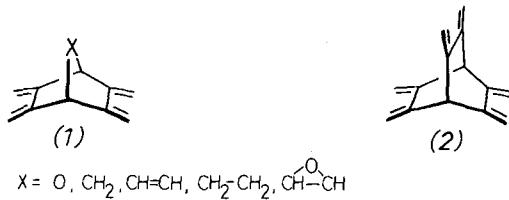


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

2,3,5,6,7,8-Hexakis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan^[**]

Von *Olivier Pilet* und *Pierre Vogel* [**]

Die 2,3,5,6-Tetrakis(methylen)bicyclo[2.2.2.n]alkane (1) zeigen interessante spektroskopische^[1] und chemische^[2] Eigenchaften. Wir berichten hier über die Synthese und einige Charakteristika des Hexaens (2)^[3] ($D_3 \rightleftharpoons D_3$ - oder D_{3h} -Symmetrie), dessen Strukturformel ihm einen Platz zwischen Barrelen^[4] und Triptycen^[5] zuweist.



Das Anhydrid der Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2,3,5,6,7-pentacarbonsäure (3) wurde durch Erhitzen einer 3:1-Mischung von Maleinsäureanhydrid und Cumalinsäure (200 °C, ohne Lösungsmittel) synthetisiert (Ausbeute 65%)^[6] und mit Methanol zu (4) verestert (Methanol, Chloroform, *p*-Toluolsulfinsäure (TosOH), 6 d, 87% Ausbeute). Die *all-cis*-Konfiguration in (4) konnte durch die Kopplungskonstanten $^3J_{H,H} = 2.0$ Hz (zwischen 2,6-H und 1-H sowie zwischen 4-H und 3,5-H)^[7] und $^3J_{C,H} = 2$ Hz (zwischen C-7 und 2,4,6-H sowie C-8 und 1,3,5-H)^[8] nachgewiesen werden.

(4) (50 g) wurde mit Kaliumcyanid (13 g), 2-Hydroxy-2-methylpropionitril (13 g) und Tetrabutylammoniumcyanid (2 g) in wasserfreiem Acetonitril (750 ml) 20 h auf 80 °C erhitzt. Das mit über 95% Ausbeute entstandene Nitril (5) wurde verseift (53 g (5), 500 ml 80proz. Essigsäure, 15 ml H₂SO₄, 130 °C, 4 d) und die so erhaltene Carbonsäure mit Methanol

verestert (CHCl_3 , TosOH ; Ausbeute 80% bezogen auf (4)). Der *all-trans*-Hexaester (6) wurde mit LiAlH_4 (7 Äquivalente) in Tetrahydrofuran (THF) zum Alkohol (7) reduziert (80°C , 50 h); dessen Umsetzung mit Thionylchlorid/Pyridin

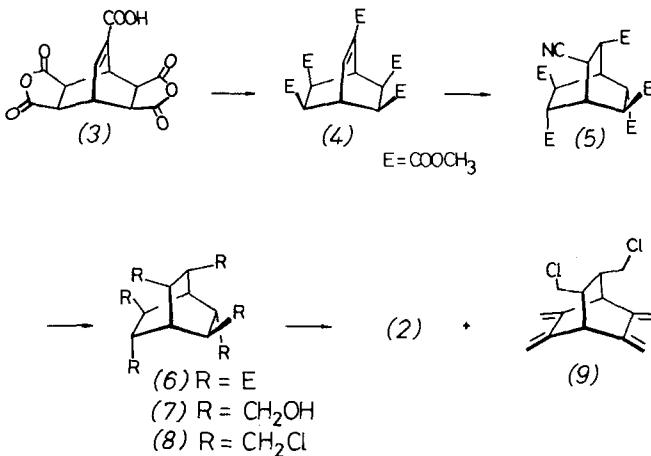


Tabelle 1. Schmelzpunkte und einige spektroskopische Daten der Verbindungen (2), (4), (6), (7) und (8).

