

52. Intramolekulare $[2\pi + 2\sigma]$ -Thermo-cycloadditionen Synthese von Bis-homo-cyclopentadien-Derivaten

Vorläufige Mitteilung¹⁾ [1] [2]

von **H. Prinzbach**²⁾ und **H.-D. Martin**³⁾

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne

(9. II. 68)

Summary. Intramolecular thermal $[2\pi + 2\sigma]$ -cycloaddition reactions in the tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-oct-6-ene system are described. Within a certain set of conditions no $[2\sigma + 2\sigma]$ -additions within some tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octane derivatives could be achieved.

Valenzisomerisierungen im Sinne einer intramolekularen Homovinyl-Cyclopropan-Umlagerung sind bei Bicyclo[4.1.0]hepten-(3)-Derivaten (**1** \rightarrow **2**) bislang weder thermisch noch photochemisch [3] gelungen.



Am Substrat **3** mit einer Einkohlenstoffbrücke zwischen C-2 und C-5) konnten wir vor einiger Zeit schon eine erste derartige Isomerisierung photochemisch erreichen [4]. Bei thermischer Anregung von **3** hingegen tritt eine komplexe Skelettwandlung zu **5** bzw. **6** und **7** ein; dabei ist **4** mit Sicherheit nicht Zwischenprodukt [5].

Das unsubstituierte Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-(6) (**3**, R = H) verhält sich entsprechend, nur dass die Photoisomerisierung viel weniger spezifisch ist und dass bei der Gasphasenpyrolyse **5** bzw. **6** (R = H) nicht als Zwischenstufen gefasst werden konnten [6].

Eine der Photoumwandlung **3** \rightarrow **4** analoge Valenzisomerisierung haben wir thermisch erstmals mit dem Triphenyl-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen **8** [7] realisiert [8]; nach Erhitzen auf 190° wird in vorläufiger Ausbeute von ca. 50% das überbrückte Triphenyl-bis-homo-cyclopentadien **12** [9] isoliert. Wie **4** ist auch **12** mindestens bis 300° beständig.

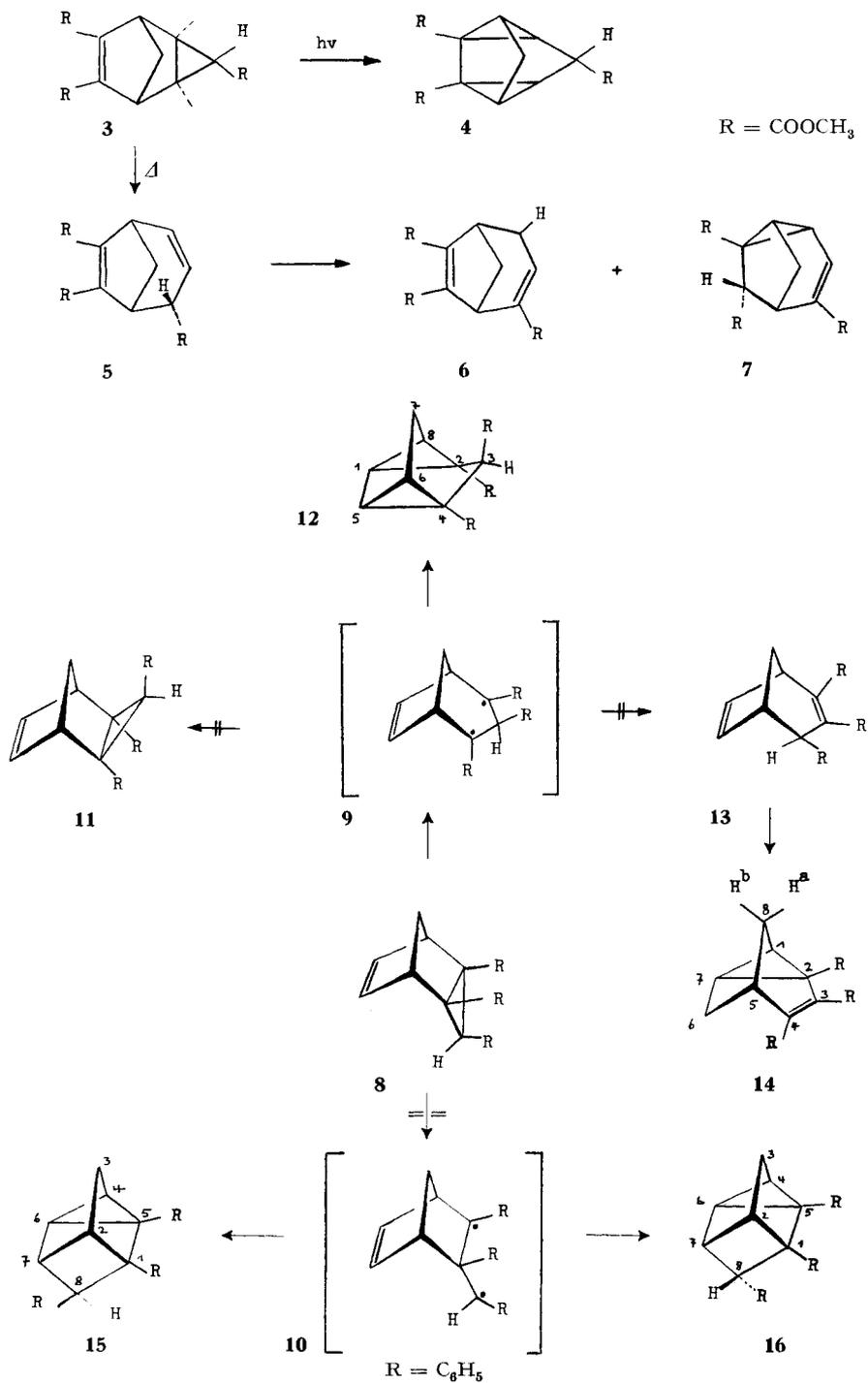
Ausgehend von den Diradikalen **9** und **10** waren *a priori* mehrere Alternativstrukturen plausibel: die *exo*-Verbindung **11**⁴⁾, die Isomeren **13** und **14** – die sowohl aus **9** durch Wasserstoffwanderung als auch aus **10** in einer zur Pyrolyse **3** \rightarrow **5** \rightarrow **7**

