

UNTERSUCHUNGEN AM TRICYCLO[3.2.0.0<sup>2.4</sup>]HEPTEN-SYSTEM (1)

Horst Prinzbach und Eike Druckrey

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

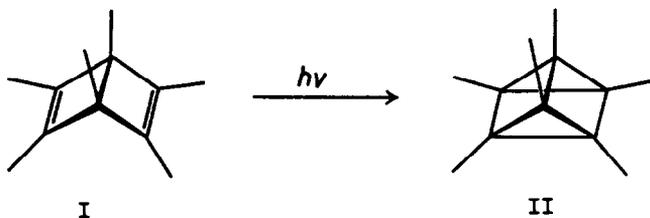
(Received in Germany 25 June 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

An zahlreichen iso-und heterocyclischen Derivaten des Norbornadiens und seiner Homo-Analogen wurden lichtinduzierte Isomerisierungen zu Quadricyclan-Abkömmlingen beobachtet.

Die geringen, durch die Aufweitung der einen Brücke um ein Kohlenstoff-Atom bedingten geometrischen Veränderungen beim Übergang vom Bicyclo[2.2.1]heptadien-(= Norbornadien-) System auf das Bicyclo[2.2.2]octadien-System reichen aus, entsprechende intramolekulare Cycloadditionen zu verhindern (2).

Erfolglos blieben auch alle bisherigen Versuche, die nicht-überbrückten Homologen Cyclohexadien-(1.4) und Bicyclo[4.1.0]hepten-(3) bzw. ihre Derivate in die entsprechenden tricyclischen Verbindungen umzuwandeln (3).

Im Zusammenhang mit dem Befund, daß sich Hexamethyl-"Dewarbenzol" I photochemisch zu Hexamethylprisman II isomerisieren läßt (4), stellte sich die Frage nach der Parallelität im Verhalten dieses 1.4-Diens und seines Mono-homo-Abkömmlings\*.



Als erstes Beispiel haben wir den Hexamethyl-tricyclo[3.2.0.0<sup>2.4</sup>]hepten-carbonsäure-(3)-methylester IIIa durch CuSO<sub>4</sub>-katalysierte Addition von "Methoxy-carbonylcarben" an Hexamethyl-"Dewarbenzol" synthetisiert. Bei 4-5fachem Überschuß an Diazoessigester wird IIIa in ca. 50% Ausbeute gewonnen. Das farblose,

\*) Die Veröffentlichung von E. Müller und H. Kessler (5) veranlasst uns, erste Ergebnisse mitzuteilen.

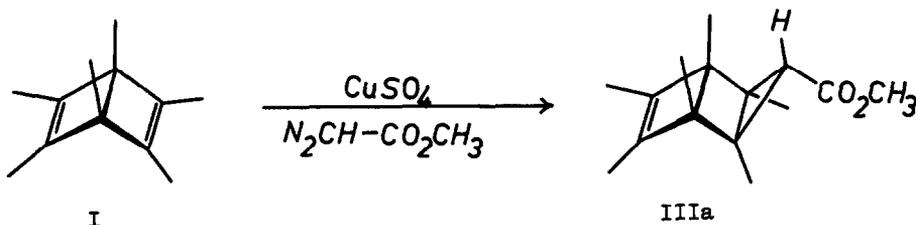
kristalline Produkt (Schmp. 68-70°) ist durch folgende spektroskopische Daten charakterisiert:\*

UV (CH<sub>3</sub>OH): Endabsorption ;  $\epsilon_{225} = 1360$

NMR (CCl<sub>4</sub>): 6,42  $\tau$ (S,3); 8,29 (S,1); 8,38 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>6</sup>,C<sup>7</sup>); 8,83 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>2</sup>,C<sup>4</sup>); 9,14 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>1</sup>,C<sup>5</sup>)

NMR (Benzol): 6,48  $\tau$ (S,3); 7,93 (S,1); 8,44 (S,6); 8,58 (S,6); 9,13 (S,6)

m/e : 175 (base peak, M<sup>+</sup> - CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 234 (Molekularion)



