

das Gemisch noch  $\frac{1}{2}$  Std. gerührt, dann abgekühlt und tropfenweise mit Tetrahydrofuran-Wasser (95:5) versetzt, um das überschüssige  $\text{LiAlH}_4$  zu zersetzen. Der Niederschlag von  $\text{LiOH}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wurde abgesaugt und mehrmals mit Chloroform gewaschen. Alle Filtrate wurden im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform-Methanol (10:1) aufgenommen und an einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Dabei trat jedoch eine gewisse Zersetzung ein, die durch die sauren Eigenschaften des Kieselgels bedingt sein dürfte. Ausbeute: 0,094 mg (55%) XII. - IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): 3375  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ); 2920  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ). Keine Carboxyester- und keine Carbonyl-Bande zwischen 1800 und 1600  $\text{cm}^{-1}$ . - Massenspektrum, wichtigste Signale: 153 (62%), 136 (100%), 134 (57%), 106 (83%), 94 (39%), 80 (60%), 79 (98%). - NMR.-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).  $\text{C}(6)\text{H}_2$ : *M*, 2,2-2,9 ppm, 2 Pr.;  $\text{C}(5)\text{H}_2 + 2-\text{OH}$ : *M*, 3,7-4,1 ppm, 4 Pr.;  $\text{C}(9)\text{H}_2$ : *S*, 4,50 ppm, 2 Pr.;  $\text{C}(7)\text{H}$ : *Q*, 5,48 ppm, 1 Pr.;  $\text{C}(2)\text{H}$ : *D*, 6,03 ppm, 1 Pr.;  $\text{C}(3)\text{H}$ : *D*, 6,50 ppm, 1 Pr. (Fig. 3).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (153,18) Ber. C 62,72 H 7,24 N 9,14% Gef. C 62,88 H 7,50 N 8,90%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitteilung: *M. Viscontini & H. Bühler*, *Helv.* 53, 351 (1970).  
 [2] *R. Huisgen & E. Laschtwka*, *Chem. Ber.* 93, 65 (1960).  
 [3] *L. B. Bull, C. C. J. Culvenor, A. T. Dick* in «The Pyrrolizidine Alkaloids», North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1968.  
 [4] *C. C. J. Culvenor, D. T. Downing, J. A. Edgar & M. V. Jago*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 163, 837 (1969); *N. D. Black & M. V. Jago*, *Biochem. J.* 118, 347 (1970).  
 [5] *C. C. J. Culvenor, J. A. Edgar, L. W. Smith & H. J. Tweeddale*, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3599.

## 45. Applications synthétiques de la cyclisation d'alcools tertiaires $\gamma$ -éthyléniques en $\alpha$ -bromotétrahydrofurannes sous l'action du N-bromosuccinimide. I. Synthèse facile de la triméthyl-2,2,5-cycloheptène-4-one ou karahanaénone à partir du linalol<sup>1)</sup>

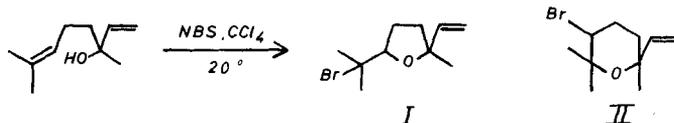
par **Edouard Demole** et **Paul Enggist**

*Firmenich & Cie*, Laboratoire de Recherche, Genève

(18 XI 70)

