

4,5,9,9a-Tetramethyl-perhydro-5,9-methano-pyrimido[c][1,3]diazepin-2,7-dion (10). 350 mg 6 werden in 20 ml Eisessig mit 100 mg PtO₂ als Katalysator hydriert. Die Reaktion ist nach der Aufnahme von 1,03 Mol-Äquiv. H₂ beendet. Man filtriert vom Katalysator ab, dampft i.V. zur Trockene ein, kristallisiert aus Aceton/Petroläther um und erhält 290 mg 10, das sich ohne zu schmelzen oberhalb 310° zersetzt.

C₁₃H₂₀N₄O₂ (252,32) Ber. C 57,11 H 7,99 N 22,21% Gef. C 56,90 H 8,14 N 21,98%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, DMSO) in ppm: 1,07 s (3 H) und 1,09 s (3 H) beide nicht aufgelöst (CH₃-C(5) und CH₃-C(9)); 1,25 s (3 H, CH₃-C(9a)); 1,26 d (3 H, CH₃-C(4)); 1,45 d br. und 1,92 d br. durch Kopplung mit N-H in 6- und 8-Stellung⁹⁾, J_{gem} = 12 Hz (2 H, Brücken-CH₂); 1,64 d (J = 4 Hz, 1 H, H-C(4a)); 3,45 m (1 H, H-C(4)); 5,92 s, 6,17 s, 6,38 s und 6,67 s, alle br., (4 H, 4 × N-H). - MS.: Signifikante Signale bei m/e 252 (2%, M⁺); 127 (21%); 125 (100%); 111 (52%); 42 (15%). - IR. (KBr) cm⁻¹: 3270 (N-H); 1680 (Amid-C=O).

4,5,7,7-Tetramethyl-perhydro-cyclopentapyrimidin-2-on (11). 100 mg 8 werden mit 50 mg Pd/C in 10 ml Eisessig bis zur Aufnahme von 2,87 Mol-Äquiv. H₂ hydriert. Dann filtriert man vom Katalysator ab, dampft i.V. zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in heissem Aceton auf. Beim Abkühlen kristallisieren 72 mg 11, Smp. 190°.

C₁₁H₂₀N₂O (196,29) Ber. C 67,30 H 10,27 N 14,27% Gef. C 67,06 H 9,94 N 14,46%

NMR.⁴⁾ (100 MHz, CDCl₃) in ppm: 1,00 s (3 H) und 1,05 s (3 H, 2 CH₃ an C(7)); 1,13 d (J = 6,2 Hz (3 H) und 1,17 d, J = 6,7 Hz, 3 H, CH₃-C(4) und CH₃-C(5)); 1,88-2,5 m (4 H, 2 × H-C(6), H-C(5) und H-C(4a)); 3,79 d (1 H, H-C(7a)); 3,74 m (1 H, H-C(4)); 4,8 s br. und 4,95 s br. (2 H, 2 N-H). - IR. (KBr) cm⁻¹: 3330, 3262, 3138 (N-H); 1687 (Amid-C=O).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. J. Brown & S. F. Mason in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience Publ. 1962, Vol. 16, S. 9 u. S. 464.
- [2] K. Pfoertner, W. Meister, W. E. Oberhänsli, P. Schönholzer & W. Vetter, Helv. 58, 846 (1975).
- [3] G. D. Daves, D. E. O'Brien, L. R. Lewis & C. C. Cheng, J. heterocycl. Chemistry 1, 130 (1964); A. J. Boulton, D. T. Hurst, J. F. W. McOmie & M. S. Tute, J. chem. Soc. (C) 1967, 1202.
- [4] H. Göth, P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 48, 1395 (1965).
- [5] P. Cerutti & H. Schmid, Helv. 47, 203 (1964).
- [6] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. J. Wetmore, jr., J. Amer. chem. Soc. 95, 1945 (1973).
- [7] K. Pfoertner, Helv. 58, 833 (1975).
- [8] O. Stark, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 699 (1909).
- [9] K. F. M. J. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1578 (1902).

⁹⁾ Zuordnung analog ⁸⁾.

99. Interaction entre chromophores non-conjugués: Diméthylidène-2,3-époxy-5,6(exo)-norbornane et diméthylidène- 2,3-époxy-5,6(exo)-oxa-7-norbornane

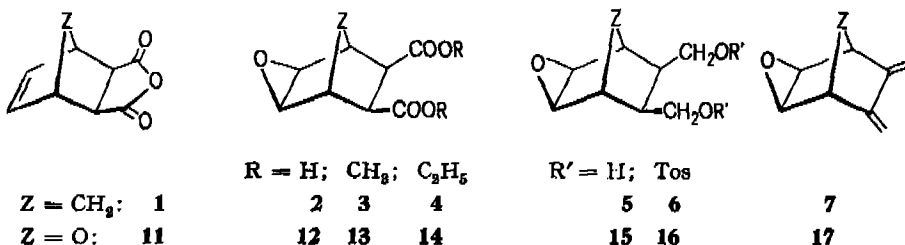
par Véra Gergely, Zohreh Akhavin et Pierre Vogel

Institut de chimie organique de l'Université, 2 rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(30. I. 75)

Summary. Preparation of the title compounds 7 and 17 is described. A hypsochromic shift of the V ← N transition of the *s-cis*-butadiene chromophore in the UV. spectra of the epoxydienes 7 and 17 is observed relative to 2,3-dimethylidene-norbornanes (20, 29), and to 2,3-dimethylidene-7-oxa-norbornanes (22, 23). This effect is discussed in terms of geometry changes of the *s-cis*-butadiene and in terms of variation of the hyperconjugation of this chromophore with the σ -skeleton of the bicyclic system.

Le diméthylidène-2,3-époxy-5,6(*exo*)-norbornane (7) et le diméthylidène-2,3-époxy-5,6(*exo*)-oxa-7-norbornane (17) juxtaposent les chromophores *s-cis*-butadiène et époxyde de façon homoconjuguée, dans une géométrie rigide. Nous présentons une synthèse des époxy-diènes 7 et 17 et discutons brièvement leurs spectres d'absorptions UV, en les comparant à ceux d'autres diènes *exo*-cycliques.



