

Zur Kenntnis der thermischen Umlagerung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems. Eine kinetische Studie des Übergangs von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen in Bicyclo[3.2.0]hept-6-ene

Manfred Christl*^[1], Roland Stangl^[2] und Hans Jelinek-Fink^[3]

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

Eingegangen am 21. September 1991

Key Words: Bicyclo[1.1.0]butanes, rearrangement / Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes, kinetics of thermolysis / 1,2,3-Methenonaphthalenes, 1,2,3,4-tetrahydro-, kinetics of thermolysis / Bicyclo[3.2.0]hept-6-ene derivatives / Benzocycloheptene derivatives

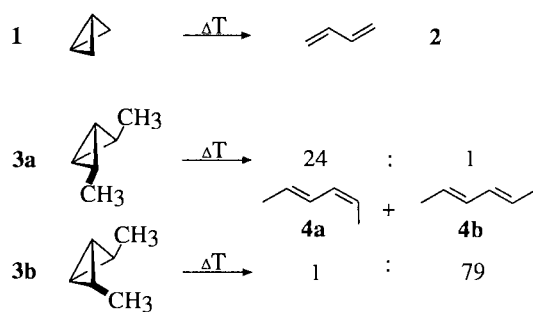
On the Thermal Rearrangement of the Bicyclo[1.1.0]butane System. A Kinetic Investigation of the Conversion of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes into Bicyclo[3.2.0]hept-6-enes

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (**7**), its 1- (**20**) and 2-phenyl derivatives (**22**), tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octane (**17**), 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalene (**25**) as well as its 1- (**35**), 2- (**32**), and 3-phenyl derivatives (**27**) have been thermolyzed in solution in the temperature range between 110 and 230°C. The activation parameters of these reactions have been determined. The parent hydrocarbon **7** is converted into bicyclo[3.2.0]hept-6-ene (**11**) in high yield, and the other substrates behave analogously, i.e. the cyclobutene derivatives **18**, **21**, **23**, **26**, **28**, **33**, **34**, and **36** are formed. Arising from **27**, the cyclobutene **28** is observed as intermediate, which is transformed rapidly to a mixture of the benzocycloheptenes **29** and **31**. To undergo this ring enlargement, the other cyclobutenes require more severe

conditions. The thermal rearrangements of **20**, **22**, and **27** are accompanied by parallel reactions, which have been identified as acid-catalyzed processes in the case of **22** and **27** giving rise to the norcarene derivatives **24** and **30**, respectively. In 2-phenylmethenonaphthalene **32** two pathways to a cyclobutene derivative exist; they are found to be followed in a 82:18 ratio. The relative reaction rates of all substrates investigated can be interpreted in terms of a consistent mechanistic model. Accordingly, the tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane system is transformed in a concerted but highly asynchronous process to an (*E,Z*)-1,3-cycloheptadiene, which then undergoes a rapid conrotatory ring closure to yield the corresponding bicyclo[3.2.0]hept-6-ene.

A. Stand der Kenntnis

Die Woodward-Hoffmann-Regeln^[4a] und das Dewar-Evans-Prinzip^[4b] beschreiben die Thermolyse von Bicyclo[1.1.0]butan (**1**)^[5] zu 1,3-Butadien (**2**) als konzertierte Prozeß ($[\sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Reaktion), in dem sich die Öffnung der einen Bindung disrotatorisch und die der anderen konrotatorisch vollzieht. Experimentelle Ergebnisse, die dieses Bild stützen, wurden durch kinetische Messungen zur Umlagerung von **1** und die Ermittlung der Stereochemie der Thermolyse der beiden Dimethylderivate **3a**, **b** erzielt.



Frey und Stevens^[6] und Srinivasan et al.^[7] bestimmten die Aktivierungsenergie für den Übergang **1** → **2** zu 40.6 bzw. 41.3 kcal mol⁻¹. Aufgrund thermochemischer Abschätzungen wurde das Diradikal **5** als Zwischenstufe des Wegs von **1** nach **2** ausgeschlossen^[8,9]. Demnach sollte die Reaktionsenthalpie für **1** → **5**

49 kcal mol⁻¹ betragen. Mit der gemessenen Aktivierungsenergie von ca. 41 kcal mol⁻¹^[6,7] wäre also der Zustand **5** nicht erreichbar.

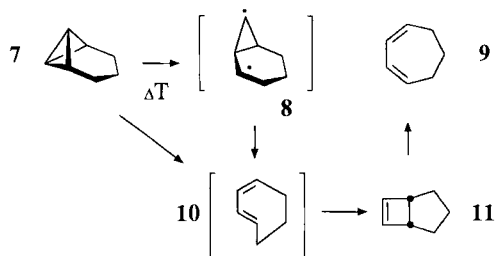
Die Thermolyse von *exo,exo*- (**3a**) und *endo,exo*-2,4-Dimethylbicyclobutan (**3b**) studierten Closs und Pfeffer^[10]. Mit hohen Stereoselektivitäten bilden sich (*E,Z*)- (**4a**) bzw. (*E,E*)-2,4-Hexadien (**4b**), wie durch die Theorie der konzertierte Reaktionen^[4] gefordert. Die Anteile am jeweils unerwarteten 2,4-Hexadien (**4a**:**4b** = 24:1 bzw. 1:79) mögen ebenso wie diejenigen an anderen Produkten^[10] gering erscheinen, jedoch nahmen Dewar und Kirschner^[11] die stereochemische Leckage als experimentellen Beleg für das Auftreten von zu **5** verwandten Diradikaloiden, die aufgrund semiempirischer Rechnungen Zwischenstufen seien. In diesen Spezies bestehe eine Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalzentren, die pyramidalisiert seien, weshalb die Information der Konfiguration der Ausgangsverbindung erhalten bleibe. Daher erfolge die Weiterreaktion – Öffnung des zweiten Dreiringes – überwiegend gemäß der Theorie der konzertierte Prozesse^[4]. Der Diradikalcharakter dieser Teilchen sei aber ausreichend für die Isomerisierung des Zentrums in der Seitenkette, was zum „verbotenen“ Diradikaloid führen könne mit der Konsequenz, daß die Ringöffnung nun anders als vorher verlaufe, d.h. das „verbotene“ Produkt hervorbringe. Zahlenmäßig betrage der Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen „erlaubtem“ und „verbotenem“ Weg nur ca. 2 kcal mol⁻¹^[11], ein Wert, der mit den Ergebnissen von Closs und Pfeffer^[10] bestens im Einklang steht. Die gleichen semiempirischen Rechnungen liefern mit dem **5** nahestehenden Diradikaloid als Zwischenstufe auch eine nahe am experimentellen Wert^[6,7] liegende Aktivierungsenergie des Übergangs **1** → **2**^[11].



Aufgrund ihrer Rechnungen betrachten Shevlin und McKee^[9] die Umlagerung **1** → **2** zwar als konzertiert ($[\sigma 2_a + \sigma 2_s]$ -Reaktion), aber in hohem Maße asynchron. Im Übergangszustand (**6**), dessen Enthalpie $43.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der von **1** liege, sei eine der zu spaltenden Bindungen schon stark gestreckt (231.3 pm), aber die Länge der anderen kaum vergrößert (161.8 pm). Zwischen **6**^[9] und Dewars Diradikaloid^[11] scheint kein großer Unterschied zu bestehen. Jedoch betonen die Autoren^[9], daß das Diradikal **5** eine um $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie als **6** habe. Im Falle geeigneter Substituenten könnte aber ein zu **5** analoges Diradikal erreichbar sein.

Somit kann man wenigstens drei mechanistische Alternativen unterscheiden, nämlich erstens den konzertierten synchrone, zweitens den konzertierten, aber stark asynchronen und drittens den zweistufigen Prozeß mit einem intermediären Diradikal.

Wir wollten nun Substituenteneffekte auf die Umlagerungsgeschwindigkeit studieren. Jedoch sind die Zugänge zum Grundkörper **1** schon etwas mühevoll^[12], womit die Bereitung geeignet substituierter Derivate zumindest als schwierig erschien. Wir wandten uns daher dem Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**7**) zu, von dem zahlreiche Abkömmlinge mit dem von Moore et al.^[13] durch die Synthese von **7** eingeführten Verfahren aus den Dibromcarben-Addukten von Cyclohexenen dargestellt worden sind^[14].

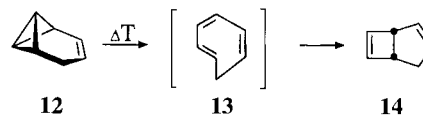


Wiberg und Szeimies^[15] thermolysierten **7** in der Gasphase und erhielten Gemische aus Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**11**) und (Z,Z)-1,3-Cycloheptadien (**9**). Mit sinkender Temperatur wurde der Anteil an **9** kleiner (größtes Verhältnis **11**:**9** = 91:9), so daß **9** wohl als Folgeprodukt von **11** zu betrachten ist. Als Aktivierungsenergie für den Übergang **11** → **9** wurden $45.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt^[16]. Der einstufige Ablauf **7** → **11** ist „verboten“^[4], weshalb die Autoren (E,Z)-1,3-Cycloheptadien (**10**) als Zwischenstufe postulierten, die im zweiten, rascheren Schritt dem konrotatorischen Ringschluß zu **11** unterliege.

Obwohl die direkte Bildung von **10** aus **7** wie die Umlagerung **3a** → **4a** „erlaubt“ ist^[4], wurde auch der zweistufige Weg über das Diradikal **8** in Erwägung gezogen, aber aufgrund semiempirischer Rechnungen verworfen^[15]. Beide Arten der Öffnung des Dreirings von **8** zu einem Dien, d. h. disrotatorisch zu **9** und konrotatorisch zu **10**, seien „erlaubt“ und unterschieden sich kaum in der Aktivierungsenergie. Daher erkläre der konzertierte Schritt **7** → **10** das Ergebnis der selektiven Bildung von **11** am besten^[15]. Die beiden Ringöffnungsmoden von **8**, in dem die Wechselwirkung der beiden Radikalzentren berücksichtigt wurde und das nach Dewar als Diradikaloid zu bezeichnen wäre, untersuchten Dewar und Kirschner^[11], wie schon erwähnt, am Beispiel der Umlagerung von **3a, b** noch einmal.

Wir haben die Kinetik der Umlagerung von **7** in **11** in Lösung gemessen und dabei eine im Vergleich zur Thermolyse von **1** etwas kleinere Aktivierungsenergie ($38.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) gefunden^[17a]. Aller-

dings störte dabei die trotz des Lösungsmittels *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) durch eine Säurekatalyse ausgelöste Bildung von 2-Norcaradien^[13]. Eine kleine Menge **9** im Produktgemisch wäre unentdeckt geblieben. Homobenzvalen (**12**) verhält sich wie **7** und geht beim Erhitzen in Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (**14**) ohne Verunreinigung an 1,3,5-Cycloheptatrien über. Markierungsexperimente zeigten, daß als Zwischenstufe (E,Z,Z)-(**13**) und nicht (Z,E,Z)-1,3,5-Cycloheptatrien anzunehmen ist^[17a]. Homobenzvalenon (Tropovalen)^[17b] und sein 4-Acetoxyderivat^[17c] lagern ebenfalls in Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-Derivate um, jedoch sind dabei (Z,E,Z)-Tropone als Intermediate zu vermuten.



