

7-Arylbicyclo[4.2.0]oct-1-ene – Synthese durch [2 + 2]-Cycloadditionen von 1,2-Cyclohexadien sowie 1-Methyl-1,2-cyclohexadien und thermische Äquilibrierung der *exo/endo*-Isomeren

Manfred Christl* und Michael Schreck¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 22. Dezember 1986

Das *exo/endo*-Isomerenverhältnis **3a**:**3b** bei der bekannten [2 + 2]-Cycloaddition von Styrol an 1,2-Cyclohexadien (**2**) wurde als temperaturabhängig gefunden. Der Einsatz von (*Z*)-Deuteriostyrol lieferte den Beweis der Zweistufigkeit dieser Reaktion, und das Diradikal **4** wird als wahrscheinlichste Zwischenstufe angesehen. Erhitzen von **3b** auf 140–170°C führte zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mit **3a** (**3a**:**3b** = 93:7), wobei wieder das Diradikal **4** als Zwischenstufe fungieren dürfte. Mit Hilfe kinetischer Messungen ermittelte man die Aktivierungsparameter für das System **3a** \rightleftharpoons **3b**. – Aus **2** und den Abfangreagenzien *p*-Methoxystyrol, 1,1-Diphenylethylen sowie 1-Phenylpropen gingen mit bescheidenen Ausbeuten die Titelverbindungen **6a**, **b**, **7** bzw. **8** hervor. Analog zu **2** wurde sein 1-Methylderivat **13** aus 6,6-Dibrom-1-methylbicyclo[3.1.0]hexan (**9**) durch Methylolithium freigesetzt. In Gegenwart von Styrol entstand neben den Abfangprodukten **14a**, **b** auch das Dimere **12** von **13**. – Die ¹H-NMR-Spektren der Titelverbindungen belegen eine starre Halbsesselkonformation des Cyclohexenteils mit äquatorial anelliertem Cyclobutanring.

7-Arylbicyclo[4.2.0]oct-1-enes – Synthesis by [2 + 2]Cycloadditions of 1,2-Cyclohexadiene and 1-Methyl-1,2-cyclohexadiene and Thermal Equilibration of the *exo/endo* Isomers

The *exo/endo* ratio of the isomers **3a**, **b** formed in the known [2 + 2] cycloaddition of styrene to 1,2-cyclohexadiene (**2**) has been found to depend on the temperature. The utilization of (*Z*)-deuteriostyrene provided the proof of the stepwise nature of this reaction with the diradical **4** as the most probable intermediate. Heating of **3b** at 140–170°C established the thermodynamic equilibrium between **3a** and **3b** (**3a**:**3b** = 93:7) and again **4** is assumed to be the intermediate. By means of kinetic measurements the activation parameters of the system **3a** \rightleftharpoons **3b** have been determined. – From **2** and the trapping reagents *p*-methoxystyrene, 1,1-diphenylethylene, and 1-phenylpropene the title compounds **6a**, **b**, **7**, and **8**, respectively, were formed in low yields. In analogy to **2** its 1-methyl derivative **13** has been generated from 6,6-dibromo-1-methylbicyclo[3.1.0]hexane (**9**) with methylolithium. From the reaction in the presence of styrene the trapping products **14a**, **b** were isolated in addition to the dimer **12** of **13**. – The ¹H NMR spectra of the title compounds support a rigid half-chair conformation of the cyclohexene moiety with the cyclobutane ring anellated equatorially.

Die von Wittig und Fritze²⁾ erstmals nachgewiesene reaktive Zwischenstufe 1,2-Cyclohexadien (**2**) war in jüngster Zeit Gegenstand eingehender Studien. Bottini et al.³⁾ hatten durch Konkurrenzversuche eine Skala mit relativen Geschwindigkeitskonstanten bei der Addition von aktivierten Olefinen an **2** erstellt. Von Balci und Jones⁴⁾ war nachgewiesen worden, daß das aus einer chiralen Vorstufe erzeugte **2** die Chiralität behält und somit die Substituenten am Allen-System trotz der Abwinkelung am zentralen C-Atom nicht in einer Ebene liegen. Versuche, das IR-Spektrum von **2** in einer Ar-Matrix aufzunehmen, ergaben bei Verwendung verschiedener Vorstufen, die durch Blitzthermolyse in **2** übergehen sollen, kein einheitliches Produkt, sondern Banden bei 1886^{5a)} bzw. 1829^{5b)} cm⁻¹. Mit der chiralen Natur von **2** im Einklang stehen die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen⁶⁾.

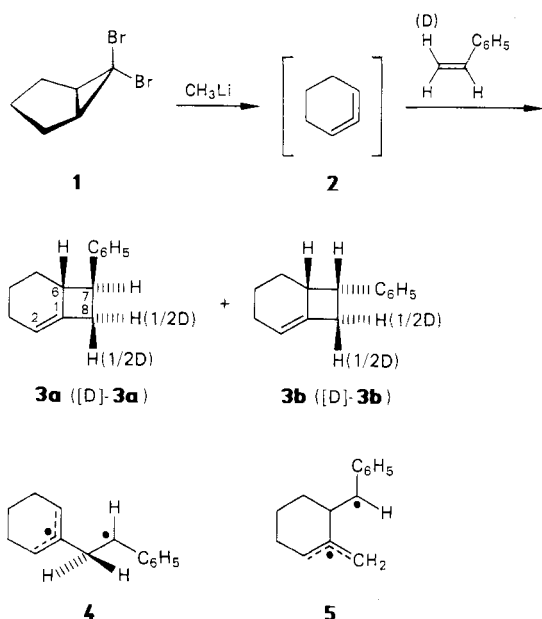
Im Zusammenhang mit einer unerwarteten Isomerisierung⁷⁾ der Abfangprodukte von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-3,4-dien⁸⁾ mit Styrol haben wir die bekannten [2 + 2]-Cycloaddukte **3a**, **b**⁹⁾ des 1,2-Cyclohexadiens (**2**) näher untersucht.