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in Chem. Ber. erscheinen.

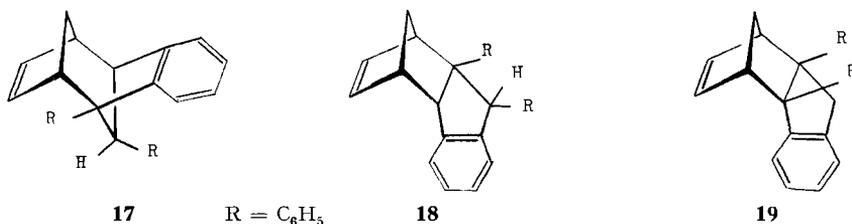
²⁾ Laboratoire de Chimie organique, Université de Lausanne.

³⁾ Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Deutschland.

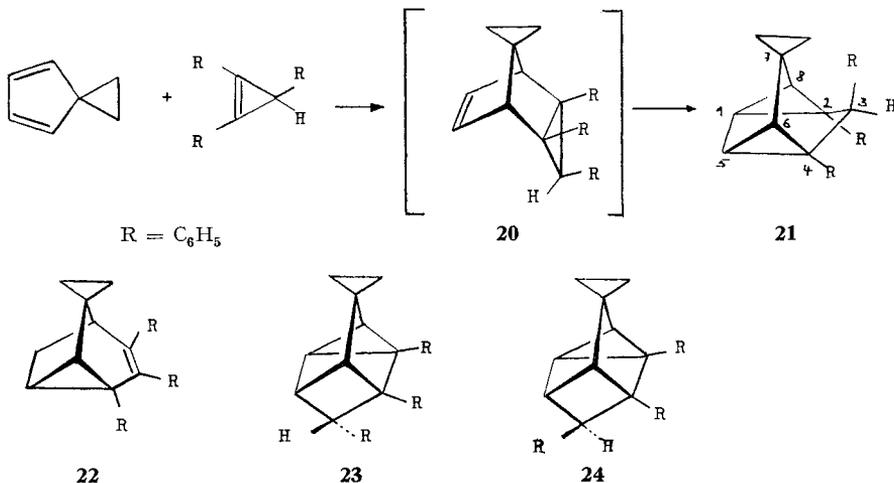
⁴⁾ Hier ist der Einwand berechtigt, dass das *exo*-Isomer mehreren Literaturberichten zufolge thermisch noch empfindlicher sein sollte als **8** [5] [10].