Die Vinylen-Einheit in **12** fördert die Umlagerung des Bicyclobutan-Teils erheblich, wie aus der im Vergleich zu **7** um $6.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedrigeren Aktivierungsenergie folgt^[17a] (neuer Wert: $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, siehe Tab. 1). Unter dem Eindruck der Arbeit von Dewar und Kirschner^[11] führten wir diese Beschleunigung darauf zurück, daß das zu **8** analoge Diradikal auf dem Weg zu **13** Zwischenstufe sei. Die Allylmesomerie dieses Intermediats erkläre dessen Stabilisierung und damit auch die des geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustands, wenngleich der Betrag der Stabilisierung eigentlich als zu gering erschien, da dieser für das Allylradikal mit $12\text{--}13 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben wird^[18]. Tropovalen reagiert langsamer als **12** (Faktor 85 bei 150°C , $E_a = 31.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\lg A = 11.0$)^[17b].













Hasselmann und Loosen^[19] ermittelten die Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerung von 3-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**15**), die in Lösung weit überwiegend zum zugehörigen Cyclobuten und in geringem Ausmaß zu dessen Folgeprodukten 5- und 6-Methylen-1,3-cycloheptadien führt. Wie bei **12** so ist auch bei **15** die Reaktion wegen der Konjugation des Bicyclobutan-Systems mit der Ethylen-Einheit gegenüber **7** erheblich beschleunigt (siehe Tab. 1).



Pagni et al.^[20] stellten am Übergang des Methenophenalens **16** in das entsprechende Cyclobuten fest, daß auch die Konjugation des Bicyclobutan-Systems mit einer Naphthalin-Einheit die Thermolyse im Vergleich zu **7** erheblich erleichtert (siehe Tab. 1).

Auf der Basis des Synthesepinzips für **7**^[13] haben wir nun Phenylderivate von **7** und 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalin (**25**) maßgeschneidert, was in der vorangehenden und einer früheren Arbeit beschrieben ist^[21], um durch Messung der Umlagerungsgeschwindigkeiten eine Antwort auf die Frage zu bekommen, welcher der drei oben genannten Mechanismen die Wirklichkeit am besten beschreibt. Phenylderivate wurden aus zwei Gründen gewählt: erstens waren keine synthetischen Probleme zu befürchten^[21], und zweitens wirken Phenylgruppen nicht nur an Radikalzentren aufgrund der Benzylmesomerie stabilisierend^[18], was in gleicher Weise auf diradikalische Zwischenstufen zutrifft^[22], sondern können auch konzertierte Reaktionen beschleunigen, wenn sie an Zentren gebunden sind, die an Bindungsbruch und -neubildung beteiligt sind, so z. B. Phenylgruppen an C-3, -4 von Cyclobuten bei der thermischen Isomerisierung zu 1,3-Butadien^[23] (vgl. Tab. 4).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Umlagerung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen in Bicyclo[3.2.0]hept-6-ene; die Fehlerangaben sind Standardabweichungen

Reaktion	Temperatur [°C]	k [s ⁻¹]	k _{rel} bei 150 °C	ΔH [‡] [kcal mol ⁻¹]	ΔS [‡] [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	E _a [kcal mol ⁻¹]	lg A
 7^a → 11	199.7 220.1	2.06 × 10 ⁻⁵ 2.10 × 10 ⁻⁵ 1.16 × 10 ⁻⁴ 1.03 × 10 ⁻⁴	≡ 1	36.7 ± 1.4	-3 ± 3	37.6 ± 1.4	12.7 ± 0.6
 17^a → 18	209.3 229.3	3.08 × 10 ⁻⁵ 2.98 × 10 ⁻⁵ 1.45 × 10 ⁻⁴ 1.53 × 10 ⁻⁴	0.7	37.3 ± 0.8	-3 ± 2	38.3 ± 0.8	12.9 ± 0.2
 20^b → 21	197.4 219.5	2.43 × 10 ⁻⁵ 2.42 × 10 ⁻⁵ 1.78 × 10 ⁻⁴ 1.70 × 10 ⁻⁴	1.1	40.1 ± 0.5	+5 ± 1	41.0 ± 0.5	14.5 ± 0.2
 22^c → 23	129.9 130.0 137.9 148.0	1.90 × 10 ⁻⁶ 2.28 × 10 ⁻⁶ 3.95 × 10 ⁻⁶ 5.06 × 10 ⁻⁶ 8.96 × 10 ⁻⁶ 1.15 × 10 ⁻⁵	70	28.7 ± 2.2	-14 ± 6	29.5 ± 2.2	10.4 ± 1.0
 12^{a,d} → 14			3860	31.5 ± 0.6	+1.1 ± 1.1	32.4 ± 0.6	13.6 ± 0.4
 15^e → 14			590	32.6 ± 0.3	-0.5 ± 0.7	33.4 ± 0.3	13.3 ± 0.2
 25^f → 26	135.8 148.8 160.1 160.2	1.92 × 10 ⁻⁵ 1.95 × 10 ⁻⁵ 7.18 × 10 ⁻⁵ 7.00 × 10 ⁻⁵ 2.02 × 10 ⁻⁴ 2.02 × 10 ⁻⁴	410	33.1 ± 0.3	+0.2 ± 0.8	33.9 ± 0.3	13.4 ± 0.2
 27^g → 28	137.5 156.0	1.16 × 10 ⁻⁵ 1.14 × 10 ⁻⁵ 6.96 × 10 ⁻⁵ 6.89 × 10 ⁻⁵	260	33.1 ± 0.5	-1 ± 1	33.9 ± 0.5	13.2 ± 0.2
 32^g → 33	136.3 152.9	9.58 × 10 ⁻⁵ 9.63 × 10 ⁻⁵ 3.86 × 10 ⁻⁴ 3.87 × 10 ⁻⁴	1750	28.2 ± 0.4	-9 ± 1	29.0 ± 0.4	11.5 ± 0.2
 32^g → 34	136.3 152.9	2.01 × 10 ⁻⁵ 2.02 × 10 ⁻⁵ 8.86 × 10 ⁻⁵ 9.25 × 10 ⁻⁵	450	30.5 ± 0.6	-5 ± 2	31.3 ± 0.6	12.1 ± 0.2
 35^h → 36	111.4 119.9 129.2 136.3	1.61 × 10 ⁻⁵ 1.61 × 10 ⁻⁵ 4.24 × 10 ⁻⁵ 4.22 × 10 ⁻⁵ 1.03 × 10 ⁻⁴ 1.09 × 10 ⁻⁴ 1.77 × 10 ⁻⁴ 1.76 × 10 ⁻⁴	2960	29.5 ± 0.7	-4 ± 2	30.3 ± 0.6	12.4 ± 0.2
 16^h → 34			850	32.1 ± 3.5	-1.0 ± 3.5	32.9 ± 3.5	13.2 ± 3.2

^a) Lösungsmittel: [D₈]Toluol mit 5-10% N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Mesitylen als internem Standard für die quantitative Analyse. - ^b) Lösungsmittel: [D₆]Benzol mit 20% Cyclohexan als Locksubstanz für das NMR-Spektrometer und Cyclohexan als internem Standard. - ^c) Lösungsmittel: [D₆]Benzol mit 5% TMEDA, 20% Cyclohexan und Anisol als internem Standard. - ^d) Lit. ^{17a}). - ^e) Lit. ¹⁹). Lösungsmittel: *n*-Heptan. - ^f) Lösungsmittel: [D₆]Benzol mit 5% TMEDA und Mesitylen oder Cyclohexan als internem Standard. - ^g) Lösungsmittel: Gemische aus 5-70% [D₆]Benzol und 95-30% TMEDA sowie Cyclohexan als internem Standard. - ^h) Lit. ²⁰). Lösungsmittel: Cyclohexan.

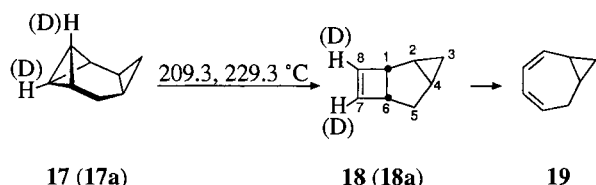
B. Ergebnisse

B.1. Thermolyse von Tricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptan (**7**) und seiner Derivate **17**, **20** und **22**

Unter veränderten Bedingungen wurde die Messung der Kinetik der Umlagerung des Tricycloheptans **7** wiederholt. Nach Lagerung einer Mischung aus **7**, Mesitylen als internem Standard, TMEDA und [D₈]Toluol als Lösungsmittel über LiAlH₄ und durch die Gasphase erfolgenden Transfer in das NMR-Röhrchen, das im Vakuum abgeschmolzen wurde, verlief die Thermolyse ohne störende Bildung von 2-Norcaren. Es entstanden lediglich das Bicyclohepten **11** und 1,3-Cycloheptadien (**9**). Nach drei Halbwertszeiten war die Ausbeute praktisch quantitativ und das Verhältnis **9**:**11** lag bei 1.2:98.8. Letzteres wuchs bei fortgesetztem Erhitzen langsam aber stetig an. Mit noch höherer Wahrscheinlichkeit als früher^[15] charakterisieren diese Befunde **9** als Folgeprodukt von **11**. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für den Übergang **7** → **11** zeigt Tab. 1.

Bei gleicher Probenvorbereitung, aber in Abwesenheit von TMEDA lagerte **7** bei 200 °C in ein 1.4:1.0-Gemisch aus **11** und 3-Methylen-1-cyclohexen um. Das letztere Produkt entsteht mit hoher Selektivität bei der Einwirkung des Dicarboxylrhodiumchlorid-Dimers auf **7**^[24]. Analog wird aus **15** beim Erwärmen in Benzol in Gegenwart von Kupfer zu 81% 3,6-Dimethylen-1-cyclohexen gebildet^[19]. Somit wirkt TMEDA bei der Thermolyse von **7** wohl als Komplexbildner für Spuren von Schwermetall-Ionen.

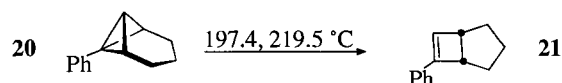
Über die thermische Umwandlung von Tetracyclo[5.1.0.^{2,4}.0.^{3,5}]octan (**17**) unter Bedingungen, wie für **7** oben angegeben, hatten wir kurz berichtet^[25a]. Sie führt abweichend vom Ergebnis der Gasphasenpyrolyse^[26] hauptsächlich zu *trans*-Tricyclo[4.2.0.^{2,4}]oct-7-en (**18**), das durch sein charakteristisches ¹H-NMR-Spektrum^[27] identifiziert wurde.



