

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Di- π -Methan-Umlagerungen von methylsubstituierten Allylbenzolen *

Jean-Pierre Fasel und Hans-Jürgen Hansen **

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg

Abstract

Allylbenzene (**3**) and its derivatives bearing methyl groups at the aromatic ring or at C(1') of the allyl chain (see scheme 1–3, and 6) can cleanly be transformed into the corresponding cyclopropylbenzenes via a triplet di- π -methane rearrangement when irradiated with a mercury high pressure lamp through a filter of Jena glass in acetonitrile/acetone solution. Under the same conditions 2'-butenyl-3,5-dimethylbenzene (**15**) shows only a rapid trans, cis isomerization. Also no di- π -methane rearrangement is observed

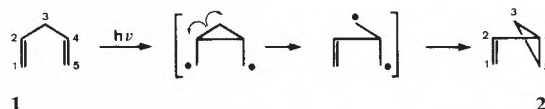
when (2'-methylallyl)-3,5-dimethylbenzene is irradiated in acetonitrile/acetone solution. Irradiations of the allylbenzenes in benzene solution using a quartz filter give as a rule complex reaction mixtures due to subsequent photoreactions of the primarily formed cyclopropylbenzenes (see scheme 4–6).

Photochemische Di- π -Methan-Umlagerungen (**1** \rightarrow **2**; vgl. [1]), bei denen im reagierenden Basissystem die eine Vinyleinheit durch einen Phenylrest ersetzt wurde und die andere Teil eines frei beweglichen Allylsystems

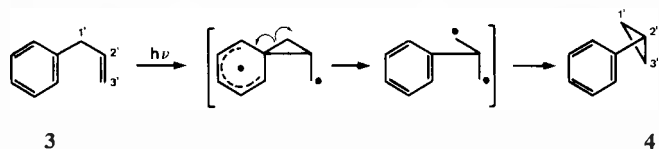
* Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1980.

Teilweise vorgetragen (J.-P.F.) an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 17. Oktober 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ü.

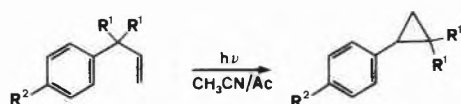


ist (3→4), sind noch nicht sehr eingehend untersucht worden (vgl. z. B. [2]). Im folgenden berichten wir – in Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. [3, 4]) – über solche «aromatischen» Di- π -Methan-Umlagerungen (3→4) einfacher Allylbenzole, die ausschliesslich vom Triplettzustand aus erfolgen (bezüglich aromatischer Di- π -Methan-Umlagerungen, die sehr wahrscheinlich vom Singulettzustand ausgehen, vgl. [1, 2, 5]).



Wie wir fanden, lassen sich sogar das aromatische Basissystem selbst, nämlich Allylbenzol (3), sowie methylsubstituierte Derivate davon bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe durch ein Filterrohr aus Jenaer Glas in Acetonitrillösung, der 5 Vol.-% Aceton als Triplettensensibilisator zugesetzt ist, zu Cyclopropylbenzol (4) bzw. seine entsprechenden methylsubstituierten Derivate umsetzen¹. Da keinerlei Photoaktivität unserer Allylbenzolsysteme zu beobachten war, wenn die Bestrahlung unter gleichen Bedingungen in reinem Acetonitril vorgenommen wurde, nehmen wir an, dass die Di- π -Methan-Umlagerungen in unseren Systemen sensibilisiert vom Triplettzustand des aromatischen Systems aus eintreten (siehe auch später)².

Schema 1:



R ¹ = R ² = H:	3 (38,3%)	48 Std.	4 (21,2%) *
R ¹ = CH ₃ , R ² = H:	5 (4%)	37,5 Std.	6 (80,0%) *
R ¹ = H, R ² = CH ₃ :	7 (15,3%)	48 Std.	8 (43,0%) *

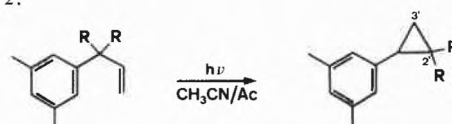
* Produktausbeute auf umgesetzten Reaktanten bezogen.

¹ Standardmässig wurden jeweils ca. 1–2 mmol Allylbenzolsubstrat in 150–250 ml Acetonitril/Aceton-Lösung mit einer 125-W-Lampe (Philips HPK 125) durch ein Jenaer Glasrohr (Wandstärke 1,25 mm) in einer Umlaufapparatur der Firma H. Mangels (Roisdorf b. Bonn/BRD) unter Argon oder Stickstoff bestrahlt. – In ähnlicher Weise wurden auch Bestrahlungen in Benzollösung ausgeführt. In diesen Fällen war das Jenaer Glasrohr durch ein Quarzrohr ausgetauscht worden. – Alle gas-chromatographischen Analysen der Reaktionsgemische wurden mit Decan-Dodecan als internen Standard durchgeführt. Wenn zu den Schemata keine weiteren Bemerkungen gemacht werden, beziehen sich die Ausbeuteangaben auf diese Analysen. – Alle Lösungsmittel wurden in der Qualität «zur Analyse» verwendet. – Die Struktur der isolierten, reinen Produkte wurde spektroskopisch bestimmt.

