

## 175. Thermische Umlagerung von Propargyloxy-cycloheptatrien-Derivaten<sup>1)</sup>

von **Andrew Pryde**<sup>2)</sup>, **Janos Zsindely** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

Herrn Prof. *Pl. A. Plattner* zum 70. Geburtstag gewidmet

(16. V. 74)

*Summary.* The thermal rearrangement of 7-propargyloxy-cycloheptatriene in decane solution at 180°C gave bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-one (**13**) and the unstable 2,7-dihydro-cyclohepta[*b*]-pyran (**12**) (*Scheme 2*). The structures of these compounds were determined mainly by NMR. spectroscopy. Derivatives of **13** were also identified by comparison with known compounds (*Scheme 3*). Possible mechanisms for the formation of **13** and **12** are outlined in *Schemes 5* and *6* respectively.

The thermal rearrangement of 2-propargyloxy-cycloheptatrienone (**21**) gave, in high yield, 2-methyl-8*H*-cyclohepta[*b*]furan-8-one (**22**) (*Scheme 7*).

**1. Einleitung.** – In der letzten Zeit sind sigmatropische Umlagerungen von Cycloheptatrienyläthern eingehender untersucht worden. So gab 7-Allyloxy-cycloheptatrien (**1**) beim Erhitzen auf 200° die beiden tricyclischen Ketone **3** und **4** in Ausbeuten von jeweils 46% [2]. Vorläufer der Ketone ist das schon früher aufgefundene [3] Cycloheptadienon **2** (*Scheme 1*). Das Propargyloxy-cycloheptatrienon-Derivat **5** wandelte sich bei 176° via **6** durch interne *Diels-Alder*-Reaktion in das tricyclische Diketon **7** um [4]. Diese Reaktion hat ihren Vorläufer in der thermischen (185°) Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-propargyläther (**8**) über das Allen **9** in das tricyclische Keton **10** [5] (*Scheme 1*).

**2. Thermische Umlagerung von Propargyloxy-cycloheptatrien-Derivaten.** – Im folgenden wird zunächst über die Resultate der *thermischen Umlagerung von 7-Propargyloxy-cycloheptatrien* (**11**) berichtet. Der Äther wurde in 67% Ausbeute aus dem Natriumsalz von Propargylalkohol<sup>3)</sup> und Tropylium-tetrafluorborat hergestellt, dessen thermische Umlagerung in ca. 0,4*M* Lösung in Decan im evakuierten Bombenrohr bei 180° ausgeführt wurde. Es entstanden zwei Verbindungen, ein Äther der Formel **12** und ein Keton **13** (*Scheme 2*). Die Verbindung **12** lag nach 1- bis 2stdg. Erhitzen von **11** in optimaler Ausbeute (ca. 15%) vor; beim längeren Erhitzen wurde sie zerstört. Das Keton **13** wurde bei vollständigem Umsatz des Eduktes (15stdg. Erhitzen) in bester Ausbeute (ca. 25%) erhalten.

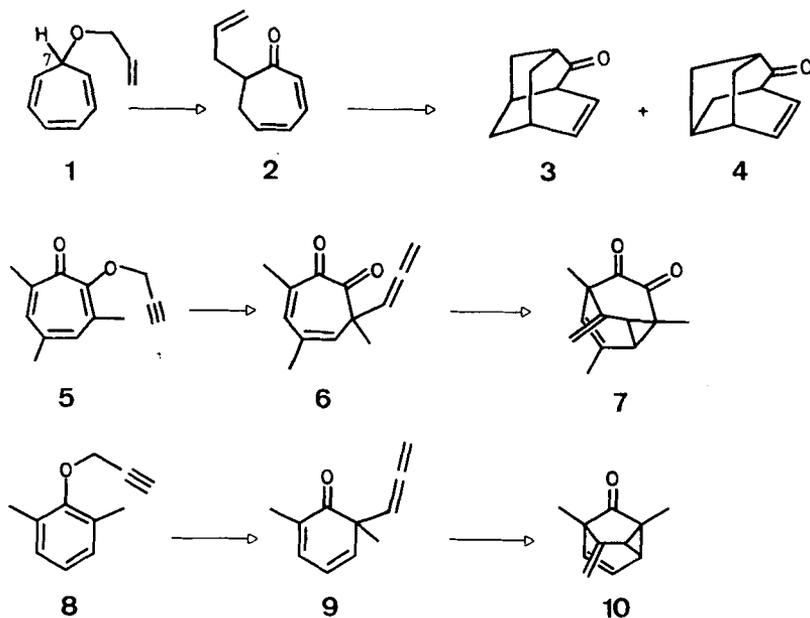
*Keton 13.* Nach Reinigung durch Chromatographie und Destillation erhielt man das reine Keton als farbloses Öl. Analysen und das Massenspektrum ergeben die Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Im Spektrum sind die Pike *m/e* 146 (*M*<sup>+</sup>), 177 (*M*<sup>+</sup> – (H + CO))

<sup>1)</sup> Diese Umlagerungen wurden bereits kurz in [1] erwähnt.

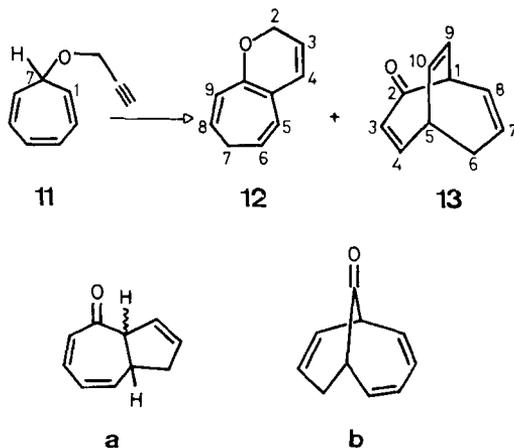
<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: *Wolfson* Liquid Chromatography Unit, Department of Chemistry, Edinburgh.

<sup>3)</sup> Bei der Herstellung der Verbindung ist Vorsicht zu beachten, da Verpuffungen möglich sind (s. exp. Teil).

Schema 1



Schema 2



sowie 91 ( $C_7H_7^+$ ) bemerkenswert. Das UV.-Spektrum (Äthanol) ist durch Maxima bei 234 nm ( $\epsilon = 4630$ ) und 345 nm ( $\epsilon = 137$ ) gekennzeichnet. Vergleichsweise zeigt Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-on  $\lambda_{max}$  (Äthanol) bei 230 (3200), 283 (567) und 351 nm ( $\epsilon = 92$ ) [6]. Im IR.-Spektrum ( $CCl_4$ ) weist die Verbindung eine starke Bande bei  $1677\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton) sowie Doppelbindungsabsorptionen bei 1658

und 1649  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die NMR.-Spektren<sup>4)</sup> in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton- $\text{d}_6$  und Benzol- $\text{d}_6$  sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt die Anwesenheit von sechs vinylicchen Protonen, zwei Methinprotonen und einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die ansonsten komplexen Spektren werden später näher diskutiert.

Aufgrund mechanistischer Überlegungen (s. später) kann man für das ketonische Umlagerungsprodukt die bicyclischen Strukturen **13**, *cis*-, *trans*-**a**, und **b** in Betracht ziehen (Schema 2). Die Formel **b** fällt schon wegen der Lage der infraroten Carbonylbande (1677  $\text{cm}^{-1}$ ) aus; in zu **b** ähnlichen Verbindungen absorbiert das Brücken-carbonyl in der Region von 1690 bis 1715  $\text{cm}^{-1}$  [7].

Reduktion des Trienons **13** mit Lithiumaluminiumhydrid gab den Alkohol **14** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ ) (Schema 3) vom Smp. 36–39°; das Produkt stellt ein Gemisch von Stereoisomeren im Verhältnis von ca. 4:1 dar. Im NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) erkennt man die Signale von sechs Vinylprotonen, H an C(2) des Hauptisomeren als *d* ( $J = 4,5$  Hz) bei 4,26 ppm und H an C(2) des Nebenisomeren als verbreitertes *t* mit  $J = 4,5$  Hz bei 3,97 ppm. Das OH-Proton absorbiert bei 2,64 ppm. Im UV.-Spektrum (Äthanol) wird schwache ( $\epsilon = 247$ ) Absorption bei 258 nm beobachtet; Bicyclo[3.3.2]deca-2,7,9-trien absorbiert bei 230 nm mit  $\epsilon = 475$  [8]. Das Massenspektrum zeigt neben dem  $M^+$ -Pik einen ( $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ )-Pik und denjenigen von  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ . Acetylierung lieferte das entsprechende Acetatgemisch **15** (Schema 3).

