

Isomerisierung von Bicyclo[n.1.0]alkenen mit NBS

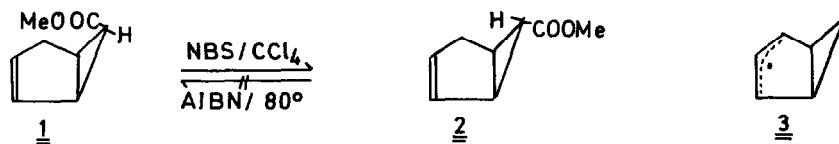
Ekkehard Müller

Institut für Organische Chemie der Universität D 75 Karlsruhe

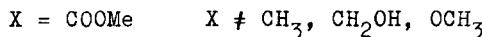
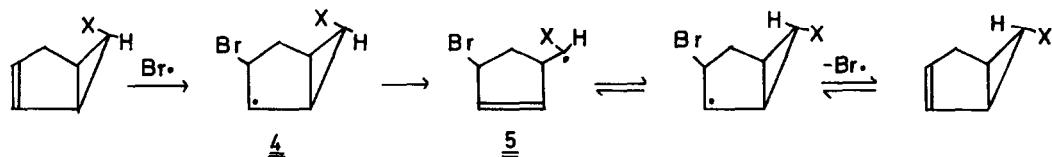
(Received in Germany 19 March 1974; received in UK for publication 8 April 1974)

Die Bromierung allylständiger H-Atome durch N-Bromsuccinimid (NBS) wird meist dem Vorschlag Bloomfields¹⁾ folgend über Succinimidradikale verlaufend formuliert. Es gibt aber auch Hinweise²⁾, die auf einen Reaktionsablauf über Bromradikale in sehr geringer Konzentration deuten.

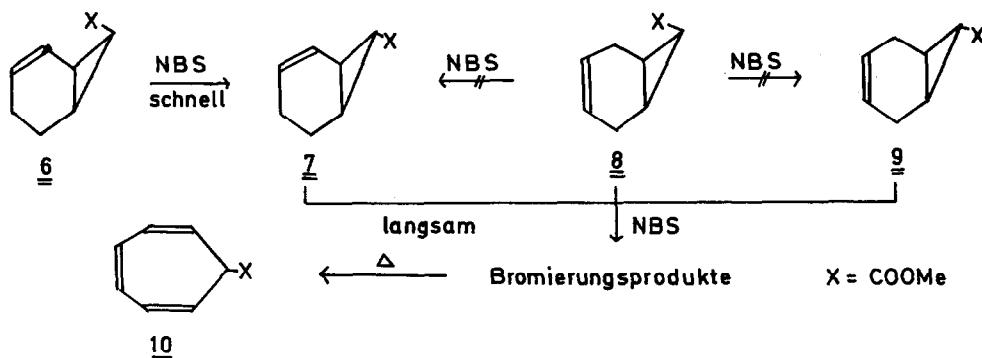
Wir fanden, daß der endo-Ester 1³⁾ beim Erwärmen mit NBS und Azoisobutyronitril (AIBN) rasch (ca. 10 min) zum entsprechenden exo-Ester 2⁴⁾ isomerisiert; dieser reagiert mit NBS wesentlich langsamer (ca. 1 Stde) zu Folgeprodukten weiter.



Die Isomerisierung 1 \rightleftharpoons 2 beruht nicht auf einer thermischen Umlagerung, wie ein Kontrollversuch ohne NBS zeigt, ferner ist die C=C-Bindung nötig, denn der entsprechende endo-Bicyclo[3.1.0]hexancarbonester zeigt mit NBS keine Isomerisierung. Die Reaktion 1 \rightleftharpoons 2 ist über eine reversible Addition von Br[•] mit anschließender schneller Cyclopropylcarbinyl-Homoallylradikal-Umlagerung zu erklären:



Die Tatsache, daß die Isomerisierung nur bei Verbindungen mit Substituenten, die das Radikal 5 stabilisieren wie X = COOMe, nicht dagegen bei X = CH₃, CH₂OH oder OCH₃ beobachtet wird, stützt den vorgeschlagenen Mechanismus.



Von den endo-Norcarencarbonsäureestern 6 und 8 isomerisiert nur 6 mit NBS zur exo-Verbindung (Reaktionsdauer ca. 10 min); in langsam Reaktion (ca. 1 Stde) bilden sich aus 7, 8 und 9 mit NBS thermolabile Bromierungsprodukte, die sich allmählich in den Cycloheptatriencarbonsäureester 10 umwandeln.

10 entsteht frei von Isomeren in einer Gesamtausbeute von ca. 90 %.

Das Ausbleiben einer Isomerisierung von 8 mit NBS ist unter Berücksichtigung des vorgeschlagenen Mechanismus verständlich. Wenn die Isomerisierung 1 → 2 über eine Allyl-H-Abstraktion zum Bicyclo[3.1.0]hexenylradikal 2 mit anschließender Ringöffnung und Recyclisierung ablaufen würde, so sollten sowohl 6 wie 8 eine analoge endo → exo-Isomerisierung eingehen mit einem für beide Verbindungen gleichen Bicyclo[4.1.0]heptenylradikal als Zwischenstufe.

Da man aber nur bei 6 eine Umwandlung zur exo-Verbindung findet, ist somit gezeigt, daß die Isomerisierung von 1 bzw. 6 über eine rasche reversible Addition von Bromradikalen an die C=C-Bindung erfolgt und zwar wesentlich schneller als die Abstraktion von Allyl-Wasserstoffatomen durch NBS.

Literatur

- 1) G.F. Bloomfield, J.C.S. 1944, 114
- 2) J.Adam, P.A.Gosselain u. P.Goldfinger, Nature 171, 704 (1953), Bull. Soc.Chim.Belges 65, 533 (1956), C.Walling, A.L.Rieger u. D.D.Tanner, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3129 (1963), J.H.Incremona u. J.C.Martin, J. Amer.Chem.Soc. 92, 627 (1970)
- 3) M.Rey u. A.S.Dreiding, Helv.Chim.Acta 48, 1985 (1965)
- 4) B.Föhlisch, Chem.Ber. 97, 88 (1964)
- 5) J.A.Berson u. E.S.Hand, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1978 (1964), H.Musso u. U.Biethan, Chem.Ber. 97, 2282 (1964)