

	R	X	Y	Z
a	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
b	H	H	H	CH ₃
c [4]	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	H
d	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃

Nach 50 min Bestrahlung (Philips-SP-1000-W-Lampe, $280 \leq \lambda \leq 350 \text{ nm}$ ^[5]) einer 1 M Lösung von 5-Methyl-2-hexanon (*1a*) in TMS bei -70°C im Probenkopf eines VARIAN-HA-100-¹H-NMR-Spektrometers wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Demnach liegen neben restlichem Edukt (*1a*) (0.13 M) Isobuten (*2a*) (0.80 M), Aceton (*4a*) (0.07 M) und Aceton-Enol (*2a*) vor (0.70 M; NMR^[6]: CH₃, $\delta = 1.75$; H^a, $\delta = 3.97$; H^b, $\delta = 3.71$; OH, $\delta = 8.40$ ppm). Bei längerer Bestrahlung bleibt die Enolkonzentration annähernd konstant, nach der Bestrahlung nimmt sie innerhalb von 2 h um weniger als 10 % ab. Nach vorübergehendem Aufwärmen der Lösung auf 20°C wurde ein zweites NMR-Spektrum registriert, welches zeigt, daß bei 20°C aus (*2a*) die äquivalente Menge (*4a*) entsteht. Bei der Bestrahlung von (*1a*) in CD₃OD (-70°C) oder CD₃CN/TMS (9:1; -40°C) werden ähnliche Enolkonzentrationen beobachtet. Vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln^[2] entstehen die Enole (*2b*)–(*2d*) in hohen Konzentrationen analog aus (*1b*)–(*1d*) und tautomerisieren beim Erwärmen der Lösungen zu (*4b*)–(*4d*) (Tabelle 1). Die Enol-Keto-Tautomerisierung (*2a*)–>(*4a*) wurde durch NMR-Integration der Resonanz von H^a verfolgt; die Reaktion folgt zwischen -35 und -14°C in TMS, CD₃OH und CD₃OD einem Zeitgesetz 1. Ordnung. In TMS betragen die exponentiellen Lebensdauern von (*2a*) 5300 (-35°C), 1600 (-26°C), 560 (-17°C) und 380 s (-14°C). Für $T \geq -17^\circ\text{C}$ sind die Werte kleiner als die von di- und trialkylsubstituierten Enolen in Lösung bei 10 – 37°C ^[7]. Wir vermuten, daß die von uns beobachteten Lebensdauern durch Säure- oder Base-Katalyse infolge Verunreinigungen des Lösungsmittels oder durch Nebenprodukte der Bestrahlung bestimmt werden.

Tabelle 1. Enolkonzentrationen [*(2)*]_t und Reaktionsumsatz [*(1)0–[*(1)*]_t für die Enole (*2a*)–(*2d*) (Konzentrationen in mol/l, $\pm 15\%$) nach der Bestrahlungszeit *t* bei der Meßtemperatur *T* ausgehend von 1 M (*1a*)–(*1d*).*

T [°C]	t [min]	[<i>(1)</i>] ₀ –[<i>(1)</i>] _t	[<i>(2)</i>] _t
(<i>2a</i>)	-70	0.83	0.70 [a]
(<i>2b</i>)	-40	0.75	0.20 [b]
(<i>2c</i>)	-40	0.72	0.29 [b]
(<i>2d</i>)	-44	0.30	0.20 [b]

[a] Lösungsmittel: TMS.

[b] Lösungsmittel: CD₃CN/TMS (9:1).

Die direkte Beobachtung der Enole (*2a*)–(*2d*) in hohen Konzentrationen beweist den Mechanismus der Norrish-Typ-II-Spaltung von (*1a*)–(*1d*) unmittelbar und kann als Grundlage für Untersuchungen zur Enol-Keto-Tautomerisierung dienen.

Eingegangen am 25. März 1976 [Z 449]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 110-12-3 / (*1b*): 110-62-3 / (*1c*): 4436-99-1 / (*1d*): 1009-14-9 / (*2a*): 29456-04-0 / (*2b*): 557-75-5 / (*2c*): 59138-75-9 / (*2d*): 4383-15-7 / (*4a*): 67-64-1 / (*4b*): 75-07-0 / (*4c*): 590-50-1 / (*4d*): 98-86-2.

[1] A. Henne u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 58, 1598 (1975); A. Henne, Dissertation, Universität Zürich 1975.

[2] P. J. Wagner, Acc. Chem. Res. 4, 168 (1971).

[3] IR-spektroskopischer Nachweis von (*2a*) in der Gasphase: G. R. McLellan, J. G. Calvert u. J. N. Pitts, Jr., J. Am. Chem. Soc. 86, 3602 (1964).