Es gelang nicht, aus dem Alkohol **14** mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol oder mit Diphosphorpentoxid in Benzol Wasser abzuspalten. Das entsprechende Acetylderivat liess sich nicht zu einem definierten Produkt thermolysieren. Aufgrund dieser Eigenschaften erschien es unwahrscheinlich, dass das ketonische Umlagerungsprodukt von **11** die Formel **a** besitzt. Der **a** entsprechende Alkohol müsste relativ leicht Wasser abspalten und eine viel stärkere UV.-Absorption besitzen als **14** (5,6-Dimethyl-cyclohepta-1,3-dien und 5- oder 6-alkylsubstituierte Cyclohepta-1,3-diene haben ihr UV.-Maximum im Bereich von 247–249 nm mit einem  $\epsilon$ -Wert zwischen 4900 und 6150 [9]).

Katalytische Hydrierung von **13** mit  $\text{H}_2/\text{Pd}$  gab das gesättigte bicyclische Keton **16** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) (Schema 3) vom Smp. 174–177° mit einer infraroten Carbonylbande bei 1697  $\text{cm}^{-1}$ . Behandlung von **16** mit NaOD in  $\text{D}_2\text{O}/\text{Dioxan}$  (16 Std., 20°) bewirkte die Einführung von drei D-Atomen<sup>5)</sup>. Das Keton **16** erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit einem von Doyle & Parker [10] zur Zeit als unsere Arbeit lief erstmalig kurz erwähnten Verbindung der angegebenen Struktur<sup>6)</sup>. Damit fallen die Alternativformel **a** und **b** für das Keton **13** weg<sup>7)</sup>.

Vorgängig der direkten Identifizierung haben wir **16** mit Lithiumaluminiumhydrid zu einem ca. 1:1 Gemisch der Alkohole **17** [10] (Schema 3) reduziert, deren Tosylate **18** beim Behandeln mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid Bicyclo[3.3.2]dec-2-en (**19**) vom Smp. 120–124° gaben. Auch diese Verbindung wurde durch direk-

<sup>4)</sup> NMR.-Spektren, wenn nicht anders erwähnt, bei 100 MHz. Chemische Verschiebungen in ppm ( $\delta$ ), bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0. *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett, *br* = breit.

<sup>5)</sup> Dieselbe Beobachtung haben auch Doyle & Parker [10] gemacht. Die Bredt'sche Regel gilt für das Bicyclo[3.3.2]decan-System offensichtlich nicht mehr.

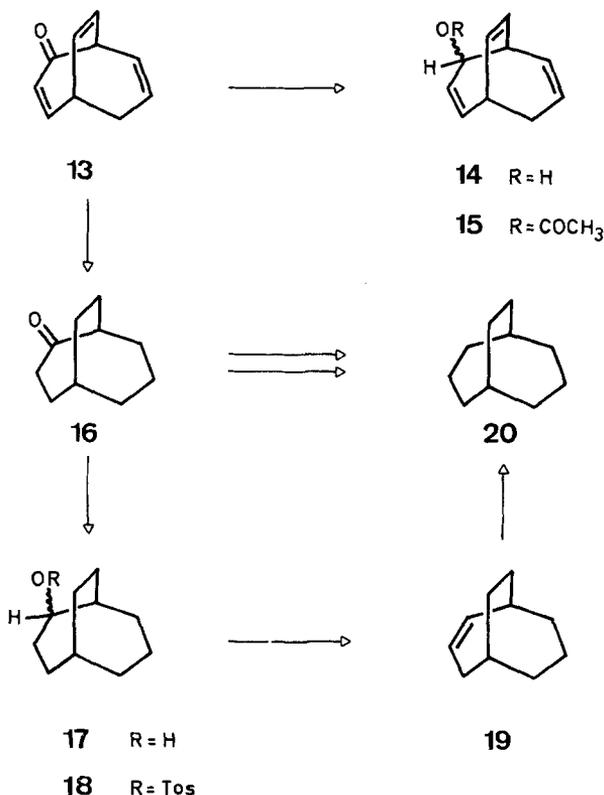
<sup>6)</sup> Wir danken Herrn Prof. W. Parker, Stirling, bestens für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

<sup>7)</sup> Das Hexahydroderivat von **b** schmilzt bei 92–94° [11].

ten Vergleich mit einer authentischen Probe [12] identifiziert<sup>6)</sup>. Reduktion des Tosylates **18** mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte ein Gemisch von **19** und Bicyclo[3.3.2]decan (**20**) (Schema 3). Katalytische Reduktion bei tiefer Temperatur gab den reinen Kohlenwasserstoff **20** [13] vom Smp. 169–174°. Auch hier erfolgte die Identifikation durch direkten Vergleich<sup>8)</sup>. Bicyclo[3.3.2]decan (**20**) wurde auch durch *Wolff-Kishner*-Reduktion des aus dem Keton **16** bereiteten Semicarbazons (Smp. 187,5–188°) gewonnen.

Abschliessend sei noch auf die NMR.-Spektren des bicyclischen Ketons **13** eingegangen (Tab. 1). Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen und die Ermittlung der jeweiligen Kopplungskonstanten (Analyse erster Ordnung) der verschiedenen Protonen wurde durch Aufnahmen der Spektren in den drei Lösungsmitteln Aceton- $d_6$ , Tetrachlorkohlenstoff und Benzol- $d_6$  sowie durch Entkopplungsexperimente (s. exp.

Schema 3



Teil) festgelegt. Zugabe von Europium-tris-dipivaloylmethan (Eu(dpm)<sub>3</sub>) bei der Messung des Spektrums in Tetrachlorkohlenstoff bewirkte bei den Protonen an C(1) und C(3) die stärkste Verschiebung der Absorptionen nach tieferem Feld (Tab. 4,

<sup>8)</sup> Herrn Prof. P. v. R. Schleyer, Princeton, danken wir sehr für eine Vergleichsprobe.

Tabelle 1. 100-MHz-NMR.-Spektren des ketonischen Umlagerungsproduktes 13<sup>a)</sup>

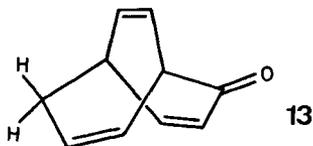
Lösungs- mittel	H an C (4)	H an C (10)	H an C (9)	H an C (3)	H an C (7)	H an C (8)	H an C (1)	H an C (5)	H an C (6)	H an C (6)
CCl <sub>4</sub>	6,59	6,23	5,96	5,87	5,75-5,60	3,60-3,35	3,35-3,02	2,56	2,19	
	$d \times d$	$d \times d \times d$	$d \times d \times d$	$d \times d$	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	$d \times d^b$	$d \times t$	
	$J_{3,4} = 12,0$	$J_{9,10} = 9,0$	$J_{9,10} = 9,0$	$J_{3,4} = 12,0$				$J_{gem} = 19$	$J_{gem} = 19$	
	$J_{4,5} = 8,5$	$J_{5,10} \approx 9,5$	$J_{1,9} = 10$	$J_{1,3} = 1,6$				$J_{5,6} = 4,4$	$J_{6,7} = 3,6$	
	$J_{1,10} = 1,7$	$J_{5,9} = 1,7$	$J_{3,5} = 0$				$J_{6,7} = 0$	$J_{5,6} = 3,6$		
Benzol-d <sub>6</sub>	6,19	5,89	5,71	5,98	5,60-5,25	3,53	2,70-2,40	2,13	1,70	
	$d \times d$	$t \times d$	$t \times d$	$d \times t$	<i>m</i>	$t \times t^b$	<i>m</i>	$d \times d \times t$	$d \times t^b$	
	$J_{3,4} = 12,0$	$J_{9,10} \approx J_{5,10}$	$J_{9,10} \approx J_{1,9}$	$J_{3,4} = 12,0$		$J_{1,8} = 8$		$J_{gem} = 18,5$	$J_{gem} = 18,5$	
	$J_{4,5} = 8$	$J_{1,10} \approx 2,0$	$J_{5,9} = 1,7$	$J_{1,3} \approx J_{3,5}$		$J_{1,9} = 8,5$		$J_{5,6} = 4,2$	$J_{5,6} = 4$	
	$J_{1,10} \approx 2,0$	$J_{5,9} = 1,7$	$J_{3,5} \approx 1,5$		$J_{1,3} \approx 1,5$		$J_{1,5} = 0$	$J_t = 2,5$	$J_{6,7} = 4$	
							$J_{1,5} = 0$			
Aceton-d <sub>6</sub>	6,80	6,31	5,99	5,90	5,80-5,50	3,60-3,36	3,36-3,10	2,56	2,21	
	$d \times d$	$t \times d$	$t \times d$	$d \times d$	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	$d \times d$	$d \times t$	
	$J_{3,4} = 12,0$	$J_{9,10} \approx J_{5,10}$	$J_{9,10} \approx J_{1,9}$	$J_{3,4} = 12,0$		$J_{1,9} = 8,5$		$J_{gem} = 18,5$	$J_{gem} = 18,5$	
	$J_{4,5} = 8,5$	$J_{5,10} \approx 9$	$J_{1,9} \approx 9$	$J_{1,3} = 1,6$		$J_{1,3} \approx 1,5$		$J_{5,6} = 4$	$J_{6,7} = 3,5$	
	$J_{1,10} = 1,7$	$J_{5,9} = 1,8$	$J_{3,5} = 0$				$J_{6,7} = 0$			

a) S. Fussnote 4); Kopplungskonstanten in Hz.

b) Mit Feinaufspaltung.

exp. Teil). Die beiden Methylenprotonen an C(6) gehören zur Gruppe derjenigen H-Atome, deren chemische Verschiebung am wenigsten beeinflusst wurde.

