

WOLFGANG KIRMSE und KARL-HEINZ POOK

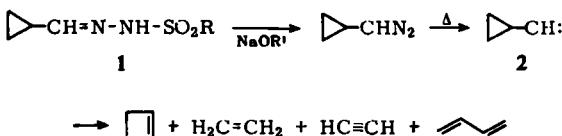
Umlagerung von Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbenen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

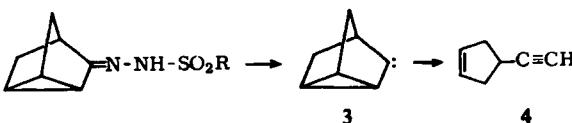
(Eingegangen am 4. Juni 1965)

Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbene ($n = 3-5$), erzeugt aus den Tosylhydrazenen der entsprechenden Aldehyde, reagieren zu ca. 70% unter Umlagerung zu Bicyclo[n.2.0]alkenen und zu ca. 30% unter Zerfall in Cycloalkene und Acetylen.

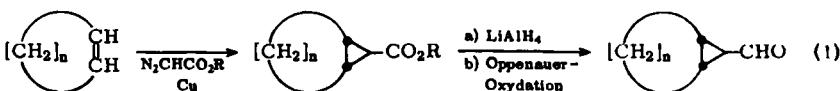
Cyclopropylcarben (2), erzeugt durch alkalisch-thermische Spaltung des Cyclopropanaldehyd-tosylhydrazons (1), zeigt folgende Reaktionen: Umlagerung zu Cyclobuten; Zerfall zu Äthylen und Acetylen; Ringsprengung zu Butadien^{1,2)}. Bicyclobutan³⁾ ist kein Folgeprodukt des Carbens, sondern entsteht unter bestimmten Bedingungen aus dem Cyclopropylcarbonium-Ion^{2,4)}.



Bei 2 und Cyclopropyl-methyl-carben ist die Umlagerung Hauptreaktion^{1,2)}. Das tricyclische Carben 3 liefert ausschließlich 1-Äthynyl-cyclopenten-(3) (4)⁵⁾.



Wir untersuchten die Reaktionen einiger Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbene. Als Carbenquelle diente die alkalisch-thermische Spaltung von Tosylhydrazenen. Die benötigten Aldehyde wurden auf bekannten Wegen nach Gl. (1) erhalten. Versuche, durch kupferkatalysierte Umsetzung von Diazoacetaldehyd-diäthylacetal⁶⁾ mit cyclischen Olefinen direkt die Acetale der bicyclischen Aldehyde zu erhalten, blieben ergebnislos.

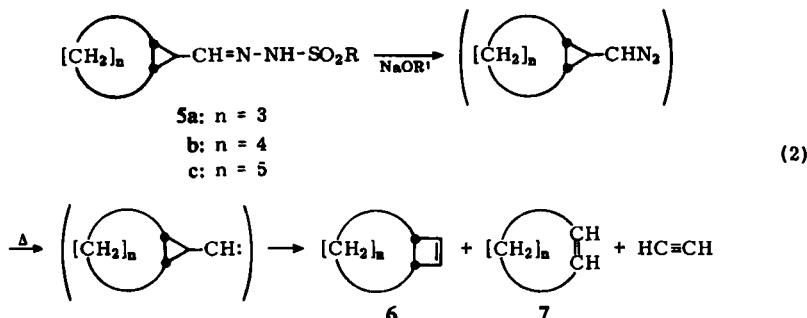


Die kupferkatalysierte Reaktion von Diazoessigester mit cyclischen Olefinen führt überwiegend zu *exo*-Bicycloalkan-carbonsäureestern⁷⁾; auch die hieraus erhaltenen

- 1) L. Friedman und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1002 (1960).
- 2) J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless und L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. **87**, 659 (1965).
- 3) H. M. Frey und I. D. R. Stevens, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 144.
- 4) J. Bayless, L. Friedman, J. A. Smith, F. B. Cook und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **87**, 661 (1965).
- 5) S. J. Cristol und J. K. Harrington, J. org. Chemistry **28**, 1413 (1963).
- 6) W. Kirmse und M. Buschhoff, Angew. Chem. **77**, 681 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 692 (1965).
- 7) a) P. S. Skell und R. M. Etter, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 443; b) J. A. Berson und E. S. Hand, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1978 (1964); c) H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. **97**, 2282 (1964); d) R. T. La Londe und M. A. Tobias, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4068 (1964).

Aldehyde besitzen *exo*-Struktur. *endo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-aldehyd-(6) ist aus Bicyclo[2.2.1]heptadien zugänglich⁸⁾.

