

ten bei höherer Temperatur, d. h. unter Bedingungen, unter denen die Umwandlung (3) → (1) sehr rasch verläuft. Wahrscheinlich war deshalb der Nachweis von (3) nicht möglich.

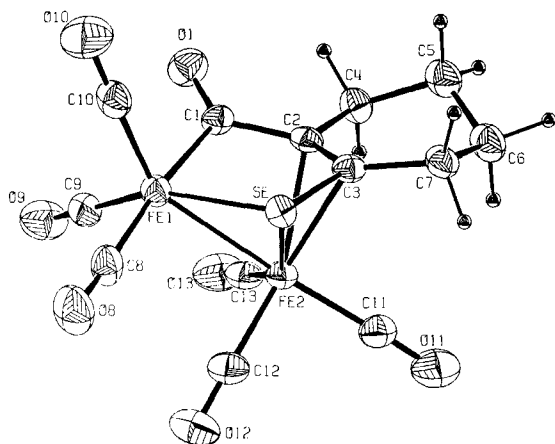


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3a). Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 7.399(2)$, $b = 12.509(4)$, $c = 18.429(6)$ Å, $\beta = 114.83(2)^\circ$. Bindungslängen: Fe—Fe = 2.631(1), Fe1—Se = 2.327(1), Fe2—Se = 2.353(1), Fe2—C2 = 2.214(8), Fe2—C3 = 2.132(7) Å.

Reaktionen der Selenadiazole (2) mit anderen Metallkomplexen wie den Hexacarbonyl-, Tetracarbonyl(norbornadien)- und Tris(acetonitril)triacarbonylverbindungen von Metallen der 6. Gruppe führten nur zu Komplexen, in denen die Selenadiazoleinheit von (2) intakt blieb und als einzähniger Ligand (Bindung über das einsame Elektronenpaar am Stickstoff) fungierte, z. B. in (Selenadiazol) $M(CO)_5$, oder als Brückenligand, z. B. in (Selenadiazol) $_3M(CO)_3_2$.

Eingegangen am 10. Dezember 1979 [Z 524]

[1] T. L. Gilchrist, P. G. Mente, C. W. Rees, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2165 (1972).

[2] G. N. Schrauzer, H. Kisch, J. Am. Chem. Soc. 95, 2501 (1973).

[3] H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).

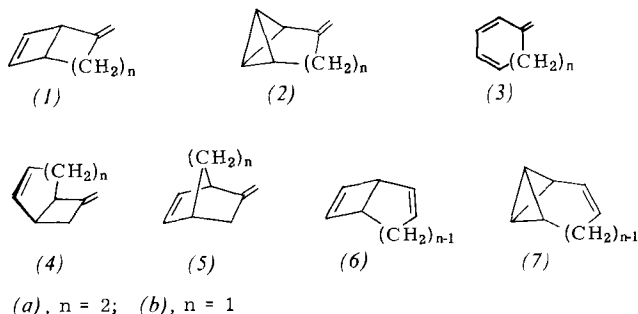
Neue C_8H_{10} -Isomere: 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en und 3-Methylentriacyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan – thermische und metallkatalysierte Umlagerungen^[**]

Von Dieter Hasselmann und Klaus Loosen^[*]

Gespannte Kleinring-Kohlenwasserstoffe interessieren wegen ihrer Reaktivität sowie ihrer spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften^[1]. Das bicyclische Toluol-Isomer (1b)^[2a] isomerisiert thermisch ausschließlich unter Öffnung der zentralen Bindung zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (3b), das auch aus seinem Isomer (2b) mit Bicyclo[1.1.0]butan-Strukturelement zugänglich sein sollte. Bei Methylenbicycloalkenen (4) wird hingegen sowohl eine Strukturisomerisierung zu Methylenbicyclo[2.2.n]alkenen (5) als auch eine entartete Methylenbicyclobutan-Umlagerung beobachtet^[2b,c]. Im Vergleich hierzu und zu den Kohlenwasserstoffen (6) bzw. (7) mit endocyclischer Doppelbindung ist das Verhalten von 2-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-6-en (1a) bzw. 3-Me-

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann, Dr. K. Loosen
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

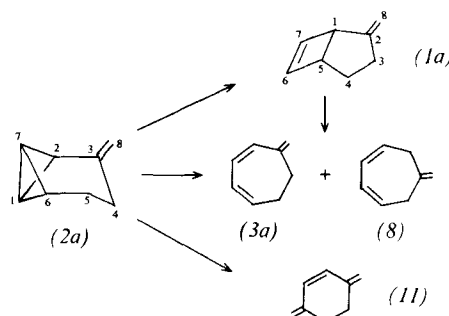
[**] Reorganisationsen gespannter Methylenbicycloalkane. 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. M. Christl, Universität Würzburg, für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. – Als 5. Mitteilung gilt: [2b].



