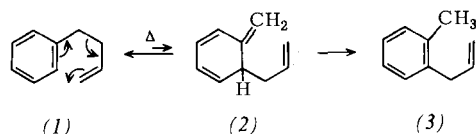


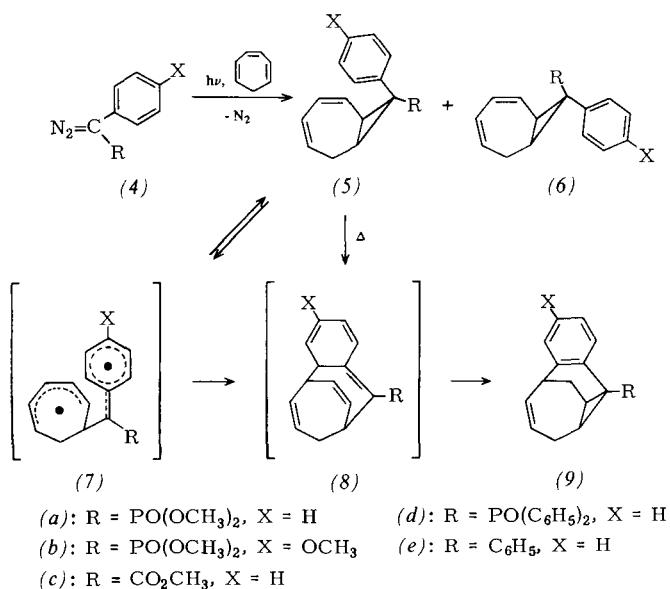
Carbo-Claisen-Umlagerung von 8-endo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienen^[**]

Von Gerhard Maas und Manfred Regitz^[*]

Im Gegensatz zur Claisen-Umlagerung von Allyl-phenyl-ethern entzieht sich die als „Carbo-Claisen-Umlagerung“ bezeichnete Cope-Umlagerung eines 1,5-Hexadiens^[1], dessen eine Doppelbindung einem aromatischen System angehört wie in (1), normalerweise der direkten Beobachtung. Dies ist dadurch erklärbar, daß das Primärprodukt (2) der sigmatropen [3,3]-Verschiebung die Rearomatisierung außer durch Rückreaktion zu (1) nur durch eine thermisch verbotene 1,3-Wasserstoffverschiebung zu (3) erreichen kann. Die Isomerisierung (1) → (3) wird daher nur in Gegenwart einer starken Base beobachtet, die vermutlich den Schritt (2) → (3) katalysiert^[2].



Wir haben nun gefunden, daß die 8-endo-phenylsubstituierten Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (5), die neben dem in geringerer Ausbeute erhältlichen *exo*-Isomer (6) durch photolytische Zersetzung der Diazoverbindungen (4a)–(4e)^[3] in Cycloheptatrien entstehen, bereits bei ca. 130°C zu den Tricyclen (9) isomerisieren. Deren Struktur ist durch die ¹H-NMR-Spektren sowie Röntgen-Strukturanalyse^[4] von (9b) gesichert.



Die Umwandlung (5) → (9) läßt sich als Carbo-Claisen-Umlagerung von (5) zu (8) deuten, das sich anschließend in einer thermisch erlaubten 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung unter Rückbildung des aromatischen Systems zu (9) stabilisieren kann.

¹H-NMR-spektroskopisch wurde die Isomerisierung (5a) → (9a) im Temperaturbereich 119.2–146.8°C untersucht; sie ist eine Reaktion 1. Ordnung mit $k = (6.4 \pm 3.5) \cdot 10^{11} \exp[-(29.3 \pm 0.4)RT]$ und $\Delta S^\ddagger = -7.1 \pm 0.9 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (für eine mittlere Temperatur von 133°C). Diese Daten ermög-

lichen keine Entscheidung darüber, ob die Bildung von (8) synchron oder über das Diradikal (7) erfolgt; jedoch spricht für die Beteiligung von (7) sowohl die bekannte Leichtigkeit der homolytischen Ringöffnung von Vinylcyclopropanen^[5] als auch der Befund, daß sich (5e) etwa doppelt so schnell wie (5a)–(5d) zum Tricyclus umlagert.

