

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, P. Vogel 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) pyrolyseren^[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) [a]	11400 352		4,95 (2, S) [c] 6,13 (12, S) 6,91 (2, S)
(7b)	80	265 (S) [a]	2500 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) [b]	9900 380		6,18 (6, S) [c/d] 6,19 (6, S) 6,96 (2, S) 8,42 (6, S) 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)
(7d)					

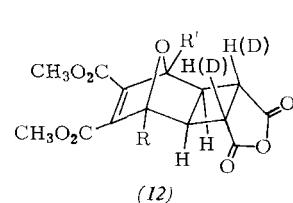
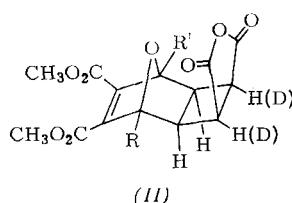
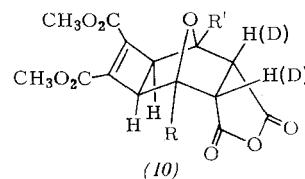
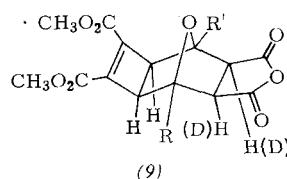
[a] In CH₃OH; [b] in Isooctan; [c] in CDCl₃; [d] in CCl₄.

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 Tetracylen (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 Vicinalkopp lung 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 $[D_2]$ -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].



(a), R = R' = H
(b), R = R' = CH₃

	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)

[1] XIII. Mitteilung in der Reihe „Photochemie der Cyclohexadiene“. – XII. Mitteilung: H. Prinzbach u. J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Heft 12 (1967).

[2] H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966); H. Prinzbach, Chimia 21, 194 (1967); H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, Chimia 21, 469 (1967); E. Payo, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas u. G. de Pinto, Tetrahedron Letters 1967, 2415.

[3] Elementaranalysen liegen für sämtliche neuen Produkte vor. Über photochemische Isomerisierungsstudien mit (7a) und über Versuche der Entoxygierung [4] der Addukte (6) und (7) werden wir berichten.

[4] W. Grünme u. B. Haas, unveröffentlicht; zitiert in: E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

[5] Für die Massenspektren danken wir Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich Co., Genf, sowie Herrn Doz. Dr. H. Achenbach, Universität Freiburg/Brsg.

[6] H. Weitkamp u. F. Korte, Tetrahedron Suppl. No. 7, 75 (1966); J. Fleming u. D. H. Williams, Tetrahedron 23, 2747 (1967).

[7] M. A. Battiste u. M. E. Brennan, Tetrahedron Letters 1966, 5857; S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourne, J. Amer. chem. Soc. 87, 5247 (1965).

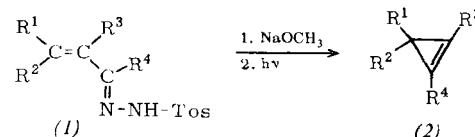
Photochemische Synthese von Alkyl- und Arylcyclopropen^[1]

Von H. Dürr^[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 65. Geburtstag gewidmet

Alkylcyclopropene lassen sich nach Stevens und Bamford^[2] aus den Natrium-Salzen der Tosylhydrazone α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen durch thermische Zersetzung gewinnen^[3,4]. Diese Methode versagt bei Tosylhydrazenen 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-tosylhydrazone (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 Ölumpenvakuum (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 (Tetramethylcyclopropan 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].

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Solvans	Photolysebedingungen [a]	Ausbeute (%)
(2a)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Diglyme	I	42 [b]
(2b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Diglyme	II	28 [b]
(2c)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	Dioxan	I	19
(2d)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Dioxan	II	21

[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.