

Le complexe est extrêmement volatil, et soluble dans tous les solvants usuels. Son spectre IR. est virtuellement identique à ce qu'est celui du phénol superposé à celui de la benzoquinone. La fréquence d'absorption des groupes carbonyle de la quinone est abaissée d'environ  $50\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de résonance magnétique protonique présente une bande complexe entre  $\tau = 2,5$  et  $3,3$  d'intensité relative 7, représentant les 10 protons benzéniques et les 4 protons vinyliques. Un singlet d'intensité relative approximativement 1 à  $\tau = 4,5$  représente les 2 protons phénoliques.

Nous remercions le Dr E. A. C. LUCKEN de l'interprétation des résultats de résonance magnétique nucléaire, et M. G. SALVADORI, de sa collaboration.

#### SUMMARY

In the course of the decomposition of triphenylphosphonium nitrate, the adduct of two molecules of phenol with one molecule of benzoquinone was isolated in small yields. The benzoquinone is probably produced by radical oxidation of phenol by nitrogen pentoxide, itself produced by reaction between nitrate ions and the quasi-phosphonium nitrate, postulated as an intermediate in the main reaction leading to a mixture of *o*- and *p*-nitrophenols.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. F. HUDSON & P. A. CHOPARD, *Helv.* **45**, 1137 (1962).  
 [2] R. A. OGG, *J. chem. Physics* **15**, 337 (1947).  
 [3] H. WICHELHAUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **5**, 249 (1872).

## 214. Reversible Umlagerung eines *cis*-2-Vinyl-cyclopropyl-formaldehydes zu einem Dihydrooxepin

Vorläufige Mitteilung

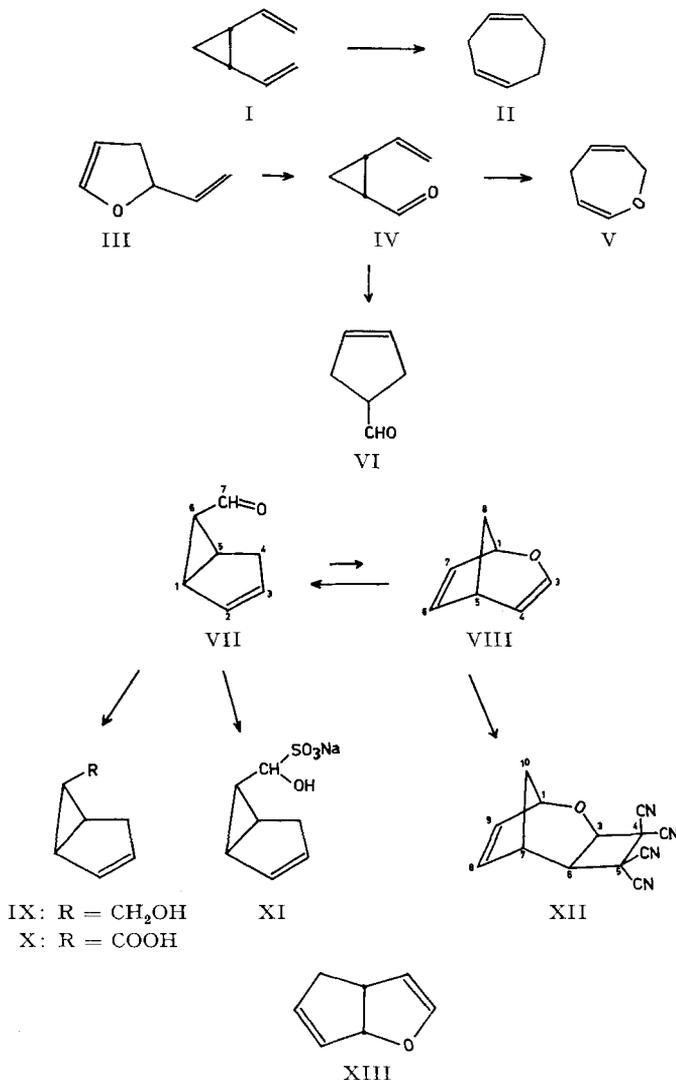
von Max Rey und André S. Dreiding

(12. XI. 65)

