

Katalysator abfiltriert und i. V. bei 40° eingedampft. Der feste Rückstand ergab aus 50-proz. Äthanol 5,1 g (45%) IVg. Smp. 199–201° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +66,6° ($c = 1,01$; in H₂O).

| | | | | |
|--|------------------------------|------------------|------------------|------------------------|
| C ₁₃ H ₁₈ O ₅ NCl, HCl (340,2) | Ber. C 45,89 Gef. „ 46,16 | H 5,63 „ 5,57 | N 4,12 „ 4,18 | Cl- 10,42% „ 10,51% |
|--|------------------------------|------------------|------------------|------------------------|

SUMMARY

By a modified POMERANZ-FRITSCH-reaction substituted D-glucopyrano-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinolines have been obtained in high yields from substituted N-benzyl-D-glucosamines. The structure of the products has been confirmed by N.M.R. spectroscopy.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. POMERANZ, *Mh. Chem.* 74, 116 (1893); 75, 299 (1894); 78, 1 (1897); P. FRITSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 419 (1893); *Liebigs Ann. Chem.* 286, 1 (1895).
 [2] E. SCHLITTLER & J. MÜLLER, *Helv.* 37, 914, 1119 (1948).
 [3] C. K. BRADSHER, *Chem. Reviews* 33, 447 (1946); W. HERZ & L. TAI, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5122 (1953); W. J. GENSLER, *Org. Reactions* 6, 191 (1951); W. J. GENSLER in R. C. ELDERFIELD, «Heterocyclic Compounds» 4, 368 (1952).
 [4] J. M. BOBBIT, J. McNEW KIELY, K. L. KHANNA & R. EBERMANN, *J. org. Chemistry* 30, 2247 (1965).
 [5] R. KUHN, H. J. HAAS & A. SEELIGER, *Liebigs Ann. Chem.* 94, 1261 (1961); siehe auch dortige Literaturzitate.
 [6] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* 30, 11 (1959).
 [7] J. F. CARSON, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3728 (1956).

260. Photochemische Umwandlungen. XV [1]
Photochemische Isomerisierung
des exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-Systems

Vorläufige Mitteilung¹⁾

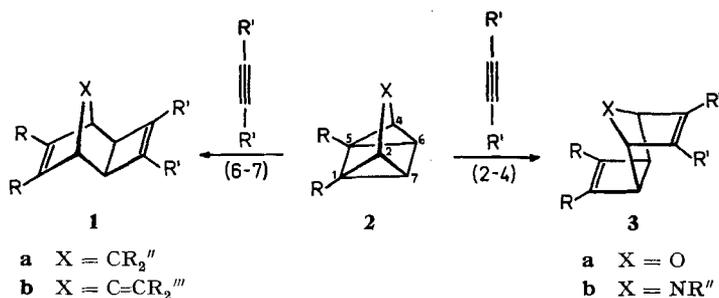
von **W. Eberbach** und **H. Prinzbach**

(9. XI. 67)

Die energiereichen, tetracyclischen Bishomodiene **2** addieren reaktionsfähige Acetylderivate je nach Art der Brücke X in den Stellungen 6, 7 zu **1a, b** (X = CR₂, C=CR₂) [2] oder in den Stellungen 2, 4 zu **3a, b** (X = O, NR) [1] [3]. Wir haben das Verhalten dieser damit leicht zugänglichen Addukte **1** und **3** mit ihrer fixierten 1,5-Dien-Anordnung bei direkter und indirekter Lichtanregung studiert (neueste Literatur bezüglich Photochemie flexibler 1,5-Diene siehe [4]). Erste Ergebnisse mit zwei Derivaten von **1a** seien hier mitgeteilt.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf dem 2. Internationalen IUPAC-Photochemie-Symposium in Enschede (Niederlande), Juni 1967. – Eine ausführliche Mitteilung, die in dieser Zeitschrift erscheinen soll, ist in Vorbereitung.

