

**ENDO- UND EXO- 6.7-BENZO-8-OXA-1.5-DIPHENYL-TRICYCLO [3.2.1.0<sup>2.4</sup>] OCTEN UND IHR VERHALTEN BEI SÄUREBEHANDLUNG.**

Kurt Geibel und Josef Heindl

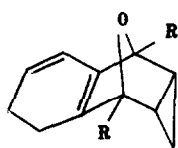
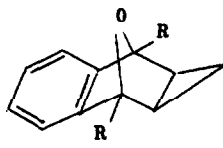
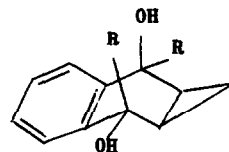
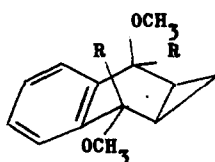
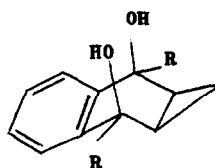
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

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

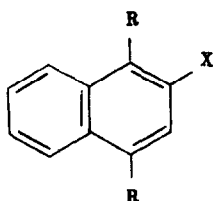
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Spaltungsreaktionen von Aldehyd-tosylhydrazonen überbrückter Systeme <sup>1)</sup> benötigten wir zu Vergleichszwecken die Verbindungen 1 und 2.

Wird Cyclopropen <sup>2)</sup>, das nach der Herstellung in einem mit flüss. Stickstoff gekühlten Gefäß kondensiert und wieder aufgetaut wurde, in eine Lösung von 1.3-Diphenyl-isobensofuran <sup>3)</sup> in Chloroform eingeleitet, erhält man ein Rohprodukt, das aus 75 % endo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo [3.2.1.0<sup>2.4</sup>] 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.

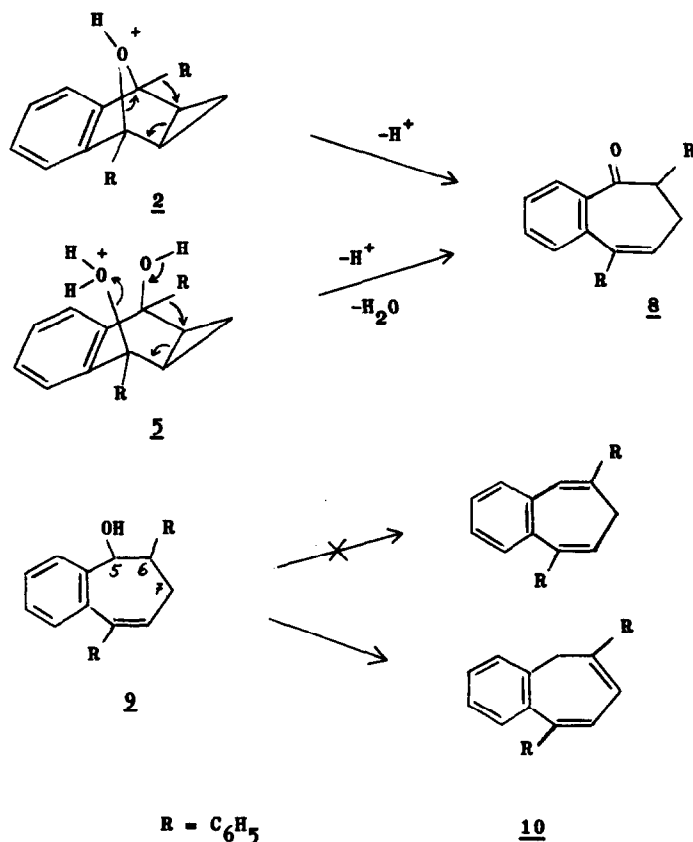
12345R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Aus 1 erhält man mit Eisessig/konz. Salzsäure 2-Chlormethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (6), mit Eisessig allein dagegen 2-Acetoxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (7).

6: X = CH<sub>2</sub>Cl7: X = OCOCH<sub>3</sub>R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

2<sup>4</sup>) 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.

LiAlH<sub>4</sub>-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-benzocyclohepten, 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 <sup>5)</sup> folgend, zu demjenigen Alkohol 9 führt, in dem die OH-Gruppe cis-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 4 unter Öffnung des Cyclopropanrings stehen in naher Beziehung zu ähnlichen Beobachtungen von Wiechert <sup>6)</sup> und Julia <sup>7)</sup>.

**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 F.A.Abd Elhafex, 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.