

75. Photochemische Umwandlungen, 41 [1]

$3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen von Monohetero-trishomobenzol-derivaten

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

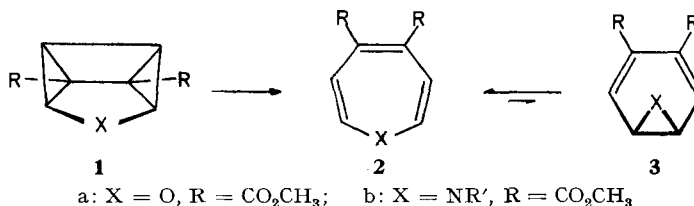
von H. Prinzbach und D. Stusche

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

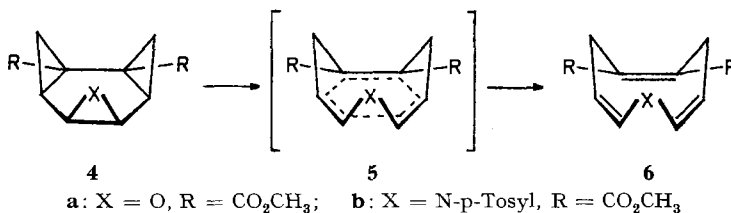
(2. II. 71)

*Summary.* The all-*cis*-oxa- and azatrishomobenzene diesters **4a** and **4b** resp. undergo thermally a very clean  $3\sigma \rightarrow 3\pi$  isomerization reaction yielding the heterocyclonona-2,5,8-triene derivatives **6a** and **6b** resp. ( $E_a = 27.4$  and  $26.5$  kcal/mole). In contrast, the *cis,cis,trans*-oxatrishomobenzene diester **9** is stable up to  $170^\circ$ . Some applications and limitations of this  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -route to iso- and heterocyclononatriene derivatives are discussed.

Die thermische  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung der photochemisch gut zugänglichen, sehr energiereichen Oxa-(**1a**) und Azabishomocyclopentadiene (**1b**) ist eine bewährte Synthese substituierter Oxepine (**2a**) [2] und Azepine (**2b**) [3] bzw. der Valenztautomeren **3a** und eventuell **3b** [4].



Wir haben gefunden, dass auch die aus **3a** bzw. **3b** hergestellten all-*cis*-Oxa-(**4a**) bzw. Azatrishomobenzolderivate (**4b**) [1] [5] thermisch eine einheitliche  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zu den all-*cis*-Heterocyclonona-2,5,8-triendiestern **6a** bzw. **6b** eingehen.



Die aus **4a, b** in präparativen Mengen zugänglichen kristallinen Triene **6a** (Smp.  $29-30^\circ$ ) und **6b** (Smp.  $152-152,5^\circ$ ) weisen eine dem isocyclischen Cyclonona-1,4,7-trien [6] vergleichbare konformative Beweglichkeit auf. Anders als beim Isocyclus sind die neben der relativ starren Kronenform auftretenden Halbkronenkonformationen nicht äquivalent, wodurch die Analyse der Temperaturabhängigkeit der NMR.-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in Helv. erscheinen.

Spektren erschwert wird. Bei 80°, weit oberhalb der Koaleszenzpunkte<sup>2)</sup>, vereinfachen sich die NMR.-Spektren (Tab.) zu drei scharf strukturierten Signalgruppen (inte-

UV-, IR-, NMR.- und MS.-Daten für **6a, b**

Substanz	UV. <sup>a)</sup> (nm)	IR. (cm <sup>-1</sup> )	NMR. (τ) (80°C) <sup>d)</sup>		
(Smp. °C)	(25°C)	ν <sub>C-C</sub>	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)
			H-C(9)	H-C(8)	H-C(7)
<b>6a</b> (92–30)	ε <sub>238</sub> = 3100	1638, 1652, <sup>b)</sup> 1664	3,65	4,80	6,55
<b>6b</b> (152–152,5)	ε <sub>245</sub> = 7100 ε <sub>230</sub> = 14000	1593, 1615, <sup>c)</sup> 1629, 1635, 1645	3,51	5,00	6,70

