

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 17. Mitteilung: *H. Balli & R. Maul*, *Helv.* **59**, 148 (1976).
 [2] *R. Löw*, Dissertation, Basel 1971.
 [3] *A. I. Kiprianow, W. J. Potschinok & A. I. Tolmatschew*, *Ukrain. Chim. Ž.* **15**, 460 (1949).
 [4] *J. Voltz*, *Chimia* **15**, 168 (1961).
 [5] *S. Hünig & H. Quast*, *Chem. Ber.* **101**, 435 (1968).
 [6] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **663**, 96 (1963).
 [7] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1 (1961).
 [8] *H. Balli*, *Textilveredlung* **4**, 37 (1969).
 [9] *D. Schelz & H. Balli*, *Helv.* **53**, 1913 (1970).
 [10] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **663**, 106 (1963).
 [11] *K. Ganapathi & A. Venkataraman*, *Proc. Indian Acad. Sci.* **22A**, 362 (1945).
 [12] *J. McLean & G. D. Muir*, *J. chem. Soc.* 383 (1942).
 [13] *P. Reynaud, M. Robba & R. C. Moreau*, *Bull. Soc. chim. France* 1735 (1962).
 [14] *H. C. Beyerman, P. H. Berben, J. S. Bontekoe*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **73**, 325 (1954).
 [15] *Brit. Patent* 851 564; *Chem. Abstr.* **55**, 14483 f (1961).
 [16] *A. Butenandt, H. Jatzkewitz & U. Schiedt*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **283**, 209 (1948).

18. Umwandlung des Tricyclo[5,4,0,0^{3,9}]undecadiengerüsts in das neue Octahydro-2,5-methano-azulengerüst

von **György Fráter**

Socar AG, CH–Dübendorf, Schweiz

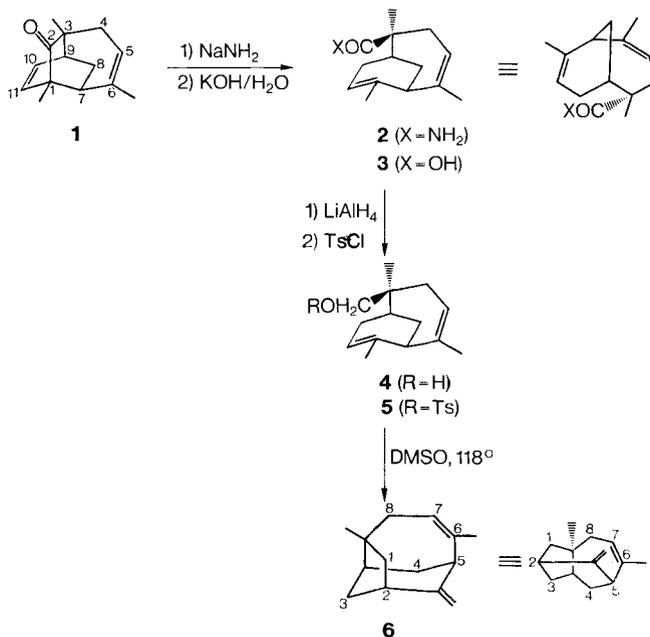
(12. VIII. 75)

Transformation of the Tricyclo[5,4,0,0^{3,9}]undecadiene System into the new Octahydro-2,5-methano-azulene System. – *Summary.* 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-one (**1**) was successively treated with sodium amide in toluene, potassium hydroxide in water, LiAlH₄ in ether and TsCl in pyridine to give the *p*-toluenesulfonate **5** in 66% overall yield. The solvolysis of **5** resulted in the remarkably clean formation of 6,8a-dimethyl-9-methyliden-2,5-methano-1,2,3,3a,4,5,8,8a-octahydroazulene (**6**). The carboxylic acid **3** upon treatment with thionylchlorid in benzene at 70° underwent a spontaneous intramolecular *Friedel-Crafts* acylation to give **9** and **10** which have the same carbonskeleton as **6**. The *endo*-chloro configuration of **10** was demonstrated by reduction of **10** to **4**; this reaction proceeds presumably through a reductive fragmentation, the stereoelectronic requirements of which are given in the *endo*-isomer of **10** only.

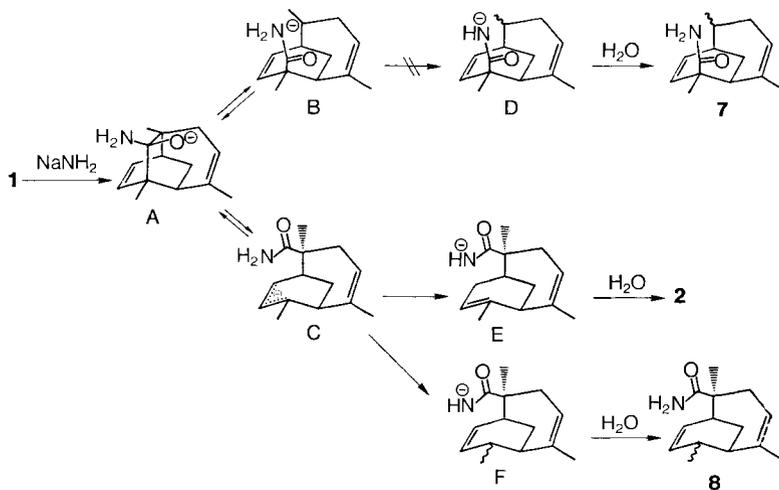
Der leichte Zugang zum neuartigen tricyclischen Gerüst von 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (**1**) [1] hat uns bewogen, die chemischen Eigenschaften von **1** weiter zu studieren. **1** diene bereits als Ausgangsmaterial für die Synthese [2] von Seychellen, welches ein 1,6-Methanonaphthalingerüst besitzt. In dieser Arbeit soll die Umwandlung von **1** in das neue 2,5-Methanoazulengerüst beschrieben werden.

Setzt man **1** den üblichen Bedingungen (NaNH₂ in Toluol, 118°) der *Haller-Bauer*-Reaktion [3] aus, so erhält man in über 80proz. Ausbeute ein Produkt, welches aufgrund der physikalischen Daten als das 2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]deca-4,7-dien-2-*endo*-carboxamid (**2**) identifiziert wurde (vgl. *Schema 1*). Das gut kristallisierende Amid **2** zeigt im NMR.-Spektrum bei 5,45–5,2 ppm ein kompliziertes *m* für die zwei

Schema 1



Schema 2



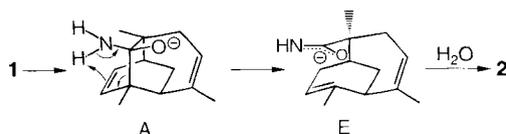
Vinylprotonen, ein $d \times m$ für das *exo*-H-C(3) bei 2,84 ppm und die Signale bei 1,87 bis 1,77, 1,62 bzw. 1,22 ppm für die Methylgruppen an C(5), C(7) bzw. C(2)¹⁾.

Je nachdem, ob in **1** die 1,2- bzw. die 2,3-Bindung gespalten wird, sind bei der *Haller-Bauer*-Reaktion die zwei Amide **7** bzw. **8** als Produkte zu erwarten (Schema 2).

¹⁾ Die Zuordnung dieser Signale, wie diejenigen von *exo*-H-C(3), H_3C -C(5) bzw. H_3C -C(7), beruht auf Analogien des NMR-Spektrums mit dem von **4** (*vide infra*).

Bei dem tatsächlich isolierten Amid **2** handelt es sich offensichtlich um das 1,2-Öffnungsprodukt mit allylisch verschobener Doppelbindung. Die hohe Regiospezifität (nur 1,2-Öffnung) könnte bedeuten, dass die Öffnung des Zwischenproduktes **A** zu den zwei möglichen Carbanionen **B** und **C** reversibel ist, d. h., dass die Reaktion vor der Protonierung von **B** und **C** einer thermodynamischen Kontrolle unterliegt²⁾. Die Protonierung von **C** sollte erwartungsgemäss sowohl bei kinetischer als auch bei thermodynamischer Kontrolle zu einem Gemisch von **2** und **8** führen, in welchem **2** stark überwiegt. Anhand von Äquilibrierungsstudien in anderen Cyclohexensystemen dürfte man 5–10% des weniger stabilen Isomeren **8** im Gleichgewicht erwarten [5] [6] (vgl. auch die Isomerisierung von 2-Methylpenten [7]). Die hohe Produktspezifität der Reaktion lässt aber auch noch einen anderen Mechanismus als möglich erscheinen. Der Angriff des Amidanions auf **1** verläuft wie mit anderen Nucleophilen [1] [2] stereospezifisch und ergibt **A**, welches in einer ladungsinduzierten [8] H-Verschiebungsreaktion direkt in das relativ zu **B** und **C** stabilere Carbamidanon-Zwischenprodukt **E** übergeht (Schema 3).

Schema 3



Ähnliche, thermische Reaktionen, denen eine fragmentierende [1,5]-H-Verschiebung zugrunde liegt, sind aus der Literatur bekannt; z. B. die pyrolytische Spaltung von β -Hydroxy-alkenen [9] [10]. Im Vergleich zu diesen Reaktionen ($E_A \sim 40$ kcal/mol) verläuft die Umwandlung **A** \rightarrow **E** bei relativ niedrigen Temperaturen ($\leq 118^\circ$); für diese Erniedrigung der Aktivierungsenergie dürfte die bereits im Übergangszustand wichtige Amidresonanz verantwortlich sein.

Das Amid **2** lässt sich nur unter extremen Bedingungen (20% KOH, 240°), dann allerdings in 87proz. Ausbeute, zu der entsprechenden Säure **3** hydrolysieren (Schema 1). Das NMR.-Spektrum von **3** entspricht im wesentlichen dem von **2**. Reduktion von **3** mit LiAlH_4 führte zum Alkohol **4** (94%), dessen NMR.-Spektrum in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ durch Doppelresonanzexperimente vollständig gedeutet werden konnte. Insbesondere ist das bei hohem Feld (1,38 ppm ohne Verschiebungsreagens) erscheinende $d \times d \times d$ dem *endo*-H-C(3) zuzuordnen, welches in einer der stabilen Konformationen von **4** über die C(7), C(8)-Doppelbindung zu liegen kommt und deren abschirmenden Wirkung ausgesetzt wird. Neben $J_{3\text{exo},3\text{endo}} = 13,5$ Hz und $J_{3\text{endo},4} = 9$ Hz ist auch $J_{3\text{endo},6} \sim 1$ Hz sichtbar; letztere stellt eine Kopplung über 4 Bindungen ohne W-Geometrie dar (vgl. dazu [11]). Ausserdem werden das *m* bei 5,43–5,21 ppm für die zwei Vinylprotonen H-C(4) und H-C(8), das *AB*-*q* der Hydroxymethylgruppe bei 3,48 bzw. 3,21 ppm, ferner die Methylsignale bei 1,85–1,77 ppm ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$), 1,65–1,55 ppm ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$) und 1,00 ppm ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$) beobachtet. (Für das $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ -Spektrum und Doppelresonanzexperimente vgl. exper. Teil). Der Alkohol **4** wurde quantitativ in das *p*-Toluolsulfonat **5** übergeführt, dessen NMR.-Spektrum dem von **4** sehr ähnlich ist.

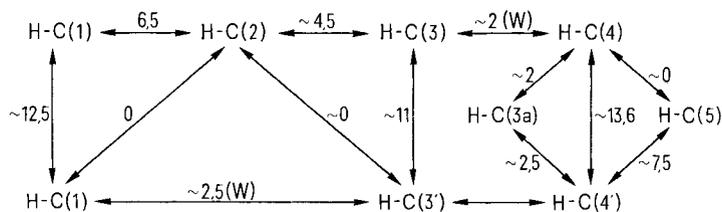
²⁾ Es ist bekannt, dass eine negative Ladung durch einen Vinylsubstituent stabilisiert wird; vgl. $\text{p}K_a$ (Propen) = 35,5, $\text{p}K_a$ (Propan) = 44 [4].

Die leicht zugänglichen Derivate **2–5** sind Vertreter des Bicyclo[4.3.1]-Systems mit der funktionellen Gruppe in Stellung **2**; die oben beschriebenen Synthesen stellen einen neuen Weg zu dieser Verbindungsklasse dar³⁾.

Wurde das bicyclische *p*-Toluolsulfonat **5** in DMSO auf 110° erhitzt, so resultierte in 84% Ausbeute der tricyclische Kohlenwasserstoff **6**, dessen 2,5-Methanoazulengerüst⁴⁾ mit Hilfe eines 360-MHz-NMR.-Spektrums ermittelt wurde (vgl. exper. Teil). Unseres Wissens ist dieses Gerüst in der Literatur bis auf das in [19] erwähnte Abbauprodukt noch nicht beschrieben.

In *Schema 4* sind die Kopplungskonstanten in **6** übersichtlich dargestellt (mit Ausnahme von H₃C–C(6), H–C(7) und H–C(8), die ein separates Spinsystem bilden).

Schema 4. Schematische Darstellung der Kopplungen (Kopplungskonstanten in Hz) im Tricyclus **6**



Die bemerkenswert selektive Bildung von **6** hat ihre Ursache in den günstigen sterischen Verhältnissen zwischen C(11) und der C(7), C(8)-Doppelbindung der Verbindung **5**: diese beiden Zentren können sich in einer Konformation bis auf ca. 2,1 Å nähern. Bei der Solvolyse des *p*-Toluolsulfonats **5** wurde die neue Bindung zwischen C(11) und C(8) gebildet, wobei das stabilere tertiäre Carbeniumion an C(9) (in **6**, C(7) in **5**) entsteht, und nicht zwischen C(11) und C(7), was zum Tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]-Gerüst des Eduktes **1** führen würde. Wurde **5** in 70proz. wässrigem Aceton bei Rückflusstemperatur während 44 Std. solvolysiert, so entstanden neben **6** und **4** noch zwei neue Alkohole und ein Kohlenwasserstoff, die nicht näher untersucht wurden. Das Mengenverhältnis von **6** zum unbekanntem Kohlenwasserstoff betrug 59:41 bzw. 96:4⁵⁾, je nachdem ob wässriges Aceton oder DMSO (110°) als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die Leichtigkeit, mit welcher das 2,5-Methanoazulengerüst aus dem bicyclischen System gebildet wird, zeigte sich insbesondere darin, dass es nicht gelingt, das Säurechlorid **11** zu isolieren, wenn man in Benzol mit Thionylchlorid bei 70° arbeitet

³⁾ In der Literatur sind im wesentlichen vier Methoden zur Herstellung dieses Gerüsts beschrieben: 1) *Michael*-Addition von Cycloheptanoderivaten an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen mit anschliessender Kondensation [12] (vgl. z. B. auch [13]); 2) Alkylierung von Cyclohexanoderivaten mit 1,4-bifunktionellen Butanderivaten [14]; 3) Umlagerung von Bullvalen [15], von Bicyclo[4.2.2]decatetraen [16] und von Bicyclo[3.3.2]-derivaten [17]; 4) Thermische Cyclisierung (intramolekulare *En*-Reaktion) von 2-Methyl-2-(penten-4-yl)-cyclohexanon zu 1,5-Dimethyl-bicyclo[4.3.1]decan-10-on [18].

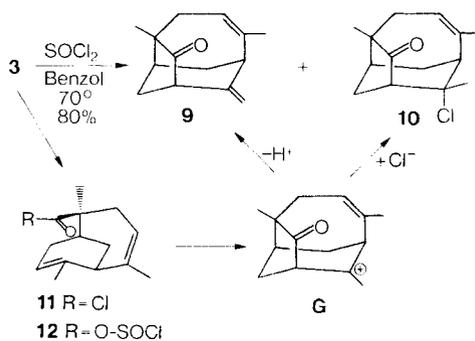
⁴⁾ Die systematische Nomenklatur ist: 3,6-Dimethyl-11-methyliden-tricyclo[5.3.1.0^{3,9}]undec-5-en.

⁵⁾ Versuche, **4** in Eisessig bei 110° bzw. in 0,02M HClO₄ in Ameisensäure bei Raumtemperatur in **6** umzuwandeln, schlugen fehl. Es wurde nur das Acetat bzw. das Formiat von **4** isoliert.

(Schema 5). IR.-Kontrolle der Reaktion nach 30 Minuten zeigte eine Säurechlorid-Bande bei 1800 cm^{-1} , die aber bereits von einer starken neuen Bande bei 1745 cm^{-1} begleitet ist. Nach 1,5 Std. war nur noch die letztere sichtbar.

Die Produkte der Reaktion, **9** und **10**, entstehen im Verhältnis von ca. 4:6 (NMR.-Analyse des Gemisches). Diese sehr rasch verlaufende, nicht katalysierte, intramolekulare *Friedel-Crafts*-Acylierung [20] verläuft wahrscheinlich über das Carbenium-Ion **G**, welches durch transannularen Angriff der 7,8-Doppelbindung auf C(11) des Säurechlorides **11** oder evtl. des gemischten Anhydrides mit der Chlorsulfinsäure, **12**, gebildet wird. **G** geht dann entweder durch Abspaltung eines Protons in **9** oder durch *endo*-Angriff eines Chlorid-Ions in **10** über.

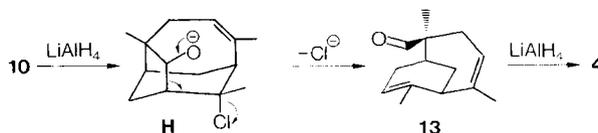
Schema 5



Eine ähnliche, spontane, intramolekulare Acylierung beobachteten *Baldwin & Foglesong* [21] bei der Herstellung von *endo*-3-Bicyclo[3.2.1]oct-6-enoylchlorid.

Die *endo*-Konfiguration des Chlorsubstituenten in **10** ist aus den spektralen Daten nicht ersichtlich, kann aber durch mechanistische Überlegungen abgeleitet werden. Erstens ist in **G** die *exo*-Seite des Carbenium-Ions für einen nucleophilen Angriff weniger zugänglich als die *endo*-Seite, zweitens ergibt die LiAlH_4 -Reduktion von **10** quantitativ **4** (Schema 6).

Schema 6



Die Umwandlung $10 \rightarrow 4$ geht offensichtlich über das primär gebildete Alkoholat **H**, welches sich zum Aldehyd **13** fragmentiert. Anschliessend wird **13** rasch zu **4** reduziert. Die stereoelektronische Bedingung für die obige reduktive Fragmentierung, d. h., dass die zu brechenden Bindungen parallel und coplanar sind [22] [20a] [20d], ist nur im (*endo*-Chlor)-Isomeren erfüllt.

Ich danke den Herren Drs. *Arnold*, *Neuner* und *Suchy* für ihre Hilfe bei NMR.- und massenspektroskopischen bzw. gas-chromatographischen Problemen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. mit dem Büchi-Smp.-Apparat nach Dr. Tottoli. IR.-Spektren an einem Perkin Elmer 257-Gerät, Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektren in CDCl_3 oder C_6D_6 bei 100 oder 360 MHz (Bruker); chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Standard Tetramethylsilan (TMS) = 0; *s* = Singulett; *d* = Dublett; *t* = Triplett; *q* = Quartett; *m* = Multiplett. Bei Entkopplungsexperimenten Angabe des Einstrahlungsortes in ppm \rightarrow beobachtete Region in ppm (neue Multiplizität). Gas-Chromatogramme an einem C. Erba-Gerät Fractovap D (FID) an 3 m 2% XE-60, 3 m 2% Apiezon an Chromosorb G (AWDMCS, 80–100 mesh) und an 20 m Glas-Kapillare beladen mit Emulphor. Massenspektren (MS.) an einem ED-21-110-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (rel. Intensitäten in %).

2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]deca-4,7-dien-2-endo-carboxamid (2). 40,4 g (0,2 mol) 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (**1**) wurden in 360 ml Toluol gelöst und mit 31,2 g einer 50proz. benzolischen Natriumamid-Suspension (0,4 mol Natriumamid) versetzt. Das Gemisch wurde 14 Std. unter Rückfluss erhitzt und anschliessend auf Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase 3 \times mit Äther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Rohausbeute: 43 g. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Isooctan umkristallisiert: 35,6 g **2** (81,5%), Smp.: 122–122,5°. – IR. (Nujol): 3440 (freies NH), 3210 (gebundenes NH), 1643 (Amid I), 1615 (Amid II). – NMR. (CDCl_3): 6,2–5,5 (br. Signal der NH_2 -Gruppe); 5,45–5,2 (*m*, H–C(4), H–C(8)); 2,99–2,68 mit Zentrum bei 2,84 (*d* \times *m*, $J_{gem} \sim 13$, *exo*–H–C(3)); 2,43–1,5 (*m*, 13 H); 1,87–1,77 (*m*, H_3C –C(5)); 1,62 (schmales *m*, H_3C –C(7)); 1,22 (*s*, H_3C –C(2)). – Entkopplungen: 1,62 (H_3C –C(7)) \rightarrow 5,45–5,2 (Vereinfachung); 2,99–2,68 (kein sichtbarer Effekt). 1,87–1,77 (H_3C –C(5)) \rightarrow 5,45–5,2 (Vereinfachung); 2,99–2,68 (*d*, mit Feinstruktur). 5,45–5,2 (H–C(4) und H–C(8)) \rightarrow 2,99–2,68 (Verschärfung); 1,87–1,77 (*d*; $J_{\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)}$, *exo*–H–C(3) \sim 2); 1,62 (Verschärfung). – MS.: 219 (M^+ , 33), 204 (2), 175 (4), 159 (8), 145 (10), 131 (22), 127 (24), 124 (24), 119 (70), 105 (22), 100 (25), 91 (33), 86 (44), 77 (22), 73 (100). $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$ (129,31) Ber. C 76,66 H 9,65 N 6,39% Gef. C 76,43 H 9,40 N 6,17%

2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]deca-4,7-dien-2-carbonsäure (3). 35 g (0,134 mol) **2** wurden in 250 ml 20proz. KOH-Lösung aufgeschlemmt und in einem Autoklaven auf 230–250° erhitzt (23–28 Atü). Nach 4 Std. wurde das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, die Wasserphase mit 2N H_2SO_4 angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die rohe Säure (32 g) wurde aus Toluol umkristallisiert: 30,5 g **3** (87%) vom Smp. 143–143,5°. – IR. (CHCl_3): 3400–2800 (OH), 1692 (C=O). – NMR.: 10,8 (br. *s*, OH); 5,52–5,14 (*m*, H–C(4), H–C(8)); 3,06–2,57 (*d* \times *m*, $J_{3,3} \sim 14$, *exo*–H–C(3)); 2,57–1,5 (*m*, 13 H); 1,9–1,79 (*m*, H_3C –C(5)); 1,7–1,56 (*m*, H_3C –C(7)); 1,27 (*s*, H_3C –C(2)). – MS.: 220 (M^+ , 40), 205 (5), 175 (15), 159 (15), 146 (10), 134 (20), 119 (100), 107 (30), 105 (30), 91 (40), 87 (15), 77 (30).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220,31) Ber. C 76,33 H 9,15% Gef. C 75,96 H 9,19%

(2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]deca-4,7-dien-2-yl)-methanol (4). 5 g ($2,27 \cdot 10^{-2}$ mol) **3** wurden in 50 ml Äther gelöst und zu 1 g ($2,56 \cdot 10^{-2}$ mol) LiAlH_4 in 50 ml Äther getropft. Nachdem die exotherme Gasentwicklung abgeklungen war, wurde es noch 1,5 Std. bei RT. weitergerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 4,8 g rohes **4** erhalten. Destillation bei 102–110°/0,03 Torr ergab 4,4 g (94%) reinen Alkohol **4**. Eine analytische Probe wurde aus Pentan umkristallisiert: Smp. 50–52°. – IR. (Nujol): 3330 (OH). – NMR. (CDCl_3): 5,43–5,21 (*m*, H–C(4) und H–C(8)); 3,48 und 3,21 (*AB-q* mit $J = 11$, $2 \times$ H–C(11)); 2,53–1,55 (*m*, 14 H); 1,85–1,77 (*m*, H_3C –C(5)); 1,65–1,55 (*m*, H_3C –C(7)); 1,38 (*d* \times *d* \times *d*, $J_{3endo,3exo} = 14$, $J_{3endo,4} = 9$, $J_{3endo,6} \sim 1$, *endo*–H–C(3)); 1,00 (*s*, H_3C –C(2)). – Eu(DPM)₃-Spektrum: 9,18 und 8,94 (*AB-q* mit $J_{11,11} = 11$, $2 \times$ H–C(11)); 6,32–6,10 (*m*, H–C(4)); 5,98–5,78 (*m*, H–C(8)); 5,48–5,25 (*m*, H–C(1)); 4,49 (*d* \times *m*, $J_{9,9} \sim 18$, *endo*–H–C(9)); *ca.* 4,27 (*d* \times *m*, $J_{3,3} = 14$, *exo*–H–C(3)); 4,04 (*d* \times *d* \times *d*, $J_{3,3} \sim 14$, $J_{3endo,4} = 9$, $J_{3endo,1} \sim 1$, *endo*–H–C(3)); 3,77 (*s*, H_3C –C(2)); 3,55–3,20 (*m*, *exo*–H–C(9) und H–C(10)); 3,1–2,95 (*m*, H–C(6)); 2,71 (*d* \times *d* \times *d*, $J_{10,10} = 13,5$, $J_{10,1} \approx J_{10,6} \approx 4,5$, ein H–C(10)); 2,35–2,23 (*t*-artiges *m*, H_3C –C(5)); 2,05–1,93 (br. *s*, H_3C –C(7)). – Entkopplungen in Gegenwart von Eu(DPM)₃: 1,99 (H_3C –C(7)) \rightarrow 5,94–5,78 (*d* \times *m*, $J_{8,9} \sim 3,5$, H–C(8)); 4,49 (*d* \times *d*, *endo*–H–C(9)). 2,35–2,23 (H_3C –C(5)) \rightarrow 6,32–6,10 (*d* \times *d* \times *d*, $J_{4,3endo} \sim 9$, $J_{4,3exo} \sim 4$, $J_{4,6} \sim 1$, H–C(4)); *ca.* 4,27 (*d* \times *d*, $J_{3,3} = 14$, $J_{3exo,4} \sim 4$, *exo*–H–C(3)). 5,48–5,25 (H–C(1)) \rightarrow 4,04 (*d* \times *d*, *endo*–H–C(3)); 3,55–3,20 (Verschärfung, H–C(10)); 2,71 (*d* \times *d*, H–C(10)). 6,32–6,10 (H–C(4)) \rightarrow 4,04 (*d* \times *d*, *endo*–H–C(3));

4,27 (Verschärfung, *exo*-H-C(3)); 2,35–2,23 (*d*, H₃C-C(5), $J_{\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5), \text{exo}-\text{H}-\text{C}(3)} \sim 2$); 5,94–5,78 (H-C(8)) → 4,49 (Verschärfung, *endo*-H-C(9)); 2,05–1,93 (Verschärfung, H₃C-C(7)). 3,1–2,95 (H-C(6)) → keine sichtbare Veränderung bei H-C(8) bzw. H-C(4). Es wurden in einem in Gegenwart von noch mehr Eu(DPM)₃ aufgenommenen Spektrum $J_{1,9\text{exo}}$, $J_{1,10}$ und $J_{1,10'}$ nachgewiesen. – MS.: 206 (*M*⁺, 43), 188 (5), 175 (40), 159 (30), 145 (17), 133 (45), 119 (100), 107 (95), 91 (65), 81 (40), 77 (38), 55 (50).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75 Gef. C 81,77 H 10,48%

(2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]deca-4,7-dien-2-yl)methyl-*p*-toluolsulfonat (5). 5,1 g (2,45 · 10⁻² mol) **4** wurden in 50 ml Pyridin gelöst und bei 0° portionenweise mit 5,5 g (2,9 · 10⁻² mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Nach 18 Std. Rühren bei 0° wurde das breiige Gemisch auf 300 ml Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit 10proz. Salzsäure, ges. KHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Es resultierten 8,9 g (100%) weisse Kristalle. Eine analytische Probe wurde aus Hexan umkristallisiert; Smp.: 68–70°. – NMR. (CDCl₃): 7,78 und 7,33 (*AA'**BB'*-*q* der arom. Protonen, $J_{AB} = J_{A'B'} \sim 8$); 5,37–5,11 (*m*, H-C(4) und H-C(8)); 3,83 und 3,61 (*AB*-*g*, $J_{gem} = 10$, H₂C-O); 2,42 (*s*, H₃C-C₆H₄); 2,52–1,41 (*m*, 16 H); 1,78 (schmales *m*, H₃C-C(5)); 1,56 (schmales *m*, H₃C-C(7)); 1,29 (*d* × *d* × *d*, $J_{gem} \sim 11$, $J_{\text{endo},4} \sim 5$, $J_{\text{endo},6} \sim 0,5$, *endo*-H-C(3)); 0,96 (*s*, H₃C-C(2)).

