

[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.

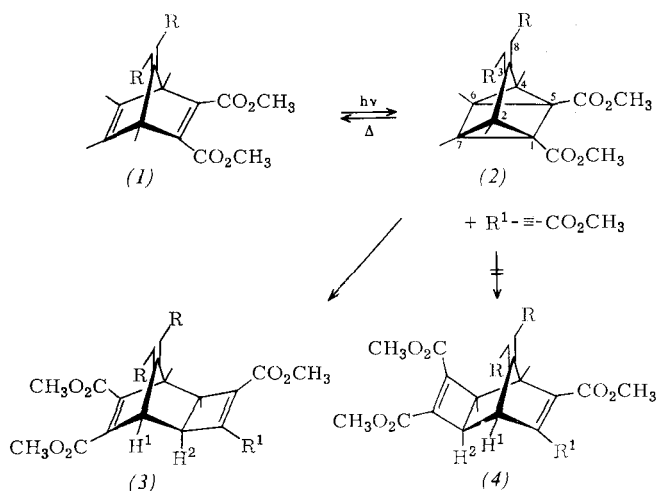
[6] G. A. Russel u. J. Lokensgard, J. Amer. chem. Soc. 89, 5059 (1967).

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

Cycloadditionen an Derivate des Methylen-quadricyclans und des Quadricyclanons (Bis-homo-cyclobutadiene) [1]

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

Die durch Photoisomerisierung aus (1) hergestellten [2], in Stellung 8 substituierten 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0.2,7.0.4,6] 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).

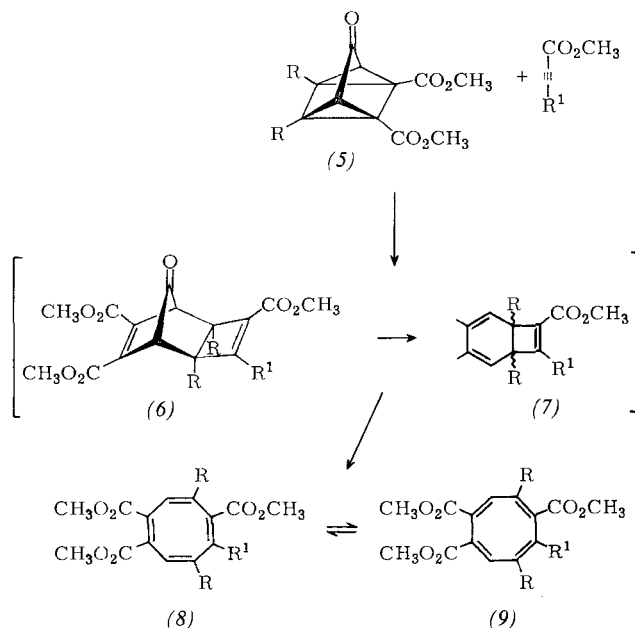


- (a), R = C₆H₅, R¹ = CO₂CH₃
 (b), R = C₆H₅, R¹ = H
 (c), R = CH₃, R¹ = CO₂CH₃
 (d), R = CH₃, R¹ = H

	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)

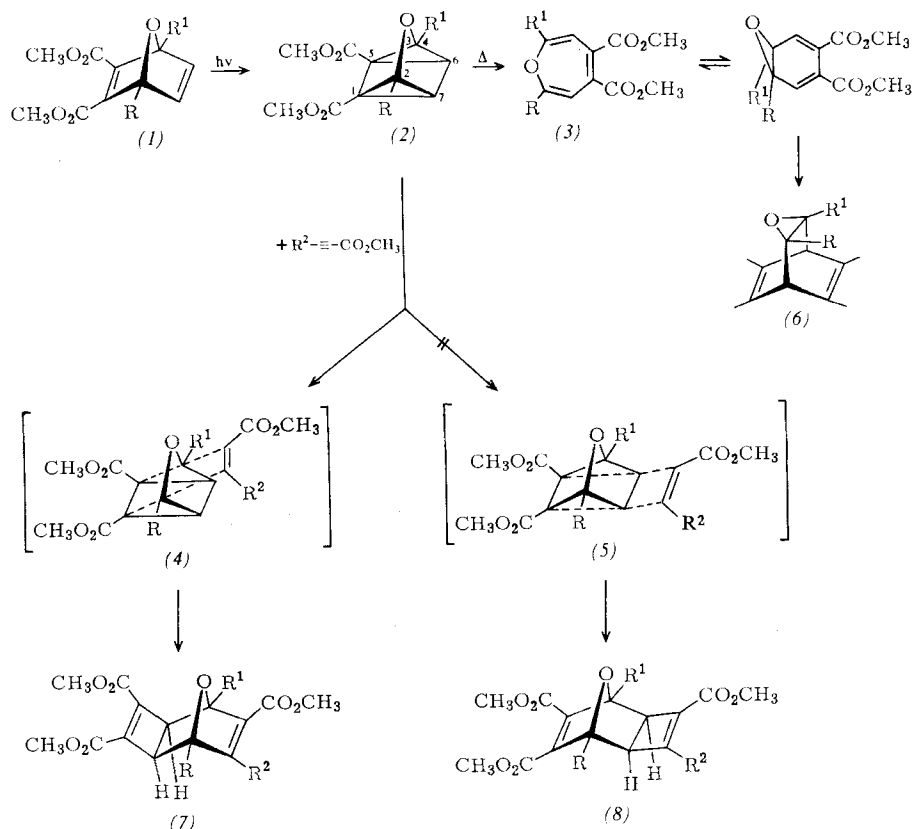
[a] in Methanol. [b] in CCl₄.