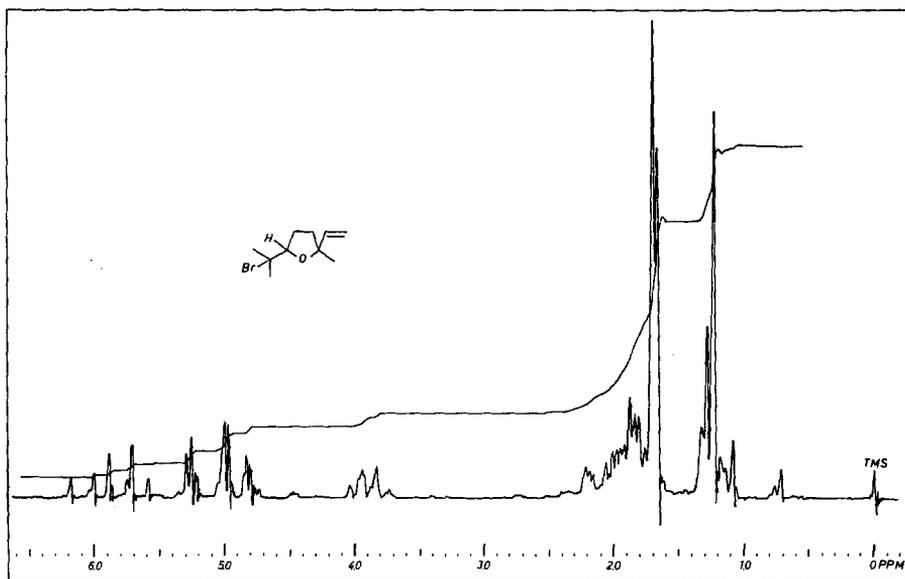
*Summary.* The ionic reaction of linalool and N-bromosuccinimide in  $\text{CCl}_4$  at room temperature afforded 2-methyl-2-vinyl-5-(1-bromo-1-methyl-ethyl)-tetrahydrofuran (I). On treatment with refluxing collidine this compound yielded the intermediate allyl vinyl ether III, which immediately rearranged to 2,2,5-trimethylcyclohept-4-en-one (V) or «karahanaenone» through a [3,3]-sigmatropic process. Karahanaenone, a constituent of hop oil, was thus synthesized for the first time (overall yield 62% from linalool). The mechanisms of these reactions are discussed.

Le linalol réagit aisément avec le N-bromosuccinimide (NBS) dans le tétrachlorure de carbone à 20°. On obtient avec un excellent rendement (85%) une substance  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}$  à laquelle nous assignons la structure I du méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne.



<sup>1)</sup> Ce travail a fait l'objet d'une Communication préliminaire [1].

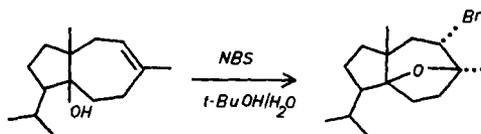
Cette structure est clairement démontrée par les propriétés spectrales du produit. Le spectre de masse présente deux fragments  $M - 15$  d'intensité identique à  $m/e$  217 et 219 traduisant la présence du Br, et un pic de base à  $m/e$  111 correspondant à la perte du radical bromo-méthyléthyle ( $M - 121$  et  $M - 123$ ). Dans l'IR., on constate l'absence de fonctions OH ou C=O et la présence d'une double liaison vinylique ( $\nu = 915, 990, 1410, 1640, 1840$  et  $3085 \text{ cm}^{-1}$ ); en outre, une absorption intense et complexe entre  $1000$  et  $1130 \text{ cm}^{-1}$  suggère une structure d'éther. Le spectre de RMN. (fig.) confirme la présence du groupe vinyle par un multiplet  $ABC$  caractéristique à  $\delta = 4,7-6,3$ . Le méthyle tertiaire  $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\text{O}}$  et les méthyles géminés  $(\text{CH}_3)_2-\overset{\text{C}}{\text{Br}}$  apparaissent respectivement à 1,23 et 1,70, et le proton  $>\text{CH}-\text{O}$ , à 3,88. Ces signaux, attendus mais *partiellement dédoublés*, suggèrent que la réaction du linalol avec le N-bromosuccinimide n'est pas stéréosélective et conduit à un mélange des méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofurannes (I) *cis* et *trans*. On peut en outre supposer qu'une faible proportion du tétrahydropyranne isomère II existe dans le produit obtenu dont l'instabilité chimique rend cependant difficile toute analyse qui permettrait d'en préciser mieux la composition.



