

Table 2. NMR. spectra in  $CCl_4$  of the reaction products from **1**  
br: broad, m: multiplet

Compound	H—C(2)	H—C(7)	OCH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	H—C(1)	H—C(4)	Others
<b>2</b>	5.98 (H <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> )	4.42		1.92	~2.93br		0.9–2.2
<b>3</b>	4.67			1.98			1.1–2.0
<b>4</b>	4.70 <sup>m</sup>	4.60		1.98	2.3br	2.5br	1.0–2.2
<b>5</b>	4.60 <sup>m</sup>	4.90		2.0	~2.3br		1.0–2.2
<b>6</b>	3.40		3.26				1.0–2.0
<b>7</b>	~3.15	3.45	3.15		2.15br	2.32br	0.9–2.0
<b>8</b>	~3.15	3.67	3.17			2.0–2.4	0.9–2.0
			3.12				
<b>9</b>	4.60 <sup>m</sup>	3.50	3.24	1.94	2.17br	2.33br	0.9–2.0

A mechanism accounting for the observed products in the reaction of **1** with lead tetra acetate and thallium trinitrate is presented in Scheme. It assumes non-classical norbornyl carbonium ions intermediates [10].

The identification of all the products formed in the reactions of **1** with lead tetra acetate and thallium trinitrate will be completed and the results incorporated in the full account of this work.

The hospitality of the Department of Organic Chemistry, University of Geneva, the generosity of Prof. C. W. Jefford, who spared valuable laboratory space and supplies, and the discussions with Dr. M. H. Laffer are gratefully acknowledged.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] K. Alder, F. H. Flock & H. Wirtz, Chem. Ber. 91, 609 (1958).
- [2] W. F. Erman, J. org. Chemistry 36, 765 (1967).
- [3] R. N. McDonald & T. E. Tabor, J. org. Chemistry 33, 2934 (1968).
- [4] H. M. Walborsky & D. C. Loncrini, J. Amer. chem. Soc. 76, 5396 (1954).
- [5] K. Tori, K. Aono, Y. Hata, R. Muneyuki, T. Tsuji & H. Tanida, Tetrahedron Letters 1966, 9.
- [6] H. Krieger, Suomen Kemistilehti 31 B, 340 (1958).
- [7] R. M. Moriarty & H. Gopal, Tetrahedron Letters 1972, 347.
- [8] K. C. Pande & S. Winstein, Tetrahedron Letters 1964, 3393.
- [9] A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor & F. Kienzle, Tetrahedron Letters 1970, 5275.
- [10] G. A. Olah, G. D. Mateescu & J. L. Riemenschneider, J. Amer. chem. Soc. 94, 2529 (1972).

### 233. $\sigma$ , $\pi$ -Isomerisierungen von Monohetero- $\sigma$ -bishomobenzol-Derivaten

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach  
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

(23. VI. 72)

*Summary.* The *cis*-oxa- (**13a–d**) and -aza- $\sigma$ -bishomobenzene (**13e**) derivatives have been synthesized; they are sufficiently stable to be isolated in pure form. On heating, **13a–e** are easily isomerized into the  $\pi$ -bishomobenzene analogues **14a–e**, the processes **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a**, **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b**

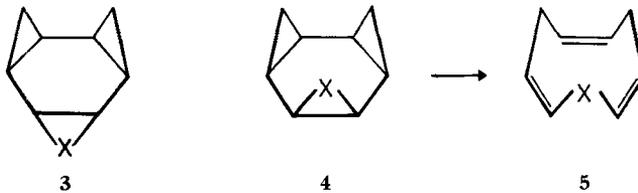
<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in Helv. erscheinen.

and **13d**  $\rightleftharpoons$  **14d** being reversible. Some kinetic and thermodynamic data for these  $\sigma, \pi$ -bishomobenzene transformations are presented.

