

ist ölig und wird nicht näher charakterisiert. Hydrierung, Ketalspaltung und Cyclisierung ergeben 18-Methyl-19-norandrostendion (7) in 35% Gesamtausbeute, bezogen auf (1).

Durch Äthinylierung von (7) kann D-Norgestrel (8)^[2] erhalten werden, dessen Struktur, ebenso wie die von (7), durch Vergleich mit authentischem Material bestätigt wird.

Eingegangen am 5. Februar 1975 [Z 195]

CAS-Registry-Nummern:

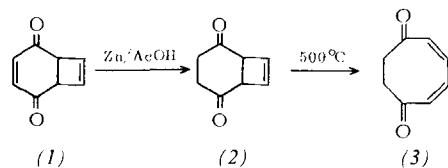
(1): 33878-95-4 / (2): 54832-84-7 / (3): 54832-85-8 / (4): 27428-41-7 / (5): 54851-83-1 / (6): 24894-31-3 / (7): 21800-83-9 / (8): 797-63-7 / (9): 54832-86-9.

- [1] Totalsynthese optisch aktiver Steroide, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: U. Eder, G. Sauer, J. Ruppert, G. Haffer u. R. Wiechert, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. Smith, G. A. Hughes, G. H. Douglas, G. R. Wendt, G. C. Buzby, jun., R. A. Edgren, J. Fisher, T. Foell, B. Gadsby, D. Hartley, D. Herbst, A. B. A. Jansen, K. Ledig, B. J. McLoughlin, J. McMenamin, T. W. Pattison, P. C. Phillips, R. Rees, J. Siddall, J. Siuda, L. L. Smith, J. Tokolics u. D. H. P. Watson, J. Chem. Soc. 1964, 4472.
- [3] C. Rufier, H. Kosmol, E. Schröder, K. Kieslich u. H. Gibian, Liebigs Ann. Chem. 702, 141 (1967).
- [4] a) U. Eder, G. Sauer u. R. Wiechert, Angew. Chem. 83, 492 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 496 (1971); b) Z. G. Hajos u. D. R. Parrish, J. Org. Chem. 39, 1615 (1974).
- [5] D. H. Kirk u. V. Petrow, J. Chem. Soc. 1962, 1091.
- [6] H. Hellmann u. K. Müller, Chem. Ber. 98, 638 (1965).
- [7] Darstellung von (9): G. Sauer et al., noch unveröffentlicht.
- [8] Z. G. Hajos u. D. R. Parrish, J. Org. Chem. 38, 3239, 3244 (1973).

2,5,7-Cyclooctatrien-1,4-dion

Von Masaji Oda, Yasutaka Kayama, Hideo Miyazaki und Yoshio Kitahara^[1]

Cyclooctatrienedione^[1] und ihre Valenzisomeren^[2] interessieren seit langem. Wir vermuteten^[2c], daß die Thermolyse von Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-2,5-dion (1) zu Tropon über *cis,cis*-2,5,7-Cyclooctatrien-1,4-dion (6) oder sein *cis,cis-trans*-Isomeres verläuft. Vor kurzem teilten Chaloner et al.^[3] die Synthese des Bis(äthylenketals) von (6) mit. Wir berichten hier über die Synthese von (6).



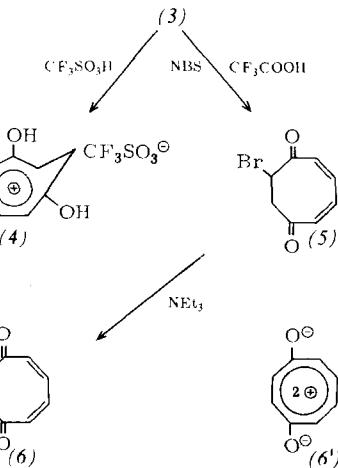
Die Reduktion von (1)^[2b] mit Zink in Essigsäure bei 90°C ergab Bicyclo[4.2.0]oct-7-en-2,5-dion (2) (65 % Ausb.), das kürzlich auch auf anderem Weg erhalten wurde^[4]. Die Blitzthermolyse von (2) im Vakuum bei 500°C führte zu 5,7-Cyclooctadien-1,4-dion (3) (91% Ausb.), einer blaßgelben Flüssigkeit; IR: $\nu = 1660, 1615 \text{ cm}^{-1}$; UV (C₂H₅OH): $\lambda_{\max} = 256$ ($\log \epsilon = 3.78$), 270 Sch (3.74), 338 Sch (2.71), 354 nm Sch (2.62); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 2.79$ (s, 4H), 6.02 (dt, $J = 13.2, 2.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.39 ppm (dt, 13.2, 2.0 Hz, 2H); ¹H-NMR (CF₃COOH, CH₂Cl₂): $\delta = 3.00$ (s, 4H), 6.39 (dt, 2H), 6.88 (dt, 2H).