Méthode de synthèse. - La pyrolyse des acétates en phase gazeuse a souvent été utilisée [1] pour la préparation des oléfines. Elle a l'avantage d'éviter les milieux fortement basiques ou acides, mais elle a le défaut de s'effectuer à des températures élevées. Elle conduit très souvent à des mélanges de produits de rendements variables, ou insuffisants, avec les composés polyfonctionnalisés. Par contre, l'élimination (*t*-BuOK/DMSO) d'acide tosylique des tosylates s'est avérée être une méthode de choix pour la préparation de diènes de pureté remarquable et de bon rendement [2]; elle a l'avantage d'opérer à température ambiante, toutefois le milieu fortement basique requis peut être limitant pour des molécules déjà fonctionnalisées. Cette méthode, avec laquelle nous avons préparé le tétraméthylidène-2,3,5,6-oxa-7-norbornane [3] et le tétraméthylidène-2,3,5,6-norbornane [4], permet également d'isoler les époxy-diènes 7 et 17.

L'époxydation (H₂O₂/HCOOH) de la double liaison C(5)-C(6) des anhydrides 1 et 11 fournit les acides dicarboxyliques 2 et 12 respectivement [5]. L'attaque du réactif étant empêchée sur la face *endo* de 1 et 11 [6], seuls les époxydes *exo* sont isolés. Les spectres ¹H-RMN. des diacides 2 et 12 montrent une constante de couplage $J_{1,8} = J_{4,5} \approx J_{1,5} = J_{4,8} < 1$ Hz, en accord avec la configuration *exo* [7] du cycle époxydique. La même observation est faite dans les spectres ¹H-RMN. des époxydes 3 à 7 et 13 à 17 (*cf.* partie expér.). La configuration *exo* des groupes carboxyliques-2,3 de 1 et 11 rend plus difficile la formation de γ -lactones [5b] [6c] ou d'éthers cycliques entre C(5) et C(3), ou C(2) et C(6), dans les étapes suivantes.

Les anhydrides des acides norbornane- et norbornène-5-dicarboxyliques-2,3(*endo*), oxa-7-norbornane- et diméthyl-1,4-oxa-7-norbornane-dicarboxyliques-2,3(*exo*) sont suffisamment solubles dans le tétrahydrofuranne (THF) et peuvent être réduits directement par le LiAlH₄. Les diols ainsi obtenus fournissent les diènes correspondants avec de bons rendements après bistosylation et bis-élimination (*cf.* partie expér.)¹⁾. A cause de l'époxyde, les anhydrides cycliques des acides dicarboxyliques 2 et 12 sont très peu solubles dans les solvants utilisables pour la réduction. Par conséquent, il est nécessaire de transformer 2 et 12 en produits solubles dans le THF, par exemple par estérification au moyen du diazomethane fournissant les diesters

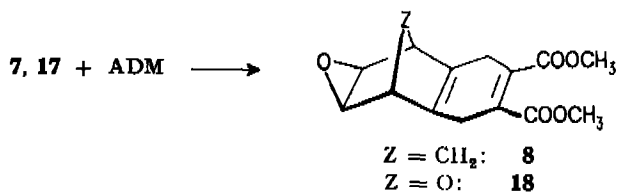
¹⁾ D'autres diènes *exo*-cycliques ont été préparé récemment selon cette méthode [8].

diméthyliques **3** et **13** respectivement. Les groupements carboxyliques fixés en C(2) et C(3) déstabilisent les centres C(6) et C(5) se chargeant positivement [9]. Cette déstabilisation est encore accentuée dans l'oxa-7-norbornane **12** par effet inductif du pont éther [10]²⁾. Cette propriété permet d'estérifier **12** par chauffage à reflux dans l'éthanol contenant de l'acide tosylique ou de l'oléum [5a], et permet d'isoler le diester diéthylique **14** sans ouvrir l'époxyde. Par contre, l'acide dicarboxylique **2**, traité dans les mêmes conditions, fournit principalement un polyester, à cause de la solvolysse compétitive de l'époxyde [13].

La réduction par $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ de l'époxy-5,6(*exo*)-oxa-7-benzonorbornène s'est avérée être une réaction relativement lente [12]. Nous avons également constaté une forte résistance du cycle époxyde des composés **3**, **4**, **5**, **13**, **14** et **15** à l'attaque des nucléophiles et de l'anion hydrure en particulier. Ce fait nous a permis de réduire sélectivement les diesters sans ouvrir les époxydes et d'isoler les diols **5** et **15**³⁾.

La tosylation ($\text{TsCl}/\text{pyridine}$; 0–20°) de **5** et **15** fournit les bis-tosylates **6** et **16** respectivement. Ceux-ci éliminent dans le *t*-BuOK/DMSO à 20° deux mol d'acide tosylique et fournissent les époxy-diènes **7** et **17** respectivement, avec de bons rendements.

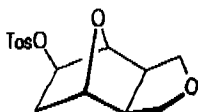
Les structures des produits décrits dans ces synthèses sont déduites des caractéristiques spectroscopiques et physiques, par l'analyse élémentaire (*cf.* partie expér.) et par leur mode de formation. De plus, les époxydiènes **7** et **17** réagissent avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle (ADM) et fournissent les adduits **8** et **18** respectivement. L'adduit **8** n'est pas stable à température ambiante; un mélange de produits dérivant de l'isomérisation des époxydes de norbornadiènes se forme [14]. L'adduit **18**, par contre, est stable jusqu'à 80°, confirmant l'effet stabilisant du pont éther par diminution de la tension du système bicyclo[2.2.1]heptane [15] et par effet inductif [9–12].