² Man vergleiche hierzu E_T(Aceton) = 79–82, E_T(Toluol) = 82,5 und E_T(p-Xylol-Durol) = 80,4–80,0 kcal/mol [6]. – Bei den Photoreaktionen in der Acetonitril/Acetonlösung beobachteten wir bei langen Bestrahlungsdauern als in geringen Mengen auftretendes Nebenprodukt 2-Hydroxy-2-methyl-4-pentanon. Bei Bestrahlungen in reinem Aceton nahm die Menge dieses «Acetondimeren» zu.

In Schema 1 sind die Bestahlungsergebnisse mit 3, seinem 1',1'-Dimethyl- und 4-Methylderivat 5 bzw. 7 zusammengestellt. Sie zeigen, dass diese Photoreaktionen auch präparatives Interesse besitzen und besonders gut verlaufen, wenn die Allylkette zwei 1'-ständige Methylgruppen trägt³. Aber auch schon eine Methylgruppe am Phenylkern scheint die Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung im Vergleich zum Basissystem 3 zu begünstigen. Die Lage der Methylgruppen im Produkt 6 zeigt an, dass zumindest in diesem Fall der Phenylrest die für die Di- π -Methan-Umlagerung erforderliche 1,2-Wanderung eingegangen ist. Dies dürfte wohl auch für die Bildung von 4 und 8 zutreffen, wenngleich ihre Bildung auch durch eine 1,2-H-Wanderung (von C(1') nach C(2')) im angeregten Triplettzustand der Allylkette eingeleitet werden könnte (vgl. hierzu die Diskussion in [7]). Um diese mechanistische Zweideutigkeit zu beseitigen, haben wir Allyl-3,5-dimethylbenzol (9) und sein 1',1'-Dideuterioisomer 9-d₂ unter den genannten Bedingungen bestrahlt. Die Ergebnisse waren eindeutig (Schema 2), denn unabhängig von der Bestrahlungsdauer wurde aus 9-d₂ die deuterierte Cyclopropylverbindung 10-d₂ erhalten, die beide Deuteriumatome am selben C-Atom trug⁴, d. h. bei der Photoreaktion von 9 bzw. 9-d₂ tritt eine 1,2-Phenylverschiebung ein (vgl. 3→4). Auch bei den Allyl-3,5-dimethylbenzolen lagert sich die 1',1'-Dimethylverbindung 11 (Schema 2) sehr viel leichter unter 1,2-Phenylwanderung um als 9.

Schema 2:



R = H:	9 (6%)	139 Std.	10 (34%) *
R = D:	9-d ₂ (32/6%)	24/111 Std.	10-d ₂ (27/33%) *
R = CH ₃ :	11 (3%)	21 Std.	12 (39%) *

* Ausbeute an isolierter, reiner Verbindung.

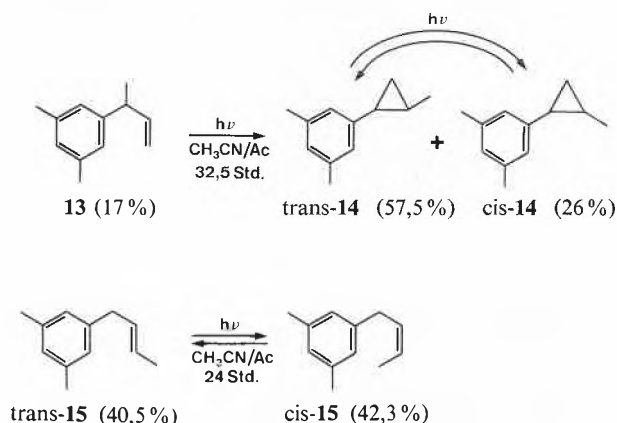
Ebenso wie die Verbindungen 9, 9-d₂ und 11 liess sich auch (1'-Methylallyl)-3,5-dimethylbenzol (13) photochemisch umsetzen, wobei bei längeren Bestrahlungs-

³ Die Allylbenzole und ihre entsprechenden Cyclopropylverbindungen lassen sich leicht durch präparative Gas-Chromatographie an Carbowax-20-M-Säulen (12% Carbowax auf Chromosorb W) voneinander trennen. Auch die Bestrahlung bis zum vollständigen Umsatz der Reaktanten, Abtrennung von Polymeren und polaren Acetonprodukten durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan und anschliessende Destillation der Hexanrückstände im Kugelrohr führt zu reinen Cyclopropylverbindungen.

⁴ Diese Aussage lässt sich zweifelsfrei aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von 10-d₂ ableiten, das bei Protonenentkopplung für C(2') ein Quintuplett (¹J(C,D) ~ 25 Hz) und für C(3') ein Singulett aufweist, wobei C(2') aufgrund des Deuteriumisotopeneffektes gegenüber C(3') um 0,45 ppm nach höherem Feld verschoben erscheint.

dauern ein photostationäres 2:1-Gemisch von trans- und cis-(2'-Methylcyclopropyl)-3,5-dimethylbenzol

Schema 3*:

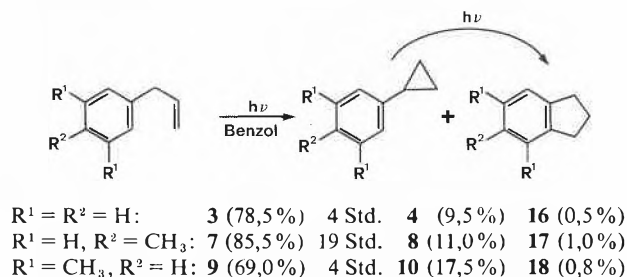


* Gas-chromatographisch, ohne Standard bestimmte Ausbeuten werden angegeben.