C₂₁H₂₈O₃S (360,51) Ber. C 69,96 H 7,83 S 8,89% Gef. C 69,90 H 7,97 S 8,75%

6,8a-Dimethyl-9-methyliden-2,5-methano-1,2,3,3a,4,5,8,8a-octahydroazulen (6). 5 g (1,39 · 10⁻² mol) **5** wurden in 50 ml DMSO 1,5 Std. auf 110° erhitzt. Hierauf konnte dünn-schichtchromatographisch kein Edukt mehr festgestellt werden. Der Ansatz wurde mit Wasser/Pentan aufgearbeitet und das anfallende, helle Öl (2,6 g) bei 82–88°/0,04 Torr destilliert. Die Ausbeute betrug 2,2 g (84%). Gas-chromatographische Analyse zeigte zwei Pike im Verhältnis von 94:4. – IR. (Film): 1640, 885, 830, 799. – NMR. (630 MHz, C₆D₆): 5,19 (*d* × *q*, $J_{7,8} \sim 8$, $J_{7, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)} \sim 2$, H-C(7)); 4,72 und 4,58 (je ein *d* mit $J \sim 3$, H₂C=C(9)); 2,76 (*d* × *d*, $J_{2,1'} = 6,5$, $J_{2,3} \sim 4,5$, H-C(2)); 2,67 (*d*, $J_{5,4'} \sim 7,5$, H-C(5)); 2,4 (*d* × *m*, $J_{8,8'} = 17$, $J_{8, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)} \sim 1$, $J_{8,7} \sim 0,5$, H-C(8')); 2,12 (*d* × *d* × *d*, $J_{4,4} \sim 13,6$, $J_{4,3a} \sim 2$, $J_{4,3} \sim 2$ (W), H-C(4)); 1,99 (*d* × *d*, $J_{1,1'} \sim 13,5$, $J_{1,3} \sim 2,5$ (W), H-C(1)); 1,82 (*d* × *d*, $J_{8,7} = 17$, $J_{8,7} \sim 8$, H-C(8)); 1,89–1,78 (*m* verdeckt von H-C(8), zusammen 2 H, H-C(8) und H-C(3)); 1,75–1,72 (*m*, H₃C-C(6)); 1,68–1,62 (*m*, H-C(3a)); 1,58 (*d* × *d* × *d*, $J_{4,4} \sim 13,6$, $J_{4,5} \sim 7,5$, $J_{4,3a} \sim 2,5$, H-C(4')); 1,4 (*d* × *d*, $J_{3,3} \sim 11$, $J_{3,1} \sim 2,5$ (W), H-C(3')); 1,37 (*d* × *d*, $J_{1,1} \sim 13,5$, $J_{1,2} \sim 6,5$, H-C(1')); 0,97 (*s*, H₃C-C(8a)). – MS.: 188 (*M*⁺, 100), 173 (26), 159 (20), 145 (45), 131 (40), 119 (42), 105 (60), 96 (60), 91 (18), 79 (35), 77 (34), 65 (15).

C₁₄H₂₀ (188,30) Ber. C 89,30 H 10,71% Gef. C 89,10 H 10,77%

6,8a-Dimethyl-9-methyliden-2,5-methano-1,2,3,3a,4,5,8,8a-octahydroazulen-1-on (9) und 9-Chloro-6,8a,9-trimethyl-2,5-methano-1,2,3,3a,4,5,8,8a-octahydroazulen-1-on (10). 5 g (2,3 · 10⁻² mol) der Säure **3** wurden in 30 ml Benzol und 12 g (0,1 mol) Thionylchlorid gelöst und 1,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde bei 12 Torr im RV. eingedampft und an 150 g Kieselgel mit Hexan/Äther 8:2 chromatographiert. Die Rohausbeute betrug 4,0 g (80%). Es wurden in dieser Reihenfolge 0,6 g **10**, 1,6 g Mischfraktionen und 1,1 g **9** eluiert.

9: Sdp.: 85–90°/0,03 Torr. GC. (3m XE-60): 1 Pik. – IR. (Film): 1745 (Fünfringketon), 1635 (exocyclische C=C). – NMR. (CDCl₃): 5,2 (*d* × *q*, $J_{7,8} = 7$, $J_{7, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)} \sim 1,5$, H-C(7)); 4,78–4,68 (*m*, H₂C=C(9)); 2,99 (*d* × *m*, $J \sim 4$, H-C(2) oder H-C(5)); 2,86 (*d* × schmales *m*, $J \sim 7$, H-C(5) oder H-C(2)); 2,55–1,7 (*m*, 7 H); 1,63 (*q*-artiges *m*, $J_{\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6), \text{H}-\text{C}(7)} \sim 1,5$, H₃C-C(6)); 1,13 (*s*, H₃C-C(8a)). – MS.: 202 (*M*⁺, 65), 187 (8), 174 (20), 159 (48), 145 (33), 131 (38), 119 (68), 110 (72), 105 (100), 91 (92), 77 (43), 65 (21).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,89 H 8,98%

