

191. „Nichtcarbenoide“ Zwischenstufen bei der Fragmentierung von α -Cyclopropyltosylhydrazonen

von G. Ohloff und W. Pickenhagen

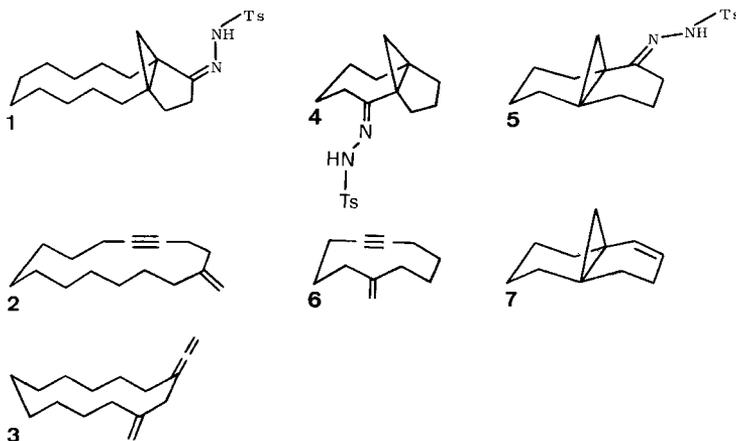
Firmenich & Cie., Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(12. VII. 71)

Summary. The sodium salts of the tricyclic tosylhydrazones **1**, **4** and **5** yield by base-catalyzed fragmentation between 130–160° the monocyclic ring expansion products **2**, **3**, and **6**. IR.-spectrometry suggests a diazoalkane **A** as the principal intermediate of the fragmentation. Besides the known carbene mechanism the reaction is considered to pass through a noncarbenoid intermediate.

Macrocyclische Acetylenketone sind seit 4 Jahren aus bicyclischen Vorläufern durch Fragmentierung ihrer sauerstoffüberbrückten α,β -Epoxy-tosylhydrazone leicht zugänglich geworden [1] [2]. Die Bedeutung dieser Reaktion ist in der Zwischenzeit nicht nur von vielen Laboratorien erkannt und weiterentwickelt worden [3], sondern sie hat bereits seit kurzem Eingang in die Technik gefunden [4].



Es lag daher nahe, das reaktive Verhalten entsprechender Verbindungen zu untersuchen, in denen die 1,2-Epoxygruppe durch einen Cyclopropanring ausgetauscht worden ist. Wie wir nun fanden, liess sich das Tosylhydrazone des Tricyclo[10.3.1.0^{1,12}]-hexadecan-13-ons (**1**) als Natriumsalz durch Erhitzen auf 160° in der gleichen Menge Zeolith [5] glatt und in 80-proz. Ausbeute fragmentieren. Als überwiegendes Hauptprodukt (88%) entstand dabei das gewünschte 5-Methylcyclopentadecin (**2**) neben 12% Cyclotridecanderivat **3**. Die Struktur beider Produkte ging aus ihren spektroskopischen Daten hervor, die im experimentellen Teil näher beschrieben werden.

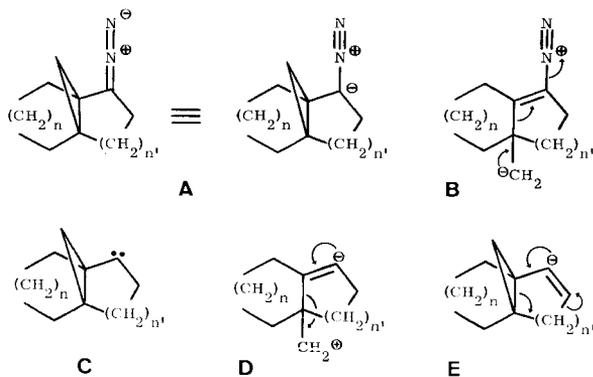
Zum Strukturbeweis behandelten wir **2** mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von HgSO₄, was zu einem 4-Methylcyclopentadecanon führte, das sich kataly-

lytisch zum entsprechenden (\pm)-iso-Muscon [6] hydrieren liess. Als Hauptprodukt wird dabei ein tert. Alkohol gefasst, welcher – wie später zu berichten sein wird – aus einer transannularen Reaktion von **2** stammt. Mit dem Triphenyl-methylen-phosphoran versetzt, ging Cyclopentadecin-5-on [1] in einer *Wittig*-Reaktion in 80-proz. Ausbeute in ein 5-Methylencyclotadecin über, das die Struktur des Hauptproduktes **2** der Fragmentierung von **1** besass.

Beim Erhitzen von **1** auf 160° in Xylol konnte **3** unter einer Reihe nicht näher untersuchter Produkte in nur 6-proz. Ausbeute erhalten werden. Führte man jedoch diese Fragmentierung in Gegenwart einer Mischung von Kupferpulver und Kupferchlorid aus, so stieg die Ausbeute an **3** auf über 30% an.