Aufgrund von *Dreiding*-Modellen ergeben sich für **13** zwei Konformationen: die in der Raumformel **13** (unten) gezeichnete und eine solche, in der die Ketogruppe pseudo-axial angeordnet ist, ebenso wie das *endo*-H-Atom an C(6), die dadurch ein-

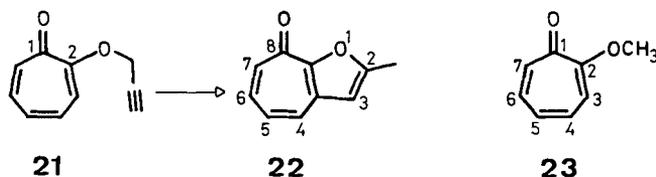


ander recht nahekommen. Für diese Konformation würde man somit eine starke Verschiebung der Absorption des *endo*-Wasserstoffatoms an C(6) nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  erwarten. Auch aus rein sterischen Gründen erscheint die aufgezeichnete Konformation wesentlich günstiger.

*Äther 12*. Das eingangs erwähnte zweite Umlagerungsprodukt **12** (*Schema 2*) erwies sich als wenig stabil; es wurde nach Chromatographie als gelbes Öl (16%) erhalten. Im IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) zeigt die Verbindung ( $M^{\ddagger} = m/e$  146) weder Hydroxyl- noch Carbonyl-Absorption. Seine Konstitution gemäss Formel **12** folgt aus den NMR.-Spektren (Tab. 2). Danach enthält die Verbindung sechs Vinylprotonen. Von den vier aliphatischen Protonen absorbieren zwei bei 4,50 ppm ( $\text{H}_2$  an C(2)) (charakteristisch für  $\text{H}_2$  an C(2) von 2*H*-1-Benzopyranen [14]) und zwei bei 2,28 ppm ( $\text{H}_2$  an C(7)). Die in der Formel **12** angegebene Vinylprotonensequenz folgt aus den Kopplungskonstanten und Entkopplungsexperimenten. Die NMR.-Spektren liefern keinen Anhalt, dass die Verbindung **12** von grösseren Mengen von Isomeren, die aus **12** durch [1,5*s*]-H-Verschiebungen hätten entstehen können, begleitet wird.

Anschliessend an die Umlagerung des 7-Propargyloxy-cycloheptatriens (**11**) haben wir noch das *thermische Verhalten von 2-Propargyloxy-cycloheptatrienon (21)* untersucht. Dieser Äther gab beim Erhitzen in Mesitylen auf 170° als einziges Produkt 2-Methyl-8*H*-cyclohepta[*b*]furan-8-on<sup>9)</sup> (**22**) (*Schema 4*) vom Smp. 61–62,2° in

*Schema 4*



81% Ausbeute. Im IR.-Spektrum (Chloroform) zeigt die Verbindung C=O-Absorption bei 1640 und C=C-Absorption bei 1587  $\text{cm}^{-1}$ , ähnlich wie 2-Methoxycyclohepta-

<sup>9)</sup> Diese Verbindung wurde schon früher von einem japanischen Autor [15] beschrieben, allerdings mit tieferem Smp. und deutlich verschiedenem UV.-Spektrum. Kürzlich wurde diese Verbindung auch von englischen Autoren aus **21** gewonnen [16]. Die angegebenen physikalischen Daten stimmen gut mit den von uns ermittelten überein.

Tabelle 2. 100-MHz-NMR.-Spektren von 2,7-Dihydro-cyclohepta[b]pyran (12<sup>a</sup>)

Lösungsmittel	H an C (4)	H an C (5)	H an C (9)	H an C (3)	H an C (8)	H an C (6)	2 H an C (2)	2 H an C (7)
CCl <sub>4</sub>	6,05	5,91	5,91	5,44	5,33	5,13	4,51	2,27
	d <sup>b)</sup>	d	d	d × t	d × t	d × t × d	d × d	t
	J <sub>3,4</sub> = 9,5	J <sub>5,6</sub> = 9,7	J <sub>8,9</sub> = 9,7	J <sub>3,4</sub> = 9,4	J <sub>8,9</sub> = 9,7	J <sub>5,6</sub> = 9,7	J <sub>2,3</sub> = 3,9	J <sub>6,7</sub> = J <sub>7,8</sub> = 6,8
				J <sub>2,3</sub> = 3,9	J <sub>7,8</sub> = 6,8	J <sub>6,7</sub> = 6,8	J <sub>2,4</sub> = 1,5	
					J <sub>4,6</sub> = 0,6			
Aceton-d <sub>6</sub>	6,14	6,00	5,92	5,55	5,39	5,18	4,50	2,29
	d <sup>b)</sup>	d	d	d × t	d × t	d × t × d	d × d	t
	J <sub>3,4</sub> = 9,5	J <sub>5,6</sub> = 9,5	J <sub>8,9</sub> = 10,0	J <sub>3,4</sub> = 9,5	J <sub>8,9</sub> = 10,0	J <sub>5,6</sub> = 9,5	J <sub>2,3</sub> = 3,9	J <sub>6,7</sub> = J <sub>7,8</sub> = 6,7
				J <sub>2,3</sub> = 3,9	J <sub>7,8</sub> = 7,0	J <sub>6,7</sub> = 6,8	J <sub>2,4</sub> = 1,5	
					J <sub>4,6</sub> = 0,5			

a) S. Fussnote 4); Kopplungskonstanten in Hz.

b) Mit Feinaufspaltung.

trienon (**23**) [17]. Die Formel **22** folgt wiederum aus dem NMR.-Spektrum, das im Vergleich zu demjenigen von **23** in Tab. 3 wiedergegeben ist.

Tabelle 3. 100-MHz-NMR.-Spektren von 2-Methyl-8H-cyclohepta[b]furan-8-on (**22**) und 2-Methoxy-cycloheptatrienon (**23**) [18] in Benzol- $d_6$ <sup>a)</sup>

Verbindung	H an C (7)	H an C (4)	H an C (6)	H an C (5)	H an C (3)	CH <sub>3</sub> an C (2)	
<b>22</b>	7,18 $d \times t$	6,91 $d \times t$	6,73 $d \times d \times d$	6,44 $d \times d \times d$	6,00 $q$	1,98 $d$	
<b>23</b>	7,05	6,40	6,54	6,20	6,02	–	
	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{3, CH_3}$
<b>22</b>	10,5	1,2	1,0	8,4	0,9	12,2	0,9
<b>23</b>	11,0	1,1	0,7	8,4	0,9	12,0	–

<sup>a)</sup> S. Fussnote 4); Kopplungskonstanten in Hz.

**3. Diskussion.** – Die Möglichkeiten für die thermische Bildung des bicyclischen Ketons **13** aus 7-Propargyloxy-cycloheptatrien (**11**) sind im *Schema 5* enthalten. Soweit notwendig, sind die einzelnen Reaktionsstufen – durch Kleinbuchstaben gekennzeichnet – nachfolgend kommentiert:

a) Nach *Weth & Dreiding* [3a] werden 7-Alkoxy-cycloheptatriene beim Erhitzen auf 150° rasch durch eine irreversible [1,5s]-H-Verschiebung in 3-Alkoxy-cycloheptatriene umgewandelt. Diese gehen dann durch eine weitere, wesentlich (*ca.* 50mal) langsamere [1,5s]-H-Verschiebung in 1-Alkoxy-cycloheptatriene über, die sich mit den 2-Alkoxy-Verbindungen ins Gleichgewicht setzen. In diesem herrschen die 1-Alkoxy-Derivate vor, vermutlich infolge der ausgedehntesten Konjugation in diesen Systemen.

