

Zum UV-Spektrum von (1) [1] ist nachzutragen, daß es außer den Banden bei 256 ($\epsilon = 68000$), 259 (63000) und 298 m μ (6200) noch eine langwellige Bande mit acht Maxima zwischen 350 und 400 m μ (ϵ zwischen 95 und 185) besitzt, durch die der Kohlenwasserstoff gelbstichig erscheint [6]. Tieftemperatur-NMR-Spektren (bis -145°C) geben keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer fluktuierenden Struktur; der Habitus des Spektrums bleibt unverändert [7]. Gegen die früher ebenfalls erwogene valenzisomere Cyclopropanstruktur des Kohlenwasserstoffs ist als weiteres Argument die ^{13}C -H-Kopplungskonstante der CH_2 -Wasserstoffatome von 142 Hz anzuführen [7]. Mit diesem Wert wäre der durch Molekülmodelle nahegelegte C-CH₂-C-Winkel von etwa 90° gut zu vereinbaren [8].

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 794]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

[2] (1) zeigt im chemischen Verhalten auffallende Ähnlichkeit mit dem trans-15.16-Dimethyldihydropyren, das ein 14π -Elektronensystem aufweist. V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964).

[3] Reaktion von (1) mit Brom bei -10°C ergibt ebenfalls das Monosubstitutionsprodukt; bei -75°C entsteht dagegen ein Tetrabrom-Addukt vom Fp = $145\text{--}146^\circ\text{C}$, das nach den Spektren Cyclopropanstruktur besitzt.

[4] Für die Diskussion der NMR-Spektren danken wir Dr. H. Günther und Prof. A. A. Bothner-By.

[5] Persönliche Mitteilung von Prof. J. D. Dunitz, E.T.H. Zürich.

[6] Mit der theoretischen Auswertung der Spektren von (1) und seinen Derivaten befaßt sich Prof. E. Heilbronner, E.T.H. Zürich.

[7] Diese Messungen verdanken wir Dr. J. B. Lambert, California Institute of Technology, Pasadena, Calif. (USA).

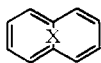
[8] C. S. Foote, Tetrahedron Letters 1963, 579; K. Mislow, ibid. 1964, 1415.

Cyclodecapentaene mit einer 1.6-Heteroatom-Brücke [*]

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. M. Biskup, Dipl.-Chem. W. Pretzer und Dr. W. A. Böll

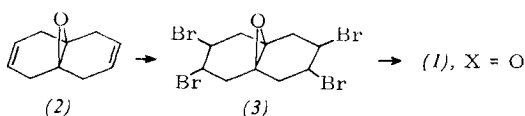
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Synthese und Eigenschaften von 1.6-Methano-cyclodecapentaen [1] rechtfertigen die Erwartung, daß die Dehydrohalogenierung der Tetrabromide (3) und (6) mit geeigneten Basen zu stabilen, durch Sauerstoff bzw. Stickstoff überbrückten Cyclodecapentaenen (1) führt. Die analoge Thioverbindung dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach leicht Schwefel unter Naphthalinbildung eliminieren.



(1), X = CH₂, O, NCOCH₃, (S)

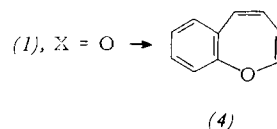
Das aus (2) [2] erhaltliche Tetrabromid (3), Fp = $152\text{--}154^\circ\text{C}$ (vermutlich ein Isomerengemisch), ergibt bei der Umsetzung mit Kalium-tert.-butylat in Äther bei -10°C eine blaßgelbe



beständige Verbindung, Fp = $52\text{--}53^\circ\text{C}$, der Summenformel C₁₀H₈O (Ausbeute 60 %). Das NMR-Spektrum der Substanz besteht lediglich aus einem symmetrischen A₂B₂-Sy-

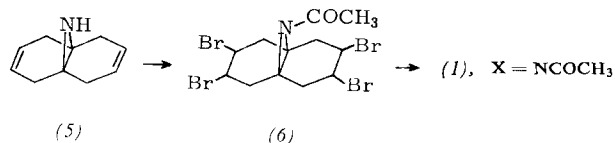
stem, zentriert bei 2,56 τ . Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 257 ($\epsilon = 74500$) und 302 m μ (7100) sowie etwa sechzehn weitere Maxima zwischen 345 und 435 m μ (ϵ zwischen 50 und 300). Diese Spektren entsprechen denen des 1.6-Methano-cyclodecapentaens, womit erwiesen ist, daß das gesuchte 1.6-sauerstoffüberbrückte Cyclodecapentaen (1), X = O, vorliegt [3].

Auch das chemische Verhalten von (1), X = O, steht mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Während sich bei der Behandlung mit Säuren α -Naphthol und andere Produkte bilden, isomerisiert die Verbindung bei der Chromatographie an Silicagel zum 1-Benzoxepin (4) [3], einer gelben Flüssig-



keit vom Kp = $101\text{--}102^\circ\text{C}/14$ Torr, $n_D^{20} = 1,6015$, (Ausbeute bis 77 %). Die Struktur des Umlagerungsproduktes ist gesichert durch die Spektren und durch die katalytische Hydrierung zum bekannten Tetrahydro-1-benzoxepin, Fp = 30°C [4].

Das für die Synthese von (1), X = NCOCH₃, benötigte Aziridin (5), Kp = $76\text{--}77^\circ\text{C}/0,6$ Torr, wurde aus dem Nitroschlorid [2] von 1.4.5.8-Tetrahydronaphthalin nach der Methode von Closs [5] gewonnen. Bromierung des Acetylderivats von (5), Fp = $73\text{--}74^\circ\text{C}$, lieferte ein öliges Tetrabromid (6), das sich mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran bei -15°C unter Bildung von (1), X = NCOCH₃, hellgelbe Kristalle vom Fp = $160\text{--}161^\circ\text{C}$, dehydrohalogenieren ließ



(25–30 %) [6]. Als wichtigstes Argument für die Cyclodecapentaen-Struktur (1), X = NCOCH₃, ist wiederum das NMR-Spektrum zu werten; in diesem erscheint ein A₂B₂-System, zentriert bei 2,35 τ (8 Protonen), sowie ein CH₃-Singulett bei 8,97 τ . Zugunsten von (1), X = NCOCH₃, spricht außerdem das UV-Spektrum, das mit Maxima bei 252 ($\epsilon = 57000$), 299 (5500), 387 (300), 398 (500) und 408 m μ (570) vorzüglich mit den Spektren von (1), X = CH₂, und (1), X = O, übereinstimmt [7].

Eingegangen am 5. August 1964 [Z 795]

[*] Wir sehen uns zu dieser Mitteilung veranlaßt, da unser Prinzip der Synthese 1.6-überbrückter Cyclodecapentaene inzwischen von einem anderen Arbeitskreis angewandt wurde.

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[2] W. Hüchel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 (1955).

[3] Der Verlauf der Dehydrohalogenierung von (3) gab den Anstoß zur Synthese von Oxepinen aus 1.2-Epoxy-4.5-dibromcyclohexanen; E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964). In dieser Arbeit wurde bereits erwähnt, daß wir im Besitz von (4) sind (Fußnote 2).

[4] G. Baddeley, N. H. P. Smith u. M. A. Vickars, J. chem. Soc. (London) 1956, 2455.

[5] G. L. Closs u. S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 82, 6068 (1960).

[6] Von sämtlichen neuen Substanzen liegen befriedigende Analysenergebnisse vor.

[7] Für Aufnahme und Diskussion der Spektren danken wir Dr. H. Günther.