Arbeitsvorschrift

11.32 g (50 mmol) (4a) werden in 180 ml Cycloheptatrien 22 h bestrahlt (Philips HPK 125 W). Das überschüssige Cycloheptatrien wird abdestilliert und der ölige Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen. Bei 0°C erhält man 2.50 g farblores (5a), Fp = 121°C. Aus dem Filtrat lassen sich durch Chromatographie an 360 g Kieselgel (Woelm 0.2–0.5 mm) mit 3100 ml Essigester und 800 ml Essigester/Methanol (9:1) 0.54 g (4%) farblores (6a), Fp = 129°C (Ether), und weitere 1.31 g (5a) (insgesamt 3.81 g, 26%) isolieren.

1.50 g (5a) werden 9.5 h in 10 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Man dampft im Vakuum ein, behandelt den Rückstand mit Aktivkohle/Chloroform, filtriert, entfernt das Lösungsmittel erneut und kristallisiert zweimal aus Ether/Petrolether 30–75°C (1:1) um: 1.0 g (67%) (9a), Fp = 69°C. IR (KBr): 3030, 3005, 2963, 2925, 2855 (CH/CH₂), 1655, 1607 (C=C), 1255 (PO), 1063, 1038, 1028 cm⁻¹ (POC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70–2.95 (CH₂ und CH-Cyclopropan), 3.28–3.55 (CH-Benzyl), 3.65 und 3.79 (jeweils d, ³J_{PH} = 10.8 Hz, OCH₃), 5.39 und 5.98 (jeweils dd, CH-Olefin), 6.85–7.30 (m, 3H-aromat.), 7.80–8.10 (1 H-aromat.). Die Elementaranalyse ist korrekt.

Eingegangen am 3. August 1977 [Z 809]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 16965-72-3 / (5a): 58576-61-7 / (5b): 63798-06-1 / (5c): 63798-07-2 / (5d): 63798-08-3 / (5e): 63798-09-4 / (6a): 63864-77-7 / (9a): 63798-10-7 / (9b): 63798-11-8 / (9c): 63798-03-8 / (9d): 63798-04-9 / (9e): 63798-05-0 / Cycloheptatrien: 544-25-2.

- [1] Übersicht: G. Maier: Valenzisomerisierungen, 1. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 52, 180.
- [2] W. v. E. Doering, R. A. Bragole, Tetrahedron 22, 385 (1966).
- [3] (4a) und (4b): H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal, H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972); (4c) analog zum Ethylester: M. Regitz, F. Menz, ibid. 101, 2622 (1968); (4d): M. Regitz, W. Anschutz, ibid. 102, 2916 (1969); (4e): H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, Ber. Deut. Chem. Ges. 49, 1928 (1916).
- [4] (9b) kristallisiert orthorhombisch in Pna2₁ mit a = 1223.5(7), b = 1416.8(8), c = 898.3(8) pm, α = β = γ = 90°, Z = 4, d_{ber} = 1.37 g cm⁻³. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und für 754 Reflexe mit F₀ > 4σ(F₀) zu R = 0.030 verfeinert.
- [5] Die Aktivierungsenergie für die Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung beträgt am Stammsystem 49.7 kcal mol⁻¹, kann aber durch radikalstabilisierende Substituenten bis auf Werte um 30 kcal mol⁻¹ abgesenkt werden, siehe z. B.: J. S. Swenton, A. Wexler, J. Am. Chem. Soc. 93, 3066 (1971); J. M. Simpson, H. G. Richey, Tetrahedron Lett. 1973, 2545; H. G. Richey, D. W. Shull, ibid. 1976, 575.

Oligo(difluorphosphorane) durch direkte Fluorierung der tertiären Phosphane

Von Ingo Ruppert und Volker Bastian^[*]

Die erste Gaschlorierung von tertiären Phosphanen wurde schon 1876 beschrieben^[1], eine entsprechende Halogenierung mit Fluor ist bisher unbekannt. Dies mag unter anderem darin begründet sein, daß der regioselektiven Fluorierung gegenüber konkurrierender Spaltung der PC- und/oder CH-Bindung von vornherein kaum eine Chance eingeräumt wurde^[2].

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. G. Maas
 Fachbereich Chemie der Universität
 Pfaffenbergstraße 95, D-6750 Kaiserslautern

[**] Carbene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: G. Maas, M. Regitz, W. Illger, Chem. Ber. 111 (1978), im Druck.

[*] Dr. I. Ruppert, Dr. V. Bastian
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn