

fixierte Sonderfälle. Im Gegensatz zu den im Formelbild ange-deuteten Primärspaltungen würde bei einer Dehnung der zentralen Vierringbindungen die sterische Hinderung zwischen Phenyl- und Methylengruppen laut Molekülmodell zunächst zunehmen. Ob derartige Prozesse dennoch quantenverbrauchend, jedoch chemisch erfolglos eintreten^[11], ist nicht sicher.

Eingegangen am 4. Juli 1974,
in gekürzter Form am 13. August 1974 [Z 82 b]

[1] Jüngere Übersichten: a) G. Kaupp in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, Bd. IV/5, im Druck; b) G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[2] G. Kaupp, Angew. Chem., im Druck.

[3] G. Kaupp, Angew. Chem. 85, 766 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 765 (1973).

[4] Vorgetragen auf dem V. International IUPAC-Symposium on Photochemistry (Juli 1974) in Enschede, Niederlande [Manuscripts of Contributed Papers: Nr. 30, S. 99 (1974)].

[5] Aus (3) wurden Umlagerungsprodukte isoliert: M. Sauerbier, Chem-Ztg. 96, 530 (1972).

[6] $\lambda_{\text{Fl}}^{\text{korr}} = 283 \text{ nm}$; nach kurzer Zeit überlagert sich Fluoreszenz von (2): $\lambda > 293 \text{ nm}$. Die korrigierten Fluoreszenz-Anregungsspektren (240 nm bis zur langwelligsten Absorptionsgrenze) stimmen hier wie bei den anderen Verbindungen in allen Einzelheiten mit den UV-Spektren überein.

[7] Alle neuen Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (vgl. [8]) charakterisiert.

[8] G. Kaupp, C. Küchel u. I. Zimmermann, Angew. Chem. 86, 740 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 10 (1974).

[9] C. H. Krauch, S. Farid u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 99, 625 (1966).

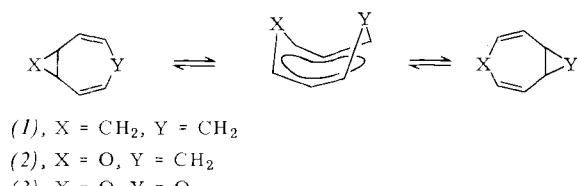
[10] M. Hasegawa u. Y. Suzuki, Chem. Lett. 1972, 317.

[11] Vgl. G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971).

4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien

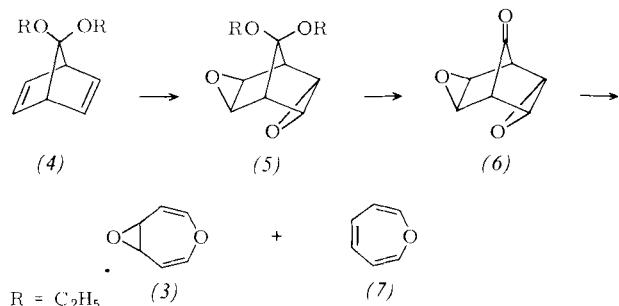
Von Helmut Klein und Wolfram Grimmel*

Die schnelle, reversible Cope-Umlagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens (Homotropiliden) (1)^[1] wird durch den Austausch einer Methylengruppe gegen Sauerstoff zu 8-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (Epoxydihydropripiliden) (2)^[2] zwar verzögert, die „fluktuierende Struktur“ jedoch nicht aufgehoben. Es blieb zu erkunden, ob auch der Austausch der zweiten Methylengruppe noch toleriert wird und das 4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (Epoxydihydrooxepin) (3) diese Dynamik beibehält.



Wir synthetisierten (3) beginnend mit der doppelten Epoxidierung des 7,7-Diäthoxynorbornadiens (4)^[3] mit *m*-Chlorperbenzoësäure in Benzol bei Raumtemperatur. Das erhaltene *as*-Diepoxyacetal (5) (70%; Kp = 63–65°C/3 · 10⁻³ Torr) ergibt bei der Hydrolyse in 80proz. wäßriger Essigsäure das zugehörige Keton (6) (50%; Fp = 142°C aus Äthanol; NMR

(CDCl₃, TMS intern): $\tau = 6.30$ (AA'XX'-Halbspektrum, J + J' = 4 Hz) (Epoxid-*exo*-H), 6.61 (AA'XX'-Halbspektrum, J + J' = 3 Hz) (Epoxid-*endo*-H), 7.00 ppm (m) (Brückenkopf-H); IR (KBr): $\nu_{C=O} = 1768 \text{ cm}^{-1}$.