(a), $n = 2$; (b), $n = 1$

thylentriacyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (2a) von Interesse^[3]. Wir berichten über thermische und metallkatalysierte Umlagerungen der C_8H_{10} -Isomere (1a) und (2a).

(1a) und (2a) wurden durch Methylenierung der entsprechenden Ketone^[4] mit Methylentriphenylphosphoran in Dimethylsulfoxid nach präparativer Gaschromatographie in 42 bzw. 65% Ausbeute rein erhalten^[5]. Die Konstitutionszuordnung stützt sich auf die spektralen Daten^[5c], die Hydrierung (Pd/C) [(1a) zu endo- und exo-2-Methylbicyclo[3.2.0]heptan (90:10)^[5a,b], (2a) zu cis- (24%) und trans-1,4-Dimethylcyclohexan (72%) und Methylcycloheptan (4%)] sowie die Umlagerungen.



Thermolyse von (1a) in statischer Gasphase führt nur zu den Methylenbicycloheptadienen (3a) und (8)^[6a], die sich unter den Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht (bei 198.6 °C: (3a):(8) = 98.8:1.2) befinden^[6b]. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der druckunabhängigen (0.1–7 mbar) monomolekularen Cycloreversion von (1a) läßt sich zwischen 163 und 208 °C mit den in Tabelle 1 angeführten Arrhenius-Parametern beschreiben. Durch den exocyclischen Methylensubstituenten ergibt sich für (1a) nicht nur die erwartete energetische Absenkung ($\Delta E_a = 7.7$ kcal/mol)

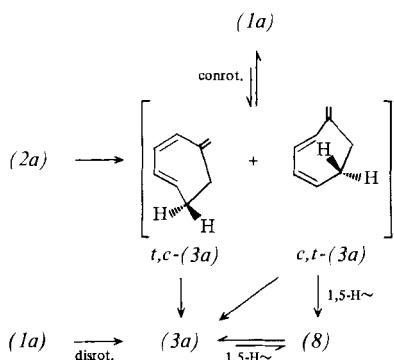
Tabelle 1. Aktivierungsparameter.

Verb.	Phase	E_a [kcal/mol] [a]	$\lg A$ [s ⁻¹]	Lit.
(1a)	Gas	37.80 ± 0.16	13.61 ± 0.08	
(2a)	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	33.41 ± 0.32	13.27 ± 0.17	
	Gas	32.54 ± 0.44	12.48 ± 0.23	
(6a)	Gas	39.5	14	[7b]
(7a)	Lösung [b]	32.4 ± 0.6	13.6 ± 0.4	[9b]
(9)	Gas	45.51	14.31	[7a]
	Lösung [c]	45.86	14.65	[7a]
(10)	Lösung	37.8	12.8	[9b]

[a] 1 cal = 4.184 J. [b] [D₈]-Toluol/Tetramethylethyldiamin. [c] Dimethylphthalat.

gegenüber dem unsubstituierten System (9)^[7a], sondern auch gegenüber der sicherlich stärker gespannten Verbindung (6a) mit endocyclischen Doppelbindungen^[7b] ($\Delta E_a = 1.7$ kcal/mol) (Tabelle 1).

Für die Umlagerung (1a) \rightarrow (3a) + (8) sind zwei Reaktionswege in Betracht zu ziehen: a) Ein disrotatorischer, orbital-symmetrie-verbotener Weg, auf dem der Bruch der Brückenbindung im Übergangszustand energetisch mehr von der Bildung des konjugierten Systems profitiert als das weniger flexible (6a); so kann direkt (3a) entstehen, das sich durch anschließende sigmatrope 1,5-Wasserstoffverschiebung mit (8) ins Gleichgewicht setzt; b) conrotatorische, erlaubte Öffnung von (1a) zu *trans,cis*- und/oder *cis,trans*-Methylcycloheptadienen [*t,c*-(3a) bzw. *c,t*-(3a)], die ihre erhebliche Spannung durch direkte *trans-cis*-Isomerisierung zunächst zu (3a) und/oder durch 1,5-Wasserstoffverschiebung [konformativ bevorzugt *c,t*-(3a) \rightarrow (8)] zunächst zu (8) abbauen. Ein experimentelles Indiz für eine Beteiligung von *trans*-Cycloheptadienen kann in dem bei kleinem Umsatz von (1a) beobachteten, gegenüber dem Gleichgewicht (3a) \rightleftharpoons (8) erhöhten Anteil an (8) gesehen werden^[8].