Die kinetischen Messungen zur Umlagerung von **17** wurden bei 209.3 und 229.3 °C ausgeführt. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter enthält Tab. 1. Nach einer Halbwertszeit lag die Ausbeute an **18**, bezogen auf umgesetztes **17**, bei 80–95%, nach zwei Halbwertszeiten bei 73–81%. Die neben denen von **18** im ¹H-NMR-Spektrum vorhandenen Banden passen zwanglos zu 2,3-Homotropiliden (**19**)^[28]. Somit vollzieht sich die Ringerweiterung **18** → **19** mit ähnlicher Geschwindigkeit wie der Übergang **11** → **9**. Bei der Ermittlung des Endwerts der kinetischen Messungen durch längeres Erhitzen auf 230 °C veränderte sich das NMR-Spektrum der Probe weiter. Die Signale von **18** verschwanden allmählich vollständig, und es trat mit geringer Intensität das scharfe Singulett von Benzol auf, das als Produkt der Thermolyse von **19** bekannt ist^[29]. Als charakteristische Hauptbanden entwickelten sich ein Quartett bei δ = –0.58, bezogen auf internes Benzol, mit *J* =

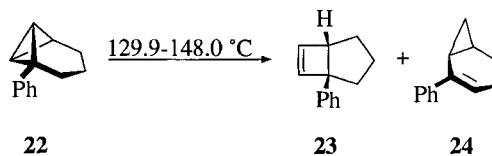
4.3 Hz, dessen Lage für das Kohlenstoffgerüst von **18** als Strukturelement spricht, und ein Pseudotriplett bei δ = 6.44, das typisch für ein 3,6-überbrücktes Cyclohexen-Derivat und dem entsprechenden Signal des [4 + 2]-Cycloadditionsdimers von 1,3-Cyclohexadien sehr ähnlich ist. Vermutlich handelt es sich um das Diels-Alder-Addukt von **18** an das Diensystem von **19**. Ein Produkt dieses Typs fanden wir auch bei der Thermolyse von hochkonzentriertem Benzvalenoxid; es entsteht wohl durch Addition des primären Umlagerungsprodukts (2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien) an ein sekundäres (Benzoloxid)^[30]. Erhitzen des [D₂]-Tetracyclooctans **17a** führte selektiv zur Bildung des [D₂]-Tricyclooctens **18a**.

1-Phenyltricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptan (**20**) war von Fujita et al.^[31] in der Gasphase bei 450 °C pyrolysiert worden. Sie hatten 2-Phenyl-1,3-cycloheptadien als einziges Produkt erhalten und dieses durch Belichten in 6-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (**21**) umgewandelt.



Wir führten jetzt die Thermolyse von **20** im Gemisch aus [D₆]Benzol, Cyclohexan und Cyclohexen bei 197.4 und 219.5 °C durch und kamen nicht zu 2-Phenyl-1,3-cycloheptadien, sondern zu **21** als Hauptprodukt. Bei Umsätzen von 80–91% lagen die Ausbeuten an **21**, bezogen auf umgesetztes **20**, bei 48–82%. Daneben entstand in unterschiedlichen Mengen eine zweite Verbindung, die nicht identifiziert werden konnte. Ihre Bildung ließ sich durch Zusatz von TMEDA nicht unterdrücken. Umsatzdiagramme belegen, daß das zweite Produkt nicht aus **21** in einer Folgereaktion hervorgeht. Daher wurde die Abnahme der Konzentration von **20** im Sinne von Parallelreaktionen 1. Ordnung behandelt. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Umlagerung **20** → **21** enthält Tab. 1.

2-Phenyltricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptan (**22**) hatten wir erstmals dargestellt^[21a]. Da die Abtrennung von **22** von den Nebenprodukten 3-Phenyltricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptan, 6-Phenyltricyclo[3.2.0.^{2,7}]heptan und 1-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (**23**) nicht gelang, thermolysierten wir das Gemisch nach sorgfältiger Probenvorbereitung in einer Mischung aus [D₆]Benzol, Cyclohexan, Anisol und TMEDA. Bei 129.9–148.0 °C veränderten sich die Nebenprodukte nicht, und **22** ging sowohl in **23** als auch 2-Phenyl-2-norcaren (**24**) über. Das Verhältnis **23**:**24** war während eines Versuchs und auch bei verschiedenen Versuchen nicht konstant. Nach kurzer Reaktionszeit lag es bei 1.17–0.66 und am Ende der Versuche bei 0.90–0.47, d.h. überwiegend bildete sich **24** mit **23**:**24** = 32:68 im Extremfall.



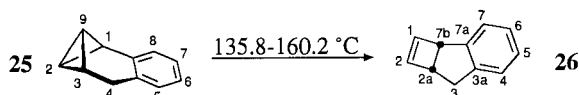
Die Entstehung von **24** ist das Ergebnis einer Säurekatalyse^[21a], obwohl das Reaktionsgemisch so gut wie möglich getrocknet wurde und TMEDA enthielt. Ursache für das leichte Abfließen dieses wohl schon durch die Glasoberfläche katalysierten Prozesses ist die große Stabilität des aus **22** durch Anlagerung eines Protons an ein Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atom hervorgehenden 2-Phenyl-2-norcaranyl-Kations, das sich durch Abgabe eines Protons von C-3 in **24** umwandelt. Die Isomerisierung **22** → **24** ist analog zur Säure-induzierten Umlagerung von **7** in 2-Norcaren^[13].

Anders als **24** ist **23** das erwartete Produkt der thermischen Umlagerung von **22**. Unter der Annahme, daß aus **22** nur **23** und **24** entstanden, lag die Ausbeute an **23** bei 32–47%. Fujita et al.^[31] hatten **23** erstmals beschrieben, und zwar als Produkt der Belichtung von sowohl **20** als auch 1-Phenyl-1,3-cycloheptadien.

Das hohe Ausmaß der Bildung von **24** und die Zunahme seines Anteils beim Fortgang der Thermolyse beeinträchtigten die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **22** → **23** erheblich. Angesichts der Varianz des **23**:**24**-Verhältnisses ist die Behandlung der Prozesse als Parallelreaktionen 1. Ordnung nur eine sehr grobe Näherung. Die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 1 sind daher mit größeren Fehlern behaftet als in den anderen Fällen und die Aktivierungsparameter weniger zuverlässig als die Standardabweichung angibt, weil bei deren Berechnung die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten nicht eingingen.

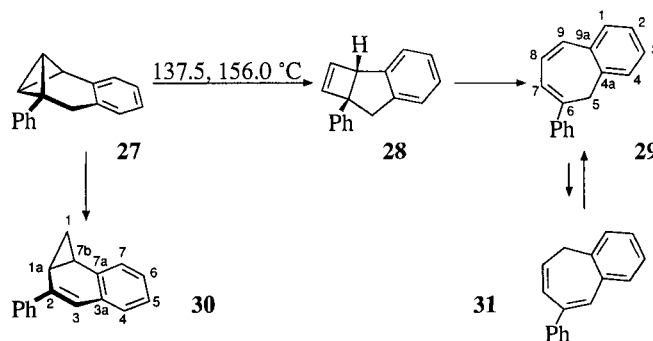
B.2. Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalin (**25**) und seiner Phenylderivate **27**, **32** und **35**

Weil die thermischen Umlagerungen der Phenylderivate **20** und **22** von **7** von Parallelreaktionen begleitet sind und die Herstellung von 7-Abkömmlingen mit zwei Phenylgruppen am Bicyclobutan-System außer einer Probe noch stark verunreinigten 2,6-Diphenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans nicht gelang^[21a], wandten wir uns dem 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalin-System zu. Die Stammsubstanz **25** war bekannt^[32], und die drei Derivate mit je einer Phenylgruppe in den drei verschiedenen Positionen seines Bicyclobutan-Systems (**27**, **32**, **35**) konnten wir aufbauen^[21].



Murata et al.^[32] hatten aus **25** in Tetrachlormethan bei 190–200 °C ein 72:28-Gemisch aus 3,7b-Dihydro-2aH-cyclobut[a]inden (**26**) und 5H-Benzocyclohepten erhalten. Wir thermolysierten jetzt **25** in einem Gemisch aus [D₆]Benzol, TMEDA und Mesitylen oder Cyclohexan, wobei mit quantitativer Ausbeute **26** entstand. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wurde bei 135.8–160.2 °C bis zu Umsätzen von 82–91% gemessen. Die Auswertung als Reaktion 1. Ordnung erbrachte die geforderte Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit. In Tab. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter zusammengestellt.

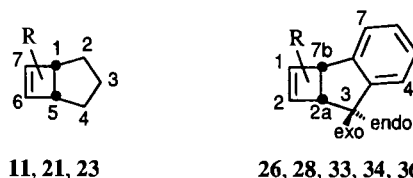
Ein weniger eindeutiges Ergebnis hatte die Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydro-3-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin (**27**) bei 137.5 und 156.0 °C, denn es entstanden die Benzocycloheptene **29** und **31** sowie das Dihydrocyclopropanaphthalin **30** mit Ausbeuten von 59–70%, 7–22% und 11–23%. Bei 156 °C erwies sich der Anteil von **30** als abhängig von der TMEDA-Konzentration in der Lösung. Bei ca. 50% TMEDA war das Minimum von **30** erreicht. Diese Abhängigkeit kennzeichnet die Bildung von **30** als Säurekatalysierten Prozeß. Dementsprechend erhielten wir **30** und daneben ein wenig **29** auch bei der Behandlung von **27** mit Trifluoressigsäure oder Tetracyanethylen. Das letztere Reagenz benutzten wir mit der Absicht, ein Addukt aus **27** herzustellen in Analogie zu den Reaktionen von **7** und **12** mit Tetracyanethylen^[33]. Als Zwischenstufe auf dem Weg zu **30** ist wie bei der Bildung von **24** aus **22** ein Derivat des 2-Norcaranyl-Kations mit einer Phenylgruppe am kationischen Zentrum anzunehmen. Die NMR-Spektren belegen die Struktur von **30**. Insbesondere sprechen die ¹H-NMR-Daten klar für eine *cis*-vicinal-substituierte Cyclopropan-Einheit.



Das Verhältnis **29**:**31** war während der Reaktion nicht konstant. Am Anfang konnten wir nur **29** beobachten, während am Ende wohl ein Zustand nahe dem Gleichgewicht der Isomeren vorlag. Damit ist zu vermuten, daß **31** aus **29** durch [1,5]-H-Wanderung hervorging. Eine Umlagerung dieser Art läuft bei 1,3,5-Cycloheptatrien im gleichen Temperaturbereich ab^[34].

Der Ein-Stufen-Prozeß **27** → **29** ist wie **7** → **9** verboten^[4]. Tatsächlich war ein Zwischenprodukt nachweisbar, dem wir aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 2) die Struktur des Dihydrocyclobutindens **28** zuschreiben. Die im Vergleich zu **26** leicht eintretende Ringerweiterung **28** → **29** war zu erwarten, da die Phenylgruppe von **28** das für diesen Prozeß als Zwischenstufe anzunehmende Diradikal^[35] zusätzlich stabilisiert und damit auch die Aktivierungsbarriere absenkt.