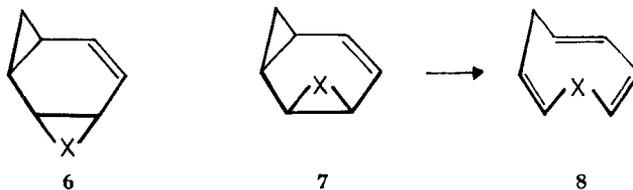
Das  $\sigma$ - und  $\pi$ -Monohomobenzol-System **1**  $\rightleftharpoons$  **2** ist experimentell und theoretisch eingehend untersucht; für eine Vielzahl von Derivaten wurden kinetische und thermodynamische Daten bestimmt [1].



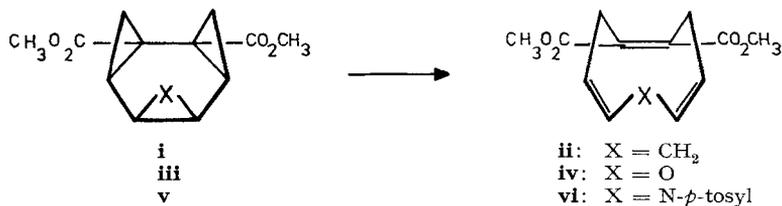
In jüngster Zeit ist auch die Synthese einiger *trans*- (3, X = CH<sub>2</sub>, O, NR) bzw. *cis*- $\sigma$ -Trishomobenzol-Verbindungen (4, X = CH<sub>2</sub>, O, NR) gelungen [2]–[6]. Dabei zeigte es sich, dass die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung zu **5** nur bei *all-cis*-Anordnung der dreigliedrigen Ringe glatt erfolgt und dass sie irreversibel ist. Erste kinetische Messungen weisen darauf hin, dass die thermische Stabilität der  $\sigma$ -Isomeren **4** bei Ersatz eines Cyclopropanringes durch einen Oxiran- bzw. N-*p*-Tosylaziridin-Ring indes deutlich erhöht wird<sup>2)</sup>.



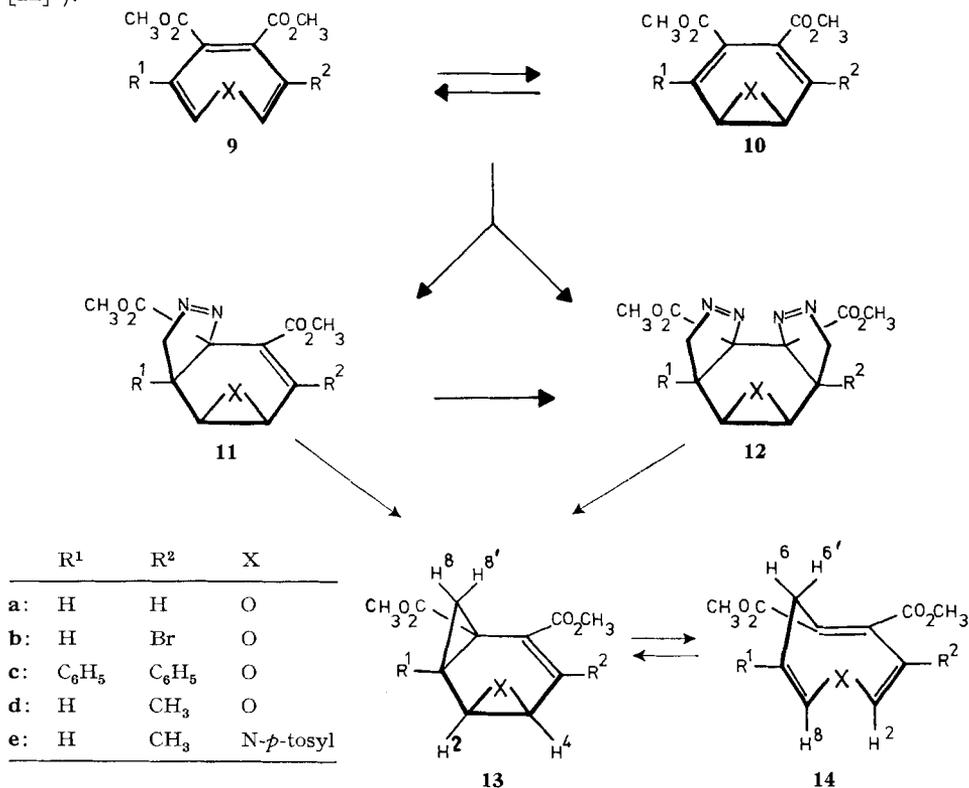
In der  $\sigma$ -Bishomobenzol-Reihe (**6**, **7**) waren bis vor kurzem lediglich vereinzelte *trans*-Verbindungen bekannt [5] [7] [8]. Auch hier durfte aber erwartet werden, dass nur bei *cis*-Stellung der beiden Dreiringe eine energetisch günstige Umwandlung in