Alle Tosylhydrazone der bicyclischen Aldehyde (5) reagierten mit Natriummethylat in Diglykol-dimethyläther bei 160–170° glatt unter Bildung von Bicyclo[n.2.0]alkenen (6) (Umlagerungsprodukt) und Cycloalkenen (7) (Zerfallsprodukt). Über die Mengenverhältnisse unterrichtet die Tab. Acetylen wurde qualitativ nachgewiesen.



Alle Reaktionsprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert. Das noch unbekannte*) Bicyclo[5.2.0]nonen-(8) (6c) zeigte im NMR-Spektrum ähnlich wie 6a und 6b ein Singulett der Cyclobutenprotonen bei $\tau = 4.0$ (2 H), ferner Multipletts der Allylprotonen (2 H) bei $\tau = 7.1$ und der $-\text{CH}_2$ -Pro-

Reaktionsprodukte aus Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbenen

Carben	% Gesamtausb. an Kohlenwasserstoffen aus 5	% Bicyclo[n.2.0]-alkene 6	% Cycloalkene 7
(endo) **)	30	6a 76	7a 24
(exo)	60	6a 69.5	7a 30.5
(exo)	60	6b 67	7b 33
(exo)	33	6c 72	7c 28

*^a) Anm. b. d. Korr. (19. 10. 65): 6c wurde inzwischen aus *cis,trans*-Cyclononadien-(1,3) erhalten: K. M. Shumate, P. N. Neumann und G. J. Fonken, J. Amer. chem. Soc. 87, 3996 (1965). Die physikalischen Daten stimmen mit unseren überein.

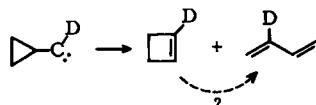
**) Anm. b. d. Korr. (19. 10. 65): *endo*-5a wurde inzwischen auch von P. K. Freeman und D. G. Kuper umgesetzt: J. org. Chemistry 30, 1047 (1965). Sie erhielten 71.5% 6a und 28.5% 7a.

⁸⁾J. Meinwald, S. S. Labana und M. S. Chadha, J. Amer. chem. Soc. 85, 582 (1963).

tonen (10 H) bei $\tau = 8.5$. Die geringe Kopplung zwischen Vinyl- und Allylprotonen ist charakteristisch für Cyclobutene⁹⁾.

Wie die Tab. zeigt, ist das Verhältnis 6/7 von der Ringgröße praktisch unabhängig. Auch die Stereochemie von **5a** hat nur geringen Einfluß. Allerdings ist eine teilweise Isomerisierung von *endo*-**5a** unter den Reaktionsbedingungen nicht ausgeschlossen. Etwas abweichende Ergebnisse brachte die Belichtung des Natriumsalzes von **5b** in Diglykol-dimethyläther. Diese Variante der Tosylhydrazonspaltung ist der Photolyse von Diazoverbindungen äquivalent¹⁰⁾. Wir erhielten 45% **6b** und 55% **7b**. Die Photolyse scheint demnach den Zerfall des Carbens in Cycloalkenen und Acetylen zu begünstigen.

Diese Reaktionen entsprechen denen des unsubstituierten Cyclopropylcarbens. Dagegen erhielten wir aus Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbenen keine Diene. Wie durch D-Markierung gezeigt wurde²⁾, verläuft die Bildung von Butadien aus **2** ohne Wasserstoffverschiebung. (Eine Umwandlung von Cyclobuten-1-d in Butadien-2-d erscheint fraglich.)



Als analoge Produkte sollten aus **5** cyclische 1,3-Diene der Ringgröße $n + 2$ entstehen, z. B. Cyclooctadien-(1,3) aus **5b**. Wir fanden Cyclooctadien-(1,3) weder unter den Bedingungen der Carben-Reaktion noch bei der alkalisch-thermischen Spaltung von **5b** in Glykol, die über Carbonium-Ionen verläuft (Protonierung des Diazoalkans). Dieses Ergebnis unterstreicht die Ähnlichkeit im Verhalten der Cyclopropylcarbene und der Cyclopropylcarbonium-Ionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bicyclo[n.1.0]alkan-carbonsäureester: Die Darstellung erfolgte nach 1. c.¹¹⁾ durch Eintröpfen von *Diazoessigsäure-äthylester* (1:1 mit Äther verdünnt) in siedendes, überschüss. *Cycloalken*, in welchem der Kupferkatalysator (aus CuSO₄-Lösung mit Zink gefällt) suspendiert war. Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation i. Vak.

Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(6)-äthylester^{7d)}: Ausb. 30%, Sdp.₂ 60–62°, nach gaschromatographischer Analyse (Fraktometer F 6, Perkin-Elmer, Säule K, 15% Polyäthylen-glykol, 2 m, 145°, 0.6 atü Wasserstoff) *exo*:*endo* = 85 : 15.

Bicyclo[4.1.0]heptan-carbonsäure-(7)-äthylester¹¹⁾: Ausb. 66%, Sdp.₁₆ 109–110°; *exo*:*endo* = 94 : 6^{7a)}.

Bicyclo[5.1.0]octan-carbonsäure-(8)-äthylester: Ausb. 67%, Sdp.₂ 88–92°; *exo*:*endo* = 84 : 16. (Gaschromatographische Analyse auf 6-m-Säule, 15% Apiezonfett, 200°, 2 atü Wasser-

⁹⁾ S. Borcic und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1056 (1965) und dort zit. Literatur.

¹⁰⁾ W. G. Dauben und F. G. Willey, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1497 (1962).

¹¹⁾ F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli, Helv. chim. Acta **12**, 19 (1929).

stoff.) Diese Verbindung wurde auch durch kupferkatalysierte Reaktion von *Diazoessigsäureester* mit *Cycloheptatrien*¹²⁾ und anschließende katalytische Hydrierung erhalten. Das *exo/endo*-Verhältnis betrug bei diesem Präparat 83 : 17.

Hydroxymethyl-bicyclo[n.1.0]alkane: Die *exo*-Verbindungen wurden aus den oben beschriebenen *Carbonsäureestern*, *endo-6-Hydroxymethyl-bicyclo[3.1.0]hexan* aus *endo-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(6)*⁸⁾ durch Reduktion mit *Lithiumalanat* in Äther dargestellt.

exo-6-Hydroxymethyl-bicyclo[3.1.0]hexan^{7d)}: Ausb. 65%, Sdp.₁₀ 82°.

endo-6-Hydroxymethyl-bicyclo[3.1.0]hexan^{7d)}: Ausb. 95%, Sdp.₁₂ 87.5°.

Phenylurethan: Aus Petroläther Schmp. 85–86°.

$C_{14}H_{18}NO_2$ (231.3) Ber. C 72.71 H 7.41 N 6.06 Gef. C 72.68 H 7.42 N 6.21

*exo-7-Hydroxymethyl-bicyclo[4.1.0]heptan*¹³⁾: Ausb. 86%; Sdp.₁₀ 96–98°.

exo-8-Hydroxymethyl-bicyclo[5.1.0]octan: Ausb. 91%, Sdp.₁ 79.5–80°.

Phenylurethan: Aus Hexan Schmp. 65–66°.

$C_{16}H_{21}NO_2$ (259.3) Ber. C 74.10 H 8.16 N 5.40 Gef. C 74.70 H 8.17 N 5.46

Bicyclo[n.1.0]alkan-aldehyde: Nach 1. c.¹⁴⁾ wurden die *Alkohole* durch Erwärmen i. Vak. mit einer stöchiometrischen Menge *Aluminium-isopropylat* in die Aluminiumalkoholate übergeführt, mit 1.5fachem Überschuß *Benzophenon* versetzt und bei 120–180° der entstehende *Aldehyd* i. Vak. abdestilliert. Die Hydrierung von *endo-Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-aldehyd-(6)*⁸⁾ zu *endo-Bicyclo[3.1.0]hexan-aldehyd-(6)* gelang uns nicht.

exo-Bicyclo[3.1.0]hexan-aldehyd-(6)^{7d)}: Ausb. 40%, Sdp.₁₁ 63–65°.

endo-Bicyclo[3.1.0]hexan-aldehyd-(6)^{7d)}: Ausb. 73%; Sdp.₁₄ 74–75°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Schmp. 139–140°.

*exo-Bicyclo[4.1.0]heptan-aldehyd-(7)*¹³⁾: Ausb. 65%; Sdp.₁₄ 94–96°.

exo-Bicyclo[5.1.0]octan-aldehyd-(8): Ausb. 42%; Sdp.₁₃ 108–112°.

Tosylhydrazone der Bicyclo[n.1.0]alkan-aldehyde (5): 10 mMol *Tosylhydrazin* wurden in einem Gemisch von 18–25 ccm Methanol, 3–6 ccm Wasser, 3 ccm Eisessig und 2 Tropfen konz. Salzsäure gelöst und 10 mMol *Aldehyd* zugefügt. Nach einigen Min. (Verschwinden des Aldehydgeruchs) wurde durch Kühlen und Anreiben die Kristallisation des *Tosylhydrazons* eingeleitet. Umkristallisiert wurde aus Methanol, evtl. unter Zusatz von wenig Wasser.

exo-5a: Schmp. 157–158°.

