

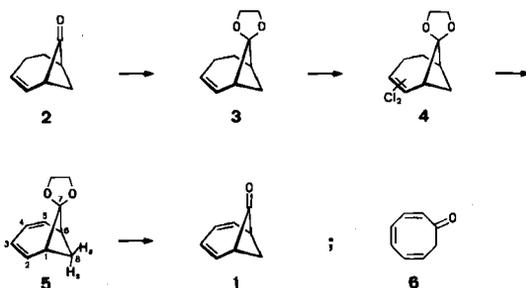
Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-onLothar König^{*)} und Udo H. Brinker^{*}Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 29. Mai 1985

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-one

The title compound **1** was prepared in four steps starting from bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-one (**2**). Acetalisation of **2** afforded **3** which was treated with iodobenzene dichloride to give **4**. After dehalogenation and cleavage of the acetal function in **5** ketone **1** is obtained.

Gespannte polycyclische Verbindungen mit inkorporierten Cyclopropan- oder (und) Cyclobutanringen fanden stets besonderes Interesse präparativ und theoretisch orientierter Chemiker¹⁾. Zum Bicyclo[4.1.1]-Gerüst existieren nur wenige präparative Zugänge²⁾. Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (**1**) vereint in einzigartiger Weise ein 1,3-überbrücktes Cyclobutanon mit einer 1,3-Butadieneinheit und sollte daher zum Studium von Orbitalwechselwirkungen^{2c,3)} besonders geeignet sein. Die Keto-Funktion in **1** ermöglicht die Synthese C-7-substituierter Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-diene, die für mechanistische Untersuchungen eingesetzt wurden⁴⁾.



1 wird in vierstufiger Synthese aus dem durch Photolyse von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on⁵⁾ zugänglichen Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on^{2a,6)} (**2**) erhalten. Die Acetalisierung des Photolysats mit Ethylenglycol liefert **3**⁶⁾. Konventionelle Methoden zur Einführung eines Halogenatoms (NBS-Bromierung) oder einer Sauerstofffunktion (Selenioxid) in die C-4-Position des Acetals **3** führten zu einer Vielzahl nicht identifizierter Produkte, bzw. zur Zerstörung des [4.1.1]-Gerüsts⁶⁾. Mit milden Halogenierungsmitteln, wie Trichloramin⁷⁾ oder Pyridinium-hydrobromid-perbromid⁸⁾, setzt sich **3** nicht um. Dagegen ergibt die Reaktion von **3** mit frischem Iodbenzoldichlorid^{6,9)} in Dichlormethan das rohe Chlorierungsprodukt

^{*)} Neue Anschrift: Enka AG, Research Institute Obernburg, Corporate Research, D-8753 Obernburg.

4 mit 69% Ausbeute. Die Chloride 4 werden in DMSO mit Kalium-*tert*-butylat in 7,7-(Ethyliendioxy)bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (5) umgewandelt (Ausbeute 47%). Die Spaltung des Acetals 5 nach der Methode von Conia¹⁰⁾ führt zur Bildung eines Gemischs aus 1 und 2,4,6-Cyclooctatrien-1-on¹¹⁾ (6). 6 entsteht auch beim Versuch einer gaschromatographischen Abtrennung von 1. Die Acetalspaltung von 5 mit wäßriger Schwefelsäure liefert bei 90% Umsatz 1 und 6 im Verhältnis 11:1 (Ausbeute 52–57%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn A. Haghani für die zeitweilige Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium I. Beetz, 8640 Kronach. — IR-Spektren: Gitterspektrophotometer 257 (Perkin-Elmer). — ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz, Modell NV 14 und A-60 D (Varian), TMS innerer Standard; 250 MHz, WM-250 (Bruker); $\delta = 0$ ppm. — ¹³C-NMR-Spektrum: 62.9 MHz, Modell WM-250 (Bruker). — Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT). — GC-Analysen: F-20 und F-22 (Perkin-Elmer), Trägergas N₂, Durchfluß ca. 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:150 bis 1:200, Stahlkapillarsäule, \varnothing 0.25 mm, Glaskapillarsäulen, \varnothing 0.23 bis 0.38 mm, Belegungsmaterial, Säulenlänge und Säulentemp. werden bei den einzelnen Trennungen angegeben. — GC-Trennungen: Modell 90 P und 920 (Varian), Trägergas He. Der Durchfluß wird bei den einzelnen Trennungen angegeben. Gepackte Stahl- oder Glassäulen, \varnothing (innen) 9 oder 6 mm. Belegungsmaterial, Säulenlänge sowie Säulen-, Injektor- und Detektor-temp. sind bei den einzelnen Trennungen aufgeführt.

