

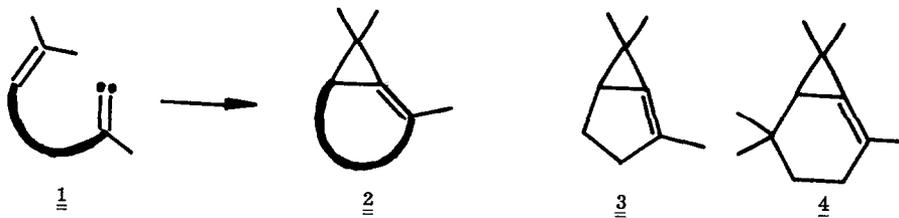
**ÜBERBRÜCKTE METHYLENCYCLOPROPANE MIT HOHER RINGSPANNUNG:
DARSTELLUNG ZWEIER BICYCLO[5.1.0]OCT-1-ENE UND THERMOLYSEVERHALTEN
VON 2.5.5.7.7-PENTAMETHYL-BICYCLO[4.1.0]HEPT-1-EN**

Manfred Baumann und Gert Köbrich ⁺

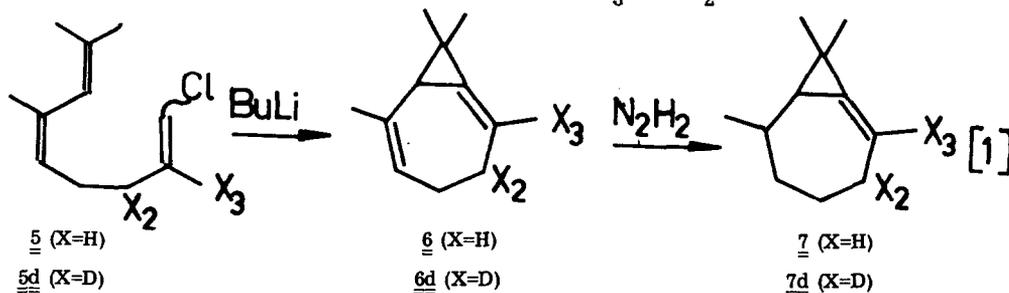
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover, Schneiderberg 1B

(Received in Germany 31 January 1974; received in UK for publication 13 February 1974)

Kurzkettig überbrückte Methylencyclopropane 2 besitzen hohe Ringspannung und interessieren uns im Zusammenhang mit der BREDT-Regel ¹⁾. Wir haben früher durch carbenoide Cyclisierungen vom Typ 1 → 2 die Verbindung 4 synthetisiert ²⁾ und die Existenz des instabilen niederen Homologen 3 anhand seiner Folgeprodukte nachgewiesen ³⁾. Für Bicyclo[5.1.0]oct-1-ene erwarten wir ¹⁾ thermische Stabilität, obwohl ihre Darstellung mehrfach mißlang ⁴⁾.



Wir berichten über die ersten Bicyclo[5.1.0]oct-1-ene, 6 und 7 ⁵⁾. 6 entsteht aus dem Chlorolefin 5 mit n-BuLi in THF bei -60°C in 30proz. Ausbeute, es läßt sich durch Destillation i. V. unzersetzt von anderen Produkten abtrennen [Kp₁₂ 86°C, Reinheit ≥ 95%] und wurde spektroskopisch charakterisiert ^{6, 7)}. Der ¹H-NMR-Spektrenvergleich mit 5 zeigt, daß 1 von 2 H und 2 von 4 CH₃-Gruppen, die bei 5 olefinisch gebunden waren, im Produkt an gesättigten C-Atomen haften. Das ¹³C-NMR-Spektrum ⁷⁾ entspricht nach Zahl der Linien und ihrer Multiplizität im "off-resonance"-Spektrum genau der Erwartung: Man erkennt 4 ungesättigte C-Atome (davon eines mit 1 H besetzt), 4x CH₃, 2x CH₂, 1x CH und 1 quartäres C-Atom.