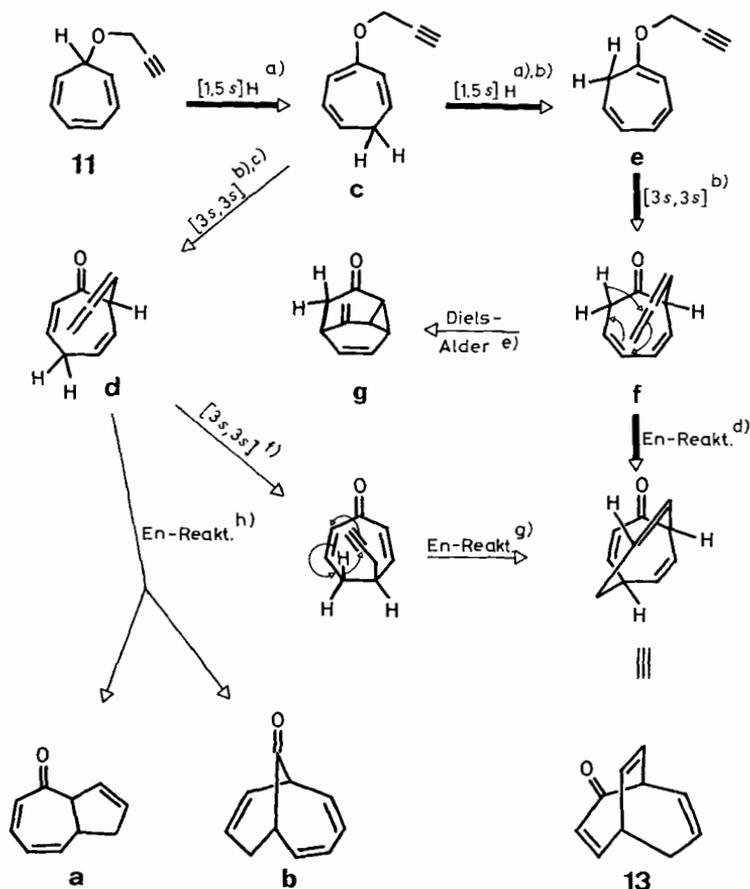
b) Im Falle von 3-Allyloxy-cycloheptatrien erfolgt die *Claisen*-Umlagerung zu 7-Allyl-cyclohepta-2,5-dienon rascher als weitere [1,5s]-H-Verschiebungen [3b]. Propargyl-aryläther gehen thermisch eine langsamere *ortho-Claisen*-Umlagerung ein als die entsprechenden Allyläther: Der Verlangsamungsfaktor beträgt, je nach 4ständigen Substituenten im Arylteil, 2,3 bis 4,1<sup>10)</sup>. Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass das Zwischenprodukt **c** mit ähnlicher Geschwindigkeit eine [1,5s]-H-Verschiebung zu **e** wie eine [3s,3s]-*Claisen*-Umlagerung zum Allenderivat **d** erleidet.

c) Eine Abschätzung der Standard-Bildungswärmen nach *Benson* [21] von **e** und **f** ergibt ein  $\Delta H_f^0$  von *ca.* –11 kcal/mol, für die Reaktion **c** → **d** ein  $\Delta H_f^0$  von *ca.* –10 kcal/mol. Beide *Claisen*-Reaktionen (**e** → **f** und **c** → **d**) sind somit praktisch irreversibel.

d) Intramolekulare En-Reaktionen, auch vom Typ C–H → C, sind – allerdings in anderen Systemen – schon bekannt [22]. Hier sei erwähnt, dass sigmatropische [1,5s]-

<sup>10)</sup> Zum Vergleich dienten die bei 189,8° gemessenen Umlagerungsgeschwindigkeiten von Propargyl-(4-X-phenyl)-äther in Dichlorbenzol [19] und die auf diese Temperatur aus den Aktivierungsparametern berechneten Umlagerungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Allyläther in Diphenyläther [20].

Schema 5



H-Verschiebungen besonders rasch verlaufen, wenn das H-Atom an das  $sp$ -Zentrum von Allenen übertragen wird [5] [23].

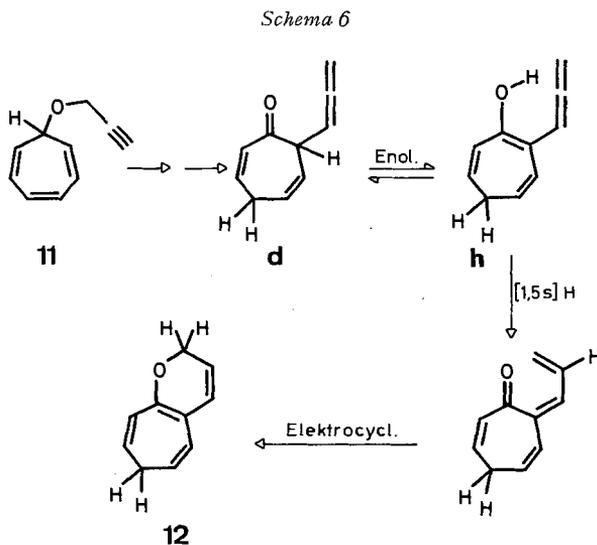
e) Die interne *Diels-Alder*-Reaktion  $f \rightarrow g$  ist offenbar so langsam, dass sie nicht wirksam mit der *En*-Reaktion  $f \rightarrow 13$  konkurrieren kann. Im Gegensatz zu den im *Schema 1* aufgeführten *Diels-Alder*-Reaktionen von Allen-Doppelbindungen ist in **f** die Dienkomponente zur Ketogruppe isoliert, und nicht, wie bei **6** und **9**, konjugiert angeordnet.

f) Beispiele für (reversible) *Cope*-artige Allenyl  $\rightleftharpoons$  Propargyl-Umlagerungen sind bekannt [5] [24].

g) Diese zu **13** führende *En*-Reaktion erscheint aus sterischen Gründen wesentlich ungünstiger als diejenige von **f** zu **13**.

h) Da die Produkte **a** oder **b** im Umlagerungsgemisch nicht aufgefunden wurden, verlaufen die zu ihnen führenden *En*-Reaktionen offensichtlich langsamer als die Umwandlung von **d** in **12** (vgl. *Schema 6*).

Der wahrscheinliche Bildungsweg für das Umlagerungsprodukt **12** des Äthers **11** ist im *Schema 6* wiedergegeben. Die gemeinsame Zwischenstufe **c** (*Schema 5*) für die Bildung von **12** und **13** aus **11** erleidet zum Teil die *Claisen-Umlagerung* zu **d** (vgl. die Anmerkungen a) und b) zu *Schema 5*), welches durch (heterolytische) Enolisierung in 2-Allenylcyclohepta-1,3,6-trienol (**h**) übergeht<sup>11)</sup>. Dessen Weiterreaktion zu dem Pyranderivat **12** entspricht der Umwandlung von 2-Allenylphenol in 2*H*-1-Benzopyran [5].



Für das Entstehen des Cycloheptafuranons **22** aus dem Äther **21** kann der Reaktionsweg gemäss *Schema 7* postuliert werden (vgl. auch [16]). Es ist bemerkenswert, dass bei der thermischen Reaktion von **21** weder das tricyclische Diketon **i** noch das Cycloheptapyranon **1** auftritt.

Zum Schema sei folgendes bemerkt:

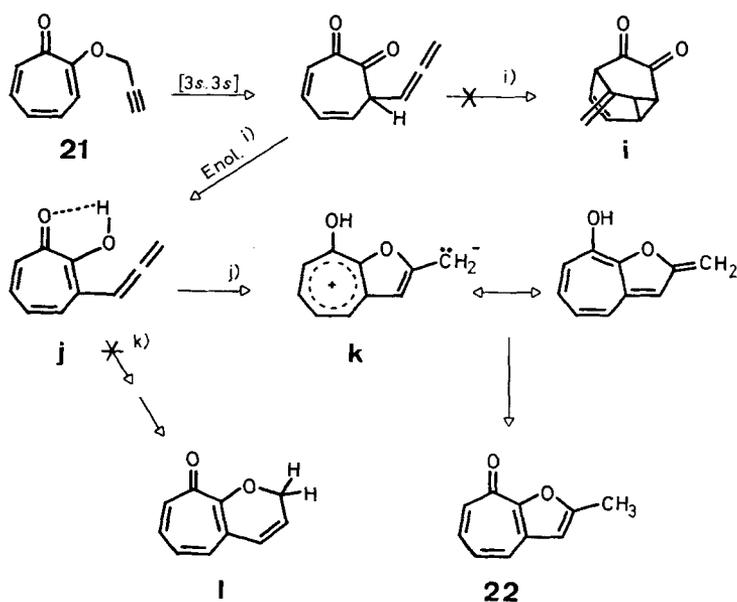
i) Die Enolisierung zum 2-Hydroxy-cycloheptatrienon (Tropolon) **j** läuft (auch in dem unpolaren Lösungsmittel Mesitylen), wie bei 6-Allenyl-6*H*-cyclohexadienonen, der internen *Diels-Alder-Reaktion* den Rang ab (vgl. [5] [25]).

j) Die Cyclisierung von **j** zum Zwischenprodukt **k** wird, wie dargestellt, durch interne Basenkatalyse gefördert.