Bei Belichtung²⁾ des 1,5-Diens **4a** (UV.-Absorption siehe Tabelle 2) in Aceton ($E_T \sim 80$ kcal/Mol [5]) unter Verwendung eines Pyrexfilters bis zu praktisch vollständiger Umsetzung werden neben ca. 20% Polymeren ein Dimer (10–15%; **5a**³⁾) und die zwei zu **4a** isomeren Produkte **6a** (24–28%) und **8a** (32–36%) gebildet.



Wie eine grob qualitative Kontrolle des Photolyseverlaufs zeigt, ist unter diesen Bedingungen k_2 zwar kleiner als k_1 , immerhin aber gross genug, um bei weitgehendem Umsatz von **4a** eine stärkere Anreicherung von **6a** neben **8a** zu verhindern. Da man jedoch **5a** auf Grund der stark unterschiedlichen Löslichkeiten leicht abscheiden und auch **6a** und **8a** chromatographisch sauber trennen kann, lassen sich substantielle Mengen an **6a** isolieren. **8a** wird unter diesen Bedingungen nicht weiter verändert.

Sehr wahrscheinlich ist die Gerüstumwandlung **4a** → **6a** an den Tripletzustand von **4a** gebunden. Direkte Bestrahlung mit Licht > 280 nm (Pyrexfilter) oder > 230 nm (Vycorfilter) führt zu einem komplexen, bisher noch nicht ganz aufgeklärten Gemisch, in welchem **6a**, **8a** und **9a** nicht nachweisbar sind. Wie bei den flexiblen 1,5-Dienen [4] weisen die Triplet- und Singulettzustände stark abweichende chemische Eigenschaften auf, und auch Singulett-Triplett-Übergänge sind offenbar wenig wahrscheinlich.

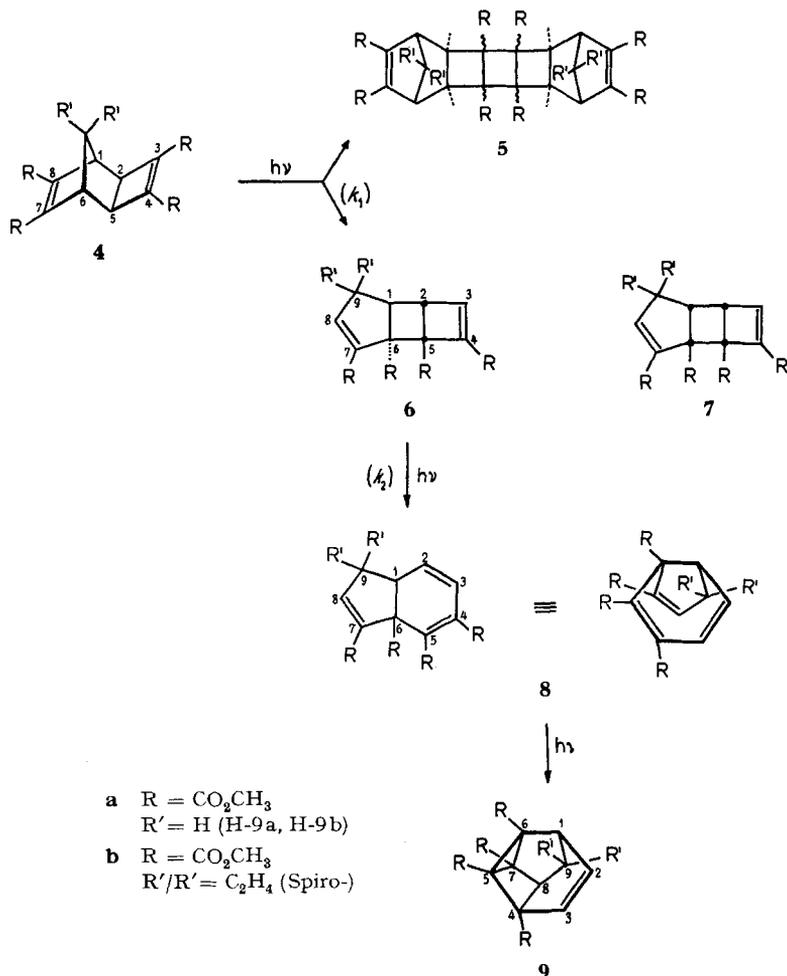
Die Ringöffnung **6a** → **8a** gelingt auch bei der unsensibilisierten Anregung in ätherischer Lösung mit Licht > 230 nm⁴⁾. Das gegenüber dieser Strahlung instabile **8a** geht in ein weiteres Isomer (ca. 80%) über, dem wir vorläufig die Tetracyclo-[4.3.0.0^{4,8}.0^{5,7}]nonen-Struktur **9a** zuweisen. Die Eigenschaften des Dihydroindenchromophors **8a** lassen es verstehen, dass diese intramolekulare Cyclobutanbildung [6] auch mit Licht > 280 nm erreicht wird (> 90%)⁴⁾. Zur präparativen Darstellung von **8a** aus **6a** ist jedoch die thermische Aktivierung vorzuziehen. Bei 130° bis 150°⁵⁾ verläuft die thermisch hier «verbotene» electrocyclische Öffnung **6a** → **8a** einheitlich. **6a** tritt weder bei direkter noch bei indirekter Anregung von **8a** in nachweisbarer Menge (NMR.) auf.

