

102. Cycloaddition an das Tetracyclo[4.2.0.0^{2,8}.0^{5,7}]octan-System [1]Vorläufige Mitteilung¹⁾von H. Prinzbach²⁾, G. Philipposian³⁾ und U. Scheidegger⁴⁾Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne,
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(14. IV. 70)

Summary. The tetracyclo[4.2.0.0^{2,8}.0^{5,7}]octane derivative **2** adds dienophiles (tetracyanoethylene, dimethylacetylenedicarboxylate) stereospecifically to its bishomocyclobutadiene system, yielding the adducts **5** and **6**, resp.

Der durch photochemische [2 π + 2 π]Cycloaddition aus **1** zugängliche Tetracyclus **2** liefert thermisch ($t_{1/2}$ (19°C) ca. 12 Min.) das Dien **1** zurück [2]. Wie wir nun gefunden haben, reagiert **2** – auch bei den notwendigerweise tiefen Temperaturen – mit reaktionsfreudigen Dienophilen wie Tetracyanäthylen (TCÄ) oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) wiederum unter Spaltung der beiden photochemisch gebildeten Bindungen C-1, C-8; C-6, C-7 zu den 1:1-Addukten **5** bzw. **6**. Wie im Falle der analog substituierten Quadricyclane [3], Methylenquadricyclane und Quadricyclanone [4] – jedoch anders als bei den 3-Heteroquadricyclanen [5] – addiert **2** demnach die dienophilen Partner stereospezifisch an die nichtsubstituierten Stellungen seines Bishomocyclobutadien-Systems.

Hierzu wird die bis zu einem 30-proz. Umsatz belichtete Lösung von 600 mg (2,7 mMol) **1** in 60 ml Äther bei –20°C weitgehend konzentriert und mit einer CH₂Cl₂-Lösung von TCÄ (110 mg (0,9 mMol), 50 ml) versetzt. Die momentan rotgefärbte Lösung hellt sich rasch nach gelb auf und wird nach 2 Std. zur Trockne eingeeengt. Aus Methanol 200–225 mg **5** (70–79% auf 30% Umsatz); farblose Kristalle, Smp. 152°. IR. (KBr.): $\nu_{C=C}$ 1626 cm⁻¹. UV. (CH₃CN): λ_{max} 210 nm ($\epsilon = 8000$). MS.: m/e 364 (M^+); 273 (BS). NMR. (CD₃CN): 6,27 τ (6, s); 6,36 (2, m , H^{1,6}); 6,80 (2, m , H^{2,5}); 7,33 (2, m , AA', H^{9a,10a}); 8,54 (2, m , XX', H^{9a,10a}).

Bei Entkopplung von H^{1,6} wird das H^{2,5}-Multiplett zum Singulett mit einer Halbwertsbreite von < 2 Hz. Bei Entkopplung von H^{9a,10a} verschwindet im H^{2,5}-Signal eine kleine Kopplung ($m \rightarrow \psi$ -Triplett; W-Kopplung H^{2,10a} < 2 Hz). Bei gleichzeitiger Entkopplung von H^{9s,10s} und H^{9a,10a} wird das H^{1,6}-Multiplett zum ψ -Triplett.