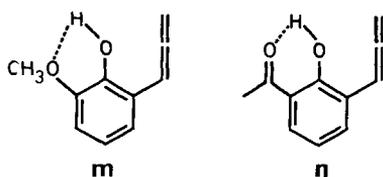
k) Das Nichtauftreten der an und für sich rasch verlaufenden [1,5*s*]-H-Verschiebung ist nicht allein durch eine Wasserstoffbrückenbindung des zu verschiebenden H bedingt: Erhitzen von 2-Methoxyphenyl-propargyläther und 2-Propargyloxy-acetophenon liefert, wie in Vorversuchen gezeigt wurde, nur 8-Methoxy-2*H*-1-benzopyran bzw. 8-Acetyl-2*H*-1-benzopyran *via* die Allenylphenole **m** bzw. **n**. Vor allem in **n** existiert eine starke intramolekulare H-Brückenbindung.

<sup>11)</sup> Es lässt sich abschätzen, dass **d** und **h** ungefähr die selben Standard-Bildungswärmen [21] besitzen.

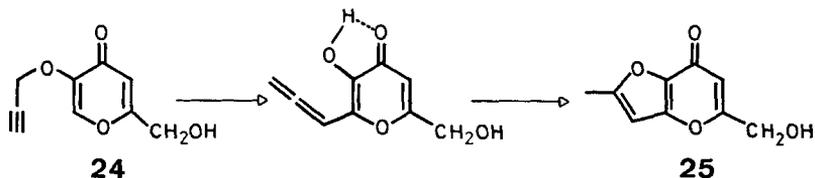
Schema 7



Der Mechanismus der Umwandlung von **21** in **22** entspricht übrigens weitgehend demjenigen der thermischen Umlagerung von 2-Hydroxymethyl-5-propargyloxy-4*H*-pyran-4-on (**24**) in das Furanderivat **25** [26] (vgl. dazu auch [14] [27] [28]).



(2-Hydroxy-cycloheptatrienon besitzt ein  $pK_a$  von 6,67 [29], 5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4*H*-pyran-4-on ein solches von 7,66 [30]). Wie kürzlich *Harrison & Hobson* [16] gezeigt haben, gibt 2-Brom-7-propargyloxy-cycloheptatrienon, analog zu



*Schema 7*, 7-Brom-2-methyl-8*H*-cyclohepta[*b*]furan-8-on; dasselbe Produkt resultiert aus 3-Brom-2-propargyloxy-cycloheptatrienon, im Falle des zweitgenannten Äthers vermutlich über sigmatropische [3,3]- und [3,7]-Umlagerungen.

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. v. Philipsborn* und seiner Arbeitsgruppe für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *K. Grob* für die Beratung bei der Gas-Chromatographie, und der mikroanalytischen Abteilung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. *A. P.* dankt der *Royal Society* sehr für ein Stipendium.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [31]. Smp. flüchtiger Substanzen in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem *Büchi*-Schmelzpunktapparat nach *Tottoli*. Angaben der UV.-Spektren in nm ( $\epsilon$ ).

**1. 7-Propargyloxy-cycloheptatrien (11).** – 1,8 g (0,078 mol) Natrium wurden in kleinen Mengen zu 100 ml frisch destilliertem Propargylalkohol bei 0° unter Argon unter intensivem Rühren (um örtliche Überhitzungen zu vermeiden) gegeben. (Bei zu schneller Zugabe des Natriums oder zu langsamem Rühren erfolgen Verpuffungen!) Nach Ende der Gasentwicklung wurden 12 g (0,068 mol) Tropylium-tetrafluorborat [32] zugesetzt und das Gemisch bei 20° 15 Std. weitergerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der gelbgefärbte Rückstand wurde im Kugelrohr (75–80°/0,1 Torr) destilliert; es wurden 6,6 g (60,7%) **11** als farbloses Öl erhalten. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3311 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2118 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1645, 1632 ( $\text{C}=\text{C}$ ). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 6,75–6,45 (*m*; H an C (3) und C (4)); 6,20–5,95 (*m*; H an C (2) und C (5)); 5,41 (*d*  $\times$  *d*);  $J_{1,2} = J_{5,6} = 9,5$  Hz,  $J_{1,7} = J_{6,7} = 4,5$  Hz; H an C (1) und C (6)); 4,12 (*d*,  $J_{1',3'} = 2,5$  Hz; 2 H an C (1')); 3,60 (*m*; H an C (7)); 2,28 (*t*,  $J_{1',3'} = 2,5$  Hz; H an C (3')).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  (146,18) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 82,27 H 7,11%

**2. Umlagerung von 7-Propargyloxy-cycloheptatrien (11).** – 2.1. *Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-on (13)*. 3,0 g 7-Propargyloxy-cycloheptatrien (**11**) in 50 ml Decan wurden im evakuierten Bombenrohr 15 Std. auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung an 120 g Kieselgel chromatographiert. Durch Elution mit Hexan wurde das Decan abgetrennt; weitere Elution mit Hexan/Äther 4:1 gab 0,93 g (31%) *Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-on (13)* als gelbes Öl, welches noch von ca. 5% (GC.) Nebenprodukten begleitet war. Nach Reinigung durch präp.-GC. und Kugelrohrdestillation wurde reines **13** erhalten. – UV. (Alkohol):  $\lambda_{\text{max}}$  234 (4630), 345 (137). – UV. (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  225 (5230), 344 (140). – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1677 (konj. Keton), 1658, 1649 ( $\text{C}=\text{C}$ ). – NMR. (Aceton- $d_6$ ): s. Tab. 1. Doppelresonanz: 6,80  $\rightarrow$  5,90 *d*; 3,52  $\rightarrow$  6,31 *d*  $\times$  *d*; 5,99 br. *d*; 3,28  $\rightarrow$  6,80 *d*; 2,56 *d*; 2,21 Änderung; 2,21  $\rightarrow$  5,80–5,50, Änderung. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): s. Tab. 1. – NMR. (Benzol- $d_6$ ): s. Tab. 1. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ , Eu(dpm) $_3$ ): s. Tab. 4. – MS.: 146 ( $M^+$ , 25), 145 (20), 131 (43), 117 (73), 91 (61), 78 (66), 39 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  (146,18) Ber. C 82,16 H 6,89% Gef. C 82,09 H 7,08%

2.2. *2,7-Dihydro-cyclohepta[b]pyran (12)*. 1 g 7-Propargyloxy-cycloheptatrien (**11**) in 10 ml Decan wurde 1 Std. im evakuierten Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter 2.1. beschrieben (Elutionsmittel Hexan/Äther 49:1) und Trocknen im Hochvacuum wurden 160 mg (16%) **12** als gelbes Öl gewonnen. Die Verbindung zersetzte sich beim Destillieren. – UV. (Alkohol):  $\lambda_{\text{max}}$  322,5 (2940). – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1636, 1618, 1600 ( $\text{C}=\text{C}$ ). – NMR. (Aceton- $d_6$ ): s. Tab. 2. Doppelresonanz: 2,29  $\rightarrow$  5,39 *d*; 5,18 *d*  $\times$  *d*; 4,50  $\rightarrow$  5,55 *d*. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): s. Tab. 2. – MS.: 146 ( $M^+$ , 60), 145 (100), 131 (87), 117 (53), 115 (50), 105 (33), 91 (80), 77 (47), 65 (35), 51 (45), 39 (73).

2.3. *Kontrollversuch zum thermischen Verhalten von 12*. Kleine Proben einer Lösung von 10 mg **12** in 2 ml Decan wurden in evakuierten Bombenröhrchen 2, 6 und 18 Std. auf 180° erhitzt. DC.- und GC.-Analyse der erhitzten Proben zeigten nur die Zerstörung von **12** an; es wurde kein *Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-on (13)* gebildet.

