

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds national suisse de la recherche scientifique*, auquel nous exprimons notre gratitude.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonens, B. Laroche & W. Sieber, *Helv.* 57, 585 (1974).  
 [2] L. Chardonens & S. Bitsch, *Helv.* 55, 1345 (1972).  
 [3] S. Neukomm & M. Luder-Huguenin, *Oncologia* 13, 294 (1960).  
 [4] S. Gabriel, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 17, 1389 (1884).  
 [5] E. Ritchie, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 80, 33 (1946); *Chem. Abstr.* 41, 3095a, b (1947).  
 [6] L. Chardonens, R. Dousse & E. Horváth, *Helv.* 53, 1083 (1970).  
 [7] L. Chardonens, F. Schorderet, L. Salamin & P. Sunder-Plassmann, *Helv.* 53, 2153 (1970).

## 162. 1,6-Addition von Chlorsulfonylisocyanat

Vorläufige Mitteilung

von Albert Fischli, Hans Mayer und Willi Oberhänsli

Forschungslaboratorien der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel

(17. VI. 74)

*Summary.* A 1,6-addition of sulfonyl chloride isocyanate to 5,7-dimethyl-8-methylidenc-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-one (**1**) produced the new tricyclic skeleton of 4a,6-dimethyl-2,5-dioxo-2,3,4a,5,6,8a-hexahydro-1H-6,4-methenoquinoline-1-sulfonyl chloride (**2**). The structure of the new aza-tricyclic species has been elucidated by X-ray analysis.

Die kryptoionische Umsetzung von Chlorsulfonylisocyanat (CSI) [1] mit 5,7-Dimethyl-8-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-on (**1**)<sup>1)</sup> [2] in Äther bei 10°–15° lieferte in 70–75% Ausbeute das kristalline 1:1-Addukt **2**.

*4a,6-Dimethyl-2,5-dioxo-2,3,4a,5,6,8a-hexahydro-1H-6,4-methenochinolin-1-sulfonylchlorid (2)* C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub>S<sup>3)</sup> (301,75). Farblose Kristalle, Smp.: 123°–125°, 3mal aus Benzol/Hexan umkrist. – Dünnschichtchromatogramm (DC).<sup>4)</sup> Rf = 0,6 (Benzol). – UV. (Dioxan): λ<sub>max</sub> 225 nm (ε = 4160). – IR. (KBr): 1772 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl), 1733 cm<sup>-1</sup> (N-Chlorsulfonylamid). – NMR.<sup>5)</sup> (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 1,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3,45 (AB, J<sub>AB</sub> = 18 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 4,70 (d × d, J = 1,0 Hz, J = 3,5 Hz, 1H, CH–N); 5,82 (d × d, J = 3,5 Hz, J = 9,0 Hz, 1H, Vinylproton); 6,21 (d × d, J = 1,0 Hz, J = 9,0 Hz, 1H, Vinylproton); 6,30 (s leicht verbreitert, 1H, Vinylproton). – MS. (m/e): 301 (M<sup>+</sup>), 203 (M<sup>+</sup> – SO<sub>2</sub>Cl).

Die spektroskopischen Daten bewiesen eindeutig, dass nur das Produkt der kryptoionischen Addition unter Cyclopropan-Ringöffnung gebildet wurde. Die beiden möglichen Cycloadditionsprodukte an die exocyclische Doppelbindung, **7** und das entsprechende Epimere am spirocyclischen Zentrum, konnten nicht nachgewiesen

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmid für die Vorschrift zur Herstellung von **1**.