Substanz	NMR. (τ) (80°C)			MS.
(Smp. °C)	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	J <sub>2,3</sub> = J <sub>8,9</sub>	J <sub>3,4</sub> = J <sub>7,8</sub>	( <i>m/e</i> ; % Häufigkeit)
<b>6a</b> (29–30)	6,20	5,5	8,0	238 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ; 1) 206 ( 100) 178 ( 15)
<b>6b</b> (152–152,5)	6,30	8,8	8,8	391 ( <i>M</i> <sup>+</sup> ; 21) 236 ( 46) 204 ( 42) 176 ( 100)

a) in Diäthyläther; b) in Tetrachlorkohlenstoff; c) in Kaliumbromid; d) in Chloroform-d<sub>3</sub>

graes Verhältnis 2:2:4); nach Lage und Aufspaltung dieser Signale kommt die Gleichwertigkeit der Methylenprotonen durch rasche Interkonversion der spiegelbildlichen Kronenformen zustande. Im Einklang mit den Trienstrukturen **6a, b** sind auch die UV.- und IR.-Daten (Tab.); als besonders informativ erweisen sich die Massenspektren<sup>3)</sup>, die für die valenzisomeren Paare **4a/6a** bzw. **4b/6b** jeweils praktisch gleich sind und in der hohen Intensität der Pike mit *m/e* 206 bzw. *m/e* 176 eine erstaunliche Stabilität der neungliedrigen Ringe erkennen lassen.

Für die 3σ → 3π-Umwandlungen **4a** → **6a** bzw. **4b** → **6b** wurden zwischen 80 u. 120°C (± 0,1°C) folgende Halbwertszeiten (Min.) NMR.-spektrometrisch in CD<sub>3</sub>CN(+) bzw. Aceton-d<sub>6</sub>(<sup>++</sup>) bestimmt<sup>4)</sup>.

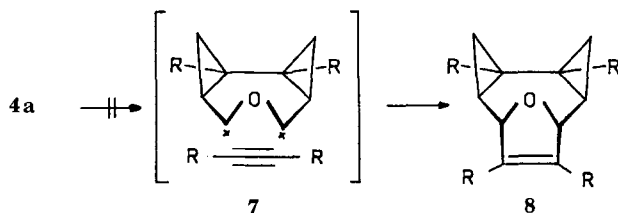
T (°C)	80,0	90,0	100,5	110	120,0	E <sub>a</sub> (kcal/Mol)	A (s <sup>-1</sup> )
<b>4a</b>	–	125,0( <sup>++</sup> )	43,0( <sup>+</sup> )	18,5( <sup>++</sup> )	6,9( <sup>+</sup> )	27,4	3,2 · 10 <sup>12</sup>
<b>4b</b>	42,3( <sup>+</sup> )	15,2( <sup>++</sup> )	5,3( <sup>+</sup> )	–	–	26,5	8,3 · 10 <sup>12</sup>

<sup>2)</sup> Nach ersten orientierenden Messungen liegt der Koaleszenzpunkt für die Azaverbindung **6b** im Bereich von ca. 10°, für das Oxaisomere **6a** indes unterhalb – 50°. Für diese speziell durch das O-Glied bedingte grössere Beweglichkeit des Cyclononatrienringes ist das Oxaacyclotri-  
veratrylen [7] ein schönes Beispiel.

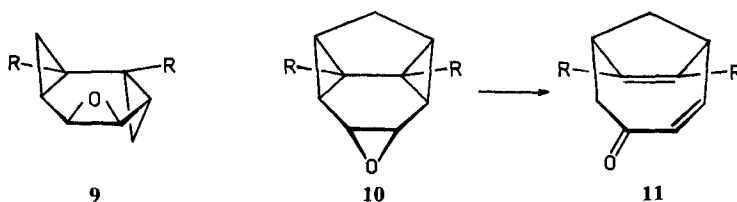
<sup>3)</sup> Für die Aufnahme der Massenspektren haben wir Herrn Doz. Dr. *H. Achenbach* und Herrn Dipl. Chem. *W. Kari* herzlich zu danken.

<sup>4)</sup> Wir untersuchen zur Zeit systematisch die Lösungsmittelabhängigkeit dieser Isomerisierungen.

Die daraus errechneten kinetischen Parameter sind vergleichbar den für die Umwandlungen **1a** → **2a** ( $E_a = 30$  kcal/Mol;  $A = 2,3 \cdot 10^{13}$ ) [8] und **1b** → **2b** ( $E_a = 24,8$  kcal/Mol;  $A = 6,5 \cdot 10^{13}$ ) [9] bestimmten Werten. Da auch die Pyrolyse von **4a** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester einheitlich zu **6a** führt und kein sich von einem dipolaren oder diradikalischen Zwischenprodukt des Typs **7** [10] ableitendes Addukt **8** beobachtet wird [11], nehmen wir an, dass die Öffnung der drei Einfachbindungen in **4a, b** konzertiert erfolgt – gemäss Orbitalsymmetriebetrachtungen<sup>5)</sup> ein «erlaubter» Prozess.