Auch das Verhältnis (**28** + **29** + **31**):**30** blieb im Verlauf eines Versuchs nicht konstant, so daß ähnliche Gegebenheiten wie bei der Thermolyse von **22** hinzunehmen waren. Allerdings war die Bildung von **30** aus **27** eindeutig Nebenreaktion und spielte daher eine weniger bedeutende Rolle als die Umlagerung **22** → **24**. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten des Prozesses **27** → **28** durch Behand-



^a) Lösungsmittel: [D₈]Toluol/TMEDA mit Mesitylen als internem Standard (Signal bei $\delta = 6.80$). - ^b) Nicht ermittelt. - ^c) Linienabstand des "d" = 6 Hz. - ^d) In Lit. ³¹⁾ finden sich in CCl₄ ermittelte Daten. - ^e) Zuordnung austauschbar. - ^f) Einige der angegebenen Kopplungskonstanten weichen von denen einer früheren Analyse ^{42b)} erheblich ab. - ^g) Entkopplungsversuche belegen $J_{3endo,7b} = 1.5$, $J_{3exo,7b} = 0.5$ Hz. - ^h) Lösungsmittel: TMEDA, [D₆]Benzol mit Cyclohexen als internem Standard (Signal bei $\delta = 5.70$). - ⁱ) Zuordnung austauschbar. - ^j) Von den Signalen von **29** - **31** überlagert.

die Phenylcyclobutindene **33** und **34** im Verhältnis 82:18. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet, und die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten lagen über 90%. Das Verhältnis **33:34** war bei jedem der Versuche während der gesamten Meßzeit konstant, weshalb die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von **33** und **34** im Sinne von Parallelreaktionen 1. Ordnung ermittelt wurden. Sie finden sich ebenso wie die Aktivierungsparameter in Tab. 1.

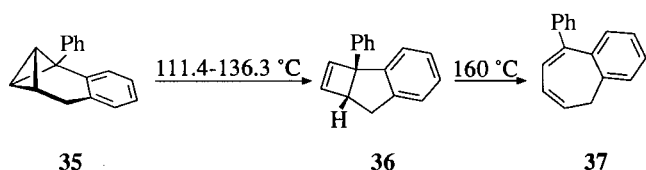
Die Zuordnung der Struktur **33** zum Hauptprodukt erfolgte anhand der NMR-Daten, und zwar im wesentlichen auf der Basis der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (Tab. 3), wobei die Phenylsubstituenten-Effekte in **21** und **23** relativ zu **11** eine wichtige Voraussetzung lieferten. So beträgt der α -Effekt in **23** 13.6 und der β -Effekt auf C-5 8.0 ppm. Wendet man diese Werte auf das Paar **26/36** an, so ergibt sich die in Tab. 3 angegebene Zuordnung von C-2a und C-7b von **26**. In **21** wurden nun dem β -Effekt auf C-5 -2.1 und dem γ -Effekt auf C-1 -4.4 ppm zugeschrieben. Dies ist aufgrund der Effekte der Phenylgruppe in 2- $^{[36a]}$ und 1-Phenylpropen $^{[36b]}$ auf das Methyl-C-Atom relativ zu

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und in einigen Fällen ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Hz, jeweils zweite Zeile) von Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-Derivaten in CDCl_3 oder C_6D_6 (33, 34). Die angegebenen Zuordnungen beruhen auf off-resonance-entkoppelten oder DEPT-Spektren sowie auf der Interpretation von Substituenteneffekten (siehe Text)

Nr.	C-6	C-7	C-1	C-5	C-2	C-3	C-4		<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>p</i> -C
11	137.5 166	137.5 166	48.1 143	48.1 143	26.7 129	23.2 129	26.7 129		-	-	-	-
21	146.2	128.0 166	43.7 144	46.0 144	26.0 ^{a)} 128	23.4 131	26.5 ^{a)} 127		134.1 -	124.8 158	128.4 157	127.4 161
23	138.8	136.3	61.7	56.1	34.1	24.7	27.1		146.1	126.2	128.1	125.7
14	139.8 167	145.1 168	55.7 143	44.6 143	132.7 ^{a)} 163	130.8 ^{a)} 160	32.9 128		-	-	-	-
	C-2	C-1	C-7b	C-2a	C-3a	C-7a	C-3	C-4, -5, -6, -7				
26	139.5 170	143.6 171	55.2 144	45.4 144	144.0 ^{a)} -	144.1 ^{a)} -	32.8 130	124.3, 126.1, 126.4, 126.7 157 159 158 160	-	-	-	-
33	149.0	133.77	51.3	44.0	143.9 ^{a)}	144.8 ^{a)}	32.2	124.8, 126.6, 126.7, 127.0 ^{b)}	133.84	125.3	128.6	128.3 ^{b)}
34	129.9	153.5	53.9	41.4	143.6 ^{a)}	145.0 ^{a)}	33.7	125.6, 126.4, 126.8, 127.2 ^{b)}	134.1	125.2	c)	b, c)
36	138.0	144.5	67.9	55.5	143.6 ^{a)}	143.8 ^{a)}	32.6	124.9, 126.2, 126.3, 126.5 ^{b)}	147.0	126.9	128.1	127.1 ^{b)}

^{a, b)} Zuordnung austauschbar. — ^{c)} Durch Banden von 33 und/oder das C_6D_6 -Signal überlagert.

Propen^[36b] gerechtfertigt: β -Effekt = +2.4, γ -Effekt = -1.0 ppm. Wenn auch in 21 beide Effekte abschirmend wirken, so ist die Zuordnung des größeren abschirmenden Werts zum γ -Effekt mit der üblichen Staffelung^[36b] in Einklang. Auf dieser Grundlage ist die Wanderung der Signale von C-2a und C-7b von 33 und 34 im Vergleich zu denen von 26 nach höherem Feld erwartet, ihr Abstand sollte aber bei 33 kleiner und bei 34 größer werden, was wir als Kriterium für die Zuordnung nutzten.



1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-1,2,3-methanonaphthalin (35) wurde bei 111.4–136.3 °C umlagert. Als einziges Produkt bildete sich das Phenylcyclobutinden 36 mit Ausbeuten von über 88%. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 1. Längeres Erhitzen auf 160 °C wandelte 36 mit 92% Ausbeute in 9-Phenyl-5H-benzocyclohepten (37) um.

C. Diskussion

C.1. Stereochemie

Als Resultat aller Thermolysen ist festzuhalten, daß Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7) und alle seine bisher untersuchten Derivate in Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (11) bzw. Abkömmlinge davon übergehen. Wo andere Verbindungen auftreten, kann deren Bildung überzeugend entweder auf

einen katalysierten Prozeß oder auf eine Folgereaktion der Thermolyseprodukte zurückgeführt werden. So gehen die neben 23 und 28 entstehenden 2-Norcaren-Derivate 24 bzw. 30 zweifellos durch Einwirkung von Säurespuren auf die Substrate 22 bzw. 27 hervor, die über die generelle Empfindlichkeit von Bicyclobutanen gegenüber Säuren^[5] hinaus offenbar besonders leicht durch solche isomerisiert werden, weshalb dieser Reaktionstyp trotz größter Sorgfalt bei der Probenvorbereitung nicht unterdrückt werden konnte. Andererseits müssen die Siebenringverbindungen 1,3-Cycloheptadien (9) und seine Derivate 19, 29 und 31 als Folgeprodukte der Bicyclo[3.2.0]hept-6-ene 11, 18 bzw. 28 betrachtet werden, die unter den Thermolysebedingungen erwartungsgemäß teilweise oder vollständig der Ringerweiterung unterliegen.

Somit erscheint die thermische Umlagerung von 7 und seinen Derivaten als stereospezifischer Prozeß. Akzeptiert man die Hypothese von Wiberg und Szeimies^[13], so sollten ausschließlich (*E,Z*)-1,3-Cycloheptadiene des Typs 10 entstehen, die dann zu *cis*-anellierten Cyclobutenen cyclisieren. Hält man die quantenmechanischen Rechnungen bezüglich der Öffnungsweise der Dreiringe in den Diradikaloiden 5^[11] und 8^[15] für verläßlich, d. h. es bestehe bestenfalls ein kleiner Aktivierungsenergie-Unterschied zwischen beiden Moden, so schließt die eindeutige Stereochemie der hier untersuchten Reaktionen eine Diradikaloid-Zwischenstufe des Typs 8 aus. Dies folgt daraus, daß die von 5 abgeleiteten Diradikaloide, die Dewar und Kirschner^[11] bei der Umlagerung von 3a,b als Zwischenstufen annehmen, für „erlaubte“ und „verbotene“ Ringöffnung nur eine um ca. 2 kcal mol⁻¹ differierende

Barriere aufweisen sollen. Zweifellos wäre diese Differenz bei **8** verkleinert, weil der „verbotene“ Prozeß (*Z,Z*)-1,3-Cycloheptadien (**9**) lieferte, das viel stabiler ist als (*E,Z*)-1,3-Cycloheptadien (**10**), das Produkt des „erlaubten“ Wegs.

Die Stereospezifität der Reaktionen von **7** und seinen Derivaten steht nur in scheinbarem Widerspruch zu den Ergebnissen von Closs und Pfeffer^[10] mit **3a,b**, denn dort könnten die geringen Mengen der 2,4-Hexadiene **4**, die nicht auf „erlaubtem“ Weg entstehen, durchaus das Resultat einer Katalyse sein. Die Befunde, daß aus beiden Ausgangsverbindungen in ähnlichem Ausmaß 1-Methyl-2-vinylcyclopropane gebildet werden, sprechen für eine Säurekatalyse. Die Behandlung von **27** mit Trifluoressigsäure erbrachte ein Ergebnis dieser Art, nämlich das Vinylcyclopropan **30** und das Dien **29**, das Produkt der thermisch „verbotenen“ Reaktion. Analog lassen sich die Produktgemische der Thermolysen von Hexamethyl-^[37a] und 1,2,2,4,4-Pentamethylbicyclo[1.1.0]butan^[37b] auf den gleichzeitigen Ablauf von thermischer und Säure-katalysierter Umlagerung zurückführen. Die für den einleitenden Schritt auf dem Weg zu den unerwarteten Verbindungen formulierten Diradikale^[37a,b] halten wir für unwahrscheinlich.

C.2. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter

Die in Tab. 1 zusammengestellten kinetischen Daten wurden in unterschiedlichen, jedoch in allen Fällen unpolaren Lösungsmitteln bestimmt, da der wahrscheinlichste Mechanismus dieser Reaktionen (siehe unten) höchstens eine sehr geringe Abhängigkeit der Aktivierungsparameter von der Lösungsmittelpolarität erwarten läßt, ist der direkte Vergleich aller Werte sicherlich eine gute Näherung.

