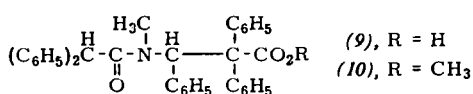


Benzol – die Komponenten reagieren in der Kälte nicht miteinander – und fügte langsam Diphenylketen hinzu, so isolierte man 30 % des 1:1-Addukts (8) [8] [1*]. Man kann also das zweite Ketenmolekül in der Rolle des Dipolarophils verdrängen und den intermediären 1,4-Dipol (6) auch mit Phenylisocyanat abfangen.

Als Gomes und Jouillé [9] jüngst Benzyliden-anilin mit Keten in SO₂ umsetzten, erhielten sie ein Thiazolidon-1,1-dioxid als fünfgliedriges Cycloaddukt. Kagan und Luche [10] unterbrachen die Umsetzung von (1) mit Benzyliden-anilin durch Methanolzugabe und isolierten 10 % eines offenkettigen Methanol-Addukts des 1,4-Dipols.

Eigenschaften und Strukturbeweise neuer Verbindungen [11]: 1-Methyl-3,3,4-triphenyl-2-azetidinon (4), Fp = 118 °C, C=O 1752 cm⁻¹; NMR (CDCl₃, 60 MHz): τ = 7,17 (CH₃), S; 4,73 (tert. H), S. 3-Methyl-4,5,5-triphenyl-2-diphenylmethylen-perhydro-1,3-oxazin-6-on (5): Fp = 208–209 °C (Zers.), C=O und C=C 1757 und 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = 7,67 (CH₃), S; 5,08 (tert. H), S. Schon beim Aufkochen mit 80-proz. Dioxan wurde (5) in (9) übergeführt: Fp = 201–203 °C, Amid-I 1616, Säure-C=O 1727 cm⁻¹; (9) ist



unlöslich in wäßriger Natronlauge, läßt sich aber in Dimethylsulfoxid mit NaOH titrieren. NMR (CD₃SOD₃): τ = 7,31 (CH₃), S. Das Singulett bei τ = 4,82 entspricht dem Benzhydryl-Proton, da dieses Signal im Produkt aus (5) + D₂O fehlt; das Signal des zweiten tert. H liegt unter den Phenylsignalen. Aus (5) mit Natriummethanolat / Methanol oder aus (9) mit Diazomethan entstand der Methylester (10): Fp = 142–143 °C, C=O 1650 und 1730 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = 7,21 (NCH₃), S; 6,43 (OCH₃), S; 5,09 (Benzhydryl-H), S. (7): 93 % Ausbeute, Fp = 146–148 °C, C=O und C=C 1635 und 1758 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = 4,98 (tert. H), S. (7) reagiert nicht mit wäßrigem Dioxan; mit Dioxan/wäßriger Salzsäure hydrolysiert es zu Diphenyllessigsäure und Isochinolin.

Eingegangen am 31. Juli 1968 [Z 859]

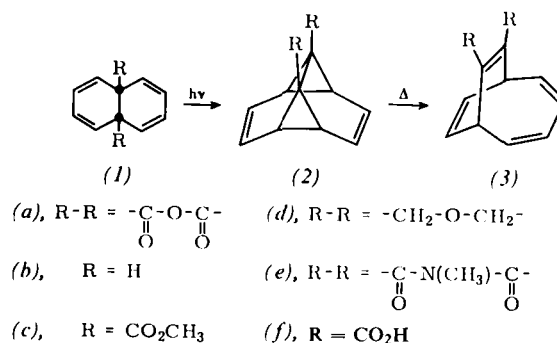
[*] Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
Dr. B. A. Davis (A.-v.-Humboldt-Stipendiat, 1967)
University Chemical Laboratory
Cambridge (England), Lensfield Road
Dr. M. Morikawa
Toyo Rayon Co., Ltd.
Otsu, Sonoyama 3 (Japan)