10: Sdp.: 110–115°/0,03 Torr. Nach längerem Stehen im Eisschrank bei 3–4° erstarrte das helle Öl. Im GC. (Kolonnen bei 180°, Injektortemperatur 220°) wurde Zersetzung und als Hauptpik **9** beobachtet. – IR. (Film): 1745 (Fünfringketon). – NMR. (CDCl₃): 5,4–5,22 (*m* ≈ *t* × *q*, H-C(7)); 2,76 (*d* × *m*, $J_{2,3'} \sim 6$, $J_{2,3} \sim J_{2,9} \sim 1-1,5$, H-C(2)); 2,6–1,55 (*m*, 14 H); 1,74 (*q*-artiges *m*, z.T. verdeckt durch *s*, H₃C-C(6)); 1,72 (*s*, H₃C-C(9)); 1,12 (*s*, H₃C-C(8a)). – MS.: 240 (*M*⁺, 19), 238 (*M*⁺, 56), 223 (21), 202 (26), 187 (12), 175 (16), 159 (32), 149 (15), 145 (20), 133 (27), 119 (82), 110 (80), 105 (75), 93 (100), 91 (88), 77 (58), 65 (25).

C₁₄H₁₇ClO (238,75) Ber. C 70,42 H 7,17 Cl 14,85% Gef. C 70,96 H 7,37 Cl 14,43%

Reduktion von **10** mit LiAlH_4 zu **4**. 100 mg (0,44 mmol) **10** wurden in 10 ml Äther mit 55 mg (1,45 mmol) LiAlH_4 1 Std. bei 25° gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 78 mg (84%) des Alkohols **4** isoliert und durch GC., IR. und NMR. charakterisiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Greuter, Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 55, 526 (1972).
 [2] Gy. Fráter, *Helv.* 57, 172 (1974).
 [3] K. E. Hamlin & A. W. Weston, *Org. Reactions*, Vol. 9, S. 1.
 [4] D. J. Cram, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, 1965.
 [5] A. J. Hubert & H. Reimlinger, *Synthesis*, 1969, 97.
 [6] J. Herling, J. Shabtai & E. Gil-Av., *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4107 (1965).
 [7] A. Schriesheim & C. A. Rowe, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3161 (1962).
 [8] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 75 (1973).
 [9] G. G. Smith & F. W. Kelly, *Progress phys. org. Chemistry* 8, 191 (1971).
 [10] G. G. Smith & B. L. Yates, *J. chem. Soc.* 1965, 7242.
 [11] L. M. Jackman & S. Sternbell, 'Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry' 2nd Edition, S. 334–337, Pergamon Press 1969.
 [12] V. Prelog, P. Barman & M. Zimmermann, *Helv.* 32, 1284 (1949).
 [13] J. A. Marshall & J. J. Partridge, *Tetrahedron Letters* 1966, 2545; *Tetrahedron* 25, 2159 (1969).
 [14] R. D. Sauds, *J. org. Chemistry* 29, 2488 (1964).
 [15] H.-P. Löffler & G. Schröder, *Tetrahedron Letters* 1970, 2119.
 [16] G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman & J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters* 1970, 3251.
 [17] H.-P. Löffler, *Tetrahedron Letters* 1971, 4893.
 [18] F. Leyendecker, G. Mandville & J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 549.
 [19] W. Herz, M. V. Lakshmikantham & R. N. Mirrington, *Tetrahedron* 22, 1709 (1966).
 [20] a) W. F. Erman & H. C. Kretschmar, *J. org. Chemistry* 33, 1545 (1968).
 b) G. N. Fickes & K. C. Kemp, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 84.
 c) S. Moon & T. F. Kolesar, *J. org. Chemistry* 39, 995 (1974).
 d) S. A. Monti & G. L. White, *J. org. Chemistry* 40, 215 (1975).
 [21] J. E. Baldwin & W. D. Foglesong, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4303 (1968).
 [22] C. A. Grob & P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 6, 1 (1967).

19. Action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène et sur le tétrachloréthylène¹⁾

par Jacques Tuillon et Roger Perrot

Laboratoire de Chimie Générale – Faculté des Sciences
 rue Mégevand 32, F-25000 Besançon

(14. VII. 75)

The Action of Nitrogen Monoxide on Trichloro- and Tetrachloro-Ethylene. – Summary.

Under the sun light and at room temperature nitric oxide reacts with trichlorethylene and tetrachlorethylene giving monomer nitroso nitrated compounds. These compounds can also be obtained through reaction of dinitrogen trioxide with trichlorethylene and tetrachlorethylene.

The nitrating and oxidizing properties of nitric oxide can be considered through these reactions:

– Trichlorethylene leads to: pentachlorethane, 1, 1, 1, 2-tetrachloro-2-nitroethane, dichloroacetic acid and 1, 1, 1, 3, 3, 4-pentachloro-4-nitro-1-butene; CO_2 and CO are also observed.

¹⁾ Extrait de la thèse de doctorat d'Etat de J. Tuillon.