

- [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^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-System

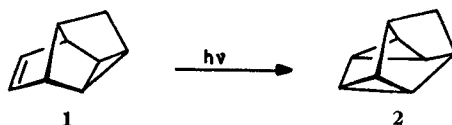
Vorläufige Mitteilung¹⁾

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

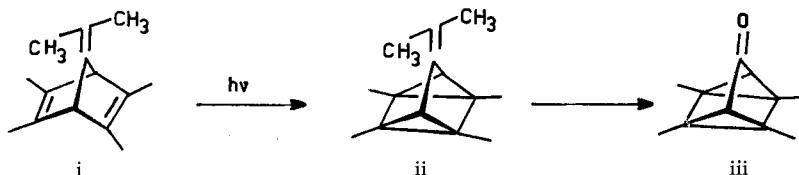
(2. II. 71)

Summary. Direct photochemical excitation of the tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]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^{2,4}.0^{3,7}]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**²⁾ bzw. **7** herstellen zu können, hat sich nicht erfüllt³⁾.



- ¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in *Chem. Ber.* erscheinen.
²⁾ Die Substrate **4a–c** und **7a–d** wurden aus den zugehörigen 7-Methylenbornadienderivaten [3] und Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Propiolsäure-methylester bzw. Phenylpropionsäure-methylester gewonnen.
³⁾ 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.



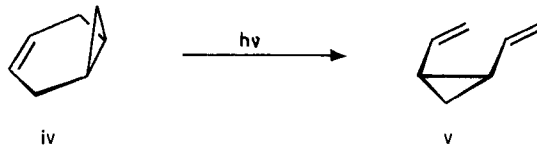
Inzwischen wurden solche Derivate auf ähnlichem Weg, jedoch nicht über die Ketonstufe, synthetisiert [5].

Bei der direkten wie auch sensibilisierten Anregung der Benzhydrylidenderivate **4a, b, c** sind **3a, b, c** nicht nachweisbar; es entstehen in z. T. hervorragender Ausbeute die Methylentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonadiene **5a, b, c** [6]⁴⁾.

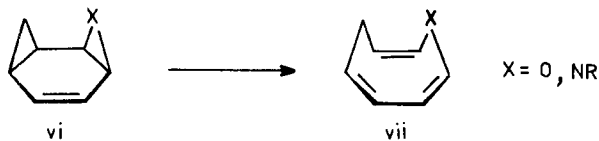
Auch die im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen unserer Gruppe [1] [8] angestrebte 1,3-sigmatrope Verschiebung der Bindung C(1)–C(6) wird nicht beobachtet. Dieser Reaktionsweg tritt jedoch im Falle der Isopropylidenverbindungen **7a–d** bei der *direkten* Belichtung in Konkurrenz mit der Umlagerung **7** → **8** auf und wird bei der *Aceton-sensibilisierten* Anregung zum bevorzugten Weg der Stabilisierung. In Ausbeuten von 55 bis 80% werden die überbrückten Cyclooctatriene **10a–d** isoliert. Vor allem die Tatsache, dass die beiden isomeren Substrate **7a, b** das gleiche Produkt (**10a** = **10b**, jeweils ca. 80%) liefern, macht die Bishomobenzolverbindungen **9a–d** als Zwischenstufen sehr wahrscheinlich. Dabei ist freilich noch nicht geklärt, ob der Übergang zu **10a–d** thermisch oder photochemisch ausgelöst wird. Es ist bisher nicht gelungen, durch Absenkung der Reaktionstemperatur auf -60° **9a–d** direkt (UV.-NMR.-spektrometrisch) nachzuweisen oder mit CH_2N_2 abzufangen⁵⁾.

Die sehr reaktionsfreudigen, wenig stabilen Tricyclen **8a–d** sind strukturell durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten (Tab.) und zahlreiche Analogien [10] mit den sehr viel beständigeren Benzhydrylidenanalogen **5a–c** gesichert. Auch die Struktur der Photoprodukte **10a–d** folgt eindeutig aus den spektrometrischen Messungen (Tab.). Besonders übersichtlich sind die Daten von **10c**, für welches das NMR.-

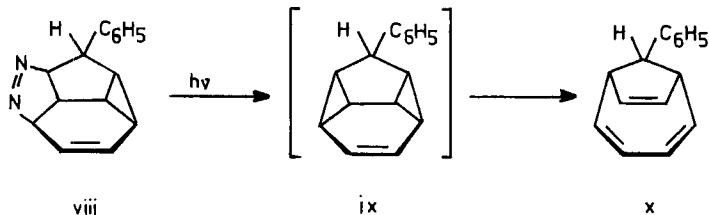
- 4) Formal lässt sich diese Umwandlung als photochemisch «erlaubte», im Grundsystem u. W. noch nicht realisierte, $-\pi 2s + \sigma 2s + \pi 2a$ -Cycloreversion (des Typs **iv** → **v**) [7] klassifizieren.