**3. Chemischer Abbau von Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-on (13).** 3.1. *exo/endo-Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-ol (14)*. 206 mg **13** wurden in der üblichen Weise mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid in Äther unter Argon reduziert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde nach Destillation bei 70°/0,1 Torr aus Äther/Pentan umkristallisiert und gab 152 mg (73%) **14** vom Smp. 36–39°. – DC. (Hexan/Äther 4:1): zwei Flecke. – GC.: zwei Pikc im Verhältnis 4:1. – UV. (Alkohol):  $\lambda_{\text{max}}$  258 (247). – UV. (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  248 (159). – IR. ( $\text{CCl}_4$ ):

Tabelle 4. Positionen der Protonen von *Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-on* (**13**) in den 100-MHz-NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  in Abwesenheit und Gegenwart verschiedener Mengen  $\text{Eu}(\text{dpm})_3^{\text{a) b)}$ 

Menge $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ mg	H an C (4)	H an C (10)	H an C (9)	H an C (3)	H an C (1)	H an C (5)	H an C (6)	H an C (6)
–	6,59	6,23	5,96	5,87	3,48	3,16	2,56	2,19
3,0 <sup>c)</sup>	6,69	6,32	6,08	6,22	3,83	3,24	2,62	2,26
6,4	6,74	6,38	6,15	6,41	4,00	3,28	2,66	2,30
9,9	6,91	6,53	6,36	7,14	4,74	3,47	2,81	2,45
16,4	7,06	6,66	6,54	7,59	5,18	3,56	2,91	2,56

a) S. Fussnote 4).

b) Konzentration an **13**: 15,8 mg/0,3 ml ( $c = 0,152 \text{ M}$ ).c) Konzentration an  $\text{Eu}(\text{dpm})_3 \approx 0,015 \text{ M}$ .

3588 (OH), 1652 (C=C). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 6,20–5,50 (*m*, 6 vinyl. H); 4,26 (*d*,  $J = 4,5 \text{ Hz}$ ; 0,8 H, H an C(2) des Hauptisomeren); 3,97 (*t*,  $J = 4,5 \text{ Hz}$ ; 0,2 H, H an C(2) des Nebenisomeren); 3,10–2,70 (*m*, H an C(1) und C(5)); 2,46 (*br. s*; OH, verschwindet nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ ); 2,40 ( $d \times d$ ,  $J = 17,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 4 \text{ Hz}$ , ein H an C (6)); 2,11 ( $d \times t$  mit Feinstruktur,  $J = 17,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 4 \text{ Hz}$ , ein H an C (6)). – MS.: 148 ( $M^+$ , 27), 130 (26), 104 (27), 92 (73), 91 (100), 77 (36), 57 (42), 39 (67).  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 81,06 H 8,10%

3.2. *exo/endo-2-Acetoxy-bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien* (**15**). 100 mg Alkoholgemisch **14** wurden in gewohnter Weise acetyliert; Destillation bei  $80^\circ/0,15 \text{ Torr}$  gab 91 mg (71%) Acetatgemisch **15** als farbloses Öl. DC., GC.: keine Auftrennung der Isomeren. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1735 (Ester). – NMR. (Benzol- $d_6$ ): 6,10–5,40 (*m*; 6 vinyl. H und H an C(2)); 3,10–2,80 (*m*; H an C (1) oder C (5)); 2,60–2,30 (*m*; H an C (5) oder C (1)); 2,20–1,70 (*m*; 2 H an C (6)), 1,79 und 1,78 (*s*, *s* Acetyl- $\text{CH}_3$  der beiden Isomeren, Verhältnis *ca.* 3:1). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 6,25–5,30 (*m*; 6 vinyl. H und H an C (2) des Hauptisomeren); 5,09 (*t*,  $J = 4,5 \text{ Hz}$ ; *ca.* 0,3 H, H an C (2) des Nebenisomeren); 3,10–2,75 (*m*; H an C (1) und C (5)); 2,38 ( $d \times d$ ,  $J = 18 \text{ Hz}$ ,  $J = 4 \text{ Hz}$ ; ein H an C (6)); 2,25–1,90 (*m*, überlappend, ein H an C (6)); 1,97 und 1,94 (*s*, *s* Acetyl- $\text{CH}_3$ ; Verhältnis *ca.* 3:1). – MS.: 190 ( $M^+$ , 2), 148 (5), 129 (100), 115 (48), 91 (23), 78 (32), 43 (84).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (190,24) Ber. C 75,76 H 7,42% Gef. C 75,88 H 7,66%

3.3. *Versuche zur Dehydratisierung von Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-ol* (**14**). – 3.3.1. Mit *p*-Toluolsulfonsäure. 20 mg Alkoholgemisch **14** wurden mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Benzol bei  $20^\circ$  stehengelassen. Nachdem nach 48 Std. keine Veränderung des Eduktes festgestellt wurde (DC.), erhitzte man das Gemisch unter Rückfluss. Nach 24 Std. war nur Ausgangsmaterial nachweisbar.

3.3.2. Mit Diphosphorpentoxid. 20 mg Alkohol **14** und 300 mg Diphosphorpentoxid wurden 1 Std. bei  $20^\circ$  gerührt. Nach Aufarbeitung liess sich nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten. In einem analogen Ansatz, aber bei  $80^\circ$  ausgeführt, wurde das Edukt ohne Bildung definierter Produkte zerstört.

3.4. *Versuche zur Pyrolyse von 2-Acetoxy-bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien* (**15**). Kleine Proben einer Lösung von 20 mg **15** in 2 ml Decan wurden in evakuierten Bombenröhrchen 4, 8, 12 und 18 Std. auf  $300^\circ$  erhitzt. DC.- und GC.-Analyse zeigten nur langsame Zerstörung des Ausgangsmaterials an.

3.5. *Bicyclo[3.3.2]decan-2-on* (**16**). 100 mg *Bicyclo[3.3.2]deca-3,7,9-trien-2-on* (**13**) wurden in Äthanol mit 10 mg 5proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 3 Mol-äquiv. Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert und der Rückstand bei  $75^\circ/0,1 \text{ Torr}$  sublimiert, wonach 86 mg (81%) **16** vom Smp.  $174\text{--}176^\circ$ , Misch.-Smp.  $174\text{--}177^\circ$ , resultierten. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1702 (C=O). – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2,80–1,20 (*m*). – MS.: 152 ( $M^+$ , 19), 134 (7), 109 (24), 95 (31), 81 (58), 67 (67), 55 (79), 41 (100), 39 (92). Die Verbindung **16** erwies sich mit einer authentischen Probe von *Bicyclo[3.3.2]*-

decan-2-on<sup>6</sup>) aufgrund des IR.-Spektrums und GC.-Vergleichen an mehreren Kapillarkolonnen als identisch.

$C_{10}H_{16}O$  (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,98 H 10,79%

Semicarbazon von **16**: Smp. 187,5–188° (aus Alkohol).

$C_{11}H_{19}N_3O$  (209,29) Ber. C 63,12 H 9,15% Gef. C 63,46 H 9,39%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **16**: Smp. 199–200° (aus Alkohol).

$C_{16}H_{20}N_4O_4$  (332,36) Ber. C 57,82 H 6,06 N 16,85% Gef. C 58,19 H 5,81 N 16,91%

Deuterierung von Bicyclo[3.3.2]decan-2-on (**16**). 20 mg **16** wurden in einer Mischung aus 1 ml Dioxan und 1 ml 0,5N Deuterio-Natronlauge gelöst und 16 Std. bei 20° geführt. Die Reaktionslösung wurde mit Pentan extrahiert, die Pentanlösung mit Wasser und ges. Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Mit dem Rückstand wurde das oben beschriebene Vorgehen 2mal wiederholt. Anschliessende Sublimation lieferte 12 mg (60%) des trideuterierten Ketons **16**. MS.: 155 ( $M^+$ , 64), 110 (74), 96 (63), 82 (73), 68 (90), 55 (100) (Lit.: MS.: 155 ( $M^+$ ) [10]).

3.6. exo/endo-Bicyclo[3.3.2]decan-2-ol (**17**). Zu einer Lösung von 57 mg (1,5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml Äther wurden 152 mg (1,0 mmol) Bicyclo[3.3.2]decan-2-on (**16**), in 5 ml Äther gelöst, gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei 20° wurde überschüssiges Reduktionsmittel mit 10proz. wässrigem Natriumcarbonat zersetzt, die organische Phase getrocknet, eingedampft, und der Rückstand bei 60°/0,1 Torr sublimiert, wonach 123 mg (81%) der isomeren Alkohole **17** (GC.: Verhältnis  $\approx$  1:1) vom Smp. 137–140° (abgeschmolzene Kapillare) erhalten wurden. – IR. ( $CCl_4$ ): 3608 (OH), kein Carbonyl. – NMR. ( $CCl_4$ ): 3,90–3,50 ( $m$ ; H an C(2)); 2,30–1,20 ( $m$ ; restliche 17 H). – MS.: 154 ( $M^+$ , 11), 136 (30), 121 (15), 110 (26), 95 (50), 81 (50), 67 (63), 55 (100), 41 (93).