(trans- und cis-14) entstand (Schema 3)⁵. Aus reinem trans- oder cis-14 wurde bei ca. 8 Std. Bestrahlungsdauer ebenfalls ein ca. 2:1-Gemisch von trans- und cis-14 erhalten. Im Gegensatz zu 13 konnten seine 3'-Methylisomeren trans- und cis-15 nicht zu trans- und cis-14, den erwarteten Di- π -Methan-Umlagerungsprodukten, photocyclisiert werden (Schema 3)⁶. Als einzige sich abspielende Photoreaktion wurde eine rasch verlaufende trans,cis-Isomerisierung beobachtet⁷.

Prinzipiell lassen sich die hier geschilderten aromatischen Di- π -Methan-Umlagerungen auch bei der Bestrahlung der Allylbenzole durch Quarz in Benzollösung erreichen¹, doch werden unter diesen Bedingungen bekannte, photochemische Folgereaktionen der

Schema 4*:



* Ausbeuteangaben bezogen auf eingesetzten Reaktanten.

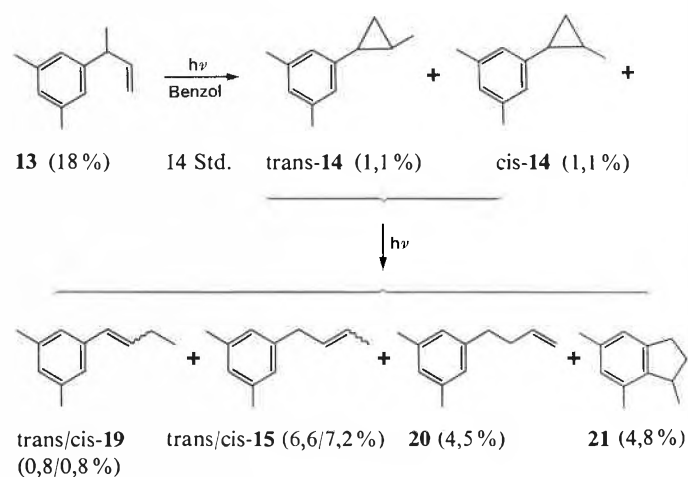
⁵ Bei geringen Photoumsätzen ($\leq 2\%$) von 13 betrug das trans/cis-14-Verhältnis ca. 4,1:1.

⁶ Auch die Bestrahlung von (2'-Methylallyl)-3,5-dimethylbenzol in Acetonitril/Aceton ergab kein (1'-Methylcyclopropyl)-3,5-dimethylbenzol als Di- π -Methan-Umlagerungsprodukt. Nach 24 Std. Bestrahlung wurden 36% des Reaktanten ohne nennenswerte Bildung von Photoprodukten zurückgewonnen.

⁷ Vgl. hierzu jedoch die von Comtet [8] beobachtete Triplett-Di- π -Methan-Umlagerung von 2'-Butenylbenzol in der Gasphase!

gebildeten Phenylcyclopropane beobachtet (vgl. hierzu die in [9] abgehandelten Reaktionen). In Schema 4 ist der Verlauf der Photolysen von 3, 7 und 9 zusammengefasst⁸. Befindet sich auch nur eine Methylgruppe in 1'-Stellung der Allylkette, so wird die Photoreaktion in Benzol noch wesentlich komplizierter, wie Bestrahlungsexperimente mit 13 verdeutlichen (Schema 5; vgl. hierzu [9]). Offenbar reagieren die primär entstandenen

Schema 5*:



* Ausbeuteangaben bezogen auf die eingesetzte Menge an 13.

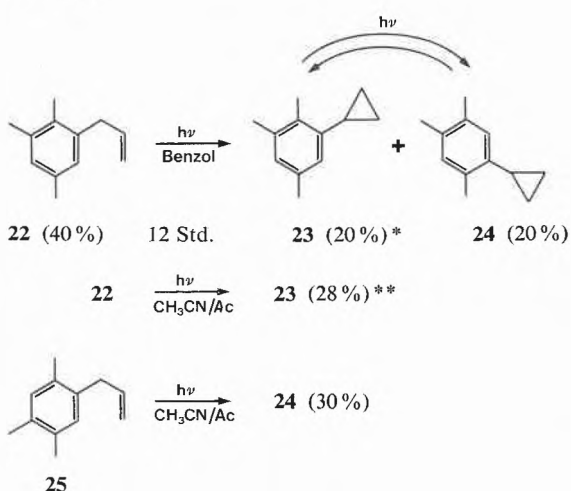
Phenylcyclopropane trans- und cis-14 bei der Singulettanregung unter Öffnung der C(1'),C(2')-Bindung zu einem Singulett-1,3-Diradikal, das sowohl zu einem Semibenzolvorläufer von 21 cyclisieren als auch 1,2- sowie 1,4-H-Verschiebungen und Bildung von trans/cis-15 (H-C(2') \rightarrow C(1')), trans/cis-19 (H-C(1') \rightarrow C(2')) bzw. 20 (H-C(4') \rightarrow C(1')), eingehen kann⁹. Im angeregten Triplettzustand von trans- und cis-14 wird ausschliesslich trans,cis-Isomerisierung beobachtet (vgl. Schema 3).