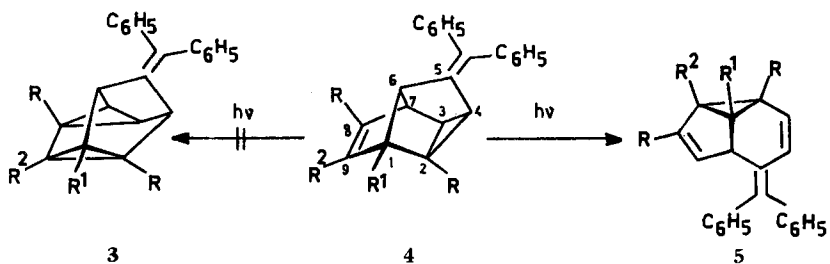


- 5) Im Hinblick auf die Leichtigkeit der thermischen $-\pi 2s + \sigma 2s + \sigma 2s$ -Cycloreversion in nicht-überbrückten, weniger gespannten *cis*-Bishomobenzolabkömmlingen wie z. B. **vi** → **vii** [8] wird es verständlich, dass auch bei -60° die Zwischenstufen **9a–d** nur kurzzeitig existieren.



Auch für die Bildung von **x** bei der Photolyse des Pyrazolins **viii** wird eine Bishomobenzolzwischenstufe (**ix**) postuliert [9].



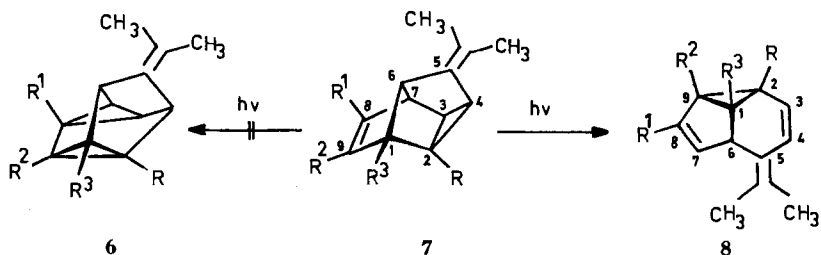


3

4

5

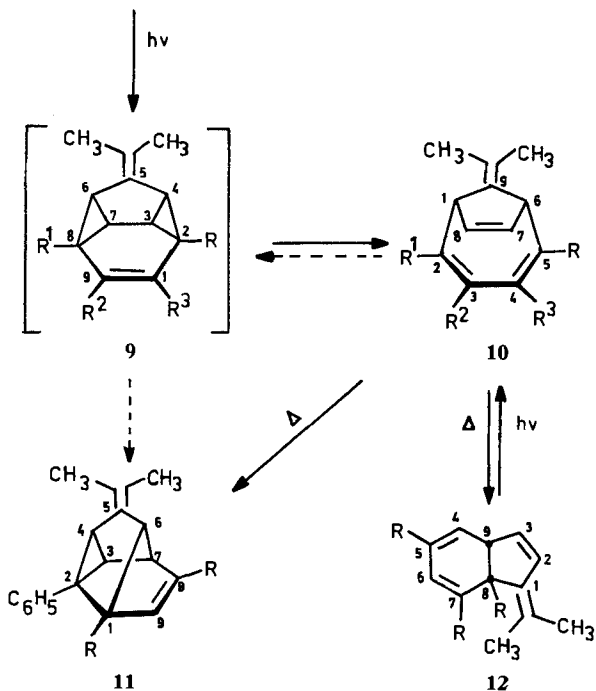
a: R = CO₂CH₃ R¹ = H R² = CO₂CH₃
 b: R = R¹ = CO₂CH₃ R² = H
 c: R = CO₂CH₃ R¹ = R² = H



6

7

8



9

10

11

12

a: R = R¹ = R² = CO₂CH₃ R³ = H
 b: R = R¹ = CO₂CH₃ R² = H R³ = CO₂CH₃
 c: R = R¹ = CO₂CH₃ R² = R³ = H
 d: R = CO₂CH₃ R¹ = C₆H₅ R² = CO₂CH₃ R³ = H

