

- [7] O. JEGER, K. SCHAFFNER & H. WEHRLI, *Pure appl. Chemistry* **9**, 555 (1964).
 [8] B. PELC, J. HODKOVÁ & J. HOLUBEK, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **31**, 1363 (1966).
 [9] C. DJERASSI, G. ROSENKRANZ, J. ROMO, ST. KAUFMANN & J. PATAKI, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4534 (1950).
 [10] R. B. WOODWARD, F. SONDEIMER, D. TAUB, K. HEUSLER & W. M. McLAMORE, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4223 (1952).
 [11] W. M. HOEHN, *J. org. Chemistry* **23**, 929 (1958).
 [12] H. WEHRLI, C. LEHMANN, P. KELLER, J. J. BONET, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **49**, 2218 (1966); H. WEHRLI, C. LEHMANN, T. IIZUKA, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **50**, 2403 (1967).
 [13] S. HARA & K. OKA, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1057.
 [14] N. H. DYSON, J. A. EDWARDS & J. H. FRIED, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1841.
 [15] E. J. COREY & M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1353 (1965).
 [16] J. PFISTER, H. WEHRLI & K. SCHAFFNER, *Helv.* **50**, 166 (1967); G. TARZIA, N. H. DYSON, I. T. HARRISON, J. A. EDWARDS & J. H. FRIED, *Steroids* **9**, 387 (1967).
 [17] R. WIECHERT, *DBP* 1122944 (1962); vgl. *Chem. Abstr.* **57**, 5994 (1962).
 [18] J. A. ZDERIC, H. CARPIO & H. J. RINGOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 432 (1959).

171. Sigmatropische Umlagerungen von Aryl-propargyläthern; Synthese von 1,5-Dimethyl-6-methylen-tricyclo[3,2,1,0^{2,7}]- oct-3-en-8-on-Derivaten

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von J. Zsindely und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

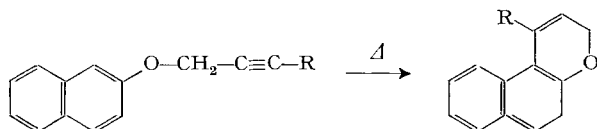
(10. V. 68)

Summary. 2,6-Dimethylphenyl propargyl ether (**10**) and its derivatives **12–15** rearrange thermally to 1,5-dimethyl-6-methylene-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-one (**9**) and related compounds **16–19**. The ethers undergo first an aromatic [3,3]-sigmatropic rearrangement to *ortho*-allenyldienones **11**, which then undergo ring closure to the tricyclic products by an electrocyclic reaction.

Only in the case of the γ -methylpropargyl ether **13**, the *ortho*-dienone **11** is further rearranged in low yield to the *para*-butynylphenol **20**, but the tricyclic ketone **17** is again the main product.

New data show that the known thermal cyclisation of aryl propargyl ethers to chromenes (e.g. **4** \rightarrow **8**) involves a preliminary [3,3]-sigmatropic rearrangement.

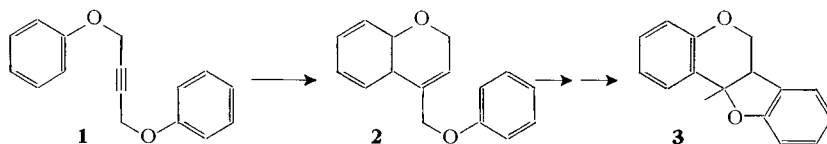
IWAI & IDE haben gezeigt [1], dass unsubstituierte 1- und 2-Naphtyl-propargyl-äther sowie die in γ -Stellung des Propargylrestes durch eine Methyl- oder Phenyl-Gruppe substituierten Äther beim mehrstündigen Erhitzen in siedendem N,N-Diäthylanilin (220–230°) in 40–95% zu Naphtopyranen ringgeschlossen werden, z. B.:



