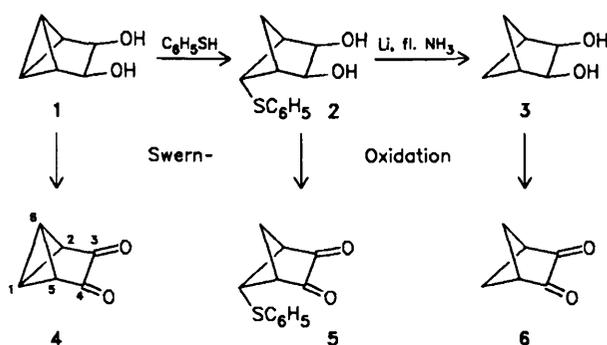
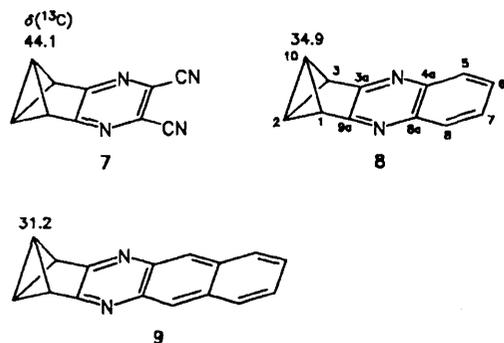


fen von Hetero-^[13] und Carbocyclen^[4]. Zur Herstellung von α -Diketonen geht man unter anderem von 1,2-Diolen aus, die mit verschiedenen Reagentien oxidiert werden können^[5], jedoch bedarf es im Einzelfall meist der Suche nach dem geeigneten Oxidationsmittel und den optimalen Bedingungen. Seit kurzem werden auch Oxidationen nach Corey und Kim^[6], nach Pfitzner und Moffatt^[7] sowie nach Swern^[8] für diesen Zweck genutzt.

Wir haben vor einiger Zeit das *cis*-Diol **1** aus Benzvalen hergestellt und in den Cyclobutylthioether **2** übergeführt^[9a]. Die Entschwefelung von **2** zu Bicyclo[2.1.1]hexan-*cis*-2,3-diol **3** gelang jetzt mit 70% Ausbeute^[9b].



Die erfolgreiche Anwendung der Corey-Kim-Oxidation auf ein strukturell mit **1** verwandtes Substrat^[6] veranlaßte uns, **1** unter diesen Bedingungen umzusetzen. Zwar entstand das gewünschte Tricyclo[3.1.0.0.2.6]hexandion **4** (16%)^[11], doch fiel daneben 4-(Methylthiomethoxy)tricyclo[3.1.0.0.2.6]hexan-3-on^[11] an. Durch Swern-Oxidation erhielten wir **4** nun mit 41% Ausbeute (siehe Arbeitsvorschrift). Analog gingen Bicyclo[2.1.1]hexan-2,3-dion **6** (45%)^[12] und sein 5-Phenylthioether **5** (59%)^[11] aus **3** bzw. **2** hervor.



Wie erwartet^[1], erbrachte die Einwirkung der primären 1,2-Diamine Diaminomaleinsäuredinitril, *o*-Phenylendiamin und 2,3-Diaminonaphthalin auf **4** die Valene **7** (50%, Fp = 209–210°C)^[11], **8** (95%, Fp = 122–125°C)^[11, 13] bzw. **9** (24%, Fp = 209–211°C)^[11] von Chinoxalin-2,3-dicarbonitril, Phenazin bzw. Benzo[*b*]phenazin. Analoga von **8** haben wir auch aus **5** und **6** bereitet.

Während bei **4** die ¹³C-NMR-chemische Verschiebung der Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atome ($\delta = 10.0$) im normalen Bereich liegt, führt die Anellierung des Pyrazinrings in **7**, einer Chinoxalin-Einheit in **8** und eines Benzochinoxalin-Systems in **9** an das Tricyclo[3.1.0.0.2.6]hexan-Gerüst wie erwartet^[14] zu erheblichen Entschirmungen. Die an die Formeln **7–9** geschriebenen Werte zeigen die interessante Tendenz, daß mit größer werdendem aromatischem Sy-

stem die Entschirmung abnimmt – beim Übergang von **7** zu **9** um $\Delta\delta = 12.9$ ppm.

Arbeitsvorschriften

4: Man tropfte unter N₂ 910 mg (11.7 mmol) Dimethylsulfoxid innerhalb von 3 min zu einem auf –70°C gekühlten Gemisch aus 1.27 g (10.0 mmol) Oxalylchlorid und 36 mL Dichlormethan. Die resultierende Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 5 min mit 500 mg (4.46 mmol) **1** in 9 mL Dichlormethan versetzt und 40 min bei –70°C gerührt. Dann gab man bei derselben Temperatur 2.70 g (26.7 mmol) Triethylamin zum milchigtrüben Gemisch, rührte es noch 5 min und erwärmte es auf 20°C. Danach lag ein farbloser Niederschlag in einer gelben bis schmutzgrünen Lösung vor. Man fügte 3.0 g Kieselgel (0.063–0.2 mm) zu, rührte nochmals 5 min und zog das Dichlormethan bei 20 Torr vorsichtig ab. Den braunen Rückstand brachte man in eine bereits 5.0 g Kieselgel enthaltende Säule und eluierte mit *tert*-Butylmethylether (ca. 180 mL), bis Säule und Eluat nahezu farblos waren. Das bei 20 Torr eingeeengte Eluat wurde in 3 mL wasserfreiem Dichlormethan aufgenommen, und **4** wurde durch Zugabe von 4 mL Petrolether wieder ausgefällt; Ausbeute 179 mg (41%) gelbe Kristalle, Zers. 145–155°C (im abgeschmolzenen Röhrchen). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3140, 3125, 3080, 1755 \text{ cm}^{-1}$. UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 431 \text{ nm}$ (28). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.13$ (t, *J*_{1,2} = 2.2 Hz; 2-H), 3.83 (t; 1-H), die Zuordnung ergab sich aus den ¹³C-Satelliten: *J*_{C-1,1-H} = 240, *J*_{1,6} = 4.5, *J*_{C-2,2-H} = 181, *J*_{2,5} = 3.7 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 10.0$ (dd, *J*_{C-1,6-H} = 3 Hz; C-1), 43.3 (dd, *J*_{C-2,5-H} = 7 Hz; C-2), 198.5 (t, *J*_{C-3,3-H} = 5 Hz; C-3).