Durch Verseifen in methanolischer KOH-Lösung erhielten wir die zugehörige Carbonsäure IIIb als farbloses Festprodukt vom Schmp. 207-208°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,21  $\tau$ (S,1); 8,36 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>6</sup>,C<sup>7</sup>); 8,76 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>2</sup>,C<sup>4</sup>); 9,13 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>1</sup>,C<sup>5</sup>)

Die Ozonolyse von IIIa in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -50° mit nachfolgender reduktiver Aufarbeitung und Chromatographie an Silicagel lieferte den Diketocarbonsäureester IV in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 95-96,5°.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 6,35  $\tau$ (S,3); 7,99 (S,7,H<sup>5</sup> und Acetyl-CH<sub>3</sub>); 8,69 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>1</sup>,C<sup>4</sup>); 8,90 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>2</sup>,C<sup>3</sup>)

NMR (Benzol): 6,56  $\tau$ (S,3); 7,92 (S,1); 8,22 (S,6,Acetyl-CH<sub>3</sub>); 8,52 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>1</sup>,C<sup>4</sup>); 9,18 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>2</sup>,C<sup>3</sup>)

In ca. 5% Ausbeute entsteht bei der Addition von "Methoxycarbonylcarben" an Hexamethyl-"Dewarbenzol" I auch das Bis-Additionsprodukt V und läßt sich durch sorgfältige Chromatographie abtrennen. Seine Bildung aus III bewiesen wir durch Einwirkenlassen eines 10fachen Überschusses an Diazoessigsäuremethylester

\*) Für alle neuen Verbindungen wurden befriedigende Analysenwerte erhalten.

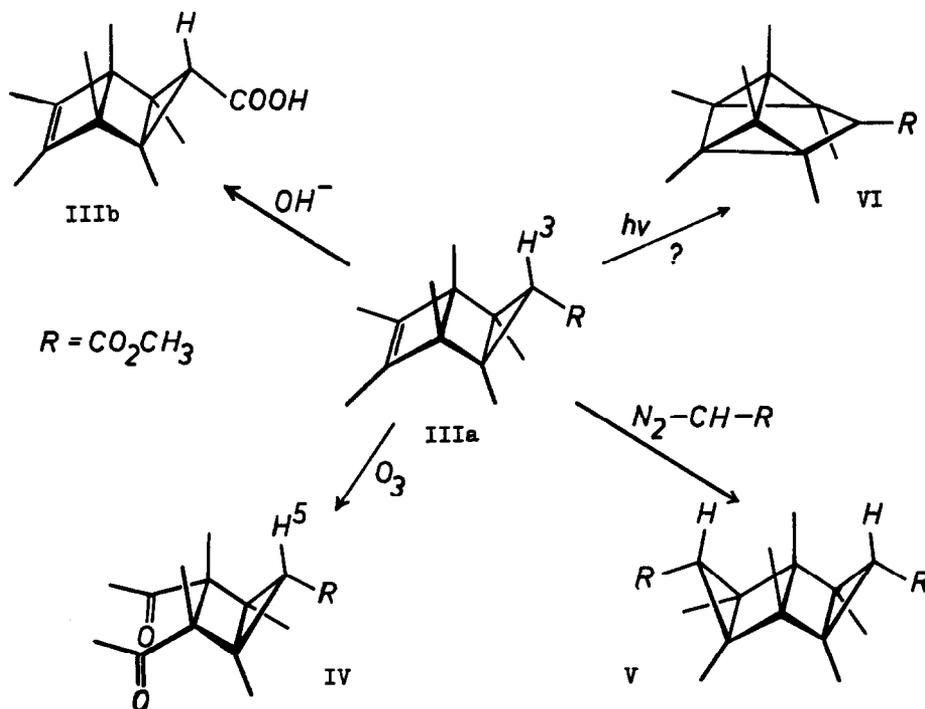
auf reines IIIa. Wir isolierten dabei das gleiche Produkt V, allerdings auch hier nur in geringer Ausbeute. Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2.4</sup>.0<sup>6.8</sup>]octan-dicarbonsäure-(3.7)-dimethylester V ist ein farbloses Produkt vom Schmp. 203°.