[4] Herrn Dr. M. Schneider, Universität Hohenheim, danken wir für eine Probe Dineopentylketon (*1c*).

[5] B. Blank, A. Henne u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 57, 920 (1974).

[6] Zur CIDNP von (*2a*) siehe: G. P. Larooff u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 2011 (1973); B. Blank, A. Henne, G. P. Larooff u. H. Fischer, Pure Appl. Chem. 41, 475 (1975).

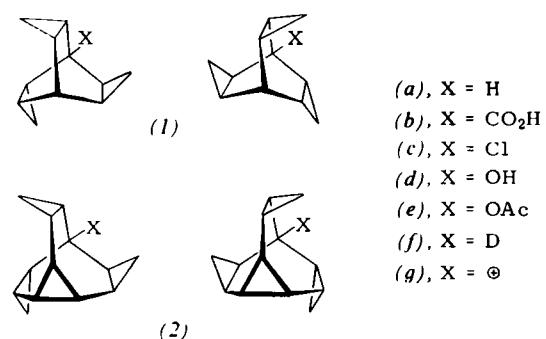
[7] H. M. R. Hoffmann u. E. A. Schmidt, Angew. Chem. 85, 227 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 239 (1973); E. A. Schmidt u. H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 7832 (1972).

Optisch aktive Brückenkopf-Derivate des Trishomobarrelens und Trishomobullvalens^[**]

Von Werner Spielmann und Armin de Meijere^[*]

Brückenkopf-Derivate des Trishomobarrelens (*1a*)^[11] und Trishomobullvalens (*2a*)^[1a] sowie der unsubstituierte Kohlenwasserstoff (*2a*) selbst besitzen C₃-Symmetrie und sind folglich chiral. Derartige optisch aktive Verbindungen interessieren uns im Hinblick auf die Frage, ob und inwieweit die Propellerstruktur der Kohlenstoffgerüste einen wesentlichen Beitrag zu den chiroptischen Eigenschaften leistet.

Optisch aktive Verbindungen (*1*) und (*2*) sind durch Racematspaltung der Carbonsäuren (*1b*) bzw. (*2b*) zugänglich. Die Trennung der diastereomeren Salze mit Chinin lieferte



in beiden Fällen linksdrehendes Material. Die Verwendung von D-(+)-α-Phenyl-ethylamin führte bei (*1b*) zu einer Anreicherung des (+)-Enantiomers, bei (*2b*) dagegen zu einer Anreicherung des (-)-Enantiomers. Rechtsdrehende Carbonsäure (*2b*) erhielten wir mit L-(−)-α-Phenyl-ethylamin als optisch aktiver Hilfsbase.

Tabelle 1. Maximale spezifische Drehungen $[\alpha_{\text{max}}]_D^{20}$ [°] optisch aktiver Trishomobarrelen- (*1*) und Trishomobullvalen-Derivate (*2*).

X	(<i>1</i>) [$\alpha_{\text{max}}]_D^{20}$ [a]	(<i>2</i>) [$\alpha_{\text{max}}]_D^{20}$ [a]
a H	0	+ 117 ± 3 (CCl ₄)
b CO ₂ H	+ 125 ± 3 (EtOH)	+ 233 ± 4 (EtOH)
c Cl	+ 159 ± 4 (CH ₂ Cl ₂)	+ 273 ± 5 (CCl ₄)
d OH	+ 70 ± 2 (CH ₂ Cl ₂)	+ 250 ± 5 (CCl ₄)
e OAc	+ 103 ± 4 (CH ₂ Cl ₂)	—
f D	— 1.2 (CCl ₄)	—
g ⊕	- 1516 ± 40 (CH ₂ Cl ₂) [b]	- 2473 ± 53 (CH ₂ Cl ₂) [b]

[a] Relativer Drehsinn bezogen auf die (+)-Carbonsäure; Mittelwerte mehrerer Messungen bei Konzentrationen *c* = 0.3–0.7 g/100 ml.

[b] Messung bei -50°C .

[*] Dipl.-Chem. W. Spielmann und Prof. Dr. A. de Meijere
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Tammannstr. 2, 3400 Göttingen

[**] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung (April 1975) in Düsseldorf und der Eleventh Euchem Bürgenstock Stereochemistry Conference (April/Mai 1975). – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Deutschen Shell-Chemie GmbH unterstützt.

Das maximale Drehvermögen von (1b) und (2b) konnte mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode^[2] an den [Carboxyl-¹⁴C]-Carbonsäuren bestimmt werden. Aus den maximalen Drehwerten (Tabelle 1) ließ sich abschätzen, daß (1b) mit D-(+)- α -Phenyl-ethylamin im besten Falle in 72- bis 73proz. und (2b) mit Chinin in 98- bis 99proz. optischer Reinheit angefallen war.