- (2): IR (CCl₄): 3087, 2990, 2960, 1780, 1660, 1640, 1615, 1440, 1425, 1410, 1390, 1370, 1255, 1210, 995, 890 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.78 (s, 2 H), 5.01 (s, 6 H), 5.35 (s, 6 H); MS (70 eV); *m/e* = 183 (5%), 182 (M⁺, 17), 181 (6), 167 (13), 166 (10), 165 (22), 51 (100)

(4): Fp = 137–138 °C; IR (KBr): 3010, 2970, 1740 cm⁻¹; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.54 (dd, 3.5-H, *J* = 10.4, 2.0 Hz), 2.89 (dd, 2.6-H, *J* = 10.4, 2.0 Hz), 3.35, 3.37, 3.40 (s, 15 H, CH₃OOC), 3.45 (m, 4-H, *J* = 7.0, 2.0 Hz), 3.99 (m, 1-H, *J* = 2.1 Hz), 7.79 (dm, 8-H, *J* = 7.0 Hz)

(6): Fp = 184–185 °C; IR (CHCl₃): 3010, 2960, 2860, 1740 (s), 1440, 1380, 1300 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.81 (s, 18 H), 3.71 (s, 2 H), 3.13 (s, 6 H)

(7): Fp = 290–294 °C; IR (KBr): 3330, 2960, 2940, 2900, 1480, 1450, 1380 cm⁻¹; ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.33 (m, 6 H), 1.65 (m, 2 H), 3.45 (m, 12 H)

(8): Fp = 178–182 °C; IR (KBr): 3000, 2970, 2920, 1460, 1445, 1315, 1300 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4–2.0 (m, 6 H), 3.3–4.0 (m, 12 H), 5.13 (br, s, 2 H)

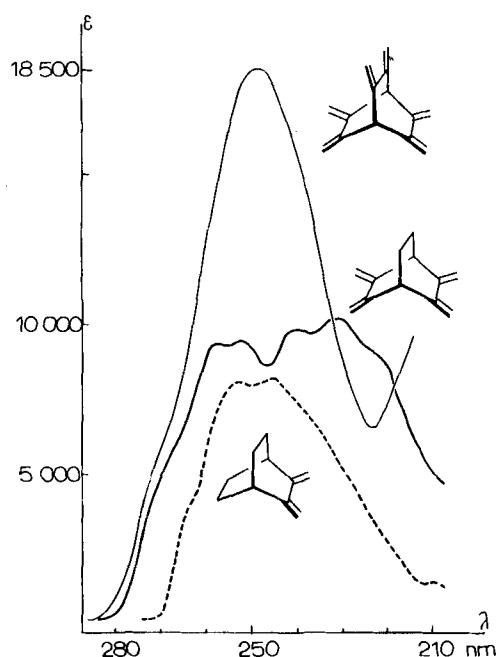


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren (Isooctan) von 2,3-Bis(methylen)-, 2,3,5,6-Tetrakis(methylen)- und 2,3,5,6,7,8-Hexakis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan (2).

[*] Prof. Dr. P. Vogel, Dipl.-Chem. O. Pilet
Institut de chimie organique de l'Université
2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne (Suisse)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FN 2'891-0.77) und dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie unterstützt.

(80 °C, 4 h) ergab das Chlorid (8) (45% Ausbeute). Die Reaktion von (8) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF (50 °C, 3 d) führte zu einem 85:15-Gemisch (60% Ausbeute) von (2) und (9). Durch fraktionierende Kristallisation aus Hexan wurde (2) als farblose Kristalle isoliert, die beim Erhitzen unter Argon polymerisierten. Die Struktur von (2) ist aufgrund seiner spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und der Reaktivität gegenüber Tetracyanethylen (TCNE) gesichert.

Das UV-Absorptionsspektrum von (2) (Abb. 1) zeigt eine intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18500$), jedoch ohne Franck-Condon-Feinstruktur, die gewöhnlich bei starren 2,3-Bis(methylen)bicyclo[2.2.n]alkanen^[9] und den Tetraenen (1)^[1a] vorhanden ist. Dies könnte die Folge einer Überlagerung zweier erlaubter Übergänge sehr ähnlicher Energie (Schwingungskopplung?) sein. Die Schulter bei $\lambda = 268 \text{ nm}$ mag auf einer Franck-Condon-Kontur des energieärmsten angeregten Zustandes oder einem wenig intensiven Übergang (wahrscheinlich symmetrieverboten) beruhen^[10].

Mit überschüssigem TCNE reagierte (2) schon bei 20 °C zu den Mono-, Bis- und Trisaddukten. Für die schrittweise verlaufende Reaktion ergaben vorläufige kinetische Messungen bei 27 °C in Toluol die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \approx 0.15$, $k_2 \approx 0.05$ und $k_3 \approx 0.0017 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (Zur unterschiedlichen Diels-Alder-Reaktivität vgl. [11].)

