

ENDO- UND EXO- 6.7-BENZO-8-OXA-1.5-DIPHENYL-TRICYCLO [3.2.1.0^{2.4}] OCTEN UND IHR
VERHALTEN BEI SÄUREBEHANDLUNG.

Kurt Geibel und Josef Heindl

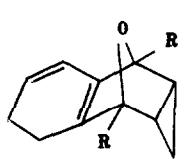
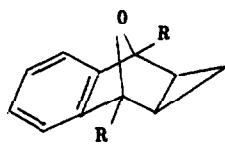
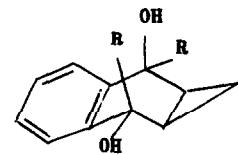
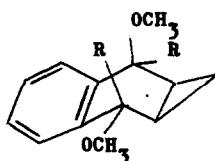
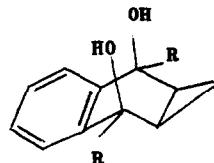
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Received in Germany 28 March 1970; received in UK for publication 27 April 1970)

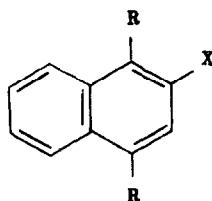
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Spaltungsreaktionen von Aldehyd-tosylhydrazenen überbrückter Systeme ¹⁾ benötigten wir zu Vergleichszwecken die Verbindungen 1 und 2.

Wird Cyclopropen ²⁾, das nach der Herstellung in einem mit flüss. Stickstoff gekühlten Gefäß kondensiert und wieder aufgetaut wurde, in eine Lösung von 1.3-Diphenyl-isobenzofuran ³⁾ in Chloroform eingeleitet, erhält man ein Rohprodukt, das aus 75 % endo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo [3.2.1.0^{2.4}] octen (1), 13 % exo-Isomerem 2 und 12 % trans-Diol 3 besteht. 3 entsteht durch protonenkatalysierte Öffnung der Ätherbrücke mit von Cyclopropen mitgeführten, aus dessen Waschvorgang mit verd. Schwefelsäure stammenden Säurespuren.

Beim Erhitzen des Rohprodukts mit Methanol entsteht neben unverändert gebliebenem 1 aus 2 und 3 das Dimethoxyderivat 4. Durch Chromatographie des Rohprodukts an neutralem Aluminiumoxid werden 2 und 3 zu 3.4-Benzo-2.5-cis-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo [4.1.0] -hepten (5) umgewandelt, während 1 wiederum unverändert bleibt.

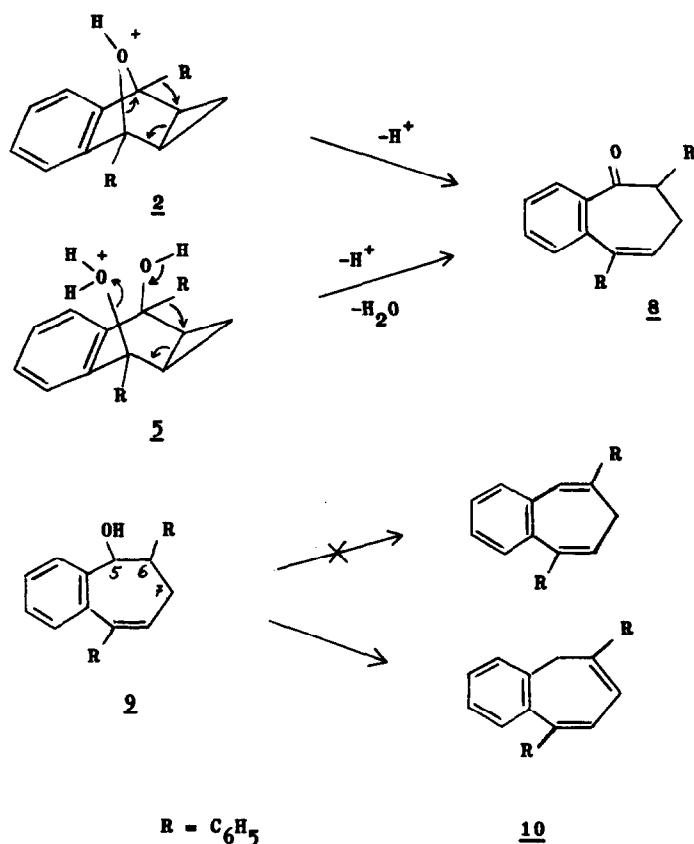
12345 $R = C_6H_5$

Aus 1 erhält man mit Eisessig/konz. Salzsäure 2-Chlormethyl-1,4-diphenyl-naphthalin (6), mit Eisessig allein dagegen 2-Acetoxyethyl-1,4-diphenyl-naphthalin (7).

6: $X = CH_2Cl$ 7: $X = OC_6H_5$ $R = C_6H_5$

2⁴⁾ erleidet mit Eisessig/konz. Salzsäure, ebenso wie 5 mit wasserfreier Ameisensäure, Umlagerung zu 6,7-Dihydro-6,9-diphenyl-5H-benzo-cycloheptenon-(5) (8), während 3 ein Gemisch aus 6 und 8 liefert.

LiAlH₄-Reduktion von 8 ergibt 6,7-Dihydro-5-hydroxy-6,9-diphenyl-5H-benzocyclohepten (9), bei dessen Dehydratisierung mit Schwefelsäure nicht, wie erwartet, 5,8-Diphenyl-7H-benzo-cyclohepten, sondern 6,9-Diphenyl-5H-benzocyclohepten (10) entstand.



Alle Verbindungen gaben befriedigende Elementaranalysen und ihre Strukturen sind durch spektroskopische Daten gesichert.

Aufgrund von Modellbetrachtungen muß angenommen werden, daß die Hydrierung von 8, der Cram'schen Regel 5) folgend, zu demjenigen Alkohol 9 führt, in dem die OH-Gruppe cис-ständig zum Phenylrest an C-6 ist. Bei der Dehydratisierung kann sich daher 10 durch Wanderung des zur OH-Gruppe trans-ständigen Wasserstoffs (C-6) und Ablösung eines Protons von C-7 bilden.

Die Umlagerungen von 1, 2, 3 und 5 unter Öffnung des Cyclopropanrings stehen in naher Beziehung zu ähnlichen Beobachtungen von Wiechert 6) und Julia 7).

Literatur:

- 1) Vgl. K. Geibel, Chem.Ber., im Druck
- 2) G.L.Closs und K.D. Krantz, J.org.Chemistry 31, 638 (1966).
- 3) M.S.Newman, J.Org.Chemistry 26, 2630 (1961).
- 4) Gemisch aus 86 % 2 und 14 % 1.
- 5) D.J.Cram und P.A.Abd Elhafey, J.Amer.chem.Soc. 74, 5828 (1952).
- 6) H.Laurent, H.Müller und R.Wiechert, Chem.Ber. 99, 3836 (1966).
- 7) M.Julia, S.Julia, T.S.Yu und C.Neuville, Bull.Soc.chim.France 1960, 1381.