

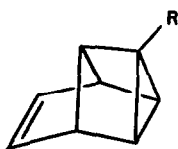
TETRACYCLO[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]OCT-7-EN,
EIN NEUES VALENZISOMER DER FAMILIE (CH)₈

Gerhard W. Klump^M und Johan Stapersma

Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit,
De Lairesestraat 174, Amsterdam-2, Niederlande

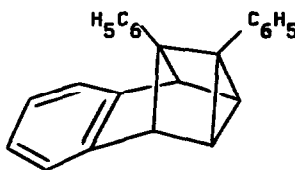
(Received in Germany 10 January 1977; received in UK for publication 27 January 1977)

Familien valenzisomerer Kohlenwasserstoffe (CH)_n¹ verkörpern die Vielfalt der Möglichkeiten, nach denen sich n CH-Bausteine zu einem Molekül vereinigen lassen. Innerhalb einer Familie demonstrieren die Eigenschaften der Verbindungen und der Übergangszustände ihrer unimolekularen Reaktionen den Einfluß von Topologie und Geometrie auf Bindungsverhältnisse und Reaktivität. Wir berichten über die Synthese von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en (Ia), einem neuen Vertreter der Familie (CH)₈². Es ist der Grundkörper des früher von uns dargestellten 4-Carbomethoxy-Derivats Ib³, sowie der Verbindung II⁴. Nach Berechnungen ist es das am stärksten gespannte Valenzisomer des Cyclooctatetraens⁵.



I

a: R = H
b: R = CO₂CH₃



II

Ia (m/e: 104, 103, 78; IR, CCl₄, cm⁻¹: 3095, 3060, 2985, 1570, 1335, 1260, 1225, 1200, 980, 870, 710, 645) entsteht⁶ in ca. 7% Ausbeute bei der Photolyse (Phillips SP 500W, Pyrex-Filter, Thf, -60°C, 2,5 h) des Natrium-Salzes des Tosylhydrazons (Smp. 140-141°C, Zers.) des Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-carbaldehyde⁷, zusammen mit dem 1,2-H-Verchiebungprodukt 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien⁹ (III, ca. 6,5%), sowie 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en¹⁰ (IV <1%), dessen Bildungswiese undeutlich ist. Die Produkte wurden durch Gaschromatographie getrennt (30% SE-30, 65°C, rel. Retentionsvolumina: Ia, 1; III, 0,86; IV, 0,73). Die Struktur von Ia folgt eindeutig aus seinen

NMR-Spektren. ^1H (90 MHz, CDCl_3 , τ_{TMS} , ppm): 3,94 (t, $J = 1,75$ Hz, H-7,8); 6,39 ("breites Dublett", H-1,6); 7,47-7,73 (m, H-4,5); 7,97-8,12 (m, H-2,3). ^{13}C (22,63 MHz, CDCl_3 , δ_{TMS} , ppm): 20,1 (C-4); 20,8 (C-2,3); 50,1 (C-1,6); 55,4 (C-5); 136,2 (C-7,8). Die Chemie von Ia, sowie die Verbesserung seiner Synthese sind Ziele im Gange befindlicher Studien.

Herrn dre. D. Schipper danken wir für die Aufnahme von ^{13}C -Spektren.

Literatur und Anmerkungen

- 1 a) Definition von Valenzisomeren, sowie Kompilation möglicher Strukturen für $n = 4, 6, 8, 10$: A.T. Balaban, Rev. Roum. Chim., 15, 463 (1970).
b) Übersicht über bekannte Verbindungen und ihre Reaktionen: L.T. Scott und M. Jones, Jr., Chem. Rev., 72, 181 (1972).
- 2 Das bisher jüngste Glied der $(\text{CH})_8$ -Familie war das Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-7-en: G.E. Gream, L.R. Smith und J. Meinwald, J. Org. Chem., 39, 3461 (1974). Versuche zur Darstellung eines anderen, bisher unbekanntes $(\text{CH})_8$ -Isomeren: L.A. Paquette und R.T. Taylor, Tetrahedron Letters, 2745 (1976).
- 3 G.W. Klumpp, W.G.J. Rietman und J.J. Vrielink, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5266 (1970).
- 4 W.H. F. Sasse, Austr. J. Chem., 22, 1257 (1969).
- 5 H. Iwamura, K. Morio und T.L. Kunii, Chem. Comm., 1408 (1971). Ein anderes, sehr gespanntes und bisher unbekanntes Valenzisomer, 5-(3-Cyclopropenyl)tricyclo-[1.1.1.0^{2,4}]pentan, wurde in dieser Arbeit außer Acht gelassen.
- 6 Zur möglichen Reaktionsweise, siehe: B.M. Trost, R.M. Cory, P.H. Scudder und N.B. Neubold, J. Amer. Chem. Soc., 95, 7813 (1973).
- 7 R.W. Hoffmann und R. Schüttler, Chem. Ber., 108, 844 (1975). Wir haben diese Verbindung durch Pfitzner-Moffatt-Oxidation von 7-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienylmethanol dargestellt. Für dessen Ausgangsmaterial, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-carbonsäure⁸ wurde eine neue Synthese entwickelt: G.W. Klumpp und J. Stapersma, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 8 G.W. Klumpp und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Letters, 865 (1966).
- 9 R.W. Hoffmann, H. Kurz, M.T. Reetz und R. Schüttler, Chem. Ber., 108, 109 (1975); L.A. Paquette und M.J. Broadhurst, J. Org. Chem., 38, 1893 (1973).
- 10 P.G. Gassman und J.M. Pascone, J. Amer. Chem. Soc., 95, 7801 (1973).