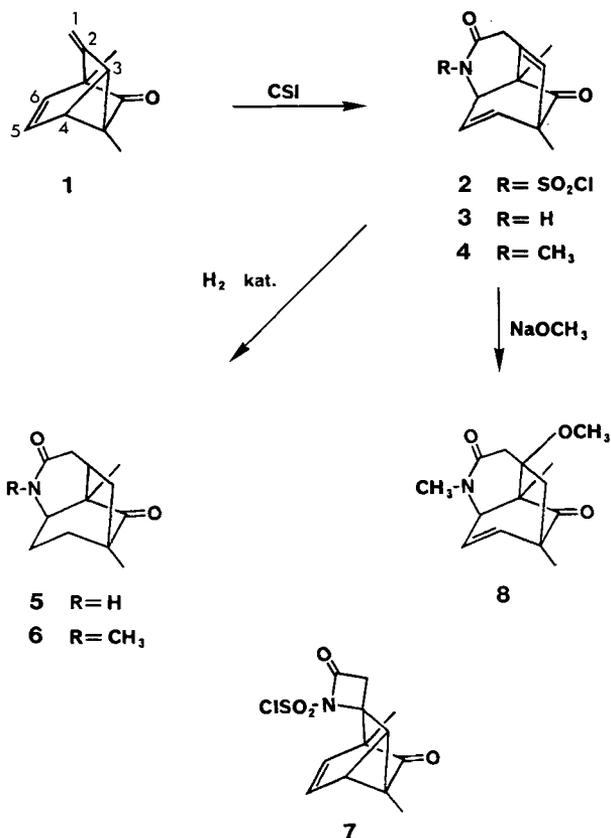
<sup>2)</sup> Um eine vollständige Umsetzung des Olefins zu erreichen, mussten 2,1 Mol-Äquivalente Chlorsulfonylisocyanat eingesetzt werden. Die Carbonylgruppe reagiert demzufolge schneller mit dem elektrophilen Reagens als die exocyclische Doppelbindung. Es konnten keine Produkte eines elektrophilen Angriffs an der disubstituierten endocyclischen Doppelbindung beobachtet werden.

<sup>3)</sup> Alle Elementaranalysen zeigten Werte innerhalb der Fehlergrenzen.

<sup>4)</sup> DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> (Merck); angefärbt mit Jod.

<sup>5)</sup> Die Spektren wurden mit einem Varian HA-100 NMR-Spektrographen aufgenommen.

werden. Dennoch kann ihre intermediäre Bildung nicht ausgeschlossen werden, da sie durch  $\beta$ -Lactam-Ringöffnung und Recyclisierung unter Cyclopropan-Ringspaltung ebenfalls formal in das isolierte, kristalline Produkt **2** überführbar sind.



Die oben angeführten analytischen Daten liefern aber keinen eindeutigen Beweis für das Vorliegen der bis anhin unbekanntenen tricyclischen Struktur **2**, da formell mit der vorhandenen analytischen Information auch andere isomere Strukturtypen vereinbar sind. Um eine exakte Strukturbestimmung zu erhalten, wurde das Lactamsulfochlorid **2** mit Kaliumjodid [1] in methanolisch-wässriger Lösung in 80proz. Ausbeute reduktiv in das entsprechende Lactam **3** umgewandelt. Die Struktur des schön kristallisierenden tricyclischen Lactams **3** wurde durch eine Röntgen-Analyse bestimmt, wodurch das Vorliegen dieses neuen tricyclischen Gerüsts eindeutig bewiesen wurde.

*4a,6-Dimethyl-2,3,4a,5,6,8a-hexahydro-1H-6,4-methenochinolin-2,5-dion*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub><sup>3</sup>) (**3**) (203,24). Farblose Kristalle, Smp.: 182°–183°, 2mal aus Chloroform/Äther. DC.<sup>4</sup>): R<sub>f</sub> = 0,6 (Chloroform/Methanol 20:1). – UV. (Dioxan): λ<sub>max</sub> = 227 nm (ε = 3130). – IR. (KBr): 1761 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl), 1667 cm<sup>-1</sup> (Lactam). – NMR<sup>5</sup>). (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 1,26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3,05 (d, J = 17,5 Hz, 1H, α zu Carbonyl); 3,27 (d × d, J = 17,3 Hz, J = 1,5 Hz, 1H, α zu Carbonyl); 3,65 (d × d × d, J = 1,0 Hz, J = 4,0 Hz, J = 4,0 Hz, 1H, CH–N); 5,46 (d × d, J = 4,0 Hz,

$J = 9,0$  Hz, 1 H, Vinylproton); 5,95 ( $d \times d$ ,  $J = 9,0$  Hz,  $J = 1,0$  Hz, 1 H, Vinylproton); 6,04 ( $d$  leicht verbreitert,  $J = 1,5$  Hz, 1 H, Vinylproton); 7,15 (breit, 1 H, NH). – MS. ( $m/e$ ): 203 ( $M^+$ ), 160 ( $M^+ - \text{HNCO}$ ).