Thermolyse des Tricyclus (2a) in *n*-Heptan (123–153 °C) ergibt primär nur den Bicyclus (1a). Geringe Mengen (3a) und (8) sind auf Zersetzung von (1a) zurückzuführen. In statischer Gasphase (123–173 °C) ist die zwischen 0.1 und 5 mbar druckunabhängige Abnahmegeschwindigkeit von (2a) streng von 1. Ordnung, jedoch jeweils nur ca. halb so groß wie in Lösung. Dieser Vorgang ist mit Arrhenius-Parametern (Tabelle 1) beschreibbar, die verglichen mit denen von Tricycloheptan (10)^[9b] und Tricyclohepten (7a)^[9b] im erwarteten Bereich liegen. Das Produktspektrum ist jedoch komplizierter als in Lösung. Neben (1a) wird mehr (3a) + (8) gebildet als unter den Reaktionsbedingungen aus dem entstandenen (1a) erwartet wird; (3a) und (8) werden offenbar auch direkt aus (2a) erzeugt. Bei gleichem Umsatz von (2a) sinkt das Produktverhältnis (1a)/[(3a) + (8)] mit fallendem Druck, z. B.: $p = 5$ mbar $\rightarrow 10^{-3}$ mbar: (1a)/[(3a) + (8)] = 10.0 \rightarrow 0.8 (7 h, 154 °C). Die Abnahmegeschwindigkeit von (2a) verkleinert sich hierbei um 15%. Als überraschendes zusätzliches Produkt entsteht (11)^[10], dessen Anteil auf 8% ansteigt^[11].

Die Isomerisierung (2a) \rightarrow (1a) kann in Analogie zur Thermolyse anderer *endo,endo'*-überbrückter Bicyclobutane^[9] als synchrone [$\pi 2_s + \pi 2_s$]-Reaktion zu *c,t*- und/oder *t,c*-(3a) verstanden werden, die anschließend zu (1a) recyclisieren. Diradikalische Prozesse unter Bruch der C²C⁷-Bindung in (2a) als einleitendem Schritt erscheinen jedoch energetisch gleichfalls erreichbar (vgl. ^[9b,c]). Die in der Gasphase druckabhängig vermehrte Bildung von (3a) könnte auf eine Reaktionsverzweigung auf der Stufe von schwingungsangeregtem *c,t*- oder *t,c*-(3a) oder (1a) zurückzuführen sein. Eine rein thermische Bildung von (11) ist weniger verständlich. In zweifach überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen wurde eine ähnliche thermische Isomerisierung zu transoiden 1,3-Butadienen kürzlich über eine Retro-Carben-Ringöffnung inter-

pretiert^[12]. Ein Reaktionsweg (2a) \rightarrow (11) unter Beteiligung eines Carbens [Bruch der C²C⁷- und C¹C⁷-Bindung in (2a)] und dessen Insertion in die C⁶—H-Bindung sollte jedoch energetisch nur schwer erreichbar sein.

Einblicke in das Verhalten von (2a) gegenüber Übergangsmetallen^[1c] ermöglichen folgende Resultate: Die Silber(I)-katalysierte Umlagerung (Benzol, 25 °C) führt unter α -Spaltung^[1c] ausschließlich zu (3a). Im Gegensatz dazu findet man beim Erwärmen mit Kupfer(0) in Benzol (1.5 h, 110 °C) vorwiegend β -Umlagerung^[1c] zu (11) (81%) neben (3a) (17%) und (1a) (2%). Dieses Verhalten entspricht dem von Benzvalen (7b): Mit Ag^I wird nur Benzol, mit Cu⁰ Fulven gefunden^[13].

Eingegangen am 17. März 1980 [Z 527]