UV (CH<sub>3</sub>OH): Endabsorption ;  $\epsilon_{225} = 510$

NMR (CCl<sub>4</sub>): 6,29  $\tau$  (S,6); 8,59 (S,14,H<sup>3</sup>,H<sup>7</sup> und CH<sub>3</sub> an C<sup>2</sup>,C<sup>4</sup>,C<sup>6</sup>,C<sup>8</sup>); 9,15 (S,6, CH<sub>3</sub> an C<sup>1</sup>,C<sup>5</sup>)

NMR (Benzol): 6,57  $\tau$  (S,6); 8,43 (S,2); 8,53 (S,12,CH<sub>3</sub> an C<sup>2</sup>,C<sup>4</sup>,C<sup>6</sup>,C<sup>8</sup>); 9,27 (S,6,CH<sub>3</sub> an C<sup>1</sup>,C<sup>5</sup>)

m/e : 187 (base peak, M<sup>+</sup> - 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, - H); 306 (Molekularion)



Die chemische Verschiebung des Cyclopropan-Protons in den Spektren von IIIa und IV ist praktisch gleich groß (Benzol: 7,93 bzw. 7,92  $\tau$ ), oder doch nur geringfügig verschieden (CCl<sub>4</sub>: 8,29 bzw. ca. 8,0  $\tau$ ) und entspricht recht gut der Signallage des H<sup>1</sup>-Protons im Cyclopropan-carbonsäuremethylester (CDCl<sub>3</sub>: 8,37  $\tau$ ) (6). Offensichtlich bleiben die C = C - Doppelbindung in IIIa und die Acylreste in IV ohne wesentlichen Einfluß auf die magnetische Abschirmung von H<sup>3</sup> (7) bzw. H<sup>5</sup>. Die exo-Konfiguration des Dreirings in IIIa und folglich die trans-Stellung

der Methylgruppen in IV scheinen dadurch gesichert. Auf Grund gleichartiger Argumente ergibt sich die ebenfalls a priori erwartete anti-Anordnung der Estergruppe in IIIa aus der nur geringfügigen Änderung des jeweils höchsten Methylsignals beim Übergang von I zu IIIa.

Akzeptieren wir die Struktur IIIa für das Mono-Additionsprodukt, so bleibt für das Bis-Addukt nur die exo-exo-Anordnung V. Die durch das Auftreten von nur drei NMR-Signalen (Integration 2:12:6) angezeigte Symmetrie schließt die exo-endo-Alternative aus.

Erste orientierende Belichtungsexperimente mit IIIa (Acetonitril, 2537 Å ; Äther, Hg-Hochdrucklampe, Vycorfilter) weisen darauf hin, daß die Valenzisomerisierung III  $\longrightarrow$  VI unter diesen Bedingungen—wenn überhaupt—nur in sehr untergeordnetem Maße abläuft. Über die Einzelheiten der Photolyse- und Thermolyse-Studien werden wir zu einem späteren Zeitpunkt berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Hellmann, Chemische Werke Hüls, für die Überlassung von Hexamethyl-"Dewarbenzol" und Herrn Doz. Dr. H. Achenbach für die Aufnahme der Massenspektren.

#### LITERATUR

- (1) XXIII. Mitteilung in der Reihe "Photochemische Umwandlungen". XXII. Mitteilung H. Prinzbach und W. Eberbach, Chem. Ber. im Druck.
- (2) Übersichtsreferat: H. Prinzbach, "Photochemical Reactions with Non-conjugated Dienes" in "Organic Photochemistry" IUPAC-Symposium, Enschede, Holland, 1967 .
- (3) E. Druckrey, M. Argüelles und H. Prinzbach, *Chimia* 1966 , 432 .
- (4) Literatur-Übersicht bei: W. Schäfer und H. Hellmann, *Angew. Chem.* 79, 566 (1967)
- (5) E. Müller und H. Kessler, *Tetrahedron Letters* (London) 1968 , 3037 .
- (6) Varian Spektren-Katalog, Nr. 112 .
- (7) Im Falle der exo,endo-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2.4</sup>]octen-carbonsäure-(3)-methylester ist das H<sup>3</sup>-Signal der endo-Form um 1,2 ppm diamagnetisch verschoben (8).
- (8) H. Prinzbach, W. Eberbach und G. v. Veh, *Angew. Chem.* 77, 454 (1965); *Chem. Ber.* im Druck.