²⁾ HANAU TQ 81 Hg-Hochdruckbrenner; ca. 10⁻³M, O₂-freie Lösung.

³⁾ Nach Ausweis der NMR.-Spektren findet die Dimerisierung ausschliesslich zwischen den C-3, C-4-Doppelbindungen statt. Unsicher ist noch die sterische Anordnung um den zentralen Viererling in **5**.

⁴⁾ Vgl. die *cis-trans*-Isomerisierung des unsubstituierten *cis*-8,9-Dihydroindens [7].

⁵⁾ Für eine Reihe ähnlicher Systeme, in welchen der Cyclobutenring Teil eines Bi- oder Polycyclus ist, sind gleiche Stabilitätsverhältnisse bekannt [8].



Aus der Spiroverbindung **4b** haben wir in entsprechenden Versuchen neben dem Dimer **5b** die Isomere **6b**, **8b** und **9b** gewonnen⁶⁾.

Die Dihydroinden-Verbindungen **8a,b** addieren unter drastischen Bedingungen⁷⁾ Maleinsäureanhydrid (MSA bzw. [D₂]-MSA) in brauchbaren Ausbeuten und stereospezifisch zu den 1:1-Addukten **10a,b**.

Die Strukturbeweise für die Photoisomeren **6a,b**; **8a,b** und **9a,b** sowie für die Addukte **10a,b** basieren vor allem auf den physikalischen Daten (siehe Tabellen 1 und 2), auf deren detaillierte Diskussion wir hier verzichten, denen aber die zum Vergleich wichtigsten Literaturstellen beigelegt sind. Vor allem die durch systematische Entkopplungsexperimente bei 100 MHz⁸⁾ ermöglichte vollständige Analyse der NMR-

⁶⁾ 3,4-Diphenyl-bicyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-3,7 liefert im Gegensatz zu **4a, b** nur dimere Photo-
produkte [9].

⁷⁾ Siedendes Chlorbenzol; ca. 25 Std.

⁸⁾ Herrn Dr. U. SCHEIDEGGER, VARIAN AG, Zürich, danken wir für grosszügige Hilfe.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ ; TMS = 10; in CDCl₃) und Kopplungskonstanten (J ; Hz)

