

Tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-diene. Synthese durch Wagner-Meerwein-Umlagerung mit anchimer unterstützter Heterolyse¹⁾

Hans-Dieter Martin* und Mirko Hekman

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 22. Februar 1978

Tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-dienes. Synthesis by Wagner-Meerwein Rearrangement with Anchimerically Assisted Heterolysis¹⁾

The highly strained central σ -bond in pterodactyladienes is prone to a Wagner-Meerwein rearrangement with virtually concomitant 1,2-shift of the leaving group, thereby offering an easy access to tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-dienes.

Die Vertreter des tetracyclischen Systems **2** sind in der Regel durch zweifache Cycloaddition an Norbornadien²⁾ oder, wie im Fall eines Oxa-Derivates³⁾, durch eine Kombination von photochemischer und dehydratisierender Cyclisierung hergestellt worden. Wir berichten hier über einen Bildungsweg, dessen Triebkraft in der 1,2-Verschiebung der hochgespannten zentralen σ -Bindung des Pterodactylansystems **1** besteht. Unter Ringerweiterung und gleichzeitiger (!) 1,2-Wanderung der Abgangsgruppe wird das Norbornangerüst aufgebaut. Die Reaktion wird durch Umsetzung des Diols **1d**⁴⁾ mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin durchgeführt. Die Tendenz zur 1,2-Verschiebung steigt offenbar mit zunehmender Nucleophilie der zentralen σ -Bindung: **1a** \gg **1b** > **1c**. Für die Labilität von **1a**, das selbst im Rohprodukt niemals nachgewiesen werden konnte, dürfte die Ausbildung der konjugaten Base (in Pyridin) verantwortlich sein. Bemerkenswert ist der hohe Grad an innerer Rückkehr, d. h. es wird kein Brückenkopfalkohol gefunden. Dieser Befund steht in Einklang mit Beobachtungen, die am Bicyclo[2.2.0]hexan-System gemacht wurden⁵⁾. Der Mechanismus kann deshalb als nucleophiler Angriff der C–C- σ -Bindung auf den Methylenkohlenstoff unter Verdrängung der Abgangsgruppe formuliert werden. Die *p*-Toluolsulfonatgruppe erhält jedoch während des Vorgangs eine bindende Beziehung zu den Kohlenstoffatomen aufrecht (siehe **3**), es treten weder ein primäres noch ein tertiäres freies Carbeniumion auf.

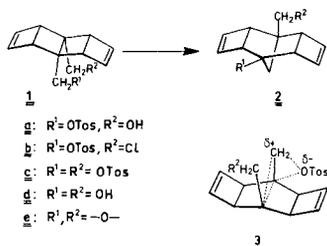
¹⁾ 26. Mitteil. in der Reihe: Kleine Ringe; 25. Mitteil.: H.-D. Martin und M. Hekman, Tetrahedron Lett. **1978**, 1183.

²⁾ Z. B. P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich und L. K. Montgomery, J. Org. Chem. **32**, 1290 (1967).

³⁾ N. E. Rowland, F. Sondheimer, G. A. Bullock, E. LeGoff und K. Grohmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 4769.

⁴⁾ H.-D. Martin und M. Hekman, Synthesis **1973**, 667.

⁵⁾ W. G. Dauben und J. L. Chitwood, J. Org. Chem. **34**, 726 (1969); I. Lantos und D. Ginsburg, Tetrahedron **28**, 2507 (1972).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für Unterstützung, Prof. S. Masamune für einen anregenden Hinweis.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente TMS als innerer Standard.

1-Hydroxymethyl-6-tosyloxymethyl-tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-dien (2a): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 1.60 g (8.30 mmol) Diol **1d**⁴⁾ in 10 ml wasserfreiem Pyridin tropft man innerhalb von 2 h unter Rühren 1.63 g (8.30 mmol) in 10 ml Pyridin gelöstes *p*-Toluolsulfochlorid. Nach 3 d bei 6°C wird das Gemisch auf Eiswasser (500 ml) gegossen und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Nach Ausschütteln mit Ether (6 mal 100 ml) werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei Raumtemp. entfernt und der ölige Rückstand (der laut NMR-Analyse kein **1a**, sondern bereits umgelagertes **2a** enthält) an Kieselgel chromatographiert (2.4 × 35 cm, CCl₄/CHCl₃ = 3:1). Zuerst wird eine kleine Menge (90 mg) **2b**, dann das Propellan **1e**⁴⁾ und schließlich **2a** isoliert. Ausb. 500 mg (17%). Schmp. 105–107°C (aus CCl₄/CHCl₃ = 2:1).

