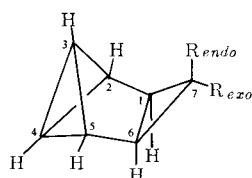


Neue Isomere des Cycloheptatriens: Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en und Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan

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.

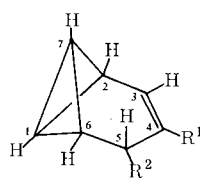
Das Dichlorderivat (1b) bildet sich zu 84% bei der Umsetzung von Benzvalen mit Trichloressigsäuremethylester und Natriummethanolat (farblose Flüssigkeit, Kp=77–79°C/13 Torr)^[2]. (1a) und (1b) lagern sich beim Erhitzen in die Allylverbindungen (2a) (Fp=38,5–39,5°C)^[2b] bzw. (2b) (Kp=91–93°C/13 Torr)^[2b] 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

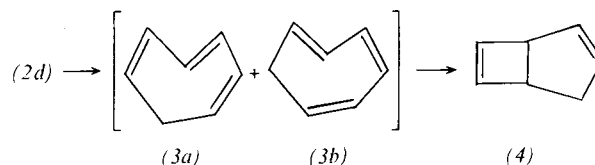
(2b), R¹ = R² = Cl

(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