Interaction entre le chromophore s-cis-butadiène et les cycles tendus. – La combinaison des transitions vibrationnelles avec la transition électronique $V \leftarrow N$ du chromophore

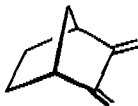
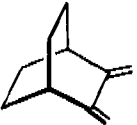
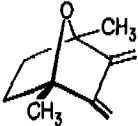
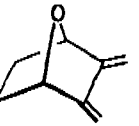


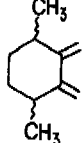

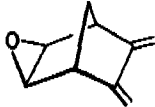
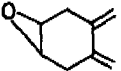
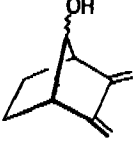
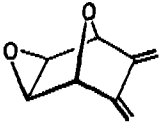
²⁾ Le remplacement du pont $-\text{CH}_2-$ par un groupe $-\text{O}-$ dans les dérivés du norbornyle [11] et du norbornèn-5-ylc-2 [12] conduit à un ralentissement des solvolyses de ces composés.

³⁾ En augmentant le temps de réaction, les concentrations et l'excès de LiAlH_4 , le di(hydroxyméthyl)2,3(*exo*)-hydroxy-5(*exo*)-oxa-7-norbornane a pu être préparé à partir de **14**. La tosylation de ce triol ne permet pas d'isoler le tris-tosylate correspondant, mais fournit le mono-tosylate tricyclique **19**.



s-cis-butadiène conduit à un éclatement plus ou moins prononcé des bandes d'absorption UV. des diènes *exo*-cycliques fixés dans une géométrie rigide (mesurées en solution à température ambiante). On observe en général trois maxima ou un maximum flanqué de deux épaulements. La bande du centre est en général la plus intense et nous l'avons choisie pour la comparaison des spectres UV. des systèmes reportés dans le tableau 1.

Tableau 1. Spectres d'absorption UV. des diènes 7, 17, 20 à 29 (λ_{\max} [nm])

			
20 [16] [17] 248(i)	21 [17] [18] 252(h)	22 242(i) (é)	23 [19] 242(i) (é)
			
24 [18] 243(i)	25 [1b] [17] [20] 218(h)	26 [21] < 220(i)	27 [1a] 244(i)
			
7 239(i) (é)	28 [22] 225(c)	29 [8b] <i>syn</i> : 247,5(é) <i>anti</i> : 250,5(é)	17 235(i) (é)

Spectres mesurés dans: i = isooctane; é = éthanol 95%; h = *n*-hexane; c = cyclohexane.

Un déplacement hypsochromique de λ_{\max} est observé pour la transition V \leftarrow N des diméthylidène-1,2-cyclohexanes 25, 26 et 28 par rapport aux diméthylidène-1,2-cyclopentane (24) et diméthylidène-3,4-tétrahydrofuranne (27) et par rapport à la valeur estimée de 237 nm [23]. Cet effet est expliqué par la déviation de la planarité des deux doubles liaisons fixées par le cyclohexane de forme chaise [24]. Les spectres d'absorption UV. des diméthylidène-2,3-norbornanes 20 et 29 et du diméthylidène-2,3-bicyclo[2.2.2]-octane (21) présentent, par contre, un déplacement bathochromique pour cette même transition. Il peut aussi être expliqué par la géométrie variable adoptée par les deux doubles liaisons de ces systèmes bicycliques [17] [24]. En introduisant un pont éther en C(7) (par exemple: 17, 22, 23), ou une double liaison en C(5, 6) (diméthylidène-5,6-norbornène-2 [1b] [17], λ_{\max} = 241 nm), ou encore un cycle époxyde en C(5, 6) (par exemple: 7 et 17), on observe un déplacement hypsochromique de λ_{\max} pour le chromophore *s-cis*-butadiène qui, en première approximation, pourrait également être expliqué par la variation de la géométrie

de ces molécules (déviations de la planarité, variation de l'angle entre les deux groupes éthyléniques et la longueur de la liaison C(2)-C(3).

Bien que les différences observées dans les spectres UV. des diènes bicycliques reportés ici ne soient pas très grandes, nous pensons qu'elles restent significatives et qu'elles doivent être discutées également sur la base de l'hyperconjugaison, de l'homoconjugaison et des effets inductifs⁴⁾. Si la symétrie des orbitales moléculaires frontières $\pi_2(A)$ et $\pi_3^*(S)$ du *s-cis*-butadiène (par rapport au plan de symétrie des systèmes bicycliques) est la même que celle des orbitales moléculaires frontières du reste de la molécule, une interaction hyperconjugative a lieu; elle conduit à réduire l'énergie de la transition $V \leftarrow N$. Cette interaction est d'autant plus importante que la différence d'énergie entre orbitales de même symétrie est petite et que la géométrie du système autorise un recouvrement de ces orbitales.



Les orbitales π_2 et π_3^* du groupement butadiène et les orbitales frontières du cyclohexane de forme bateau [25] [17] de **21** d'une part, et du cyclopentane plié [26] de **20** et **29** d'autre part, ont même symétrie par rapport au plan de symétrie des systèmes bicycliques **21** et **20**, respectivement **29**. La symétrie est moins grande dans le bicyclo[2.2.1]heptane **20** que dans le bicyclo[2.2.2]octane **21**. De plus, les spectres PE. [17] [27] montrent une différence d'énergie entre orbitales π_2 et σ plus grande dans **20** que dans **21**. Par conséquent, l'hyperconjugaison du squelette σ avec le butadiène doit être moins importante dans **20**, **29** que dans **21**, ce qui semble être vérifié par les spectres UV. qui montrent un léger déplacement hypsochromique de λ_{\max} en passant du diène **21** aux diènes **20** et **29**.

L'introduction d'une double liaison [28] ou le remplacement d'un groupe $-\text{CH}_2-$ par un groupe $-\text{O}-$ stabilise plus le squelette σ que le système π par effet inductif⁵⁾. La différence d'énergie entre orbitales π du butadiène et σ du squelette devenant plus grande, l'interaction entre ces orbitales est diminuée en conséquence. Cette hypothèse peut expliquer le déplacement hypsochromique ($800-1200 \text{ cm}^{-1}$) observé pour la transition $V \leftarrow N$ en passant du diméthylidène-2,3-norbornane (**20**) au diméthylidène-2,3-oxa-7-norbornane **22** et **23** ou au diméthylidène-5,6-norbornène-2, pour autant que les modifications des interactions entre orbitales non-occupées π^* et σ^*

⁴⁾ Il faut remarquer que l'effet de compression entre groupes méthyle et méthylidène du dérivé diméthylé **22** ($\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$) ne modifie pas apparemment le spectre d'absorption UV. de ce diène par rapport à **23** ($\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$). De plus, les modèles moléculaires suggèrent que la géométrie du groupement butadiène varie relativement peu dans les composés **20** à **23**, **7**, **17**, **28** et **29**.