A. Bildung und thermische Äquilibrierung der Styroladdukte von 1,2-Cyclohexadien

Moore und Moser hatten durch Umsetzung von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (**1**) mit Methylolithium den bis-

her besten Weg zu **2** entdeckt¹⁰⁾ und dieses durch Styrol zu **3a**, **b** abgefangen⁹⁾. Für die Reaktionen bei –15 und 40°C gaben sie das Verhältnis **3a**:**3b** = 2.2:1 an⁹⁾. Wie wir jetzt fanden, hängt dieses Verhältnis jedoch deutlich von der Reaktionstemperatur ab: 4.08:1 bei –45°C, 3.81:1 bei –29°C, 3.18:1 bei –9°C, 2.96:1 bei 11°C und 2.74:1 bei 42°C.

Als wahrscheinlichster Weg zu **3a**, **b** wurde der zweistufige über das Diradikal **4** vorgeschlagen⁹⁾. Durch Einsatz von (*Z*)-Deuteriostyrol ließ sich kürzlich ein nichtkonzertierter Weg beweisen¹¹⁾. Vor der Publikation dieses Ergebnisses haben wir das gleiche Experiment ausgeführt, jedoch benutzten wir anders als Waali et al.¹¹⁾ nicht die ²H-, sondern die ¹H-NMR-Spektroskopie als Analysenmethode. Dabei gaben sich [D]-**3a** und [D]-**3b**, die wir gaschromatographisch getrennt haben, jeweils dadurch als 1:1-Isotopomengemische zu erkennen, daß die Markierung gleichmäßig auf beide 8-Positionen verteilt war (vgl. Diskussion im Abschnitt D). Im Fall einer konzertierten [2 + 2]-Cycloaddition müßte entweder die mit (*Z*)-Deuteriostyrol vorgegebene Stereochemie vollständig erhalten bleiben ([$\sigma_2s + \sigma_2s$]-Verlauf) oder vollständig invertiert werden ([$\sigma_2s + \sigma_2a$]-Verlauf), womit [D]-**3a** und [D]-**3b** jeweils als sterisch einheitliche Isotopomere anfallen sollten.



Die Abschätzung der Dissoziationsenergie der von C-7 ausgehenden Cyclobutan-Bindungen führt zur Überzeugung, daß sich das Diradikal **4** oder sein Isomeres **5** leicht aus **3** bilden. So gelangt man ausgehend von der Dissoziationsenergie einer vergleichbaren ungespannten CC-Einfachbindung (82 kcal/mol¹²) unter Anrechnung der Benzyl- (11.2 kcal/mol¹³) und der Allylradikal-Stabilisierungsenergie (12.8 kcal/mol¹³) sowie der Methylencyclobutan-Spannungsenergie (26.9 kcal/mol¹⁴) zu einer Energiedifferenz zwischen **3** und **4**, **5** von ca. 31 kcal/mol.

Tatsächlich wandelte sich ein 20:80-Gemisch aus **3a** und **3b** beim Erhitzen auf 140–170°C in ein 93:7-Gemisch um, das sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr veränderte. Die Messung der Kinetik dieser Gleichgewichtseinstellung und die Auswertung mit der für reversible Reaktionen 1. Ordnung gültigen Gleichung¹⁵ lieferte:

	E_a [kcal · mol ⁻¹]	log A	ΔH^\ddagger [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
3b → 3a	34.5	15.8	33.7	11
3a → 3b	35.4	15.1	34.6	8

Daraus ergeben sich für **3b** → **3a**: Reaktionsenthalpie (ΔH) = -0.9 kcal · mol⁻¹, Reaktionsentropie (ΔS) = 3 cal · mol⁻¹ · K⁻¹, freie Reaktionsenthalpie (ΔG , 432.9 K) = -2.2 kcal · mol⁻¹.

Wie erwartet, erweist sich das weniger unter Gruppenhäufung leidende *exo*-Isomere **3a** als thermodynamisch stabiler als das *endo*-Isomere **3b**. Jeweils etwa die Hälfte der Destabilisierung von **3b** resultiert bei 432.9 K aus der ungünstigeren Enthalpie (größere Spannung) und aus der ungünstigeren Entropie (eingeschränkte Rotation der Phenylgruppe).

Die Frage, ob nun Diradikal **4** oder **5** Zwischenstufe bei der Gleichgewichtseinstellung ist, ließ sich nicht direkt beantworten. Für **4** spricht die größere Zahl der Alkylsubstituenten am Allylradikal-Teil, was einen Vorteil von ca. 2

kcal/mol¹³) bewirken sollte. Darüber hinaus leidet **5** unter sterischer Kompression, welche die vicinalen Substituenten am Sechsring aufeinander ausüben. Bei 7-Vinylbicyclo[4.2.0]oct-1-enen, den [2 + 2]-Cycloaddukten von **2** an 1,3-Butadiene, öffnet sich bei 130–170°C im Zuge der Vinylcyclobutan-Cyclohexen-Umlagerung ebenfalls die C-6–C-7-Bindung, und Hinweise auf den C-7–C-8-Bindungsbruch wurden nicht gefunden^{1,16}). Da somit dort die zu **5** analoge Diradikal-Zwischenstufe ausscheidet, stützen diese Befunde den Reaktionsweg über das Diradikal **4**.

Neben **4** sind auch noch entsprechende Zwitterionen als Intermediate für die Äquibrierung **3a** ⇌ **3b** zu diskutieren. Einen Versuch zur Klärung des Sachverhaltes haben wir nicht ausgeführt; jedoch isomerisieren oben erwähnte 7-Vinylbicyclo[4.2.0]oct-1-ene in den Lösungsmitteln Benzol und Acetonitril praktisch gleich schnell¹¹), wobei mit hoher Wahrscheinlichkeit die Bildung der Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies weist auf einen Übergangszustand mit ähnlicher Polarität wie die der Edukt-Kohlenwasserstoffe und damit auf eine unpolare, d.h. diradikalische Zwischenstufe. Der Analogieschluß zugunsten von **4** und gegen zwitterionische Alternativen erscheint daher gerechtfertigt.