| Subst. | H-(C-1) | H-(C-2) | H-(C-3) | H-(C-5) | H-(C-6) | H-(C-8) | H-(C-9)a | H-(C-9)b | H-(C-10) | H-(C-11) | J | Lit. |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|----------|----------|----------|----------|---|------|
| 4a | 6,85 | 7,07 | 7,07 | 6,85 | 8,26 | 8,46 | | | | | $J_{1,2} = J_{5,6} < 1$; $J_{1,9} = J_{6,9} = 1,4$; $J_{9a,9b} = 11,0$ | [15] |
| 4b | 6,92 | 7,20 | 7,20 | 6,92 | (9,2-9,9) | | | | | | $J_{1,2} = J_{5,6} < 1$ | [18] |
| 5a* | 6,57 | 7,40 | 7,40 | 6,57 | 8,08 | 8,50 | | | | | $J_{9a,9b} = 11,0$ | |
| 5b* | 6,91 | 7,16 | 7,16 | 6,91 | (9,1-9,9) | | | | | | | |
| 6a | 7,10 | 6,88 | 2,95 | 3,12 | ca. 7,0 | ca. 7,5 | | | | | $J_{1,2} = 2,0$; $J_{1,9b} \sim 8$; $J_{2,3} < 1$; $J_{8,9a} > 2$; $J_{8,9b} \sim 2$ | [13] |
| 6b | 7,48 | 6,70 | 3,00 | 3,53 | (8,7-9,3) | | | | | | $J_{1,2} = 2,0$; $J_{1,9} = 0,8$; $J_{2,3} = 0,8$ | [19] |
| 8a | 6,55 | 3,92 | 3,62 | 2,85 | 7,30 | 7,72 | | | | | $J_{1,2} = 5,5$; $J_{1,3} < 1$; $J_{1,9a} = 7,5$; $J_{1,9b} = 9,8$; $J_{2,3} = 10,0$; $J_{8,9a} = 3,2$; $J_{8,9b} = 2,0$; $J_{9a,9b} = 17,0$ | [20] |
| 8b | 6,34 | 4,41 | 3,47 | 3,24 | (8,9-9,5) | | | | | | $J_{1,2} = 6,0$; $J_{1,3} \sim 1$; $J_{1,8} < 1$; $J_{2,3} = 10,0$ | |
| 9a | 6,31 | 3,25 | 3,61 | 7,02 | 7,76 | 9,17 | | | | | $J_{1,2} = 6,6$; $J_{1,3} = 1,4$; $J_{1,8} \sim 1$; $J_{1,9a} = 6,2$; $J_{2,3} = 8,2$; $J_{8,9a} = 1,4$; $J_{8,9b} = 2,3$; $J_{9a,9b} = 11,2$ | |
| 9b | 6,95 | 3,31 | 3,55 | 7,55 | (9,0-10,0) | | | | | | $J_{1,2} = 6,4$; $J_{1,3} = 1,7$; $J_{1,8} = 2,5$; $J_{2,3} = 8,4$ | |
| 10a | 7,10 | 6,63 | 3,60 | 3,17 | ca. 7,2 | ca. 8,0 | 6,53 | 5,36 | | | $J_{1,9a} = 9,7$; $J_{1,9b} \sim 9,5$; $J_{2,3} = 6,2$; $J_{8,10} = 2,9$; | [14] |
| [D ₂]- 10a | 7,10 | 6,63 | 3,60 | 3,17 | ca. 7,2 | ca. 8,0 | | | | | $J_{6,9a} = 2,2$; $J_{8,9b} = 2,7$; $J_{10,11} = 9,2$ | |
| 10b | 7,36 | 6,81 | 3,60 | 3,64 | (8,8-9,4) | 6,62 | 5,34 | | | | $J_{1,2} = 2,4$; $J_{2,3} = 6,2$; $J_{2,10} = 2,9$; $J_{10,11} = 9,2$ | |
| [D ₂]- 10b | 7,36 | 6,81 | 3,60 | 3,64 | (8,8-9,4) | | | | | | | |

*) Zur besseren Übersicht wird die Numerierung von 4 beibehalten.