Im Vergleich zu früher^[17a] ergaben die jetzigen Messungen der 7-Umlagerung mit $E_a = 37.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ einen um $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ kleineren Wert. Zur Gegenüberstellung der Reaktivität von **7** und seinen Derivaten haben wir relative Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel} in Tab. 1) berechnet und die von **7** $\equiv 1$ gesetzt. Als Temperatur hierfür wählten wir 150°C , weil dieser Wert nahe am oder im Meßbereich der Mehrzahl der Substrate liegt. Lediglich **7**, **17** und **20** erforderten Extrapolationen über $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Die ΔS^\ddagger - und $\lg A$ -Werte zeigen große Schwankungen ($+5$ bis $-14 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. $10.4\text{--}14.5$), die auf der Basis des wahrscheinlichsten Mechanismus nicht einsichtig erscheinen. Ursache dafür sind relativ große Unsicherheiten bei den Geschwindigkeitskonstanten, besonders dort, wo Nebenreaktionen eine Rolle spielen und/oder nur bei zwei Temperaturen gemessen wurde. Die angegebenen Standardabweichungen ermittelten wir ohne die Unsicherheiten der k -Werte, weshalb die tatsächliche Fehlerbreite in den genannten kritischen Fällen erheblich größer ist. Die Diskussion stützt sich daher im wesentlichen auf die k_{rel} -Werte und nicht auf die Aktivierungsparameter. Die Gesamtheit der ΔS^\ddagger - und $\lg A$ -Werte vermittelt den Eindruck, daß diese Größen wohl generell in der Nähe von $0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. 13 liegen.

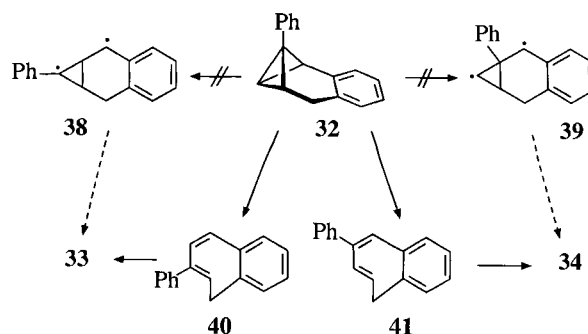
Homobenzvalen (**12**) lagert wesentlich schneller um als sein Dihydroderivat **7**^[17a]. Der jetzt ermittelte Faktor der Beschleunigung beträgt 3860. Auch in 3-Methylen-

tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**15**) ist die Ethylen-Einheit in Konjugation mit dem Bicyclobutan-System und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu **7** auf das 590fache^[19]. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**22**) 70mal so schnell umlagert wie die Stammsubstanz **7**. Zwar ist dieser Faktor aus den erwähnten Gründen recht unzuverlässig, jedoch weist schon die im Vergleich zur 7-Umlagerung um 70°C erniedrigte Temperatur auf eine massive Beschleunigung.

Ein entscheidendes Experiment war nun der Einsatz des 1-Phenylderivats **20** von **7**. Hätten sich hierbei ähnliche Geschwindigkeitskonstanten wie bei **22** ergeben, wäre die Hypothese von einem intermediären Diradikal des Typs **8** stark gestützt worden. Jedoch erfolgt der Übergang **20** \rightarrow **21** mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit wie **7** \rightarrow **11**. Es besteht somit das Phänomen, daß eine der zu lösenden Bindungen des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Systems durch eine Phenylgruppe an C-2 aktiviert wird, nicht aber durch eine solche an C-1. Dies spricht gegen eine Diradikal-Zwischenstufe des Typs **8**, denn sie müßte durch eine Phenylgruppe an jedem der beiden Radikalzentren eine Stabilisierung erfahren.

Die Umlagerung des Tetracyclooctans **17** ist gegenüber der von **7** ein wenig verlangsamt. Dies überrascht nicht, da eine Cyclopropan-Einheit im Falle der zur Diskussion stehenden Mechanismen keinen großen Einfluß erwarten läßt. So stabilisiert sie ein nachbarständiges Radikalzentrum nur wenig^[37c], und auch hinsichtlich der Absenkung der Energie des Übergangszustands pericyclischer Reaktionen, an denen sich das nachbarständige C-Atom beteiligt, ist nichts Auffälliges bekannt. Damit ergibt sich lediglich die von vornherein kaum bezweifelte Aussage, daß eine zwitterionische Zwischenstufe, in der der augenscheinlich unbeteiligte Dreiring ein kationisches Zentrum stabilisieren würde, nicht auftritt.

1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methanonaphthalin (**25**) lagert 410mal so schnell um wie **7**. Somit hat die Benzoanellierung in Konjugation mit dem Bicyclobutan-System eine ähnliche Beschleunigung zur Folge wie die Ethylen-Einheiten in **12** und **15** und die Phenylgruppe in **22**. Bemerkenswert ist der Befund, daß **25** und seine Phenylderivate **27**, **32** und **35** ähnlich schnell reagieren. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der reaktivsten Verbindung (**35**) und der am wenigsten reaktiven (**27**) unterscheidet lediglich ein Faktor von ca. 11. Verglichen mit **25** geht das 1-Phenylderivat **35** siebenmal so schnell in den Cyclobuten-Abkömmling über. Die Gegenwart eines zweiten Arylsubstituenten an einem seitli-

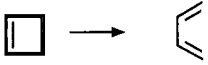
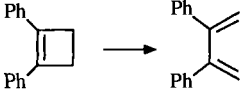
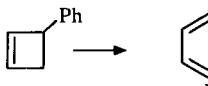
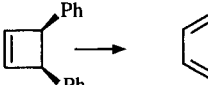
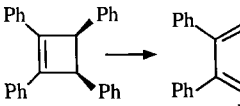
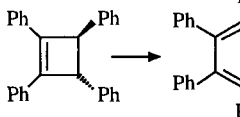


chen C-Atom des Bicyclobutan-Systems steigert zwar die Geschwindigkeitskonstante weiter, aber nur um einen Bruchteil des Faktors der ersten Arylsubstituenten.

Im Hinblick auf ein Diradikal des Typs **8** als Zwischenstufe liefert die Thermolyse des Phenylderivats **32** von **25** ebenso wie schon **20** eine eindeutig negative Antwort. In **32** tragen beide C-Atome einer der Bindungen, die bei der Umlagerung gespalten werden kann, Arylgruppen. Dies sollte bei der geschwindigkeitsbestimmenden Bildung einer Diradikal-Zwischenstufe zu einem Vorzug von ca. 11 kcal mol⁻¹ [18] zugunsten von **38** im Vergleich zur Alternative **39** führen. Damit würde nur das Folgeprodukt von **38**, d.h. **33**, entstehen. Abgesehen davon, daß die selektive Umwandlung **38** → **33** ohne den Konkurrenzprozeß **38** → 7-Phenyl-5H-benzocyclohepten, wie schon diskutiert [15], schwer verständlich wäre, entsteht aber aus **32** neben **33** in erheblichem Ausmaß **34** (**33**:**34** = 82:18). Dies ist mit einem mechanistischen Schema, das sich auf die Diradikale **38** und **39** stützt, nicht in Einklang. Der konzertierte Übergang von **32** in Derivate von (*E,Z*)-1,3-Cycloheptadien (**10**), etwa **40** und **41** oder ihre Isomere mit ausgetauschten Konfigurationen der Ethylen-Einheiten, erklärt den Befund besser, daß die durch zwei Arylgruppen aktivierte Bindung von **32** (C-1—C-2) nur ca. viermal so schnell gebrochen wird wie die einfach aktivierte (C-1—C-9). Diese geringfügige Wirkung der Phenylgruppe in **32** bestätigt das schon bei **20** entdeckte Phänomen.

Die kinetischen Daten in Tab. 1 zeigen Parallelen zu den Werten der thermischen Umlagerung von Cyclobutenen

Tab. 4. Arrheniussche Aktivierungsparameter und relative Geschwindigkeitskonstanten bei 150 °C der elektrocyclischen Ringöffnung von Cyclobutenen

Reaktion	k_{rel}	E_a [kcal mol ⁻¹]	log A	Lit.
	≡ 1	32.5	13.1	23d)
	0.9	32.0	12.8	23e)
	460	26	12.4	23b)
	13600	24.5	13.1	23c)
	3760	25	12.8 ^{a)}	23a)
	9890	21	11.2 ^{a)}	23a)

^{a)} Aus Daten in Lit. [23a] berechnet.

(Tab. 4), die als konzertierte Reaktion mit konrotatorischem Verlauf zu betrachten ist [4,38] und wie die Umlagerung von Bicyclobutanen zu 1,3-Butadienen führt: erstens liegen die lg A-Werte im gleichen Bereich; zweitens wirkt eine Phenylgruppe an C-3 von Cyclobuten beachtlich beschleunigend [23a—d] wie die Phenylgruppe in **22**, die Benzogruppe in **25**, die Naphthalin-Gruppierung in **16** und auch die Ethylen-Einheiten in **12** und **15**, d.h. wie ein Aryl- oder Vinylsubstituent an C-2 des Bicyclobutan-Gerüsts; und drittens hat die Phenylgruppe an den olefinischen C-Atomen von Cyclobuten [23a,c—e] wie eine Phenylgruppe an den Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atomen von **20** und **32**, d.h. an C-1 des Bicyclobutan-Gerüsts, wenn überhaupt, nur einen sehr kleinen Effekt.

Die Wirkung einer Phenylgruppe an C-3 von Cyclobuten und C-2 von Bicyclobutan kann damit beschrieben werden, daß diese Substituenten im Zuge der Reaktion in Konjugation mit dem π -Elektronen-System des 1,3-Butadiens gelangen. Allerdings beläuft sich die thermochemische Konjugationsenergie zwischen Phenyl- und Vinylgruppe wie in Styrol nur auf 2.2 kcal mol⁻¹ [39]. Damit ist im Übergangszustand der Cyclobuten- und Bicyclobutan-Isomerisierung die Wirkung einer C-3- bzw. C-2-Phenylgruppe stärker als im Produkt. D.h. eine Phenylgruppe an einem C-Atom, an dem eine σ -Bindung gelöst und eine π -Bindung geknüpft wird, übt im Übergangszustand eine Stabilisierung aus, die größer ist als die neu gewonnene Mesomerie-Energie des Produkts. Diese Stabilisierung des Übergangszustands ist etwa halb so groß wie die auf ca. 11 kcal mol⁻¹ [18] festlegbare Mesomerie-Energie in einem Benzyl-Radikal.

1,2-Diphenyl-1-cyclobuten [23e] lagert etwa gleich schnell um wie Cyclobuten [23d] selbst. Die Phenylgruppen im Ausgangsmaterial stehen wie im Produkt an sp²-hybridisierten C-Atomen. Dies führt zu keiner Stabilisierung des Übergangszustands durch die Substituenten. Auch die Phenylgruppen in **20** und **32**, die an C-1 des Bicyclobutan-Gerüsts gebunden sind, haben kaum eine Wirkung auf die Geschwindigkeit der Umlagerung. Anders als in 1,2-Diphenyl-1-cyclobuten wird aber in **20** und **32** eine σ -Bindung am phenyltragenden C-Atom gespalten und durch eine π -Bindung ersetzt. Der sehr kleine Effekt dieser Phenylgruppen bietet das entscheidende Argument gegen die Diradikalzwischenstufe. Warum jedoch der konzertierte Prozeß nicht wenigstens eine moderate, sondern bestenfalls eine kleine Beschleunigung erfährt (Faktor 1.1 bei **20** gegenüber **7**, Faktor 4.3 bei **32** gegenüber **25**), ist schwer verständlich. Uns ist auch kein Präzedenzfall bekannt. *cis*-3,4-Diphenyl-1-cyclobuten [23c] (Tab. 4) belegt im Vergleich zu 3-Phenyl-1-cyclobuten [23b], daß je eine Phenylgruppe an beiden Enden der zu spaltenden σ -Bindung die Umlagerung wesentlich stärker beschleunigen (Faktor 13600) als insgesamt nur eine Phenylgruppe (Faktor 460), auch wenn ein Teil der Beschleunigung bei *cis*-3,4-Diphenyl-1-cyclobuten wohl auf die Destabilisierung des Grundzustands zurückzuführen ist. Im Beispiel **32** zur Bicyclobutan-Thermolyse trifft dies nicht zu. Möglicherweise wechselwirkt die Phenylgruppe an C-1 des Bicyclobutan-Gerüsts intensiv mit der Zentralbindung, die ja eine aus zwei fast reinen p-Orbitalen konstituierte σ -Bin-

dung ist^[5]. Auf dem Weg zum Übergangszustand müßte dann diese Konjugation zum Teil aufgegeben werden, was wohl die Stabilisierung, die die Phenylgruppe bei der Lösung der seitlichen Bicyclobutan-Bindung ausüben könnte, in etwa aufwiegt.