Tricyclo[5.3.1.0^{1,7}]undecan-2-on-tosylhydrazon (**4**) lieferte unter den Bedingungen der Fragmentierung einzig 6-Methylencyclododecin (**6**), während das Reaktionsprodukt des isomeren Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2-on-tosylhydrazons (**5**) zwar noch zur Hauptmenge aus **6** bestand, jedoch bereits 42% des tricyclischen Olefins **7** enthält. Die Darstellung der bisher unbekanntenen Ausgangsverbindungen **1**, **4** und **5** ist im experimentellen Teil beschrieben worden.

Reaktionsmechanismus. Auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse glauben wir die Bildungsweise der macrocyclischen Verbindungen **2**, **3** und **6** aus den entsprechenden tricyclischen Vorläufern **1**, **4** und **5** erklären zu können. Darüber hinaus soll die vorliegende Untersuchung einen tieferen Einblick in die Vorgänge der basenkatalysierten Fragmentierung der Tosylhydrazone von α -Ketocyclopropanen vermitteln.



Die bereits bei 130° stattfindende Pyrolyse von Tosylhydrazon **4** führte nach Destillation zu einem rotbraunen, stark gasentwickelnden Produkt. Eine intensive Absorptionsbande im IR. bei 2040 cm⁻¹, wie sie für die Streckschwingung der N=N-Bindung beobachtet wurde [7], zeigt die Anwesenheit eines Diazoalkans [8] an. Dieser Befund wird dadurch erhärtet, dass mit der Beendigung der Stickstoffentwicklung ebenfalls die Bande bei 2040 cm⁻¹ verschwunden ist. Als einziges Reaktionsprodukt lag dann 6-Methylencyclododecin (**6**) vor. Aus diesem Grunde neigen wir zur Annahme, dass die Acetylenverbindung **6** direkt aus dem Diazoalkan **A** unter Beteiligung des Diazostickstoffs als starke Abgangs-Gruppe erfolgen kann, was durch das Formelschema **B** symbolisiert werden soll. Diese Interpretation der Acetylenbildung ergänzt den von anderen Autoren angenommenen Carben-Mechanismus **C** → **D** [5] [9].

Ebenso fehlen uns experimentelle Hinweise für die Annahme kationischer Zwischenprodukte bei der Fragmentierung von **1**, **4** und **5**, wie dies für die Umwandlung des Cyclopropancarbaldehyd-tosylhydrazons zu Bicyclobutan angenommen wurde [10].

Demgegenüber kann die Bildung der Allen-Verbindung **3**, ebenso wie des normalen *Bamford-Stevens*-Produktes **7** [11] aus **5**, aus dem Carben-Zwischenprodukt **C** des Tosylhydrazons **1** erfolgt sein. Als zentrales Zwischenprodukt für **3** und **7** wäre das Vinyl-Anion **E** anzusehen, das entweder durch Protonenaufnahme ohne tiefgreifende C-Gerüstumlagerung in **7** übergeht oder aber durch Reorganisation des Elektronensystems entsprechend **E** das Allen **3** liefert. Hinweise für die Existenz eines Vinyl-Anions als reaktives Zwischenprodukt haben wir kürzlich [12] bei der Umsetzung des Hydrazons des (+)-Epoxy- α -dihydrojonons unter den Bedingungen der *Wharton*-Reaktion [13] erhalten. Es ist bekannt, dass Kupfersalze die Bildung eines Carbens **C** aus Diazoalkanen **A** fördern. Tatsächlich steigt in Gegenwart dieser Salze die Ausbeute an Allen **3** auf Kosten der Acetylenverbindung **2**. Noch krasser zeigt sich dieser Unterschied bei der Zersetzung des Natriumsalzes von **5**. Während sich durch Pyrolyse von **5** die beiden Produkte **6** und **7** in ungefähr gleichem Verhältnis (58:42) bilden, verschiebt sich in Gegenwart von Kupfersalzen dieses Verhältnis drastisch zu Gunsten des *Bamford-Stevens*-Produktes **7** (20:80). Dieser Befund erhärtet die Vermutung, dass der Zerfall von **1** und **5** aus **A** über die beiden Zwischenstufen **B** und **E** verläuft, während die Umlagerung von Tosylhydrazon **4** ausschliesslich über **B** erfolgen sollte. Es sei noch erwähnt, dass die Bildung von Allen **3** aus dem 1,5-Alkenin-Derivat **2** weder durch Hitze noch durch Kupfersalze hervorgerufen werden kann. Diese Beobachtung jedoch schliesst einen der *Cope*-Umlagerung entsprechenden Mechanismus für die Bildung des Allens **3** aus.

Ob dieser auf Grund der vorliegenden Ergebnisse postulierte «nichtcarbenoide» Mechanismus für die Bildung von Acetylenen aus α -Cyclopropyltosylhydrazonen lediglich im Falle der untersuchten tricyclischen Verbindungen **1**, **4** und **5** Gültigkeit besitzt, oder auch auf andere Systeme, die Diazoalkane bilden können, übertragen werden kann, wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

Wir danken Herrn Professor *A. Eschenmoser* und Herrn Professor *G. Büchi* für anregende Diskussionen.

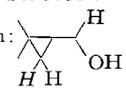
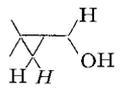
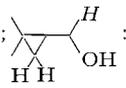
Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Smp. sind unkorrigiert. Die Analysen und Bestimmungen der physikalischen Konstanten führte unser mikroanalytisches Laboratorium unter der Leitung von Dr. *F. Gautschi* aus.