- [1] H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 51 (1907).
[2] Übersicht: J. C. Sheehan u. E. J. Corey, Org. Reactions 9, 388 (1957).
[3] H. Staudinger u. H. W. Klever, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 968 (1906); H. Staudinger, H. W. Klever u. P. Kober, Liebigs Ann. Chem. 374, 1 (1910).
[4] J. C. Martin, V. A. Hoyle u. K. C. Brannock, Tetrahedron Letters 1965, 3589.
[5] R. N. Pratt, G. A. Taylor u. S. A. Proctor, J. chem. Soc. (London) (C) 1967, 1569.
[6] Ausbeuten jeweils auf Minder Mengen-Reaktanten bezogen.
[7] Zur Definition: R. Huisgen u. K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. 688, 98 (1965); R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig u. E. Brunn, Chem. Ber. 100, 1094 (1967).
[8] R. Huisgen, K. Herbig u. M. Morikawa, Chem. Ber. 100, 1107 (1967).
[1*] Ob (8a) oder (8b) vorliegt, ist noch nicht geklärt. IR- und NMR-Spektren gestatten keine Entscheidung.
[9] A. Gomes u. M. M. Jouillé, Chem. Commun. 1967, 935.
[10] H. B. Kagan u. J. L. Luche, Tetrahedron Letters 1968, 3093.
[11] Korrekte Elementaranalyse und Mol.-Gew.-Bestimmungen liegen für alle neuen Verbindungen vor.

Degenerierte thermische Valenzisomerisierung des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Gerüsts

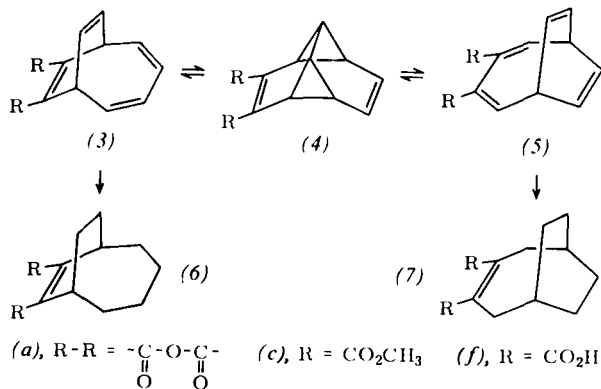
Von W. Grimme, H. J. Riebel und E. Vogel [1*]

Mit der photochemischen Isomerisierung des *cis*-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäureanhydrids (1a) in ein Anhydrid mit Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Struktur [1] wurde eine Umlagerung bekannt, die inzwischen auch für den Stammkohlenwasserstoff (1b) [2], den Ester (1c) [3] und die Verbindungen (1d) und (1e) [4] nachgewiesen werden konnte. Die Isolierung bzw. der Nachweis der Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]deca-3,8-dien-Zwischenprodukte (2d) [4], (2e) [4] und (2b) [5] legt für diese Umlagerung einen Ablauf wie in Schema 1 nahe.



Schema 1.

Das aus (1a) gewonnene Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Photoisomere sollte danach die Struktur (3a), in der sich die Anhydridgruppe an einer der isolierten Doppelbindungen befindet, haben. Wie der chemische Abbau des Photoisomeren jedoch ergab, kommt ihm die Struktur (5a) mit an das Dien-system gebundener Anhydridgruppe zu.



Schema 2.

Das Photoanhydrid liefert bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessig eine Hexahydroverbindung [Fp = 143 °C; UV-Spektrum: λ_{max} = 257 nm (ε = 5000) in Dioxan], aus der durch Ozonolyse und Nachoxidation mit Peressigsäure *cis*-1,4-Cyclohexan-diessigsäure [6], identifiziert durch den mit Diazomethan bereiteten Dimethylester, entsteht. Beim Hydrierungsprodukt handelt es sich folglich um (7a), während für das Photoanhydrid selbst Struktur (5a) angezeigt erscheint [7].