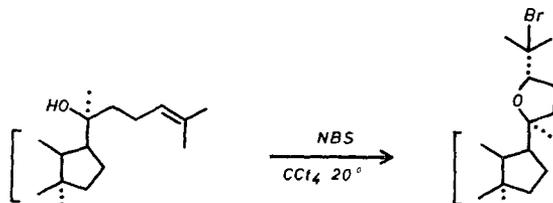
Spectre de RMN. du méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (I) *cis* et *trans* ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ )

La réaction du linalol avec le N-bromosuccinimide est nouvelle, mais rappelle l'«époxydation» facile de ce même alcool en méthyl-2-vinyl-2-(hydroxy-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne par les peroxy-acides [2]. Elle représente un type d'*hétérocyclisation halogénante* peu étudié jusqu'à présent malgré son intérêt synthétique indéniable (*vide infra*). A notre connaissance, seuls trois travaux antérieurs peuvent être cités ici, dont en premier lieu la transformation du carotol en bromure de daucyle réalisée par Levisalles & Rudler [3]. Il s'agirait là d'une réaction ionique, rendue sélec-

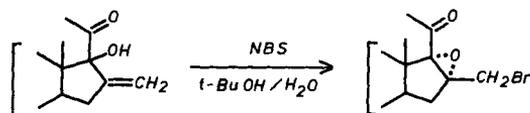
tive par la proximité relative des deux centres participant à la cyclisation (OH et C-7):



Ensuite, *Osamu Tanaka et al.* [4] ont observé la réaction « anormale » suivante, subie par la chaîne latérale de triterpènes du type dammarane en présence de N-bromosuccinimide:



La stéréosélectivité de cette hétéro-cyclisation probablement ionique semble presque totale. Enfin, nous citerons l'utilisation par *Hoffsommer et al.* [5] et par *Mehrhof et al.* [6] d'une réaction *analogue* qui conduit non à un tétrahydrofurane mais à un époxyde:

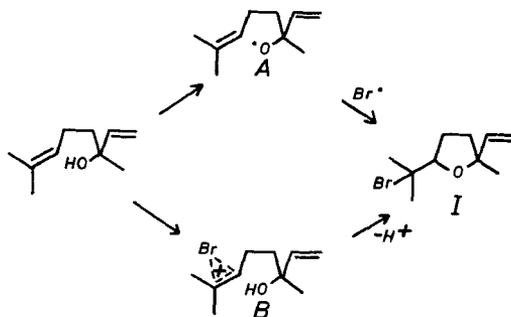


Ces trois exemples significatifs mettent en œuvre des alcools tertiaires  $\gamma$ - (ou  $\alpha$ -) éthyléniques, transformés par l'action du N-bromosuccinimide en éthers cycliques  $\alpha$ -bromés à cinq (ou trois) chaînons. Ils démontrent que l'hétéro-cyclisation correspondante du linalol ne représente qu'un cas particulier d'une réaction beaucoup plus générale, dont le mécanisme et les applications synthétiques méritent étude.

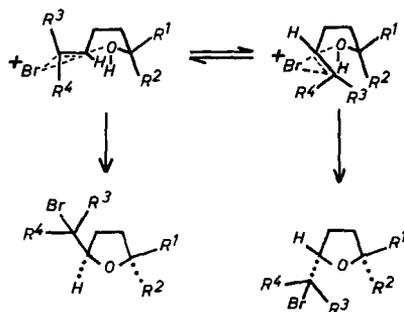
*Mécanisme.* Toute discussion du mécanisme réactionnel doit tenir compte du fait préalable que le (-)-*R*-linalol ne subit pratiquement aucune racémisation durant sa réaction avec le N-bromosuccinimide. Nous avons en effet réduit, au moyen de sodium [7], le (-)-méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofurane (I) préparé à partir d'un linalol montrant  $[\alpha]_D^{20} = -19,7^\circ$  [8], et régénéré ainsi un linalol de pouvoir rotatoire presque inchangé,  $[\alpha]_D^{20} = -18,5^\circ$ . La réaction procède donc essentiellement avec rétention de configuration, car l'hypothèse d'une double inversion paraît invraisemblable dans le cas particulier.

Ceci précisé, la réaction du N-bromosuccinimide avec le linalol peut en théorie être aussi bien radicalaire qu'ionique. Dans le premier cas, elle impliquerait un radical alcoyle  $\delta$ -éthylénique A, cyclisable par l'intermédiaire d'un état de transition *préféré* à cinq chaînons [9]. Dans le second cas, on devrait envisager l'intervention de l'ion bromonium B qui évoluerait en fonction des interactions stériques présentes. Ces mécanismes restent comme on voit tous deux compatibles avec la formation préférentielle d'un dérivé tétrahydrofurannique.