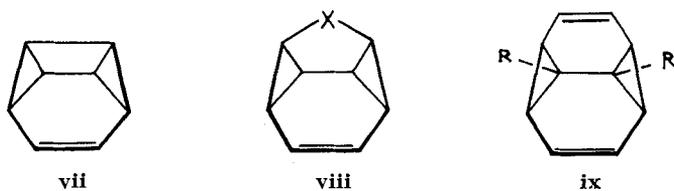
<sup>2)</sup> Vgl. die Halbwertszeiten der Umwandlungen **i**  $\rightarrow$  **ii** (ca. 25 Min., 8°) [3]; **iii**  $\rightarrow$  **iv** (ca. 125 Min., 90°) und **v**  $\rightarrow$  **vi** (ca. 15 Min., 90°) [2].



die  $\pi$ -Isomeren **8** möglich ist<sup>3)</sup>. Mit den Oxa- bzw. Aza-Tricyclen **13a-e** haben wir einige für die Isolierung ausreichend stabile Derivate des *cis*-Systems **7** synthetisiert [12]<sup>4)</sup>.



<sup>3)</sup> Im Gegensatz zum thermisch sehr stabilen *trans*-Kohlenwasserstoff **6** (X = CH<sub>2</sub>) [7], sind die überbrückten *cis*-Abkömmlinge des Typs **vii** [9], **viii** [10] und **ix** [11] thermisch so labil, dass sie in der Regel direkt nicht identifiziert werden konnten.



<sup>4)</sup> Über unsere Bemühungen zur Synthese der *cis*-Bishetero- (**x**) bzw. *cis*-Trishetero-homobenzol-Verbindungen (**xi**) werden wir getrennt berichten [13].

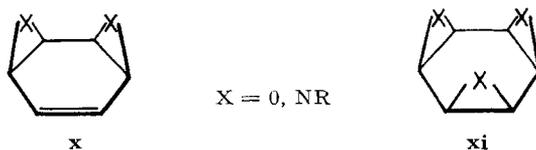


Tabelle 1. UV- und NMR.-Daten der  $\sigma$ - (13b, c) und  $\pi$ -Bis(methoxybenzyl)verbindungen (14a-e)