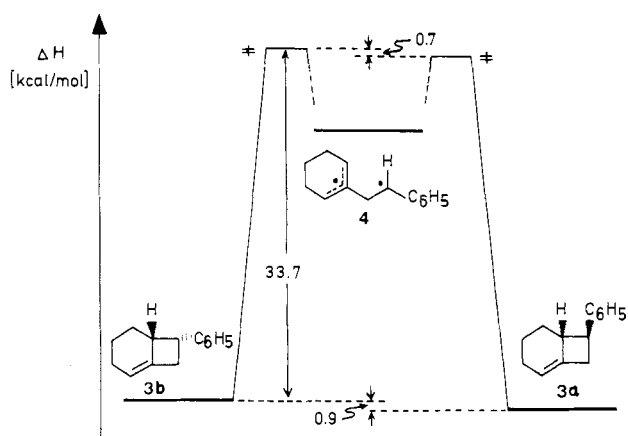
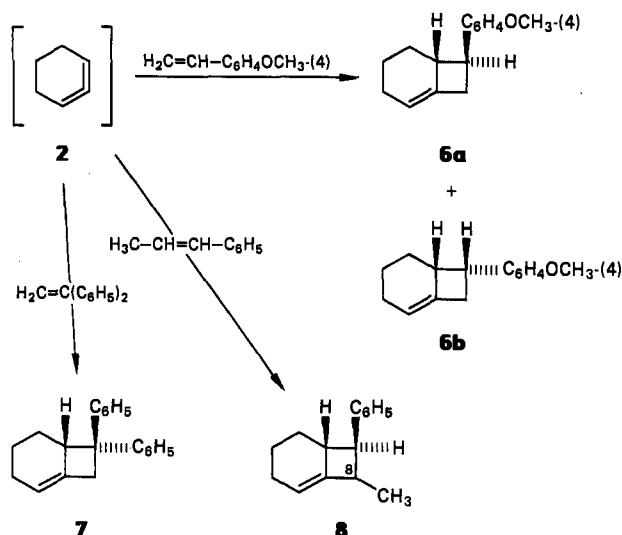


Abb. 1. Enthalpiediagramm für die thermolytische Einstellung des Gleichgewichts zwischen *endo*- (**3b**) und *exo*-7-Phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (**3a**)

Durch die kinetischen Messungen zum Gleichgewicht **3a** ⇌ **4** ⇌ **3b** läßt sich die Enthalpie des höheren der beiden Übergangszustände (**3b** ⇌ **4**) ermitteln. Die niedrigere Barriere (**3a** ⇌ **4**) ist nur durch eine unabhängige Quelle für **4** zugänglich, und diese steht in der Addition von **2** an Styrol zur Verfügung. Aus oben schon dargelegter Temperaturabhängigkeit des **3a**:**3b**-Verhältnisses bei der Abfangreaktion von **2** – bei -45 bis +42°C stellt sich das Gleichgewicht zwischen **3a** und **3b** noch nicht ein, so daß die Produktverhältnisse den kinetisch kontrollierten Reaktionsabschluß repräsentieren – errechnet man für **4** → **3a** und **4** → **3b** $\Delta\Delta H^\ddagger$ = 0.7 kcal · mol⁻¹ und $\Delta\Delta S^\ddagger$ = 0 cal · mol⁻¹ · K⁻¹. Abb. 1 faßt die Enthalpieverhältnisse zusammen. Die beiden Übergangszustände unterscheiden sich nur in ihrer Enthalpie, wobei die Differenz fast der Enthalpiedifferenz zwischen **3a** und **3b** entspricht. Aber im Gegensatz zu den unterschiedlichen Entropien von **3a** und **3b** sind jene der Übergangszustände gleich, was mit dem Hammond-Prinzip im Einklang steht, da es sich bei **3a** → **4** und **3b** → **4** um endotherme Reaktionen handelt.

B. Addukte von *p*-Methoxystyrol, 1,1-Diphenylethylen und 1-Phenylpropen an 1,2-Cyclohexadien

Die Freisetzung von **2** aus **1** in Gegenwart von *p*-Methoxystyrol führte zur Bildung der Bicyclooctene **6a** und **6b** mit 23% Ausbeute im Verhältnis 9:1. Im Rahmen der Anwendung der Hammett-Beziehung auf die Addition von Styrolen an **2** war diese Reaktion kürzlich erwähnt worden¹¹⁾.

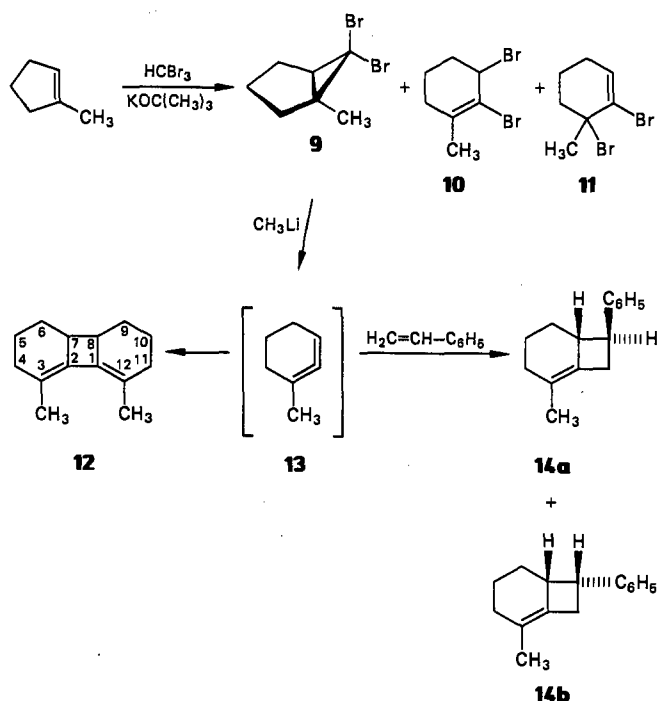


1,1-Diphenylethylen lieferte das einheitliche Addukt **7** mit 12% Ausbeute. Besonders gering (5%) war die Ausbeute an **8**, dem Anlagerungsprodukt von 1-Phenylpropen. Darin offenbaren sich die Grenzen dieser [2 + 2]-Cycloaddition, weil trotz der Aktivierung durch die Phenylgruppe ein Substituent an C-2 der Ethylen-Einheit die Reaktionsgeschwindigkeit so verringert, daß **2** in der Hauptsache dimerisiert¹⁰⁾.