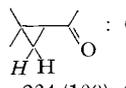
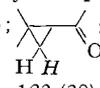
Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen erfolgten mit einem *Aerograph*-Gas-Chromatographen der Firma *Wilkins*, Modell A 700 Autoprep.

Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Spektralphotometer Modell A-21 mit Kochsalz-Optik aufgenommen. Zur Aufnahme der NMR.-Spektren diente ein *Varian* A-60 Spektrophotometer mit einer Frequenz von 60 MHz. Normalerweise wurden die Spektren in 3–5-proz. CCl_4 -Lösung mit Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard aufgenommen. Die Signale sind in ppm angegeben. Wenn nichts anderes vermerkt, wird ihre Struktur durch folgende Abkürzungen angegeben: *s* = Singulett; *d* = Dublett; *t* = Triplett; *qu* = Quadriplett; *m* = Multiplett; *b* = breites, mehr oder weniger strukturiertes Signal. Die Massen-Spektren (MS.) wurden mit Hilfe eines *Atlas*-CH4-Gerätes angefertigt. Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals.

1. *Fragmentierung von Tosylhydrazon 1 als Na-Salz.* – a) *Tricyclo[10.3.1.0^{1,12}]hexadecan-2-ol* durch Cyclopropanierung von $\Delta^{1(12)}$ -Bicyclo[10.3.0]pentadecen-13-ol nach Furukawa [14]. 19 g $\Delta^{1(12)}$ -Bicyclo[10.3.0]pentadecen-13-ol in 100 ml Benzol wurden zu 20 g Diäthylzink in 150 ml Benzol getropft. Zu dieser Lösung gab man bei 35° innerhalb 1 Std. 21 g Methylenjodid, rührte das Gemisch 4 Std. bei 35° und goss dann auf 1,5 kg Eisstücke. Das ausgefallene Zinkhydroxid wurde abfiltriert und zweimal mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde viermal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die 18,5 g Rückstand wurden in 100 ml Petroläther gelöst. Nach 3 Std. Stehen im Eisbad waren aus dieser Lösung 7,1 g (37%) weisse Kristalle ausgefallen; nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (80–100°): Smp. 80–81°. – IR.-Spektrum: OH-Valenzschwingung bei 3320 cm⁻¹; Cyclopropanbanden bei 3055 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung) und 825 cm⁻¹ (CH-Waggingschwingung). – NMR.-Spektrum:

 : 0,25 ppm (1 H, *d*; *J* = 4,5 cps);
 : 0,77 ppm (1 H, *d*; *J* = 4,5 cps);
 : 4,15 ppm (*m*). – MS.: *m/e*: 236 (60), 218 (32), 192 (11,5), 149 (13), 135 (19), 121 (31), 109 (91), 108 (43), 96 (77), 95 (87), 93 (54), 92 (98), 91 (75), 81 (62), 79 (57), 69 (44), 68 (39), 67 (62), 55 (76), 43 (55), 41 (100), 39 (25), 29 (37,5).

b) *Tricyclo[10.3.1.0^{1,12}]hexadecan-13-on.* 5,5 g Chromtrioxid wurden bei +20° in 50 ml Pyridin gelöst. Zur hellgelben Komplexlösung gab man 5,2 g Tricyclo[10.3.1.0^{1,12}]hexadecan-13-ol, wobei man die Reaktionstemperatur im Wasserbad unter 25° hielt. Nach weiterem 14stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde das braunschwarz gewordene Gemisch auf 150 ml Wasser gegossen und fünfmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes ergab 4,7 g (91%) eines kristallinen Produktes folgender Konstanten: Sdp. 116–118°/0,05 Torr, Smp. 54–55,5° (aus Petroläther). – IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 3050 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung) und 1025 cm⁻¹ (Ringdeformation) sowie Carbonylabsorption bei 1715 cm⁻¹. – NMR.-Spektrum:

 : 0,70 ppm (1H, *d*; *J* = 4,5 cps);
 : 1,05 ppm (1 H, *d*; *J* = 4,5 cps). – MS.: *m/e*: 234 (100), 216 (3), 163 (11), 149 (25), 135 (30), 123 (30), 121 (32), 110 (29), 109 (98), 108 (32), 107 (45), 96 (37), 95 (57), 93 (34), 91 (29), 82 (30), 81 (60), 79 (53), 77 (22), 67 (60), 55 (65), 53 (22), 43 (47), 41 (82), 39 (24), 29 (27).

c) *Tricyclo[10.3.0.1^{1,5}]hexadecan-12-on-tosylhydrazon (1).* Eine Lösung von 4,7 g Tricyclo[10.3.0.1^{1,5}]hexadecan-12-on, 3,2 g Tosylhydrazin und 0,1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 40 ml Methanol wurde eine Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei 5,6 g (72%) weisse Kristalle ausfielen. Smp. 164° (Zers.) (aus Methanol).