⁵⁾ Les spectres PE. des diènes **20** à **23** et du diméthylidène-5,6-norbornène-2 [27] sont en accord avec cette hypothèse.

restent peu importantes ou ne contre-balaçcent pas les effets prévus dans les orbitales occupées π et σ ⁶⁾.

L'effet hypsochromique (1200–1500 cm^{-1}) observé dans les spectres UV. des époxy-diènes **7** et **17** par rapport aux diènes **20** et **23** contraste avec l'effet bathochromique (1400 cm^{-1}) observé pour le diméthylidène-1,2-époxy-4,5-cyclohexane (**28**) [22] par rapport au diméthylidène-1,2-cyclohexane (**25**) [17] [20]. Le cycle oxiranne peut être comparé au cyclopropane⁷⁾; il est, de plus, attracteur d'électrons et peut donc stabiliser les orbitales σ du reste de la molécule bicyclique par effet inductif⁸⁾. Dans **7** et **17** les orbitales frontières $e(S)$ et $e^*(A)$ [32] du cycle époxyde⁹⁾ ne peuvent pas s'homoconjuguer fortement avec le chromophore *s-cis*-butadiène ($\pi_2(A)$ et $\pi_3^*(S)$). Tout au plus, l'orbitale $e^*(A)$ (LUMO) stabilise légèrement l'orbitale $\pi_2(A)$ (HOMO) et l'orbitale $e(S)$ (HOMO) déstabilise l'orbitale $\pi_3^*(S)$ (LUMO). Par conséquent, un déplacement hypsochromique de λ_{max} ($V \leftarrow N$) des époxydiènes **7** et **17** par rapport aux diènes **20** et **23** est attendu.

Conclusion. – Le cycle époxyde des diméthylidène-2,3-époxy-5,6(*exo*)-norbornanes **7** et **17** et le pont éther des diméthylidène-2,3-oxa-7-norbornanes **22**, **23** et **17** sont responsables d'un déplacement hypsochromique du λ_{max} observé pour la transition $V \leftarrow N$ du chromophore *s-cis*-butadiène de ces diènes par rapport au diméthylidène-2,3-norbornane **20**. Ce phénomène est probablement lié à l'effet inductif de l'oxygène qui, en augmentant le caractère *s* des atomes de carbones du système bicyclique (comme indiqué par les constantes de couplage $J_{13C,1H}$ mesurées dans les spectres ¹³C-RMN. (cf. partie expér.)), stabilise le squelette σ et entraîne en conséquence une diminution de l'hyperconjugaison du groupement cyclopentane plié (C(1)–C(7)–C(4)–C(5)–C(6)) avec le chromophore *s-cis*-butadiène. Toutefois, cet effet électronique ne peut pas encore être complètement dissocié des effets liés aux changements de la géométrie des deux doubles liaisons qui dépend également de l'hybridation des atomes de carbones du système bicyclique et de sa géométrie.

Nous exprimons nos vifs remerciements au Prof. Dr. H. Dahn et au Fonds National Suisse de la recherche scientifique (Projets N° 2.772.72 et 2.0440.73) pour leur soutien financier.

Partie expérimentale¹⁰⁾

Les points de fusion (F.) ne sont pas corrigés. Les spectres IR. ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann IR-20A (ν [cm^{-1}]), les spectres UV. à l'aide d'un spectrophotomètre

⁶⁾ L'atome d'oxygène du diméthylidène-3,4-tétrahydrofuranne (**27**) ne conduit pas à un déplacement hypsochromique par rapport au diméthylidène-1,2-cyclopentane (**24**), car la géométrie de ces molécules n'autorise pas une interaction entre squelette σ et les orbitales π du chromophore *s-cis*-butadiène.

⁷⁾ L'homoconjugaison entre groupements cyclopropane et éthylène a été mis en évidence chimiquement et spectroscopiquement [29]. Dans les tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octènes-6, elle est importante dans les composés *exo*-négligeable dans les composés *endo* [30].

⁸⁾ Le groupe époxyde peut être comparé au groupe carbonyle connu pour avoir un effet inductif stabilisant sur les orbitales σ [31].

⁹⁾ L'atome d'oxygène de l'époxyde stabilise beaucoup plus les orbitales $e(A)$ et $e^*(A)$ que les orbitales $e(S)$ et $e^*(S)$ du cycle à trois membres [32]. Le spectre P.E. de l'oxyde d'éthylène montre une séparation de 1,2 eV entre $e(S)$ et $e(A)$ [33].

¹⁰⁾ Nous remercions vivement M. H. Serra pour les mesures des spectres de masse et MM. D. Quarroz et C. Delseih pour l'enregistrement des spectres ¹³C-RMN. Nous exprimons notre vive gratitude à Mlle. M. Hardy et à MM. E. Turin, A. Chollet et A. Florey qui ont participé à la mise au point des modes opératoires décrits dans ce mémoire.

Carl Zeiss RPQ 20 A/C (λ_{\max} [nm] (ϵ)). Les spectres de masse (SM.) ont été enregistrés (70 eV) avec un appareil CEC 21-490 de la maison Bell-Howell ($m/e^+[\text{uma}]$ (% pic de base)). Les spectres ^1H -RMN. (réf. int. $\delta_{\text{TMS}} = 0,0$ ppm) ont été mesurés avec un appareil Varian A 60 A (δ [ppm] (nombre de H; multiplicité; constantes de couplage apparentes [Hz])), les spectres ^{13}C -RMN. avec un appareil Bruker HX 90, mode FT, «deuterium lock» et réf. int.: CDCl_3 , $\delta = 76,9$ ppm reporté au TMS, $\delta = 0,0$ ppm ($s =$ singulet, $\epsilon l.$ = élargi, $d =$ doublet, $t =$ triplet, $q =$ quadruplet, $m =$ multiplet). Les microanalyses ont été déterminées par le «Microlabor» de l'Institut de chimie organique de l'Université de Bâle (Dr. Thommen).