Ohne Zweifel schließen die bisher diskutierten Daten die Öffnung des Bicyclobutan-Systems zu einem Diradikal aus und stützen eine konzertierte Umlagerung in eine 1,3-Butadien-Einheit. Wie synchron ist aber dieser Prozeß? Vollzieht sich also die Lösung der beiden σ -Bindungen gleichzeitig in gleichem Maße, oder ist im Übergangszustand eine der beiden Bindungen stärker gestreckt als die andere? Zu dieser Frage bietet das Cyclobuten-Modell keine Parallele, jedoch geben die kinetischen Daten der Thermolyse von **27** eine klare Antwort. In **27** tragen C-2 und C-4 des Bicyclobutan-Gerüsts, d. h. die äußeren Termini der zu lösenden σ -Bindungen, je eine Arylgruppe. Somit liegt eine Situation vor, die die Aktivierung beider Bindungen erwarten läßt, wenn man sich auf die Modelle **22** und **25** beruft, die jeweils nur über eine Arylgruppe verfügen und durch diese im Vergleich zur Stammsubstanz **7** erheblich beschleunigt umlagern. Tatsächlich reagiert jedoch **27** etwas langsamer als **25** (Faktor 0.6) und nur wenig schneller als **22** (Faktor 3.7). Dieser Befund belegt, daß eine der Arylgruppen von **27** im wesentlichen unwirksam bleibt. Damit ist nur ein stark asynchroner pericyclischer Prozeß im Einklang, nicht aber ein synchroner.

C.3. Schlußfolgerung

Die Effekte der Arylgruppen am Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-System auf die Geschwindigkeitskonstanten schließen für die thermische Umlagerung sowohl einen Mechanismus mit der geschwindigkeitsbestimmenden Bildung eines Diradikals als auch einen synchronen konzertierten Verlauf aus. Der von Shevlin und McKee^[9] anhand quantenmechanischer Rechnungen vorgeschlagene unsymmetrische Übergangszustand **6**, der einem einstufigen aber stark asynchronen Verlauf entspricht, erklärt die experimentellen Ergebnisse zum Übergang der Bicyclobutan- in eine 1,3-Butadien-Einheit am besten, zumindest am Beispiel des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Systems.

Die Enthalpien der Übergangszustände der Umlagerungen **32** \rightarrow **33** und **35** \rightarrow **36** liegen knapp 30 kcal mol⁻¹ über denen der Ausgangsverbindungen. Geht man davon aus, daß das Diradikal **5** 49 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als Bicyclobutan (**1**)^[9,15] und daß dies in etwa auch für **8** relativ zu **7** gilt, so führt die zweimalige Subtraktion der Benzylradikal-Mesomerieenergie (ca. 11 kcal mol⁻¹ [18]) zu 27 kcal mol⁻¹ als Schätzwert der Reaktionsenthalpien für **32** \rightarrow Diradikal **38** und die analoge Bildung eines Diradikals aus **35**, wobei im letzteren Fall die Additivität der Wirkungen zweier Arylgruppen auf ein Radikalzentrum vorausgesetzt ist. Bei Gültigkeit dieser Schätzung sollten also **32** und **35** den Umlagerungsweg über ein Diradikal bevorzugen. Wie oben geschildert, sprechen aber die experimentellen Befunde gegen diesen Verlauf und charakterisieren damit die Abschätzung der Enthalpien von **38** und des analogen, zu **35** gehörenden Diradikals als zu grobe Näherung. Insbesondere könnte bei

38 eine Rolle spielen, daß sich die Benzylresonanz-Stabilisierung im Falle der Phenylcyclopropyl-Einheit nicht voll entfalten kann, weil die Einebnung des Radikalzentrums im Dreiring zur Erhöhung der Spannungsenergie führt.

Vom Übergangszustand **6** aus soll 1,3-Butadien mit einem Torsionswinkel von 90° zwischen beiden Vinylgruppen entstehen^[9]. Im Falle der Umlagerung von **7** und seinen Derivaten ist von einer (*E,Z*)-1,4-disubstituierten Butadien-Einheit auszugehen, die in einen Siebenring inkorporiert ist, z. B. **10**^[15], **13**, **40** und **41**. Hier paßt ein Torsionswinkel von 90° gut zur günstigsten Konformation, weil die *s-cis* oder *s-trans*-Form wegen zu hoher Spannungsenergien unerreichbar sind, und für den konrotatorischen Ringschluß zu Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**11**) und seinen Derivaten ist diese 90°-Konformation eine vorteilhafte Voraussetzung.

Azulvalen^[40a] und Heptalvalencarbonitril^[40b], die Derivate von Homobenzvalen (**12**) sind, gehen mit $E_a = 28.6$ kcal mol⁻¹ und $\lg A = 12.3$ bzw. $E_a = 27.2$ kcal mol⁻¹ und $\lg A = 12.7$ ohne Einschaltung eines Cyclobuten-Derivats in Azulen bzw. das entsprechende Heptalencarbonitril über. Bei Azulvalen kann die Einstufigkeit als Zehn-Elektronen-Prozeß interpretiert werden^[40a] in Analogie zur Umlagerung von Benzvalen in Benzol, die man als konzertierten Sechselektronen-Prozeß betrachtet^[40c]. Dagegen paßt das Verhalten des Heptalvalen-Derivats^[40b] weder in das eine, hier gewonnene Bild noch in jenes von der Thermolyse der Aromaten-Valene.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Förderung.

Experimenteller Teil

Geräte: Lit.^[21a]. — Zur Konzentrationsermittlung bei den kinetischen Messungen dienten folgende NMR-Spektrometer: Varian T 60 (Verbindung **7**), Varian EM 360 (**17**, **25**), Varian EM 390 (**20**, **22**, **35**), Bruker AC 200 (**27**, **32**, **35**).

Kinetische Messungen: Alle bei den Thermolysen verwendeten Substanzen und Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren soweit wie möglich gereinigt und getrocknet. Nach Einbringen der Probenlösung in ein dickwandiges NMR-Röhrchen entgaste man die Lösung durch mehrere Einfrieren-Abpumpen-Auftauen-Zyklen, schmolz das Röhrchen i. Vak. ab und thermolysierte die Probe durch vollständiges Eintauchen des Röhrchens in ein thermostatisiertes Bad (Siliconöl, Lauda-NBS/S15/22-Thermostat, $\pm 0.1^\circ\text{C}$). In geeigneten Abständen entnahm man die Probe, führte NMR-analytisch die Gehaltsbestimmung durch und thermolysierte dann weiter. Pro Einzelversuch wurde die Konzentration ohne Anfangs- und Endpunkt an 6–14 Zeitpunkten ermittelt. Den Endwert erhielt man durch weiteres Erhitzen über den letzten Meßpunkt hinaus, meist bei noch etwas erhöhter Temperatur, bis keine Ausgangsverbindung mehr beobachtbar war. Zur NMR-analytischen Gehaltsbestimmung dienten entweder die Integrale oder die gedehnten Banden, deren Flächen man durch Ausschneiden und Wägen ermittelte, freiliegender Signale von Ausgangsverbindung und/oder Produkt. Mit Hilfe der so erhaltenen Konzentrationen wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach 1. Ordnung berechnet. Diese finden sich zusammen mit den Aktivierungsparametern, die aus den Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen nach den Gleichungen von Arrhenius und Eyring hervorgehen, in Tab. 1.

Thermolyse von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (7): Ca. 100 mg 7^[13,41a] wurden mit 75 mg Mesitylen (interner Standard) und 30 mg *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in 0.3 ml [D₈]-Toluol gemischt. Man fügte eine Spatelspitze LiAlH₄ zu, beließ die Mischung 15 h bei 20°C, verdampfte dann die flüchtigen Stoffe i. Vak. und kondensierte sie in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten NMR-Röhrchen, das zuvor bei angelegtem Hochvakuum mit einer offenen Flamme ausgeheizt worden war. Die Thermolysen wurden bei 199.7 und 220.1°C ausgeführt (siehe Tab. 1). Nach drei Halbwertszeiten waren Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (11) und 1,3-Cycloheptadien (9) bei praktisch quantitativer Ausbeute im Verhältnis 98.8:1.2 entstanden. Beim Endpunkt, d. h. bei so gut wie vollständig umgesetztem 7, lag der Gehalt an 9 bei mehreren Prozent. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten anhand des Pseudotripletts von 11 bei $\delta = 5.93$, der breiten Bande von 9 bei 5.85 und des Mesitylen-Signals bei 6.80.

Versuche zur Übertragung der Reaktion in den präparativen Maßstab schlugen fehl. Auch bei gleicher Probenvorbereitung entstanden beim Einsatz von 1 g 7 im Bombenrohr immer signifikante Mengen an 2-Norcarenen.

Als TMEDA als Komponente des Thermolysegemisches weglassen wurde, entstand bei 200°C aus 7 ein 1.4:1.0-Gemisch aus 11 und 3-Methylen-1-cyclohexen. Die letztere Verbindung wurde durch Vergleich ihres ¹H-NMR-Spektrums (in [D₈]Toluol) mit dem der nach Gassman und Atkins^[24] bereiteten authentischen Substanz identifiziert: $\delta = 1.4-2.5$ (m; 4,5,6-H₂), 4.86 (br. s; =CH₂), 5.78 und 6.25 (jeweils dm, $J_{1,2} \approx 10.5$ Hz; 1,2-H). — ¹H-NMR von 11: Tab. 2. — ¹³C-NMR von 11: Tab. 3.