**Röntgen-Analyse von 3.** Das tricyclische Lactam **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und zeigt folgende Elementarzellkonstanten:  $a = 9,647$  Å;  $b = 8,228$  Å,  $c = 7,249$  Å;  $\alpha = 95,73^\circ$ ;  $\beta = 85,51^\circ$ ;  $\gamma = 115,74^\circ$ .

Die zur Strukturbestimmung verwendeten Beugungsintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo  $K_\alpha$ -Strahlung) ermittelt. Das Phasenproblem der Röntgen-Strukturanalyse konnte mit dem symbolischen Additionsverfahren gelöst werden. Die gefundenen und verfeinerten Atomparameter ergaben einen R-Wert von 5,5%.

Das tricyclische Lactam **3** konnte mit Natriumhydrid und Methyljodid in Dimethylformamid in 85proz. Ausbeute in das kristalline N-Methyl-lactam **4** umgewandelt werden.

*1, 4a, 6-Trimethyl-2, 3, 4a, 5, 6, 8a-hexahydro-1H-6, 4-methenochinolin-2, 5-dion (4)*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ <sup>8)</sup> (217,24). Farblose Kristalle, Smp.:  $124^\circ$ – $126^\circ$ , 2mal aus Äther/Hexan. – DC.<sup>4)</sup>: Rf = 0,2 (Äther/Hexan 20:1). – IR. (KBr):  $1756\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl),  $1657\text{ cm}^{-1}$  (N-Methyl-lactam). – NMR.<sup>5)</sup> (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,26 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 2,98 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ); 3,07 ( $d$ ,  $J = 17,5$  Hz, 1 H,  $\alpha$  zu Carbonyl); 3,27 ( $d \times d$ ,  $J = 17,3$  Hz,  $J = 1$  Hz, 1 H,  $\alpha$  zu Carbonyl); 3,58 ( $d \times d$ ,  $J = 1,5$  Hz,  $J = 4,0$  Hz, 1 H, CH–N); 5,65 ( $d \times d$ ,  $J = 4,0$  Hz,  $J = 9,0$  Hz, 1 H, Vinylproton); 6,05 ( $d$  leicht verbreitert,  $J = 1$  Hz, 1 H, Vinylproton); 6,07 ( $d \times d$ ,  $J = 9,0$  Hz,  $J = 1,5$  Hz, 1 H, Vinylproton). – MS. ( $m/e$ ): 217 ( $M^+$ ).

Aus dem Lactam **3**, respektive dem N-Methyl-Lactam **4**, wurden durch katalytische Hydrierung in Methanol mit einem Palladiumkatalysator die entsprechenden gesättigten tricyclischen Verbindungen **5** und **6** in Ausbeuten von 80–85% erhalten.

*4a, 6-Dimethyl-perhydro-4, 6-methanochinolin-2, 5-dion*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (**5**)<sup>3)</sup> (207,27). Farblose Kristalle, Smp.:  $164^\circ$ – $166^\circ$ , 2mal aus Chloroform/Äther. – DC.<sup>4)</sup>: Rf = 0,2 (Chloroform/Methanol 20:1). – IR. (KBr):  $1746\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl),  $1666\text{ cm}^{-1}$  (Lactam). – NMR.<sup>5)</sup> (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,07 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,12 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,45–1,93 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,93–2,25 (m, 3 H, CH und  $\text{CH}_2$ ); 2,38 ( $d \times d$ ,  $J = 19,0$  Hz,  $J = 2,0$  Hz, 1 H,  $\alpha$  zu Carbonyl); 2,84 ( $d \times d \times d$ ,  $J = 19,0$  Hz,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,7$  Hz, 1 H,  $\alpha$  zu Carbonyl); 3,30 ( $d \times d$  stark verbreitert,  $J = 9,0$  Hz,  $J = 3,0$  Hz, 1 H, CH–N); 7,29 (breit, 1 H, NH). – MS. ( $m/e$ ): 207 ( $M^+$ ).

*1, 4a, 6-Trimethyl-perhydro-4, 6-methanochinolin-2, 5-dion*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (**6**)<sup>3)</sup>, (221,27). Farblose Kristalle, Smp.:  $88^\circ$ – $90^\circ$ , 3mal aus Äther. – DC.<sup>4)</sup>: Rf = 0,4 (Benzol/Methanol 10:1). – IR. (KBr):  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl),  $1647\text{ cm}^{-1}$  (N-Methyl-lactam). – NMR.<sup>5)</sup> (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,08 (s, 6 H,  $2\text{CH}_3$ ); 1,45–2,60 (m, 8 H,  $3\text{CH}_2$ , CH,  $\alpha$  zu Carbonyl); 2,75–3,35 (m, 2 H, CH–N,  $\alpha$  zu Carbonyl); 2,99 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ). – MS. ( $m/e$ ): 221 ( $M^+$ ).

