

nonen für die Darstellung substituierter Benzolverbindungen^[8]. Versuche mit Cyclooctatetraen, 1,2-Dimethylcyclopropen-1-carbonsäure-methylester und 1-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester als dienophilen Partnern für (5a) haben auch unter drastischeren Bedingungen bisher keine übersichtlichen Resultate ergeben.

Eingegangen am 18. August 1967 [Z 601b]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Ing. chim. dipl. J. Rivier
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
3, Place du Château, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[1] XII. Mitteilung in der Reihe „Photochemie der Cyclohexadiene“. — XI. Mitteilung: H. Prinzbach u. J. Rivier, *Angew. Chem.* 79, 1101 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Heft 12 (1967).

[2] H. Prinzbach u. J. Rivier, *Tetrahedron Letters* 1967, 3713.

[3] F. D. Mango u. J. H. Schachtschneider, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2484 (1967); H. Hogeveen u. H. C. Volger, *ibid.* 89, 2486 (1967).

[4] C. D. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4273 (1966); H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel u. W. Eberbach, *Angew. Chem.* 79, 1103 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Heft 12 (1967); H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, *Chimia* 21, 469 (1967); H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Thyes u. W. Auge, unveröffentlicht.

[5] D. Hunkler, Diplomarbeit, Universität Freiburg/Brsg., 1965.

[6] S. Sarel u. E. Breuer, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6522 (1959).

[7] D. Bryce-Smith u. J. E. Lodge, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 695; A. C. Cope u. J. E. Meili, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1883 (1967).

[8] J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 211 (1966).

Cycloadditionen an Derivate des Oxaquadricyclans (Bis-homo-furans)^[1]

Von H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel und W. Eberbach^[*]

Die aus den Oxanorbornadien-Derivaten (1) durch photochemische Valenzisomerisierung leicht zugänglichen tetracyclischen Äther (2) lassen sich schon unter recht milden Bedingungen zu den Oxepinen (3) pyrolysieren^[2]. Die hierfür verantwortliche hohe Spannungsenergie im System (2) haben wir für eine Reihe von Cycloadditionen ausgenutzt: in

- (a), R = R¹ = H, R² = CO₂CH₃
(b), R = R¹ = H, R² = H
(c), R = R¹ = CH₃, R² = CO₂CH₃
(d), R = R¹ = CH₃, R² = H

	Fp (°C)	UV λ _{max} (nm)	ε	Molekülion bei m/e [5]	NMR (τ, TMS = 10)
(7a)	157–158	230 (br.S)	11400 [a]	352	4,95 (2, S) [c] 6,13 (17, S) 6,91 (2, S)
(7b)	80	265 (S)	2500 [a]	294	2,78 (1, D), J = 2,0 Hz 5,05 (1, S) 5,17 (1, D), J = 2,0 Hz 6,10 (3, S) 6,15 (3, S) 6,20 (3, S) 7,20 (2, S)
(7c)	106	226 (S)	9900 [b]	380	6,18 (6, S) [c/d] 6,19 (6, S) 6,96 (2, S) 8,42 (6, S)
(7d)					2,93 (1, S) [d] 6,12 (6, S) 6,19 (3, S) 7,12 (2, S) 8,36 (3, S) 8,47 (3, S)

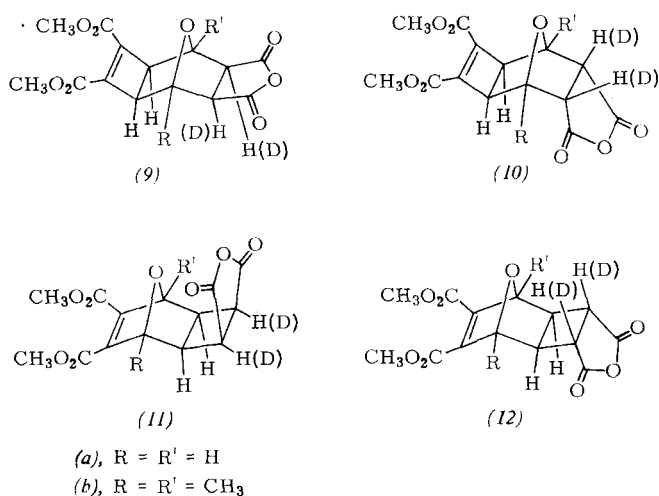
[a] In CH₃OH; [b] in Isooctan; [c] in CDCl₃; [d] in CCl₄.

einem Temperaturbereich, in dem die Umwandlung (2) → (3) nur eine untergeordnete Rolle spielt (geringe Anteile an (6) lassen sich durch Kristallisation abtrennen), setzen sich die Tetracyclen (2) mit reaktionsfähigen Dienophilen zu 1:1-Addukten um.

Hierzu wird das Bishomodien (2) mit einem fünf- bis zehnfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), Propiolsäure-methylester (PM) oder Maleinsäure-anhydrid (MSA) erhitzt. Je nach Substitution von (2) und je nach Reaktivität des Dienophils sind Temperaturen von 80–110 °C und Reaktionszeiten zwischen 30 min und 9 Std. erforderlich. In guten bis sehr guten Ausbeuten werden die Addukte (7) und (9)/(10) gewonnen. Die für den Struktur-

beweis wesentlichen physikalischen Daten finden sich in der Tabelle [3].