Thermolyse von Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (17) und seinem Deuterioderivat 17a: Die Synthese von 17 kann entweder aus Benzvalen via Homobenzvalen (12)^[25] oder ökonomischer aus 1,4-Cyclohexadien^[26] erfolgen. — Für die kinetischen Untersuchungen wurden die Proben wie bei der Thermolyse von 7 vorbereitet. Sie erfolgten bei 209.3 und 229.3°C (siehe Tab. 1) durch Messung der Abnahme des 17-Gehalts anhand des Quintetts bei $\delta = 2.74$, der Zunahme des Gehalts an Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en (18) anhand des breiten Singuletts bei 6.17 (bei 60 MHz; 7,8-H) und des Quartetts bei -0.21 ($J_{2,3\alpha} \approx J_{3,3} \approx J_{3\alpha,4} \approx 4.3$ Hz; 3 α -H) und der Zunahme des Gehalts an Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (19) anhand der olefinischen Signale bei 5.5–6.1 jeweils unter Normierung auf das Integral des Mesitylen-Signals bei 6.80. Bei quantitativer Ausbeute lag nach einer Halbwertszeit das Verhältnis 18:19 bei ca. 87:13, nach zwei Halbwertszeiten bei ca. 77:23. Nach drei Halbwertszeiten deutete sich Bildung einer weiteren Verbindung an durch ein Pseudotriplett bei $\delta = 6.44$ (Linienabstand 4.2 Hz) und ein Quartett bei -0.58 ($J = 4.3$ Hz). Bei weiterem Erhitzen (mehr als zehn Halbwertszeiten) wurde 18 vollständig zugunsten dieses neuen Produkts verbraucht. Vermutlich handelt es sich um das Diels-Alder-Addukt von 18 an das Diensystem von 19. Daneben war eine kleine Menge Benzol entstanden, wohl als Zerfallsprodukt von 19^[29].

17a gewannen wir durch Behandlung von 17 mit *n*-Butyllithium und Reaktion des lithiierten 17 mit D₂O nach der Vorschrift für [3,4-D₂]Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan^[41b]. Im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) von 17a fehlt im Vergleich zu dem von 17^[26] das bei $\delta = 1.39$ zentrierte Multipllett und die Feinstruktur der Banden bei 2.74 und 2.16. — Zur Thermolyse von 17a bereiteten wir die Probe ähnlich wie bei 17 vor; wir verwendeten lediglich [D₆]Benzol statt [D₈]Toluol. Daß sich nach 6 h bei 210°C etwa die Hälfte von 17a in [7,8-D₂]Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en (18a) umgewandelt hatte, bewies das ¹H-NMR-Spektrum durch das Quartett bei $\delta = -0.21$ und die weitgehende Abwesenheit des breiten Singuletts bei 6.17. Das Restsignal geht auf den unvollständigen Deuteriumgehalt von 17a zurück.

Thermolyse von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (20): Man löste 180 mg 20^[21a,31], 20 mg Cyclohexan (interner Standard) und 40 mg Cyclohexan (Locksignal für das NMR-Spektrometer) in 0.2 ml C₆D₆, versetzte das Gemisch mit einigen Spatelspitzen LiAlH₄ und bewahrte es über Nacht bei 20°C auf. Dann dampfte man das Gemisch in einer sorgfältig getrockneten Apparatur (Erhitzen mit einer Flamme bei angelegtem Hochvakuum) bei 20°C/10⁻⁴ Torr vom LiAlH₄ ab, kondensierte es nach sehr kurzem Weg in einem gekühlten Kőlbchen mit angeschnittenem NMR-Röhrchen, füllte es durch Drehen des Kőlbchens in das NMR-Röhrchen und schmolz dieses i. Vak. ab. Die Thermolysen erfolgten bei 197.4 und 219.5°C. Der zeitliche Verlauf wurde anhand der Abnahme der Intensität des 2,6-H-Signals von 20 bei $\delta = 2.73$ und der Zunahme der Intensität des 7-H-Tripletts von 6-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (21) bei 5.94 verfolgt, wobei das Cyclohexen-Signal bei 5.60 als interner Standard diente. Bei Umsätzen von 80–91% lagen die Ausbeuten von 21, bezogen auf umgesetztes 20, bei 48–82%. Vom nicht identifizierten zweiten Produkt stammen breite, bei $\delta = 5.70$ und 6.05 zentrierte Banden.

Zur Isolierung von 21 thermolysierte man mehrere Proben nach Messung der Kinetik, bis kein 20 mehr beobachtbar war, engte dann die vereinigten Lösungen bei 20°C/20 Torr ein und erhielt aus dem Rückstand durch Destillation bei 70°C (Bad)/0.1 Torr ein farbloses Öl, das durch Dickschichtchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan) gereinigt wurde. Erneute Destillation bei 70°C (Bad)/0.1 Torr lieferte reines 21. Die Reinigungsoperationen gingen mit großen Substanzverlusten einher. — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

Thermolyse von 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (22): Man löste ca. 200 mg eines 31:8:3:1-Gemischs^[21a] aus 22, 3-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan, *endo*-6-Phenyltricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan und 1-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (23), 40 mg Cyclohexan, 30 mg TMEDA und 10 mg Anisol (interner Standard) in 0.2 ml C₆D₆, trocknete das Gemisch mit LiAlH₄ und brachte es, wie bei der Thermolyse von 20 beschrieben, ins NMR-Röhrchen. Die Reaktionen wurden bei 129.9, 130.0, 137.9 und 148.0°C ausgeführt. Den zeitlichen Verlauf verfolgte man anhand der Zunahme der Intensität der Doppeldubletts von 6- und 7-H von 1-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (23) bei $\delta = 5.94$ und 6.04 sowie des 3-H-Multipletts von 2-Phenyl-2-norcarenen (24) bei 5.64 (vgl. Lit.^[21a]), wobei das Methoxy-Singulett von Anisol bei 3.42 als interner Standard diente. Von 22 lag keine Bande frei, so daß die Bestimmung seiner Anfangskonzentration nicht möglich war. Da über 23 und 24 hinaus kein Produkt gefunden wurde, nehmen wir an, daß der Übergang von 22 in 23 und 24 quantitativ erfolgte. Das Verhältnis 23:24 war bei den einzelnen Versuchen zeitlich nicht konstant; es belief sich kurz nach Beginn der Thermolysen auf 1.17–0.66 und am Ende auf 0.90 bis 0.47.

Zur Isolierung von 23 thermolysierte man mehrere Proben nach Messung der Kinetik, bis die Konzentrationen von 23 und 24 nicht mehr zunahmen, engte die vereinigten Lösungen bei 20°C/20 Torr ein, destillierte die flüchtigen Anteile bei 70°C (Bad)/0.1 Torr aus dem Rückstand und gewann reines 23 durch präparative Gaschromatographie (Säule: 6 m, 25% Silicon SE 30 auf Chromosorb[®] W/AW DMCS, 130°C). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₁₃H₁₄ (170.3) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.61 H 8.31

Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methanonaphthalin (25): Man löste 170 mg 25^[32], 50 mg TMEDA und 50 mg Mesitylen oder 30 mg Cyclohexan (interner Standard) in 0.3 ml C₆D₆, trocknete das Gemisch mit LiAlH₄ und verfolgte die Reaktion bei 135.8–160.2°C wie üblich anhand der Abnahme der Intensität des 2,9-H-Tripletts von 25 bei $\delta = 1.98$ und der Zunahme der Intensität

der 1- und 2-H-Signale von *3,7b-Dihydro-2aH-cyclobut[a]inden* (**26**)^[42] bei 6.10 und 6.33. Die Bildung von **26** aus **25** verlief ohne Nebenprodukte.

Zur Isolierung von **26** erhitze man mehrere Proben nach Messung der Kinetik bis zum vollständigen Umsatz von **25** und gewann reines **26** durch präparative Gaschromatographie (Säule wie bei der Isolierung von **23**, aber 140°C). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydro-3-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin (27): Man rührte Gemische aus 1 ml C₆D₆, 0.3 ml TMEDA und 0.04 ml Cyclohexen oder 0.1 ml C₆D₆, 1.5 ml TMEDA und 0.06 ml Cyclohexen 1 h mit einer Spatelspitze LiAlH₄, entgaste sie dann durch drei Einfrieren-Abpumpen-Auftauen-Zyklen, verdampfte die flüchtigen Anteile i. Vak. und kondensierte sie in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten NMR-Röhrchen, das zuvor mit ca. 20 mg reinem und trockenem **27**^[21a] beschickt worden war. Nach Abschmelzen des NMR-Röhrchens i. Vak. wurde bei 137.5 und bei 156.0°C (jeweils zwei Versuche) thermolysiert. Die Anfangskonzentration von **27** ermittelte man durch Integration des 4-H₂-Singulets bei $\delta = 2.97$ im Vergleich zum Integral des Cyclohexen-Signals bei 5.69. Den zeitlichen Verlauf kontrollierte man anhand der Intensität der 7-H-Dubletts von *6-Phenyl-5H-benzocyclohepten* (**29**) und *8-Phenyl-5H-benzocyclohepten* (**31**) sowie der 1- und 2-H-Doppeldubletts von *3,7b-Dihydro-2a-phenyl-2aH-cyclobut[a]inden* (**28**), die nahe benachbart bei $\delta \approx 6.23$ auftauchten. Als Maß für *1a,7b-Dihydro-2-phenyl-1H-cyclopropa[a]naphthalin* (**30**) diente das Integral des 3-H-Signals bei $\delta = 6.60$. Die kinetischen Messungen wurden über 2.6–3.4 Halbwertszeiten ausgeführt. Zur Bestimmung der Endkonzentrationen wurden die Proben solange erhitzt, bis eine Zunahme der Signalintensitäten von **29–31** nicht mehr beobachtbar war. Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes **27**, betrugen über 90%, und zwar für **29** 59–70%, für **31** 7–22% und für **30** 11–23%.

Aus den Konzentrationen von **28**, **29** und **31** im Verlauf der Reaktion folgt, daß die Verbindungen auseinander hervorgehen. So lag bei einem Versuch nach 0.18 Halbwertszeiten das Verhältnis **28:29** bei 1.0:2.6, während die Signale von **31** noch nicht erkennbar waren. Nach 1.02 Halbwertszeiten war **28:29** = 1.0:5.7, und die Signale von **31** konnte man bestenfalls errahnen. Dagegen fand man nach 3.29 Halbwertszeiten die Banden von **28** nicht mehr, und **29:31** lag bei 4.2:1.0. Als Beleg für die Struktur von **28**, das nur intermediär beobachtet wurde, dienen die ¹H-NMR-Signale (Tab. 2) der nichtaromatischen Strukturelemente.

Versuche zur Trennung von **29–31** durch Mitteldruckchromatographie (SiO₂, Petroleumbenzin/Essigester 95:5) scheiterten.

29: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.51$ (s; 5-H₂), 6.37 (d, $J_{7,8} = 5.9$ Hz; 7-H), 6.61 (dd, $J_{8,9} = 11.4$ Hz; 8-H), 7.12 (d; 9-H), 7.18–7.46 (m; 7 arom. H), 7.55 (m; 2 arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 38.1$ (t; C-5), 122.1, 125.7, 127.2, 127.4, 127.7, 128.8, 129.0, 132.8 (jeweils d; C-1,2,3,4,7,8,9, *p*-C), 126.7 (d; *o*-C), 128.4 (d; *m*-C), 135.8, 136.2, 138.7, 141.6 (jeweils s; C-4a,6,9a, *ipso*-C).

