

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 bishomokonjuguierten Grundzustandes zu beruhen, denn das Signal verbreitert sich bei weiterer Temperaturerniedrigung ( $\Delta_{1/2}(-120^\circ\text{C}) = 19$  Hz).

Debromiert man das Tribromid **8**, so entsteht das Monobromsemibullvalen **9**  $\rightleftharpoons$  **10** [ $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}, 300$  MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.52, 1.45$  (1-CH<sub>3</sub> bzw. 5-CH<sub>3</sub>); 5.12 (H-8); 7.30–7.90 (H-Phenyl);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}, 75.5$  MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 76.1, 84.3$  (C-1 bzw. C-5); 14.5, 15.7 (1-CH<sub>3</sub> bzw. 5-CH<sub>3</sub>); 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  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen deuten auf eine Valenzisomerie<sup>[3,4]</sup> **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. Nahlovský, *Chem. Commun.* 1971, 1377.
- [3] H. Quast, Y. Görlich, 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\*

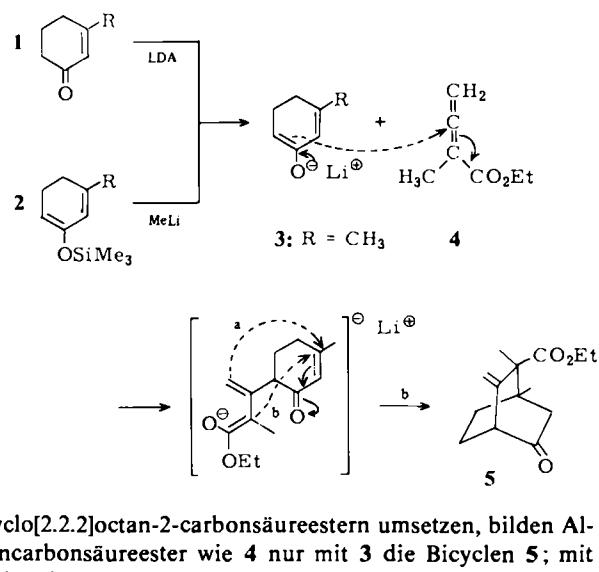
Cyclohexenone wie **1** lassen sich mit lithiierten Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) unter kinetischer Kontrolle selektiv zu Lithiumcyclohexadienolaten vom Typ **3** deprotonieren. In einer als Diels-Alder-Cycloaddition oder Michael-Kaskade formulierbaren Reaktion setzt sich **3** mit Acrylsäureestern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

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<sup>[1b]</sup>. Wir setzten nun den Allencarbonsäureester 2-Methyl-2,3-butadiensäure-ethylester **4**<sup>[2]</sup> 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**<sup>[3]</sup> (Weg b).

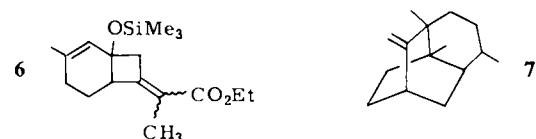
Bemerkenswert ist auch bei diesem Beispiel die hohe *endo*-Selektivität der Addition. Während sich aber Acrylsäureester sowohl mit Cyclohexadienolaten vom Typ **3** als auch mit Trimethylsiloxy-cyclohexadienen **2** zu 5-Oxobi-

[\*] Dr. D. Spitzner

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



cyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureestern umsetzen, bilden Alencarbonsäureester 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**)<sup>[4]</sup>. Sowohl **5** als auch analoge Bicyclo[2.2.2]octane sind geeignete Edukte<sup>[5]</sup> 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**, R=CH<sub>3</sub>, und einer 5proz. Lösung von Methylolithium in Ether bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Argon) in Tetrahydrofuran-Ether (ca. 4:1) tropft man innerhalb 10 min 1.1 Äquivalente **4** bei  $-60^\circ\text{C}$ , hält das zunächst gelbe, später orangefarbene Reaktionsgemisch 3 h bei dieser Temperatur und erwärmt dann auf  $-20^\circ\text{C}$ . Nach 12 h Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  wird aufgearbeitet (Ansäuern mit 1 M HCl, Etherextraktion, Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub>), Destillation im Kugelrohr ( $100$ – $110^\circ\text{C}/0.01$  Torr) ergibt **5** (Ausbeute 75%) als farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisiert ( $F_p = 65^\circ\text{C}$ ). EI-MS:  $m/z$  236 ( $M^+$ , 18%); 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.05, 4.82$  (s, 2 Olefin-H), 4.18–4.06 (q,  $J = 7$  Hz, auf AB,  $J_{AB} = 11$  Hz, diastereotope Ester-CH<sub>2</sub>, 2 H), 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, 1 H), 2.05, 1.97 (B-Teil,  $J_{AB} = 19$  Hz, 1 H), 1.95–1.85 (m, 3 H), 1.47 (s, CH<sub>3</sub>), 1.43–1.31 (m, 1 H), 1.22 (t,  $J = 7$  Hz, Ester-CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, Brückenkopf-CH<sub>3</sub>); 62.9 MHz-<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 210.8$  (s, Ketone-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]Paracyclopans mit einer Ethinobrücke\*\*

Von Manfred Psiorz und Henning Hopf\*

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

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

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