

entartete Cope-Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$ erwartet, eine ausgeprägte Linienverbreiterung (Halbwertsbreite $\Delta_{1/2} \approx 570$ Hz). Unter den gleichen Bedingungen läßt das entsprechende Signal des Diaza-Analogons **2** noch keine Verbreiterung erkennen ($\Delta_{1/2}(-90^\circ\text{C}) = 5$ Hz). Dies scheint auf einer drastischen Beschleunigung der Cope-Umlagerung und nicht auf der Existenz eines bishomokonjugierten Grundzustandes zu beruhen, denn das Signal verbreitert sich bei weiterer Temperaturniedrigung ($\Delta_{1/2}(-120^\circ\text{C}) = 19$ Hz).

Debromiert man das Tribromid **8**, so entsteht das Monobromsemibullvalen $9 \rightleftharpoons 10$ [$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 300°C): $\delta = 1.52, 1.45$ (1- CH_3 bzw. 5- CH_3); 5.12 (H-8); $7.30-7.90$ (H-Phenyl); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 75.5°C): $\delta = 76.1, 84.3$ (C-1 bzw. C-5); $14.5, 15.7$ (1- CH_3 bzw. 5- CH_3); $144.6, 158.8$ (C-3 bzw. C-7); 112.8 (C-4); 79.1 (C-8); 135.0 (quart. C-Phenyl); 134.6 (quart. C-Phenyl), $128.3-130.9$ (C-Phenyl)]. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen deuten auf eine Valenzisomerie^[3,4] $9 \rightleftharpoons 10$ mit **9** als dominanter Form hin.

Eingegangen am 22. März 1982 [Z 170]
Das vollständige Manuskript dieser Arbeit erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1353-1359

- [1] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6797.
[2] R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* 93 (1971) 7201; M. J. S. Dewar, Z. Nahlovská, B. D. Nahlovsky, *Chem. Commun.* 1971, 1377.
[3] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 93; H. Quast, B. Müller, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2959.
[4] R. Askani, *Tetrahedron Lett.* 1971, 447; R. Askani, H. Sönmez, *ibid.* 1973, 1751; D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456.
[5] C. Schnieders, W. Huber, K. Müllen, noch unveröffentlicht. Wir danken Prof. Dr. J. Sauer (Regensburg) für die Überlassung der Verbindung **1**.
[6] R. B. Bates, B. Gordon III, P. C. Keller, J. V. Rund, N. S. Mills, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 168.

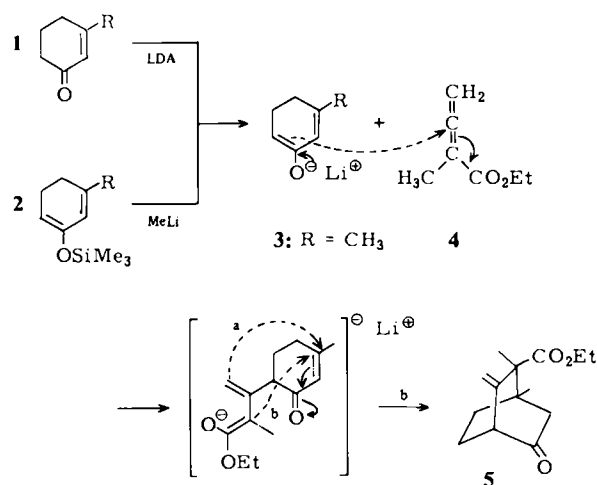
Bicyclo[2.2.2]octane aus Allencarbonsäureestern und Cyclohexadienolaten

Von Dietrich Spitzner*

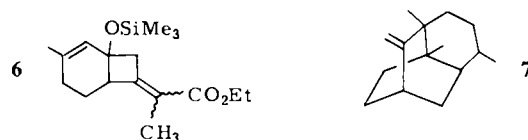
Cyclohexenone wie **1** lassen sich mit lithiierten Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) unter kinetischer Kontrolle selektiv zu Lithiumcyclohexadienolaten vom Typ **3** deprotonieren. In einer als Diels-Alder-Cycloaddition oder Michael-Kaskade formulierbaren Reaktion setzt sich **3** mit Acrylsäureestern zu 5-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureestern um, und zwar nur zu *endo*-Produkten^[1a].