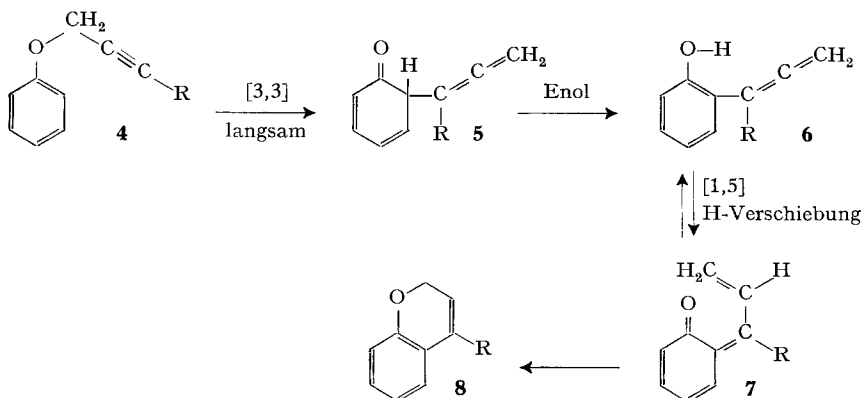
¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

Die japanischen Autoren nehmen an, dass diese Propargyläther – im Gegensatz zu den entsprechenden Allyläthern – keine CLAISEN-Umlagerung erleiden, sondern sich direkt zu den Pyranderivaten cyclisieren.

Ähnlich verhalten sich Phenyl-propargyläther, die beim Erhitzen Benzopyrane (Chromene) [2] liefern. Nach THYAGARAJAN, BALASUBRAMANIAN & RAO [3] lagert sich 1,4-Diphenoxy-but-2-in (**1**) in siedendem Diäthylanilin über das primäre Cyclisierungsprodukt 4-Phenoxymethyl- Δ^3 -chromen (**2**) in das Benzofurobenzopyran **3** um.



Für alle diese Aryl-propargyläther-Umwandlungen schlagen wir nun das folgende Reaktionsschema vor:



4 erleidet danach, wie Aryl-allyläther, eine CLAISEN-artige aromatische [3,3]-sigmatropische Umlagerung [4] [5] zum Allenyldienon **5**, das sich rasch zum *o*-Allenylphenol **6** enolisiert. Letzteres wird durch eine [1,5]-sigmatropische H-Verschiebung [4] in **7** umgewandelt, welches durch thermisch «erlaubte» [6] Electrocyclisierung in **8** übergeht. Das obenstehende Reaktionsschema lässt sich wie folgt begründen:

a) Aliphatische Propargyl-vinyläther liefern thermisch durch eine CLAISEN-artige Umlagerung α -Allenylcarbonyl-Verbindungen (vgl. [7]). Kernständige Substituenten mit unterschiedlicher polarer Wirkung scheinen die Umlagerungsgeschwindigkeiten von Aryl-propargyläthern [2] in ähnlicher Weise zu beeinflussen wie von Aryl-allyläthern (vgl. [8]).

b) *o*-Allenylphenol (**6**: R = H)²⁾ [9] lagert sich in Benzol bei 80° innerhalb etwa 3 Std. in Δ^3 -Chromen (**8**: R = H)³⁾ um; auch bei Gegenwart von N,N,N-Triäthylamin entsteht das Chromen als Hauptprodukt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu

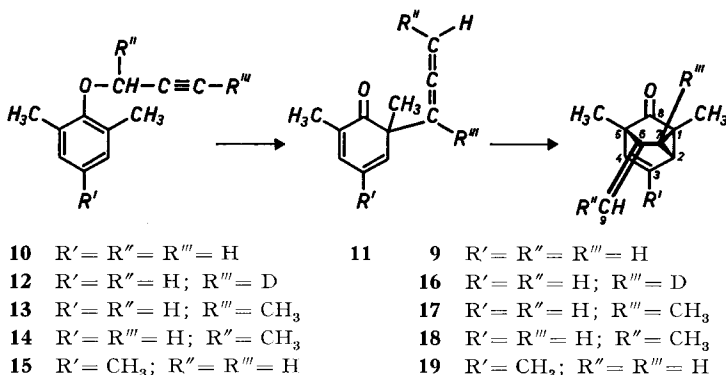
²⁾ Die Verbindung wurde im IR. (CCl_4) durch die Allenbande bei 1940 cm^{-1} und durch das 60-MHz-Kernresonanzspektrum charakterisiert.