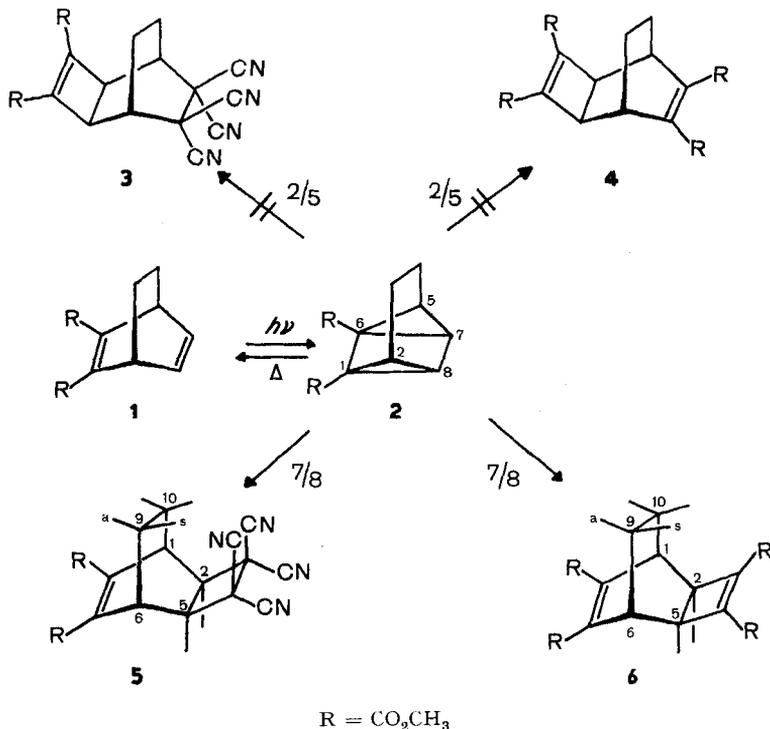
Für **6** wird das wie oben frisch hergestellte **2** bei –20°C mit 1,0 g (7 mMol) ADM versetzt. Nach 48-stündigem Stehen (–20°) wird über Al₂O₃ mit Benzol/Hexan und Benzol/Chloroform chromatographiert; nach Fraktionen mit überschüssigem **1** und ADM wird **6** als viskoses Öl isoliert. Aus Methanol 230–250 mg **6** (80–87% auf 30% Umsatz); farblose, feine Nadeln, Smp. 94–95°. IR. (KBr.): $\nu_{C=C}$ 1621 cm⁻¹. UV. (CH₃CN): λ_{max} 213 nm ($\epsilon = 15000$). MS.: m/e 350 (M^+); 59 (BS). NMR. (CD₃CN):

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in Helv. erscheinen.

²⁾ Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

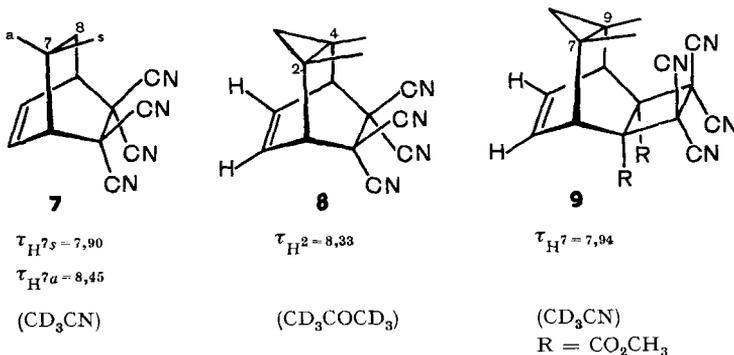
³⁾ Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne.

⁴⁾ Varian AG, Zürich.



6,26 τ (6, s); 6,28 (6, s); 6,73 (2, m, H^{1,6}); 7,24 (2, m, H^{2,5}); ca. 8,5 (4, AA'BB', $\nu_A - \nu_B$ ca. 50 Hz, H^{9a,10a}, H^{9s,10s}).

Alternativstrukturen für das TCÄ-Addukt, wie das aus dem 2,5-Angriff resultierende **3** oder das **5** entsprechende Produkt mit *endo*- (bezogen auf C=C) Stellung des Vierringes, werden durch die NMR.-Daten ausgeschlossen. Wie vor allem der Vergleich mit den Modell-Verbindungen **7**, **8** und **9** [6] erkennen lässt, ist die grosse Differenz zwischen $\tau_{H^{9s,10s}}$ und $\tau_{H^{9a,10a}}$ nur mit dem anisotropen Einfluss der Cyanreste in **5** vereinbar. Für die *exo*-Stellung des Vierringes spricht auch die weitreichende Kopp-