Eine weitere Nebenreaktion – von der Photochemie von Alkylbenzolen her gut bekannt [10] – beobachteten wir bei der Bestrahlung von Allyl-2,3,5-trimethylbenzol (22) in Benzol. Hierbei bildeten sich als Hauptprodukte stellungsisomere Cyclopropylbenzole, nämlich das erwartete 2,3,5-Trimethylderivat 23 und als Folgeprodukt davon das 2,4,5-Trimethylderivat 24, sowie in geringeren Mengen, in ihrer Struktur noch nicht sicher zugeordnete Allylbenzolisomere zu 22 (Schema 6).

⁸ Bei der Bestrahlung bildet sich auf dem Quarzrohr der Lampe rasch ein Belag unlöslichen Materials, so dass die Photoreaktion ohne Reinigung des Quarzrohres bald zum Erliegen kommt. Die Photoreaktion von 9 in Benzol wird in Gegenwart von 5 Moläquivalenten trans-Piperlylen vollständig unterdrückt, d. h., auch in Benzollösung erfolgt die Cyclopropanbildung sehr wahrscheinlich über den angeregten Triplettzustand der Reaktanten.

⁹ Die Bestrahlung eines trans/cis-Gemisches von 14 in Benzol ergab das Gemisch von 15 und 19-21, in etwas anderer Zusammensetzung.

Schema 6:



* Gas-chromatographisch, ohne Standard bestimmte Ausbeuten.

** Ausbeute an isoliertem, reinem Material.

Auch in diesem Fall führte die Bestrahlung von **22** in Acetonitril/Aceton zur ausschliesslichen Bildung von **23**, und es traten auch keine Isomeren zu **22** auf. In gleicher Weise ergab die Photoreaktion von Allyl-2,4,5-trimethylbenzol (**25**) in Acetonitril/Aceton nur **24**. Auch bei der Bestrahlung von Allylmesitylen bewährte sich das «Acetonverfahren», denn in langsamer Photoreaktion bildete sich Cyclopropylmesitylen. Hingegen

wurde diese Verbindung bei der Bestrahlung in Benzol nicht beobachtet. Allerdings wies unabhängig synthetisiertes Cyclopropylmesitylen bei der Bestrahlung in Benzol nur eine geringe Lebensdauer auf. Als nicht «Di- π -Methan-reaktiv» in Lösung erwies sich 1-Allylnaphthalin. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *M. Cosandey* und *W. Bernhard*, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ü. für die Aufnahme von ^{13}C -NMR- bzw. Massenspektren. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 *S.S.Hixson, P.S.Mariano* und *H.E.Zimmerman*: Chem. Rev. 73 (1973) 531.
- 2 *H.Morrison*: in Organic Photochemistry (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 143 ff.
- 3 a) *U.Koch-Pomeranz, H.-J.Hansen* und *H.Schmid*: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 178;
b) *U.Koch-Pomeranz, H.Schmid* und *H.-J.Hansen*: ibid. 60 (1977) 768.
- 4 *H.Bader* und *H.-J.Hansen*: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2613.
- 5 a) *H.E.Zimmerman, T.P.Gannett* und *G.E.Keck*: J. Amer. Soc. 100 (1978) 324;
b) Idem: J. Org. Chem. 44 (1979) 1982.
- 6 *S.L.Murov*: Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.
- 7 *M.J.Bullivant* und *G.Pattenden*: J. C.S. Perkin I (1976) 249.
- 8 a) *M.Comtet*: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 7761;
b) Idem: ibid. 92 (1970) 5308.
- 9 *S.S.Hixson*: in Organic Photochemistry (Ed.: A. Padwa), Marcel Dekker, Inc., New York 1979, Vol. 4, S. 191 ff.
- 10 *D.Bryce-Smith* und *A.Gilbert*: Tetrahedron 32 (1976) 1309.

Synthese von Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en *

Hans-Rudolf Leu, Hans Schori und Reinhart Keese **

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

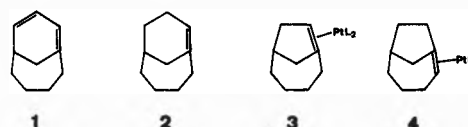
Abstract

The preparation of Bicyclo [4.3.1]dec-1(9)-en via intramolecular Wittig-reaction is described. Some properties of this Bredt-olefin are mentioned.

Im Zuge unserer Untersuchungen über Metallkomplexe von Bredt-Olefinen hatten wir festgestellt, dass Bicyclo [4.3.1]deca-1(9)-7-dien (**1**) aus Äthylenbistriphenylphosphinplatin(0) zwar Äthylen freisetzt, ein Komplex von **1** aber nicht isoliert werden konnte. Dieser im Vergleich mit den isolierbaren Bistriphenylphosphinplatin(0)-Komplexen von Bicyclo [4.2.1]non-1(8)-en (**3**) und Bicyclo [4.2.1]non-1-en (**4**) ($L = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) [1] sowie dem Tetracarbonylisenkomplex von **1** [2] bemerkenswerte Unterschied veranlasste uns,

die Komplexierung von Bicyclo [4.2.1]dec-1(9)-en (**2**) mit Übergangsmetallverbindungen zu untersuchen.