³⁾ Die Stoffe hat man durch IR.- und NMR.-Spektren charakterisiert und durch Vergleich mit authentischen Produkten identifiziert.

demjenigen von GAERTNER [9], der annahm, dass sich **6** ($R = H$) nicht nur unter der Einwirkung von Methylat-Ion, sondern auch thermisch ausschliesslich zum 2-Methylcumaron⁴) cyclisiert.

c) Eine aromatische [1,5]-sigmatropische H-Verschiebung, wie sie für den Übergang von **6** in **7** gefordert wird, ist auch in anderen Fällen realisiert worden [10]. Eine [1,5]-homosigmatropische H-Verschiebung stellt die sogenannte anomale CLAISEN-Umlagerung dar [11].

d) Einen Beweis für das intermediäre Auftreten von Stoffen des Typs **5** stellt die thermische Bildung von 1,5-Dimethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on (**9**) aus 2,6-Dimethylphenyl-propargyläther (**10**) dar.



Die Struktur von **9** ergibt sich aus folgenden Daten: Analyse, osmometrisch und massenspektrometrisch bestimmtem Molekulargewicht ($C_{11}H_{12}O$); UV.-Spektrum (*n*-Hexan): λ_{max} 230 nm ($\epsilon = 3540$), 304–306 nm ($\epsilon = 240$). Der Stoff zeigt somit die für nicht-planare β, γ -ungesättigte Ketone charakteristische starke Ladungstransferbande in der 220–250-nm-Region und die ungewöhnlich intensive $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im 300-nm-Bereich (vgl. [12]). IR.-Spektrum (CCl_4): 1745 cm^{-1} (Fünfring-Keton), 1661 cm^{-1} ($\Delta^{6,9}$), 1615 cm^{-1} ($\Delta^{3,4}$), 876 cm^{-1} ($\triangleright C=CH_2$). 100-MHz-NMR. (CCl_4)⁵: 6,05–5,75 ppm (*Q*; $J_{3,4} = 7,5$ Hz, $J_{3,2} = 4,5$ Hz; H-3), 5,55–5,25 ppm (*Q*; $J_{4,3} = 7,5$ Hz, $J_{4,2} = 3$ Hz; H-4), 4,75 und 4,68 ppm (*S, S*; H₂-9), 2,57–2,38 ppm (*D*; $J_{2,7} = 7$ Hz; H-7), 2,38–2,1 ppm (*M* mit sieben Linien, H-2), 1,23 und 1,10 ppm (*S, S*; CH₃ an C(1) und CH₃ an C(5) oder *vice-versa*). Doppelresonanzexperimente haben ergeben, dass eine Einstrahlung bei 5,9 ppm das *M* bei 2,4–2,1 ppm zu einem Vier-Linien-*M* vereinfacht; dieselbe Veränderung bewirkt eine Einstrahlung bei 5,41 ppm. In beiden Fällen werden die Signale bei 4,75 und 4,68 ppm nicht verändert. Einstrahlung bei 2,53 ppm (Teil des *D* bei kleinerer Feldstärke) führt zu einer stärkeren Aufspaltung des *M* bei 2,38–2,1 ppm. Das Auffinden der Satellitenbanden der ¹³C-¹H-Kopplung von 174 ± 3 Hz für das H-7 bestätigt die Cyclopropylstellung des letzteren. In einfachen Cyclopropanen beträgt diese Kopplung 161 Hz; in zusätzlich gespannten Systemen ist sie grösser (für das H

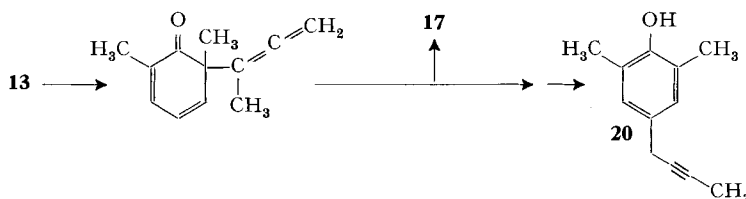
⁴) Mit Methylat resultiert tatsächlich nur diese Verbindung.

⁵) Chemische Verschiebungen relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; *S* = Singulett; *D* = Dublett; *Q* = Quartett; *M* = Multipllett.

am Brückenkopf des Bicyclobutans 170 Hz; für das H an C(2) im Quadricyclen 179 Hz [13]).