$C_{23}H_{34}N_2O_2S$	Ber. C 68,85	H 8,53	N 6,97	S 8,00%
(402,58)	Gef. „ 68,95	„ 8,63	„ 7,10	„ 8,14%

d₁) *Thermische Umsetzung des Na-Salzes von 1.* Eine Aufschlammung von 4,0 g Tosylhydrazon 1 in 100 ml Methanol wurde mit der berechneten Menge Na-Methylat in 30 ml Methanol versetzt (die Kristalle gingen dabei in Lösung) und 2 Std. auf 40° erhitzt. Dann wurde im Rotationsverdampfer im Vakuum eingedampft und der kristalline Rückstand 5 Std. bei 0,01 Torr getrocknet. Die Kristalle (4,2 g) wurden mit 4,0 g gereinigtem Zeolith gemischt und im Hochvakuum 30 Min. auf 160° erhitzt. Dabei destillierten 1,75 g (80,5%) einer farblosen Flüssigkeit über, die nach gas-chromatographischer Analyse aus zwei Verbindungen im Verhältnis von 1:7 bestand, welche mittels präparativer Gas-Chromatographie rein erhalten wurden.

Das Produkt mit der niederen Retentionszeit zeigte folgende spektroskopischen Eigenschaften: IR.-Spektrum: C=C=C-Valenzschwingung bei 1955 cm⁻¹; C=CH₂-Waggingschwingung für endständige Allene bei 840 cm⁻¹ mit Oberschwingung bei 1710 cm⁻¹; C=CH₂-Waggingschwingung bei 890 cm⁻¹ mit Oberschwingung bei 1710 cm⁻¹; C=C-Valenzschwingung bei 1645 cm⁻¹ sowie zwei C=CH₂-Valenzschwingungen bei 3060 und 3045 cm⁻¹. – NMR.-Spektrum: –CH₂–C=C: 1,70 und 2,26 ppm (4 H, *bm*); –C=C–CH₂–C=C: 2,60 ppm (2 H, *m*; Halbwertsbreite 5 cps); –C=C=CH₂: zwischen 4,40 und 4,60 ppm (2 H, *m*); –C=CH₂: 4,73 ppm (2 H, *m*; Halbwertsbreite 3,5 cps). –

MS.: m/e : 218 (20,4), 177 (32), 149 (100), 133 (15,5), 119 (16), 105 (37), 94 (47), 93 (48), 92 (80), 91 (66), 79 (32,5), 67 (17), 55 (23), 41 (34), 29 (20). Die analytischen Daten stimmen mit der Struktur der Verbindung **3** überein.

Das Produkt mit höherer Retentionszeit besass folgende spektroskopischen Eigenschaften: IR.-Spektrum: Absorption bei 3065 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$ -Valenzschwingung); 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung) und 884 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$ -Waggingschwingung). – NMR.-Spektrum:

$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$: kompliziertes, teils verdecktes Multipllett zwischen 1,90 und 2,22 ppm (8 H); $\text{C}=\text{CH}_2$: 4,71 ppm (2 H, *bs*). – MS.: m/e : 218 (1,5), 203 (1,5), 189 (1,5), 175 (4), 161 (8), 147 (17), 133 (42), 121 (24), 119 (60), 107 (45), 106 (39), 105 (46), 95 (26), 94 (43), 93 (100), 92 (61), 91 (71), 81 (47), 80 (68), 79 (74), 77 (26), 67 (68), 55 (53), 53 (24), 43 (22), 41 (84), 39 (32), 29 (29), 27 (23). Diese Daten stimmen mit der Struktur der Verbindung **2** überein.

d_2) *Thermische Umsetzung von 1 in o-Xylol*. Eine Aufschlammung von 1,0 g Na-Salz von **1** in 3 ml *o*-Xylol (> 99-proz.) wurde unter Rühren 30 Min. auf 160° erhitzt. Daraufhin wurde filtriert und das Filtrat gas-chromatographisch untersucht. Das Chromatogramm war identisch mit dem einer Probe, die aus 21 mg **3** und 154 mg **2** in 3,0 ml *o*-Xylol bereitet worden war.

d_3) *Thermische Umsetzung von 1 in o-Xylol und in Gegenwart von Cu + Cu₂Cl₂*. Ein wie in d_2 beschrieben hergestellter Ansatz wurde mit einem Gemisch aus 0,3 g Kupferpulver und 0,3 g Kupfer(I)-chlorid versetzt und 30 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Filtrieren zeigte das Gas-Chromatogramm der Lösung die Pike von **3** und **2** im Verhältnis von 3:7.