Le processus ionique doit cependant être seul réel, car nous avons constaté que ni les initiateurs radicalaires ( $\alpha, \alpha'$ -azodi-isobutyronitrile, lumière), ni les inhibiteurs

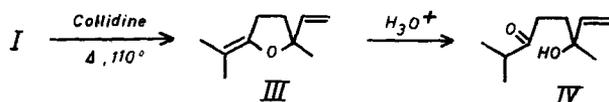


(acide picrique) [10] n'influencent d'une manière sensible la vitesse de la réaction. Celle-ci procède vraisemblablement par l'intermédiaire de l'ion bromonium ponté B et conduit ainsi à une addition *trans* du brome et de l'alcoyle sur la double liaison concernée. Dalton *et al.* [11] ont d'ailleurs proposé un mécanisme analogue pour la formation des bromhydrines à partir d'oléfines et de N-bromosuccinimide en milieu aqueux. Cette interprétation des faits est entièrement compatible avec le résultat des réactions analogues tirées de la littérature et citées plus haut [3] [4]. Elle permet également de concevoir que la stéréosélectivité observée doit varier en fonction des contraintes stériques exercées par les substituants présents:

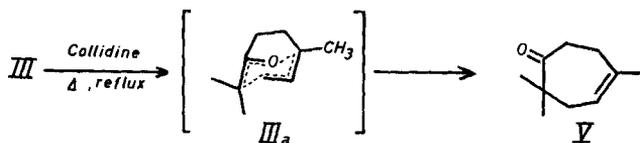


Pour  $R^1 \gg R^2$  on peut s'attendre à une certaine stéréosélectivité favorisant le tétrahydrofurane *trans* (cas décrit par Osamu Tanaka *et al.* [4], où  $R^1$  représente un système polycyclique encombrant). Si  $R^1 \cong R^2$ , la stéréosélectivité devrait en revanche diminuer, ce que l'expérience vérifie dans le cas du linalol.

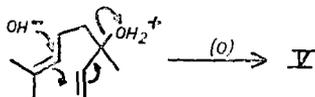
*Synthèse de la triméthyl-2,2,5-cycloheptène-4-one ou karahanaénone (V).* Nous avons mentionné plus haut que le sodium réduit le méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (I) en linalol [7]. Moins classiquement, l'action de la collidine à  $110^\circ$  provoque une déshydrobromation conduisant à l'énoléther III. Celui-ci n'a pas été isolé, mais indubitablement caractérisé par son produit d'hydrolyse acide, l'hydroxy-6-diméthyl-2,6-octène-7-one-3 (IV):



Cette réaction présente un double intérêt. D'une part elle constitue une méthode simple et originale permettant de fonctionnaliser spécifiquement le linalol (et le nérolidol [12]) en position 6. D'autre part, l'énoléther intermédiaire III contient deux doubles liaisons susceptibles de permettre un réarrangement [3,3]-sigmatropique [13] ouvrant la voie à de nouvelles applications synthétiques. Ainsi, le traitement du méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (I) par la collidine *au reflux* provoque la déshydrobromation déjà observée, aussitôt suivie du réarrangement thermique attendu en triméthyl-2,2,5-cycloheptène-4-one (V) ou karahanaénone. Cette dernière, synthétisée pour la première fois, est identique au produit naturel isolé par *Naya & Kotake* [14]<sup>2)</sup> à partir de l'essence de houblon.



Notre synthèse de la karahanaénone s'effectue avec un rendement global de 62% et constitue l'équivalent d'une cyclisation anti-Markownikoff, irréalisable directement, du linalol:



Le réarrangement thermique de l'énoléther III mérite quelques commentaires. Il est évident que le passage par l'état de transition IIIa exige une déformation sensible de la molécule représentée dans l'état fondamental. La réaction ayant néanmoins lieu à une température non excessive (env. 170°), nous postulons que l'affaiblissement progressif des liaisons rompues au cours du réarrangement diminue dans une large mesure la rigidité et les tensions du système. Nous connaissons peu d'exemples de réarrangements de *Claisen* similaires. Citons un travail de *Rhoads & Brandenburg* [15]<sup>3)</sup> qui ont envisagé la participation possible d'un intermédiaire analogue à III durant le réarrangement thermique du diméthyl-2,5-vinyl-2-dihydro-2,3-furanne en méthyl-4-cycloheptène-4-one (une réaction très voisine de celle que nous étudions ici). D'autre part, *Büchi & Powell Jr.* [16] ont récemment décrit l'utilisation en synthèse du réarrangement thermique de dihydro-3,4-2H-pyranyl-éthylènes en cyclohexènes.