*Cis*-1,2-Divinylcyclopropane (I) verwandeln sich schnell und irreversibel in 1,4-Cycloheptadiene (II) [1]. Eine entsprechende COPE-Umlagerung von 2-Vinylcyclopropyl-formaldehyden (IV) zu 2,5 Dihydrooxepinen (V) wurde bisher nicht beobachtet [2]; unter forcierten Bedingungen entstanden (auch aus III) nur 3-Cyclopentenyl-formaldehyde (VI). Ein Stickstoffanalogenes von IV wurde als Zwischenprodukt postuliert, um die Bildung eines Dihydroazepins zu erklären [3].

Bei der Herstellung [4] von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-yl-endo-formaldehyd (VII) sind wir auf eine schnelle und reversible Umlagerung vom Typ IV  $\rightleftharpoons$  V gestossen: Nach sorgfältiger Reinigung (Produkte chromatographisch einheitlich) enthielten unsere Präparate von VII immer noch etwa 30% des valenzisomeren 2-Oxa-bicyclo[3.2.1]octa-3,6-diens (VIII), das sich im *NMR*-Spektrum auf folgende Weise bemerkbar machte (das beobachtete Spektrum des Gemisches wird hier so berichtet, als ob die zwei Substanzen VII und VIII rein wären; für die entsprechenden Signale wurde, sofern separat bestimmbar, jeweils ein Intensitätsverhältnis von etwa 7:3 ausge-

messen): NMR. ( $\text{CCl}_4$ ) von VII:  $\delta = 9,07/D$  ( $J = 6,2$ ) 1 Pr. (H 7);  $\delta = 5,80/S$  schwach aufgespalten, 2 Pr. (H 2 H 3);  $\delta = 2,8-2,0/st M$ , 4 Pr. (H 1, H 4, H 4, H 5);  $\delta = 1,59/Q deg$  ( $J = 6,2-6,8$ ) 1 Pr. (H 6). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ) von VIII:  $\delta = 6,39/DxD$  ( $J = 5,4 \text{ \& } 2,6$ ) 1 Pr. (H 6);  $\delta = 5,75/D$  ( $J = \sim 7$ ) 1 Pr. (H 3);  $\delta = 5,32/DxD$  ( $J = 5,4 \text{ \& } 2,0$ ) 1 Pr. (H 7);  $\delta = 4,93/DxD$  ( $J = 6,7 \text{ \& } \sim 7$ ) 1 Pr. (H 4);  $\delta = 4,83/S br$ , schwach gespalten, 1 Pr. (H 1);  $\delta = 2,8-2,4/M$ , verdeckt unter grossem Multipllett von VII, 1 Pr. (H 5);  $\delta = 1,9-1,8/st M$  ( $J = 2,2$ ) 2 Pr. (H 8, H 8).



Eine Spinnetkopplung (100 MHz) bestätigte die von den Formeln verlangten gegenseitigen Aufspaltungen und half auch, die Gegenwart des Enoläthers XIII auszuschliessen.