Bei Versuchen zur Dehydrierung von (3) mit Benzochinon-Derivaten und Selendioxid oder zur Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir entweder das Ausgangsmaterial zurück oder komplexe Mischungen^[5].

[*] Dr. M. Oda, Dipl.-Chem. Y. Kayama, Dipl.-Chem. H. Miyazaki u. Prof. Dr. Y. Kitahara [*]
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University, Sendai 980 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

Die Bedingungen für eine erfolgreiche Bromierung fanden wir aufgrund folgender Beobachtung: Das ¹H-NMR-Spektrum von (3) in CF₃COOH/CF₃SO₃H (2:1) zeigt Signale bei $\delta = 1.50$ (dd, $J = 11, 9 \text{ Hz}$, 1H), 4.17 (dd, 11, 9 Hz, 1H), 5.32 (t, 9 Hz, 1H), 7.5 (m, 3H) und 8.04 ppm (dd, 12, 7 Hz, 1H), d. h., in dieser Lösung liegt das Dihydroxyhomotropylium-Ion (4) vor. Daß die Signale der Dienprotonen von (3) in CF₃COOH bei viel niedrigerem Feld auftreten als in CDCl₃, scheint demnach ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen (3) und (4) widerzuspiegeln. Bromonium-Ionen sollten am „Homo“-Kohlenstoffatom von (4) angreifen.



Tatsächlich entstand bei der Umsetzung von (3) mit NBS in CF₃COOH/CH₂Cl₂ (1:2) bei Raumtemperatur das instabile 2-Brom-5,7-cyclooctadien-1,4-dion (5). Die Dehydrobromierung der nicht isolierten Verbindung mit Triäthylamin ergab nach Chromatographie an Silicagel (CH₂Cl₂/Äthylacetat, 95:5) 2,5,7-Cyclooctatrien-1,4-dion (6) in 28% Ausbeute als gelbe Flüssigkeit; MS: m/e = 134 (M⁺), 106 (M - CO), 78 (M - 2 CO, 100%); IR: $\nu = 3030 \text{ s}, 1650 \text{ br.}, \text{st}, 1610 \text{ st}, 1125 \text{ st}, 840 \text{ m}, 805 \text{ m}, 784 \text{ m}, 710 \text{ m cm}^{-1}$ (st = stark, m = mittel, s = schwach); UV(Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 224$ ($\log \epsilon = 4.01$), 277 Sch (3.22), 370 nm (2.15); ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 6.00$ (dt, $J = 13.5, 2.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.40 (dt, 13.5, 2.0 Hz, 2H), 6.61 ppm (s, 2H).

Die ¹H-NMR-Signale der Dienprotonen von (6) und von (3) stimmen fast völlig überein; demnach kann der Beitrag der polaren Form (6') vernachlässigt werden, d. h., (6) ist nicht aromatisch. (6) ließ sich mit PtO₂ zu 1,4-Cyclooctandion hydrieren^[3, 6].

Die Verbindung (6) ist in aprotischen Lösungsmitteln stabil, in protonischen, speziell Säuren, dagegen nicht; es entstehen komplexe Mischungen (Dünnschichtchromatographie). Beim Auflösen in CF₃COOH bei Raumtemperatur wurde (6) völlig zerstört.

