

WOLFGANG KIRMSE und KARL-HEINZ POOK

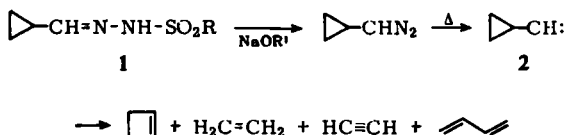
Umlagerung von Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbenen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

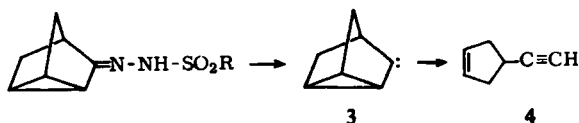
(Eingegangen am 4. Juni 1965)

Bicyclo[n.1.0]alkyl-carbene ($n = 3-5$), erzeugt aus den Tosylhydrazonen 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.

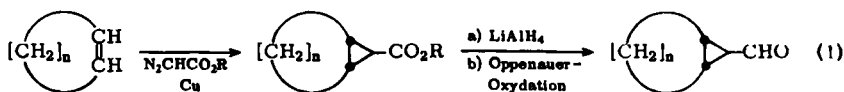
Cyclopropylcarben (**2**), erzeugt durch alkalisch-thermische Spaltung des Cyclopropanaldehyd-tosylhydrazons (**1**), zeigt folgende Reaktionen: Umlagerung zu Cyclobuten; Zerfall zu Äthylen und Acetylen; Ringsprengung zu Butadien^{1,2}. Bicyclobutan³ ist kein Folgeprodukt des Carbens, sondern entsteht 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 Carben-Quelle diente die alkalisch-thermische Spaltung von Tosylhydrazonen. 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).

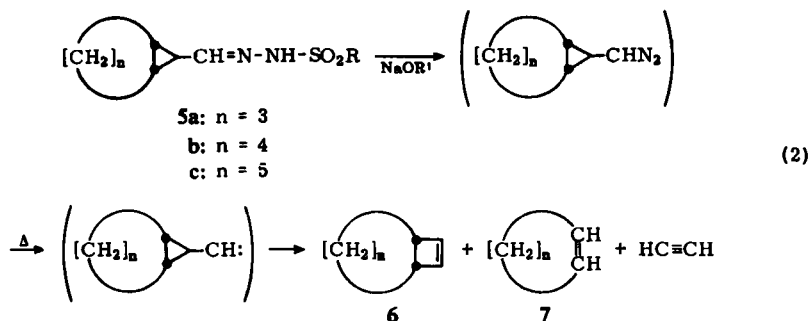
5) S. J. Cristol und J. K. Harrington, J. org. Chemistry **28**, 1413 (1963).

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 Multiplets 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
 (<i>endo</i>) **)	30	6a 76	7a 24
 (<i>exo</i>)	60	6a 69.5	7a 30.5
 (<i>exo</i>)	60	6b 67	7b 33
 (<i>exo</i>)	33	6c 72	7c 28

*) 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.

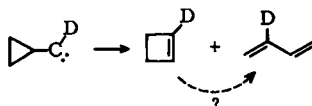
**) Anm. b. d. Korr. (19. 10. 65): *endo*-5a wurde inzwischen auch von P. K. Freeman und D. G. Kuper umgesetzt: J. org. Chemistry 30, 1047 (1965). Sie erhielten 71.5% 6a und 28.5% 7a.

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 Cycloalken 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 l. c.¹¹⁾ durch Eintropfen 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% Polyäthylenglykol, 2 m, 145°, 0.6 atü Wasserstoff) *exo*:*endo* = 85:15.

*Bicyclo[4.1.0]heptan-carbonsäure-(7)-äthylester*¹¹⁾: 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°.

C₁₄H₁₈NO₂ (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]heptan¹³⁾: 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°.

C₁₆H₂₁NO₂ (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 l. 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-phenylhydrazon: 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°.

C₁₄H₁₈N₂O₂S (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°.

C₁₅H₂₀N₂O₂S (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. Lauchenaier 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-Pentan 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 Pentan ausgeschüttelt.

Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wurden die Pentan-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 Ver-rühren 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. Toepel, 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).