Ausgehend von den optisch aktiven Carbonsäuren konnten die optisch aktiven Verbindungen (1c)-(1f) sowie (2a), (2c) und (2d) dargestellt werden (Tabelle 1). So lieferte die Umsetzung von (+)-(1b) bzw. (+)-(2b) mit Bleitetraacetat in Gegenwart von *N*-Chlorsuccinimid^[3] die positiv drehenden Brückenkopfchloride (+)-(1c) bzw. (+)-(2c). Als Nebenprodukte entstanden die Brückenkopfacetate (+)-(1e) und (+)-(2e), von denen nur (+)-(1e) isoliert wurde.

Aus den (+)-Chloriden (1c) bzw. (2c) waren durch Reduktion mit LiAlD₄ bzw. LiAlH₄ die optisch aktiven Kohlenwasserstoffe [1-D]-Trishomobarrelen (-)-(1f) bzw. Trishomobullvalen (+)-(2a) zugänglich. Die Hydrolyse der (+)-Chloride in wäßrigem Dioxan lieferte die optisch aktiven Alkohole (+)-(1d) und (+)-(2d).

Die außergewöhnliche Stabilität der Brückenkopfcarbeniumionen des Trishomobarrelens und Trishomobullvalens^[4] legte den Versuch nahe, die freien, optisch aktiven Kationen (1g) bzw. (2g) zu erzeugen. Bei der Umsetzung der Chloride (+)-(1c) bzw. (+)-(2c) in Dichlormethan mit Antimonpentfluorid bei -78°C (vgl. ^[4b]) entstanden schwach hellgelbe, klare Lösungen. Aus beiden (+)-Chloriden erhielt man negativ drehende Carbeniumion-Lösungen, die überraschend hohe Drehvermögen zeigten (vgl. Tabelle 1). Die Drehwerte der Lösungen änderten sich nicht nach 1-2 h bei -50°C; mit Wasser entstanden (+)-(1d) bzw. (+)-(2d), aus denen durch Reaktion mit Thionylchlorid bzw. konz. Salzsäure (+)-(1c) bzw. (+)-(2c) mit unveränderter optischer Reinheit zurückgewonnen werden konnten. Demnach racemisiert weder (1g) noch (2g) unter diesen Bedingungen, obwohl bei (1g) durch intermolekularen Hydridaustausch mit der zweiten Brückenkopfposition des Moleküls die Möglichkeit dazu gegeben wäre. Offenbar unterbleibt dieser Prozeß nicht aus sterischen Gründen^[5], sondern weil dabei intermediär ein 1,5-Trishomobarrelenylen-Dikation gebildet werden müßte.

Die chiralen Gerüste von (1) und (2) enthalten je sechs Chiralitätszentren. Berechnungen mit Hilfe des Konformations-Dissymmetrie-Modells von Brewster^[6] gestatten die Voraussage, daß die rechtsdrehenden Derivate (1b)-(1d) sowie (2b)-(2d) und das (-)-(1f) die (all-S)-Konfiguration besitzen^[7]. Unter der Voraussetzung, daß dieses Modell^[6] bei gegebener Konfiguration den Drehsinn der Verbindungen (1) und (2) richtig wiedergibt, ist ein Vergleich der berechneten und gemessenen molaren Drehungen aufschlußreich (Tabelle 2).

Tabelle 2. Berechnete [6] und experimentelle molare Drehungen [°] von (2S,4S,6S,8S,9S,11S)-1-Trishomobarrelen- (1) und (2S,4S,8S,10S,11S,13S)-1-Trishomobullvalen-Derivaten (2). Der Drehsinn bezieht sich auf die (+)-Carbonsäuren unter der Voraussetzung, daß sie die (all-S)-Konfiguration besitzen.

X	[M] _{ber}	[M] _{exp}	[M] _{exp} - [M] _{ber}
(1a)	H [a]	0	0
(1b)	CO ₂ H	+ 260	+ 238
(1c)	Cl	+ 443	+ 286
(1d)	OH	+ 69	+ 113
(1f)	D	- 4	- 1.8
(2a)	H [b]	0	+ 201
(2b)	CO ₂ H	+ 260	+ 503
(2c)	Cl	+ 443	+ 562
(2d)	OH	+ 69	+ 470

[a] (2S,4R,6R,8S,9S,11R)-Konfiguration.

[b] (2S,4R,8R,10S,11S,13R)-Konfiguration.