Schema 1:

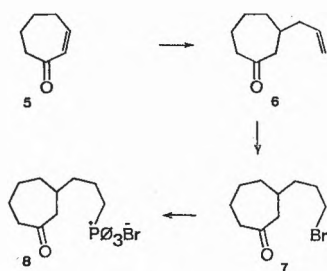


Hier teilen wir zunächst die Herstellung des Bredt-Olefins Bicyclo [4.3.1]dec-1(9)-en durch intramolekulare Wittig-Reaktion [3] mit. Diese Verbindung war früher auf anderem Wege hergestellt worden [4, 5]. Das benötigte Ketophosphoniumsalz **8** ist aus Cycloheptonen (**5**) [6] leicht zugänglich. Durch TiCl_4 induzierte Reaktion mit Allyltrimethylsilan [7] entsteht aus Cycloheptonen **5** das Ketoolefin

* Eingegangen am 27. November 1980.

** Korrespondenz-Adresse: Prof. R. Keese, Institut für Organische Chemie der Universität, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

Schema 2:



6. Dieses wird durch Reaktion mit Bromwasserstoff unter UV-Bestrahlung [7] zum Ketobromid **7** umgesetzt und liefert seinerseits mit Triphenylphosphin in einer Gesamtausbeute (über die 3 Stufen) von 56% das Ketophosphoniumsalz **8**. Die Einführung der Seitenkette in die Michael-Position von **5** mittels dem aus acetalgeschütztem 1-Brom-propanol zugänglichen Di-alkyl-kupfer-lithium-reagens [8] verlief in diesem Fall mit wesentlich geringerer Ausbeute und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Die intramolekulare Wittig-Reaktion wurde nach dem von *Becker* [3] beschriebenen Verfahren mit Natriumhydrid in Tetraglyme unter Zusatz von wenig Isoamylalkohol durchgeführt und ergab nach gaschromatographischer Trennung reines Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en. Mit einer Ausbeute von 56% ist diese Wittig-Reaktion mit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion, bei der **2** mit 55% entsteht [5], voll konkurrenzfähig.

Die oben erwähnten, von *Becker* für die intramolekulare Wittig-Reaktion beschriebenen Bedingungen [3] ergeben nach unseren Erfahrungen bessere Ausbeuten als solche, bei denen tert.-Butanol, Hexamethyldisilazan oder 2,6-di-tert.-Butyl-p-kresol anstelle von 2-Methyl-2-butanol verwendet wurden.

Die Struktur von **2** wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt, IR- und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit denen von *Shea* [5] beschriebenen überein.

Orientierende Versuche haben ergeben, dass das Bredt-Olefin **2** deutlich stabiler als das Dien **1** ist. Bei der Reaktion von **2** mit Bistriphenylphosphinäthylenplatin (0) wird überraschend kein Äthylen freigesetzt. Das Bredt-Olefin **2** gleicht in dieser Beziehung Cyclohexen, da mit diesem bei der entsprechenden Umsetzung ebenfalls kein freies Äthylen entsteht. Offenbar ist **2** ein relativ «normales», trisubstituiertes Olefin, eine Folgerung, die kürzlich für **2** aus MNDO-Rechnungen abgeleitet wurde [9].

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe [10] des Literaturverzeichnisses. 3-(Prop-2-enyl)-cycloheptanon (**6**).

Zu einer Lösung von 11,0 g (0,1 Mol) Cycloheptanon (**5**) [6] in 250 ml Methylenechlorid wurden bei -78°C 19 g (0,1 Mol) Titan-tetrachlorid und dann 13,5 g (0,12 Mol) Allyltrimethylsilan, gelöst in 200 ml Methylenechlorid, innert 2 Std. zugepft. Nach 30 Min. wurden 125 ml Wasser zugepft, die organische Phase nach dem Aufwärmen abgetrennt, mit Wasser nachgewaschen,

über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Destillation im Wasserstrahlvakuum ergab bei $99-101^\circ$ 12,87 g (84,7% d. Th.) an **6**. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch (20% XF – 1150, 150°) nachgereinigt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber.: C 78,89; H 10,59; gef. C 78,70; H 10,55.

IR: 3010 m, 2980 m, 2935 s, 2860 m, 1695 s, 1640 m, 1445 m, 1350 m, 995 m, 920 s. – ^1H -NMR: 5,45–6,05 (m, 1 H), 5,10 (s, b, 1 H), 4,95 (m, 1 H), 2,3–2,65 (m, 4 H), 1,0–2,2 (9 H).

^{13}C -NMR: 213,3 (s), 135,9 (d), 116,5 (t), 49,3 (t), 43,8 (t), 41,6 (t), 36,4 (t), 35,7 (d), 28,5 (t), 24,2 (t). – MS: 153 (5), 152 (52, M^+), 111 (49), 109 (20), 94 (83), 93 (26), 83 (58), 79 (47), 69 (23), 67 (77), 55 (100), 54 (33), 53 (30), 43 (33), 41 (89).

3-(3-Brompropyl)-cycloheptanon (**7**).

