

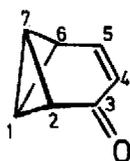
TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPT-4-EN-3-ON

Horst Prinzbach*, Horst Babsch und Hans Fritz

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 26 April 1976; received in UK for publication 10 May 1976)

In der Reihe der valenzisomeren C₇H₈O-Ketone und der zugehörigen C₇H₇⁽⁺⁾-Kationen¹⁾ sind die theoretisch wie präparativ wertvollen Tricyclen (1) und (2) nicht bekannt. In dieser Mitteilung beschreiben wir eine einfache und ausbeutemäßig befriedigende Darstellung



(1)



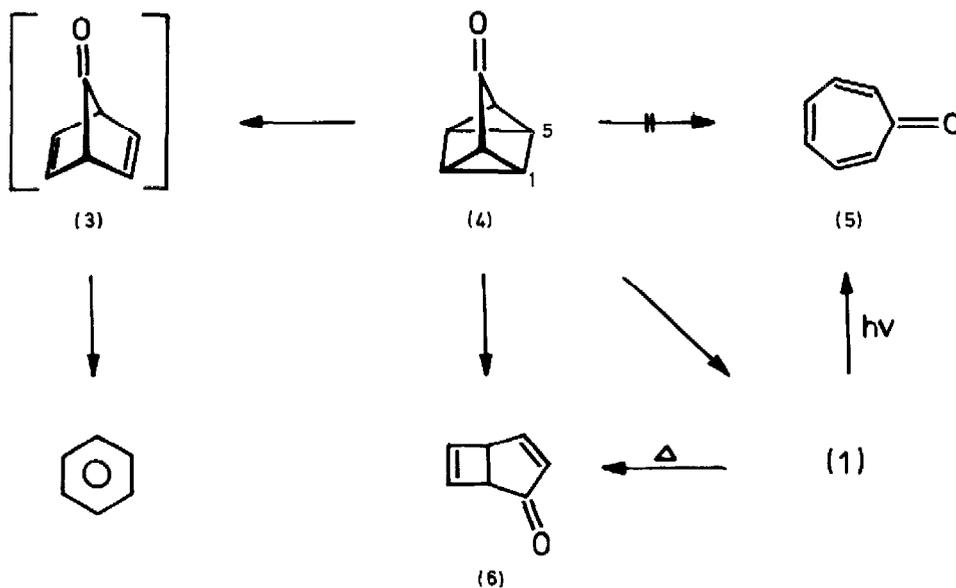
(2)

stellung von (1) aus dem gut zugänglichen Quadricyclanon (4)²⁾.

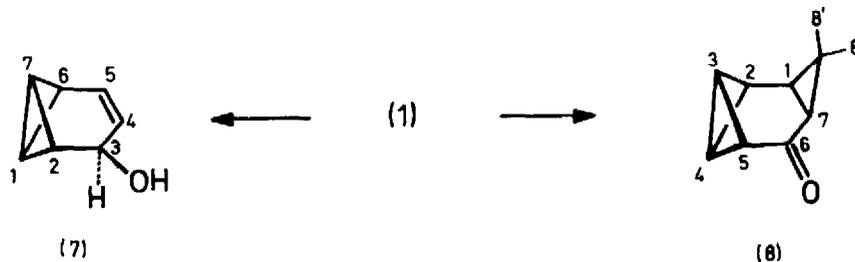
Von (4) war bekannt, daß es sich säurekatalysiert in das bicyclische Isomere (6) umlagert³⁾. Bekannt war auch, daß bei der Thermolyse Methoxycarbonyl-substituierter Derivate von (4) neben Polymeren nur die unter CO-Eliminierung entstandenen Benzolester nachweisbar waren⁴⁾. Demgegenüber isoliert man bei der Thermolyse von (4) unter vergleichbaren, noch nicht unbedingt optimalen Bedingungen (verd. Pyridin-Lösung (20 g auf 500 ml), 130°C (t_{1/2} ca. 8 h, 75 proz. Umsatz)) neben 55 % polymerem Material ein Gemisch aus 3-5 % Benzol (aus (3) ?), 5-6 % (6) und 30-35 % (1). In Benzol ist die Reaktion ca. 3-4 mal langsamer, die Ausbeute an (1) u.a. wegen der Folgereaktion (1) → (6) und wegen bimolekularer Prozesse zwischen den Reaktionspartnern deutlich geringer; in der Gasphase (200-300°C) entsteht nur Benzol. Die Reindarstellung von (1) erfolgt über Chromatographie an Kieselgel (Äther-Pentan (7:3)) und Destillation (K_p = 67°C/2 Torr) (4 g aus 20 g Ansatz, Tosylhydrazon; Fp 152°C). Typisch für die Struktur (1), vor allem für den Ausschluß des noch nicht bekannten Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hept-3-en-6-ons sind insbesondere UV- (λ_{max} (Äthanol) = 341 nm (ε = 75), 253 (4 300)) und ¹H-NMR-Spektrum

(CDCl_3 , 360 MHz) mit der darin ausgewiesenen σ -Symmetrie ($\tau = 3.00$ (dd, 5-H), 4.54 (sd, 4-H), 6.65 (dd, 1(7)-H), 7.28 (m, 2-H), 7.45 (m, 6-H); $J_{1,2} = J_{2,7} = J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} \approx 4$, $J_{4,5} = 10$, $J_{5,6} = 4$ Hz).

