

head position of bicyclo[2.2.0]hexane decreases the activation energy by 7.3 ± 1.0 kcal/mol. This value may lie very close to the actual radical stabilization energy per cyano group with respect to the hydrogen atom and agrees excellently with values of 6–10 kcal/mol per cyano group, obtained in gas-phase thermolyses of five cyano-substituted, four-membered ring compounds [8]⁵).

The good agreement between the experimental and expected ($E_{\text{expected}} \simeq 36.3 - 2 \times 8 \simeq 20.3$ kcal/mol) activation energy of the thermolysis of **2** supports the assumption of the 1,4-biradical mechanism⁶). We hope, that the ring opening experiments with 2,3-substituted derivatives of **2** will help to distinguish between biradical and concerted isomerization of 1,4-dicyanobicyclo[2.2.0]hexanes.

REFERENCES

- [1] D. Belluš, H.-C. Mez & G. Rihs, J. chem. Soc. Perkin II, in press.
- [2] a) L. A. Paquette & J. A. Schwartz, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3215 (1970); b) M. J. Goldstein & M. S. Benzon, *ibid.* **94**, 5119 (1972); c) A. Sinnema, F. Van Rantwijk, A. J. De Koning, A. M. Van Wijk & H. Van Bekkum, J.C.S. Chem. Commun. **1973**, 364.
- [3] D. Belluš, Abstracts of Papers, 3rd. Int. Symposium on Synthesis in Organic Chemistry, Oxford, 10–13 July 1973, p. 40. Publication in preparation.
- [4] E. N. Cain & R. K. Solly, J. Amer. chem. Soc. **95**, 4791 (1973) and references cited therein.
- [5] D. Belluš, K. von Bredow, H. Sauter & C. D. Weis, *Helv.* **56**, 3004 (1973).
- [6] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz & C. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **86**, 679 (1964).
- [7] R. Srinivasan, *Int. J. Chem. Kinet.* **1**, 133 (1969).
- [8] S. F. Sarnier, D. M. Gale, H. K. Hall, Jr. & A. B. Richmond, *J. phys. Chemistry* **76**, 2817 (1972).
- [9] P. E. Eaton & G. H. Temme III, J. Amer. chem. Soc. **95**, 7508 (1973).

⁵) This comparison is made, however, without considering the differences in *Arrhenius* pre-exponential factors. For an excellent discussion of this aspect see [4].

⁶) Although the experimental activation energy for the isomerization of **2** is lower than that reported for the first-order ring opening of a very strained [2.2.2]propellane ($E_a \simeq 22$ kcal/mol [9], **2** does not react with bromine at 0–10°. The [2.2.2]propellane reacts instantly with bromine, even at –70° [9], thus reflecting different $sp^{<3}$ hybridization of the bridgehead carbon atoms.

21. Pyrolyse du Diméthylidène-2,3-oxa-7-bicyclo[2.2.1]heptane

par Pierre Vogel et Michèle Hardy

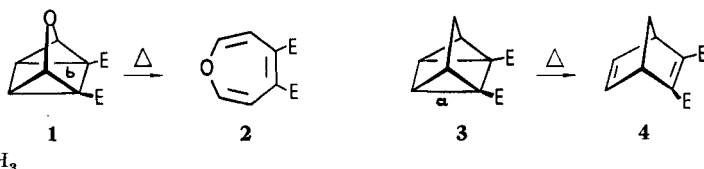
Institut de chimie organique de l'Université, 2, rue de la Barre, CH–1005, Lausanne

(3. XII. 73)

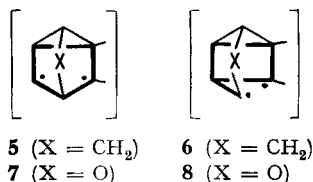
Summary. Benzocyclobutene **10** and 3-oxabicyclo [3.2.0]hepta-1,4-diene **11** are formed by gas-phase pyrolysis of the title compound **9**. The results are discussed with reference to the estimated reaction parameters. It is found that the activation due to oxygen in **9** is relatively weak in comparison to its effect on the reactivity of oxaquadricyclanes **1**.

La plupart des oxaquadricyclanes **1** s'isomérisent thermiquement en oxépines **2** à la suite de la scission des liaisons *b* [1]. Cette isomérisation est formellement un réarrangement $3 \sigma \rightarrow 3 \pi$ [2]. Les quadricyclanes **3**, quant à eux, s'isomérisent par chauffage généralement en norbornadiènes **4**, suite à la rupture des liaisons *a* ($2 \sigma \rightarrow 2 \pi$) [3].