Verbind. UV. (Smp. (Methanol) °C)	$\lambda_{\max}$ (nm, $\epsilon$ )	H(2)	H(4)	H(6) H(6')	H(8)	H(8')	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	OCH <sub>3</sub>
<b>13b</b> (90)	241 (5800)	6,9-7,1 <sup>a</sup> )	6,83		8,0-8,5	9,08	8,0-8,5		6,48 6,70
									$J_{R^{1,8}} = 9,4$ ; $J_{R^{1,8'}} = 5,9$ ; $J_{R^{1,2}} = 4,6$ ; $J_{4,2} = 3,6$ ; $J_{8,8'} = 3,2$ ; $J_{R^{1,4}} = 0,5$
<b>13c</b> (94)	255 (8800)	6,25 <sup>b</sup> ) (6,32)	6,32 (6,25)		7,36	8,55	2,67	2,67	6,53 6,75
									$J_{4,2} = 3,5$ ; $J_{8,8'} = 5,0$
<b>14a</b>	327	3,89 <sup>c</sup> )		6,76	3,85		4,83	4,73	6,30
									$J_{R^{2,2}} = 7,2$ ; $\frac{J_{6,R^1} + J_{6',R^1}}{2} = 7,4$ ; $\frac{J_{6,8} + J_{6',8}}{2} = 1,2$ ; $J_{R^{1,8}} = 6,4$
<b>14b</b> (68)		3,57 <sup>c</sup> )		6,89	3,79		5,13		6,23
									$J_{R^{1,8}} = 6,5$ ; $\frac{J_{6,R^1} + J_{6',R^1}}{2} = 6,7$ ;
									$\frac{J_{6,8} + J_{6',8}}{2} = 1,5$
<b>14c</b> (110)	247 (24300) <sup>d</sup> )	3,42 <sup>a</sup> )		6,42	3,80		2,5-3,0	2,5-3,0	6,50 6,76
									$J_{R^{2,2}} = 1,7$ ; $\frac{J_{6,R^1} + J_{6',R^1}}{2} = 6,5$ ;
<b>14d</b>	330 (500)	3,99 <sup>e</sup> )		7,02	3,76		5,10	8,26	6,28
									$\frac{J_{6,8} + J_{6',8}}{2} = 1,7$ ; $J_{R^{1,8}} = 6,2$
<b>14e</b>		4,31 <sup>e</sup> )		7,07	3,42		5,02	8,14	6,31
									$J_{R^{2,2}} = 1,6$ ; $\frac{J_{6,R^1} + J_{6',R^1}}{2} = 6,6$
									$\frac{J_{6,8} + J_{6',8}}{2} = 1,7$ ; $J_{R^{1,8}} = 8,6$

<sup>a</sup>) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; <sup>b</sup>) in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>) in CCl<sub>4</sub>; <sup>d</sup>) in CH<sub>3</sub>CN; <sup>e</sup>) in CD<sub>3</sub>CN

Tabelle 2. Kinetische und thermodynamische Daten der Umwandlungen **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a**, **13d**  $\rightleftharpoons$  **14d** und **13e**  $\rightarrow$  **14e**

	$E_a$ [kcal/Mol]	$\log A_0$	$\Delta S^\ddagger$ [cal/Mol. Grad]	$\Delta H_0$ [kcal/Mol]	$\Delta S_0$ [cal/Grad. Mol]	$t_{1/2}$ (Min.) [100°]	$\Delta G_0$ [kcal/Mol; 100°]
<b>13a</b> $\rightleftharpoons$ <b>14a</b> <sup>a)</sup>	24,5 21,0	12,2 10,0	0 <sup>c)</sup> -15	3,7	11,1	9,2 14,7	-0,4
<b>13d</b> $\rightleftharpoons$ <b>14d</b> <sup>b)</sup>	23,5 19,7	9,9 8,0	-15 <sup>d)</sup> -27	4,2	14,1	4,9 $\times 10^3$ 21,6 $\times 10^3$	-1,1
<b>13e</b> $\rightarrow$ <b>14e</b> <sup>b)</sup>	30,2	13,0					

e) in  $\text{CCl}_4$ ; b) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; c) bei 100°; d) bei 110°