- [1] a) A. Greenberg, J. F. Liebman: Strained Organic Molecules. Academic Press, New York 1978; b) A. de Meijere, Angew. Chem. 91, 867 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 809 (1979); c) K. C. Bishop, Chem. Rev. 76, 461 (1976).
- [2] a) D. Hasselmann, K. Loosen, Angew. Chem. 90, 641 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 606 (1978); b) D. Hasselmann, P.-J. Rissing, Tetrahedron Lett. 1979, 1745; c) D. Hasselmann, Angew. Chem. 87, 252 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 257 (1975); Tetrahedron Lett. 1972, 3465; 1973, 3739.
- [3] Die Photoisomerisierung eines mehrfach alkylierten (1a)-Derivats zum entsprechend substituierten (2a) beschreibt J. Ipaktschi, Chem. Ber. 105, 1996 (1972).
- [4] a) Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-on: R. M. Coates, K. Yano, J. Am. Chem. Soc. 95, 2203 (1973); T. Svensson, Chem. Scr. 3, 171 (1973); b) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on: [3]; c) M. Christl und E. Brunn erhielten (1a) und (2a) ebenfalls aus diesen Ketonen (M. Christl, persönliche Mitteilung, Feb. 1980).
- [5] a) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und/oder Molekulargewichte; b) die angegebenen Strukturen sind in Einklang mit den Spektren. c) (1a): ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.05$ – 1.80 (m, 2H-4), 1.85 – 3.00 (m, 2H-3), 3.27 (m, H-5), 3.38 (m, H-1), 4.71 (m, 2H-8), 5.86 (s, H-6, 7); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.7$ (t, C-4), 30.4 (t, C-3), 48.6 (d, C-5), 53.2 (d, C-1), 106.3 (t, C-8), 138.8 (d, C-6, 7), 151.5 (s, C-2); IR (CCl₄): u. a. 3120 (—CH), 3070 (=CH), 3040 (—CH), 1660 (C=CH₂), 1566 (C=C), 893 , 703 cm⁻¹; MS (70 eV): $m/e = 106$ (4%, M⁺), 91 (100), 78 (69); (2a): ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35$ – 1.75 (m, 2H-5), 1.90 – 2.25 (m, H-1, 7, 4, 4), 2.45 (m, H-6), 2.82 (q, $J = 3$ Hz, H-2), 4.68 (m, 2H-8); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.0$ (d, $J_{CH} = 205$ Hz, C-1, 7), 21.4 (t, C-5), 28.9 (t, C-4), 37.9 (d, C-6), 45.3 (d, C-2), 106.8 (t, C-8), 146.1 (s, C-3); IR (Film): u. a. 3070 , 2995 , 1643 (C=CH₂), 877 , 705 cm⁻¹; MS (70 eV): $m/e = 106$ (11%, M⁺), 91 (100), 78 (61).
- [6] a) Die Strukturen von (3a) und (8) wurden durch unabhängige Synthese gesichert; (3a): L. A. Paquette, R. P. Hensel, R. F. Eizember, J. Org. Chem. 38, 3257 (1973); (8) war in geringer Ausbeute aus 3,5-Cycloheptadienon nur mit CH₃I₂/Mg(Hg) zugänglich [5b] (vgl. D. Hasselmann, Chem. Ber. 107, 3486 (1974)); b) die Wasserstoffverschiebung (8) \rightarrow (3a) [162.7 °C: $t_{1/2} = 10$ min] erfolgt schneller als die Umlagerung (1a) \rightarrow (3a) + (8); nach >90% Umsatz von (1a) sind aus (3a) und (8) ca. 1% isomere Methylcycloheptatriene entstanden.
- [7] a) G. R. Branton, H. M. Frey, D. C. Montague, I. D. R. Stevens, Trans. Faraday Soc. 62, 659 (1966); b) M. R. Willcott, E. Goerland, Tetrahedron Lett. 1966, 6341.
- [8] Bei (1a) sollte der Grenzfall beider Rotationswege erreicht sein; Bicyclo[4.2.0]oct-7-en öffnet sich conrotatorisch; J. J. Bloomfield, J. S. McCannagh, Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 3719, 3723.
- [9] a) K. B. Wiberg, G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1967, 1235; L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel, G. R. Allen, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 7761 (1972); b) M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, ibid. 97, 2299 (1975); für (10) aktualisierte Daten (M. Christl, persönliche Mitteilung, Feb. 1980); c) ein Diradikal als Zwischenstufe ist nach Dewar und Kirschner nicht im Gegensatz zur stereoselektiven Produktbildung bei Umlagerungen von Bicyclo[1.1.0]butanen: M. J. S. Dewar, S. Kirschner, ibid. 97, 2932 (1975).
- [10] a) R. E. Benson, R. V. Lindsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. 81, 4250 (1959); W. J. Bailey, R. Barclay, Jr., ibid. 81, 5393 (1959); b) wir synthetisierten (11) einfacher durch Spaltung seines Cyclopentadien-Addukts [5a, b].
- [11] Die Resultate wurden reproduzierbar ohne Substanzverlust in zwei unabhängigen Thermolyseapparaturen erhalten; sie waren unbeeinflusst von einer Konditionierung des Thermolysegefäßes. *p*-Xylol, das Umlagerungsprodukt von (11) mit Säure, entsteht nicht. Behandlung von (2a) mit Säuren in Lösung bei Raumtemperatur gab neben erheblicher Polymerisation wenig (3a).
- [12] U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, Nouv. J. Chim. 3, 357 (1979); U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978); U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, Angew. Chem. 90, 904 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 848 (1978).
- [13] U. Burger, F. Mazenod, Tetrahedron Lett. 1976, 2885; 1977, 1757.