie zur Thermolyse des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans^[5] nehmen wir an, daß zunächst in einer synchronen [σ_{2s}+σ_{2a}]-Reaktion *cis-trans-cis*- oder *trans-cis-cis*-Cycloheptatrien [(3a) bzw. (3b)] oder beide entstehen, welche dann durch

konrotatorische Abschnürung des Cyclobutenringes unter Bildung von (4) ihre hohe Spannung verlieren.



Zum Schluß liegen neben (4) ca. 10% Cycloheptatrien vor, das einer Nebenreaktion entspringt, da die Ringerweiterung von (4) bei 150°C nur sehr langsam verläuft. Möglicherweise findet in den Zwischenstufen (3) als Reaktionsverzweigung eine Wasserstoffverschiebung an das in den Ring ragende Kohlenstoffatom statt, einem direkten Weg zum Cycloheptatrien entsprechend. Die Behandlung von (2d) mit Silbertetrafluoroborat ergibt bei Raumtemperatur reines Cycloheptatrien.

Trotz seiner nahezu 100 kcal/mol Spannungsenergie ist (1c) thermisch relativ beständig. In Tetrachloräthylen auf 150°C erhitzt, lagert es sich mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h in Cycloheptatrien um. Eine Synchronreaktion wie bei (2d) ließe hier über die Zwischenstufe des *cis-trans*-Norcaradiens nach dessen elektrocyclischer Ringerweiterung zum *cis-trans-cis*-Cycloheptatrien (3a) als Endprodukt (4) erwarten. Entweder geht (3a) durch rasche 1,5-H-Verschiebung in Cycloheptatrien über, oder es sind diradikalische Prozesse im Spiel^[5].

Die AgBF₄-katalysierte Umlagerung von (1c) in Cycloheptatrien verläuft bei Raumtemperatur explosionsartig. Bei –70°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch bereits so klein, daß keine Hoffnung besteht, das möglicherweise intermediär auftretende Norcaradien bei noch erheblich tieferen Temperaturen direkt zu beobachten, ehe es valenzisomerisiert.

Eingegangen am 3. Dezember 1973 [Z 973]

[1] M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 660 (1973). Die Ausbeute an (1a) liegt jetzt bei 57%.

[2] a) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H-Analysenwerte und massenspektrometrisch ermittelte Molmassen; b) die ¹H-NMR-Spektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

[3] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2022 (1963).

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

[5] K. B. Wiberg u. G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1968, 1235.

Stereospezifität als Argument gegen die Intermediärrolle von 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikalen bei der lichtinduzierten Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Isomerisierung in kondensierter Phase^[1]

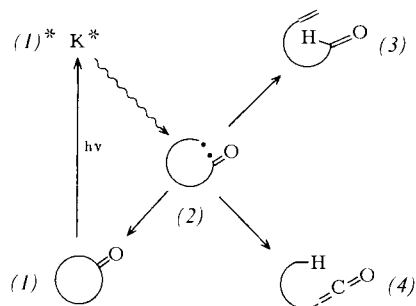
Von Gerhard Quinkert, Peter Jacobs und Wolf-Dieter Stohrer^[*]

In der Familie elektronen-angeregter Cycloalkanone spielen Vierring-Ketone eine bisher unverstandene Außenseiter-Rolle^[2]. π*,n-angeregte Cycloalkanone gewöhnlicher Ringgröße (m=5, 6, 7) (1)* reagieren über 1,m-Alkyl/Acyl-Diradikale (α-Oxo-α,ω-alkylene) (2)^[3] als photochemische Primärpro-

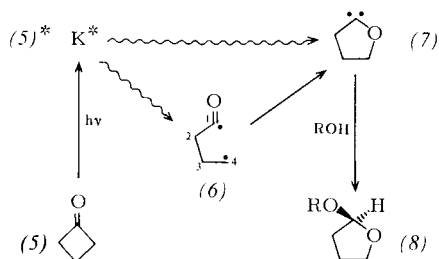
[*] Dr. M. Christl und G. Brüntrup
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. P. Jacobs und Doz. Dr. W.-D. Stohrer
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7

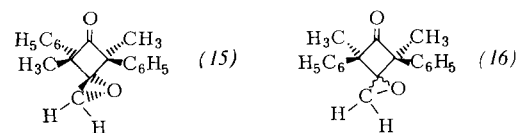
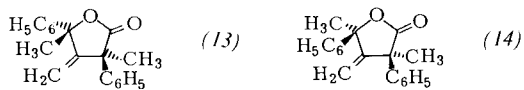
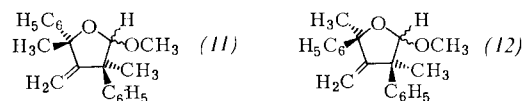
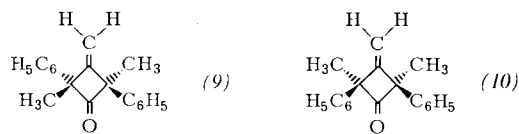
dukte im wesentlichen zu isomeren Enalen (3), Ketenen (4) und Cycloalkanonen (1).



π^*,n -angeregte Cyclobutanone (5)* hingegen erweitern ihren Ring stereospezifisch^[5] (unter Retention der Konfiguration am Zentrum C⁴, das vom C-Atom zum O-Atom der Carbonylgruppe wandert) zu Tetrahydro-2-furylidenen (7), die sich durch Alkohole zu Acetalen (8) abfangen lassen^[6].



Der stereochemische Befund entspricht einem Reaktionsverlauf, der entweder 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikale (6) ausschließt oder nur solche bifunktionellen Zwischenverbindungen zuläßt, die am Zentrum C⁴ konfigurations-stabil sind. Da die Hoffmannsche Konzeption der „through bond“-Kopplung^[7] 1,4-Diradikalen eine erhöhte Rotationsbarriere für die 3,4-Bindung zuweist, sind die bisher bekannt gewordenen Beispiele^[5] ungeeignet, mit dem Kriterium Stereochemie über die aufgezeigte Alternative der Photo-Ringerweiterung sicher zu entscheiden.



Konfigurations-isomere 3-Methylen-cyclobutanon-Derivate taugen hingegen als Testsubstanzen; bei den zugehörigen Diradikalen wird der Konfigurations-bewahrende Effekt der „through bond“-Wechselwirkung von der Konfigurations-ändernden Wirkung überkompensiert^[8], die mit der Ausbildung des Allylsystems verknüpft ist.

Die Stereo-Isomeren (9) und (10), die in konventioneller Weise dargestellt und deren Konfiguration nichtempirisch durch NMR-Spektroskopie an passenden Derivaten gesichert wurde^[9], liefern nach UV-Bestrahlung methanolischer Lösungen bei Raumtemperatur als Hauptprodukt jeweils ein binäres Acetalgemisch. Durch Chromsäure-Oxidation wird das aus (9) erhaltene heterocyclische Photoprodukt (11) ausschließlich in (13) und das aus (10) hervorgehende acetalische Photoprodukt (12) ausschließlich in (14) umgewandelt. Die Konfiguration der beiden γ -Lactone folgt aus der Tatsache, daß (13) [neben (15)] aus (9) und (14) [neben (16)] aus (10) durch Baeyer-Villiger-Oxidation erzeugt wird.

Da (9) und (10) den Vierring jeweils stereospezifisch erweitern und weder eine Konfigurations-, noch eine Konstitutions-Isomerisierung erfahren, schließen wir, daß die resultierenden „Oxcarbene“^[10] unmittelbar aus den elektronen-angeregten Vierring-Ketonen und nicht über intermediäre 1,4-Alkyl/Acyl-Diradikale entstehen.

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 2. November 1973 [Z 959a]

[1] 15. Zuschrift über lichtinduzierte Reaktionen. Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. P. J. verdankt der Schering AG ein Stipendium. – 14. Zuschrift: G. Quinkert, B. Bronstert u. K. R. Schmieder, Angew. Chem. 84, 638 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 637 (1972).

[2] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).

[3] G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965); zum eindeutigen Nachweis von 1,m-Alkyl/Acyl-Diradikalen siehe [4].

[4] G. L. Closs u. C. E. Doubleday, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9248 (1972); 95, 2735 (1973); R. Kaptein, persönliche Mitteilung.

[5] G. Quinkert, G. Cimbollek u. G. Buhr, Tetrahedron Lett. 1966, 4573; N. J. Turro u. D. M. McDaniel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5727 (1970); D. M. McDaniel u. N. J. Turro, Tetrahedron Lett. 1972, 3035.

[6] D. R. Morton u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3947 (1973); und zit. Lit.

[7] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); und zit. Lit.

[8] EH-Modellrechnungen ergeben in Abhängigkeit von den benutzten Bindungslängen das allyl-stabilisierte Diradikal um 0.7 bis 0.8 eV stabiler als das „through bond“-gekoppelte Diradikal.

[9] Experimentelle Details: P. Jacobs, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1973.

[10] Die Bezeichnung „Oxcarbene“ hat sich für cyclische Organooxycarbene eingebürgert.

Tieftemperatur-elektronenspektroskopische Beobachtungen zur lichtinduzierten Cyclobutanon/Tetrahydrofuryliden-Umlagerung^[11]

Von Gerhard Quinkert, Klaus H. Kaiser
und Wolf-Dieter Stohrer^[*]

Elektronen-angeregte Cyclobutanone cyclo-eliminieren zu Äthylen und Keten (oder zu deren Derivaten), decarbonylieren zu Cyclopropyl-Verbindungen und/oder isomerisieren zu ringerweiterten Oxacarbonen (Tetrahydro-2-furylidenen)^[2].

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dipl.-Chem. K. H. Kaiser und Doz. Dr. W.-D. Stohrer
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7