Di(hydroxyméthyl)-2,3(exo)-diméthyl-1,4-oxa-7-norbornane (22a). A une suspension de 8 g (0,21 mol) de LiAlH_4 dans 120 ml de THF anh.¹¹⁾ en ébullition, ajouter goutte à goutte une solution de 20 g (0,102 mol) d'anhydride diméthyl-1,4-oxa-7-norbornane dicarboxylique-2,3(exo) (isocantharidine [34]) dans 120 ml de THF anh., maintenir le reflux pendant 5 h, laisser reposer à 20° pendant une nuit, refroidir à 0° et ajouter goutte à goutte 35 ml d'eau, agiter fortement durant 1 h. à 20°, filtrer, laver le précipité plusieurs fois avec CHCl_3 , évaporer à sec filtrat et solutions de lavage, sécher sous vide sur P_2O_5 . Rdt.: 17,4 g (92%), F. 52-53°; 56° (éther de pétrole). - IR. (KBr): 3300; 2980; 2940; 1460; 1380; 1100; 1030. - UV. (isooctane): abs. finale $\epsilon_{208} < 50$. - SM.: 186 (1); 155 (29); 137 (6); 125 (17); 97 (16); 95 (40); 79 (16); 43 (100). - ^1H -RMN. (CCl_4): 4,7 (2; OH); 3,6 (4; $d-m$; 7,0); 2,1 (2; $t-m$; 7,0); 1,6 (4; m); 1,3 (6; s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186,25) Calc. C 64,57 H 9,75% Tr. C 64,28 H 9,79%

Di(tosyloxyméthyl)-2,3(exo)-diméthyl-1,4-oxa-7-norbornane (22b). Ajouter goutte à goutte, sous agitation et sous N_2 , une solution de 17,1 g (0,092 mol) de diol 22a dans 100 ml de pyridine anh. à une solution de 110 g (0,508 mol) de chlorure de tosyloxy dans 300 ml de pyridine anh. refroidie à 0°. Laisser à 0° durant 4 à 6 jours. Eliminer 200 à 250 ml de pyridine par évaporation sous pression réduite. Sous forte agitation, verser lentement le mélange réactionnel sur 1 kg de glace. Recueillir le précipité, le laver avec H_2O , puis avec un peu d'éther éthylique. Sécher sur H_2SO_4 , puis sur P_2O_5 sous vide. Rdt.: 31 g (68%), poudre légèrement beige, F. 90-91°. - IR. (KBr): 3050; 2970; 2930; 2850; 1595; 1490; 1460; 1375; 1350; 1160; 1090; 810. - UV. (EtOH 95%): 273; 267; 261,5; 256; 224. - ^1H -RMN. (CCl_4): 7,70 (4; $d-m$; 8,5); 7,28 (4; $d-m$; 8,5); 3,85 (4; m); 2,45 (6; s); 2,25 (2; m); 1,55 (4; s élargi); 1,25 (6; s).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{S}_3$ (494,63) Calc. C 58,35 H 6,12% Tr. C 58,48 H 6,18%

Diméthyl-1,4-diméthylidène-2,3-oxa-7-norbornane (22). Sous forte agitation et sous N_2 , ajouter 10 g (0,09 mol) de t -butylate de potassium par petites portions à une suspension de 14,8 g (0,03 mol) de bis-tosylate 22b dans 180 ml de DMSO anh., agiter à 20° durant 3 jours, verser le mélange réactionnel sur 600 g de glace, agiter pendant 30 min., extraire 5 à 6 fois avec 120 ml d'éther de pétrole, laver 4 fois avec 150 ml d'eau saturée en NaCl, sécher sur MgSO_4 anh., éliminer le solvant sous pression réduite en maintenant un reflux, distiller. Rdt.: 3,5 g (78%), Eb. 57°/15 Torr. - IR. (CCl_4): 3080; 2980; 2940; 2870; 1660; 1460; 1380; 1110; 890. - UV. (EtOH 95%): 242 (9200). - SM.: 150 (18); 135 (19); 122 (49); 107 (100); 106 (8); 91 (35); 79 (27); 77 (13); 43 (87). - ^1H -RMN. (CCl_4): 5,1 (2; s élargi); 4,75 (2; s élargi); 1,66 (4; s élargi); 1,5 (6; s). - ^{13}C -RMN. (CDCl_3): 152,1 (s élargi); 98,1 (t ; 158,2); 84,3 (s élargi); 36,9 (t ; 132,6); 17,9 (q ; 126,5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150,22) Calc. C 80,07 H 9,41% Tr. C 80,02 H 9,17%

Di(hydroxyméthyl)-2,3(exo)-époxy-5,6(exo)-norbornane (5). Sous agitation et sous N_2 , ajouter une solution de 1 g (0,005 mol) d'époxy-5,6(exo)-norbornane-dicarboxylate-2,3(exo) de méthyle (3) [5b] dans 50 ml de THF anh. à une suspension de 1 g (0,025 mol) de LiAlH_4 dans 50 ml de THF anh. maintenue à 0°, chauffer à reflux jusqu'à disparition du produit de départ (4 à 5 h), refroidir à 0° et ajouter 1 ml de KOH à 20% dans H_2O , puis 1 ml de H_2O . Agiter pendant 2 h. en laissant revenir à 20°, filtrer, laver avec du THF, évaporer à sec filtrat et solutions de lavage. L'huile obtenue cristallise après séchage sur P_2O_5 , sous haut-vide. Rdt.: 0,62 g (74%), F. 89-89,5° (acétone). - IR. (KBr): 3300; 3030; 2990; 2960; 1480; 1380; 1200; 1100; 1025; 850. - UV. (EtOH 95%): abs. finale. - SM.: 170 (0,4); 153 (1); 152 (1,5); 140 (0,5); 139 (1,5); 134 (2); 133 (2); 121 (17); 104 (31); 93 (62); 91 (33); 81 (100). - ^1H -RMN. (pyridine): 6,1 (2; OH); 3,95 (4; m); 3,17 (2; s élargi); 2,5 (2; s élargi); 2,1 (2; $t-m$; 6,0); 1,3 (1; $d-m$; 11,0); 1,05 (1; $d-m$; 11,0).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170,21) Calc. C 63,58 H 8,30% Tr. C 63,53 H 8,23%

¹¹⁾ anh. = anhydre.