Telle que nous venons de la décrire, l'hétéro-cyclisation d'alcools tertiaires  $\gamma$ -éthyléniques en présence de N-bromosuccinimide constitue une voie d'accès commode à certains  $\alpha$ -bromotétrahydrofurannes, alcools  $\gamma$ -cétoniques tertiaires et cyclo-

<sup>2)</sup> Nous remercions vivement le Dr *Yoko Naya*, The Institute of Food Chemistry, Osaka, de nous avoir aimablement communiqué les copies des spectres IR., de masse et de RMN. de la karahanaénone naturelle et de son dérivé dihydro.

<sup>3)</sup> Nous remercions le Professeur *G. Büchi*, M.I.T., Cambridge (U.S.A.), de nous avoir signalé ce travail.

heptène-4-ones substitués. Ces réactions sont susceptibles de généralisation. Dans les prochaines publications de cette série, nous examinerons leur application au nérolidol.

Nous remercions la Direction de la Maison *Firmenich & Cie*, Genève, de l'autorisation de publier ce travail.

### Partie expérimentale

Les déterminations physico-chimiques ont été effectuées au moyen des appareils suivants: spectromètre *Perkin-Elmer* No 125 à double faisceau; spectromètre de masse *Atlas* No CH 4 IV-58 (*Atlas-Werke AG*, Bremen); appareil *Varian* A-60 pour la RMN. [standard interne  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , solvant  $\text{CCl}_4$  sauf autre spécification]; chromatographes *Perkin-Elmer* No 881 et *Aerograph* No 1820-3 pour les chromatographies en phase gazeuse.

A. (–)-Méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (I). Laisser agiter 48 h à 18–20° (bain d'eau) un mélange de 7,70 g (50 mmoles) de (–)-*R*-linalol [8],  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19,7^\circ$ , avec 9,35 g (52,5 mmoles) de N-bromosuccinimide<sup>4)</sup> dans 75 ml de  $\text{CCl}_4$ . Ajouter 100 ml d'éther de pétrole (Eb. 30–50°), filtrer, rincer le précipité, additionner le filtrat de 50 mg d'acétate de sodium, concentrer sous vide à froid puis distiller le résidu: Eb. 40–43°/0,001 Torr; 9,90 g (85% de la th.). Il s'agit du (–)-méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (I) dont les spectres IR., de masse et de RMN. ont été discutés dans la partie théorique. Cette substance instable répond en outre aux caractéristiques suivantes:  $d_4^{20} = 1,2034$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4814$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8,15^\circ$ .

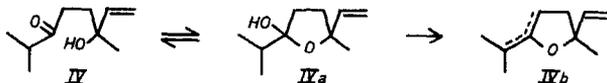
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}$  Calc. C 51,50 H 7,35 Br 34,27% Tr. C 51,76 H 7,44 Br 33,64%

La réaction du linalol avec le N-bromosuccinimide procède avec la même aisance apparente, soit à l'obscurité en présence de 1 mmole % d'acide picrique, soit à la lumière en présence de la même concentration d' $\alpha, \alpha'$ -azodi-isobutyronitrile [10].

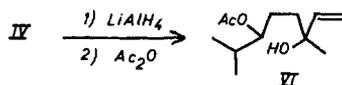
Régénération du (–)-*R*-linalol. Faire bouillir 15 h à reflux 2,920 g (12,5 mmoles) de (–)-I au contact de 862 mg (37,5 mmoles) de sodium pulvérisé dans 30 ml d'éther anhydre. Ajouter quelques gouttes d'éthanol, puis 10 ml d'eau, extraire à l'éther (2×), laver la phase organique à neutralité et distiller le produit résultant du traitement habituel. On obtient 1,515 g (78,8%) de (–)-*R*-linalol, Eb. 81–82°/10 Torr, présentant les caractéristiques suivantes:  $d_4^{20} = 0,8662$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4612$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18,5^\circ$ . Les spectres IR., de masse et de RMN. de cette préparation sont identiques à ceux du linalol authentique.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  Calc. C 77,86 H 11,76% Tr. C 77,84 H 11,84%