In 500 ml olefinfreiem Pentan wurden 5,0 g (32,8 mMol) Keton **6** mit einer 80 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen Quarzmantel während 60 Min. bestrahlt; gleichzeitig wurde trockener Bromwasserstoff durch die Lösung geleitet. Die Reaktionslösung wurde mit Natriumbisulfit-Natriumcarbonat und Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Durch Kugelrohrdestillation (10^{-2} Torr, 130°) wurden 6,86 g (89%) gelb gefärbtes Bromketon **7** als Öl erhalten. Zur Analyse gelangte eine Probe, die an Kieselgel zuerst mit Äther-Methylenechlorid (1:10) und dann nochmals mit Pentan-Äther (1:2) chromatographiert worden war.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}$ Ber.: C 51,52; H 7,35; Br 34,27; gef. C 51,43; H 7,22; Br 34,13. – IR: 3000 m, 2935 s, 2860 s, 1690 s, 1450 m, 1350 m, 1320 m, 1290 m. – ^1H -NMR: 3,40 (t, 2 H), 2,3–2,6 (m, 4 H), 1,2–2,1 (11 H). – MS: 334 ($\text{M}^+ + 2$, 3), 332 (M^+ , 4), 177 (20), 175 (20), 153 (33), 111 (97), 109 (28), 98 (24), 95 (27), 71 (35), 69 (25), 67 (33), 55 (61), 41 (41), 32 (67), 28 (100). Rf (Äther-Hexan 1:1): 0,42.

3-(3-Oxocycloheptyl)-propyl-triphenylphosphonium-bromid (**8**). Eine Lösung von 1,75 g (6,67 mMol) Triphenylphosphin und 1,55 g (6,65 mMol) frisch chromatographiertes Bromketon **7** wurden in 6 ml Toluol bei 80° für 6 Std. gerührt. Der nach dem Entfernen des Toluols verbleibende, feste Rückstand wurde in Methylenechlorid heiss gelöst und durch Zugabe von Äther kristallisiert. Insgesamt wurden 2,42 g (73,5% d. Th.) weisse Kristalle vom Smp $200,5-201,5^\circ$ erhalten. Zur Analyse gelangten Kristalle, die aus einer für 48 Std. bei 60° in Benzol durchgeführten Reaktion stammten und einen Smp von 202° zeigten. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{BrOP}$ Ber.: C 67,88; H 6,51; P 6,25; Br 16,14; gef. C 67,91; H 6,54; P 6,41; Br 15,94. – IR: 2940 s, 2865 m, 1690 s, 1440 s, 1115 s, 1000 m, 685 m, 660 m. – ^1H -NMR: 7,6–8,1 (Signalhaufen, 15 H), 3,55–4,0 (2 H), 2,2–2,6 (4 H), 1,2–2,0 (11 H). – MS: 415 ($\text{M}^+ - 80$), 277 (24), 263 (20), 262 (94), 261 (20), 184 (26), 183 (100), 108 (68), 107 (25), 67 (21), 55 (32), 41 (27).

Bicyclo[4.3.1]dec-1(9)-en (**2**).

In einem 25 ml Zweihalskolben wurden unter Argon 1,05 g (2,18 mMol) Phosphoniumsalz **8** mit 0,4 ml 2-Methyl-2-butanol und 0,68 g Natriumhydrid-Dispersion in 8 ml Tetraäthylenglykoldimethyläther langsam auf 50° erwärmt. Durch eine Kühlfalle (-78°) wurde das Reaktionsgefäß auf 1 Torr evakuiert und die Temperatur während 4 Std. auf 115° erhöht und noch 3 Std. so belassen. Aus dem Destillat, das aus 64% Olefin **2** und 36% Benzol bestand, wurden gaschromatographisch (Carbowax 20 M, 140°) 159 mg (56% d. Th.) farbloses Öl **2** erhalten.

^{13}C -NMR: 140,9 (s), 125,4 (d), 39,4 (t), 34,3 (t), 31,5 (t), 29,7 (d), 29,2 (t), 26,6 (t), 23,5 (t), 21,8 (t). – MS: 137 ($\text{M}^+ + 1,4$), 136 (M^+ , 36), 121 (30), 107 (22), 95 (45), 94 (59), 93 (54), 91 (24), 81 (25), 80 (49), 79 (100), 77 (28), 68 (57), 67 (76), 53 (24), 41 (61).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr.2.560-0.76 und 2.046-0.78) unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 a) E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel, O. Ermer und R. Keese: *Angew. Chem.* 91 (1979) 746; *Angew. Chem. Int. Ed.* 18 (1979) 685.
- b) E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel und R. Keese: *Helv.* 62 (1979) 2181.
- 2 M. v. Büren und H. J. Hansen: *Helv.* 60 (1977) 2717.
- 3 K. B. Becker: *Helv.* 60 (1977) 81.
- 4 P. G. Gassman, G. M. Lein und R. Yamaguchi: *Tetrahedron Lett.* 1976, 3113.
- 5 K. J. Shea und S. Wise: *J. Amer. Chem. Soc.* 100 (1978) 6519.
- 6 E. W. Garbisch: *J. org. Chem.* 30 (1965) 2199.
- 7 H. O. House, T. S. B. Sayer und C. Yan: *J. org. Chem.* 43 (1978) 2153.
- 8 P. E. Eaton, G. F. Cooper, R. C. Johnson und R. H. Mueller: *J. org. Chem.* 37 (1972) 1947.
- 9 W. F. Maier und P. v. R. Schleyer: persönliche Mitteilung im Juli 1980.
- 10 E. Stamm, H.-R. Leu und R. Keese: *Helv.* 62 (1979) 2174.

Reactions of 3,7-Diethoxy-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']diisoxazole-4,8-dione *

By Richard Neidlein ** and Siegfried Throm

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg/Germany.

Abstract

Some carbon-nucleophiles like malodinitrile, cyanoacetophenone, cyano-acetic-ethylester and some nitrogen-nucleophiles like aromatic sulfonamides react in the presence of different bases with 3,7-Diethoxy-4H, 8H-benzo[1,2-c : 4,5-c']diisoxazole-4,8-dione (1) to the coloured salts (2a-2h).