Bei thermischer Belastung isomerisiert (1) einheitlich zu (6) (Pyridin, 130°C , $t_{1/2}$ ca. 145 h), bei der acetonsensibilisierten Belichtung schnell und konkurrenzfrei zu



(5). Mit LiAlH_4 (Äther, -78°C) erhält man quantitativ den für die Synthese von (2) angestrebten Alkohol (7) ⁵⁾ ($K_p = 57^\circ\text{C}/2$ Torr, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz) : $\tau = 3.93$ (ddd, 5-H), 4.69 (sd, 4-H), 5.98 (sd, 3-H), 7.34 (m, 2-H), 7.64 (sd, 7-H), 7.73 (m, 6-H), 7.93 (sd, 1-H), 8.40 (d, OH), Zuordnung mit Hilfe von Eu (fod)₃; $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.6$,

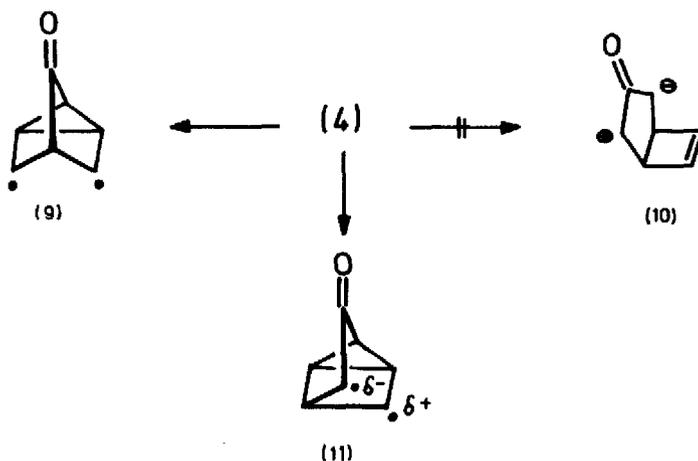


$J_{1,7} = 10.5$, $J_{2,3} \approx 3$, $J_{2,4} \approx 1$, $J_{2,6} \approx 4$, $J_{2,7} = 2.6$, $J_{3,4} = 3$, $J_{3,5} \approx 1$, $J_{3,\text{OH}} = 9.0$,

$J_{4,5} = 9.8$, $J_{4,6} \approx 1$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{6,7} = 2.6$ Hz), mit Dimethylsulfoxoniummethyloid (DMSO, 20°C) chromatographisch reines (8) in 75-85 % Ausbeute ($K_p = 96^\circ\text{C}/2$ Torr, Tosylhydrazon: Fp 152-154°C). ($^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz) : $\tau = 7.03$ (m, 2-H), 7.40 (m, 5-H), 7.45 (sd, 4-H), 7.85 (sd, 3-H), 8.29 (m, 1-H), 8.63 (m, 7-H), 8.84 (m, 8'-H), 8.93 (m, 8-H); $J_{1,2} = 4.0$, $J_{1,7} = J_{1,8} = 7$, $J_{1,8'} = 4.5$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,4} \approx 2.5$, $J_{2,5} \approx 3$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{3,5} = 3.0$, $J_{4,5} \approx 2.5$, $J_{4,8} \approx 1$, $J_{5,7} \approx 1$, $J_{7,8} = 8$, $J_{7,8'} = J_{8,8'} = 4.5$ Hz).

Die neuen Verbindungen sind zusätzlich durch Elementaranalysen, MS-, IR- und ^{13}C -NMR-Daten charakterisiert.

Mit der durch den hohen Polymeranteil bedingten Einschränkung bestätigt der Thermolyseverlauf in (4) die für diese Studie maßgebenden Überlegungen, wonach die - im Dicyanmethylen-Derivat ⁶⁾ vorherrschende - Stabilisierung über die diradikalisch-ionische Zwischenstufe (11) ⁷⁾ gegenüber den in den Kohlenwasserstoffen und den 7-Oxa- bzw. 7-Aza-Heterocyclen üblichen Prozessen über (9) bzw. (10) begünstigt oder wenigstens konkurrenzfähig sein sollte. Speziell das Fehlen von (5) als Pyrolyseprodukt



ist mit dem hohen Energieinhalt der Oxyallyl-Zwischenstufe (10) ⁸⁾ bzw. mit dem Symmetrieverbot der konzertierten Öffnung $(4) \rightarrow (10)$ ⁹⁾ plausibel zu begründen. Dementsprechend werden bishomodienophile Partner an (4) nicht über (10), sondern im Sinne einer $[\pi 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Reaktion spezifisch an C-1 (5) addiert ¹⁰⁾.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 1) S. z.B. R.E. Leone u. P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* 82, 889 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 860 (1970).
- 2) P.R. Story u. S. Fahrenholtz, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1270 (1964); R.W. Hoffmann u. R. Hirsch, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 222 (1969).
- 3) P.R. Story u. S.R. Fahrenholtz, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 1623 (1965).
- 4) H. Prinzbach, J. Rivier u. G. Englert, *Helv. Chim. Acta* 53, 2219 (1970).
- 5) Dieser Alkohol ist nach einer Privatmitteilung von Dr. M. Christl auch über das Dibromcarben-Addukt an Benzvalen (M. Christl u. G. Brüntrup, *Angew. Chem.* 86, 197 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 208 (1974)) in guten Ausbeuten zugänglich.
- 6) H. Babsch, H. Fritz u. H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4677.
- 7) C. Rüchardt, *Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 2471 (1975).
- 8) A. Liberles, A. Greenberg u. A. Lesk, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8685 (1972); dort frühere Lit.
- 9) R.B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969); vgl. H.M.R. Hoffmann, *ibid.* 85, 877 (1973); 12, 819 (1973).
- 10) J. Werp, *Dissertation, Univ. Freiburg*, 1976; H. Prinzbach u. J. Rivier, *Angew. Chem.* 79, 1102 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 1069 (1967).