C. Freisetzung von 1-Methyl-1,2-cyclohexadien und Abfangreaktion mit Styrol

Um den Einfluß eines Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des gespannten Allen-Systems von **2** zu studieren, bezogen wir 1-Methyl-1,2-cyclohexadien (**13**) in unsere Untersuchungen ein. Es ließ sich der dem Zugang zu **2** analoge Weg über das Addukt **9** von Dibromcarben an 1-Methylcyclopenten beschreiten. Allerdings konnte **9** nur als Gemisch mit seinen Umlagerungsprodukten **10** und **11** im Verhältnis 70:24:6 gewonnen werden (Ausbeute am Gemisch 57%).

Die Behandlung von in Styrol gelöstem **9** mit Methyl lithium bei -15°C erbrachte mit 92% Ausbeute ein Gemisch aus dem Dimeren **12** von **13** sowie den [2 + 2]-Cycloaddukten **14a** und **14b** im Verhältnis 26:59:15. Die Konfiguration von **12** wurde nicht ermittelt; das analoge Dimere von **2** hat C_2 -Symmetrie¹⁰⁾. Zwar entstand eine erhebliche Menge des Dimeren **12**, jedoch ist die Ausbeute an **14a, b** mit 54% immer noch befriedigend. Wahrscheinlich liegt der Dimerisierung der gespannten Allene ein ähnlicher Mechanismus zugrunde wie der Addition an Styrole, so daß die Methylgruppe von **13** beide Prozesse in ähnlichem Maße verzögert.



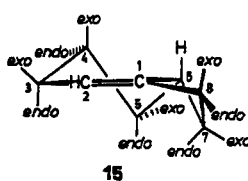
Durch Erhitzen auf 175°C wurde die Äquilibrierung von **14a, b** erzielt. Das Gleichgewichtsgemisch enthält 92% **14a** und 8% **14b** und ist somit ähnlich aufgeteilt wie bei **3a, b**.

D. Die NMR-Spektren von 7-Arylbicyclo[4.2.0]oct-1-enen

Das Molekülmodell des Bicycloocten-Gerüsts von **3, 6–8** und **14** weist auf eine starre Konformation, in der der Vierer ring über die äquatoriale Position von C-6 an die Cyclohexen-Halbsesselform anelliert ist (**15**) und daher 6-H in die axiale Stellung gezwungen wird. Diese Konformation ist mit den ^1H -NMR-Spektren bei 400 MHz in Einklang.

Ankerpunkt für die Zuordnung sind zwei Multipletts (ein Dublett von Dubletts von Doppeldubletts und ein Dublett von Doppeltripletts), die bei den *endo*-7-Arylisomeren **3b, 6b** und **14b** um 0.45–0.73 ppm bei höherem Feld erscheinen als bei den *exo*-Verbindungen **3a, 6a** bzw. **14a**, während andere Signale eine erheblich geringere Variation der chemischen Verschiebungen erfahren. Dieser Hochfeldeffekt ist eine Folge der Abschirmung durch den *endo*-7-ständigen Arylrest. Laut Konformation **15** kann es sich nur um die Signale der 5- CH_2 -Gruppe handeln, und über die spezifische Zuordnung entscheidet die Größe der Kopplungskonstanten. Bei der Mehrzahl der Signale ist die Feinstruktur so gut aufgelöst, daß alle geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten direkt gemessen werden konnten. Sie sind in allen Verbindungen praktisch gleich groß. In Tab. 1 finden sich die gemittelten Werte. Sie entsprechen auf der Basis der Konformation **15** bei Gültigkeit der Karplus-Conroy-Regel der Erwartung. Allylkopplungen zwischen 2-H und 6-H, 8- H_{endo} , 8- H_{exo} sowie Homoallylkopplungen zwischen 3- H_{endo} , 3- H_{exo} und 6-H, 8- H_{endo} , 8- H_{exo} führen zu starken Verbreiterungen der betreffenden Banden und wurden nicht zahlenmäßig erfaßt.

Tab. 1. Geminale und vicinale Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz) der Protonen am bicyclischen Gerüst von 7-Arylbicyclo[4.2.0]oct-1-enen



$J_{2,3\text{endo}}$	= 3	$J_{4\text{exo},5\text{exo}}$	= 3.1
$J_{2,3\text{exo}}$	= 3	$J_{5,5}$	= 12.0
$J_{3,3}$	= 18	$J_{5\text{endo},6}$	= 10.1
$J_{3\text{endo},4\text{endo}}$	= 3	$J_{5\text{exo},6}$	= 3.1
$J_{3\text{endo},4\text{exo}}$	= 10.7	$J_{6,7\text{endo}}$	= 8.2
$J_{3\text{exo},4\text{endo}}$	= 1.5	$J_{6,7\text{exo}}$	= 9.1
$J_{3\text{exo},4\text{exo}}$	= 6.5	$J_{7\text{endo},8\text{endo}}$	= 8.2
$J_{4,4}$	= 13.5	$J_{7\text{endo},8\text{exo}}$	= 8.2
$J_{4\text{endo},5\text{endo}}$	= 2.8	$J_{7\text{exo},8\text{endo}}$	= 2.5
$J_{4\text{endo},5\text{exo}}$	= 6.1	$J_{7\text{exo},8\text{exo}}$	= 9.1
$J_{4\text{exo},5\text{endo}}$	= 13.5	$J_{8,8}$	= 14.1

In bezug auf die Deuteriumverteilung in [D]-3b bietet das 7-H-Signal eine sehr zuverlässige Information. Das Spektrum von 3b zeigt ein Triplett ($J_{6,7\text{exo}} = J_{7\text{exo},8\text{exo}} = 9.1$ Hz) von Dubletts ($J_{7\text{exo},8\text{endo}} = 2.5$ Hz). Die gleichmäßige Verteilung der Markierung über beide 8-Positionen in [D]-3b wird neben der Intensität der beiden 8-H-Signale, die in etwa der Hälfte der Intensität der 7-H-Bande entspricht, durch die Überlagerung eines scharfen Triplets (9.1 Hz) durch ein breites Dublett (9.1 Hz, Verbreiterung durch $J_{7\text{exo},8\text{endo}} = 2.5$ und $J_{7\text{exo},D-8\text{exo}} = 1.4$ Hz) gleicher Intensität belegt. Beim 1-Phenylpropen-Addukt 8 kann die Konfiguration von C-8 nicht aus den NMR-Spektren abgeleitet werden.