3.7. exo/endo-2-Tosyloxy-bicyclo[3.3.2]decan (**18**). Aus 170 mg Alkoholgemisch **17** wurde in der üblichen Weise das entsprechende Tosylat bereitet; Ausbeute 189 mg (56%) **18** vom Smp. 62–64° (aus Hexan). – IR. ( $CCl_4$ ): 1184, 1174 (Tosylester). – NMR. ( $CCl_4$ ): 7,73 ( $d$ ,  $J = 8,4$  Hz; H an C (3') und C(5')); 7,28 ( $d$ ,  $J = 8,4$  Hz; H an C(2') und C(6')); 4,70–4,50 ( $m$ ; H an C (2)); 2,44 ( $s$ ; arom.  $CH_3$ ); 2,40–1,30 ( $m$ ; 16 H). – MS.: kein  $M^+$ , 172 (6), 155 (10), 136 (100), 121 (23), 107 (28), 91 (67), 81 (38), 65 (49), 55 (41), 41 (77).

$C_{17}H_{24}O_2S$  (308,44) Ber. C 66,18 H 7,84% Gef. C 65,93 H 7,99%

3.8. Bicyclo[3.3.2]dec-2-en (**19**) aus **18**. Zu einer Lösung von 106 mg Kalium-*t*-butylat (0,95 mmol) in 1 ml Dimethylsulfoxid wurden 100 mg (0,32 mmol) 2-Tosyloxy-bicyclo[3.3.2]-decan (**18**) gegeben und im evakuierten Bombenrohr  $\frac{1}{2}$  Std. auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde mit Pentan erschöpfend extrahiert, die vereinigten Pentanphasen mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand gab durch Sublimation bei 40°/15 Torr in 36proz. Ausbeute (16 mg) Bicyclo[3.3.2]dec-2-en (**19**) vom Smp. 120–124° (abgeschmolzene Kapillare). – IR. ( $CCl_4$ ): 1650 (C=C). – NMR. ( $CCl_4$ ): 5,75–5,35 ( $m$ ; H an C (2) und C (3)); 2,70–2,35 ( $m$ ; H an C (1)); 2,35–1,20 ( $m$ ; restliche 13 Protonen). – MS.: 136 ( $M^+$ , 42), 121 (32), 107 (37), 95 (90), 79 (100), 67 (79), 41 (68). – Diese Verbindung erwies sich IR.- und NMR.-spektroskopisch sowie aufgrund von GC.-Vergleichen an mehreren Kapillarkolonnen als identisch mit authentischen Bicyclo[3.3.2]dec-2-en<sup>6</sup>).

3.9. Bicyclo[3.3.2]decan (**20**). – 3.9.1. Reduktion von 2-Tosyloxy-bicyclo[3.3.2]decan (**18**). 100 mg (0,32 mmol) Tosylat **18** und 20 mg (0,5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 1 ml Äther im abgeschmolzenen Bombenrohr 15 Std. bei 40° gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt bei 40°/13 Torr sublimiert; es wurden 27 mg ( $\sim$ 61%) eines Gemisches bestehend aus Bicyclo[3.3.2]decan (**20**) und Bicyclo[3.3.2]dec-2-en (**19**) (GC.-Verhältnis: 8:1) erhalten. 11 mg dieses Gemisches wurden mit Platinoxid in 1 ml Äther bei –20° hydriert. Nach 16 Std. wurde vom Katalysator abfiltriert, der Äther bei 20° abgedampft und der Rückstand bei 30°/14 Torr sublimiert. Es resultierte reines Bicyclo[3.3.2]decan in 64proz. Ausbeute (7 mg) vom Smp. 169–174° (abgeschmolzene Kapillare) (Lit.: 162° (abgeschmolzene Kapillare) [13a], 180° [13b], 177–178° [13c]); Misch-Smp. 175–179° (abgeschmolzene Kapillare)<sup>8</sup>). – NMR. ( $CS_2$ ): 2,30–2,10 ( $m$ ; H an C (1) und C (5)); 1,71 ( $t$ -artiges  $m$ ; überlagert); 1,90–1,40 ( $m$ , zusammen 16 H). (Lit.: NMR. ( $CS_2$ ): 2,2 ( $m$ ; 2 H); 1,7 ( $tt$ ; 4 H); 1,6 ( $m$ ; 12 H) [13b]). – MS.: 138 ( $M^+$ , 83), 123 (3),

110 (47), 96 (82), 95 (83), 82 (70), 81 (80), 67 (100), 55 (73), 41 (93). Die Verbindung erwies sich IR.- und massenspektroskopisch sowie durch GC.-Vergleiche an mehreren Kapillarkolonnen als identisch mit authentischem Bicyclo[3.3.2]decan<sup>8</sup>).

3.9.2. *Wolff-Kishner-Reduktion des Semicarbazons von Bicyclo[3.3.2]decan-2-on (16)*. 35 mg (0,17 mmol) **16**-Semicarbazon und 20 mg (0,35 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml Diäthylenglykol wurden im evakuierten Bombenrohr 15 Std. auf 200° erhitzt. Nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit 2 ml Wasser und 2 ml 6N Salzsäure wurde gründlich mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Sublimation des Rückstandes bei 35°/15 Torr ergab 7 mg (30%) Bicyclo[3.3.2]decan (**20**).

**4. 2-Propargyloxy-cycloheptatrienon (21)**. - 4.1. 2,44 g (20 mmol) 2-Hydroxy-cycloheptatrienon (Tropolon) [33] wurden in 25 ml Dimethylformamid gelöst und unter Rühren portionenweise mit 0,6 g (ca. 25 mmol) Natriumhydrid bei 20° unter Stickstoff versetzt. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung wurden 3 g (25 mmol) Propargylbromid zugegeben und 24 Std. auf 60–70° erwärmt. Nach Verdünnen mit viel Wasser wurde erschöpfend mit Äther extrahiert, die Ätherphase getrocknet, eingedampft, und der Rückstand 2mal aus Benzol umkristallisiert: 1,74 g (54%) 2-Propargyloxy-cycloheptatrienon (**21**) vom Smp. 88,2–88,9° (Lit.: 87–88° [16]). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3304 (C≡C–H), 2128 (C≡C), 1629, 1595 und 1574 (Cycloheptatrienon). - NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,40–6,90 (*m*; 5 vinyl. H); 4,92 (*d*, *J*<sub>1',3'</sub> = 2,4 Hz; 2 H an C (1')); 2,59 (*t*, *J*<sub>1',3'</sub> = 2,4 Hz; H an C (3')). - MS.: 160 (*M*<sup>+</sup>, 51), 159 (9), 131 (27), 106 (84), 105 (77), 78 (49), 77 (41), 65 (100), 51 (26).  
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (160,17) Ber. C 74,98 H 5,03% Gef. C 75,09 H 4,91%

4.2. 1,22 g (10 mmol) 2-Hydroxy-cycloheptatrienon, 1,55 g (11 mmol) Kaliumcarbonat und 1,5 g (11,5 mmol) Propargylbromid wurden in 15 ml Äthyl-methyl-keton unter Stickstoff 32 Std. bei intensivem Rühren unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung und Umkristallisation aus Benzol wurde 0,3 g (19%) 2-Propargyloxy-cycloheptatrienon erhalten.