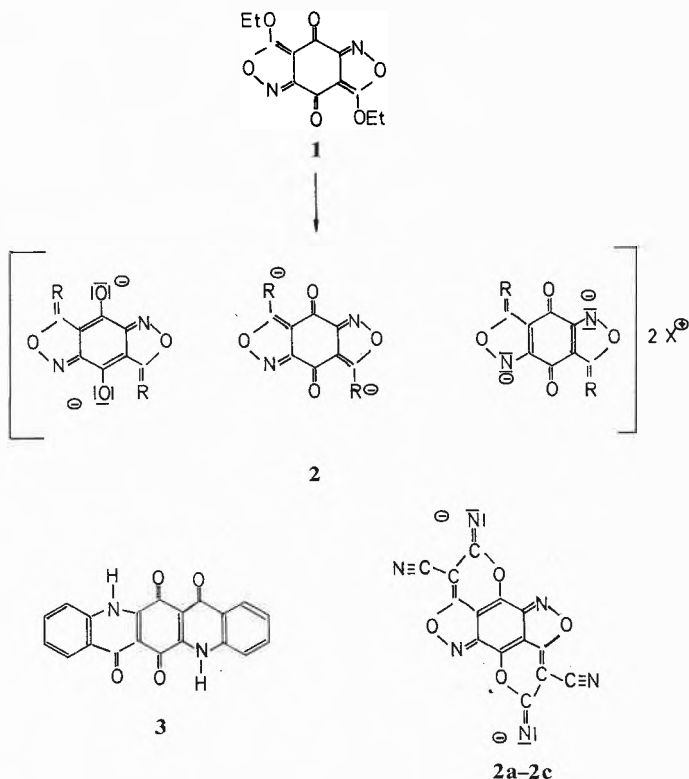
Our investigations of the reactions of 1 have shown [1, 2] that this chemically, physico-chemically and perhaps pharmacologically interesting molecule readily reacts with aliphatic amines by substitution of both ethoxy-groups [3, 4]. From this fact we wanted to react it with some C- and N-nucleophiles. From reagents like propane-dinitrile and ethyl-cyanoacetate we made a potassium- or an alkyl-ammonium-salt in situ, which attacked 1 at C-3 and C-7—position by substitution of the ethoxy-groups as we had expected. But the reaction did not stop at this stage: the added base abstracted the second acidic hydrogen atom thus forming the coloured salts 2.

The same reaction occurred with sulfonamides as representatives for N-nucleophiles; here in one case, the definite sodium salt was used proving the formation of a salt in situ in all the other cases.

The structure of these dyes has some similarity to that of quino-(2.3-b)-acridone-quinone (3), from which a di-potassium-salt (yellow powder) has been described [3].

The low frequency of the nitrile-vibration in the i. r. spectra—below 2200 cm^{-1} —results from its intensive conjugation with the whole ring-system. The salts with

Scheme 1:



R = C(CN)₂—namely 2a-2c—show two peaks for the nitrile group. We suppose that this is due to a further possible structure of the molecule in which the 3-bond-character of one of the nitrile-groups is weakened.

Experimental

M. p. s. were determined on a m. p.-microscope «Reichert» and are uncorrected. IR-spectra were recorded on a Perkin-Elmer 325 spectrophotometer, UV-data were received from a Carl-Zeiss-

* Dedicated to my dear friend Hans Suschitzky, Department of Chemistry and Applied Chemistry of the University of Salford/ Great Britain, on the occasion of his 65th birthday.

Manuscript received by the editor: October 27, 1980.

** Author to whom correspondence may be addressed.

Table 1: Analytical data of the dyes 2a–2h

Compound (M. W.)	Yield (%)	M. p. °C decomp.	Analysis Required				Found			
			C	H	N	S	C	H	N	S
2a (520.77)	88	233–236	60.0	6.2	21.4	59.40	6.1	21.3		
2b (464.47)	30	> 300	56.9	5.2	24.1	56.4	5.3	23.7		
2c (394.38)	71	> 300	42.6	0.0	21.3	42.55	0.0	21.2		
2d (678.76)	66	207–210	67.2	6.2	12.4	66.5	6.2	12.4		
2e (488.49)	78	> 300	44.25	2.1	11.5	44.0	2.3	10.85		
2f (576.63)	61	271–273	41.65	1.75	9.7	41.8	1.9	9.8	10.8	
2g (608.52)	58	270–271	43.40	3.00	9.2	43.6	3.00	9.2	10.5	
2h (645.55)	81	270–272	37.2	1.25	8.7	36.9	1.4	8.3	9.7	

spectrometer DMR 10. ¹H-NMR-spectra were received from a Bruker-HX-90-E-spectrometer at 90 MHz using (CD₃)₂SO-solutions with SiMe₄ as internal standard.

All new compounds gave satisfactory microanalyses and spectroscopic data consistent with the assigned structures.