B. Hydroxy-6-diméthyl-2,6-octène-7-one-3 (IV). Maintenir 8 h à 110° sous azote un mélange agité de 1,165 g (5 mmoles) de méthyl-2-vinyl-2-(bromo-1-méthyl-1-éthyl)-5-tétrahydrofuranne (I) avec 1,82 g (15 mmoles) de collidine. Verser sur un excès d'acide chlorhydrique à 10% glacé, épuiser à l'éther (2×), traiter comme d'habitude. On obtient 770 mg de produit que l'on filtre au travers d'une colonne de 22 g de silicagel<sup>5)</sup> en présence de benzène/éther 4:1. Ceci permet d'éluer 330 mg (39%) de céto-alcool IV, Eb. 80°/10 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4577$ . IR.:  $\nu = 915, 985, 1405, 1640, 1840, 3085$  (–CH=CH<sub>2</sub>), 1135 (C–O), 1700 (C=O) et 3470  $\text{cm}^{-1}$  (OH); SM.:  $M^+ = 170$  (faible), pic de base à  $m/e$  43; RMN.:  $\delta = 0,8-1,3$  (3 H, *m*), 1,3 (3 H, *s*), 1,4–2,0 (6 H, *m*), 2,0–2,6 (3 H, *m*), 4,8–6,2 (3 H, *m* ABC). Ces résultats suggèrent l'existence d'un équilibre IV  $\rightleftharpoons$  IVa évoluant vers IVb:



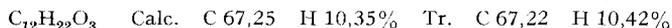
La labilité de l'hydroxy-6-diméthyl-2,6-octène-7-one-3 (IV) est encore démontrée par son analyse élémentaire qui décèle un net excès de carbone. Dans ces conditions, nous avons préféré caractériser cette substance sous forme d'hydroxy-acétate VI, plus stable:



<sup>4)</sup> Réactif recristallisé dans l'eau suivant [10].

<sup>5)</sup> *Mallinckrodt*, 100 mesh, analytical reagent.

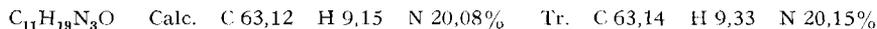
Réduire 850 mg (5 mmoles) de céto-alcool IV avec 190 mg (5 mmoles) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 30 ml d'éther anhydre. Après 2 h à reflux, verser sur un excès de chlorure d'ammonium aqueux en présence de glace, épuiser à l'éther (2×) et traiter comme d'habitude. On obtient 780 mg (90,5%) de diol brut. Dissoudre 688 mg (4 mmoles) de cette substance dans 1,1 ml de pyridine anhydre et ajouter 510 mg (5 mmoles) d'anhydride acétique. Laisser agiter 15 h à 35°, verser sur un excès d'acide chlorhydrique à 10% froid, épuiser à l'éther (2×). Après traitement usuel on obtient 700 mg d'hydroxy-acétate VI brut, à purifier par chromatographie sur 21 g de silicagel<sup>6)</sup>. L'élution au moyen de benzène/éther 99:1 à 80:20 permet d'isoler une fraction principale de 494 mg, distillant à 58–60° sous 0,001 Torr. Il s'agit de l'hydroxy-acétate VI dont les propriétés confirment parfaitement la structure:  $n_D^{20} = 0,9572$ ;  $n_D^{20} = 1,4500$ ; IR.:  $\nu = 920, 985, 1405, 1630, 3080$  (–CH=CH<sub>2</sub>), 1235 (acétate), 1720 (C=O) et 3450 cm<sup>-1</sup> (OH); SM.:  $M - 60$  à  $m/e$  154, pic principal  $m/e$  43; RMN.:  $\delta = 0,87$  (6 H, *d*,  $J = 6,5$  cps), 1,23 (3 H, *s*), 1,3–1,9 (5 H, *m*), 2,0 (3 H, *s*), 2,32 (1 H, *s*, OH), 4,5–4,8 (1 H, *m*), 4,85–6,10 (3 H, *m ABC*) (CCl<sub>4</sub> + CDCl<sub>3</sub>).