5: Oxidation von **2** gemäß der Vorschrift für **4**, jedoch mit Tetrahydrofuran anstelle von Dichlormethan als Solvens. Die Aufarbeitung erfolgte nicht durch Adsorption an Kieselgel, sondern durch Hydrolyse mit 2 N HCl und anschließende Extraktion mit Ether. Ausbeute nach Umfällen mit Tetrachlormethan/Petrolether: 59%, Fp = 98–101°C.

6: Oxidation von **3** gemäß der Vorschrift für **4**. Die Aufarbeitung erfolgte nicht durch Adsorption an Kieselgel, sondern durch Einengen im Vakuum, Aufnehmen in Ether, Filtration zur Entfernung des Niederschlags (HEt₃N⁺Cl⁻), Einengen des Filtrats im Vakuum bis zur Kristallisation und deren Vervollständigung durch Zusatz von Petrolether. Strikter Ausschluß von Feuchtigkeit ist erforderlich. Ausbeute: 45%. physikalische Daten siehe [12].

Eingegangen am 21. April 1988 [Z 2715]

- [1] M. B. Rubin, *Top. Curr. Chem.* 129 (1985) 1.
- [2] H.-D. Martin, M. Kummer, G. Martin, J. Bartsch, D. Brück, A. Heinrichs, B. Mayer, S. Röver, A. Steigel, D. Mootz, B. Middelhaue, D. Scheutzw, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1133.
- [3] Zum Beispiel Pyrazine: A. E. A. Porter in A. R. Katritzky, C. W. Rees, A. J. Boulton, A. McKillop (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1984, S. 157.
- [4] Zum Beispiel die Weiss-Reaktion: H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 162.
- [5] E. Schaumann in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. VI/1b, Thieme, Stuttgart 1984, S. 892.
- [6] R. A. Russell, P. A. Harrison, R. N. Warren, *Aust. J. Chem.* 37 (1984) 1035.
- [7] R. Schobert, *Synthesis* 1987, 741.
- [8] R. E. Ireland, D. W. Norbeck, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2198; C. M. Amon, M. G. Banwell, G. L. Gravatt, *ibid.* 52 (1987) 4851.
- [9] a) M. Christl, H. Leininger, P. Kemmer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2963. In Vorschrift b) zur Synthese von **1** muß es dort (C₂H₅)₂N⁺OH⁻ anstelle von (C₂H₅)₂N⁺Cl⁻ heißen. b) Damit ist **3** in vier Schritten aus Cyclopentadien mit 10% Gesamtausbeute zugänglich; bei der bisherigen Synthese aus Acrolein und Allylchlorid^[10] führten sechs Schritte nur zu 3% Gesamtausbeute. Dieser Vergleich spricht für die Bedeutung des Bicyclobutan-Wegs zur Bereitung von Cyclobutanen.
- [10] W. Trautmann, H. Musso, *Chem. Ber.* 114 (1981) 982.
- [11] Elementaranalysen, NMR-, IR-, UV- und MS-Daten sind mit den Strukturen der neuen Verbindungen in Einklang.
- [12] Die Umwandlung von Cyclopentadien in **6** gelingt somit in fünf Schritten mit 5% Gesamtausbeute. Auf dem einzigen älteren Weg zu **6** führen neun Stufen von Pentaerythrit aus zu 11% Gesamtausbeute: P. Hofmann, E. Beck, unveröffentlicht, vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1987 in Göttingen; E. Beck, *Dissertation*, Technische Universität München 1985. Wir danken Herrn Prof. P. Hofmann für die Mitteilung dieser Ergebnisse.
- [13] **8**, ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.98$ (t, *J*_{1,2} = 1.8 Hz; 1-H), 4.38 (t; 2-H), die Zuordnung von 1-H und 2-H ergab sich aus den ¹³C-Satelliten: *J*_{C-1,1-H} = 177, *J*_{1,3} = 4.8, *J*_{C-2,2-H} = 226, *J*_{2,10} = 7.0 Hz; 7.53 und 7.84 (AA'XX'-Spektrum, 5-H, 6-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 34.9$ (dd, *J*_{C-2,10-H} = 5 Hz; C-2), 36.7 (ddt, *J*_{C-1,3-H} = 9, *J*_{C-1,2-H} = 3 Hz; C-1), 127.8 und 128.0 (jeweils dm, ¹*J*_{C-11} = 161 Hz; C-5, C-6), 139.3 (\approx t, *J* = 7 Hz; C-4a), 163.7 (t, *J* = 5 Hz; C-3a).
- [14] M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* 118 (1985) 979.