**5. 2-Methyl-8-H-cyclohepta[b]furan-8-on (22)**. - 0,6 g **21** in 12 ml Mesitylen wurden im evakuierten Bombenrohr 100 Min. auf 170° erhitzt. Nach Abtrennung des Mesitylens durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol), Kugelrohrdestillation bei 110–115°/0,01 Torr und 2maliger Umkristallisation aus Benzol resultierten 485 mg (81%) **22** vom Smp. 61–62,2° (Lit.: 49–50,5° [15], 58–59° [16]). - UV. (Äthanol): λ<sub>max</sub> 263 (28700), 269 (28900), 298 (7300), 337 (4100); λ<sub>min</sub> 237 (6900), 265,5 (28500), 294,5 (7200), 331 (3900); λ<sub>sh</sub> 231 (11600), 311 (5800), 321 (4600), 350 (2800). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1640, 1587, 1548 (Cycloheptatrienon). - NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,60–6,70 (*m*; 4 vinyl. H); 6,50 (*s* mit Feinstruktur; H an C (3)); 2,50 (*d*, *J*<sub>3,CH<sub>3</sub></sub> ≈ 1 Hz, CH<sub>3</sub> an C(2)). - NMR. (100 MHz, Benzol-d<sub>6</sub>): s. Tab. 3. Doppelresonanz: 1,98 → 6,00 s. - MS.: 160 (*M*<sup>+</sup>, 79), 132 (59), 131 (100), 103 (12), 89 (4), 78 (9), 77 (14), 66 (6), 63 (11), 51 (19), 50 (9).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (160,17) Ber. C 74,98 H 5,03% Gef. C 75,26 H 5,27%

**6. Kontrollversuche**. - 6.1. *2-Methoxyphenyl-propargyläther*. 2-Methoxyphenol wurde in der üblichen Weise nach der Aceton/Kaliumcarbonat-Methode mit Propargylbromid umgesetzt. Es entstand der im Titel genannte Äther nach Kugelrohrdestillation bei 115–120°/11 Torr in 83proz. Ausbeute. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3315 (C≡C–H), 2127 (C≡C), 1599 (aromat. C=C), 1251, 1032 (aromat. Äther). - NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,00–6,60 (*m*; 4 aromat. H); 4,62 (*d*, *J*<sub>1',3'</sub> = 2,5 Hz; 2 H an C (1')); 3,73 (*s*; OCH<sub>3</sub>); 2,38 (*t*, *J*<sub>1',3'</sub> = 2,5 Hz, H an C (3')).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (162,18) Ber. C 74,05 H 6,21% Gef. C 73,88 H 6,14%

6.2. *Erhitzung von 2-Methoxyphenyl-propargyläther*. Eine Lösung dieses Äthers in der 20-fachen Menge Mesitylen wurde im evakuierten Bombenrohr 1 Std. auf 210° erhitzt. Das GC. zeigte neben dem Pik des Ausgangsäthers die Bildung eines Produktes im Verhältnis ca. 1:1 an. Nach Abdampfen des Mesitylens im Hochvacuum wurde der Rückstand bei 45–50°/0,01 Torr destilliert. Im NMR.-Spektrum (60 MHz, CCl<sub>4</sub>) erkannte man neben den Signalen des Ausgangsmaterials diejenigen des 8-Methoxy-2H-1-benzopyrans: 7,00–6,50 (aromat. H); 6,28 (*d* × *t*, *J*<sub>3,4</sub> = 10 Hz, *J*<sub>2,4</sub> = 2 Hz; H an C (4)); 5,63 (*d* × *t*, *J*<sub>3,4</sub> = 10 Hz, *J*<sub>2,3</sub> = 3,5 Hz; H an C (3)); 4,70 (*d* × *d*, *J*<sub>2,3</sub> = 3,5 Hz, *J*<sub>2,4</sub> = 2 Hz; 2 H an C (2)); 3,71 (*s*; OCH<sub>3</sub>).

6.3. *2-Propargyloxy-acetophenon*. Die Verätherung von 2-Hydroxy-acetophenon erfolgte mit Propargylbromid/Kaliumcarbonat in siedendem Äthyl-methyl-keton. Es entstand der gewünschte Äther nach Destillation bei 130–135°/12 Torr in 76proz. Ausbeute. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3312 (C≡C–H),

2123 (C≡C), 1686 (C=O). – NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,70–7,20 (*m*; 4 arom. H); 4,72 (*d*,  $J_{1',3'} = 2,5$  Hz, 2 H an C (1')); 2,59 (*t*,  $J_{1',3'} = 2,5$  Hz; H an C (3')); 2,53 (*s*; Acetyl-CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (174,19) Ber. C 75,84 H 5,78% Gef. C 75,63 H 5,76%

6.4. *Erhitzung von 2-Propargyloxy-acetophenon*. Der analog 6.2. ausgeführte Versuch (Reaktionsdauer 2 Std.) lieferte ein Gemisch aus Ausgangsäther (42%) und 8-Acetyl-2H-1-benzopyran (58%), welches bei 70°/0,1 Torr destilliert wurde. Im NMR.-Spektrum (60 MHz, CCl<sub>4</sub>) des Destillates waren neben den Absorptionen des Eduktes die Signale von 8-Acetyl-2H-1-benzopyran erkennbar: 7,70–6,60 (aromat. H); 6,37 ( $d \times t$ ,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{2,4} = 1,8$  Hz; H an C (4)); 5,72 ( $d \times t$ ,  $J_{3,4} = 10$  Hz,  $J_{2,3} = 3,5$  Hz, H an C (3)); 4,82 ( $d \times d$ ,  $J_{2,3} = 3,5$  Hz,  $J_{2,4} = 1,8$  Hz; 2 H an C (2)); 2,47 (*s*; COCH<sub>3</sub>).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chemistry, Boston (USA) 1971, Vol. 1, p. 251.
- [2] C. A. Cupas, W. Schumann & W. E. Heyd, J. Amer. chem. Soc. 92, 3237 (1970).
- [3] a) E. Weth & A. S. Dreiding, Proc. chem. Soc. 1964, 59; b) E. Weth, Dissertation, Universität Zürich, 1966.
- [4] R. M. Harrison, J. D. Hobson & M. M. Al-Holly, J. chem. Soc. (C), 1971, 3084.
- [5] J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 51, 1510 (1968).
- [6] M. J. Goldstein & B. G. Odell, J. Amer. chem. Soc. 89, 6356 (1967).
- [7] G. Eglinton, J. Martin & W. Parker, J. chem. Soc. 1965, 1243.
- [8] J. N. Labows, Jr., J. Meinwald, H. Röttele & G. Schröder, J. Amer. chem. Soc. 89, 612 (1967).
- [9] K. Hafner & W. Rellensmann, Chem. Ber. 95, 2567 (1962).
- [10] M. P. Doyle & W. Parker, Tetrahedron Letters 1970, 945, Fussnote 6.
- [11] R. D. Sands, J. org. Chemistry 34, 2794 (1969).
- [12] M. P. Doyle & W. Parker, Chem. Commun. 1969, 319.
- [13] a) K. Alder, S. Hartung & G. Hausmann, Chem. Ber. 89, 1972 (1956); b) G. Schröder, *ibid.* 97, 3140 (1964); c) R. C. Bingham & P. v. R. Schleyer, J. org. Chemistry 36, 1198 (1971).
- [14] N. Sarčević, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 1457 (1973).
- [15] K. Takase, Bull. chem. Soc. Japan 38, 301 (1965).
- [16] R. M. Harrison & J. D. Hobson, J. chem. Soc. Perkin I, 1973, 1960.
- [17] W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 73, 828 (1951).
- [18] D. J. Bertelli, T. G. Andrews, Jr. & P. O. Crews, J. Amer. chem. Soc. 91, 5286 (1969).
- [19] M. Harfenist & E. Thom, J. org. Chemistry 37, 841 (1972).
- [20] H. L. Goering & R. R. Jacobson, J. Amer. chem. Soc. 80, 3277 (1958).
- [21] S. W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1968; S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, Chem. Revs. 69, 279 (1969).
- [22] H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969); J. M. Coxon, R. P. Garland & M. P. Hartshorn, Chem. Commun. 1970, 1709; J. B. Lambert & J. J. Napoli, J. Amer. chem. Soc. 95, 294 (1973).
- [23] L. Skattebøl, Tetrahedron 25, 4933 (1969); C. J. Gaasbeek, H. Hogeveen & H. C. Volger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 91, 821 (1972); H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 2924 (1973).
- [24] W. D. Huntsmann, J. A. De Boer & M. H. Woosley, J. Amer. chem. Soc. 88, 5846 (1966); P. Gilgen, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 681 (1973).
- [25] W. S. Trahanovsky & P. W. Mullen, J. Amer. chem. Soc. 94, 5911 (1972).
- [26] G. R. Brown, N. F. Elmore & G. M. O'Donnel, Chem. Commun. 1972, 896.
- [27] H. Scheurev, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 478 (1973).
- [28] B. A. Otter, S. S. Saluja & J. J. Fox, J. org. Chemistry 37, 2858 (1972).
- [29] A. Beauchamp & R. L. Benoit, Canad. J. Chemistry 44, 1607 (1966).
- [30] G. Choux & R. L. Benoit, J. org. Chemistry 32, 3974 (1967).
- [31] J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 2796 (1973); 57, 223 (1974).
- [32] H. J. Dauben, Jr., L. R. Honnen & K. M. Harmon, J. org. Chemistry 25, 1442 (1960).
- [33] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain & E. J. Gaughan, J. Amer. chem. Soc. 87, 5257 (1965).