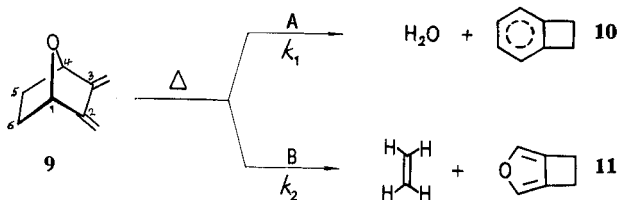
En première approximation, la réactivité des composés **3** peut s'expliquer sur la base de la stabilité relative des intermédiaires diradicalaires du type **5** et **6** (**5** est favorisé par rapport à **6** thermodynamiquement [4] et cinétiquement [3a]). La stabili-



sation apportée par l'oxygène dans **7** et **8** ne suffit pas à rendre **8** plus stable que **7** [4]. Probablement à cause de son effet inductif, l'oxygène dans **1** joue un rôle prépondérant dans la rupture des liaisons *b* et conduit à un état de transition non affecté par les éventuels intermédiaires diradicalaires **7** ou **8**. A la limite, nous aurions un mécanisme concerté (cycloreversion- $[\pi^2s + \pi^2a + \pi^2a]$) pour l'isomérisation **1** → **2** [2] et un mécanisme passant par des intermédiaires ou états de transition diradicalaires pour l'isomérisation **3** → **4** [3a].



Afin de mieux comprendre le rôle joué par l'oxygène dans la réactivité des éthers polycycliques tendus, nous avons étudié la pyrolyse du diméthylidène-2,3-oxa-7-norbornane **9**¹⁾.



L'éther **9** a été pyrolysé en phase gazeuse à $<10^{-3}$ Torr afin de réduire au minimum les réactions bimoléculaires. Les vapeurs de **9** passent dans un tube de quartz chauffé à 600°C (2–5% de conversion) – 800°C²⁾ (80–90% de conversion) et sont immédiatement condensées à la sortie du four dans une trappe plongeant dans l'azote liquide. L'analyse du pyrolysate est faite par ¹H-RMN. et par chromatographie en phase gazeuse.

¹⁾ L'éther **9** a été préparé à partir du produit d'addition du furanne avec l'anhydride maléïque. Ce dernier a été hydrogéné, puis réduit par LiAlH₄. On isole un diol qui est très facilement estérifié avec l'acide *p*-toluènesulphonique ou avec l'acide méthanesulphonique. Le ditosylate ou le dimésylate traité dans *t*-BuOK/DMSO fournit **9** avec un bon rendement [5].

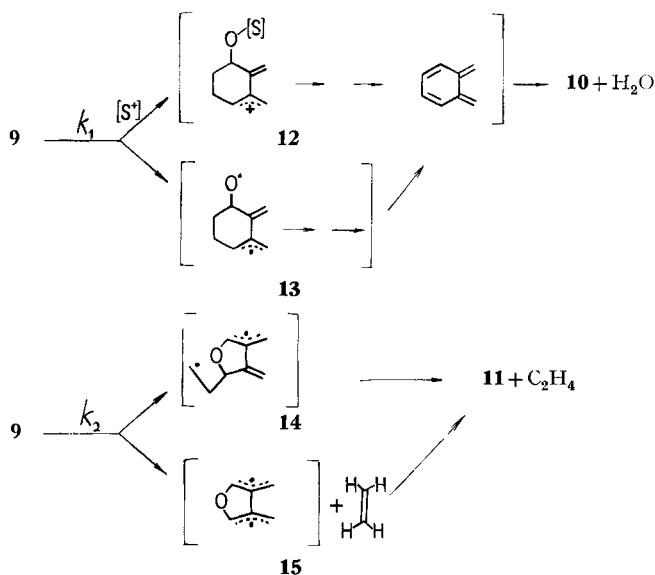
²⁾ Ces températures sont seulement indicatives. Elles sont mesurées dans le four, à l'extérieur du tube de pyrolyse ($\pm 20^\circ$). La pression est mesurée à la sortie de la trappe.

A 650°, le benzocyclobutène **10** (7–12%) et le furocyclobutène **11** (14–15%) sont les seuls produits formés à côté de l'éthylène et l'eau³⁾. Le furanne tendu **11**, instable à l'état condensé à température ambiante, a été isolé par chromatographie en phase gazeuse préparative. Les propriétés spectroscopiques⁴⁾ de **11** observées par nous sont en accord avec celles publiées récemment par *Bergman & Vollhardt* [6] qui ont préparé ce composé pour la première fois. Le benzocyclobutène **10** a été identifié par ses propriétés physiques et spectroscopiques [7] et par comparaison avec un échantillon de référence⁵⁾.

La formation de **10** (réaction A) dépend du préconditionnement du tube de pyrolyse. En rendant celui-ci acide, l'élimination d'eau est catalysée et **10** devient le produit principal de la réaction ($k_1 \gg k_2$). Dans ces conditions, le benzocyclobutène **10** peut être formé à des températures relativement basses (550°/10⁻³ Torr, rdt.: 5 à 30%).

A des températures supérieures à 650°C apparaissent, dans l'ordre de leur importance, du toluène (2–32%), du styrène (0–2%) et de l'orthoxylyène (<1%) à côté de **9** et des produits observés dans la décomposition thermique de **11**. Les composés aromatiques proviennent en partie⁶⁾ de **10**, dont la pyrolyse est connue [8]. Leur formation dépend également du préconditionnement du tube de pyrolyse.

