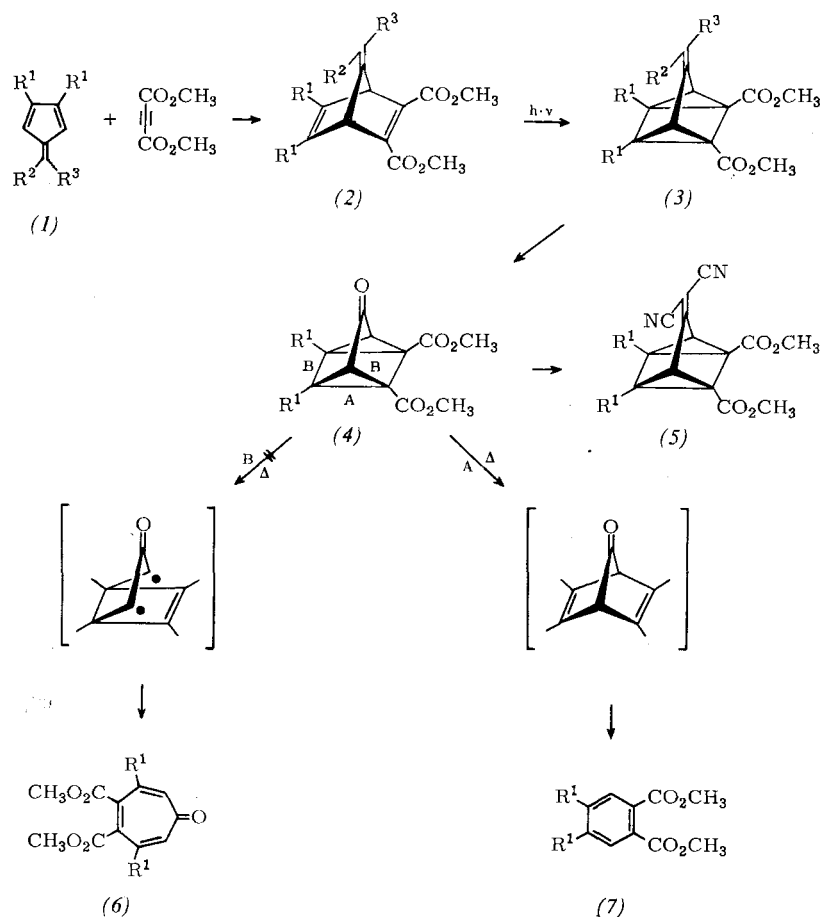


Ein neuer Zugang zum Tetracyclo[3.2.0.0.2⁷.0.4⁶]heptan-3-on-System^[1]

Von H. Prinzbach und J. Rivier^[*]

Für das Tetracyclo[3.2.0.0.2⁷.0.4⁶]heptan-3-on-System („Quadricyclanon“) sind bislang nur recht umständliche und wenig befriedigende Synthesen bekannt^[2]. Mit der Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) → (4) haben wir einen neuen, nach bisherigen Befunden ergiebigen Zugang erschlossen. Für die Stufe (1) → (2) sind zahlreiche Variationen bekannt, die photochemische Valenzisomerisierung der Homotriene (2) zu den Methylentetracyclen (3) gelingt je nach Art der Substitution in Stellung 8 durch direkte oder sensibilisierte Anregung mit guten bis sehr guten Ausbeuten^[3], und unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen verläuft auch die Oxidation (3) → (4) praktisch quantitativ.

überdies durch zahlreiche Umsetzungen, Cycloadditionen^[4] oder Kondensationsreaktionen [z.B. mit Malodinitril zu (5a)] gesichert. Bei der Pyrolyse (> 120 °C) spielt der bei den 3-Oxa-^[1] und 3-Aza-Tetracyclen^[5] vorherrschende 3σ → 3π-Prozeß keine Rolle, die Tropone (6a) und (6d) lassen sich NMR-spektrometrisch nicht nachweisen. Wie bei den analog substituierten 3-Methylen-Verbindungen^[3] und in zumindest formalem Einklang mit der stark unterschiedlichen Resonanzstabilisierung freier Radikale durch O- und N-Substituenten oder Carbonylgruppen^[6] werden ausschließlich die Bindungen A gespalten mit gleichzeitiger oder anschließender Eliminierung von CO zu den Aromaten (7a) und (7d). Nach Ausweis der Massenspektren zerfallen die bei 70 eV erzeugten Radikalkationen von (4a) und (4d) entsprechend. Die Stabilisierung von (4a), (4d) und den in den Brückenkopfpositionen zusätzlich substituierten Quadricyclanone nach selektiver n → π*-Anregung untersuchen wir zur Zeit.