2. *4-Methyl-cyclopentadecanon (iso-Muscon)*. – a) *4-Methylen-cyclopentadecanon durch Hydratisierung von 2*. 3,0 g **2** wurden in 50 ml Aceton mit 6 ml 5-proz. Schwefelsäure, 50 ml Wasser und 3,0 g Quecksilber(II)-sulfat 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde auf Wasser gegossen, viermal mit Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die Hochvakuumdestillation des Rückstandes ergab 2,8 g eines hochviskosen Öls, welches nach gas-chromatographischer Analyse aus drei Produkten im Verhältnis 15:11:74 bestand. Zur Isolierung der Ketonanteile wurde das Destillat in 50 ml abs. Alkohol mit 50 ml Eisessig und 3,0 g *Girard's* Reagenz 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde auf 8,0 g Natriumcarbonat in 150 ml Wasser gegossen und die Lösung fünfmal mit Äther extrahiert. Dann wurde die Wasserphase bis pH 4 mit 10proz. Salzsäure versetzt, 1 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen und viermal mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen der vereinigten Ätherextrakte und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr erhielt man 0,30 g eines Produktes folgender Konstanten: $d_4^{20} = 0,9489$; $n_D^{20} = 1,4955$. – IR.-Spektrum: Absorptionen bei 3080 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}$ -Valenzschwingung); 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung) und 835 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}$ -Waggingschwingung). – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$: 1,92 ppm (4 H, *d*; $J = 5,5$ cps); $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$: 2,28 ppm (4 H, *qu*); $>\text{C}=\text{CH}_2$: 4,70 ppm (*s*). – MS.: m/e : 236 (15,3), 218 (11), 149 (13,5), 135 (17), 133 (18,5), 121 (29), 120 (36), 109 (36), 108 (34), 107 (46), 105 (100), 96 (28), 95 (55), 94 (44), 93 (27), 91 (34), 82 (41), 81 (61), 79 (44), 77 (52), 69 (46), 68 (40), 67 (57), 55 (96), 43 (60), 41 (95), 39 (21), 29 (30), 27 (27).

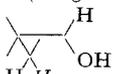
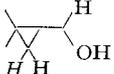
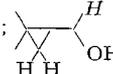
b) *4-Methyl-cyclopentadecanon*. 0,50 g 4-Methylen-cyclopentadecanon wurden in 20 ml Essigester in Gegenwart von 20 mg Pd auf Aktivkohle (10% Pd) hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Die 0,48 g (96%) viskose Flüssigkeit zeigte folgende Konstanten: $d_4^{20} = 0,9307$; $n_D^{20} = 1,4830$. – IR.-Spektrum: Carbonylabsorption bei 1695 cm^{-1} . – NMR.-Spektrum: $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2$: 0,86 ppm (3 H, *d*; $J = 5$ cps); $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2$:

2,28 ppm (4 H, *m*; mittlere Halbwertsbreite 9 cps). – MS.: m/e : 238 (7,1), 220 (5,7), 180 (3,8), 149 (3), 135 (4,3), 125 (7,2), 111 (10), 109 (11,5), 97 (19), 96 (21), 95 (20), 83 (21), 82 (20,5), 81 (21), 71 (36), 70 (21), 69 (28), 58 (23), 55 (57), 43 (100), 41 (50), 29 (29), 27 (15).

3. *Darstellung von 2 durch Wittig-Reaktion von Cyclopentadecin-5-on mit Triphenyl-methylenphosphoran*. 5,8 g Natriumhydrid wurden in 130 ml absolutem Dimethylsulfoxid bis zur Beendigung der Gasentwicklung (1 Std.) bei 70° gerührt. Nach dem Abkühlen auf 40° gab man 90 g Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid in 250 ml Dimethylsulfoxid zu, rührte das Gemisch 2 Std. bei dieser Temperatur und versetzte es nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb 15 Min. mit 40 g frisch destilliertem Cyclopentadecin-5-on [1] in 40 ml Dimethylsulfoxid. Dabei

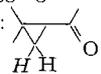
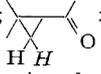
stieg die Reaktionstemperatur auf 50°. Nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Gemisch auf 500 ml Wasser gegossen, fünfmal mit Petroläther (30–50°) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 32 g (80%) gaschromatographisch einheitliches Öl, dessen physikalische und spektroskopische Daten mit denen von **2** übereinstimmen.

4. *Fragmentierung von Tosylhydrazon 4 als Na-Salz.* – a) *Tricyclo[5.3.1.0^{1,7}]undecan-2-ol* durch Simmons-Smith-Reaktion von *Δ¹⁽⁷⁾-Bicyclo[5.3.0]decen-2-ol*. 30,4 g *Δ¹⁽⁷⁾-Bicyclo[5.3.0]decen-2-ol* wurden in 300 ml absolutem Glyme gelöst, mit 30 g Zink-Kupfer-Legierung nach *Le Goff* [15] und 58 g Methylenjodid versetzt und unter starkem Rühren auf 40° erhitzt. Nach 30 Min. erwärmte sich das Gemisch ohne weitere äussere Wärmezufuhr auf 60°. Bei dieser Temperatur rührte man noch 1 Std. weiter. Dann wurde auf Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Das Filter wurde fünfmal mit 50 ml Äther gewaschen und das Filtrat viermal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 26 g (79%) einer farblosen Flüssigkeit folgender Konstanten: Sdp. 68–70°/0,3 Torr; $d_4^{20} = 1,028$; $n_D^{20} = 1,5106$. – IR.-Spektrum: Absorption bei 3320 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung) sowie Cyclopropanbanden bei 3050 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung), 1015 cm^{-1} (Ringdeformationsschwingung) und 831 cm^{-1} (CH-Waggingschwingung). – NMR.-Spektrum:

