

Tabelle 1. Durch Umsetzung von Diphenylacetylen mit aromatischen Nitroverbindungen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Carbonylrhodium dargestellte Verbindungen.

	R	Ausbeute (%) [a]	Fp (°C) [b]	IR (ν_{CO}) (μm) [c]	$^1\text{H-NMR}$ (ppm) [d] aromatisch Methyl
(1a)	H	75	175 [e]	5.67 5.85	6.85–7.7 –
(1b)	<i>p</i> -CH ₃	77	192–194 [f]	5.68 5.85	7.0 –7.7 2.38
(1c)	<i>m</i> -CH ₃	77	160–161	5.70 5.88	6.9 –7.7 2.37
(1d)	<i>m</i> -Cl	75	145–146	5.68 5.83	7.0 –7.7 –
(1e)	<i>p</i> -OCH ₃	50	188–189	5.68 5.85	6.85–7.7 3.78
(1f)	<i>p</i> -C ₆ H ₅	80–85	244–246	5.70 5.87	7.2 –7.9 –

[a] Rohausbeute bezogen auf Diphenylacetylen.

[b] Unkorrigiert.

[c] KBr-Preßling.

[d] In CDCl₃.

[e] 174–175°C nach [8].

[f] 192°C nach [6].

N-(*p*-Biphenyl)-2,3-diphenylmaleinimid (*f*):

In einem 30-ml-Stahlautoklaven, der durch einen elektrischen Schüttelofen geheizt wird, läßt man 0.005 mol Diphenylacetylen, 0.0055 mol *p*-Nitrobiphenyl und 10⁻⁵ mol Hexadecacarbonyl-hexarhodium^[7] in 6 ml wasserfreiem Pyridin mit 150 atm Kohlenmonoxid drei Stunden bei 165 bis 170°C (Außentemperatur) reagieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entfernt man das Pyridin aus dem Autoklaveninhalt bei 50°C in Vakuum, nimmt den Rückstand in 10 bis 15 ml Methanol auf und filtriert. Dabei erhält man mit 80 bis 85% Ausbeute praktisch reine Kristalle von (*f*), die bei 244 bis 246°C schmelzen.

Eingegangen am 1. Februar 1972

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht [Z 647]

[1] 4. Mitteilung über die katalytische Desoxygenierung organischer Verbindungen mit Kohlenmonoxid. – 3. Mitteilung: [2]

[2] A. F. M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta* 55, 798 (1972).

[3] A. F. M. Iqbal, *J. Org. Chem.*, im Druck.

[4] T. Kajimoto u. J. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Japan* 42, 827 (1969).

[5] A. F. M. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3385.

[6] G. Gysae, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 26, 2478 (1893), vgl. [8].

[7] B. L. Booth, M. J. Else, R. Fields, H. Goldwhite u. R. N. Haszeldine, *J. Organometal. Chem.* 14, 417 (1968).

[8] R. Anschütz u. P. Bendix, *Liebigs Ann. Chem.* 259, 65 (1890).

Synthese von 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.1]octan-3-on durch Pinakol-Umlagerung^[**]

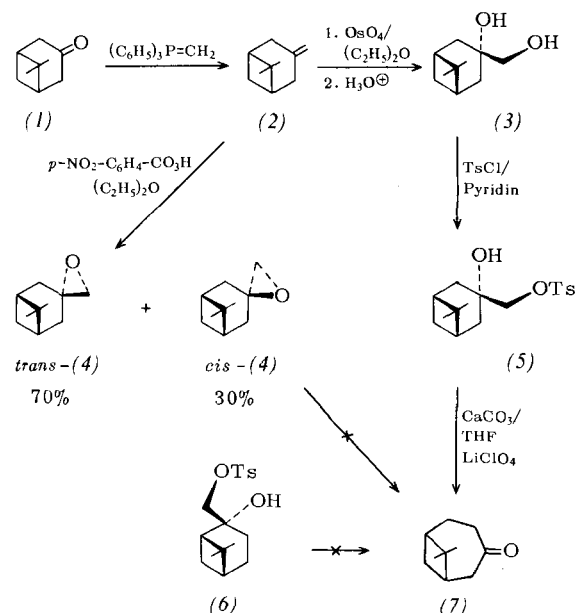
Von William Tubiana und Bernard Waegell^[*]

Ketone der Bicyclo[4.1.1]octan-Reihe sind schwer zugänglich^[1]. Wir fanden, daß die Pinakol-Umlagerung des Monotosylats (*5*) unter Ringerweiterung in diese Reihe führt^[2].

[*] Dr. W. Tubiana und Prof. Dr. B. Waegell
Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS
Université de Provence, Centre de St. Charles
F-13 Marseille 3^o (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. Teisseire für α -Pinen und der Roure Bertrand et J. Dupont für ein Forschungsstipendium (W. T.).