Bei der Sublimation im N₂-Strom (17 ml/min) durch eine auf 420°C geheizte Kapillare (45 cm, 0.3 cm Durchmesser) fragmentiert (6) auf zwei Wegen: Als Hauptreaktion führt die erwartete Decarbonylierung zu 4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3) (ca. 80 %), daneben bildet sich unter CO₂-Austritt Oxepin (7)^[5] (ca. 20 %). Zur Trennung wird das Pyrolysat in Pyridin aufgenommen und das Oxepin durch Zugabe von N-Phenylmaleinsäureimid in das Diels-Alder-Addukt^[6] (Fp = 217°C aus Essigester) überführt. Bei der anschließenden Destillation (Raumtemperatur/10⁻³ Torr) geht (3) gemeinsam mit dem Lösungsmittel in eine auf –78°C gekühlte Vorlage über.

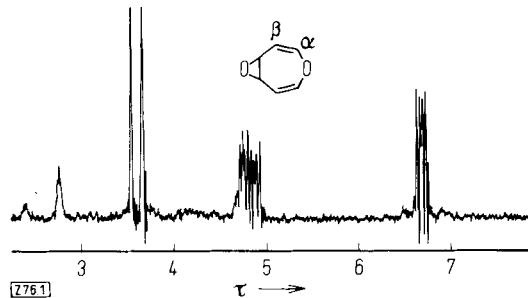


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum des 4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens (3) (60 MHz, C₅D₅N, TMS intern). Die Signale bei $\tau = 2.38$ und 2.76 ppm beruhen auf dem ¹H-Herzgehalt des Lösungsmittels.

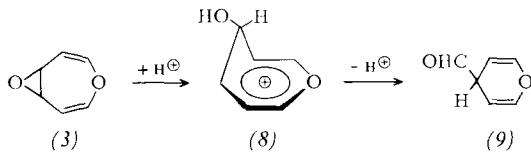
Das ¹H-NMR-Spektrum von (3) (Abb. 1) zeigt drei intensitätsgleiche Signalgruppen [(C₅D₅N, TMS intern): $\tau = 3.63$ (d, J = 7.5 Hz) (α -Olefin-H), 4.83 (dublettiertes AA'XX'-Halbspektrum) (β -Olefin-H), 6.70 ppm (AA'XX'-Halbspektrum, J + J' = 6 Hz) (Epoxid-H)]; bis 90°C tritt keine Linienverbreiterung auf. Es zeigt somit eindeutig, daß die Verbindung keiner schnellen Cope-Umlagerung unterliegt, welche die α -Olefin- und die Epoxidprotonen einander angleichen würde.

Der Verlust der „fluktuierenden Struktur“ besagt nicht, daß Verbindung (3) statisch vorliegt; vielmehr läßt sich aus den Freien Aktivierungsenthalpien der Umlagerung von (1) (14.4 kcal/mol^[7]) und (2) (ca. 17 kcal/mol^[2]) seine mittlere Verweilzeit bei Raumtemperatur in einer der beiden automeren Strukturen zu 10²–10⁴ s extrapolieren. Die unterschiedliche Umlagerungsgeschwindigkeit von (1) bis (3) macht deutlich, daß die cyclische Bishomokonjugation im Übergangszustand besser über Methylen- als über Sauerstoffbrücken erfolgt. Der Isolatoreffekt des Sauerstoffs beruht dabei nicht auf dem Einbezug seines freien Elektronenpaares in die Konjugation – hierdurch würde für (2) ein destabilisiertes 4n-, für (3) jedoch wieder ein stabilisiertes (4n + 2)-Hückel-System gebildet – son-