$\tau_{H^7s} = 7,90$

$\tau_{H^7a} = 8,45$

(CD₃CN)

$\tau_{H^2} = 8,33$

(CD₃COCD₃)

$\tau_{H^7} = 7,94$

(CD₃CN)

R = CO₂CH₃

lung H^2 ,^{10a}. Im Falle des ADM-Adduktes sind **4** und **6** identisch, die Mechanismen der Bildung nicht unterscheidbar. Auch frühere Befunde lassen jedoch an einem zu **5** analogen Entstehen wenig Zweifel.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Photochemische Umwandlungen, 35. Mitteilung. – 34. Mitteilung: *W. Eberbach, P. Würsch & H. Prinzbach*, *Helv. 53* (1970), im Druck.
 [2] *H. Prinzbach, W. Eberbach & G. Philippossian*, *Angew. Chem. 80*, 910 (1968); vgl. auch *S. F. Nelsen & J. P. Gillespie*, *Tetrahedron Letters 1969*, 3259, 5059; *R. S. Liu, ibid. 1969*, 1409.
 [3] *W. Eberbach & H. Prinzbach*, *Helv. 50*, 2490 (1967).
 [4] *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Angew. Chem. 79*, 1102 (1967).
 [5] *H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel & W. Eberbach*, *Angew. Chem. 79*, 1103 (1967); *P. Deslongchamps & J. Kallos*, *Canad. J. Chemistry 45*, 2235 (1967); *H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann & C. Franke*, *Helv. 51*, 911 (1968); *H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing & H. Achenbach*, *Angew. Chem. 80*, 699 (1968).
 [6] *H. Prinzbach, G. Philippossian, G. Kaupp & P. Würsch*, in Vorbereitung.

103. Cyclisations par l'intermédiaire de fonctions phénylthio- et phénoxy-carbamoyle

II. Formation d'anhydrides azasucciniques et de leurs produits de polycondensation. Intervention du cation carbamoyle-pyridinium¹⁾

par **P. Baudet, Cl. Otten** et **D. Rao**

Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève

(3 V 69)

Summary. The N-(*p*-nitrophenoxy-carbonyl) derivatives of glycine, DL-alanine and DL-leucine are transformed by the action of pyridine into azasuccinic, 3-methyl-2-azasuccinic and 3-isobutyl-2-azasuccinic anhydride, respectively. These cyclisations occur probably via the intermediate N-carbamoyl-pyridinium cation -CONH-CHR-COOH, the rate of cyclisation seems to depend on the concentration of the intermediate in the form of the dipolar ion -CONH-CHR-COO⁻, *i.e.* the ionised carboxyl is necessary for the reaction. In γ -collidine the cyclisation occurs very slowly; this is attributed to the slowness due to steric hindrance of the production of N-carbamoyl- γ -collidinium cation and its instability.

The azasuccinic anhydrides mentioned polycondense, yielding the corresponding polyglycine, poly-DL-alanine and poly-DL-leucine. This reaction too is catalysed by pyridine; it can also be effected by γ -collidine, but the efficacy of the latter in comparison with pyridine is even less than in the catalysis of the cyclisation described above. N-(*p*-nitrophenoxy-carbonyl)-glycine reacts with lysozyme in the presence of pyridine; several glycine residues are introduced into the enzyme molecule, the product being insoluble and poorly active.

Dans les mémoires précédents, nous avons décrit la formation de l'hydantoïne-acétate-3 d'éthyle (**2**) [2] à partir du N-(phénylthiocarbonyl)-glycylglycinate d'éthyle (**1**), et celle de dérivés à cycle hexagonal, les diphényl-1,2-alcoyl-5-dioxo-3,6-hexahydrotriazines-1,2,4 **3**, à partir de N-[N-(phénylthio-carbonyl)DL-aminoacyl]- et de

¹⁾ I, voir [1].