 : 0,72 ppm
(1 H, *d*; *J* = 5 cps);  : 0,22 ppm (1 H, *d*; *J* = 5 cps);  : 3,8 ppm (1 H, *d* mit

Feinstruktur; *J* = 9 cps). – MS.: *m/e*: 166 (28), 148 (70), 133 (65), 123 (45), 122 (31), 119 (52), 109 (27,5), 107 (47,5), 106 (38), 105 (54), 97 (29,5), 96 (34), 95 (87), 94 (43), 93 (64), 92 (29,5), 91 (86), 81 (97), 80 (38), 79 (100), 77 (39), 70 (54), 67 (87,5), 55 (70), 53 (31), 43 (28), 41 (78), 39 (46), 29 (27,5), 27 (35).

b) *Tricyclo[5.3.1.0^{1,7}]undecan-2-on*. 26 g *Tricyclo[5.3.1.0^{1,7}]undecan-2-ol* wurden wie unter 1b beschrieben mit 25 g Chromtrioxid in 250 ml Pyridin oxydiert und aufgearbeitet. Die Destillation ergab 19,2 g (77%) eines farblosen Öls folgender Konstanten: Sdp. 60–61°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 1,036$; $n_D^{20} = 1,5128$. – IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 3080 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung); 1032 cm^{-1} (Ringdeformationsschwingung) und 812 cm^{-1} (CH-Waggingschwingung) sowie die Absorption der Carbonylgruppe bei 1665 cm^{-1} . – NMR.-Spektrum:

 : 0,96 ppm (1H, *d*;
J = 5,5 cps);  : mehrere übereinanderliegende Signale zwischen 1,10 und 1,96 ppm;  :

mehrere übereinanderliegende Signale zwischen 2,0 und 2,6 ppm. – MS.: *m/e*: 164 (38), 149 (20), 136 (13), 121 (53), 120 (54), 107 (54), 95 (35), 94 (67), 93 (74), 91 (45), 79 (100), 77 (35), 67 (32), 55 (22), 53 (22), 41 (40), 39 (40), 27 (39).

c) *Tosylhydrazon 4*. 19 g *Tricyclo[5.3.0.1^{1,7}]undecan-2-on* wurden mit 21 g Tosylhydrazin und 0,30 g *p*-Toluolsulfonsäure in 80 ml Methanol gelöst. Nach dem Anreiben mit einem Glasstab und 16stäg. Stehenlassen bei 0° waren 19 g (49,5%) weisse Kristalle ausgefallen. Smp. 118–120° (Zers.) (aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Ber. C 65,04	H 7,28	N 8,43	S 9,64%
(332,45)	Gef. „ 64,88	„ 7,20	„ 8,14	„ 9,56%

d₁) *Thermische Zersetzung des Natriumsalzes von 4*. Das Natriumsalz von **4** wurde wie in 1d₁ beschrieben dargestellt und getrocknet. Zur Fragmentierung wurden 3,5 g Na-Salz mit 3,5 g gereinigtem Zeolith gemischt und unter gutem Rühren im Hochvakuum auf 130° erhitzt. Dabei destillierte eine rotbraune Flüssigkeit über, die sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur unter deutlicher Gasentwicklung (N_2) entfärbte¹⁾. Die entfärbte Flüssigkeit ergab nach der Destillation 0,90 g (61%)

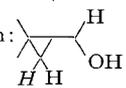
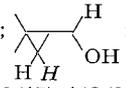
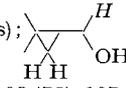
¹⁾ Die IR.-spektroskopische Verfolgung dieser Veränderung ist im theoretischen Teil dieser Arbeit näher diskutiert worden.

einer gas-chromatographisch einheitlichen Substanz folgender Konstanten: Sdp. 90–92°/16 Torr; $d_4^{20} = 0,9198$; $n_D^{20} = 1,5083$. – IR.-Spektrum: Absorptionen der exocyclischen Doppelbindung bei 3070 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung); 1638 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung) und 878 cm^{-1} (CH-Waggingschwingung). – NMR.-Spektrum: $>\text{C}=\text{CH}_2$: 4,78 ppm (2 H, m); sämtliche anderen Protonen fallen in einem breiten Multipllett zwischen 1,5 und 2,5 ppm zusammen. – MS.: m/e : 148 (20), 133 (54), 120 (24), 119 (42), 105 (75), 92 (35), 91 (100), 79 (62), 77 (27,5), 67 (16), 53 (14,5), 41 (34), 39 (31), 27 (18). Diese Daten stimmen mit der Struktur der Verbindung **6** überein.

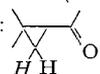
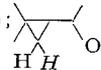
d_2) *Thermische Zersetzung von 4 als Natriumsalz in o-Xylol*. 1,0 g Na-Salz von **4** wurden in 3,0 ml *o*-Xylol (> 99-proz.) aufgeschlämmt und unter Rühren 20 Min. auf 130° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde die Lösung gas-chromatographisch untersucht. Das Chromatogramm war identisch mit dem Chromatogramm einer Lösung, die aus 300 mg **6** in 3,0 ml *o*-Xylol bereitet wurde.

d_3) *Thermische Umsetzung des Na-Salzes von 4 in Gegenwart von Cu + Cu₂Cl₂*. Zu einem wie in $4d_2$ beschrieben hergestellten Ansatz gab man 0,3 g Kupferpulver und 0,3 g Kupfer(I)-chlorid und erhitzte die Suspension 20 Min. auf 130°. Das Gas-Chromatogramm der filtrierten Lösung zeigte 10 neue Pike geringer Intensität.