General methods of preparation

a) Ammonium-salts

To 3,7-Diethoxy-4H, 8H-benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-4,8-dione (**1**) (278 mg, 1 mmol) in 20 ml acetonitrile you drop 2.2 mmol of the correspondent carbon-nucleophilic compound together with 2.2 mmol of the amines in 20 ml acetonitrile.

b) Potassium-salts

To **1** (278 mg, 1 mmol) and 2.2 mmol of the reagent in 20 ml acetonitrile you drop 130 mg (2.2 mmol) potassium hydroxide dissolved in a mixture of 20 ml acetonitrile and 0.5 ml water.

c) Sodium-salts

1 (278 mg, 1 mmol) is stirred over night with 386 mg (2 mmol) 4-methylsulfonamide-Na[⊕] in 35 ml acetonitrile. Then you heat to reflux for 20 min.; sucking, boiling with 20 ml acetonitrile and crystallization of the residue from 30 ml water leaves crystals.

Bis-diisopropylammonium-3,7-bis-(2-propanedinitrile-2-ylidene)-(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2a**): R = C(CN)₂; X[⊕] = H₂N[⊕][CH(CH₃)₂]₂: According method a; after 15 min. the solution was evaporated and the residue was purified by boiling 2 times with 1,2-dichloro-ethane, leaving yellow-orange crystals; ν_{max}(KBr) 2200, 2177, 1655 and 1500 cm⁻¹.

Bis-tert. butylammonium-3,7-bis-(2-propanedinitrile-2-ylidene)-(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2b**): R = C(CN)₂; X[⊕] = H₃N[⊕]C(CH₃)₃: According method a; after 12 h the suspension was sucked and washed with acetonitrile; dark-yellow powder; ν_{max}(KBr) 2207, 2180, 1648, 1510 cm⁻¹. – Bis-potassium-3,7-bis-(2-propanedinitrile-2-ylidene)-(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2c**): R = C(CN)₂; X[⊕] = K[⊕]: According method b; after 15 min the suspension was sucked, boiled with 20 ml acetonitrile 2 times: dark yellow powder: ν_{max}(KBr): 2210, 2185, 1652, 1518 cm⁻¹; UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 206 (4.34), 246 (4.04), 375 (4.30), 422 nm (4.12).

Bis-diisopropylammonium-3,7-bis(3-oxo-3-phenylpropanedinitrile-2-ylidene)(3H, 7H)benzo[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2d**): R = C(CN)COC₆H₅; X[⊕] = H₂N[⊕][CH(CH₃)₂]₂: According method a; stirring over night, sucking and washing with acetonitrile, left a yellow powder: λ_{max}(KBr): 2190, 1680 and 1475 cm⁻¹. UV(CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 204 (4.72), 235 (4.50), 300 (4.03), 421 nm (4.62). ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.18 (d, CH₃, 24 H), 3.33 (sept, 4H, C-H), 7.35–7.67 (m, 10H, Ar-H), 8.05 (s, 4H, H₂N-, broad). – Bis-potassium-3,7-bis-(ethyl-cyanoacetate-ylidene)(3H, 7H)ben-

zo-[1,2c : 4,5c'] diisoxazole-1,5-diamide (**2e**): R = C(CN)CO₂C₂H₅; X[⊕] = K[⊕]: According method b; stirring for 2 h and sucking gave red plates. – IR (KBr): ν_{max} 2198, 1672, 1490 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 204 (4.51), 226 (4.31), 252 (4.09), 3.87 (4.20) and 420 nm (4.09). –

Bis-potassium-3,7-bis-(phenyl-sulfonylimino)(3H, 7H)benzo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2f**): R = N-SO₂C₆H₅; X[⊕] = K[⊕]: According method b; stirring for 1 h, sucking and crystallization from water produced yellow crystals: ν_{max}(KBr): 1662 and 1530 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 205 (4.47), 218 (4.38), 322 (4.53), 359 nm (4.25). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 7.47–7.94 (m, Ar-H). –

Bis-sodium-3,7-bis(4-methylphenyl-sulfonylimino)(3H, 7H)benzo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2g**): R = NSO₂C₆H₄(p)-CH₃; X[⊕] = Na[⊕]: According method c; crystallizes with 2 moles water in yellow needles. IR (KBr): ν_{max} 3580, 3470, 1665, 1526 and 1500 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max}(lg ε) = 204 (4.50), 223 (4.44), 322 (4.56) and 359 nm (4.25). ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2.35 (s, 6H, 2 × CH₃), 7.30 (AB-system, 4H, Ar-H), 7.77 (AB-system, 4H, Ar-H).

Bis-potassium-3,7-bis(4-chlorophenyl-sulfonylimino)(3H, 7H)benzo-[1,2c : 4,5c']diisoxazole-1,5-diamide (**2h**): R = NSO₂C₆H₄(p)-Cl; X[⊕] = K[⊕]: According method b; stirring for 2 h, sucking and boiling with 15 ml water left a bright yellow powder. IR (KBr): ν_{max} 1665 and 1520 cm⁻¹.

Thank

We thank the *BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein*, the *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* and the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* for support of our research work, Dipl.-Chem. *W. Kramer*, Dipl.-Chem. Dr. *G. Schäfer* and *G. Beutel* for ¹H-NMR-spectra, Mrs. *B. Weingärtner* and *D. Holzmann* for microanalyses, the *BAYER AG* and *HOECHST AG* for delivery of chemicals.

References:

1. *S. Throm*: forthcoming dissertation, University of Heidelberg, 1980.
2. *R. Neidlein, G. Humburg, A. Gieren* and *Ch. Hahn*: Chem. Ber. 111 (1978) 3346.
3. *R. Neidlein* and *S. Throm*: Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 313 (1980) 572.
4. *R. Neidlein* and *S. Throm*: Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) 313 (1980) 650.