Tabelle 2. IR-, UV- und Massenspektrum

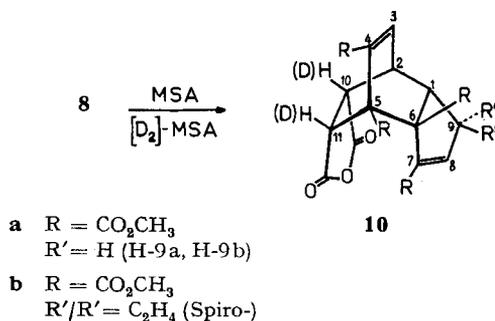
| Subst. | Smp. (°C) | IR. (KBr; cm ⁻¹) | UV. a) | <i>m/e</i> (M ⁺) | Subst. | Smp. (°C) | IR. (KBr; cm ⁻¹) | UV. a) | <i>m/e</i> (M ⁺) |
|-----------|--------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------|--|---|---------------------------------|
| 4a | 88 | 1748, 1730 1650, 1620 | S ₂₈₈ (9300) b) | 376 | 8b | 135 | 1745, 1730, 1720 1650, 1620, 1590 | S ₂₆₈ (3300) b) 244 (13500) | 376 |
| 4b | 100-101 | 1725 1645, 1625 | 238 (9450) b) | 376 | 9a | 78 | 1770, 1745, 1730 | ε ₂₂₀ (1100) b) | |
| 5a | 305 Zers. | 1740, 1725 1625 | 224 (13500) c) | | 9b | 100 | 1740 | ε ₂₂₀ (1600) b) | |
| 5b | 275 Zers. | 1730 1620 | 224 (13000) c) | | 10a | 222 | 1870, 1780 1750, 1740, 1725 1635 | ε ₂₂₀ (6200) c) | |
| 6a | 141 | 1725 1628, 1615 | ε ₂₂₀ (10800) b) | 350 | [D ₂]- 10a | 222 | 1870, 1780 1740, 1725 1635 | ε ₂₂₀ (6200) c) | |
| 6b | 137 | 1730 1615 | 241 (9500) b) 225 (10300) | 376 | 10b | 203 | 1870, 1790 1735, 1620 | 245 (9500) c) | |
| 8a | 128 | 1750, 1725 1645, 1600 | 285 (3800) b) | 350 | [D ₂]- 10b | 203 | 1860, 1780 1730, 1625 | 245 (9500) c) | |

a) Maxima (nm; ε); Schultern (S; nm, ε); Endabsorptionen (ε_{nm})

b) in Äthanol

c) in Acetonitril

Spektren und die so erhaltenen Informationen lassen an der Richtigkeit der Strukturen wenig Zweifel aufkommen. Hinweisen möchten wir in diesem Zusammenhang besonders darauf, dass die in der Spiroreihe (**b**) gesammelten Daten die Zuordnung in der **a**-Reihe überzeugend stützen. Im Einklang mit den Strukturen **6**, **8** und **9** ist mit dem Ersatz der Methylengruppe der **a**-Reihe durch den Cyclopropanring der **b**-Reihe in **6** für H-(C-1) und H-(C-8) eine diamagnetische Verschiebung von $\Delta\delta = 0,38$ bzw. $0,41$ ppm, in **8** für H-(C-2) und H-(C-8) von $\Delta\delta = 0,49$ bzw. $0,39$ ppm, in **9** für H-(C-1) und H-(C-8) von $\Delta\delta = 0,64$ bzw. $0,53$ ppm verbunden.

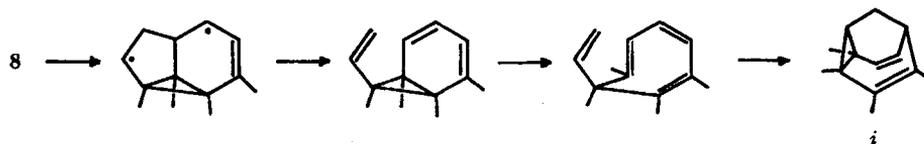


Anisotropieeffekte des Cyclopropanrings in gleicher Grössenordnung sind mehrfach berichtet worden [10]. Auch in den Elektronenspektren gibt sich der Einfluss des Cyclopropanrings auf die langwellige Absorption in einer für die Strukturen **6b**, **8b** und **9b** typischen Weise zu erkennen [11]⁹⁾.

Während das Tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadien-3,7-Gerüst für das Photoprodukt von **4** (insbesondere auch die Fixierung der Reste R) durch die spektroskopischen Daten und durch die Umwandlung zu **8** gesichert ist, besteht zweifellos noch eine Unsicherheit bei der Entscheidung zwischen den *syn*- und *anti*-Formen **7a**, **b** und **6a**, **b**. Für die *anti*-Geometrie sprechen die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ in Höhe von 2,0 Hz. In zwei vor kurzem erschienenen Übersichtsreferaten werden zwar die bekannten Schwierigkeiten einer *cis-trans*-Zuordnung am Vierring einmal mehr belegt, andererseits wurden bislang derart kleine Kopplungskonstanten nur für *trans*-ständige Protonen registriert [13].