[*] Dipl.-Chem. H. Klein und Prof. Dr. W. Grimmel

Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

dern auf der Deformation der ihm benachbarten Kohlenstofforbitale, über die die Homokonjugation zustande kommt^[8]. Verbindung (3) ist als vinyloger Epoxyäther^[9] gegenüber Säuren empfindlich und wird durch sie zum 4H-Pyran-4-carbaldehyd (9) umlagert [NMR (CDCl_3 , TMS intern): $\tau = 0.54$ (d, J = 2.5 Hz) (Aldehyd-H), 3.54 (d von ts) (α -Olefin-H), 5.14 (m) (β -Olefin-H), 6.44 ppm (m) (tert. H)]. Der wie die Stammverbindung^[10] an der Luft unbeständige Aldehyd (9) läßt sich katalytisch (5 % Pd auf CaCO_3 , Methanol) zu Tetrahydropyran-4-carbaldehyd ($\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$, Oxim: $\text{Fp} = 224^\circ\text{C}$) hydrieren, der unabhängig aus Tetrahydropyran-4-carbonsäure^[11] durch Rosenmund-Reduktion zugänglich ist.



4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3) wird in Substanz oder in benzolischer Lösung bereits beim Kontakt mit der Glasoberfläche umgelagert, sofern diese nicht mit Alkali vorbehandelt ist. Zur Erklärung der leichten und einheitlichen Umlagerung bietet sich das Homopyrylium-Ion (8) als Zwischenstufe an.

Eingegangen am 9. Mai 1974,
ergänzt am 31. Juli 1974 [Z 76]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 52748-31-9 / (4): 52748-32-0 / (5): 52748-33-1 /
(6): 52759-93-0 / (9): 52748-34-2 / Tetrahydropyran-4-carbaldehyd:
50675-18-8 / Tetrahydropyran-4-carbaldehyd-oxim: 52748-35-3

[1] W. von E. Doering u. W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963).

[2] H. Klein, W. Kursawa u. W. Grimme, *Angew. Chem.* 85, 624 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 580 (1973).

[3] (4) wird analog der Dimethoxyverbindung [4] synthetisiert; zur Acetalisierung von Quadricyclanon dient Triäthoxymethan.

[4] P. G. Gassman u. D. S. Patton, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7276 (1968).

[5] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1965, 609; E. Vogel u. H. Günther, *Angew. Chem.* 79, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 385 (1967).

[6] R. Schubart, Dissertation, Universität Köln 1967.

[7] H. Günther, J. B. Pawlcek, J. Ulmen u. W. Grimme, *Angew. Chem.* 84, 539 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 517 (1972).

[8] Das $6A_1$ -Orbital im Oxiran verdeutlicht diesen Effekt: Es besitzt weniger „bent bond“-Charakter für die C—C-Bindung als das sym-3E'-Orbital (Walsh-Orbital) des Cyclopropans und ist antibindend für die C—O-Bindungen; s. W. L. Jorgensen u. L. Salem: *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New York 1973, Abb. S. 154 u. 160.

[9] T. I. Temnikova u. E. N. Kropacheva, *Zh. Obshch. Khim.* 19, 1917 (1949); C. L. Stevens, W. Malik u. R. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4758 (1950).

[10] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2452 (1962).

[11] J. v. Braun u. Z. Köhler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 50, 1657 (1917); C. S. Gibson u. J. D. A. Johnson, *J. Chem. Soc.* 1930, 2525.