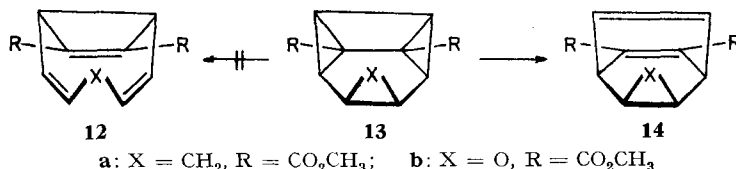


Im Einklang damit, dass die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen der Trishomobenzol-derivate **9** [5] und **10** [12] mit einem transständigen Dreiring als  $-\pi 2s + \pi 2a + \pi 2a$ -Cycloreversionen ebenfalls symmetrieerlaubt [13], aus sterischen Gründen jedoch wenig wahrscheinlich sind, bleiben **9** und **10** bis ca.  $170^\circ$  unverändert.



Oberhalb  $170^\circ$  erleidet **10** eine wenig spezifische (mit  $\text{AgBF}_4$  sehr viel selektivere) Umlagerung unter C-O-Spaltung des Oxiranringes zu einem Produkt, dem wir vorläufig die bicyclische Struktur **11** zuschreiben [14].

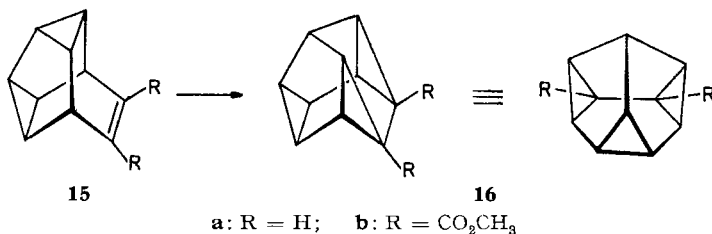
Für die Beurteilung des Anwendungsbereiches des  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Weges **4** → **6** für die Synthese von Cyclonona-1,4,7-trien-Abkömmlingen ist die Feststellung wichtig, dass die im Übergangszustand **5** effektive Homokonjugationsenergie [15] in den vor kurzem von uns synthetisierten überbrückten Trishomobenzolverbindungen **13a, b** nicht ausreicht, um die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umlagerung zu **12a, b** zu erzwingen; es entstehen ausschliesslich **14a, b** [16].



Es fehlen uns noch Daten bezüglich der Leichtigkeit einer  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung in dem zu **10** analogen, überbrückten all-*cis*-System; indes lassen die für **4a, b** oben

<sup>5)</sup> Herrn Dr. R. Gleiter danken wir für klärende Diskussionen.

aufgeführten, relativ kleinen Aktivierungsenergien verstehen<sup>6)</sup>, dass die Überbrückung aller Dreiringe in den durch  $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition [12] [19] aus **15a, b** gebildeten «Mitrane»<sup>7)</sup> **16a, b** offensichtlich eine leichte  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung zu den «Triquinacenen» [20] verursacht<sup>8)</sup>.

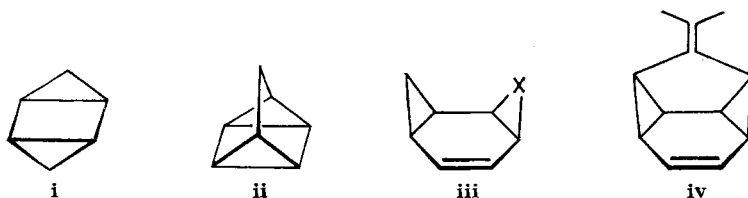


Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 40. Mitteilung: H. Prinzbach & D. Stusche, *Angew. Chem.* **82**, 836 (1970).
- [2] H. Prinzbach, M. Arguelles & E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78**, 1057 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel & W. Auge, *Chimia* **21**, 469 (1967); H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann & C. Franke, *Helv.* **51**, 911 (1968); H. Prinzbach & P. Vogel, *Helv.* **52**, 396 (1969).
- [3] H. Prinzbach, R. Fuchs & R. Kitzing, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); H. Prinzbach, *Pure appl. Chemistry* **16**, 17 (1968); G. Kaupf, J. Perreten, R. Leute & H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **103**, 2288 (1970).
- [4] H. Prinzbach, D. Stusche & R. Kitzing, *Angew. Chem.* **82**, 393 (1970).
- [5] D. Stusche, Dissertation, Univ. Freiburg, 1971.
- [6] W. R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **671**, 10 (1963); K. G. Untch, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 345 (1963); K. G. Untch & R. J. Kurland, *ibid.* **346** (1964); P. Radlich & S. Winstein, *ibid.* **344** (1963); K. G. Untch & R. J. Kurland, *J. mol. Spectroscopy* **14**, 156 (1964).
- [7] A. Lüttringhaus & K. C. Peters, unveröffentlicht.
- [8] M. Arguelles, Dissertation, Univ. Lausanne, 1970.
- [9] R. Fuchs, Dissertation, Univ. Lausanne, 1970.
- [10] H. Prinzbach & M. Klaus, *Angew. Chem.* **81**, 289 (1969); T. Do-Minh, A. Trozzolo & G. W. Griffin, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1402 (1970); D. R. Arnold & L. A. Karnischky, *ibid.* **92**, 1404 (1970).
- [11] H. Prinzbach & J. Markert, unveröffentlicht.
- [12] H. Prinzbach, M. Klaus & W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969).
- [13] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969).