Allencarbonsäureester sind sowohl zu [2+2]- als auch zu [4+2]-Cycloadditionen befähigt; Lewis-Säuren beschleunigen beide Reaktionen, verbessern aber die *endo*-Selektivität entscheidend nur bei der [2+2]-Cycloaddition^[1b]. Wir setzten nun den Allencarbonsäureester 2-Methyl-2,3-butadiensäure-ethylester **4**^[2] mit **3** um und erhielten in aminfreiem Milieu isomerenfreien (Kapillar-GC-MS) 1,2-Dimethyl-3-methylen-5-oxobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäure-ethylester **5**^[3] (Weg b).

Bemerkenswert ist auch bei diesem Beispiel die hohe *endo*-Selektivität der Addition. Während sich aber Acrylsäureester sowohl mit Cyclohexadienolaten vom Typ **3** als auch mit Trimethylsilylcyclohexadienen **2** zu 5-Oxi-



cyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureestern umsetzen, bilden Allencarbonsäureester wie **4** nur mit **3** die Bicyclen **5**; mit Trimethylsiloxy-aktivierten Dienen wie **2** entstehen durch polare [2+2]-Cycloaddition hauptsächlich Cyclobutyliden-



essigsäureester (z. B. **6**)^[4]. Sowohl **5** als auch analoge Bicyclo[2.2.2]octane sind geeignete Edukte^[5] für tricyclische Sesquiterpene wie Seychellen **7**.

Eingegangen am 29. Juli 1981,
in veränderter Fassung am 14. Juni 1982 [Z 166]

- [1] a) R. A. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3333; b) H. M. R. Hoffmann, Z. M. Ismail, A. Weber, *ibid.* 22 (1981) 1953; B. B. Snider, D. K. Spindell, *J. Org. Chem.* 44 (1980) 5017.
[2] H. J. Bestmann, H. Hartung, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1198.
[3] **5**: Zu einer Lösung von **3** (hergestellt aus **2**, $\text{R} = \text{CH}_3$, und einer 5proz. Lösung von Methylolithium in Ether bei -60°C unter Argon) in Tetrahydrofuran-Ether (ca. 4:1) tropft man innerhalb 10 min 1.1 Äquivalente **4** bei -60°C , hält das zunächst gelbe, später orangefarbene Reaktionsgemisch 3 h bei dieser Temperatur und erwärmt dann auf -20°C . Nach 12 h Rühren bei -20°C wird aufgearbeitet (Ansäuern mit 1 M HCl, Etherextraktion, Trocknen der organischen Phase über MgSO_4). Destillation im Kugelrohr ($100-110^\circ\text{C}/0.01$ Torr) ergibt **5** (Ausbeute 75%) als farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisiert ($\text{Fp} = 65^\circ\text{C}$). EI-MS: m/z 236 (M^+ , 18%); 250 MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.05, 4.82$ (s, 2 Olefin-H), $4.18-4.06$ (q, $J = 7$ Hz, auf AB, $J_{AB} = 11$ Hz, diastereotope Ester- CH_2 , 2H), 2.99 (t, $J = 3$ Hz, 1 Brückenkopf-H), $2.86, 2.79$ (d, $J = 3$ Hz, auf A-Teil eines AB, $J_{AB} = 19$ Hz, 1H), $2.05, 1.97$ (B-Teil, $J_{AB} = 19$ Hz, 1H), $1.95-1.85$ (m, 3H), 1.47 (s, CH_3), $1.43-1.31$ (m, 1H), 1.22 (t, $J = 7$ Hz, Ester- CH_3), 0.99 (s, Brückenkopf- CH_3); 62.9 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 210.8$ (s, Keton-C), 173.9 (s, Ester-C), 149.2 (s), 111.4 (t), 60.6 (t), 54.5 (d), 52.4 (s), 49.0 (s), 38.4 (s), 29.3 (t), 23.7 (t), 21.4 (q), 21.2 (q), 13.8 (q).
[4] D. Spitzner, M. Bokel, A. Engler, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
[5] M. E. Jung, C. A. McCombs, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5207; D. Spitzner, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3349.

Trifoliaphan – das Trimer eines [2.2]Paracyclophans mit einer Ethinobücke**

Von Manfred Psiorz und Henning Hopf*

Die Neigung gespannter Cycloalkine zu Additionsreaktionen ist insbesondere bei der Synthese von polycycli-

[*] Dr. D. Spitzner

Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[*] Prof. Dr. H. Hopf, M. Psiorz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleierstraße, D-3300 Braunschweig

[**] Cyclophane, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: R. Allmann, M. Nagel, S. El-tamany, H. Hopf, *Chem. Ber.*, im Druck.