Aus Isonopinon (*1*)^[3] stellten wir durch Wittig-Reaktion das Methylen-Derivat (*2*) her, welches über das Diol (*3*)^[4] in das Monotosylat (*5*)^[4] überführt werden konnte. Schließlich wurde (*5*) nach Corey^[5] zu 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.1]octan-3-on (*7*) umgelagert [(*2*) → (*3*) → (*5*) → (*7*)], siehe Arbeitsvorschrift].



Die Reaktion verläuft nicht über das aus (*2*) erhältliche Gemisch der Epoxide (*4*), die unter den Bedingungen der Pinakol-Umlagerung in (*1*) und die entsprechenden Aldehyde übergehen. Das mit (*5*) isomere Monotosylat (*6*)^[6] lagert sich unter den genannten Bedingungen^[5] nicht in das Keton (*7*) um.

Arbeitsvorschrift:

1 g (*2*) (7.3 mmol) wird zu einer Lösung von 2 g (7.7 mmol) Osmiumtetroxid in 50 ml trockenem Äther gegeben. Nach 4 Std. Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 3 g NaClO₃ in 20 ml Dioxan, 10 ml Wasser und einigen Tropfen Essigsäure zugesetzt und danach vorsichtig bis zur Entfärbung erhitzt. Mit Natriumhydroxid

bringt man den pH-Wert auf 10. Die organischen Produkte werden mit Äther extrahiert, der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Bei der Reinigung des Rückstandes (620 mg) durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (S.E. 30 3%; 3.0 m, 160°C) erhält man 400 mg (50%) weißes, kristallines Diol (3); IR (CCl_4): 3400, 1050 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 7.25$ (2H/kompliziert), 6.60 (2H/S); $m/e = 152$ ($M - 18$)⁺.

500 mg (3) (2.9 mmol) werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst und nach und nach mit der stöchiometrischen Menge *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 20 ml Wasser wird das Tosylat (5) wie üblich mit Äther extrahiert; Ausbeute 70%; IR (CCl_4): 1600, 1180–1170, 3600, 3400 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 2.5$ (4H/M), 6.10 (2H/S), 6.7 (1H/breit), 7.6 (3H/S).

1.32 g (5) (4.0 mmol) werden in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran in Gegenwart von 400 mg (4.0 mmol) CaCO_3 und einer katalytischen Menge LiClO_4 72 Std. bei 60°C gerührt. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (300 mg) wird auf eine Al_2O_3 -Säule (Merck, Aktivitätsstufe II–III) gegeben und mit Pentan eluiert. Man erhält 200 mg des Bicyclooctanons (7), Fp (Semicarbazon) = 142–143°C, Ausbeute 50%; IR (CCl_4): 1715 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 2.2$ (5H/breit) und 3.5 (4H/M); $m/e = 152$ (M^+).

Eingegangen am 16. Mai 1972 [Z 654a]

[1] A. N. Vereschagin, S. G. Vul'fon, N. I. Gubkina u. B. A. Arbuzov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 2467; J. Hatem u. B. Waegell, Tetrahedron Lett. 1971, 2069; D. Joulain u. F. Rouessac, C. R. Acad. Sci. Paris 273, 561 (1971).

[2] C. D. Gutsche u. R. Redmore: Carbocyclic Ring Expansion Reactions. Academic Press, New York 1968.

[3] Y. Chretien-Bessiere, C. R. Acad. Sci. Paris 255, 943 (1962); A. J. Barretta, C. W. Jefford u. B. Waegell, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3985.

[4] Y. Bessiere-Chretien u. B. Meklati, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2591.

[5] E. J. Corey, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1251 (1961); 86, 478 (1964).

[6] J. M. Coxon, E. Dansted, M. P. Hartshorn u. K. E. Richards, Tetrahedron 24, 1193 (1968).

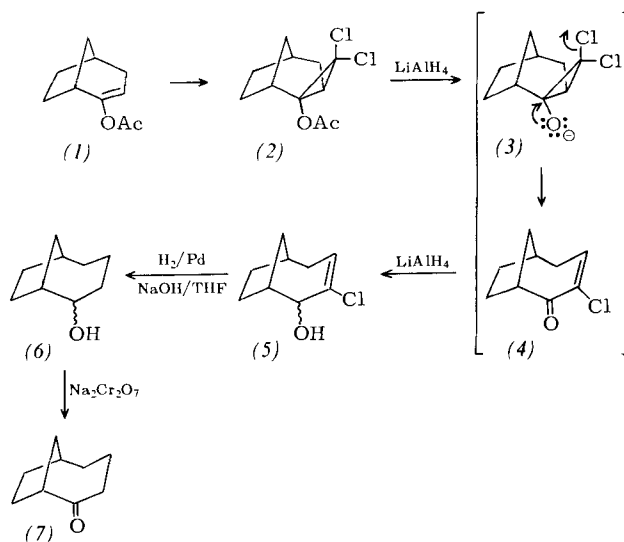
Reduktive Fragmentierung von 3,3-Dihalogen-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-2-ylacetaten; ein neuer Weg in die Bicyclo[4.2.1]nonan-Reihe^[1]