Smp. und spektroskopische Daten

Substanz UV.^{c)}

(Smp. °C) (Ausbeute) (%)	λ_{\max} (nm; (ϵ))	Chemische Verschiebungen (τ -Werte)								
		H–C(1)	H–C(2)	H–C(3)	H–C(4)	H–C(6)	H–C(7)	H–C(8)	H–C(9)	CO ₂ CH ₃
8a (–) (22) ^{a)}	262 (11000)	6,84 ^{e)}	–	3,91	3,61	6,03	3,66	–	–	6,41 6,49 6,57
8b (–) (35) ^{a)}	255 (10700)	– ^{f)}	–	4,41	3,42	5,48	3,72	–	6,10–6,40	6,10–6,40
8c (–) (35) ^{a)}	259 (10000)	7,50 ^{f)}	–	4,14	3,53	5,83	3,70	–	7,05	6,10–6,40
8d (–) (40) ^{a)}	249 (14700) 255 (S, 12900) ^{d)}	6,95 ^{f)}	–	4,13	3,55	5,77	4,49	–	–	6,27 6,57
10a, b (130–131) (35) ^{a)} (80) ^{b)}	213 (S, 14000) 232 (S, 10600) 269 (S, 3700)	6,18 ^{e)}	–	–	2,53	5,47	4,08	4,43	–	6,43 6,49 6,52
10c (105–106) (4) ^{a)}	308 (11500)	5,60 ^{f)}	–	3,06	3,06	5,60	4,52	4,52	–	6,20
10d (134) (55) ^{b)}	320 (11200)	5,95 ^{e)}	–	–	2,29	5,23	4,36	4,59	–	6,55 6,95
11 (130–131) (90)	234 (11200)	– ^{f)}	–	7,88	7,28	7,02	6,72	–	2,81	6,72 6,42
12 (162–163) (90)	235 (S, 5900) 240 (S, 5000) 290 (S, 6700)	– ^{f)}	4,78	4,47	2,44	1,77	–	–	5,41	6,15 6,25

a) Direkte Belichtung. b) Sensibilisierte Belichtung. c) In Äthanol. d) In Acetonitril. e) In Deuterobenzol. f) In Tetrachlorkohlenstoff.

Spektrum erwartungsgemäss nur drei Sorten von Gerüstprotonen (im Verhältnis 2:2:2) sowie äquivalente Methyl- und Esterprotonen aufweist⁶⁾. In dem intensiven Absorptionsmaximum bei 308 nm ($\epsilon = 11500$) wird die Ähnlichkeit des dafür verantwortlichen Chromophors mit dem des Cyclohexadien-(1,3)-dicarbonsäure-(1,4)-dimethylesters evident (λ_{\max} (Äthanol) = 307 nm ($\epsilon = 13000$)) [12]. Die Blauverschiebung bei **10a** = **10b** ist mit der durch die zusätzliche Estergruppe bedingten, an Modellen offensichtlichen Verdrillung dieses Chromophors plausibel gedeutet. Diese

⁶⁾ Soweit vergleichbar, ist das Spektrum sehr ähnlich dem des N-Cyan-9-aza-bicyclo[4.2.1]nona-2.4.7-triens [11].

NMR.		Kopplungskonstanten (in Hz)														MS.	
C_6H_5	CH_3	$J_{1,3}$	$J_{1,6}$	$J_{1,7}$	$J_{1,8}$	$J_{1,9}$	$J_{2,3}$	$J_{2,9}$	$J_{3,4}$	$J_{3,9}$	$J_{4,6}$	$J_{4,9}$	$J_{6,7}$	$J_{6,8}$	$J_{7,8}$	$J_{7,9}$	(m/e) (M^+)
–	8,40–8,56	0,8	8,0	1,0				10,0				2,4				–	
–	8,05–8,27							10,0				2,6		0,7		–	
–	8,10–8,34	7,3				6,9		10,0				2,7				–	
2,72–2,83	–	8,0		0,9				10,0				2,0				–	
–	8,30			1,9	6,6					1,1	6,1	1,0	9,0			332	
–	8,36			1,5								1,5				274	
2,55–3,00	8,38 8,47			1,0	2,5					1,0	2,5	1,0	6,0			–	
2,88	8,15 8,30							5,0		1,7				1,0		–	
–	8,37 8,56					5,5 <0,5		2,5		1,0		1,0				332	