Ausser **10** hat man noch die Derivate **12** bis **15** umgelagert und dabei die **9** entsprechenden Ketone **16** bis **19** gewonnen. Die an diesen Verbindungen erhobenen Befunde passen auf die ihnen zugeteilten Strukturformeln.

Die Bildung der tricyclischen Ketone vom Typ **9** aus den Propargyläthern beruht zweifellos auf einer aromatischen [3,3]-sigmatropischen Umlagerung der Äther in die Allenyldienone vom Typ **11**. Im Gegensatz zu den entsprechenden Allyldienonen findet in der Regel keine Weiterwanderung der Allenylseitenkette an die *para*-Stellung des phenolischen Kernes statt, sondern eine intramolekulare DIELS-ALDER-Addition zu den Ketonen vom Typ **9**⁶⁾. Einzig bei der Umlagerung von **13** tritt neben **17** in kleiner Menge 2,6-Dimethyl-4-(but-2-ynyl)-phenol (**20**) auf. Es scheint dies die erste beobachtete COPE-artige [3,3]-sigmatropische Allenyl → Propargyl-Umlagerung zu sein.



Die erwähnten tricyclischen Ketone sind thermisch nicht stabil; beim längeren Erhitzen werden sie in Indanone umgewandelt, worüber später berichtet werden wird.

Die Umwandlung von 2,6-dimethylierten Phenylpropargyläthern in Ketone vom Typ **9** stellt eine ausbaufähige «Desaromatisierungs»-Reaktion dar und stützt das für in 2,6-Stellung nicht substituierte Arylpropargyläther aufgestellte Reaktionsschema.

Zu danken haben wir Herrn Prof. W. VON PHILIPSBORN für NMR.-Spektren und wertvolle Diskussionen, PD Dr. M. HESSE für Massenspektren und der mikroanalytischen Abteilung (Leitung H. FROHOFER) für IR.-Spektren und Analysen.

Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. IWAI & J. IDE, Chem. pharmac. Bull. (Japan) *10*, 926 (1962).
- [2] I. IWAI & J. IDE, Chem. pharmac. Bull. (Japan) *11*, 1042 (1963).
- [3] B. S. THYAGARAJAN, K. K. BALASUBRAMANIAN & R. B. RAO, Tetrahedron *23*, 1893 (1967), und vorangehende Mitteilungen.
- [4] R. B. WOODWARD & R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. *87*, 2511 (1965); R. HOFFMANN & R. B. WOODWARD, *ibid.* *87*, 4389 (1965).
- [5] H.-J. HANSEN, B. SUTTER & H. SCHMID, Helv. *51*, 828 (1968).
- [6] R. B. WOODWARD & R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. *87*, 395 (1965).
- [7] E. R. H. JONES, J. D. LODER & M. C. WHITING, Proc. chem. Soc. *1960*, 180; S. JULIA, M. JULIA & P. GRAFFIN, Bull. Soc. chim. France *1964*, 3218; D. K. BLACK & S. R. LANDOR, J. chem. Soc. *1965*, 6784; R. GARDI, R. VITALI & P. P. CASTELLI, Tetrahedron Letters *1966*, 3203; C. G. KRESPAN, Tetrahedron *23*, 4243 (1967); G. SAUCY & R. MARBET, Helv. *50*, 1158 (1967).
- [8] H. L. GOERING & R. R. JACOBSON, J. Amer. chem. Soc. *80*, 3277 (1958); W. N. WHITE, D. GWYNN, R. SCHLITT, C. GIRARD & W. FIFE, *ibid.* *80*, 3271 (1958); W. N. WHITE & C. D. SLATER, J. org. Chemistry *27*, 2908 (1962).
- [9] R. GAERTNER, J. Amer. chem. Soc. *73*, 4400 (1951).
- [10] H.-J. HANSEN & H. SCHMID, noch unveröffentlicht.

⁶⁾ Zur Dien-Synthese von Allenen vgl. [14].