7,7-(Ethyliendioxy)bicyclo[4.1.1]oct-2-en (3): 20.9 g (0.15 mol) eines Gemisches²⁾, bestehend aus 59% Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on, 26% Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (2) und 13% 8,8-(Ethyliendioxy)bicyclo[3.2.1]oct-2-en, wurden in 120 ml wasserfreiem Benzol gelöst und zusammen mit 40.00 g (0.62 mol) Ethylenglycol und 0.20 g (1.04 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat 20 h in einem Wasserabscheider gekocht. Nach Abkühlung schüttelte man mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat- und mit gesättigter Natriumchloridlösung aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde eingeeengt. Destillation des Rückstands i. Vak. lieferte 25.9 g (91%, bezogen auf C₈H₁₀O) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 104–106°C/12 Torr. Durch präparative GC (6 m, Carbowax, 150°C, Inj. 185°C, Det. 165°C, 100 ml He/min) erhielt man 18.8 g (73%) 8,8-(Ethyliendioxy)bicyclo[3.2.1]oct-2-en und 5.0 g (19%) 7,7-(Ethyliendioxy)bicyclo[4.1.1]oct-2-en (3). 3: IR (Film): 3015 (>C=C-H), 2925, 2885, 1645, 1457, 1350, 1328, 1275, 1257, 1206, 1153, 1050, 1008, 976, 949, 939, 880, 855, 826, 775, 729, 664 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 1.4\text{--}2.4$ (m; 6H), 2.5–2.9 (m; 2H, Brückenkopf-H), 3.85 (br. s; 4H, Ketal-H), 5.6–5.85 (m; 2H, olefin. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 166 (2, M⁺), 125 (35, C₇H₁₁O $\frac{1}{2}$), 99 (100, C₃H₇O $\frac{1}{2}$), 91 (6, C₇H $\frac{1}{2}$), 81 (15), 55 (45), 39 (11). IR- und ¹H-NMR-Spektrum stimmen mit den in der Lit.⁶⁾ angegebenen Spektren überein.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.18 H 8.52

7,7-(Ethyliendioxy)bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (5): 1.00 g (6.02 mmol) 7,7-(Ethyliendioxy)bicyclo[4.1.1]oct-2-en (3) wurden in 6.0 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und auf 5°C gekühlt. Dazu gab man 2.00 g (7.28 mmol) frisch mit Chloroform gewaschenes und getrocknetes Iodbenzoldichlorid^{9b)} portionsweise zu. Man ließ nach jeder Zugabe die Reaktionstemp. auf 30°C ansteigen. Nach beendeter Zugabe wurde 0.5 h auf 40°C erwärmt und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde zweimal mit 10 ml 0.1 N Natriumthiosulfatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Den verbleibenden Rückstand trennte man durch präparative SC (l = 30 cm, $\varnothing = 1.5$ cm, Kieselgel

60, 70–230 mesh, 2% Fluoreszenzindikator F₂₅₄, Laufmittel: Pentan zur Abtrennung von Iodbenzol, danach Dichlormethan zur Eluierung von **5**). Nach Einengen i. Vak. erhielt man 0.98 g (69%) Dichloridgemisch als farblose Flüssigkeit.

0.98 g (4.13 mmol) Dichloridgemisch wurden in 28.0 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gelöst. Man gab unter Argon-Schutzgasatmosphäre 2.85 g (25.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat innerhalb von 5 min zu und rührte 6–7 h bei Raumtemp. Danach wurde in 300 ml kaltes Wasser eingegossen und dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wusch man dreimal mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Die Etherlösung wurde durch langsame Destillation eingengt und durch präparative GC (0.6 m Apiezon M, 120°C, Inj. 150°C, Det. 135°C, 125 ml He/min) getrennt. Man erhielt 0.32 g (47%) 7,7-(Ethyldioxy)bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (**5**) als farblose Flüssigkeit mit einer Reinheit von 98% (Glaskapillarsäule, 25.5 m Marlophen, 120°C, Retentionszeit 18.1 min). – IR (Film): 3020 (>C=C-H), 2945, 2875, 1437, 1337, 1263, 1230, 1168, 1148, 1045, 1010, 1000, 947, 866, 855, 789, 701 cm^{-1} . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.2\text{--}1.3$ (A-Teil des AB-Systems, triplettiert, $J_{8_s,8_a} = -9.5$ Hz, $J_{1,8_s} = J_{6,8_s} = 1.25$ Hz; 1H, 8_s-H), 2.15–2.3 (B-Teil, triplettiert, $J_{8_s,8_a} = -9.5$ Hz, $J_{1,8_a} = J_{6,8_a} = 7.5$ Hz; 1H, 8_a-H), 3.05 (m; 2H, 1-H und 6-H), 3.95 („t“; $J_{9,10} = 2.0$ Hz; 4H, 9-H und 10-H), 5.90 (br. s; 4H, olefin. H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.1$ (t; C-8), 48.0 (d; C-1, C-6), 63.4 (t; C-9 oder C-10), 65.2 (t; C-10 oder C-9), 96.3 (s; C-7), 125.3 (d; C-2, C-5 oder C-3, C-4), 131.3 (d; C-3, C-4 oder C-2, C-5). – MS (70 eV): m/z (%) = 164 (68, M⁺), 163 (27, M⁺ – 1), 119 (13), 105 (16), 99 (15), 92 (51, M⁺ – C₃H₄O $\frac{1}{2}$), 91 (100, C₇H₇⁺), 86 (13), 82 (31), 79 (15), 77 (13), 68 (13), 66 (11), 65 (26), 55 (15), 51 (14), 45 (12), 39 (31).