[5] analogen Skelettlagerung gebildet werden könnten – sowie die Tetracyclen **15** und **16**. Daneben waren **17**, **18** und **19** zu diskutieren, die Produkte der bisher nur photochemisch bekannten Arylcyclopropan-Indan-Umlagerung [11]. Bis auf **14**, **15** und **16** lassen sich diese Strukturen schon an Hand der NMR.-Daten (s. Tabelle; keine olefinischen Protonensignale) ausschliessen. Gegen **14** und **15** spricht zwar der Singulettcharakter des Ein-Proton-Signals mit $\tau = 5,69^5$), die restlichen sechs Gerüstprotonen sind jedoch selbst in stark unterschiedlichen Solventien magnetisch zu ähnlich, um eine Zuordnung zuzulassen. Wegen der Phenyl-C=C-Absorptionen ist auch die IR.-Analyse nicht zuverlässig. Wichtige Informationen finden sich im Elektronenspektrum: es fehlen die Übergänge des in **14** nicht sonderlich gestörten *cis*-Stilbenchromophors⁶⁾; die Lage und Extinktion der Absorption (Tabelle) sind im Einklang mit dem Vorliegen von *zwei* Phenylcyclopropan-Einheiten⁷⁾, also mit Struktur **12**.



Einen zusätzlichen Hinweis auf die Valenzisomeriebeziehung zwischen **8** und seinem Pyrolyseprodukt liefert das sehr ähnliche, mechanistisch plausible Fragmenten-



⁵⁾ An Modellen wurden folgende Interplanarwinkel gemessen: H-C5, C-5, C-8, H-C8a in **14**: 85°; H-C5, C-5, C-8, H-C8b in **14**: 37°; H-C7, C-7, C-8, H-C8 in **15**: 35°; H-C7, C-7, C-8, H-C8 in **16**: 98°. In **14** bzw. **15** sollte deshalb H-C5 bzw. H-C8 nach KARLUS Spin-Spin-Wechselwirkungen von 5–7 Hz erkennen lassen [12].

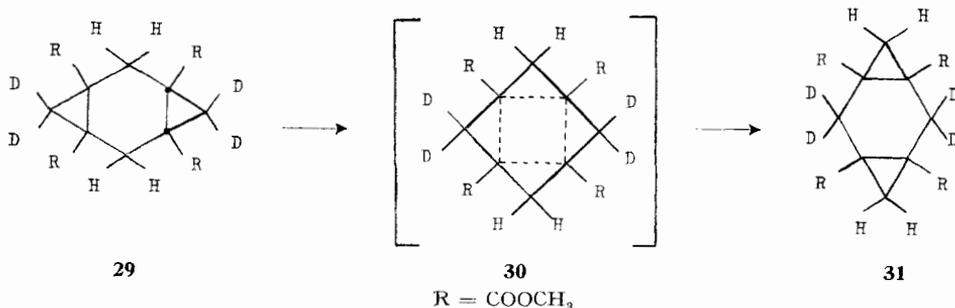
⁶⁾ Dimethyl-*cis*-Stilben: λ_{max} : 252 nm ($\epsilon = 8900$) [13].

⁷⁾ Phenylcyclopropan: λ_{max} (nm, ϵ): 274 (280), 220 (8400) [14].

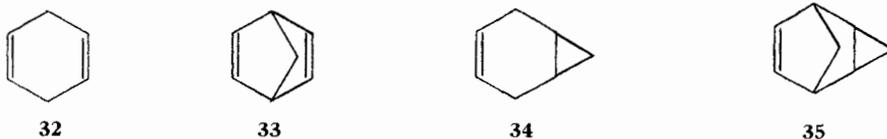
gnetischen Äquivalenz der vier Cyclohexan-methylenprotonen können die Dreiringe in **28** nur *trans*-ständig sein, die vergleichsweise tiefe Lage des Signals geht auf den anisotropen Einfluss der Esterreste zurück. Aus dem gleichen Grund wird das tiefere Dublett ($\tau = 7,85$) des *AB*-Quartetts in **28** den zu zwei Estergruppen *cis*-ständigen *anti*-Protonen H_x zugewiesen.