Bekanntlich sind auch die Kopplungsverhältnisse im Bicyclo[2.2.2]octen-System nicht so eindeutig, dass in jedem Falle eine zuverlässige Aussage betr. relative Lage der Substituenten möglich wäre. Beim Beispiel der DIELS-ALDER-Addukte **10a**, **b** ziehen wir die *exo-exo*¹⁰⁾ den *endo-endo*-Strukturen wegen der guten Übereinstimmung von $J_{1,2}$ bzw. $J_{2,10}$ (2,4 bzw. 2,9 Hz) mit den wenigen Literaturangaben [14] vor.

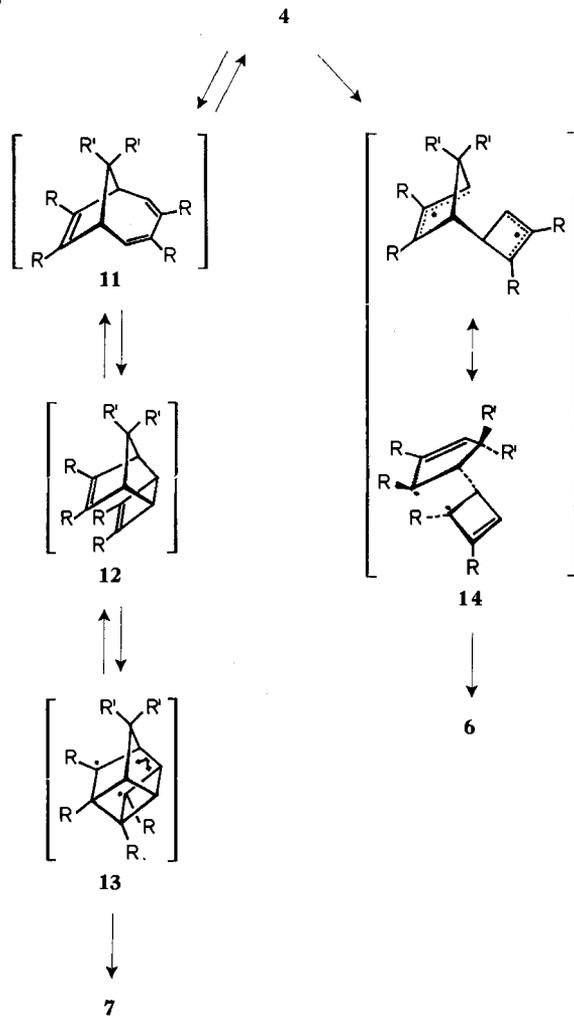
⁹⁾ Offensichtlich gibt z. B. die aus **8** über eine Folge mechanistisch vernünftiger Schritte [12] abgeleitete Barbaralan-Struktur *i* für die spektralen Verschiedenheiten der **a**- und **b**-Isomeren keine hinreichende Erklärung.



¹⁰⁾ In Bezug auf die Äthylenbrücke.

Darüber hinaus scheint der zu **10** führende Übergangszustand sterisch günstiger zu sein.

Die *anti*-Anordnung in **6** als korrekt voraussetzend, kann man erste Aussagen zum Bildungsmechanismus von **6** machen. Der ausschliesslich zur *syn*-Struktur führende, auf Grund früherer Beobachtungen [15, 16] plausible Weg über **11**, **12** und **13** scheidet damit aus. Eine primäre Spaltung der Bis-allyl-Bindung C-1, C-2 zu dem durch Estergruppen stabilisierten Bis-allyl-Radikal **14** und eine Verknüpfung ausschliesslich der durch Estergruppen substituierten und mithin durch hohe Spindichten ausgezeichneten Atome C-3 und C-7 würde die Bildung von **6** hinreichend erklären. Im Ergebnis wäre somit der Übergang **4** → **6** formal eine lichtinduzierte COPE-Umlagerung [17].