Di(tosyloxyméthyl)-2,3(exo)-époxy-5,6(exo)-norbornane (6). Meme méthode que pour la préparation de **22b**. Rdt.: 77%, poudre légèrement rose, F. 158–159° (CHCl₃/CCl₄ 95:5). – IR. (KBr): 3030; 2980; 2930; 1600; 1480; 1350; 1170; 1100; 1020; 945; 845. – UV. (EtOH 95%): 272; 267; 261,5; 255; 224. – ¹H-RMN. (CDCl₃): 7,8 (4; *d-m*; 8,0); 7,37 (4; *d-m*; 8,0); 4,0 (4; *m*); 3,1 (2; *s él.*); 2,45 (6; *s*); 2,37 (2; *s él.*); 2,0 (2; *m*); 1,23 (1; *d-m*; 11,0); 0,8 (1; *d-m*; 11,0).

C₂₀H₂₀O₂S₂ (478,59) Calc. C 57,79 H 5,48% Tr. C 57,84 H 5,66%

Diméthylidène-2,3-époxy-5,6(exo)-norbornane (7). Sous forte agitation et sous N₂, ajouter 7,9 g (0,07 mol) de *t*-BuOK fraîchement sublimé en petites portions à une suspension de 13,5 g (0,028 mol) de **6** dans 200 ml de DMSO anh. maintenue à 0°, agiter 4 h. à 20°, verser le mélange réactionnel sur 1 kg de glace, extraire 5 à 6 fois avec 150 ml de pentane, laver 4 fois avec 150 ml d'eau sat. en NaCl, sécher sur MgSO₄ anh., éliminer le solvant sous pression réduite en maintenant un reflux, distiller. Rdt.: 2,8 g (75%), F. 62–62,5°/12–13 Torr. – IR. (film): 3075; 3030; 2980; 2870; 1780; 1640; 1445; 1425; 1370; 1080; 845. – UV. (EtOH 95%): 239,5 (9160); 248,0 (é, 5520); 232,0 (é, 8830). – UV. (isooctane): 238,8 (9850); 248,0 (é, 5950); 231,8 (é, 9450). – SM.: 134 (13); 133 (6); 120 (0,3); 119 (3); 115 (4); 106 (13); 105 (77); 91 (100); 79 (42); 78 (30); 77 (47); 65 (20); 51 (45); 39 (53). – ¹H-RMN. (CCl₄): 5,2 (2; *s él.*); 4,88 (2; *s él.*); 3,05 (2; *s él.*); 2,93 (2; *s él.*); 1,52 (1; *d-m*; 10,0); 0,9 (1, *d-m*; 10,0). – ¹³C-RMN. (CDCl₃): 147,0 (*s él.*); 103,3 (*t*; 157,7); 50,9 (*d*; 192,3); 45,5 (*d*; 147,8); 26,2 (*t*; 137,6).

C₉H₁₀O (134,18) Calc. C 80,66 H 7,52% Tr. C 80,37 H 7,54%

Adduit avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle (ADM) 8. Ajouter 40 mg (0,3 mmol) de **7** à une solution de 200 mg (1,5 mmol) d'ADM dans 0,4 ml de CCl₄, laisser réagir pendant 5 jours à 0°, éliminer les produits volatils par évaporation sous haut-vide. Le résidu est constitué d'env. 90% d'adduit **8**. Rdt.: 35 mg (42%). – IR. (CHCl₃): 2990; 2960; 2880; 2830; 1730; 1680; 1645; 1275; 1055; 850. – ¹H-RMN. (CDCl₃): 3,75 (6; *s*); 3,40 (2; *s él.*); 3,1 (4; *s él.*); 2,85 (2; *s él.*); 1,65 (1; *d-m*; 8); 1,3 (1; *d-m*; 8).

Di(hydroxyméthyl)-2,3(exo)-époxy-5,6(exo)-oxa-7-norbornane (15). Sous forte agitation et sous N₂, ajouter goutte à goutte une solution de 7,4 g (0,029 mol) d'époxy-5,6(exo)-oxa-7-norbornane dicarboxylate-2,3(exo)d'éthyle (**14**) [5a] à une suspension de 1,9 g de LiAlH₄ (0,05 mol) dans 60 ml de THF anh. maintenue à 20°. Chauffer à reflux jusqu'à disparition du produit de départ (3 à 4 h.), refroidir à 0°, ajouter sous forte agitation 100 g de glace par portions, agiter à 20° pendant 1 h, filtrer, extraire le résidu blanc 5 fois avec 200 ml d'eau, réunir les extraits, évaporer jusqu'à env. 30 ml, neutraliser avec HCl 15% (pH = 5), évaporer à sec, sécher l'huile légèrement jaune obtenue sur KOH puis sur P₂O₅ sous vide. Le diol brut est utilisé directement dans la tosylation. Rdt.: 3,8 g (76%), huile très hygroscopique. – IR. (film): 3300; 3030; 2990; 2930; 1450; 1040; 875. – UV. (EtOH 95%): abs. finale. – SM.: 172 (0,1); 156 (8); 155 (12); 154 (14); 138 (5); 137 (28); 126 (8); 125 (23); 124 (14); 113 (8); 112 (8); 79 (100). – ¹H-RMN. (pyridine): 4,65 (2; *s él.*); 3,82 (4; *m*); 3,3 (2; *s él.*); 2,2 (2; *m*).