- [11] E. N. MARVELL, D. R. ANDERSON & J. ONG, *J. org. Chemistry* **27**, 1109 (1962); A. HABICH, R. BARNER, R. M. ROBERTS & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1943 (1962); A. HABICH, R. BARNER, W. VON PHILIPSBORN & H. SCHMID, *ibid.* **48**, 1297 (1965).
- [12] R. C. COOKSON & N. S. WARIYAR, *J. chem. Soc.* **1956**, 2302; H. LABHART & G. WAGNIÈRE, *Helv.* **42**, 2219 (1959); C. A. GROB & A. WEISS, *ibid.* **43**, 1390 (1960).
- [13] CH. S. FOOTE, *Tetrahedron Letters* **1963**, 579; K. B. WIBERG, G. M. LAMPMAN, R. P. CIULA, D. S. CONNOR, P. SCHERTLER & J. LAVANISH, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965); R. C. FORT & P. VON R. SCHLEYER, in H. HART & G. J. KARABATSOS'S «Advances in Alicyclic Chemistry», Vol. 1, S. 356 ff., Academic Press, New York 1966.
- [14] E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* **1956**, 4073; R. A. CARBONI & R. V. LINDSEY, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4342 (1959); H. PLEDGER, *J. org. Chemistry* **25**, 278 (1960); E. U. ELAM & R. H. HASEK, *Chem. Abstr.* **55**, 7321 c (1961).

172. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen. XVI. Cyclooctan-*cis*-1,2-dicarbonsäure

von H. B. Bürgi und J. D. Dunitz

Laboratorium für Org. Chemie der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(4. VII. 68)

Summary. Crystals of cyclooctane-*cis*-1,2-dicarboxylic acid are monoclinic, $a = 10.37$, $b = 8.52$, $c = 11.95$ Å, $\beta = 103.65^\circ$, space group $P2_1/c$, with 4 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 cyclooctane ring is found to occur in the same, approximately mirror-symmetric ('boat-chair'), conformation as was previously found for the *trans*-isomer.

In Teil XI dieser Arbeit [1] wurde die Struktur der Cyclooctan-*trans*-1,2-dicarbonsäure beschrieben und zusammenfassend berichtet über andere Arbeiten, in welchen die Konformation des Cyclooctans untersucht wurde. Wir haben nun durch RÖNTGEN-Analyse auch die Kristallstruktur der Cyclooctan-*cis*-1,2-dicarbonsäure bestimmt. In beiden Isomeren entspricht die Konformation des Rings einer angenähert spiegelsymmetrischen Wanne-Sessel-Konformation.

Kristallographische Daten. Cyclooctan-1,2-*cis*-dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, Molekulargewicht 200,24. Monoklin, $a = 10,37$, $b = 8,52$, $c = 11,95$ Å, $\beta = 103,65^\circ$, $U = 1025$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 1,324$, $D_x = 1,297$, Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5). Absorptionskoeffizient für MoK_α -Strahlung = $1,0$ cm⁻¹. Die Gitterkonstanten wurden aus Messungen auf 30°-Präzessionsaufnahmen mit CuK_α -Strahlung bestimmt. Der Fehler beträgt etwa 0,15%.

Intensitätsmessungen. Die dreidimensionalen Daten wurden auf dem von ARNDT & PHILIPPS entwickelten «Linear Diffractometer» gesammelt [2]. Der verwendete Kristall hatte die ungefähren Abmessungen $0,7 \times 0,5 \times 0,25$ mm und wurde mit der a -Achse als Drehachse montiert. Die experimentellen Bedingungen waren: MoK_α -Strahlung, Strontium- und Zirkonfilter (balanced-filter-system), Szintillationszähler, Oszillationswinkel $1,5$ – $2,5^\circ$, Messzeit 12 Sekunden, 1 Zyklus pro Reflexion. Es wurden 2119 symmetrieunabhängige Reflexe beobachtet bis zum maximalen $\sin \theta/\lambda$ -Wert von 0,68. Die Intensitätswerte wurden wie üblich in relative F^2 - bzw. F -Werte umgewandelt. Für die Absorption wurde nicht korrigiert, da Abmessungen und Absorptionskoeffizient des Kristalls sehr klein sind.

Strukturanalyse. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Eine WILSON-Statistik [3] ergab den Proportionalitätsfaktor zur Umrechnung der relativen F -Werte auf absolute F -Werte und einen mittleren Temperaturfaktorparameter \bar{B} von $3,3$ Å².

Die Vorzeichen der E -Werte wurden nach einem früher beschriebenen Verfahren bestimmt [4]; aus den 225 E -Werten mit $E \geq 1,5$ konnten die Vorzeichen für 175 E -Werte gefunden werden,