Tab. 2. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) von Bicyclo[4.2.0]oct-1-enen in CDCl_3

Nr.	2-H	3-H _{endo}	3-H _{exo}	4-H _{endo}	4-H _{exo}	5-H _{endo}	5-H _{exo}	6-H	7-H _{endo}	7-H _{exo}	8-H _{endo}	8-H _{exo}
3a ^{a)}	5.34	1.98	2.04	1.67	1.35	1.14	1.78	2.80	2.94	-	2.82 ^{b)}	2.87 ^{b)}
3b ^{c)}	5.35	1.86	1.98	1.51	1.34	0.69	1.22	3.09	-	3.46	2.70	3.09
6a ^{d)}	5.34	2.06	2.10	1.79	1.41	1.21	2.00	2.84	2.98	-	2.84 ^{b)}	2.94 ^{b)}
6b ^{e)}	5.37	e)	e)	1.62	1.29	0.64	e)	3.20	-	3.59	2.70	3.20
7 ^{f)}	5.44	1.90	2.05	1.66	1.48	0.60	1.66	3.60	-	-	3.22 ^{b)}	3.56 ^{b)}
8 ^{g)}	5.35	2.06	2.12	1.80	1.47	1.18	2.00	2.81	2.51	-	- ^{b)}	3.12 ^{b)}
14a ^{h)}	-	2.00	2.00	1.84	1.50	1.22	1.98	3.03	3.03	-	2.85	2.85
14b ⁱ⁾	-	1.80	1.95	1.67	1.46	0.54	1.25	3.31	-	3.61	2.76	3.25

^{a)} C_6H_5 : 7.06 (*p*-H), 7.10 (*o*-H), 7.16 (*m*-H). — ^{b)} Diese Zuordnung ist austauschbar. — ^{c)} C_6H_5 : 7.01–7.21 (*m*). — ^{d)} $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$: 3.77 (*s*), 6.83 und 7.14 (AA'XX'-Spektrum). — ^{e)} Die Signale dieser Protonen, einschließlich der von $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ sind entweder durch Banden von 6a überlagert oder aufgrund der geringen Intensität nicht eindeutig identifizierbar. — ^{f)} $2\text{C}_6\text{H}_5$: 7.10–7.37 (*m*). — ^{g)} C_6H_5 : 7.19 (*p*-H), 7.24 (*o*-H), 7.29 (*m*-H); CH_3 : 1.24 (*d*, $J = 6.5$ Hz). — ^{h)} C_6H_5 : 7.19 (*p*-H), 7.24 (*o*-H), 7.30 (*m*-H); CH_3 : 1.59 (*s*). — ⁱ⁾ C_6H_5 : 7.13 (*o*-H), 7.16 (*p*-H), 7.26 (*m*-H); CH_3 : 1.62 (*s*).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) von Bicyclo[4.2.0]oct-1-enen in CDCl_3 . Zur Zuordnung der Signale standen off-resonance-entkoppelte Spektren zur Verfügung

Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	ipso-C	o-C	m-C	p-C	CH_3
3a	137.80	113.44	24.88	21.31	28.13	46.07	49.93	38.87	144.47	126.27	128.06	125.76	-
3b	140.37 ^{a)}	114.64	24.62	20.92	22.71	41.29	46.36	36.38	141.81 ^{a)}	127.51 ^{b)}	127.80 ^{b)}	125.76	-
6a	138.16 ^{a)}	113.55	25.07	21.50	28.30	45.73	50.38	39.35	137.01 ^{a)}	127.47	113.80	158.05	55.25
6b	c)	114.77	24.81	21.11	22.92	40.72	46.58	36.89	c)	128.64	c)	c)	55.15
7	136.98	115.01	24.96 ^{a)}	21.20	24.50 ^{a)}	51.96	53.74	44.34	150.86	127.73 ^{b)}	127.80 ^{b)}	126.94 ^{b)}	-
									143.71	127.73 ^{b)}	128.21 ^{b)}	125.70 ^{b)}	-
8	144.01 ^{a)}	111.41	24.92	22.13	28.47	47.02 ^{b)}	54.64	47.84 ^{b)}	144.52 ^{a)}	126.55	128.24	125.94	17.01
14a	130.34	120.78	30.28	22.94	28.62	45.97	50.00	37.33	144.95	126.47	128.16	125.79	16.96
14b	132.88	121.63	30.15	22.48	23.27	41.70	46.62	35.18	142.23	127.71 ^{a)}	128.03 ^{a)}	125.82	16.63

^{a)} Diese Zuordnungen sind austauschbar. — ^{b)} Diese Signale sind entweder durch Banden von 6a überlagert oder wurden wegen zu geringer Intensität nicht gefunden.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der 7-Arylbicyclooctan-Derivate sind in den Tab. 2 bzw. 3 zusammengestellt. Man beachte die unterschiedlichen Wirkungen der *endo*- und *exo*-7-Arylgruppen auf die chemischen Verschiebungen von C-1, C-5, C-6, C-7 und C-8. Diagnostisch besonders wertvoll ist der am C-5-Signal beobachtbare γ -*gauche*-Effekt einer *endo*-7-Arylgruppe.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung.

Experimenteller Teil

^1H -NMR und ^{13}C -NMR: Bruker WM 400. — IR: Beckman AccuLab 4. — MS: Varian MAT CH 7. — Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentation Elemental Analyzer 1106. — Gaschromatographie: Varian Aerograph 1145-1 (analytisch) und 920-01 (präparativ).

Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses 3a:3b bei der Addition von Styrol an 1,2-Cyclohexadien (2): Die Reaktion von 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (**1**) mit Methylolithium in Ether in Gegenwart eines großen Styrol-Überschusses wurde wie beschrieben ausgeführt⁹⁾ (Ausb. bei -15°C 69%, Lit.⁹⁾ 76%), jedoch insgesamt bei fünf, mit einem Thermostaten konstant gehaltenen Temperaturen. Nach der Kurzwegdestillation des Produktes bei 50 – 60°C (Bad)/ 0.001 Torr wurde das Verhältnis **3a:3b** gaschromatographisch ermittelt (Bedingungen wie in Lit.⁹⁾, **3a** hat die längere Retentionszeit). Die Ergebnisse sind im allgemeinen Teil beschrieben.

*8-Deuterio-*exo*-7-phenyl- ([D]-3a) und 8-Deuterio-*endo*-7-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en ([D]-3b):* (*Z*)-Deuteriostyrol, verunreinigt mit 10% des (*E*)-Isomeren, wurde nach Baldwin und Kapecki¹⁷⁾ hergestellt und wie Styrol mit **2**⁹⁾ zur Reaktion gebracht. Das anfallende [D]-**3a, b**-Gemisch wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **3a, b** in Lit.⁹⁾) getrennt. In den 400-MHz- ^1H -Spektren zeigten sich im Vergleich zu jenen von **3a, b** folgende Veränderungen: [D]-**3a**: $\delta = 2.82$ (m, weitgehend durch das 6-H-Signal bei 2.80 überlagert) und 2.87 (br. d, $J_{7,8} \approx 8$ Hz) (8- H_{endo} und 8- H_{exo} , Intensität jeweils ca. 0.5 H), 2.94 (t, $J_{6,7} = J_{7,8} = 8.2$ Hz; 7-H). [D]-**3b**: $\delta = 2.70$ (br. s; 8- H_{endo} , Intensität ca. 0.5 H), 3.09 (m, durch das 6-H-Signal überlagert; 8- H_{exo} , Intensität ca. 0.5 H), 3.46 (t, $J_{6,7} = J_{7,8\text{exo}} = 9.1$ Hz; 7-H des [*endo*-8-D]-Isotopomeren, Intensität ca. 0.5 H) und 3.46 (br. d, $J_{6,7} = 9.1$ Hz; 7-H des [*exo*-8-D]-Isotopomeren, Intensität ca. 0.5 H).

Kinetische Messungen zur Gleichgewichtseinstellung zwischen 3a und 3b: Ein Gemisch aus 20% **3a** und 80% **3b** wurde in der 10fachen Menge Mesitylen gelöst, i. Vak. entgast, dann mit Stickstoff gesättigt und in ca. zehn mit Stickstoff gefüllte Schmelzpunktröhrchen gebracht. Nach dem Abschmelzen tauchte man diese vollständig in ein thermostatisiertes Ölbad (Temperaturschwankungen ± 0.1 K). In geeigneten Zeitabständen nahm man ein Röhrchen nach dem anderen aus dem Bad, schreckte sie in einem Eisbad ab und analysierte den Inhalt mit Hilfe der Gaschromatographie (Säulentemp. 142°C , sonst Bedingungen wie in Lit.⁹⁾; die Verweildauer im Injektor und auf der Säule war dabei so kurz, daß das **3a:3b**-Verhältnis nicht verändert wurde). Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Die Auswertung der Meßpunkte erfolgte gemäß der für reversible Reaktionen 1. Ordnung gültigen Gleichung¹⁵⁾ anhand eines Rechenprogramms¹⁸⁾, das mit der Simplex-Methode¹⁹⁾ die Geschwindigkeitskonstanten optimiert. Dabei ergaben sich folgende Geschwindigkeits- (k_1 und k_{-1}) und Gleichgewichtskonstanten (K):

Temp. [K]	k_1 (s^{-1} ; 3a → 3b)	k_{-1} (s^{-1} ; 3b → 3a)	K
443.2	4.56×10^{-3}	5.81×10^{-2}	12.7
432.9	1.82×10^{-3}	2.20×10^{-2}	12.1
423.4	7.50×10^{-4}	9.10×10^{-3}	12.1
415.4	2.90×10^{-4}	4.29×10^{-3}	14.5
413.9	2.70×10^{-4}	3.53×10^{-3}	13.1

Mit diesen Geschwindigkeitskonstanten errechnete man die im allgemeinen Teil angegebenen Aktivierungsparameter mit Hilfe der Arrhenius- bzw. Eyring-Gleichung. Dabei ergaben sich Korrelationskoeffizienten von ≥ 0.999 .

exo-7- (6a) und endo-7-(4-Methoxyphenyl)bicyclo[4.2.0]oct-1-en (6b): Unter Stickstoff löste man 12.0 g (50.0 mmol) 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (**1**) in 36.0 g (268 mmol) 4-Methoxystyrol, kühlte auf -10°C und tropfte unter Rühren innerhalb von 30 min 58.5 mmol Methylolithium (50.0 ml 1.17 M in Ether) zu. Danach ließ man innerhalb von 20 min auf 0°C erwärmen, setzte vorsichtig 20 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die organische Phase mit 20 ml Wasser, trocknete sie über Na_2SO_4 , verdampfte den Ether i. Vak. und destillierte überschüssiges 4-Methoxystyrol bei 65 – $67^\circ\text{C}/4.5$ Torr ab. Aus dem Rückstand destillierten bei 60 – 70°C (Bad)/ 0.001 Torr 3.92 g eines farblosen Öls, das hauptsächlich aus **6a, b** und dem Dimeren von **2** bestand. Durch Chromatographie (Chromotron, SiO_2 , Petrolether 30 – 70°C) wurden 2.47 g (23%) eines 9:1-Gemisches aus **6a** und **6b** als farblose Flüssigkeit erhalten. — MS (70 eV): m/z (%) = 214 (100, M^+), 185 (25), 172 (31), 171 (60), 134 (26), 121 (93), 91 (42), 77 (26). — ^1H -NMR: Tab. 1, 2. — ^{13}C -NMR: Tab. 3.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.06 H 8.47 Gef. C 83.94 H 8.84