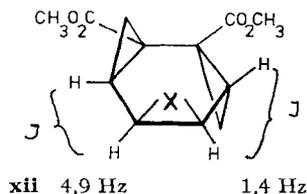
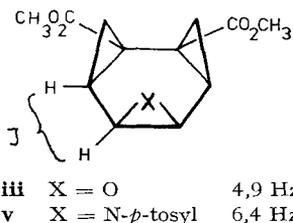
Wie wir bereits mitgeteilt haben [2], addiert das Gleichgewichtssystem **9a**  $\rightleftharpoons$  **10a** Diazomethan selektiv (65–70%) an den Bicyclus **10a** zu dem *cis*-Pyrazolin **11a**; dessen direkte Photolyse liefert praktisch quantitativ **13a**. Mit vergleichbarer Stereoselektivität setzen sich auch die stabilen Benzoloxide (NMR.-Genauigkeit) **10b,c** mit Diazomethan zu den *cis*-Pyrazolinen **11b,c** um, deren Reindarstellung aber durch die leichte thermische Stickstoffeliminierung zu **13b,c** erschwert wird. **13d** und **13e** sind die Hauptprodukte (ca. 65% neben ca. 25% der  $\sigma$ -Trishomoverbindungen) bei der direkten Belichtung der *all-cis*-Bispyrazoline **12a** und **12e** ( $R^1 = R^2 = H$ ) [2].

Die Strukturen **13a–e** sind durch Elementaranalyse sowie durch UV.- und NMR.-Daten (Tab. 1) gesichert. Speziell die schon in den Vorstufen **11** bzw. **12** vorgegebene *cis*-Stellung der Dreiringe ist eindeutig durch die Grössenordnung der Vicinalkopplungen  $J_{R^1,2} = 4,4$  bzw.  $6,0$  Hz gesichert<sup>5)</sup>. Nur mit dieser Geometrie (auch für **13c**) zu vereinbaren ist die Leichtigkeit, mit welcher die  $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung zu den Hetero-cyclooctatrien-Derivaten **14a–e** abläuft (Tab. 2). Diese Prozesse sind durchweg einheitlich, die Verbindungen **14a–e** unter den Reaktionsbedingungen thermisch ausreichend beständig. Während bei den  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlungen der *cis*- $\sigma$ -Trishomobenzolssysteme in keinem Fall bislang Reversibilität beobachtet wurde<sup>6)</sup>, sind die Valenzisomerisierungen **13a**  $\rightleftharpoons$  **14a**, **13b**  $\rightleftharpoons$  **14b** und **13d**  $\rightleftharpoons$  **14d** umkehrbar. Die Einstellung dieser Gleichgewichte erfolgt derart langsam, dass die Gleichgewichtspartner dünnstschichtchromatographisch (Silicagel, Benzol/Acetonitril 9:1) getrennt werden können. Die NMR.-Spektren der Triene **14a–e** zeigen die erwartete Temperaturabhängigkeit; bei ca. 40° wird für die Methylenprotonen ein gemitteltetes Signal registriert; die diversen Kopplungsparameter sind vergleichbar mit den für die Oxa- bzw. Aza-cyclonona-1,4,7-trien-diester [2] und einige Cycloocta-1,3,6-trien-Modelle bekannten Werten (z. B. [14]).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); E. Vogel & H. Günther, *ibid.* 79, 429 (1967); H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tungal, H. Prinzbach & R. H. Levin, Chem. Ber., im Druck; A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier & G. Binsch, J. Amer. chem. Soc. 94, 2770 (1972).  
 [2] H. Prinzbach & D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); *idem*, Helv. 54, 755 (1971); H. Prinzbach & R. Schwesinger, Angew. Chem., im Druck.  
 [3] H. W. Whillock, Jr. & P. F. Schatz, J. Amer. chem. Soc. 93, 3837 (1971).  
 [4] A. de Meijere, D. Kaufmann & O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971).

<sup>5)</sup> Aufschlussreich in diesem Zusammenhang sind die entsprechenden für die *cis*- und *trans*-isomeren  $\sigma$ -Trishomobenzole **iii**, **v** bzw. **xii** bestimmten Kopplungsparameter  $J$  [2].