Die Autoren danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 4349) für grosszügige Unterstützung.

SUMMARY

The acetone sensitized isomerization of two *exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene derivatives, of the corresponding tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonadienes, and the photoisomerization of two bicyclo[4.3.0]nonatrienes by direct excitation are described.

Laboratoire de Chimie organique
Université de Lausanne

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIV. Mitteilung: H. PRINZBACH, R. FUCHS & R. KITZING, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] H. PRINZBACH & J. RIVIER, *Angew. Chem.* im Druck; W. EBERBACH & H. PRINZBACH, *Chimia* im Druck.
- [3] H. PRINZBACH, M. ARGÜELLES, P. VOGEL & W. EBERBACH, *Angew. Chem.* im Druck.
- [4] R. SRINIVASAN & K. H. CARLOUGH, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4932 (1967); R. S. LIU & G. S. HAMMOND, *ibid.* **89**, 4936 (1967).
- [5] R. F. BORKMAN & D. R. KEARNS, *J. chem. Physics* **44**, 945 (1966).
- [6] R. STEINMETZ, «Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen» in *Fortschritte der Chem. Forschg.* **7**, 445 (1967); W. L. DILLING, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966); R. N. WARRENER & J. B. BREMNER, *Pure & Appl. Chemistry*, **16**, 117 (insbesondere 123) (1966).
- [7] E. VOGEL, W. GRIMME & E. DINNÉ, *Tetrahedron Letters* **1965**, 391.
- [8] R. CRIEGEE, D. SEEBACH, R. E. WINTER, B. BÖRRETZEN & H.-A. BRUNE, *Chem. Ber.* **98**, 2339 (1965); G. J. FONKEN & W. MORAN, *Chemistry & Ind.* **1963**, 1841.
- [9] H. PRINZBACH & D. HUNKLER, in Vorbereitung.
- [10] S. FORSÉN & T. NORIN, *Tetrahedron Letters* **1964**, 2845; K. TORI & K. KITAHONOKI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 386 (1965).
- [11] J.-P. PETE, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 357.
- [12] W. v. E. DOERING *et al.*, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967); H. E. ZIMMERMANN, R. W. BINKLEY, R. S. GIVENS & M. A. SHERWIN, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3932 (1967); E. BAGGIOLINI, E. G. HERZOG, S. ISAWAKI, R. SCHORTA & K. SCHAFFNER, *Helv.* **50**, 297 (1967); A. S. KENDE & T. L. BOGARD, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3383.
- [13] H. WEITKAMP & F. KORTE, *Tetrahedron*, Suppl. No. 7, 75 (1967); L. FLEMING & D. H. WILLIAMS, *ibid.* **23**, 2747 (1967).
- [14] Z. B. C. F. HUEBNER *et al.*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1185.
- [15] L. G. CANNELL, *Tetrahedron Letters* **1966**, 5967.
- [16] J. G. BARBORAK & R. PETTIT, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3080 (1967).
- [17] R. F. C. BROWN, R. C. COOKSON & J. HUDEC, *Chem. Comm.* **16**, 823 (1967).
- [18] C. D. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4273 (1966).
- [19] E. A. HILL & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2047 (1967).
- [20] H. GÜNTHER & H. H. HINRICH, *Tetrahedron Letters* **1966**, 787.

261. Beitrag zur Synthese von Tetracenchinonen

von R. E. Winkler

(7. XI. 67)

Tetracenchinone wurden bisher aus Naphtoylbenzoesäuren bzw. Benzoylnaphtoesäuren nach FRIEDEL-CRAFTS [1] und aus Anthrachinonderivaten durch DIELS-ALDER-Anellierungen [2] hergestellt. Eine neue Synthese [3] geht vom aus Chinizarin leicht zugänglichen Chlorhydroxy-ana-anthrachinon I aus [4]. 1,3-Diene wie Butadien, Isopren oder Chloropren lassen sich daran addieren. Die Addukte IIa-c gehen beim