5. *Fragmentierung von Tosylhydrazon 5 als Na-Salz*. – a) *Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan-2-ol durch Simmons-Smith-Reaktion von $\Delta^{1(6)}$ -Bicyclo[4.4.0]decen-2-ol*. 7,6 g $\Delta^{1(6)}$ -Bicyclo[4.4.0]decen-2-ol wurden in 100 ml trockenem Glyme mit 8 g Zn-Cu-Legierung nach *LeGoff* [15] und 14,5 g Methyljodid unter starkem Rühren 1 Std. auf 50° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter $4a$ beschrieben und ergab nach der Destillation 5,5 g (67%) einer farblosen Flüssigkeit folgender Konstanten: Sdp. 75–76°/0,2 Torr; $d_4^{20} = 1,036$; $n_D^{20} = 1,5128$. – IR.-Spektrum: Absorption bei 3330 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung) und Cyclopropanbanden bei 3050 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung) und 1020 cm^{-1} (Ringdeformationsschwingung). – NMR.-Spektrum:

 : 0,26 ppm (1 H, d);
 $J = 4,5$ cps);  : 0,61 ppm (1 H, d; $J = 4,5$ cps);  : 3,68 ppm (bt; $J = 6$ cps). –
 MS.: m/e : 166 (17), 148 (94), 133 (67), 122 (81), 119 (48), 109 (75), 107 (55), 105 (53), 95 (74), 94 (62), 93 (82), 91 (88), 81 (80), 79 (95), 77 (43), 67 (100), 55 (76), 53 (35), 43 (37), 41 (85), 39 (52), 29 (33), 27 (41).

b) *Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan-2-on*. 4,5 g Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan-2-ol wurden wie unter $1b$ beschrieben mit 5,5 g Chromtrioxid in 50 ml Pyridin oxydiert. Die Destillation ergab 3,6 g (80%) einer farblosen Flüssigkeit folgender Konstanten: Sdp. 60–62°/0,1 Torr; $d_4^{20} = 1,048$; $n_D^{20} = 1,5154$. – IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 3050 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung) und 823 cm^{-1} (CH-Waggingschwingung) sowie eine Carbonylabsorption bei 1665 cm^{-1} . – NMR.-Spektrum:

 :
 0,80 ppm (1 H, d; $J = 5$ cps);  : 1,49 ppm (1 H, d; $J = 5$ cps). Sämtliche anderen Protonen

fallen in einem komplizierten Multipllett zwischen 1,18 und 2,50 ppm zusammen. – MS.: m/e : 164 (47), 149 (33), 146 (42), 131 (22,5), 121 (33), 109 (37,5), 108 (89), 107 (35), 83 (100), 81 (41), 79 (77), 77 (30), 67 (12,5), 55 (27), 41 (41), 39 (38), 27 (35).

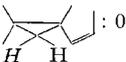
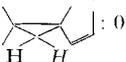
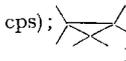
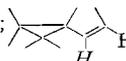
c) *Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan-2-on-tosylhydrazon 5*. 3,2 g Tricyclo[4.4.0.1^{1,6}]undecan-2-on wurden mit 3,8 g Tosylhydrazin in 35 ml Methanol unter Zusatz von 0,1 g *p*-Toluolsulfonsäure gelöst. Nach 1 Std. Stehen bei Zimmertemperatur und 16 Std. Stehen bei 0° waren 6,0 g (92%) weisse Kristalle ausgefallen. Smp. 166–168° (Zers.) (aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ Ber. C 65,04 H 7,28 N 8,43 S 9,64%
 (332,45) Gef. „ 64,88 „ 7,26 „ 8,58 „ 9,79%

d_1) *Thermische Umsetzung des Natriumsalzes von 5*. 3,2 g **5** wurden mit der berechneten Menge Na-Methylat in 20 ml Methanol gelöst. Nach 1 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der kristalline Rückstand wurde 2 Std. bei 0,01 Torr getrocknet. Zur Fragmentierung wurde die Mischung des Salzes mit 3,5 g gereinigtem

Zeolith im Hochvakuum unter gutem Rühren 30 Min. auf 160° erhitzt. Dabei destillierte eine farblose Flüssigkeit über. Destillation dieses Produktes ergab 1,1 g (75%) eines Gemisches, welches nach gas-chromatographischer Analyse aus zwei Verbindungen im Verhältnis von 42:58 bestand. Nach Trennung mittels präparativer Gas-Chromatographie erwies sich Pik 2 als identisch mit dem aus der Fragmentierung von **4** erhaltenen Produkt **6**.