Di(tosyloxyméthyl)-2,3(exo)-époxy-5,6(exo)-oxa-7-norbornane (16). Meme méthode que pour la préparation de **6** et **22b**. Rdt.: 57% (par rapport au diester **14**), poudre blanche, F. 140–141°. – IR. (KBr): 3070; 3000; 2980; 2940; 2870; 1610; 1380; 1360; 1200; 1185; 1120; 1110; 1045; 960; 880; 825. – UV. (dioxane): 272; 267; 262; 256; 224. – ¹H-RMN. (CDCl₃): 7,8 (4; *d-m*; 8,5); 7,35 (4; *d-m*; 8,5); 4,22 (2; *s él.*); 3,9 (4; *m*); 3,25 (2; *s él.*); 2,45 (6; *s*); 2,25 (2; *m*).

C₂₂H₂₄O₄S₂ (480,56) Calc. C 55,05 H 5,04% Tr. C 54,59 H 5,21%

Diméthylidène-2,3-époxy-5,6(exo)-oxa-7-norbornane (17). Sous forte agitation et sous N₂, ajouter par petites portions 4,6 g (0,041 mol) de *t*-BuOK fraîchement sublimé à une suspension de 4,6 g (0,0096 mol) de **16** dans 70 ml de DMSO anh. refroidie à 0°. Agiter à 20° pendant 90 min, verser le mélange réactionnel sur 420 g de glace, agiter, extraire 6 fois avec 60 ml de CHCl₃, laver les extraits 4 fois avec 100 ml d'eau sat. en NaCl, sécher sur MgSO₄ anh., concentrer jusqu'à env. 30 ml en distillant le CHCl₃ sous pression réduite et sous reflux, laver 2 fois avec 20 ml d'eau sat. en NaCl, sécher sur MgSO₄, éliminer CHCl₃ complètement, ajouter 5 à 10 ml d'éther au résidu, décolorer avec du charbon actif, saturer à chaud avec du pentane, laisser cristalliser à –30°. Rdt.: 1,066 g (81%), cristaux incolores, F. 65–65,5°. – IR. (KBr): 3080; 3030; 2990; 2920; 1835; 1645; 1425; 1405; 1365; 1295; 1005; 915; 855. – UV. (EtOH 95%): 235 (11000); 244 (é, 7000); UV. (isooctane): 235 (10500); 245 (é, 7800); 228 (é, 10200). SM.: 136 (0,1); 119 (20); 108 (31);

107 (62); 91 (5); 81 (15); 80 (20); 79 (70); 78 (17); 77 (100); 68 (6). - $^1\text{H-RMN}$. (CDCl_3): 5,4 (2; s él.); 5,1 (2; s él.); 4,7 (2; s él.); 3,4 (2; s él.). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 144,0 (s); 104,5 (t; 159); 77,9 (d; 160); 50,1 (d; 186).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$ (136,15) Calc. C 70,65 H 5,93% Tr. C 70,33 H 5,98%

Adduit avec l'ADM (18). Mélanger 50 mg (0,37 mmol) de **17** avec 250 mg (2 mmol) d'ADM et 1 ml de CHCl_3 , chauffer à 60° pendant 4 h, éliminer l'ADM et le solvant par évaporation sous vide. Le résidu est recristallisé dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 5:1. Rdt.: 89 mg (87%), F. 126-127°. - IR. (KBr): 3010; 2960; 1740; 1680; 1640; 1440; 1060; 1010; 865. - UV. (EtOH 95%): 254 (é, 1100). - SM.: 278 (6); 276 (1); 260 (9); 247 (48); 229 (11); 217 (47); 201 (46); 190 (21); 189 (26); 159 (27); 131 (52); 105 (45); 103 (50); 91 (28); 77 (65); 59 (100). - $^1\text{H-RMN}$. (CDCl_3): 4,7 (2; s él.); 3,8 (6; s); 3,57 (2; s él.); 3,23 (4; s él.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (278,26) Calc. C 60,48 H 5,08% Tr. C 60,37 H 5,15%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] a) *W. J. Bailey & S. S. Miller*, J. org. Chemistry 28, 802 (1963) et références citées; b) *K. Alder & H.-H. Mölls*, Chem. Ber. 89, 1960 (1956).
- [2] *D. N. Butler & R. A. Snow*, Canad. J. Chemistry 50, 795 (1972).
- [3] *P. Vogel & A. Florey*, Helv. 57, 200 (1974).
- [4] *A. Florey & P. Vogel*, en préparation.
- [5] a) *Yu. K. Yur'ev & N. S. Zefirov*, Ž. obšč. Chim. 31, 840 (1961); Chem. Abstr. 55, 24711b (1961); b) *J. A. Berson & S. Suzuki*, J. Amer. chem. Soc. 80, 4341 (1958).
- [6] a) *G. I. Fray, R. J. Hilton & T. M. Teire*, J. chem. Soc. (C), 1966, 592; b) *A. P. Gray, D. E. Heitmeier & H. Kraus*, J. Amer. chem. Soc. 84, 89 (1962); c) *M. S. Malinovskii, L. I. Kas'yan, V. D. Ousyanik, Yu. Yu. Samitov, P. B. Terent'ev & A. B. Belikov*, Žur. org. Chim. 10, 1173 (1974); Chem. Abstr. 81, 135513n (1974).
- [7] *R. Gassend, Y. Limousin & J. C. Maive*, Org. Magn. Res. 6, 259 (1974); *F. Plénat, J. Coste & H. Christol*, Bull. Soc. chim. France 1973, 1064; *R. Sanchez-Obregon, M. Salmon & F. Walls*, Org. Magn. Res. 4, 885 (1972); *W. L. Nelson & D. R. Allen*, J. heterocycl. Chemistry 9, 561 (1972); *K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida & T. Tsuji*, Tetrahedron Letters 1964, 559; *J. Meinwald & Y. C. Meinwald*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2514 (1963).
- [8] a) *F. R. Farr & N. L. Bauld*, ibid. 92, 6695 (1970); *C.-S. Chang & N. L. Bauld*, ibid. 94, 7593 (1972); b) *T. Tsuji, H. Ishitobi & H. Tanida*, Tetrahedron Letters 1972, 3083; c) *W. R. Roth & G. Erker*, Angew. Chem. 85, 510 (1973); *W. Grimme & H.-J. Rother*, ibid. 85, 512 (1973).
- [9] *A. P. Gray & D. E. Heitmeier*, J. org. Chemistry 34, 3253 (1969).
- [10] *Yu. K. Yur'ev & N. S. Zefirov*, J. gen. Chemistry USSR, 31, 772 (1961).
- [11] *J. C. Martin & P. D. Bartlett*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2533 (1957); *L. A. Spurlock & R. G. Fayter, Jr.*, ibid. 94, 2707 (1972).
- [12] *L. A. Paquette & I. R. Dunkin*, ibid. 95, 3067 (1973).
- [13] *A. Chollet & P. Vogel*, résultats non publiés.
- [14] *J. Meinwald, S. S. Labana, L. L. Labana & G. H. Wahl, jr.* Tetrahedron Letters 1965, 1789; *J. E. Franz, M. Dietrich & A. Henshall*, Chemistry & Ind. 1966, 1177; *B. C. Baumann, M. Rey, J. Markert, H. Prinzbach & A. S. Dreiding*, Helv. 54, 1589 (1971); *Y. Bessière-Chrétien & C. Grison*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 549; *A. Padwa & W. Koehn*, J. org. Chemistry 38, 4007 (1973).
- [15] *A. F. Bedford, A. E. Beezer, C. T. Mortimer & H. D. Springall*, J. chem. Soc. 1963, 3823.
- [16] *W. J. Bailey & W. B. Lawson*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1606 (1955).
- [17] *P. Asmus & M. Klessinger*, Tetrahedron 30, 2477 (1974).
- [18] *W. J. Bailey & W. B. Lawson*, J. Amer. chem. Soc. 79, 1444 (1957).
- [19] *M. A. P. Bows, R. G. J. Miller, J. B. Rose & D. G. M. Wood*, J. chem. Soc. 1960, 1541.
- [20] *W. J. Bailey & H. R. Golden*, J. Amer. chem. Soc. 75, 4780 (1953).
- [21] *W. J. Bailey & R. L. Hudson*, ibid. 78, 2806 (1956).
- [22] *W. J. Bailey & C. E. Knox*, J. org. Chemistry 25, 511 (1960).
- [23] *R. B. Woodward*, J. Amer. chem. Soc. 64, 72 (1942); *L. F. Fieser & M. Fieser*, Steroids, Reinhold Publishing Corp., New York, 1959.