Festphasensynthese und Photochemie von 4,4'-Stilbendicarbaldehyd^{[1][**]}

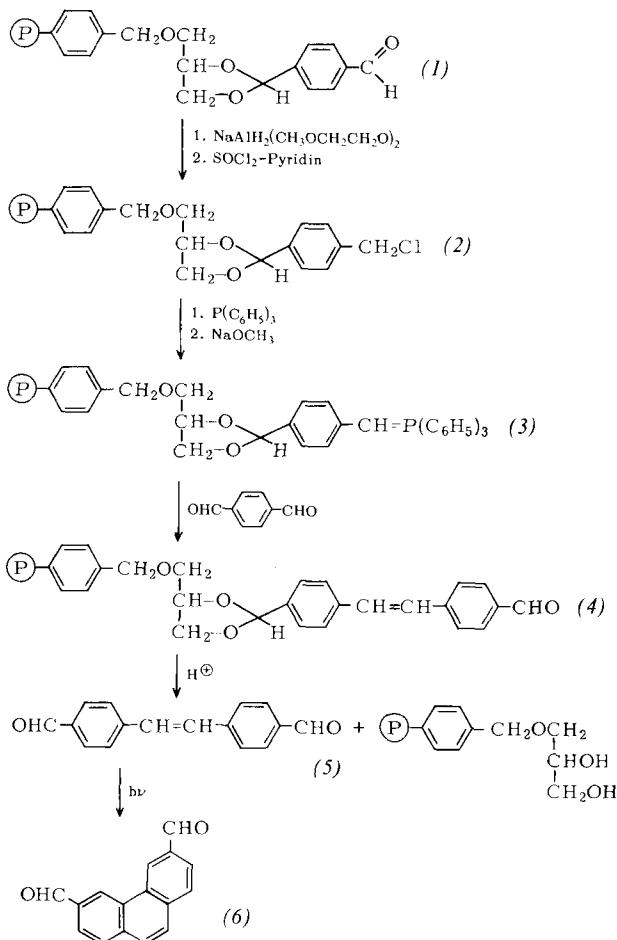
Von Jack Y. Wong, Carl Manning und Clifford C. Leznoff^[*]

Der Befund, daß sich Acetylstilbene nicht durch oxidative Photocyclisierung in Acetylphenanthrene überführen lassen, wurde durch Beteiligung der n- π^* -angeregten Zustände der

[*] Dr. J. Y. Wong, Dr. C. Manning und Dr. C. C. Leznoff
York University, Department of Chemistry
Downsview, Ontario (Canada) M3J 1P3

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

Carbonylgruppe erklärt^[2, 3]. Wir fanden, daß im Gegensatz dazu die oxidative Photocyclisierung des nahe verwandten 4,4'-Stilbendicarbaldehyds (5) zu 3,6-Phenanthrendicarbaldehyd (6) in guter Ausbeute gelingt. Ferner teilen wir eine neuartige, vielstufige Synthese des Dialdehyds (5) mit, die auf unserer Festphasenmethode^[4, 5] basiert.



Terephthalaldehyd wurde mit nur einer Aldehydgruppe über eine Acetalbindung mit einem unlöslichen, quervernetzten Polystyrol^[4] verknüpft. Die Reduktion des polymer-gebundenen Terephthalaldehyds (1) mit Natriumdiimidobis(2-methoxyäthoxy)aluminat in Benzol ergab polymer-gebundenen p-Hydroxymethylbenzaldehyd, der unter den üblichen Bedingungen gewaschen wurde, jedoch in Abwesenheit von Säure, um die Bindung an das Polymere nicht zu zerstören^[4]. Durch Behandlung mit Thionylchlorid in Pyridin entstand polymer-gebundener p-Chlormethylbenzaldehyd (2), der mit überschüssigem Triphenylphosphoran in polymer-gebundenes p-Formylbenzyl-triphenylphosphoniumsalz überging. Mit Natriummethanolat in Dimethylformamid wurde aus dem Salz das polymer-gebundene Ylid (3) dargestellt, das wir – um eine Reaktion mit nur einer Formylgruppe sicherzustellen – mit Terephthalaldehyd im Überschuß zu polymer-gebundenem 4,4'-Stilbendicarbaldehyd (4) umsetzen. Mit verdünnter Salzsäure in Dioxan erhielten wir aus (4) 4,4'-Stilbendicarbaldehyd (5)^[6] in 10 % Gesamtausbeute. Demnach können unlösliche Polymere als Träger sowohl bei vielstufigen organischen Synthesen als auch bei „Synthesen mit Wiederholung von Sequenzen“^[5] eingesetzt werden.

Zweitägige Bestrahlung von $4.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lösungen des Dialdehyds (5) in Benzol ergab reinen 3,6-Phenanthrendicarbaldehyd (6) [(40%, $\text{Fp} = 213\text{--}215^\circ\text{C}$); MS: M^+ , 234 (3%), $M^+ - \text{CHO}$, 205 (30%), $M^+ - 2\text{CHO}$, 176 (100%); IR (KBr):