Das Produkt mit der niederen Retentionszeit stimmt nach den spektroskopischen Daten mit der Struktur des tricyclischen Olefins **7** überein. – IR.-Spektrum: Cyclopropanbande bei 3055 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung); Banden der *cis*-disubstituierten Doppelbindung bei 2990 cm⁻¹ (CH-Valenzschwingung); 1640 cm⁻¹ (C=C-Valenzschwingung); 732 cm⁻¹ (CH-Waggingschwingung). – NMR.-Spektrum:

: 0,45 ppm (1 H, *d*; *J* = 4 cps); : 0,85 ppm (1 H, *d*; *J* = 4 cps); : 5,12 ppm (1 H, Dublett eines Triplets; *J* = 9,5 cps, *J* = 5,0 cps); : 5,56 ppm (1 H, *d*; *J* = 9,5 cps). – MS.: *m/e*: 148 (75), 133 (41,5), 120 (27), 119 (34), 107 (28), 106 (26), 105 (62), 92 (40), 91 (100), 80 (33), 79 (57), 77 (25,6), 65 (13), 41 (27,5), 39 (25), 27 (14,3).

d₂) *Thermische Umsetzung des Na-Salzes von 5 in o-Xylol*. Eine Aufschlammung von 1,0 g Na-Salz von **5** in 3,0 ml *o*-Xylol (> 99%) wurde unter Rühren 30 Min. auf 160° erhitzt. Das mit der filtrierten Lösung erhaltene Gas-Chromatogramm war identisch mit dem Chromatogramm einer Lösung von 0,185 g **7** und 0,260 g **6** in 3 ml *o*-Xylol.

d₃) *Thermische Umsetzung des Na-Salzes von 5 unter Zusatz von Kupfersalz*. Zu einem wie unter 5_d beschrieben hergestellten Ansatz wurden 0,30 g Kupferpulver und 0,30 g Kupfer(I)-chlorid gegeben und das Gemisch auf 160° erhitzt. Das Verhältnis von **6** und **7** betrug nach gas-chromatographischer Analyse der Lösung 1:4. Eine Probe von 0,185 g **7** und 0,260 g **6** in 3,0 ml *o*-Xylol zeigte das gleiche gas-chromatographische Bild.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Eschenmoser, D. Felix & G. Ohloff, *Helv.* 50, 708 (1967).
- [2] A. Eschenmoser, G. Ohloff, G. Anner et al., *Helv.* 50, 2101 (1967).
- [3] M. Tanabe, D. F. Crowe & R. L. Dehn, *Tetrahedron Letters* 1967, 3943; M. Tanabe, D. F. Crowe, R. L. Dehn & G. Detre, *ibid.* 1967, 3739; P. Wieland, H. Kaufmann & A. Eschenmoser, *Helv.* 50, 2108 (1967); D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn & A. Eschenmoser, *ibid.* 51, 1461 (1968); L. Caglioti, P. Grasselli, F. Morlacchi & G. Rosini, *Chemistry & Ind.* 1968, 25; P. Borrevang & J. Hjort, R. T. Rapala & R. Edie, *Tetrahedron Letters* 1968, 4905; M. Stoll & Y. Flament, *Helv.* 52, 1996 (1969); K. Sisido, S. Kurozumi & K. Utimoto, *J. org. Chemistry* 34, 2661, 2663 (1969); T. Iwadare, I. Adachi, M. Hayashi et al., *Tetrahedron Letters* 1969, 4447; P. Wieland, *Helv.* 53, 171 (1970); R. K. Müller, D. Felix, J. Schreiber & A. Eschenmoser, *ibid.* 53, 1479 (1970).
- [4] G. Ohloff, *La France et ses Parfums* 13, 146 (1970).
- [5] J. W. Wheeler, R. H. Chung, J. N. Vaishnav & C. C. Schroff, *J. org. Chemistry* 34, 545 (1969).
- [6] L. Ruzicka, H. Schinz & M. Pfeiffer, *Helv.* 11, 686 (1928).
- [7] P. Yates, B. L. Shapiro, N. Yoda & J. Fugger, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5756 (1957).
- [8] L. Friedman & H. Shechter, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5512 (1959); G. M. Kaufman, J. H. Smith, G. G. Vander Stouw, H. Shechter, *ibid.* 87, 935 (1965).
- [9] S. J. Cristol & J. K. Harrington, *J. org. Chemistry* 28, 1413 (1963); P. K. Freeman & D. G. Kuper, *ibid.* 30, 1047 (1965); L. Friedman & H. Shechter, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1002 (1960).
- [10] J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless & L. Friedman, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 659 (1965); J. Bayless, L. Friedman, J. A. Smith, F. B. Cook & H. Shechter, *ibid.* 87, 661 (1965); K. B. Wiberg & J. M. Lavanish, *ibid.* 88, 365 (1966).
- [11] W. R. Bamford & T. S. Stevens, *J. chem. Soc.* 1952, 4735.
- [12] G. Ohloff & G. Uhde, *Helv.* 53, 531 (1970).
- [13] P. S. Wharton & D. H. Bohlen, *J. org. Chemistry* 26, 3615 (1961).
- [14] J. Furukawa, N. Kawabata & J. Nishimura, *Tetrahedron Letters* 1966, 3353; *Tetrahedron* 24, 53 (1968).
- [15] E. LeGoff, *J. org. Chemistry* 29, 2048 (1964).