7,7-Diphenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (7): 2.40 g (10.0 mmol) **1** wurden unter Stickstoff im Gemisch aus 10 ml 1,1-Diphenylethylen und 5 ml Ether gelöst und auf 0°C gekühlt. Innerhalb von 30 min tropfte man unter Rühren 17.5 mmol Methylolithium (6.7 ml 2.60 M in Ether) zu und kühlte dabei kontinuierlich so ab, daß 1,1-Diphenylethylen nicht auskristallisierte, aber möglichst schnell -10°C erreicht wurden. Man rührte dann noch 20 min bei -10°C , setzte vorsichtig 15 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über CaCl_2 , verdampfte den Ether i. Vak. und destillierte überschüssiges 1,1-Diphenylethylen bei 50°C (Bad)/ 0.001 Torr ab. Aus dem Rückstand destillierten bei 125 – 135°C (Bad)/ 0.001 Torr 930 mg eines farblosen Öls. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel und anschließende Destillation (Sdp. wie Rohprodukt) erhielt man 320 mg (12%) reines flüssiges **7**. — MS (70 eV): m/z (%) = 260 (100, M^+), 258 (60), 218 (43), 217 (66), 215 (38), 202 (38), 182 (35), 169 (38), 165 (40), 141 (65), 115 (34), 91 (52). — ^1H -NMR: Tab. 1, 2. — ^{13}C -NMR: Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.89 H 7.62

*8-Methyl-*exo*-7-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (8):* Unter Stickstoff wurden zur gerührten Lösung von 6.00 g (25.0 mmol) **1** in 5.00 g (42.3 mmol) 1-Phenylpropen (käuflisches Isomerengemisch, Aldrich) innerhalb von 30 min 29.9 mmol Methylolithium (13.0 ml 2.3 M in Ether) getropft, wobei man die Temperatur ausgehend von -20°C auf 0°C ansteigen ließ. Danach rührte man 30 min bei 20°C , versetzte vorsichtig mit 10 ml Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über CaCl_2 , verdampfte den Ether i. Vak. und destillierte nach Zusatz von etwas Hydrochinon bei 110°C (Bad)/22 Torr überschüssiges 1-Phenylpropen ab. Aus dem Rückstand destillierten bei ca. 100°C (Bad)/ 0.05 Torr 1.98 g einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich 1.04 g (52%) des Dimers von **2** kristallin abschieden. Aus

der Mutterlauge erhielt man mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Säule wie bei **3a**, **b**⁹, 160°C) 248 mg (5%) **8** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (62, M^+), 183 (80), 155 (60), 141 (86), 115 (56), 107 (57), 91 (100), 79 (65). — ¹H-NMR: Tab. 1, 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

$C_{15}H_{18}$ (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.58 H 9.48

6,6-Dibrom-1-methylbicyclo[3.1.0]hexan (**9**): Zu einer Suspension von 7.85 g (70.0 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 100 ml Petrolether (30–70°C) und 5.15 g (62.8 mmol) 1-Methylcyclopenten tropfte man unter Rühren innerhalb von 1.5 h bei –10°C 15.60 g (61.7 mmol) Bromoform. Man rührte weitere 15 min bei 0°C, setzte 50 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die organische Phase siebenmal mit je 50 ml Wasser, trocknete sie bei 0°C über Na_2SO_4 und engte sie bei 0°C/0.1 Torr ein. Flüchtige Bestandteile wurden bei 20°C/0.001 Torr verdampft und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert. Dieses Kondensat (8.91 g, 57%) erwies sich durch sein ¹³C-NMR-Spektrum, das keine Fremdbande enthielt, als ein reines 70:24:6-Gemisch aus **9** und seinen beiden Umlagerungsprodukten 2,3-Dibrom-1-methylcyclohexen (**10**) und 2,3-Dibrom-3-methylcyclohexen (**11**). — ¹H-NMR ($CDCl_3$, –30°C, um die weitere Umlagerung von **9** in **10** und **11** zu verhindern): **9**: δ = 1.51 (s; CH_3), 1.60–2.35 (m). **10**: δ = 1.83 (br. s; CH_3), 4.95 (br. s; 3-H). **11**: δ = 2.58 (br. d, $J_{6,6} \approx 15$ Hz; 1-H von 6- H_2), 6.12 (dd, $J_{1,6} = 5.1$ und 3.1 Hz; 1-H). Die weiteren Signale von **10** und **11** sind durch die von **9** überlagert. — ¹³C-NMR ($CDCl_3$, –30°C): **9**: δ = 21.44 (q, CH_3), 25.57 (t, C-3), 30.33 (t, C-4), 36.79 (t, C-2), 40.58 (s, C-1), 43.36 (d, C-5), 48.93 (s, C-6). Zum Vergleich die bisher nicht publizierten Werte von **1**: δ = 25.82 (t, C-3), 29.28 (t, C-2), 39.67 (d, C-1), 40.51 (s, C-6). **10**: δ = 17.75 (t, C-5), 23.98 (q, CH_3), 32.76 und 33.76 (jeweils t, C-4 und C-6), 57.57 (d, C-3), 119.0 (s, C-2), 138.98 (s, C-1). **11**: δ = 19.16 (t, C-5), 27.66 (t, C-6), 34.61 (q, CH_3), 42.19 (t, C-4), 67.06 (s, C-3), 129.37 (s, C-2), 132.49 (d, C-1).