Im Bereich bis 300° ist keine Valenzisomerisierung (**29** \rightarrow **31**) nachweisbar, d. h. es werden keine Cyclopropanprotonen beobachtet. Hierfür gibt es zwei Erklärungen: Die Aktivierung durch die Estergruppen¹⁰⁾ reicht zur Spaltung der σ -Bindung nicht aus, oder das intermediäre «Diradikal» bildet sehr rasch die Bindung zurück bzw. stabilisiert sich anderweitig. Gegenwärtig laufende Untersuchungen werden erweisen müssen, ob ein «Fluktuieren» der Cyclopropan-Einfachbindungen (**30**) bei hohen Temperaturen und bei andersartiger Substitution ($R = \text{Phenyl}$) stattfindet.

Unverändert blieb **29** auch beim Versuch einer mit Aceton ($E_T = 80 \text{ kcal/Mol}$) [20] sensibilisierten Photoumwandlung (HANAU-Q-81-Hochdruckbrenner, Pyrex-filter).



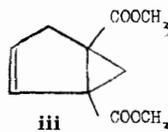
Da transannulare Wechselwirkungen im nicht-konjugierten Dien **33** und dem nicht-konjugierten Homodien **35** sehr viel wahrscheinlicher sind (Abstand, Spannung) [17] als in **32** und **34**, haben wir parallel mit **29** das Verhalten des Bis-homo-diens **38** – aus **36** über **37** gewonnen – studiert. Ab 240° verändert sich **38**; in ca. 80% Ausbeute wird das Epimerengemisch **40/41** gebildet. **39**, das unter diesen Bedingungen stabil sein sollte [21], lässt sich daneben nicht nachweisen [22].



¹⁰⁾ Vgl. z. B. die Aktivisenergie der Vinylcyclopropan-Isomerisierung im Bicyclo[3.1.0]hexen-(2) **ii** [19] und in dessen 1,5-Dimethoxycarbonylderivat **iii** [15].