Von Wolfgang Kraus, Walter Rothenwöhrer, Horst Sadlo und Gerhard Klein^[*]

Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-ylacetat (1), $K_p = 86^\circ\text{C}$, welches aus Bicyclo[3.2.1]octan-2-on mit Isopropenylacetat in 87-proz. Ausbeute zugänglich ist, reagiert nicht mit Dihalogen-carbenen, wenn man diese mit Kalium-tert.-butanolat aus Trihalogenmethanen oder aus Natrium-trihalogenacetaten erzeugt^[2]. Die Umsetzung von (1) mit Chloroform und 50-proz. wäßriger Natronlauge unter Zusatz katalytischer Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid nach Makosza^[3] liefert dagegen 3,3-Dichlor-*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-2-ylacetat (2), $K_p = 96^\circ\text{C}/0.5$ Torr, in 67-proz. Ausbeute.

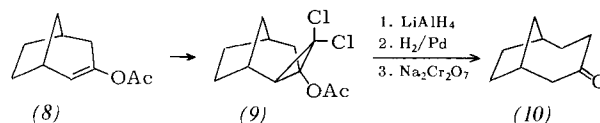
Mit LiAlH_4 in Äther^[4] erhält man aus (2) über das Alkoxy-Anion (3) und das Keton (4) durch reduktive Fragmentierung ein Gemisch der *exo*-*endo*-isomeren Allyl-Alkohole (5) (91% Ausbeute). Die Hydrierung von (5) mit Palla-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kraus, Dr. W. Rothenwöhrer, Dipl.-Chem. H. Sadlo und Dipl.-Chem. G. Klein, Chemisches Institut der Universität 74 Tübingen, Wilhelmstraße 33



dium/Kohle in Tetrahydrofuran und wäßriger Natronlauge liefert die gesättigten Alkohole (6) (93% Ausbeute), die sich zu reinem Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on (7), Fp = 92–93°C (92% Ausbeute), oxidieren lassen. Damit ist dieses Keton, welches bisher nur auf relativ langwierigem Wege durch Cyclisierung von *cis*-4-(3-Cyan-cyclopentyl)butyronitril^[5–7] oder 5-Tosyloxymethylcyclooctanon^[10] rein dargestellt werden konnte, auf einfache Weise zugänglich geworden.

Analog läßt sich das aus Bicyclo[3.2.1]octan-3-on mit Isopropenylacetat in 93-proz. Ausbeute erhältliche Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-3-ylacetat (8), $K_p = 84^\circ\text{C}/10$ Torr, über 3,3-Dichlor-*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]non-3-ylacetat (9) (Ausbeute 58%, Fp = 62°C) durch reduktive Fragmentierung mit anschließender Hydrierung und Oxidation in Bicyclo[4.2.1]nonan-3-on (10) (Ausbeute 62%, Fp = 117–118°C) überführen.



Die IR-Spektren von (7) und (10) sind mit den Spektren authentischer Proben^[2, 5, 11] identisch.

Eingegangen am 19. Mai 1972 [Z 654b]

[1] Teil eines Vortrags anlässlich der Chemiedozententagung, April 1972 in Heidelberg. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] W. Rothenwöhrer, Dissertation, Universität Tübingen 1967.

[3] M. Makosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[4] R. C. DeSelms, Tetrahedron Lett. 1966, 1965.

[5] M. Hartmann, Z. Chem. 4, 457 (1964).

[6] M. Hartmann, Liebigs Ann. Chem. 724, 103 (1969).

[7] Die Ringerweiterung von Bicyclo[3.2.1]octan-2-on mit Diazomethan [8] ergibt Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on nur als schwer trennbares Gemisch mit Bicyclo[4.2.1]nonan-3-on und den höheren Homologen [2, 9].

[8] E. Müller, M. Bauer u. W. Rundel, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).

[9] Vgl. N. A. Belikowa, M. Orđubadi, L. A. Kosłowa u. A. F. Plate, Zh. Org. Khim. 7, 1880 (1971); G. Fachinetti, F. Pietra u. A. Marsili, Tetrahedron Lett. 1971, 393.

[10] K. H. Baggeley, J. R. Dixon, J. M. Evans u. S. H. Graham, Tetrahedron 23, 299 (1967).

[11] M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhrer, W. Kaiser u. G. Wenstrup, Liebigs Ann. Chem. 703, 44 (1967).