Eingegangen am 16. Juni 1980 [Z 621]

[1] a) P. Vogel, Chimia 31, 53 (1977); R. Gabiou, P. Vogel, Tetrahedron 36, 149 (1980), zit. Lit.; b) M. Mohraz, C. Batich, E. Heilbronner, P. Vogel, P.-A. Carrupt, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 361 (1979).

- [4] H. E. Zimmerman, R. M. Pausler, J. Am. Chem. Soc. 82, 1514 (1960); C. W. Jefford, T. W. Wallace, M. Acar, J. Org. Chem. 42, 1654 (1977).
 [5] P. D. Bartlett, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 72, 1005 (1950); C. F. Wilcox, Jr., A. C. Craig, J. Org. Chem. 26, 2491 (1961).
 [6] O. Diels, K. Alder, Justus Liebigs Ann. Chem. 490, 257 (1931).
 [7] F. Jordache, F. Chiraleu, M. Avram, Rev. Roum. Chim. 20, 233 (1975); Chem. Abstr. 83, 57812j (1975).
 [8] T. Spoormaker, M. J. A. de Bie, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 380, 59 (1979).
 [9] P. Asmus, M. Klessinger, Tetrahedron 30, 2477 (1974).
 [10] PE-Spektrum von (2) siehe: M. Mohraz, W. Jian-qi, E. Heilbronner, P. Vogel, O. Pilet, Helv. Chim. Acta 63, 568 (1980).
 [11] M. Hardy, P.-A. Carrupt, P. Vogel, Helv. Chim. Acta 59, 1685 (1976); H.-U. Pfeffer, M. Klessinger, Chem. Ber. 112, 890 (1979); H.-D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer, W. Schleker, ibid. 112, 862 (1979); R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, ibid. 112, 833 (1979); C. Rückert, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, ibid. 113, 1663 (1980).

Sauerstoffatome durch Mikrowellenentladung: Reaktion mit Arenen^[**]

Von Elazar Zadok, Bonita Sialom und
Yehuda Mazur^[*]

Wir berichteten kürzlich über die Verwendung von Sauerstoffatomen im Grundzustand, die durch Mikrowellenentladung erzeugt worden waren; mit ihnen können im präparativen Maßstab ungesättigte Verbindungen in kondensierter Phase oxidiert werden^[1].

Man setzt Sauerstoff oder eine Mischung aus Distickstoff-oxid und Stickstoff jeweils mit Helium verdünnt bei 4 Torr

Tabelle 1. Produktverteilung bei der Reaktion von Arenen mit Sauerstoffatomen im Grundzustand, generiert durch Mikrowellenentladung von O₂/He.

Substrat	Relative Reaktionsgeschwindigkeit [e]	Relative Ausbeute der Produkte [%], erhalten durch				
		Oxidation einer aromatischen C—H-Bindung	Substituenten-Ersatz	Methylverschiebung	Methyloxidation	
	[a]	1.0		ortho 71 meta 7 para 16		1
	[b]	1.3		ortho 59 meta 15 para 21		5
	[b]	3.7		ortho 65 meta 1 para 19		15
	[b,c]	28.5		92		3
	[c,d]	3.5		15		0.5
	[b,c]	5.0		30		4.5
				8		36
				3		1
				40		13
				4.5		19

[a] Bei -78 °C. [b] Bei -30 °C. [c] Die Oxidation wurde auch mit Sauerstoffatomen durchgeführt, die durch Entladung von N₂O/N₂ erhalten wurden. [d] Bei -25 °C.
 [e] Für die Oxidation der aromatischen C—H-Bindung.

[2] P.-A. Carrupt, P. Vogel, Tetrahedron Lett. 1979, 4533; Y. Bessière, P. Vogel, Helv. Chim. Acta 63, 232 (1980).

[3] Nach dem lateinischen Namen *hericeus* für Igel schlagen wir die Bezeichnung Hericene für Bicycloalkane vor, bei denen alle Methylengruppen des Gerüstes methylen-substituiert sind.

[*] Prof. Dr. Y. Mazur, E. Zadok, M. Sc., B. Sialom, M. Sc.
 Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
 Rehovot (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der USA-Israel Binational Science Foundation, Jerusalem, unterstützt.