Un mécanisme impliquant une scission hétéropolaire de la liaison C(1)–O(7) comme étape déterminante (*via* l'intermédiaire **12**) de l'élimination d'eau est cohérent



³⁾ Le spectre de masse (70 eV) de **9** montre une fragmentation principale correspondant à la perte d'une molécule d'éthylène ($M - 28$). Les pics provenant de l'élimination d'eau ($M - 18$) sont insignifiants (< 5%).

⁴⁾ RMN. (CCl_4): $\delta = 3,12$ (s, 4H); 6,88 (s, 2H). – SM. (70 eV): $m/e^+ = 94$ (M^+). – 66 ($M^+ - CO$), 51 ($M^+ - CH_3CO$). – IR. (CCl_4): 2970, 2860, 1715, 1645, 945 cm^{-1} .

⁵⁾ Nous remercions le Dr C. Wentrup pour un échantillon de benzocyclobutène.

⁶⁾ Le toluène peut être formé à partir de **9** par élimination d'une molécule de formaldéhyde. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

avec nos observations de catalyse acide. Nos résultats montrent que les liaisons C(1)–O(7) et C(1)–C(6) dans **9** ont une réactivité comparable ($k_1/k_2 = 0,5$ à $0,8$) dans les conditions où la catalyse acide est limitée. L'estimation [4] de la différence d'énergie de dissociation homopolaire de ces liaisons prévoit que la réaction A (*via* **13**) est compétitive avec la réaction B (*via* **14**). En outre, la formation d'eau et de benzocyclobutène **10** est exothermique (ΔH estimée: -15 kcal mol⁻¹) et la formation d'éthylène à côté du furocyclobutène **11** est endothermique (ΔH : $+27$ kcal mol⁻¹) [9]. Ces considérations indiquent que la transformation **9** $\rightarrow$ **10** passe par un intermédiaire et que $k_1 \approx k_2$ si les états de transition respectifs ressemblent à **13** et **14**. En observant un rapport $k_1/k_2 = 0,5$ à $0,8$, on peut affirmer que l'oxygène de l'éther bicyclique **9** contribue quelque peu à l'activation des liaisons C(1)–C(6). Ces constatations suggèrent que la formation d'éthylène (réaction B) suit un mécanisme concerté de cycloréversion⁷⁾ fournissant le diradical **15** du type tétraméthylidèneéthane [11] dont certains dérivés ont été mis en évidence récemment [12]. L'écart entre la valeur k_1/k_2 estimée (sans effet spécial de l'oxygène) et celle observée reste toutefois relativement petit. Par conséquent, il n'est pas encore possible d'exclure le mécanisme passant par l'intermédiaire ou état de transition **14**. Nos résultats montrent que les propriétés liées à l'oxygène seul ne suffisent pas pour expliquer la réactivité des oxaquadricyclanes **1**. Il faut tenir compte d'effets conjugués entre l'oxygène et le squelette [13] et entre l'oxygène et la structure particulière aux éthers tétracycliques tendus.

Nous exprimons notre vive gratitude au Prof. H. Dahn pour son soutien financier (FN 2.772.72). Nous remercions les Drs J. McGarrity et C. Wentrup pour leurs discussions constructives.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Prinzbach, P. Vogel & W. Auge, *Chimia* **21**, 469 (1967); H. Prinzbach & P. Vogel, *Helv.* **52**, 396 (1969).
- [2] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Acad. Press, 1970.
- [3] a) H. Prinzbach & J. Rivier, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3713; b) W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966).
- [4] K. W. Egger & A. T. Cocks, *Helv.* **56**, 1516, 1537 (1973).
- [5] P. Vogel & A. Florey, résultats non publiés.
- [6] R. G. Bergman & K. P. C. Vollhardt, *Chem. Commun.* **1973**, 214.
- [7] A. Sanders & W. P. Giering, *J. org. Chemistry* **38**, 3055 (1973); P. Radlick & L. R. Brown, *ibid.* **38**, 3412 (1973).
- [8] M. P. Cava & A. A. Deana, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4266 (1959); A. G. Loudon, A. Maccoll & S. K. Wong, *ibid.* **91**, 7577 (1969); W. J. Baron & M. R. Decamp, *Tetrahedron Letters* **1973**, 4225.
- [9] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
- [10] P. Vogel & M. Hardy, en préparation.
- [11] B. G. Odell, R. Hoffmann & A. Imamura, *J. chem. Soc. (B)* **1970**, 1675; W. W. Schoeller, *Tetrahedron Letters* **1973**, 2043, 2047.
- [12] W. R. Roth & G. Erker, *Angew. Chem.* **85**, 510, 512 (1973); W. Grimme & H. J. Rother, *ibid.* **85**, 512 (1973).
- [13] R. Hoffmann, P. D. Mollère & E. Heilbronner, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 4860 (1973).

⁷⁾ Des essais préliminaires de pyrolyse du diméthylidène-2,3 norbornane ont montré que l'éthylène se forme dans ce cas avec une vitesse comparable à k_2 dans les mêmes conditions de pyrolyse que pour **9** [10].