2-Methyl-exo-7- (**14a**) und **2-Methyl-endo-7-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en** (**14b**) sowie **3,12-Dimethyltricyclo[6.4.0.0.2⁷]dodeca-2,12-dien** (**12**): Unter Stickstoff tropfte man zur gerührten Lösung von 9.60 g des Gemisches aus **9**, **10** und **11** (26.4 mmol **9**) in 35 ml Styrol innerhalb von 1 h bei –15°C 40.0 mmol Methylolithium (25.0 ml 1.6 M in Ether). Unter weiterem Rühren ließ man auf 0°C erwärmen, setzte vorsichtig 25 ml gesättigte wäßrige NaCl-Lösung zu, trennte die Phasen, trocknete die organische Phase über Na_2SO_4 und engte i. Vak., zuletzt bei 40°C/0.01 Torr, ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 73–77°C/0.01 Torr, 3.79 g eines farblosen Öls, das laut Gaschromatogramm und ¹³C-NMR-Spektrum aus 26% **12** (38% Ausb.), 59% **14a** (43%) und 15% **14b** (11%) bestand. Durch präparative Gaschromatographie wurden die reinen Komponenten als farblose Flüssigkeiten isoliert (Säule wie bei **3a**, **b**⁹, 150°C; **12** hat die kürzeste, **14a** die längste Retentionszeit).

12: MS (70 eV): m/z (%) = 188 (66, M^+), 173 (71), 159 (34), 145 (95), 131 (100), 117 (48), 105 (42), 91 (72), 79 (32), 77 (33), 41 (33). — ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.06 (6- H_{endo}), 1.42 (5- H_{exo}), 1.72 (s, CH_3), 1.80 (5- H_{endo}), 1.89 (6- H_{exo}), 1.93 (4- H_{endo}), 2.07 (4- H_{exo}), 2.19 (7-H); die Kopplungskonstanten und dementsprechend auch die Multiplizitäten sind sehr ähnlich denen der 7-Arylbicyclo[4.1.0]oct-1-ene (siehe Tab. 1, in Formel **15** sind die C-Atome anders nummeriert als in **12**). — ¹³C-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.52 (q, CH_3), 22.84 (t, C-5), 27.77 und 30.34 (jeweils t, C-4 und C-6), 47.20 (d, C-7), 119.16 (s, C-3), 136.61 (s, C-1).

$C_{14}H_{20}$ (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 88.96 H 10.56

14a: MS (70 eV): m/z (%) = 198 (70, M^+), 183 (46), 155 (32), 142 (48), 141 (56), 129 (30), 115 (30), 107 (50), 94 (31), 91 (100), 79 (72), 77 (34). — ¹H-NMR: Tab. 1, 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

$C_{15}H_{18}$ (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15

14a Gef. C 91.02 H 9.13

14b Gef. C 90.55 H 9.08

14b: MS (70 eV): Praktisch gleich dem von **14a**. — ¹H-NMR: Tab. 1, 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

Zur Ermittlung des Verhältnisses **14a**:**14b** bei thermodynamischem Gleichgewicht wurden mehrere Proben eines 78:22-Gemisches aus **14a** und **14b** wie bei den entsprechenden Versuchen mit **3a**, **b** behandelt. Nach 16 h Erhitzen auf 175°C wurde das Verhältnis **14a**:**14b** = 92:8 bestimmt.

CAS-Registry-Nummern

1: 2568-36-7 / **2**: 14847-23-5 / **2** (Dimeres): 14308-92-0 / **3a**: 23115-89-1 / **[D]-3a** (Isomer 1): 106988-80-1 / **[D]-3a** (Isomer 2): 107079-31-2 / **3b**: 23068-83-9 / **[D]-3b** (Isomer 1): 107079-30-1 / **[D]-3b** (Isomer 2): 107079-32-3 / **4**: 107009-81-4 / **6a**: 107009-88-1 / **6b**: 106988-81-2 / **7**: 106988-82-3 / **8**: 106988-83-4 / **9**: 106988-84-5 / **10**: 106988-85-6 / **11**: 106988-86-7 / **12**: 106988-87-8 / **13**: 106988-90-3 / **14a**: 106988-88-9 / **14b**: 106988-89-0 / $PhCH=CH_2$: 100-42-5 / $Ph_2C=CH_2$: 530-48-3 / (Z) - $PhCH=CHD$: 21370-59-2 / (E) - $PhCH=CHD$: 6911-81-5 / $PhCH=CHMe$: 637-50-3 / $CHBr_3$: 75-25-2 / 4-MeOC₆H₄CH=CH₂: 637-69-4 / 1-Methylcyclopentan: 693-89-0

- ¹ Aus der Diplomarbeit und der Dissertation M. Schreck, Univ. Würzburg, 1983 und 1986.
- ² G. Wittig, P. Fritze, *Angew. Chem.* **78** (1966) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 846; *Liebigs Ann. Chem.* **711** (1968) 82.
- ³ A. T. Bottini, L. L. Hilton, J. Plott, *Tetrahedron* **31** (1975) 1997.
- ⁴ M. Balci, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7607.
- ^{5a} C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* **95** (1983) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 542. — ^{5b} A. Runge, W. Sander, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5835.
- ⁶ M. W. Schmidt, R. O. Angus, jr., R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6838; R. O. Angus, jr., M. W. Schmidt, R. P. Johnson, *ibid.* **107** (1985) 532.
- ⁷ M. Christl, *Angew. Chem.* **93** (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 529.
- ⁸ M. Christl, R. Lang, M. Lechner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 980.
- ⁹ W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 908.
- ¹⁰ W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5469.
- ¹¹ S. Harnos, S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3701.
- ¹² S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., S. 309, Wiley, New York 1976.
- ¹³ R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe, in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, Eds.), S. 301, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1986.
- ¹⁴ K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **98** (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 312.
- ¹⁵ J. W. Moore, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd ed., S. 304, Wiley, New York 1981.
- ¹⁶ M. Christl, M. Schreck, *Angew. Chem.* **99** (1987), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987), im Druck.
- ¹⁷ J. E. Baldwin, J. A. Kapecki, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4874.
- ¹⁸ Wir danken den Herren Dr. R. Reinhardt und Prof. Dr. H. Quast, Universität Würzburg, für die Überlassung eines Programms, das noch dem Fall der reversiblen Reaktionen 1. Ordnung angepaßt werden mußte.
- ¹⁹ F. L. Chubb, J. T. Edward, S. C. Wong, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2315, und zit. Lit.

[338/86]