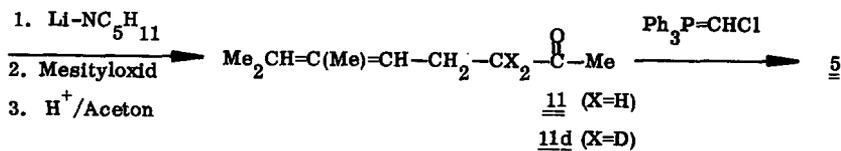
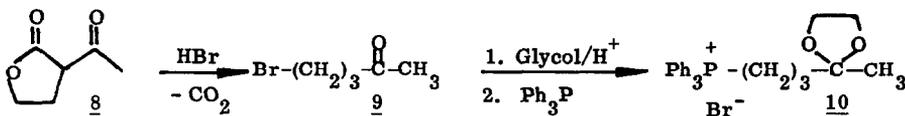
Bemerkenswerterweise wird die Brückenkopfdoppelbindung von 6 durch Diimin ⁸⁾ nicht angegriffen, während sie bei 4 glatt hydriert wird ²⁾. Wir führen dies auf die gegenüber 4 verminderte Ringspannung von 6 zurück. "Heißes" Diimin aus Triisopropylbenzolsulfonylhydrazid ⁹⁾ hydriert die trisubstituierte Doppelbindung von 6 zum Bicyclus 7 ¹⁰⁾. Signifikant ist das Verschwinden des Olefinprotons im NMR-Spektrum und die Verschiebung der bei 6 lediglich fernkoppelnden Methylgruppe von 1.82 (d, J = 1 Hz) auf 1.16 ppm (d, J = 6.0 Hz). Die exocyclische Doppelbindung zeigt IR-Banden bei 1737 und 1720 cm⁻¹ ¹¹⁾.

Zur Kontrolle wurden aus pentadeutiertem Substrat 5d die Bicyclen 6d und 7d bereitet. In ihren ¹H-NMR-Spektren fehlte insbesondere die Absorption der Methylgruppe am ungesättigten C-Atom mit δ = 1.75 (bei 6) bzw. 1.65 ppm (bei 7). Dies bestätigt: in den beiden Bicyclen bleibt die nicht-konjugierte Doppelbindung von 5 erhalten.

Darstellung des Substrates 5 (Gl. [2]) ^{5,12)}: Das aus α-Acetyl-butylolacton 8 ¹³⁾ mit 20proz. HBr ¹⁴⁾ zu 60-70% gebildete, rohe 9 wurde katalysiert ¹⁵⁾ [Glycol in Benzol, TosOH-Katalyse, Ausb. 90%, n_D²⁰ = 1.4707, Kp₁₅ 98-100°C] und mit Triphenylphosphin zu 10 umgesetzt [24h in siedend. Benzol, Ausb. 95%, Fp. 231-233°C (Zers.)], das man nach Deprotonierung mit Li-Piperidid in Äther der Wittig-Reaktion [zunächst bei 0°C, Nachrühren über Nacht bei Raumtemp.] mit Mesityloxid unterwarf. Das resultierende, durch Wasserdampfdestillation abgetrennte Äthylenketal des Ketons 11 [Ausb. 46%, n_D²⁰ = 1.4813, Kp₂ 80-82°C] wurde mit und in Aceton [3h Rückflußkochen, TosOH-Katalyse] in das Keton 11 übergeführt [Ausb. 59%, n_D²⁰ = 1.4758, Kp₇ 92-94°C]. Aus diesem entstand - erwünschtenfalls nach H/D-Austausch mit NaOD in D₂O zu 11d - mit Ph₃P=CHCl ¹⁷⁾ 1-Chlor-2.6.8-trimethylnona-1.5.7-trien (5) [bzw. 5d] [Ausb. 91%, n_D²⁰ = 1.4939, Kp₁₂ 111-112°C].