Daß die Addition an (2) in den Positionen 2/4 [zu (7) bzw. (9)/(10)] und nicht wie bei den homocyclischen Analogen [1] und deren 3-Methylen-^[1] oder 3-Oxo-Derivaten^[1] in den Positionen 6/7 zu (8) bzw. (11)/(12) erfolgt, ist zumindest für die Beispiele (7b) und (10a) gesichert: die im NMR-Spektrum des PM-Adduktes (7b) registrierte Vicinalkopplung zwischen dem olefinischen Proton ($\tau = 2,78$) und dem zum Brücken-Sauerstoff-Atom α -ständigen Proton R ($\tau = 5,17$) schließt die Alternativformel (8b) aus. Entsprechend scheiden die Formeln (11)/(12) wegen der im MSA-Addukt (10a) bestehenden Kopplung zwischen den durch MSA eingebrachten Protonen ($\tau = 6,10$) — zugeordnet mit Hilfe von [D₂]-MSA — und den Brückenkopfprotonen R/R' ($\tau = 5,00$) aus. Zugunsten der damit wahrscheinlich gewordenen Struktur (9a) für das zweite MSA-Addukt — und gegen (11a)/(12a)^[6] — spricht der Singulettcharakter des Signals der MSA-Protonen ($\tau = 6,72$) womit auch gleichzeitig die *exo*-Anordnung des Anhydrid-Ringes in (9a) bewiesen ist. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Zuordnung ist der Befund, daß die Signale der in (10a) zum O-Atom *cis*-ständigen MSA-Protonen gegenüber denen in (9a) um 0,62 ppm paramagnetisch verschoben sind [7].



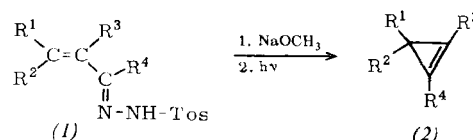
Photochemische Synthese von Alkyl- und Arylcyclopropenen^[1]

Von H. Dürr[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 65. Geburtstag gewidmet

Alkylcyclopropene lassen sich nach Stevens und Bamford^[2] aus den Natrium-Salzen der Tosylhydrazonen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen durch thermische Zersetzung gewinnen^[3,4]. Diese Methode versagt bei Tosylhydrazonen aromatisch substituierter Ketone.

Die Photolyse der Alkali-Salze der Tosylhydrazone (1) ergibt dagegen sowohl Alkyl- als auch Arylcyclopropene (2).



Synthesebeispiel:

3,4-Dimethyl-3-penten-2-on-tosylhydrazon (1b) und Natriummethylat (Molverhältnis 1:1) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreiem Diglyme^[5] 18 Std. bei Normaldruck, dann 1/2 Std. im Wasserstrahlvakuum und schließlich 1/2 Std. im Ölpumpenvakuum (Raumtemperatur) gerührt und so getrocknet. Die Lösung wird mit zwei Hg-Hochdruckbrennern 6 Std. bei 14–16 °C in einer Apparatur aus Duranglas 50 belichtet^[6], wobei 91 % der theoretisch möglichen Menge N₂ entwickelt werden. Das Gemisch wird mit 50 ml Äthanol versetzt und dieses abdestilliert. Die Lösung wird mit H₂O und Toluol geschüttelt (Tetramethylcyclopropen geht in die Toluolphase).

Die Strukturen von (2a), (2b) und (2d) wurden durch Mischschmelzpunkt oder Mischchromatogramm mit authentischen Substanzproben und Vergleich der IR-Spektren bewiesen^[3,7].

	Fp (°C)	UV λ_{\max} (nm)	ϵ [a]	Molekülion bei m/e [5]	NMR (τ , TMS = 10) [b]
(9a)	239–240	234	3200	308	4,95 (2,S) 6,11 (6,S) 6,72 (2,S) 6,81 (2,S)
[D ₂]–(9a)	240	234	3200	310	4,95 (2,S) 6,11 (6,S) 6,81 (2,S)
(9b)	199,5	234 (S)	4800	336	6,07 (6,S) 6,78 (2,S) 6,81 (2,S) 8,37 (6,S)
(10a)	215–219	230	5100	308	5,00 (2,M) 6,08 (6,S) 6,10 (2,M) 6,65 (2,S)
[D ₂]–(10a)	216–219	230	5100	310	5,00 (2,S) 6,08 (6,S) 6,65 (2,S)
(10b)	177,5	234 (S)	5300	336	6,08 (6,S) 6,38 (2,S) 6,64 (2,S) 8,32 (6,S)

[a] In CH₃CN; [b] in CDCl₃.

Eingegangen am 18. August 1967 [Z 601c]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Ing. chim. dipl. M. Argüelles, Ing. chim. dipl. P. Vogel und Dr. W. Eberbach, Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique, 3, Place du Château, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[a] Photolysebedingungen: I. Eine Philips-HPK-125-W-Lampe und eine Hanau-Q-81-Lampe. — II. Zwei Philips-HPK-125-W-Lampen.
[b] Gaschromatographisch bestimmt.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Solvens	Photolyse- bedin- gungen [a]	Ausbeute (%) photo- chem.	therm.
(2a)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Diglyme	I	42 [b]	39 [3]
(2b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Diglyme	II	28 [b]	22 [4]
(2c)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	Dioxan	I	19	0
(2d)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Dioxan	II	21	—