Das Massenspektrum von (6) ist demjenigen von (1) zwar sehr ähnlich, doch zerfällt (6) bei 500°C nur in geringem Ausmaß. Damit scheidet die Vorstellung aus, daß (6) bei der thermolytischen Umwandlung von (1) in Tropon intermediär auftritt. Das *cis,cis,trans*-Isomere von (6), das nach Woodward-Hoffmann^[8] als erstes Produkt der Ringöffnung von (1) erwartet wird, kann allerdings als Zwischenstufe nicht ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 19. Februar 1975 [Z 196]

CAS-Registry-Nummern:

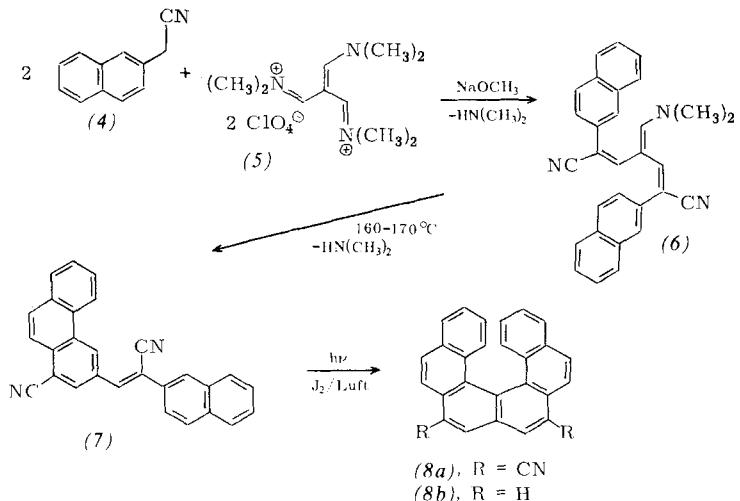
(1): 54251-47-7 / (2): 54832-87-0 / (3): 54832-88-1 / (5): 54832-89-2 / (6): 54832-90-5.

[1] M. P. Cava u. K. W. Ratts, J. Org. Chem. 27, 752 (1962); D. McIntyre, G. R. Proctor u. L. Rees, J. Chem. Soc. C 1966, 985; P. Yates, E. G.

- Lewars u. P. H. McCabe, Can. J. Chem. 48, 788 (1970); 50, 1548 (1972); J. Tsunetsugu, M. Sato u. S. Ebine, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 363.
- [2] a) P. Yates u. G. V. Nair, Synthetic Commun. 3, 337 (1973); b) M. Oda, Y. Kayama u. Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1974, 2019; c) Y. Kayama, M. Oda u. Y. Kitahara, ibid. 1974, 3293.
- [3] P. A. Chaloner, A. B. Holmes, M. A. McKervey u. R. A. Raphael, Tetrahedron Lett. 1975, 265.
- [4] G. A. Russell, J. R. Dodd, T. Ku, C. Tanger u. C. S. C. Chung, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7255 (1974). IR- und NMR-Daten unserer Verbindung stimmten mit den mitgeteilten Daten überein.
- [5] Beim Arbeiten in basischer Lösung kann (3) schließlich zu Bicyclo-[4.2.0]oct-3-en-2,7-dion cyclisieren.
- [6] Wir stellten die authentische Verbindung durch Hydrierung von 2-Cycloocten-1,4-dion dar [7].
- [7] Y. Kayama, M. Oda u. Y. Kitahara, Chem. Lett. 1974, 345.
- [8] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

von Jod und Luftsauerstoff ergab nach 10 h Bestrahlung ebenfalls (3) in 50 % Ausbeute. Das benötigte (2), blaßgelbe Kristalle vom $F_p = 146^\circ\text{C}$, entstand aus (1) durch Thermolyse (10 h, 180–190°C, 81 % Ausbeute) in Chinolin. Die Kombination von thermischer Cyclisierung unter Dimethylamin-Eliminierung [(1) → (2)]^[4] und Photo-Dehydrocyclisierung [(2) → (3)]^[5] eröffnet neue synthetische Aspekte.

So haben wir all-Benzol-Hexahelicen-7,10-dicarbonitril (Phenanthro[3,4-c]phenanthren-7,10-dicarbonitril) (8a) in einer Gesamtausbeute von 74 % bezogen auf 2-Naphthalinacetonitril (4) erhalten. Die Kondensation von 2-Dimethylamino-1,1-bis(dimethyliminiomethyl)äthylen-diperchlorat (5)^[1,6] mit (4) in Äthanol bei Zugabe von Natriummethanolat führte zum 4-(Dimethylaminomethylen)-2,6-di(2-naphthyl)-



Eine neuartige, einfache Synthese von Helicenen^[**]

Von Christian Jutz und Hans-Georg Löbering^[*]