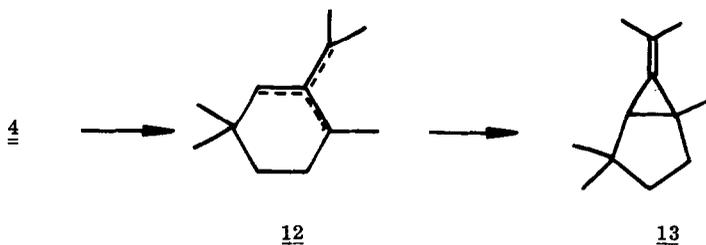
Anmerkungen:

1. Die C5-Doppelbindung bezweckt die Blockierung der nachfolgend beschriebenen carbenoiden Cyclisierung zu einem Cyclopenten durch C-H-Insertion ¹⁸⁾.
2. Bei den Wittig-Reaktionen entstehen an C1 und C5 jeweils die - nicht einzeln nachgewiesenen - E, Z-Isomeren; die 5-E-Struktur ist zur Cyclisierung nach (Gl. [1]) ungeeignet.



[2]

Thermisches Verhalten der Bicycloolefine 3, 4, 6 und 7: Versuche zur Thermolyse von 6 und 7 stehen noch aus; offenbar sind die Verbindungen thermisch recht stabil, da 6 bei 90°C i. V. destilliert werden kann. An der Luft bräunt sich 6 allmählich, 7 rasch. Auch die früher beobachtete^{2,1)} Zersetzung des Bicycloheptens 4 beruht auf seiner enormen O₂-Empfindlichkeit¹⁹⁾. Thermisch ist 4 erstaunlich stabil: Unter Intergas ist es bei Raumtemperatur tagelang unzersetzt haltbar²⁰⁾. Thermolyse tritt ab 90–100°C (und im Gaschromatographen) ein. Aus 4h bei 120°C getempertem 4 isolierten wir ein laut GC einheitliches Isomeres, nach spektroskopischen Daten 13²¹⁾. Seine Bildung ist aus dem Trimethylenmethan 12 verständlich (vgl. Lit. 3¹⁾):



Im Gegensatz zu 4 ist das niedere Homologe 3 auch bei tiefer Temperatur kurzlebig, da je nach seiner Bildungstemperatur [-50 bis +25°C] unterschiedliche Folgeprodukte entstehen^{1,3)}.

Ergebnis der bisherigen Versuche: Überbrückte Methylencyclopropane 2 werden mit kleiner werdender Brücke thermisch zunehmend instabil, die Brückenkopfdoppelbindung wird zunehmend reaktionsfähiger. Beim Übergang von drei zu zwei Brückengliedern wird die Grenze zu Bredt-Verbindungen¹⁾ überschritten.

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) G.Köbrich, *Angew. Chem.* **85**, 494 (1973) [I. E. **12**, 464].
- 2) G.Köbrich u. M. Baumann, *Angew. Chem.* **84**, 62 (1972) [I. E. **11**, 52].
- 3) G.Köbrich u. H. Heinemann, *Chem. Communic.* **1962**, 493, vgl. Lit. ¹⁾.
- 4) W. E. Billups, K. H. Leavell, W. Y. Chow u. E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1770 (1972); A. V. Tarakanova, Yu. K. Grishin, A. G. Vashakidze, E. M. Milvitskaya u. A. F. Plate, *J. Org. Chem. UdSSR* **8**, 1655 (1972).
- 5) M. Baumann, *Dissertation, Techn. Univers. Hannover, 1972; Versuche 1973.*
- 6) Mol.-Masse 162 (MS); H-NMR [100 MHz, CCl₄, int. TMS]: δ =5.50(1, m, J ca. 1 Hz, =CH), 3.0–2.0 (4, m, 2x -CH₂-), 1.82 (3, d J=1.0 Hz, =C-CH₃), 1.8–1.6 (4, m, =C-CH₃ u. C-H), 1.05 u. 0.80 ppm