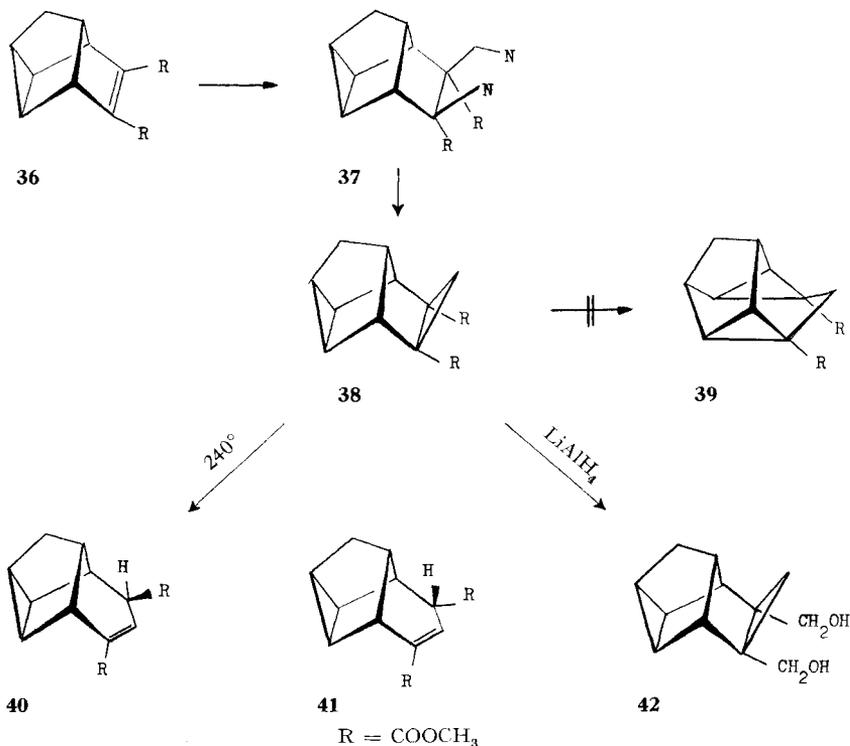
$$E_a = 50,2 \text{ kcal/Mol}$$



$$E_a = 26,3 \text{ kcal/Mol}$$

UV-, NMR.- und Massenspektrum

Subst. (Smp., °C)	UV. ^{a)}	NMR. ^{f)}	<i>m/e</i>
12 (134–135)	275 (750) ^{b)} 224 (21000)	2,80 (15, <i>M</i>) ^{g)} 5,69 (1, <i>S</i>) 7,80 (6, <i>M</i>)	334 (<i>M</i> ⁺) 293, 268, 257, 243, 215, 178, 167, 155, 91, 77
21 (149–152)	275 (500) ^{c)} 224 (18000)	2,95 (15, <i>M</i>) ^{g)} 5,69 (1, <i>S</i>) 7,82 (2, <i>D</i> ; 6,0) 8,45 (2, <i>D</i> ; 6,0) 9,40 (4, <i>A</i> ₂ <i>B</i> ₂)	360 (<i>M</i> ⁺) 332, 282, 269, 256, 241, 193, 179
26 (132–133)	ϵ_{235} (2900) ^{d)}	6,12 (12, <i>S</i>) ^{h)} 6,60 (4, <i>S</i>)	
28 (123–125)		6,25 (12, <i>S</i>) ^{h)} 7,50 (4, <i>S</i>) 7,85 (2, <i>D</i> , 5,5) 8,65 (2, <i>D</i> , 5,5)	
37 (98–100)	324 (214) ^{d)}	4,82 (1, <i>D</i> ; 19,0) ^{h)} 5,45 (1, <i>D</i> ; 19,0) 6,22 (6, <i>D</i>) 7,15 (1, <i>M</i>) 7,80 (1, <i>M</i>) 8,20–9,00 (6, <i>M</i>)	
38 [Sdp.: 107–110 (0,01)] (68–69)		6,32 (6, <i>S</i>) ^{g)} 7,61 (2, <i>M</i>) 8,10–9,00 (8, <i>M</i>)	
42 (als Bis-phenyl-urethan: 152–154)		6,00 (2, <i>S</i>) ^{h)} 6,20 (4, <i>S</i>) 7,80 (2, <i>M</i>) 8,60 (6, <i>M</i>) 9,00 (1, <i>D</i> ; 5,5) 9,75 (1, <i>D</i> ; 5,5)	
40/41 [Sdp.: 120–125 (0,4)]	230 (6200) ^{e)}	3,35 (1, <i>M</i>) ^{g)} 6,29 (7 <i>D</i>) 6,70 (7 <i>M</i>) 7,40 (1, <i>M</i>) 7,75 (1, <i>M</i>) 8,20 (1, <i>M</i>) 8,40–9,20 (5, <i>M</i>)	
a) Maxima (nm, ϵ); Endabsorptionen (ϵ_{nm}) b) in Isooctan c) In Cyclohexan d) in Äther		e) in Äthanol f) τ [Tetramethylsilan = 10; <i>J</i> (Hz)] g) in CCl ₄ h) in CHCl ₃	



Die für den Strukturbeweis der obigen Verbindungen wesentlichen spektralen Daten sind in der Tabelle zusammengestellt. Im Falle von **38** werden zusätzlich die Daten des daraus hergestellten Diols **42** angegeben, da die NMR.-Analyse in **38** durch die grosse magnetische Ähnlichkeit der Protonen beeinträchtigt wird.

Die Autoren danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für grosszügige Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVI. Mitteilung in der Reihe «Photochemische Umwandlungen».
- [2] XV. Mitteilung: W. EBERBACH & H. PRINZBACH, *Helv.* **50**, 2490 (1967).
- [3] H. PRINZBACH, H.-D. MARTIN & E. DRUCKREY, unpublizierte Ergebnisse.
- [4] H. PRINZBACH, W. EBERBACH & G. v. VEH, *Angew. Chem.* **77**, 454 (1965).
- [5] H. PRINZBACH, W. EBERBACH, M. KLAUS, G. v. VEH & U. SCHEIDEGGER, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1681.
- [6] P. K. FREEMAN, D. G. KUPER & V. N. M. RAO, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3301; H. PRINZBACH & G. v. VEH, nicht publizierte Ergebnisse; H. E. SIMMONS, Privatmitteilung.
- [7] M. A. BATTISTE, *Tetrahedron Letters* **1964**, 3795.
- [8] H.-D. MARTIN, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1968.
- [9] S. WINSTEIN, «Non-classical Ions and Homoaromaticity», in «Aromaticity», *The Chemical Society Spec. Publ. No. 21*, London 1967, p. 5.
- [10] J. MEINWALD, S. S. LABANA & G. H. WAHL, *Tetrahedron Letters* **1965**, 1789.
- [11] G. W. GRIFFIN, E. J. O'CONNELL & H. A. HAMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1410 (1965); s. auch H. KRISTINSSON & G. S. HAMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5970 (1967); M. A. BATTISTE, B. HALTON & R. H. GRUBBS, *Chem. Commun.* **1967**, 907.