- [24] *H. H. Jaffé & M. Orchin*, Theory and Application of UV. Spectroscopy, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [25] *R. Hoffmann, P. D. Mollère & E. Heilbronner*, J. Amer. chem. Soc. 95, 4860 (1973).
- [26] *W. L. Jorgensen & W. T. Borden*, *ibid.* 95, 6649 (1973).
- [27] *E. Haselbach, C. Batich, A. Florey & P. Vogel*, en préparation.
- [28] *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Helv.* 52, 1745 (1969); *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung & G. Schröder*, *Helv.* 53, 1645 (1970); *E. Haselbach, E. Heilbronner & G. Schröder*, *Helv.* 54, 153 (1971); *E. Heilbronner & H.-D. Martin*, *Helv.* 55, 1490 (1972); *C. Batich, P. Bischof & E. Heilbronner*, J. El. Spectrosc. 7, 333 (1972/73).
- [29] *H.-D. Martin, C. Heller & J. Werp*, *Chem. Ber.* 107, 1393 (1974); *H. Prinsbach & D. Hunkler*, *ibid.* 106, 1804 (1973); *R. B. Kinnel & P. K. Freeman*, Tetrahedron Letters 1973, 4803; *L. A. Paquette & M. J. Kukla*, J. chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 409; *L. A. Paquette & L. M. Leichter*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1765 (1970); *ibid.* 93, 5128 (1972) et réf. citées.
- [30] *P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinsbach & H.-D. Martin*, *Helv.* 54, 1072 (1971).
- [31] *W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier & T. Sayrac*, J. Amer. chem. Soc. 96, 279 (1974).
- [32] *A. D. Walsh*, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949).
- [33] *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker & C. D. Brundle*, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, 1970, p. 203.
- [34] *O. Diels & S. Olsen*, J. prakt. Chem. 156, 285 (1940).

100. Die Phloroglucide von drei *Dryopteris*-Arten von den Azoren sowie zwei Arten von Madeira und den Kanarischen Inseln zum Vergleich

von Carl-Johan Widén^a), Mauri Lounasmaa^b), Gabor Vida^c)
und Tadeus Reichstein^d)

(13. I. 75)

Unserem Freund, Herrn Prof. F. Šantavý (Olomouc), zu seinem 60. Geburtstag (23. 4. 1975) gewidmet.

Summary. The phloroglucinols of *Dryopteris aemula* from the Azores and from Brittany (France), *D. azorica* and *D. crispifolia*, a new tetraploid species endemic to the Azores [8], have been investigated. The following two species recently analysed with insufficient amounts of material have been reinvestigated using improved methods: *D. maderensis* and '*D. dilatata*' from Tenerife, a new species endemic to the Canary islands and described by *Gibby et al.* [8] as *D. guanchica* *Gibby & Jermy*. We have now found that both these species also contain much albaspidin, particularly the homologous BA. Former results for these and other species differing in some details were corrected (see Table 1) after careful re-examination of the old chromatograms.

D. aemula from all origins contains relatively large amounts of two new compounds: aemulin (1) and trisaemulin (20), the structures of which were proved by degradation, NMR.- and mass-spectroscopy. Trisaemulin was present as a mixture of two homologous BBB and BAB. The latter is the first three-ring phloroglucinol found in nature which carries an acetyl group in the middle ring. So far only butyryl-groups were found in this position.

D. azorica is diploid like *D. maderensis* and *D. intermedia* and all 3 taxa contain practically the same range of phloroglucinols. These facts are in agreement with conclusions based on morphology and cytology, which suggest that these three taxa are essentially conspecific.

^a) Dep. of Pharmacognosy, University of Helsinki; ^b) State Inst. f. Techn. Research (VTT) Chemico-Technical Lab., SF-02150 Otanemi, Finland; ^c) Dep. of Evolution and Genetics, Eötvös Loránd University, Budapest VIII, Hungary; ^d) Institut für Organ. Chemie, Universität, Basel.