Verdrillung des Cyclooctatrienskeletts ist mitverantwortlich dafür, dass die Kopplungen zwischen den Gerüstprotonen in **10a** = **10b** nicht unerheblich voneinander abweichen. Derartige sterische Faktoren dürften auch dazu beitragen, dass **10c** bis ca. 180° thermisch unverändert bleibt, **10a** = **10b** hingegen ab 170° zu **12**, **10d** ab 180° zu **11** umgelagert wird. Die Struktur **11** lässt sich aus den Spektraldaten ableiten und ist zudem durch eine unabhängige Synthese bewiesen⁷⁾. [4 + 2]-Addition bei erhöhter Temperatur von **10d** zu **9d** und 1,3-Verschiebung der Bindung C(2)–C(4) sind die mechanistisch naheliegenden Reaktionsschritte. Für die Strukturzuordnung **12** sind vor allem die UV.- und NMR.-Daten massgebend sowie die an dem Additionsprodukt mit CH_2N_2 und Folgeprodukten gesammelten Informationen [10]. Bei direkter wie auch bei sensibilisierter Anregung wird **10a** = **10b** quantitativ zurückerhalten.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 41. Mitteilung: H. Prinzbach & D. Stusche, *Helv.* 54, 755 (1971).
- [2] H. Prinzbach & D. Hunkler, *Angew. Chemie* 79, 232 (1967); E. Wischott & P. v. R. Schleyer, *ibid.* 79, 680 (1967); P. K. Freeman & D. M. Balls, *J. org. Chemistry* 32, 2354 (1967).
- [3] H. Prinzbach & J. Rivier, *Helv.* 53, 2201 (1970).
- [4] H. Prinzbach & J. Rivier, *Helv.* 53, 2219 (1970).
- [5] R. M. Coates & J. L. Kirkpatrick, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4883 (1970); P. v. R. Schleyer & R. E. Leone, *ibid.*, 90, 4164 (1968).
- [6] H. Prinzbach & W. Auge, *Angew. Chem.* 81, 222 (1969).
- [7] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- [8] H. Prinzbach, J. Herr, H. Sauter & D. Stusche, in Vorbereitung.

⁷⁾ **11** entsteht bei der Addition von Propiolsäure-methylester an das aus Dimethylfulven und Phenylpropiolsäure-methylester hergestellte Addukt [13].

- [9] *H. Tsuruta, K. Kurabayashi & T. Mukai*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 7167 (1968).
[10] *W. Auge*, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br., 1970; *M. Basbudak*, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br., 1971.
[11] *A. G. Anastassiou*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 1527 (1968).
[12] *H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein & R. Kitzing*, Chem. Ber. *98*, 2201 (1965).
[13] *G. Kaupp & H. Prinzbach*, Helv. *52*, 956 (1969).

IUPAC – Tentative Nomenclature, Symbols, Units, and Standards

The following Appendices are in process of being issued in the Information Bulletin of IUPAC:
No. 9. Abbreviations and Symbols for Nucleic Acids, Polynucleotides and their Constituents.
No. 10. Abbreviations and Symbols for Description of Conformation of Polypeptide Chains.
No. 11. Tentative Recommendations for Presentation of Raman Spectra for Cataloging and Documentation in Permanent Data Collections.

No. 12. Abbreviations for Synthetic Polymers and Polymer Materials.

No. 13. Basic Definitions of Terms Relating to Polymers.

The first publication in the new series of Technical Reports will also be available shortly:

No. 1. Collaborative Study of a Method for Determination of Concentration and Purity of Aflatoxin Standards and Use of the Method for Measuring Stability of the Standards.

Gratis copies may be obtained by writing to the IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

Critical Phenomena

Lindau (Lake of Constance), W.-Germany, on the 21th–24th September 1971

Conference organised by Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie and Société de Chimie physique (France)

Theoretical and experimental aspects of critical phenomena will be discussed with emphasis on scattering phenomena, transport properties, fluid mixtures, metallic systems and molten salts. Superfluidity and superconductivity are excluded.

Lectures are expected from: *M. J. Buckingham*, Australia; *B. Chu*, USA; *S. Claesson*, Sweden; *P. G. de Gennes*, France; *O. W. Dietrich*, Denmark; *E. U. Franck*, Germany; *J. Joffrin*, France; *A. Münster*, Germany; *S. Rowlinson*, Great Britain; *R. L. Scott*, USA; *J. V. Sengers*, USA; *N. J. Trappeniens*, Netherlands; *J. Yvon*, France. – *The submission of short contributions is encouraged.*

Conference languages are German, French and English.

Registration fee: DM 20 for members of the organising societies, DM 40 for non-members and DM 5 for students.

For the first circular with forms for submission of papers for the consideration of the Organising Committee and for more details please contact

Prof. Dr. *G. M. Schneider*, Ruhr-Universität Bochum, NC 7/72, Postfach 2148, 463 Bochum, W.-Germany, or

Monsieur *C. Troyanowsky*, Secrétaire général, Société de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, F-75-Paris (5e).