Verdünnnte Lösungen des orangefarbenen 1-Dimethylamino-2,2-bis(9-fluorenylidemethyl)äthylen (1)^[11] werden im Sonnenlicht langsam unter Bildung eines stark fluoreszierenden Kohlenwasserstoffes entfärbt^[22]. Nach 3 h Bestrahlung^[33] einer Lösung von (1) in THF haben wir diesen Kohlenwasserstoff in 64 % Ausbeute isoliert und als Benzo[e]fluoreno[9,1-k]acephenanthrylen (3) identifiziert, hellgelbe Nadeln vom $F_p = 259\text{--}260^\circ\text{C}$. Die Photo-Dehydrocyclisierung von 2-(9-Fluorenylidemethyl)fluoranthenen (2) in Benzol in Gegenwart

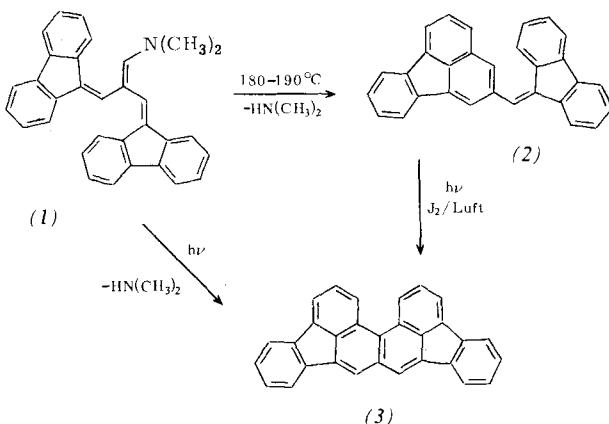
2,5-heptadiendinitril (6), dessen thermische Cyclisierung bei 160–170°C nach 2 h quantitativ 3-(1-Cyano-3-phenanthryl)-2-(2-naphthyl)acrylnitril (7) ergab. Bei der Bestrahlung einer benzolischen Lösung von (7) in Gegenwart von Jod und Luftsauerstoff fand innerhalb von 3 h eine quantitative Photo-Dehydrocyclisierung zu (8a) statt. Zum Strukturbeweis wurde (8a) verseift und anschließend zum Hexahelicen (8b) decarboxyliert. – In einer analogen Reaktionsfolge erhielten wir mit Benzylcyanid anstelle von (4) Benzo[c]phenanthren-5,8-dicarbonitril vom $F_p = 331\text{--}332^\circ\text{C}$.

Phenanthro[3,4-c]phenanthren (Hexahelicen) (8b)

In das Formylierungsgemisch – unter Kühlung aus 36 g Dimethylformamid und 46 g POCl_3 bereitet – trägt man 10.4 g Malonsäure unter Rühren ein. Nach Abklingen der heftigen CO_2 -Entwicklung erhitzt man 3 h auf 90–95°C, zersetzt dann unter Kühlung mit 200 ml Äthanol und fügt 35 g 70proz. HClO_4 in wenig Äthanol hinzu. Das orangegelbe (5) wird abgesaugt und mit kaltem Äthanol, schließlich mit Äther gewaschen. Zwei malige Kristallisation aus Acetonitril/Äther ergibt 25.5 g (67%) (5), farblose Nadeln vom $F_p = 220\text{--}221^\circ\text{C}$ (Zers.).

Zur Suspension von 4.20 g (5) in 30 ml Äthanol fügt man unter Rühren 20 mÄquivalente NaOCH_3 -Lösung (ca. 3 N in Methanol) und gießt die Lösung von 3.50 g (4) in 10 ml Äthanol/Benzol (1:1) ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad erstarrt die Reaktionsmischung, und nach Kühlen und Absaugen isoliert man 3.33 g (78%) (6), feine, orangegelbe Nadeln vom $F_p = 190\text{--}191^\circ\text{C}$ (Zers.).

2.60 g (6) werden in 5 ml Chinolin unter einem schwachen N_2 -Strom 2 h auf 160–180°C erhitzt (Ende der Dimethylamin-Entwicklung), der Kolbeninhalt dann mit 2 N HCl verrieben und das abgesaugte und getrocknete Produkt aus Chlorbenzol/Äthanol umkristallisiert: 2.30 g (99%) (7), feine, grüngelbe,



[*] Prof. Dr. C. Jutz [*] und Dipl.-Chem. H.-G. Löbering
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.