Beim Versuch, ausgehend vom N-Methyl-lactam **4**, die isolierte Doppelbindung der Metheno-Brücke in die zum Lactam konjugierte Lage zu verschieben, wurde nach 18stdg. Rückflusskochen in Methanol in Gegenwart einer katalytischen Menge Natriummethanolat in 85–90proz. Ausbeute das Methanoladdukt **8** isoliert. Dabei dürfte intermediär das gespannte konjugierte Produkt gebildet werden, welches glatt unter Spannungsabbau Methanol addiert.

*4-Methoxy-1, 4a, 6-trimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-4, 6-methanochinolin-2, 5-dion*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (**8**)<sup>3)</sup>, (249,31). Farblose Kristalle, Smp.:  $140^\circ$ – $142^\circ$ , 2mal aus Äther/Hexan – DC.<sup>4)</sup>: Rf = 0,17 (Essigester/Benzol 1:1). – IR. (KBr):  $1745\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl),  $1664\text{ cm}^{-1}$  (N-Methyl-lactam). – NMR.<sup>5)</sup> (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,21 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 2,11 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 2,71 ( $AB$ ,  $J_{AB} = 17,0$  Hz, 2 H,  $\alpha$  zu Carbonyl); 3,04 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ); 3,14 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,94 ( $d \times d$ ,

$J = 3,0$  Hz,  $J = 1,0$  Hz, 1H, CH–N); 5,62 ( $d \times d$ ,  $J = 9,0$  Hz,  $J = 3,0$  Hz, 1H, Vinylproton); 5,90 ( $d \times d$ ,  $J = 9,0$  Hz,  $J = 1,0$  Hz, 1H, Vinylproton). – MS. ( $m/e$ ): 249 ( $M^+$ ), 217 ( $M^+ - CH_3OH$ ).

Wir danken der physikalischen Abteilung der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *W. Boguth* für analytische und spektroskopische Daten bestens.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. Graf*, *Angew. chem.* 80, 179 (1968).  
[2] *J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv.* 51, 1510 (1968).  
[3] *J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv.* 56, 2796 (1973).

---

#### Errata

*Helv.* 57, 1141 (1974), mémoire N° 125, par *A. Ferro* et *Y.-R. Naves* doit être corrigé ainsi:

p. 1149, ligne 29, lire:  $\nu(C-H)$  et non  $\delta(C-H)$ ,  $(C-C)=$  et non  $(C-C=)$ .

p. 1150, ligne 12, lire: croissantes et non décroissantes.

ligne 17, lire: XI, VIII, ... et non I, VIII ...

*Helv.* 57, 1204 (1974), Abhandlung Nr. 135 von *Hans Greuter* und *Hans Schmid*: Die Namen der Verbindungen **4e** und **4f** (S. 1216) lauten richtig:

10-Cyano-3-aza-tricyclo[5.3.1.0<sup>3,8</sup>]-9-undecen (**4e**) und

10-Cyano-6-methyl-3-aza-tricyclo[5.3.1.0<sup>3,8</sup>]undeca-5,9-dien (**4f**).

---

#### Ruzicka-Preis 1974

Aus dem Fonds für den Ruzicka-Preis wird alljährlich einem jungen Forscher für eine hervorragende veröffentlichte Arbeit auf dem Gebiet der allgemeinen Chemie, die entweder in der Schweiz oder von Schweizern im Ausland ausgeführt wurde, ein Preis erteilt. Kandidatenvorschläge können bis spätestens 29. Juli 1974 dem Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, ETH, Zürich, Rämistrasse 101, 8006 Zürich, unterbreitet werden.

---

#### IUPAC International Symposium on Macromolecules

Jerusalem, Juli 13–18, 1975

Further informations: The Secretariat IUPAC Symposium on Macromolecules, The Aharon Katzir-Katchalsky Center, Weizmann Institute of Science, P.O. Box 16271, Tel Aviv.