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-



nonen für die Darstellung substituierter Benzolverbindungen^[8]. Versuche mit Cyclooctatetraen, 1,2-Dimethylcyclopropen-1-carbonsäure-methylester und 1-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester als dienophilen Partnern für (5a) haben auch unter drastischeren Bedingungen bisher keine übersichtlichen Resultate ergeben.

Eingegangen am 18. August 1967 [Z 601b]

[*] 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] XII. Mitteilung in der Reihe „Photochemie der Cyclohexadiene“. — XI. Mitteilung: H. Prinzbach u. J. Rivier, *Angew. Chem.* 79, 1101 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Heft 12 (1967).

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

[3] F. D. Mango u. J. H. Schachtschneider, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2484 (1967); H. Hogeveen u. H. C. Volger, *ibid.* 89, 2486 (1967).

[4] C. D. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4273 (1966); H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel u. W. Eberbach, *Angew. Chem.* 79, 1103 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Heft 12 (1967); H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, *Chimia* 21, 469 (1967); H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Thyes u. W. Auge, unveröffentlicht.

[5] D. Hunkler, Diplomarbeit, Universität Freiburg/Brsg., 1965.

[6] S. Sarel u. E. Breuer, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6522 (1959).

[7] D. Bryce-Smith u. J. E. Lodge, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 695; A. C. Cope u. J. E. Meili, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1883 (1967).

[8] J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 211 (1966).

Cycloadditionen an Derivate des Oxaquadricyclans (Bis-homo-furans)^[1]

Von H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel und W. Eberbach^[*]

Die aus den Oxanorbornadien-Derivaten (1) durch photochemische Valenzisomerisierung leicht zugänglichen tetracyclischen Äther (2) lassen sich schon unter recht milden Bedingungen zu den Oxepinen (3) pyrolysieren^[2]. Die hierfür verantwortliche hohe Spannungsenergie im System (2) haben wir für eine Reihe von Cycloadditionen ausgenutzt: in

- (a), R = R¹ = H, R² = CO₂CH₃
(b), R = R¹ = H, R² = H
(c), R = R¹ = CH₃, R² = CO₂CH₃
(d), R = R¹ = CH₃, R² = H

	Fp (°C)	UV λ _{max} (nm)	ε	Molekülion bei m/e [5]	NMR (τ, TMS = 10)
(7a)	157–158	230 (br.S)	11400 [a]	352	4,95 (2, S) [c] 6,13 (17, S) 6,91 (2, S) J = 2, 0 Hz 5,05 (1, S) 5,17 (1, D), J = 2, 0 Hz 6,10 (3, S) 6,15 (3, S) 6,20 (3, S) 7,20 (2, S)
(7b)	80	265 (S)	2500 [a]	294	6,18 (6, S) [c/d] 6,19 (6, S) 6,96 (2, S) 8,42 (6, S) 2,93 (1, S) [d] 6,12 (6, S) 6,19 (3, S) 7,12 (2, S) 8,36 (3, S) 8,47 (3, S)
(7c)	106	226 (S)	9900 [b]	380	
(7d)					

[a] In CH₃OH; [b] in Isooctan; [c] in CDCl₃; [d] in CCl₄.

einem Temperaturbereich, in dem die Umwandlung (2) → (3) nur eine untergeordnete Rolle spielt (geringe Anteile an (6) lassen sich durch Kristallisation abtrennen), setzen sich die Tetracyclen (2) mit reaktionsfähigen Dienophilen zu 1:1-Addukten um.

Hierzu wird das Bishomodien (2) mit einem fünf- bis zehnfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), Propiolsäure-methylester (PM) oder Maleinsäure-anhydrid (MSA) erhitzt. Je nach Substitution von (2) und je nach Reaktivität des Dienophils sind Temperaturen von 80–110 °C und Reaktionszeiten zwischen 30 min und 9 Std. erforderlich. In guten bis sehr guten Ausbeuten werden die Addukte (7) und (9)/(10) gewonnen. Die für den Struktur-