$C_{14}H_{18}N_2O_2S$ (278.4) Ber. C 60.41 H 6.46 N 10.06 Gef. C 60.33 H 6.54 N 10.24

endo-5a: Schmp. 141–142.5°.

Gef. C 60.45 H 6.52 N 10.34

exo-5b: Schmp. 170–172°.

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ (292.4) Ber. C 61.61 H 6.89 N 9.58 Gef. C 61.72 H 6.66 N 9.72

exo-5c fiel in wachsartiger Form an und konnte durch Umkristallisieren nicht wirksam gereinigt werden.

Alkalisch-thermische Spaltung der Tosylhydrazone 5: Die Apparatur bestand aus einem Dreihalskolben (150 ccm), versehen mit Rührer, Tropftrichter und Destillationsbrücke. Die Reaktionsprodukte wurden über einen mit Eiswasser gespeisten Schlangenkühler in eine auf

12) F. Korte, K. H. Büchel und F. F. Wiese, Liebigs Ann. Chem. 664, 114 (1964).

13) M. Mousseron, R. Jaquier und R. Fraisse, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 1880 (1956).

14) A. Lauchenauer und H. Schinz, Helv. chim. Acta 32, 1265 (1949).

– 70° gekühlte Vorlage kondensiert. Ein angeschlossenes Azotometer diente zur Kontrolle der Stickstoffentwicklung.

Im Kolben wurden 50 mMol *Natriummethylat* in 10 ccm Diglykol-dimethyläther suspendiert und im Ölbad auf 160° erhitzt. Die Lösung von 25 ccm *Tosylhydrazon* in 40 ccm Diglykol-dimethyläther wurde unter Rühren zugetropft. Die Temperatur der Destillationsbrücke wurde dabei auf 65–70° gehalten, um die Entfernung des entstehenden Methanols zu sichern. Gegen Ende der Reaktion destillierte man einige ccm Diglykol-dimethyläther über, versetzte das Kondensat mit n-Pantan und wusch mit Wasser (Entfernung von Methanol und Diglykol-dimethyläther). Bei Zersetzung von **5b** und **5c** wurde der Kolbeninhalt ebenfalls mit Wasser verdünnt und mit Pantan ausgeschüttelt.

Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wurden die Pantan-Auszüge zur Gaschromatographie verwendet. Analytisch: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer) mit Säule A (Didecylphthalat) oder O (Siliconöl), 55–80°. Präparativ: Säule 200 × 2 cm, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur.

Bicyclo[3.2.0]hepten-(6): Identifiziert durch Vergleich (Retentionszeit, IR, NMR) mit einem Präparat, das durch Belichtung von Cycloheptadien-(1.3)¹⁵⁾ erhalten und ebenfalls gaschromatographisch gereinigt war.

Bicyclo[4.2.0]octen-(7): Identifiziert durch Vergleich mit einem aus Cyclooctatetraen¹⁶⁾ dargestellten Präparat.

Bicyclo[5.2.0]nonen-(8):

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.30 H 11.45

NMR: Vgl. S. 4023.

IR (Film): 3020, 2890, 2840, 1639, 1562, 1457, 1448, 1439, 1348, 1315, 1282, 1218, 1208, 1145, 1049, 939, 925, 850, 776, 756, 738, 691/cm.

Belichtung des Natriumsalzes von 5b: Eine Lösung des **5b-Na-Salzes** wurde durch Verröhren von **5b** mit einer äquiv. Menge *Natriummethylat* in trockenem Diglykol-dimethyläther hergestellt. Das gebildete Methanol wurde i. Vak. abgezogen und die leicht trübe Lösung in einer Umlauf-Apparatur mit Tauchlampe Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft)¹⁷⁾ belichtet. Die Stickstoffentwicklung verlief schleppend; mehrfache Reinigung der Lichtquelle war erforderlich. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Thermolyse.

¹⁵⁾ O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden und A. A. Griswold, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1220 (1962).

¹⁶⁾ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. ToepeI, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948); E. Vogel, Angew. Chem. **65**, 346 (1953); N. L. Allinger, M. A. Miller und L. A. Tushaus, J. org. Chemistry **28**, 2555 (1963).

¹⁷⁾ W. Kirmse und L. Horner, Chem. Ber. **89**, 2762 (1956).