Es fällt auf, daß die Differenzwerte [M]_{exp} - [M]_{ber} für (2) alle positiv sind, während sie für (1) negativ oder schwach positiv ausfallen. Daher ist zu vermuten, daß zumindest beim Trishomobullvalensystem (2) die chirale Propellerstruktur des Kohlenstoffgerüsts nicht unerheblich zum Drehvermögen beiträgt. Insbesondere das hohe Drehvermögen des Kohlenwasserstoffs (2a) - er enthält drei (S)- und drei (R)-konfigurierte Chiralitätszentren und sollte nach Aussage des Modells^[6] keine Drehung zeigen - wäre nur so zu erklären. Demnach sind (2a) und besonders auch die stark drehenden freien Kationen (1g) und (2g) geeignete Testfälle für weiterentwickelte Modelle der optischen Aktivität^[8] und Chiralitätsfunktionen^[9].

Eingegangen am 22. März 1976 [Z 450]

CAS-Registry-Nummern:

rac. (1b): 59284-86-5 / (+)-(1b): 59246-21-8 / (-)-(1b): 59246-22-9 / (+)-(1c): 59246-23-0 / (+)-(1d): 59187-61-0 / (+)-(1e): 59187-62-1 / (-)-(1f): 59246-24-1 / (-)-(1g): 59284-82-1 / (+)-(2a): 59246-25-2 / rac. (2b): 59246-26-3 / (+)-(2b): 59246-27-4 / (-)-(2b): 59246-28-5 / (+)-(2c): 59246-29-6 / (+)-(2d): 59203-48-4 / (+)-(2e): 59169-65-2 / (-)-(2g): 59203-49-5 / Chinin: 130-95-0 / D-(+)- α -Phenyl-ethylamin: 3886-69-9 / L-(+)- α -Phenyl-ethylamin: 2627-86-3.

[1] a) *A. de Meijere u. C. Weitemeyer*, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 376 (1970); b) *A. de Meijere, O. Schallner u. C. Weitemeyer*, Tetrahedron Lett. 1973, 3483.

[2] Methode siehe *H. Gerlach*, Helv. Chim. Acta 49, 2481 (1966).

[3] *K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob u. F. Kuhn*, Synthesis 1973, 493.

[4] a) *A. de Meijere, O. Schallner u. C. Weitemeyer*, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 56 (1972); b) *A. de Meijere u. O. Schallner*, ibid. 85, 400 (1973) bzw. 12, 399 (1973).

[5] Die Hydridabstraktion an (2a) durch (1g) zum Kation (2g) und zum Kohlenwasserstoff (1a) wurde beobachtet. *W. Spielmann u. A. de Meijere*, unveröffentlichte Ergebnisse.

[6] *J. H. Brewster*, J. Am. Chem. Soc. 81, 5475, 5483, 5493 (1959); Tetrahedron 13, 106 (1961).

[7] Die absoluten Konfigurationen der Verbindungen (1) und (2) sind nicht bekannt; eine Röntgen-Strukturuntersuchung an (1c) ist im Gange.

[8] *J. H. Brewster*, Top. Curr. Chem. 47, 29 (1974).

[9] *E. Ruch*, Acc. Chem. Res. 5, 49 (1972).

Vier linear anellierte Cyclobutanringe: Das Tetracyclo[4.4.0.0^{7,10}]decan-System^[**]

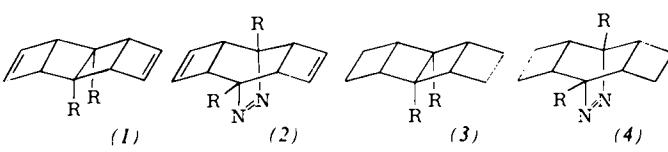
Von Hans-Dieter Martin und Mirko Hekman^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese^[1] des Pterodactyladiens (1), eines hochgespannten Vertreters der (CH)₁₀-Isomere. In der vorliegenden Arbeit teilen wir mit:

a) Die Darstellung, einen unerwarteten thermischen Zerfall und die durch Isotopenmarkierung abgeleitete Reorganisation des Pterodactylans (3).

b) Die Aufklärung des Thermolysemechanismus von (1).

c) Die Synthese und Thermolyse der Azoverbindungen (2) und (4). Die Verbindung (2) eröffnet einen von (1) verschiedenen Eintritt in die (CH)₁₀-Hyperfläche und ermöglicht es, zwischen den für (1) vorgeschlagenen Reaktionswegen zu entscheiden.



R = CO₂CH₃

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin und Dipl.-Ing. M. Hekman
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, 8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmid, Zürich, und Herrn Dr. D. Bellus, Basel, für Diskussionen, Herrn Prof. Dr. J. Sauer, Regensburg, für die Überlassung unveröffentlichter Resultate. Kleine Ringe, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H.-D. Martin, S. Kagabu u. H.-J. Schiwek, Tetrahedron Lett. 1975, 3311.