IR(KBr): 3520 (OH), 1545 cm⁻¹ (C=C). — UV(CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 224 (3.1), 262 (2.7), 273 nm (2.6). — ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.00 (s; 2H, CH₂), 2.20 (s breit; 1H, OH), 2.48 (s; 3H, CH₃), 2.76, 2.82, 3.08, 3.14 (AB-Signal, *J* = 3.6 Hz; 4H, CH), 3.55 (s; 2H, OCH₂), 5.78, 5.82, 6.06, 6.10 (XY-Signal, *J* = 2.4 Hz, 4H, Olefin-H), 7.56 (AA'BB'-m; 4H, Aromaten-H).

C₁₉H₂₀O₄S (344.3) Ber. C 66.28 H 5.85 S 9.31 Gef. C 65.91 H 5.19 S 9.28

1,6-Bis(tosyloxymethyl)tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]deca-3,8-dien (1c): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 2.70 g (14.1 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid in 10 ml wasserfreiem Pyridin tropft man langsam innerhalb von 1 h 450 mg (2.36 mmol) Diol **1d**⁴⁾ in 8 ml wasserfreiem Pyridin. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch **4d** bei 60°C stehengelassen. Danach wird auf Eiswasser (350 ml) gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Benzol (6 mal 100 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der kristalline Rückstand besteht aus **1b** (20%) und **1c** (80%). Nach Auflösen in wenig Benzol und Zugabe von etwas Ether fällt **1c** aus. Bei längerem Stehenlassen bildet sich aus **1b** teilweise **2b**, **1c** hingegen ist völlig stabil. Ausb. 701 mg (60%). Schmp. 140–142°C (aus Aceton).

UV(CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 224 (3.4), 261 (3.1), 272 nm (2.9). — ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.48 (s; 6H, CH₃), 3.10 (m; 4H, CH), 3.85 (s; 4H, CH₂), 6.08 (m; 4H, Olefin-H), 7.52 (AA'BB'-m; 8H; Aromaten-H).

C₂₆H₂₆O₆S₂ (498.7) Ber. C 62.65 H 5.22 S 12.85 Gef. C 62.61 H 5.32 S 12.78

¹H-NMR(CDCl₃) von **1b**: δ = 2.46 (m; 3H, CH₃), 3.20 (m; 4H, CH), 3.40 (s; 2H, CH₂Cl), 3.95 (s; 2H, OCH₂), 6.30 (m; 4H, Olefin-H), 7.52 (AA'BB'-m; 4H, Aromaten-H).

1-Chlormethyl-6-tosyloxytetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-dien (**2b**) und 1-Tosyloxy-6-(tosyloxymethyl)tetracyclo[4.4.1.0^{2,5}.0^{7,10}]undeca-3,8-dien (**2c**): Bei diesem Versuch werden die gleichen Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen eingehalten wie im vorstehenden Experiment. Die so erhaltene Benzol-Phase wird i. Vak. eingeengt. Den Rückstand chromatographiert man an Kieselgel (2.4 × 30 cm, CCl₄/CHCl₃ = 1:1). Zuerst wird **2b** eluiert und anschließend **2c**.

2b: Ausb. 120 mg (14%). Schmp. 95–96 °C (aus Ether/Petrolether = 1:2). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.05 (s; 2 H, CH₂), 2.42 (s; 3 H, CH₃), 2.72, 2.78, 3.11, 3.17 (AB-Signal, J = 3.6 Hz; 4 H, CH), 3.46 (s; 2 H, CH₂Cl), 5.75, 5.80, 6.01, 6.06 (XY-Signal, J = 3.0 Hz; 4 H, Olefin-H), 7.49 (AA'BB'-m; 4 H, Aromaten-H).

C₁₉H₁₉ClO₃S (362.5) Ber. C 62.90 H 5.52 Cl 9.78 S 8.82
Gef. C 62.48 H 5.24 Cl 9.81 S 8.96

2c: Ausb. 720 mg (62%). Schmp. 140–142 °C (aus CHCl₃/Ether = 1:2). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.96 (s; 2 H, CH₂), 2.45 (s; 6 H, CH₃), 2.74, 2.80, 3.08, 3.14 (AB-Signal, J = 3.6 Hz; 4 H, CH), 3.92 (s; 2 H, CH₂O), 5.82 (XY-Signal, J = 3.0 Hz; 4 H, Olefin-H), 7.52 (AA'BB'-m; 4 H, Aromaten-H).

C₂₆H₂₆O₆S₂ (498.7) Ber. C 62.65 H 5.22 S 12.85 Gef. C 62.94 H 5.36 S 12.81

[67/78]