Offenbar stehen VII und VIII miteinander in einem schnell erreichten, von der Temperatur und vom Lösungsmittel kaum beeinflussten 7:3-Gleichgewicht, das bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion (82% IX), bei der  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Oxydation (95% X), oder bei der Adduktbildung mit  $\text{NaHSO}_3$  (70% XI) gegen den Aldehyd verschoben wird. (Nach keiner dieser Reaktionen konnten wir noch unverändertes VIII feststellen.) Zersetzung des reinen Hydrogensulfitadduktes von VII [NMR. in  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta = 5,84/S$  (schwach aufgespalten) 2 Pr. (H2 H3);  $\delta = 4,79/S$  (unten schwach aufgespalten) sehr intensiv ( $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ );  $\delta = 3,96/DxD$  ( $J = 10,3$  &  $3,5$ ) 1 Pr. (H7);  $\delta = 1,74\text{--}2,70/Mbr$ , 4 Pr. (H1, H4, H4, H5);  $\delta = 1,42/DxT$  ( $J = 10,3$  &  $8,0$ ) 1 Pr. (H6)] lieferte wieder das ursprüngliche 7:3-Gemisch von VII und VIII. Mit Hilfe einer Cycloaddition an die enolische Doppelbindung liess sich das Gleichgewicht auch nach rechts ziehen: In Gegenwart von Tetracyanäthylen<sup>1</sup> entstand 2-Oxa-4,4,5,5-tetracyano-tricyclo[5.2.1.0<sup>3,6</sup>]dec-8-en (XII), Smp. 142–145°, in über 60% Ausbeute; NMR. ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6,51/DxD$  ( $J = 5,5$  &  $2,8$ ) 1 Pr. (H9);  $\delta = 6,32/DxD$  ( $J = 5,5$  &  $2,5$ ) 1 Pr. (H8);  $\delta = 5,23/D$  ( $J = 8,7$ ) 1 Pr. (H3);  $\delta = 4,83/DxD$  ( $J = 2,8$  &  $2,5$ ) 1 Pr. (H1);  $\delta = 3,99/DxDxD$  ( $J = 8,7$  &  $2,2$  &  $\sim 2$ ) 1 Pr. (H6);  $\delta = 3,31/DxDxD$  ( $J = 2,5$  &  $4,4$  &  $2,5$ ) 1 Pr. (H7);  $\delta = 2,82/D$  ( $J = 12,7$ ) 1 Pr. (H10);  $\delta = 2,15/M$  ( $J = 2,5$  &  $4,4$   $\sim 2$  etc.) 1 Pr. (H10).

Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG finanziert. Wir danken auch der Firma SANDOZ AG, Basel, für eine grosszügige Unterstützung. Die Spinentkopplungen wurden von Herrn H. R. NIEMELA in unserem NMR.-Laboratorium (Leitung PD Dr. W. VON PHILIPSBORN) ausgeführt.

## SUMMARY

Evidence is given for a fast reversible 2-vinylcyclopropylformaldehyde-dihydrooxepine rearrangement. Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene-6-endo-formaldehyde and 2-oxabicyclo[3.2.1]octa-3,6-diene coexist in a 7:3 equilibrium, which is pulled in the direction of the enol ether by a cycloaddition with tetracyanoethylene, and in the direction of the aldehyde by interaction with  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  or  $\text{NaHSO}_3$ . Decomposition of the pure hydrogensulfite adduct of the aldehyde refurnishes the 7:3 mixture.

Organisch-Chemisches Institut  
Universität Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. VOGEL, *Angew. Chem.* **72**, 21 (1960); E. VOGEL, K. H. OTT & K. GAJEK, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961); W. VON E. DOERING & W. R. ROTH, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963); P. K. FREEMAN & D. G. KUPER, *Chemistry & Ind.* **1965**, 424; CH. CUPAS, W. E. WATTS & P. VON R. SCHLEYER, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2503; J. M. BROWN, *Chem. Comm.*, **1965**, 226.
- [2] J. WIEMANN & SA-LE THI THUAN, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 199; E. VOGEL, *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962); E. VOGEL & R. ERB, unveröffentlichte Arbeiten.
- [3] A. C. OEHLISCHLAGER & L. H. ZALKOW, *Chem. Comm.* **1965**, 70; J. E. FRANZ & C. OSUCH, *Chemistry & Ind.* **1964**, 2058.
- [4] J. MEINWALD, S. S. LABANA & M. S. CHADHA, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 582 (1963); J. T. LUMB & G. H. WHITHAM, *J. chem. Soc.* **1964**, 1189; S. S. LABANA, Ph. D. Thesis, Cornell University, 1963; J. MEINWALD, S. S. LABANA, L. L. LABANA & G. H. WAHL JR., *Tetrahedron Letters* **1965**, 1789.