31: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.10$ (d, $J_{5,6} = 7.0$ Hz; 5-H₂), 5.98 (dt, $J_{6,7} = 10.0$ Hz; 6-H), 6.30 (br. d; 7-H); die Signale der arom. H und von 9-H sind von denen der arom. H von **29** und **30** überlagert.

Behandlung von 27 mit Tetracyanethylen sowie Trifluoressigsäure: Zu einer Lösung von 100 mg (0.46 mmol) **27** in 5 ml Acetonitril gab man unter Rühren bei 20°C 59 mg (0.46 mmol) Tetracyanethylen, wobei sofort eine grüne Färbung auftrat. Man ließ 45 min weiterrühren, engte dann i. Vak. ein, digerierte den zurückbleibenden grünen Feststoff mit 5 ml Ether, filtrierte und führte mit dem eingengten Filtrat eine Mitteldruckchromatographie durch (SiO₂,

Petroleumbenzin/Essigester 95:5), die ein 11:1-Gemisch aus **30** und **29** erbrachte.

In ein NMR-Röhrchen mit **27** in CDCl₃ gab man einen Tropfen Trifluoressigsäure, was zur leichten Erwärmung der Probe führte. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **30** und wenig **29** an.

30: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.07$ (\approx td, $J_{1,1} = 3.6$, $J_{1endo,1a} = 4.9$, $J_{1endo,7b} = 5.2$ Hz; *endo*-1-H), 1.72 (\approx td, $J_{1exo,1a} = 8.8$, $J_{1exo,7b} = 9.0$ Hz; *exo*-1-H), 2.26 (dddd, $J_{1a,7b} = 7.8$, $J_{1a,3} = 0.8$ Hz; 1a-H), 2.54 (ddd; 7b-H), 6.64 (br. s; 3-H), 7.12–7.48 (m; 7 arom. H), 7.70 (m; 2 arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.3$ (t; C-1), 18.3, 20.7 (jeweils d; C-1a,7b), 119.7 (d; C-3), 125.8, 127.0, 127.6, 127.9, 128.1 (jeweils d; C-4,5,6,7, *p*-C), 125.9 (d; *o*-C), 128.4 (d; *m*-C), 131.2, 134.9, 138.8, 140.4 (jeweils s; C-2,3a,7a, *ipso*-C).

Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin (32): Die Probenvorbereitung geschah wie bei der Thermolyse von **27**. Die Anfangskonzentration ermittelte man ¹H-NMR-spektroskopisch anhand des Integrals des Doppeldoppeldubletts von **32**^[21a] bei $\delta = 3.21$ im Vergleich zum Integral des Cyclohexen-Signals bei 5.60. Je zwei Proben wurden bei 136.3 und 152.9°C umlagert. Der Fortgang der Reaktion wurde durch Integration des Singulets von *3,7b-Dihydro-2-phenyl-2aH-cyclobut[a]inden* (**33**) bei $\delta = 6.32$ und des Triplets von *3,7b-Dihydro-1-phenyl-2aH-cyclobut[a]inden* (**34**) bei 6.03 über 3.6–4.2 Halbwertszeiten überwacht. Bei der Endwertsbestimmung lagen die Ausbeuten an **33** und **34** bei 74–81 bzw. 16–18%.

Das Gemisch aus **33** und **34** überstand die Chromatographie an Kieselgel nicht. Daher isolierte man es durch vollständiges Einengen der Proben der Geschwindigkeitsmessung i. Vak. NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) und Elementaranalyse belegen die Reinheit dieses Gemisches.

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.14 H 6.21

Thermolyse von 1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin (35): Die Probenvorbereitung geschah wie bei der Thermolyse von **27**. Die Anfangskonzentration ermittelte man anhand des Integrals des Dubletts von **35**^[21a] bei $\delta = 2.62$ im Vergleich zum Integral des Cyclohexen-Signals bei 5.60. Je zwei Proben wurden bei 111.4, 119.9, 129.2 und 136.3°C umlagert. Der Fortgang der Reaktion wurde durch Integration des Doppeldubletts von *3,7b-Dihydro-7b-phenyl-2aH-cyclobut[a]inden* (**36**) bei $\delta = 5.90$ über 2.2–4.1 Halbwertszeiten beobachtet. Beim Endwert lagen die NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten von **36** bei 88–97%. Zur Isolierung von **36** wurde eine Probe nach der Messung der Kinetik i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand destillierte **36** bei 70°C (Bad)/10^{−3} Torr als zähes farbloses Öl. — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (100) [M⁺], 217 (66), 216 (15), 215 (34), 203 (56), 202 (54), 189 (17), 141 (13), 115 (18), 101 (16). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 **36:** Gef. C 93.91 H 6.67
37: Gef. C 93.61 H 6.51

Eine Lösung von **36**, die durch Umlagerung von 250 mg (1.15 mmol) **35** erhalten worden war, erhitze man 3 h auf 160°C. Danach waren die ¹H-NMR-Signale von **36** verschwunden und nur die von *9-Phenyl-5H-benzocyclohepten* (**37**) beobachtbar. Durch Einengen i. Vak. und Destillation bei 70°C (Bad)/10^{−3} Torr wurden 230 mg (92%) **37** als farbloses Öl isoliert, das in der Vorlage kristallisierte, Schmp. 96–98°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (100) [M⁺], 217 (59), 216 (12), 215 (35), 203 (50), 202 (50), 189 (12), 141 (12), 115 (16), 108 (14), 101 (17), 94 (11). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.10$ (d, $J_{5,6} = 6.5$ Hz; 5-H₂), 5.90 (dt, $J_{6,7} = 9.6$ Hz; 6-H), 6.14 (dd, $J_{7,8} = 5.3$ Hz; 7-H), 6.72 (d; 8-H), 7.00–7.50 (m; 1,2,3,4-H), 7.35 (s; C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 34.8$ (t; C-5), 125.1, 126.2, 126.9, 127.2, 128.6,

128.9, 129.3 (jeweils d; C-1,2,3,4,6,7,8, *p*-C), 128.2, 129.2 (jeweils d; *o,m*-C), 137.4, 139.0, 144.1, 145.8 (jeweils s; C-4a,9,9a, *ipso*-C).

CAS-Registry-Nummern

7: 287-13-8 / 9: 4054-38-0 / 11: 4927-03-1 / 17: 55701-54-7 / 17a: 138089-57-3 / 18: 3725-37-9 / 18a: 138089-58-4 / 19: 3725-38-0 / 20: 57293-39-7 / 21: 57293-41-1 / 22: 138089-59-5 / 23: 57293-40-0 / 24: 138089-60-8 / 25: 56594-63-9 / 26: 138089-61-9 / 27: 138089-62-0 / 28: 138089-63-1 / 29: 138089-64-2 / 30: 138089-65-3 / 31: 138089-66-4 / 32: 135042-38-5 / 33: 138089-67-5 / 34: 138089-68-6 / 35: 138089-69-7 / 36: 138089-70-0 / 37: 138089-71-1 / 3-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan: 138089-72-2 / *endo*-6-Phenyltricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan: 138089-73-3

[1] Aus: M. Christl, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg, 1977.

[2] Aus: R. Stangl, Dissertation, Univ. Würzburg, 1984.

[3] Aus: H. Jelinek-Fink, Dissertation, Univ. Würzburg, 1991.

[4] [4a] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853. — [4b] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761–776.

[5] S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 1121–1192 (Teil 2).

[6] H. M. Frey, I. D. R. Stevens, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 90–94.

[7] R. Srinivasan, A. A. Levi, I. Haller, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1775–1777.

[8] K. B. Wiberg, J. M. Lavanish, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5272–5275.

[9] P. B. Shevlin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1666–1671.

[10] G. L. Closs, P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2452–2453.

[11] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2931–2932; M. J. S. Dewar, *ibid.* **1984**, *106*, 209–219.

[12] G. M. Lampman, J. C. Aumiller, *Org. Synth.* **1988**, Coll. Vol. 6, 133–136; D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337.

[13] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2019–2020.

[14] J. Backes, U. H. Brinker in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1989**, Bd. E 19b, S. 391–510 (Teil 1).

[15] K. B. Wiberg, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235–1239.

[16] G. R. Branton, H. M. Frey, D. C. Montague, I. D. R. Stevens, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 659–663.

[17] [17a] M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2299–2301. — [17b] Y. Sugihara, T. Sugimura, N. Saito, I. Murata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 537–539. — [17c] Y. Sugihara, A. Yamato, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3257–3260.

[18] R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 301–324.

[19] D. Hasselmann, K. Loosen, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 651–652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 634–636.

[20] N. J. Turro, V. Ramamurthy, R. M. Pagni, J. A. Butcher, Jr., *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 92–96.

[21] [21a] R. Stangl, H. Jelinek-Fink, M. Christl, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 479–484, voranstehend. — [21b] H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569–2575.

[22] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, L. Birladeanu, C. A. Guyton, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1722–1732.

[23] [23a] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3019–3020. — [23b] M. Pomerantz, P. H. Hartman, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 991–993. — [23c] J. I. Brauman, W. C. Archie, Jr., *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1275–1280. — [23d] W. Cooper, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4220–4224. — [23e] M. A. Battiste, M. E. Burns, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 523–530.

[24] P. G. Gassman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1042–1043; K. B. Wiberg, H. A. Connors, *ibid.* **1976**, *98*, 5411–5412.

[25] [25a] M. Christl, M. Lechner, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 815–816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 765–766. — [25b] M. Christl, M. Lechner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1–13.

[26] [26a] R. T. Taylor, L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 488–489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 496. — [26b] L. A. Paquette, R. T. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5708–5715.

[27] W. R. Roth, B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *685*, 56–74.

[28] W. Grimme, W. von E. Doering, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1765–1780.

[29] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 715–737.

[30] M. Christl, H. Leininger, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2963–2987.

[31] K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui, T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2441–2444.

[32] I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1647–1650.

[33] R. Lang, C. Herzog, R. Stangl, E. Brunn, M. Braun, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1193–1207.

[34] A. P. ter Borg, H. Kloosterziel, N. van Meurs, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 717–740.

[35] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6809–6810.

[36] [36a] G. Fraenkel, J. M. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2869–2880. — [36b] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, **1984**.

[37] [37a] D. P. G. Hamon, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 153–161. — [37b] D. P. G. Hamon, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2641–2648. — [37c] J. C. Martin, J. E. Schultz, J. W. Timberlake, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4629–4634.

[38] D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, R. D. Miller, L. Franz, G. N. Fickes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5356–5367.

[39] Dieser Mittelwert ergibt sich durch Vergleich der Hydrierwärmen von Styrol und 1-Buten sowie von (*E*)-Stilben und (*E*)-3-Hexen: J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, **1986**.

[40] [40a] Y. Sugihara, T. Sugimura, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7268–7269. — [40b] Y. Sugihara, S. Wakabayashi, N. Saito, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2773–2775. — [40c] N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg, H. A. Connors, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4133–4136; M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2932–2933.

[41] [41a] P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2090–2096. — [41b] M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2307–2319.

[42] [42a] W. Metzner, W. Hartmann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4099–4105. — [42b] D. Wendisch, W. Metzner, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4106–4122.

[360/91]