(a), R¹ = H, R² = R³ = CH₃

(b), R¹ = H, R² = R³ = C₆H₅

(c), R¹ = R² = H, R³ = C₆H₅

(d), R¹ = CO₂CH₃, R² = R³ = CH₃

	Fp (°C)	UV λ _{max} (nm); ε	NMR [τ, TMS = 10; J(Hz)]	Molekülion [M ⁺] bei (m/e)
(4a)	39,5–40,5	307; 195 [a] 222 (S); 1808	6,27 (6,S) [c] 7,07 (2,D; 4,8) 8,05 (2,D; 4,8)	222 schwach gegen- über (M – CO) ⁺
(4d)	102–103	302; 115 [b] 245 (S); 730	6,10 (12,S) [c] 7,33 (2,S)	338
(5a)	139 (Zers.)	247 [a]	6,16 (6,S) [d] 6,6–7,1 (4; A ₂ B ₂)	

[a] In Isooctan. – [b] In Acetonitril. – [c] In CCl₄. – [d] In Nitrobenzol

Arbeitsvorschrift

In die CH₂Cl₂-Lösung von (3a), (3b) oder (3c) (27 mmol in 120 ml) wird bei –10 °C ein O₂-Strom mit 23 mg O₃/Liter langsam eingeleitet, bis der KJ-Indikator deutlich gefärbt ist. Nach Ausblasen (N₂) des überschüssigen Ozons und Zugabe von 180 ml Eisessig wird portionsweise mit insgesamt 5 g Zinkpulver und 1,5 ml Wasser versetzt. Nach Extraktion mit Äther, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt (4a) als langsam durchkristallisierendes Öl (Ausbeute: 90–100 %). Entsprechend wird (4d) aus (3d) gewonnen (Ausbeute: 90–100 %)[**].

Eingegangen am 23. Oktober 1967 [Z 601a]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Ing. chim.-dipl. J. Rivier
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
3, Place du Château, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[1] XI. Mitteilung in der Reihe „Photochemie der Cyclohexadiene“. – X. Mitteilung: H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, *Chimia* 21, 469 (1967).

Als erste Beispiele haben wir die kristallinen Quadricyclanone (4a) und (4d) durch Ozonabbau der Methylentetracyclan-Derivate (3a) bis (3d) gewonnen. Daß die Oxidation ohne Skelettumwandlung verläuft, geht aus den spektroskopischen Daten (Tabelle) hervor; die Strukturen (4a) und (4d) sind

[2] P. R. Story u. S. R. Fahrenholtz, J. Amer. chem. Soc. 86, 1270 (1964); H. G. Richey, jr. u. N. C. Buckley, *ibid.* 85, 3057 (1963); P. G. Gassman, D. H. Aue u. D. S. Patton, *ibid.* 86, 4211 (1964).

[3] H. Prinzbach u. J. Rivier, Tetrahedron Letters 1967, 3713.

[4] H. Prinzbach u. J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Heft 12 (1967).

[5] H. Prinzbach, R. Fuchs u. R. Kitzing, unveröffentlicht.

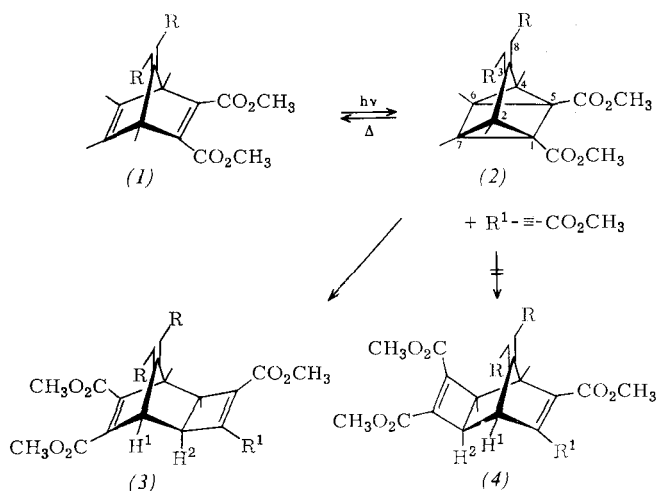
[6] G. A. Russel u. J. Lokensgard, J. Amer. chem. Soc. 89, 5059 (1967).

[**] Anm. bei der Korrektur: Nach demselben Verfahren kann auch das einfach methoxycarbonyl-substituierte Keton (4) in guten Ausbeuten hergestellt werden.

Cycloadditionen an Derivate des Methylenequadracyclans und des Quadracyclanon (Bis-homo-cyclobutadien) [1]

Von H. Prinzbach und J. Rivier [1*]

Die durch Photoisomerisierung aus (1) hergestellten [2], in Stellung 8 substituierten 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0.2⁷.7.0.4⁶]heptan-Verbindungen (2) und daraus gewonnene tetracyclische Ketone (5) [1] verhalten sich gegenüber dienophilen Partnern formal wie Bis-homo-cyclobutadiene (C1-C2-C7-C6-C4-C5).