<sup>6)</sup> Aus den abgeschätzten Bildungsenthalpien von  $62,5 \pm 3,6$  bzw.  $45,7$  kcal/Mol für das *cis*- $\sigma$ -Trishomobenzol bzw. für das Cyclonona-1,4,7-trien errechnet sich eine Reaktionsenthalpie von  $16,8 \pm 3,6$  kcal/Mol für die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung [8].

- [5] M. Engelhard & W. Lüttke, *Angew. Chem.* **84**, 346 (1972).  
 [6] D. L. Dalrymple & S. P. B. Taylor, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 7098 (1971).  
 [7] J. Zirner & S. Winstein, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 235; W. R. Roth & B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965); M. Regitz, H. Scherer & W. Anschutz, *Tetrahedron Letters* **1970**, 753.  
 [8] R. Schwesinger, Diplomarbeit, Universität Freiburg i.Br. 1971.  
 [9] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald & M. A. Sherwin, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3316 (1969).  
 [10] H. Prinzbach, W. Auge & M. Basbudak, *Helv.* **54**, 759 (1971); L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. & R. H. Meisinger, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1047 (1971); L. A. Paquette, R. H. Meisinger & R. E. Wingard, Jr., *ibid.* **94**, 2155 (1972).  
 [11] W. Grimme, H. J. Riebel & E. Vogel, *Angew. Chem.* **80**, 803 (1968); S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka & G. Bigam, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5286 (1968); W. v. Philipsborn, J. Altman, E. Babad, J. J. Bloomfield, D. Ginsburg & M. B. Rubin, *Helv.* **53**, 725 (1970).  
 [12] D. Stusche, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1972; M. Breuninger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1971.  
 [13] H. Prinzbach, D. Forster, J. Markert & R. Schwesinger, in Vorbereitung.  
 [14] J. L. Kice & T. S. Cantrell, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2298 (1963).

## 234. Valenzisomerisierung von *cis*-dienonen IV [1]

### Die vier stereoisomeren Formen von 4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on

von P. Schiess

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(30. VI. 72)

*Summary.* (*Z,Z*)-4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-one (**5**) is converted to its (*Z,E*)-isomer **6** at 35° in the dark. This ready, uncatalysed *cis,trans*-isomerization is shown to proceed through 2*H*-pyran **9**. Irradiation of either stereoisomeric dienone **6**, **7** or **8** at 0° produces a photostationary mixture of **5**, **6**, **7** and **8** in which the (*Z,Z*)-isomer **5** predominates.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Valenzisomerisierung von *cis*-Dienonen [2] haben wir die noch nicht beschriebenen stereoisomeren Formen von 4-Methyl-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on dargestellt. Aufgrund früherer Ergebnisse [2] war zu erwarten, dass das Isomere **5** mit der (*Z,Z*)-Konfiguration über das 2*H*-Pyran **9** leicht in die (*Z,E*)-Form **6** übergehen dürfte, während das (*E,Z*)-Isomere **7** stereostabil sein sollte. Kürzlich haben Lillya & Kluge [3] durch Photoisomerisierung von **8** [4] die beiden Isomeren **6** und **7** erhalten. Im folgenden sollen daher diejenigen Ergebnisse unserer Untersuchung beschrieben werden, welche von den Resultaten der erwähnten Arbeit abweichen oder diese ergänzen.

Durch Addition von Phenylacetylen-lithium an 4-Pyrrolidino-3-buten-2-on (**1a**) [5] und anschliessende Behandlung mit verdünnter Säure entsteht ein 1:1-Gemisch der beiden stereoisomeren Ketone **3** und **4**.

Die Konfigurationszuordnung für diese Verbindungen ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum (Tabelle 1). So erscheint im Isomeren vom Smp. 43° das Signal der olefinischen Methylgruppe am C(4) bei ungewöhnlich tiefem Feld, was sich nur bei Abschirmung durch eine *cis*-ständige C(2)-Carbonylgruppe erklären lässt. Diesem Isomeren kommt somit die *E*-Konfiguration **4** zu. –