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. den Einfluss der zusätzlichen Überbrückung auf die thermische Stabilität von i und ii [17] bzw. von iii und iv (s. [18]).



<sup>7)</sup> «Mitrane» ist der in unserer Arbeitsgruppe übliche Trivialname für das Hexacyclo-[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>6,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]decan.

<sup>8)</sup> Gleichzeitig und auf gleichem Wege haben A. de Meijere et al. die Synthese von **16a** in Angriff genommen (A. de Meijere, Privatmitteilung).

- [14] *H. Prinzbach, W. Mayer & D. Forster*, unveröffentlicht.  
 [15] *P. Bischof, R. Gleiter & E. Heilbronner*, *Helv.* 53, 1643 (1970), dort frühere Literatur.  
 [16] *H. Prinzbach, W. Eberbach & G. Philippossian*, *Angew. Chem.* 80, 910 (1968); *P. Würsch*, Dissertation, Univ. Lausanne, 1970.  
 [17] *H. M. Frey*, *J. Chem. Soc.* 1964, 365.  
 [18] *H. Prinzbach, W. Auge & M. Basbudak*, *Helv.* 54, 759 (1971).  
 [19] *H. Prinzbach, D. Stusche, H. A. Kinsky & R. Askani*, unveröffentlicht.  
 [20] *R. B. Woodward, T. Fukunaga & R. C. Kelly*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3162 (1964); *T. Jacobson*, *Acta chem. scand.* 21, 2235 (1967).

## 76. Photochemische Umwandlungen, 42 [1] Photoisomerisierungen im 5-Isopropyliden-tetracyclo- [4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-System

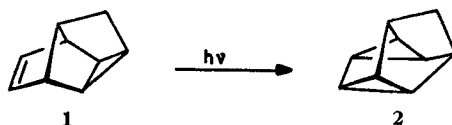
Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von **H. Prinzbach, W. Auge** und **M. Basbudak**  
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

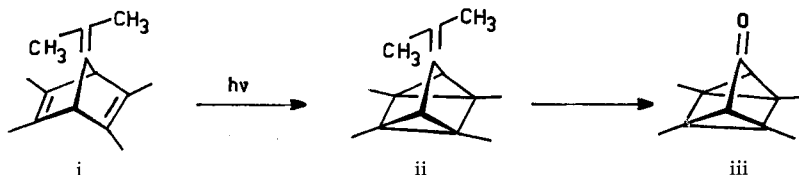
(2. II. 71)

*Summary.* Direct photochemical excitation of the tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-enes **7a–d** leads to a mixture of the isomers **8a–d** and **10a–d**, with the former being the main products. On sensitization by acetone the formation of **10a–d** is clearly favored. The *cis*-bishomobenzenes **9a–d** are the postulated intermediates. Spectral data and some thermal reactions are described.

Die photochemische  $[2\pi + 2\sigma]$ -Isomerisierung des Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-Gerüsts hat sich als wertvoller Syntheseweg für den Pentacyclus **2** erwiesen [2]. Die Erwartung indes, analog die Methylenderivate **3** bzw. **6** aus **4**<sup>2)</sup> bzw. **7** herstellen zu können, hat sich nicht erfüllt<sup>3)</sup>.



- <sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in *Chem. Ber.* erscheinen.  
<sup>2)</sup> Die Substrate **4a–c** und **7a–d** wurden aus den zugehörigen 7-Methylenbornadienderivaten [3] und Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Propiolsäure-methylester bzw. Phenylpropionsäure-methylester gewonnen.  
<sup>3)</sup> Die Absicht war, entsprechend der Darstellung der Quadricyclanone iii aus i bzw. ii [4] die Photoprodukte **3** bzw. **6** in die pentacyclischen Ketone bzw. in 5-Stellung funktionalisierte Derivate von **2** abzuwandeln.



Inzwischen wurden solche Derivate auf ähnlichem Weg, jedoch nicht über die Ketonstufe, synthetisiert [5].