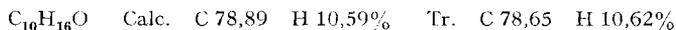
L'obtention de l'hydroxy-acétate VI confirme la structure de l'hydroxy-6-diméthyl-2,6-octène-7-one-3 (IV) préparé plus haut.

C. *Triméthyl-2,2,5-cycloheptène-4-one (V) ou karahanaénone*. Laisser agiter durant trois jours à 20° un mélange de 46,2 g (0,300 mole) de linalol avec 56,0 g (0,310 mole) de N-bromosuccinimide dans 450 ml de CCl<sub>4</sub>. Ajouter 500 ml d'éther de pétrole (Eb. 30–50°), filtrer le succinimide précipité. Additionner le filtrat de 145,2 g (1,2 mole) de collidine et concentrer à sec sous 10 Torr (à env. 30°). Porter le concentrat 1 h à 110° puis 3 h à 160–170° (reflux) sous atmosphère d'azote (agitation). Verser le tout sur 300 ml d'acide chlorhydrique à 10% en présence de glace et épuiser à l'éther (3×). Après lavages à neutralité et traitement usuel, on distille l'extrait obtenu sous 10 Torr: Fr. 1, Eb. 60–75°, 4,5 g; Fr. 2, Eb. 75–79°, 13,1 g; Fr. 3, Eb. 79–83°, 9,8 g; Fr. 4, Eb. 83–92°, 15,4 g; résidu environ 2 g. L'examen par chromatographie en phase gazeuse montre que ces fractions contiennent 42 à 78% de karahanaénone (V), soit un rendement de 62% par rapport au linalol.

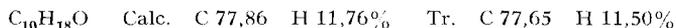
*Purification de la karahanaénone*. Ajouter 38,2 g de karahanaénone brute (Fr. 2 + 3 + 4 ci-dessus) à une solution de 37,58 g (0,337 mole) de chlorhydrate de semicarbazide et de 59,78 g (0,440 mole) d'acétate de sodium hydraté dans 70 ml d'eau et 210 ml d'éthanol. Porter le tout 30 min à reflux, laisser refroidir à 20° (15 h) et filtrer. On obtient 30,2 g (57,5%)<sup>6)</sup> de semicarbazone F. 160–165°, à recristalliser dans 300 ml d'éthanol chaud. Après 15 h à 0° on recueille 24,4 g de *semicarbazone pure de la karahanaénone (V)*.



Distiller à la vapeur un mélange de 24,3 g (0,116 mole) de la semicarbazone précédente, 75 g d'acide oxalique et 250 ml d'eau. Saturer le distillat (1225 ml) de chlorure de sodium, épuiser 2× à l'éther et traiter comme d'habitude. Distiller l'extrait obtenu: Eb. 80–81°/10 Torr; 14,7 g (83%) de karahanaénone (V) pure;  $n_D^{20} = 0,9190$ ;  $n_D^{20} = 1,4716$ ; IR.:  $\nu = 1700$  cm<sup>-1</sup> (C=O); SM.:  $M^+ = 152$  (ion principal); RMN.:  $\delta = 1,05$  (6 H, *s*), 1,70 (3 H, *s*), 2,0–2,5 (4 H, *m*), 2,5–2,8 (2 H, *m*), 5,47 (1 H, *t* déformé).



Cette substance est identique au produit naturel identifié par *Naya & Kotake* [14]<sup>2)</sup> dans l'essence de houblon. Son hydrogénéation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine conduit à la *dihydro-karahanaénone* déjà synthétisée par ces mêmes auteurs: Eb. 73–75°/9 Torr;  $n_D^{20} = 0,8995$ ;  $n_D^{20} = 1,4542$ ; IR.:  $\nu = 1700$  cm<sup>-1</sup> (C=O); SM.:  $M^+ = 154$ , ion principal à  $m/e$  69; RMN.:  $\delta = 0,95$  (3 H, *d*,  $J = 6$  cps), 1,05 (6 H, *s*), 1,4–2,8 (9 H, *m*).



#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Demole & P. Enggist, Chem. Commun. 1969, 264.
- [2] D. Felix, A. Melera, J. Seibl & E. sz. Kováts, Helv. 46, 1513 (1963); E. Klein, H. Farnow & W. Rojahn, Liebigs Ann. Chem. 675, 73 (1964).