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.00 H 7.25

Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (**1**): 200 mg (1.22 mmol) 7,7-(Ethyldioxy)bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (**5**) wurden mit 6.0 ml 5proz. wäßriger Schwefelsäure 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von nochmals 6.0 ml Säure rührte man weitere 8 h. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Durch vorsichtiges Einengen i. Vak. und anschließendes Umkondensieren erhielt man Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (**1**) als leicht gelbe Flüssigkeit, verunreinigt mit 10–15% 2,4,6-Cyclooctatrien-1-on (**6**) (nach ¹H-NMR). Ausbeutebestimmung durch GC (Glaskapillarsäule, 80 m OV 101, 80°C) nach Zusatz von 1 μ l 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on als internem Standard ergab 52–57% Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-7-on (**1**), bezogen auf eingesetztes **5**. – Beim Abkühlen einer Lösung von **1** und **6** in Pentan auf –78°C fiel **1** in farblosen Kristallen aus. Das Pentan wurde in der Kälte unter Argon weitgehend abpipettiert, und die Kristalle wurden bei 0.1 Torr getrocknet. Man erhielt **1** mit Schmp. 20–27°C, bei Raumtemp. langsame Zers. – IR (CCl₄/CH₂Cl₂): 1773 (C=O) cm^{-1} . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CH₂Cl₂): $\delta = 1.90\text{--}2.05$ (A-Teil des AB-Systems, triplettiert, $J_{8_s,8_a} = -10$ Hz, $J_{1,8_s} = J_{6,8_s} = 2$ Hz; 1H, 8_s-H), 2.3–2.5 (B-Teil, triplettiert, $J_{1,8_a} = J_{6,8_a} = -7.5$ Hz; 1H, 8_a-H), 3.5 (mc; 2H, 1-H und 6-H), 5.8 („d“; 4H, olefin. H).

¹⁾ A. Greenberg und J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.

²⁾ ^{2a)} W. F. Erman und H. C. Kretschmar, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3842 (1967). – ^{2b)} S. D. Young und W. T. Borden, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4019. – ^{2c)} R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8 (1977). – ^{2d)} M. Christl und R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4494 (1982). – ^{2e)} U. H. Brinker und L. König, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 212 (1981). – ^{2f)} U. H. Brinker und L. König, *Chem. Ber.* **116**, 894 (1983).

- 3) ^{3a)} P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere und L.-U. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1519 (1974). — ^{3b)} P. Bruckmann und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **107**, 1108 (1974).
- 4) ^{4a)} S. D. Young und W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **45**, 724 (1980). — ^{4b)} W. T. Borden, J. G. Lee und S. D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4841 (1980).
- 5) ^{5a)} C. S. Foote und R. B. Woodward, *Tetrahedron* **20**, 687 (1964). — ^{5b)} N. A. LeBel und L. A. Spurlock, *Tetrahedron* **20**, 215 (1964).
- 6) A. Friedrich, Dissertation, Univ. Bochum 1972.
- 7) ^{7a)} K. W. Field und P. Kovacic, *Synthesis* **1969**, 135. — ^{7b)} K. W. Field und P. Kovacic, *J. Org. Chem.* **36**, 3566 (1971).
- 8) L. F. Fieser und M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 967f., Wiley, New York 1967.
- 9) ^{9a)} C. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* (2) **33**, 155 (1886). — ^{9b)} H. J. Lucas und E. R. Kennedy, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 3, 482, Wiley, New York 1955. — ^{9c)} D. F. Shellhamer, D. B. McKee und C. T. Leach, *J. Org. Chem.* **41**, 1972 (1976).
- 10) F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet und J. M. Conia, *Synthesis* **1978**, 63.
- 11) ^{11a)} C. Ganter, S. M. Pokras und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4235 (1966). — ^{11b)} A. G. Anastassiou, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5512 (1965).

[123/85]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim 1986 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Robert Temme, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.