

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

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

[a] Rohausbeute bezogen auf Diphenylacetylen.

[b] Unkorrigiert.

[c] KBr-Preßling.

[d] In CDCl<sub>3</sub>.

[e] 174–175°C nach [8].

[f] 192°C nach [6].

### N-(p-Biphenylyl)-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<sup>-5</sup> mol Hexadekacarbonyl-hexarhodium<sup>[7]</sup> 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 (1f), 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<sup>[\*\*]</sup>

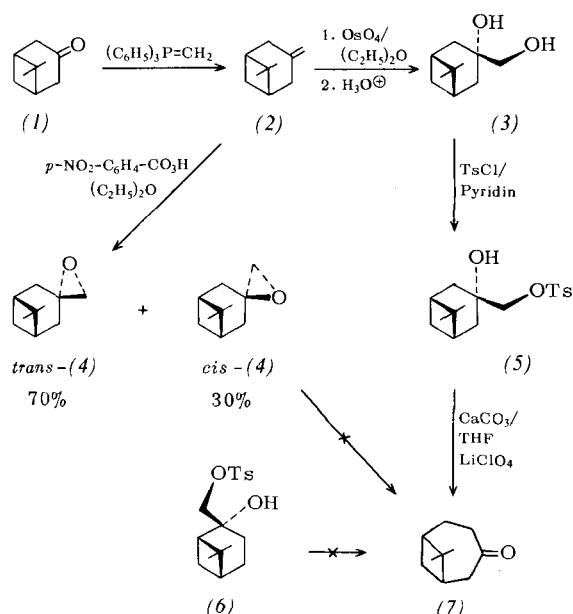
Von William Tubiana und Bernard Waegell<sup>[\*]</sup>

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

[\*] Dr. W. Tubiana und Prof. Dr. B. Waegell  
 Laboratoire de Stéreochimie associé au CNRS  
 Université de Provence, Centre de St. Charles  
 F-13 Marseille 3<sup>e</sup> (Frankreich)

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

Aus Isonopinon (1)<sup>[3]</sup> stellten wir durch Wittig-Reaktion das Methylen-Derivat (2) her, welches über das Diol (3)<sup>[4]</sup> in das Monotosylat (5)<sup>[4]</sup> überführt werden konnte. Schließlich wurde (5) nach Corey<sup>[5]</sup> zu 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.1]octan-3-on (7) umgelagert [(2)  $\rightarrow$  (3)  $\rightarrow$  (5)  $\rightarrow$  (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)<sup>[6]</sup> lagert sich unter den genannten Bedingungen<sup>[5]</sup> 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 NaClO<sub>3</sub> 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),  $F_p$  (Semicarbazone) = 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'fson, 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. Baretta, 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).

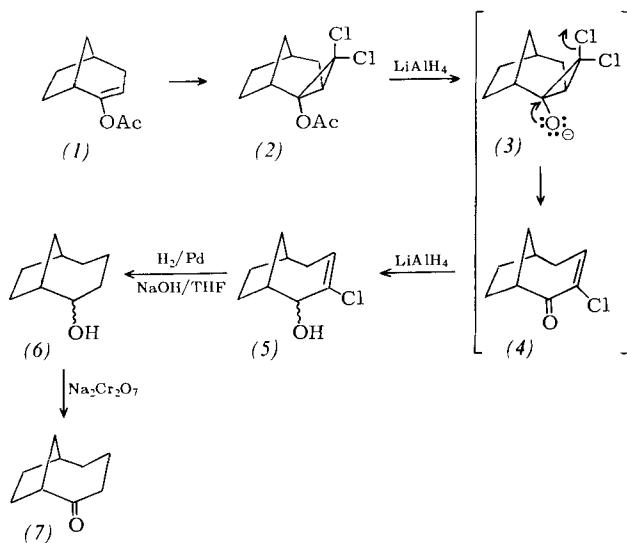
[6] J. M. Coxon, E. Dansted, M. P. Hartshorn u. K. E. Richards, Tetrahedron 24, 1193 (1968).

### Reduktive Fragmentierung von 3,3-Dihalogen-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]non-2-ylacetaten; ein neuer Weg in die Bicyclo[4.2.1]nonan-Reihe<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang Kraus, Walter Rothenwörner, Horst Sadlo und Gerhard Klein<sup>[\*]</sup>

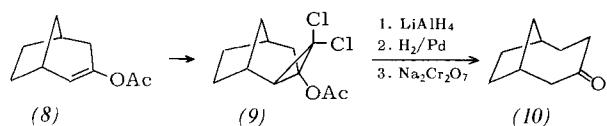
Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-2-ylacetat (1),  $K_p = 86^\circ C$ , welches aus Bicyclo[3.2.1]octan-2-on mit Isopropenylacetat in 87-proz. Ausbeute zugänglich ist, reagiert nicht mit Dihalogen-carbenen, wenn man diese mit Kalium-tert.-butanolat aus Trihalogenmethanen oder aus Natrium-trihalogenacetaten erzeugt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

Mit  $LiAlH_4$  in Äther<sup>[4]</sup> 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-



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),  $F_p = 92$ – $93^\circ C$  (92% Ausbeute), oxidieren lassen. Damit ist dieses Keton, welches bisher nur auf relativ langwierigem Wege durch Cyclisierung von *cis*-4-(3-Cyan-cyclopentyl)butyronitril<sup>[5–7]</sup> oder 5-Tosyloxymethylcyclooctanon<sup>[10]</sup> 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),  $K_p = 84^\circ C/10$  Torr, über 3,3-Dichlor-*exo*-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]non-3-ylacetat (9) (Ausbeute 58%,  $F_p = 62^\circ C$ ) durch reduktive Fragmentierung mit anschließender Hydrierung und Oxidation in Bicyclo[4.2.1]nonan-3-on (10) (Ausbeute 62%,  $F_p = 117$ – $118^\circ C$ ) überführen.



Die IR-Spektren von (7) und (10) sind mit den Spektren authentischer Proben<sup>[2, 5, 11]</sup> 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. Rothenwörner, Dissertation, Universität Tübingen 1967.

[3] M. Mäkosza 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 Diazo-methan [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. Ordubadi, L. A. Koslowa u. A. F. Plate, Zh. Org. Khim. 7, 1880 (1971); G. Fachinetti, F. Pietra u. A. Marsili, Tetrahedron Lett. 1971, 393.

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

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