<sup>6)</sup> 83% par rapport à la karahanaénone effectivement présente dans le mélange initial.

- [3] *J. Levisalles & H. Rudler*, Bull. Soc. chim. France 1967, 2059.
- [4] *Osamu Tanaka, Nobutoshi Tanaka, Tomihiko Ohsawa, Yoichi Iitaka & Shoji Shibata*, Tetrahedron Letters 1968, 4235; *Masahiro Nagai, Nobutoshi Tanaka, Sachiko Ichikawa & Osamu Tanaka*, *ibid.* 1968, 4239.
- [5] *R. D. Hoffsommer, D. Taub & N. L. Wendler*, Chemistry & Ind. 1961, 251.
- [6] *W. Mehrhof, K. Irmscher, R. Erb & L. Pohl*, Chem. Ber. 102, 643 (1969).
- [7] *H. O. House & R. S. Ro*, J. Amer. chem. Soc. 80, 182 (1958).
- [8] *E. Gildemeister & Fr. Hoffmann*, «Die ätherischen Öle», Vol. V, p.103, Akademie-Verlag, Berlin 1959.
- [9] *M. Julia & M. Maumy*, Bull. Soc. chim. France 1969, 2427; *J.-M. Surzur, M.-P. Bertrand & R. Nougier*, Tetrahedron Letters 1969, 4197.
- [10] *H. J. Dauben Jr., & L. L. McCoy*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4863 (1959).
- [11] *D. R. Dalton, V. P. Dutta & D. C. Jones*, J. Amer. chem. Soc. 90, 5498 (1968); voir également: *E. E. van Tamelen & K. B. Sharpless*, Tetrahedron Letters 1967, 2655; *A. J. Sisti*, *ibid.* 1970, 3305.
- [12] *E. Demole & P. Enggist*, en préparation.
- [13] *H.-J. Hansen & H. Schmid*, Chimia 24, 89 (1970).
- [14] *Y. Naya & M. Kotake*, Tetrahedron Letters 1968, 1645; *Nippon Kagaku Zasshi* 89, 1113 (1968) [Chem. Abstr. 70, 80786-u (1969)].
- [15] *S. J. Rhoads & C. F. Brandenburg*, J. Amer. chem. Soc. 88, 4294 (1966).
- [16] *G. Büchi & J. E. Powell Jr.*, J. Amer. chem. Soc. 92, 3126 (1970).

## 46. Thermische, nichtkatalysierte Cycloadditionen der Acrylverbindungen an Cycloheptatrien

von **D. Belluš, G. Helferich** und **C. D. Weis**

Zentrale Forschung der *CIBA-GEIGY A.G.*, Basel

(31. XII. 70)

*Summary.* The cycloaddition reactions of cycloheptatriene with acrylonitrile and methyl acrylate have been investigated in some detail. The *exo* (**1**) and *endo* (**2**) adducts resulting from the [2+2+2]-cycloaddition of acrylic components to the 2,5-positions of cycloheptatriene have been separated and the structures have been elucidated by NMR. The by-products are 7-*endo*-substituted derivatives of bicyclo[4,2,1]nona-2,4-diene (**3**), resulting from the formal [6+2]-cycloaddition to the 1,6-positions of cycloheptatriene. The mechanism of their formation is discussed.

Irradiation ( $\lambda = 253,7$  nm) of **3** in various solvents gave an almost quantitative yield of [2+2]-cyclodimers of the **14** type. No intramolecular photocyclization of **3** to cyclobutenes **13a** and/or **13b** was observed.

**Einleitung.** – Die Reaktion des Cycloheptatriens mit Acrylnitril, die zur Darstellung von 8-Cyano-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-6-en dient, wurde von *Friedman et al.* [1] beschrieben. Die Autoren isolierten durch Destillation ein Gemisch der Addukte der Strukturen **1a** bzw. **2a**, deren Bildung durch die [2+2+2]-Addition von Olefinen an Cycloheptatrien erklärt wird.

Es ist zu erwarten, dass eine 2,5-Addition zu den beiden stereoisomeren Formen des Tricyclononensystems führt. Die 2,5-Addition ist eng mit dem Norcaradien-Problem verknüpft, das bei seiner Anwendung auf die Dien-Reaktion erfordert, dass