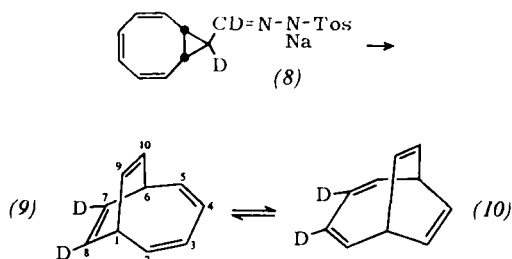
Über die Bildungsweise des Photoanhydrids geben Struktur und Eigenschaften der bei seiner Hydrolyse erhaltenen Säure Aufschluß. Die Spektren der Säure und ihres Dimethylesters [Fp = 49 °C; UV-Spektrum: λ_{max} = 214 nm (ε = 10 300) und Schultern bei 259 (2900), 267 (2900) und 277 nm (2200) in Methanol; NMR-Spektrum: drei getrennte Signalgruppen bei τ = 3,82, 4,14 und 4,33 (jeweils 2 H) und ein vom Signal der Methylgruppen überlagertes Multiplett bei τ = 6,30 (8 H) in CDCl₃ bei 100 MHz] sind kaum anders zu deuten, als daß

sich bei diesen Verbindungen die Substituenten nunmehr gemäß (3f) bzw. (3c) an einer der isolierten Doppelbindungen befinden. Diese Zuordnung wurde chemisch wie folgt erhärtet: Durch Hydrierung der Säure (3f) gelangt man zu einer als (6f) aufzufassenden Hexahydrosäure, aus der mit Acetylchlorid das zu (7a) isomere Anhydrid (6a) [Fp 114 °C; UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 262 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4100$) in Dioxan] entsteht. Wird (6f) wie das Anhydrid (7a) oxidativ abgebaut (s.o.), so läßt sich nach Behandlung des Oxidationsproduktes mit Diazomethan ein Ester isolieren, der als 1,4-Cyclooctandicarbonsäure-dimethylester anzusprechen ist^[8].

Aus (3f) können interessanterweise je nach den Dehydratisierungsbedingungen zwei verschiedene Anhydride gewonnen werden. Beim Erhitzen auf 180 °C oder bei der Einwirkung von Acetylchlorid bei Raumtemperatur wird (5a) zurückgebildet, während bei Behandlung mit Äthoxyacetylen^[10] bei -30 °C ein isomeres Anhydrid faßbar ist, das sich thermisch leicht in (5a) umlagert. Das instabile Anhydrid muß (3a) sein, denn seine katalytische Hydrierung über Platin in Methanol bei -10 °C ergibt (6a). Die Bestrahlung von (1a) bei 0 °C führte erwartungsgemäß ebenfalls zu (3a). Die Kinetik der thermischen Isomerisierung von (3a) zu (5a) in CDCl_3 wurde NMR-spektroskopisch zwischen 17 und 25 °C verfolgt^[11]. Die Reaktion ist erster Ordnung, und ihre Geschwindigkeitskonstante genügt der Arrhenius-Gleichung: $k = 5,5 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-24,5 \pm 2,7 \text{ kcal/RT}] \text{ sec}^{-1}$.

Der bei der Hydrolyse von (5a) bzw. der Dehydratisierung von (3f) im Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Gerüst zu beobachtende reversible Positionswechsel funktioneller Gruppen erklärt sich zwanglos durch die Annahme einer Folge intramolekularer Dien- und Retrodien-Reaktionen, bei denen die Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]deca-3,8-diene (4f) bzw. (4a) als Zwischenstufen auftreten (Schema 2).

Die beim Anhydrid (3a) festgestellte degenerierte Valenzisomerisierung des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Gerüsts wurde durch Deuterium-Markierung auch bei der Stammverbindung (3b) nachgewiesen.



Das Natrium-Salz des [9,10-D₂]-cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-anti-9-carboxaldehyd-tosylhydrazons (8), das in Ablehnung an die Synthese der nicht markierten Verbindung^[12] durch Einsatz von (α -D)-Diaoessigsäure-äthylester und LiAlD₄ erhalten wurde, liefert bei der Thermolyse in Diäthylenglykol-dimethyläther (90 °C) dideutiertes Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (massenspektrometrisch bestimmter Deuteriumgehalt = 97,5 % d.Th.). Die Position des Deuteriums im Thermolyseprodukt, die nach dem für den Zerfall von (8) angenommenen Mechanismus^[13] durch (9) wiedergegeben werden sollte, wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Das Spektrum des gaschromatographisch (Säulentemperatur 130 °C) gereinigten Produktes besteht aus vier Signalgruppen, für die sich durch Spin-Entkopplung die in Tabelle 1 gezeigte Zuordnung treffen läßt.

Tabelle 1. NMR-Signale des D₂-Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens (aufgenommen in CCl_4 mit TMS als innerem Standard bei 100 MHz).