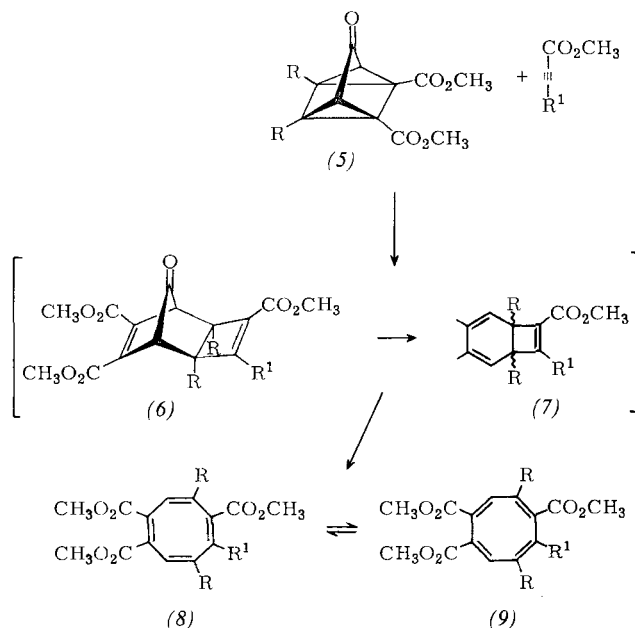


- (a), R = C₆H₅, R¹ = CO₂CH₃
 (b), R = C₆H₅, R¹ = H
 (c), R = CH₃, R¹ = CO₂CH₃
 (d), R = CH₃, R¹ = H

	Fp (°C)	λ _{max} (nm)	ε	NMR (τ, TMS = 10)
(3a)	170–171	235 (S) 222 (S)	20 800 [a] 24 500	2,1–3,0 (10, M) [c] 5,83 (2, S) 6,61 (12, S) 6,98 (2, S)
(3b)	148	238 (S) 220 (S)	19 000 [b] 23 500	2,4–2,9 (10, M) [c] 3,00 (1, dD), J < 1,0 Hz 5,80 (1, T), J = 1,2 Hz 6,14 (1, T), J = 1,2 Hz 6,48 (3, S) 6,64 (6, S) 6,78 (1, dT), J = 4,0; 1,2 Hz 7,32 (1, dT), J = 4,0; 1,2 Hz

[a] in Isooctan; [b] in Acetonitril; [c] in C₆D₆.

Beim Erhitzen von (2a) mit einem fünf- bis zehnfachen Überschuß Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM, 1 Std., 130 °C) oder Propiolsäure-methylester (PM, 6 Std., 125 °C, im Bombenrohr) werden die 1:1-Addukte (3a) (ca. 90 %) bzw. (3b) (ca. 60 %) gebildet. Der „verbotene“ 2σ → 2π-Prozess (2) → (1) [3] ist unter diesen Bedingungen bedeutungslos.



- (a), R = H, R¹ = CO₂CH₃
 (b), R = H, R¹ = H
 (c), R = CO₂CH₃, R¹ = CO₂CH₃
 (d), R = CO₂CH₃, R¹ = H

	Fp (°C)	λ _{max} (nm)	ε	NMR (τ, TMS = 10)
(9)	187	232	24 800 [a]	2,62 (4, S) [b] 6,24 (12, S)
(9)	108	230	19 100 [a]	2,66 (3, S) 3,66 (2, S) 6,18 (3, S) 6,20 (3, S) 6,22 (3, S)

[a] in Methanol. [b] in CCl₄.

Die auf Grund früherer Befunde [4] erwartete Struktur (3) ergibt sich aus den in der Tabelle zusammengestellten Daten, die wegen J₁₂ ≤ 1,2 Hz in (3a) und (3b) die *exo*-Anordnung des viergliedrigen Ringes und mithin den stereospezifischen *exo*-Angriff beweisen [5]. Daß die Addition in den Positionen 6/7 zu (3) und nicht in den Allyl-Stellungen 2/4 zu (4) erfolgt, läßt sich überzeugend damit belegen, daß das olefinische Proton des Propiolsäureester-Adduktes (R¹) mit dem einfach allyl-ständigen Proton H² (3b) und nicht mit dem doppelt allyl-ständigen Proton H¹ (4b) koppelt.

Die Bedeutung der Substituenten in Stellung 8 geht daraus hervor, daß sich z.B. die Dimethyl-Verbindung (2c) auch im Überschuß immer nur mit zwei Äquivalenten ADM oder PM zu 1:2-Addukten umsetzt. Deren Strukturen stehen noch nicht mit wünschenswerter Sicherheit fest, möglicherweise tritt (2c) primär als Monohomodien (C1-C7-C2-C3-C8) auf [6].

Unter den Bedingungen der Addition (2) → (3) liefert das Keton (5a) die Cyclooctatetraen-Derivate (8, 9), die nach Ausweis der NMR-Spektren (Tabelle) bei 30 °C praktisch einheitlich als (9) vorliegen [7]. Es ist naheliegend, die zu (8) führenden Additionen entsprechend den Beispielen (3a) und (3b), also über (6) und (7), zu formulieren, wobei offen bleibt, wie weit die einzelnen Stufen synchron ablaufen. Damit würde auch verständlich, daß das in den Stellungen 6/7 durch Akzeptorgruppen besetzte und sterisch abgeschirmte Keton (5c) unter den für (5a) und (5b) günstigen Bedingungen gegenüber ADM und PM resistent ist.

Es ist fraglich, ob dem Bis-homo-cyclopentadienon-System (5) für die Synthese von Derivaten des Cyclooctatetraens die gleiche Bedeutung zukommen wird wie den Cyclopentadien-