- [12] N. S. BHACCA & D. H. WILLIAMS, «Applications of NMR.-Spectroscopy in Organic Chemistry», Holden-Day, New York 1964, S. 49–50.
[13] E. H. WHITE & J. P. ANHALT, Tetrahedron Letters 1965, 3937.
[14] M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. 69, 2545 (1947).
[15] H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J. H. HARTENSTEIN & R. KITZING, Chem. Ber. 98, 2201 (1965).
[16] H. PRINZBACH & W. EBERBACH, unveröffentlicht.
[17] H. PRINZBACH, Chimia 21, 194 (1967).
[18] R. A. BAYLOUNY & R. JARET, Abstr. of Papers 149, Meeting ACS 1965, S. 24.
[19] R. J. ELLIS & H. M. FREY, J. chem. Soc. A, 1966, 553.
[20] R. F. BORKMANN & D. R. KEARNS, J. chem. Physics 44, 945 (1966).
[21] H. PRINZBACH & D. HUNKLER, Angew. Chem. 79, 232 (1967).
[22] E. WISCOOTH & P. v. R. SCHLEYER, Angew. Chem. 79, 680 (1967).

53. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen XV. 6-Ketononanolid (Oxacyclodeca-2,7-dion)

von Walter Fedeli¹⁾ und J. D. Dunitz

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(2. IX. 67)

Summary. Crystals of 6-ketononanolide (oxacyclodeca-2,6-dione) are orthorhombic, $a = 8.886$, $b = 16.407$, $c = 11.965$ Å, space group *Pbca*, with 8 molecules in the unit cell. The structure has been solved with the help of direct methods and refined by full-matrix least-squares analysis of three-dimensional intensity data. The conformation of the ring is similar to that previously observed in several cyclodecane derivatives, with the ring oxygen and carbonyl groups so situated as to minimize the number of transannular H ... H contacts. Evidence for transannular O(ether) ... C(carbonyl) donor-acceptor attraction is discussed.

Die energetisch begünstigte Konformation des Cyclodecanrings, wie sie in einer Reihe substituierter Derivate [1] vorliegt, kann als Modell für die Erörterung anderer Zehnrings-Systeme benutzt werden, die z. B. Trigonal- oder Heteroring-Atome enthalten. Nimmt man an, dass die allgemeine Form des Ringes (Fig. 1A) erhalten bleibt, d. h., dass die Einführung von Trigonal- oder Hetero-Atomen lediglich geringfügige Veränderungen der internen Parameter (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel) hervorruft, so gelangt man durch einfache Spannungsbetrachtungen zu einer Reihe einleuchtender Schlussfolgerungen.

Im Cyclodecanring beträgt der transannulare H ... H-Abstand zwischen zwei Methylengruppen vom Typus III etwa 1,85 Å und ist damit 0,10–0,15 Å kürzer als der H ... H-Abstand zwischen Methylengruppen vom Typus III und I. Das ergibt sich aus Berechnungen, die sich auf «beste» Strukturparameter für das Kohlenstoffgerüst – Mittelwerte der Ergebnisse mehrerer RÖNTGEN-Analysen von substituierten Cyclodecan-Derivaten – stützen [1]. Man kann daher annehmen, dass ein trigonales Ringglied (Carbonium-Ion, Carbonylgruppe) vorzugsweise eine Stellung vom Typus III

¹⁾ Centro di studio per la strutturistica chimica del C.N.R. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica – Università di Roma, Italia.