- (je 3, s, 2x CH₃); IR[Kapillarfilm]: 1650 u. 1605 cm⁻¹ (w); Raman-Spektrum: 1675(s), 1648 u. 1600 (w) cm⁻¹; Herrn Dr. W. Meier (Inst. f. Spektrochemie, Dortmund) danken wir für das Raman-Spektrum.
- 7) ¹³C-NMR-Spektrum [90 MHz, CS₂/CCl₄, TMS]: δ=147.6 (d, C5), 147.4, 133.3 u. 123.8 (je s, C1, 2, 6) 63.0 (d, C7), 43.7 u. 22.9 (t, C3, 4), 41.0 (s, C8), 28.5, 25.5, 14.6 u. 14.3 ppm (je q, 4x CH₃). Für Aufnahme und Interpretation des Spektrums danken wir herzlich Herrn Prof. H. Günther (Univers. Köln).
- 8) S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965)[I. E. **4**, 271], und dort. zitierte Lit.
- 9) N. J. Cusack, C. B. Reese u. B. Roozpekar, *JCS Chem. Communic.* **1972**, 1132.
- 10) Mol.-Masse 164 (MS); ¹H-NMR [100 MHz, CCl₄, int. TMS]: δ=2.8-1.8 (4, m, -CH₂-), 165 (3, verbr. s, =C-CH₃), 1.16 (3, d, J=6.0 Hz, CH₃), 0.95 u. 0.81 ppm (je 3, s, 2x CH₃).
- 11) 6 zeigt keine IR-Absorption zwischen 1700 und 1800 cm⁻¹. Die Verunreinigung von 7 durch eine Carbonylverbindung ist auszuschließen.
- 12) Von allen nachfolgend mit physikalischen Daten genannten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen und struktursichernde Spektren vor.
- 13) A. Manjarrez u. G. I. Fernández, *Bol. Inst. Quim. Univ. Nac. Autónoma Mexico* **16**, 59 (1964); *Chem. Zentr.* **1966**, 32-0971.
- 14) In Analogie zur Cl-Verbindung: *Org. Synth.* **31**, 74 (1951).
- 15) *Organikum*, S. 431, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 9. Aufl., Berlin, 1970.
- 16) H. Meerwein in Houben/Weyl/Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 6/3, S. 272, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1965.
- 17) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory u. W. Drischel, *Chem. Ber.* **99**, 689 (1966).
- 18) R. H. Fischer, M. Baumann u. G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, nachstehend.
- 19) Auf diese Möglichkeit machte uns freundlicherweise Herr Prof. W. R. Roth (Univers. Bochum) aufmerksam; s. a. W. R. Roth u. G. Erker, *Angew. Chem.* **85**, 512 (1973) [I. E. **12**, 505]; W. Grimme u. H. -J. Rother, *ibid.* **85**, 513 (1973) [I. E. **12**, 505].
- 20) Zum Strukturbeweis s. Lit. ²⁾; charakteristische ¹H-NMR-Daten [100 MHz, CCl₄, int. TMS]: δ= 2.3-2.0 (1, m, Allyl-H), 1.76 (3, m durch Fernkopplung, =C-CH₃), 1.66 (1, m, Methin-H), 1.31, 1.16, 1.09 u. 0.56 ppm (je 3, s, CH₃).
- 21) Mol.-Masse 164 (MS); IR[Kapillarfilm]: 1775 cm⁻¹ (C=C exocyclisch am Cyclopropanring); ¹H-NMR [100 MHz, CCl₄, int. TMS]: δ=1.74 u. 1.71 (je 3, m durch Fernkopplung, 2x =C-CH₃), 1.20 (3, s, CH₃) u. 0.96 ppm (6, s, 2x CH₃).