Proton	H ² , H ⁵	H ³ , H ⁴	H ⁷ —H ¹⁰	H ¹ , H ⁶
ν [τ]	3,94	4,33	4,53	6,88
relative Intensität gefunden	2,0	1,48	2,74	2,0
berechnet [a]	2,0	1,36	2,72	2,0

[a] Für ein 2:1-Gemisch von (9) und (10) mit 97,5-proz. Markierung.

Die relativen Intensitäten der Signale zeigen, daß ein 2:1-Gemisch von (9)^[14] und (10) vorliegt. Das Verhältnis von (9) zu (10) entspricht dem statistischen Gewicht, das den beiden Markierungs-Isomeren gemäß einer Äquilibrierung nach Schema 2 zukommt. Die Bildung von (9) beim thermischen Zerfall von (8) und seine degenerierte Valenzisomerisierung unter den Synthesebedingungen erscheinen damit gesichert.

Eingegangen am 12. August 1968 [Z 850]

[*] Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. J. Riebel und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H. J. Riebel u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 78, 599 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 590 (1966).

[2] W. von E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Letters 1967, 349.

[3] H. J. Riebel, Dissertation, Universität Köln, voraussichtlich 1968.

[4] E. Babad, D. Ginsburg u. M. B. Rubin, Tetrahedron Letters 1968, 2361.

[5] Persönliche Mitteilung von Prof. S. Masamune, University of Alberta.

[6] P. P. Garcia u. J. H. Wood, J. org. Chemistry 26, 4167 (1961).

[7] J. J. Bloomfield, Monsanto Company, St. Louis, hat das Photoanhydrid inzwischen ebenfalls als (5a) erkannt (persönliche Mitteilung).

[8] Die Strukturzuordnung stützt sich auf den Vergleich des IR-Spektrums mit dem des aus 1,3,5-Cyclooctatrien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester [9] durch katalytische Hydrierung gewonnenen 1,4-Cyclooctandicarbonsäure-dimethylesters (vermutlich ein cis-trans-Isomerengemisch).

[9] E. Vogel, O. Roos u. K.-H. Disch, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962).

[10] J. F. Arens u. T. Doornbos, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 79 (1955).

[11] Das Zwischenprodukt (4a) wurde bei der Isomerisierung nicht beobachtet, doch scheint (3a) bereits bei -10 °C mit einer geringen Menge an (2a) im Gleichgewicht zu stehen.

[12] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

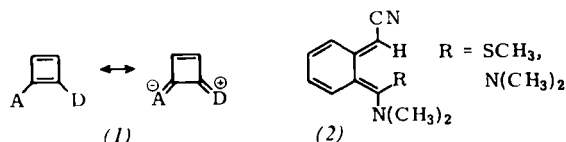
[13] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967).

[14] Die Gegenwart eines D₂-Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens, in dem sich an beiden isolierten Doppelbindungen je ein Deuteriumatom befindet, ist auszuschließen, da das Signal für H⁷—H¹⁰ keine H—D-Kopplung aufweist.

Ein stabiles Cyclobutadien^[**]

Von R. Gompper und G. Seybold^[*]

Cyclobutadien^[1] sowie seine Alkyl-, Aryl- und Halogen-Derivate sind bislang nur indirekt nachgewiesen worden. Roberts^[2] hat für das 1-p-Dimethylanilino-2-p-nitrophenyl-cyclobutadien eine erhöhte Stabilität auf Grund eines „push-pull“-Effektes der Substituenten D (Elektronendonator) und A (Elektronenacceptor) gemäß (1) vorhergesagt. Eine HMO-Berechnung^[3] für das 1-Amino-2-cyan-cyclobutadien stützt



diese Anschauung. Wie stark die stabilisierende Wechselwirkung von D und A tatsächlich ist, wird am sechsgliedrigen Ring durch die Synthese der bei Raumtemperatur beständigen o-Chinodimethane (2)^[4] dargelegt. Alle Versuche zur Herstellung von Cyclobutadienen (1) sind jedoch bisher fehlgeschlagen^[5]. Stärker als in (1) müßte sich der stabilisierende Effekt von D und A in Cyclobutadienen (3) auswirken.