

zur Kristallisation angeregtes Natrium-berylliumfluoridglas, mit sehr ähnlicher Grundstruktur wie das Glas im unteren Teil von Abbildung 14 mit Silber bedampft. Wie Abbildung 16 zeigt, werden die kristallinen Silberpartikelchen auf der relativ mikrokristallinen  $\text{NaBeF}_3$ -Kristallphase perlenkettenartig gerichtet abgeschieden. Abbildung 17 ist eine Elektronenbeugungsaufnahme (Durchstrahlung) der abgeschiedenen Silberpartikel-

chen. Völlig eindeutig ist die beginnende Auflösung der Beugungsringe in Einzelreflexe zu erkennen. Die somit nachgewiesene zweidimensionale Orientierung schließt eine etwaige bloße Stufeninduktion auf sich absetzende Silberpartikelchen aus und beweist, daß die Epitaxie eine entscheidende Rolle bei der heterogenen Keimbildung im Glase spielen muß.

Eingegangen am 20. Juli 1964 [A 412]

## Gespannte polycyclische Systeme aus Drei- und Vierring-Bausteinen

VON DR. D. SEE BACH

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE

*Aus kleinen Ringen aufgebaute Polycyclen sind seit einigen Jahren bekannt. Ihre auch theoretisch interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften werden erläutert und Darstellungsmethoden an einigen Beispielen gezeigt. Besonders besprochen werden die Kohlenstoff-Gerüste wie sie das Tetraeder, das Dewar-Benzol, das Prisman und das Cuban besitzen, Verbindungen, deren Darstellung schon gelungen oder wenigstens in den Bereich des Möglichen gerückt ist.*

### I. Einleitung

Noch vor wenigen Jahren war es möglich, in einer Zusammenfassung die gesamte Chemie der Drei- und Vierring-Verbindungen zu besprechen [1]. Inzwischen hat sich dieses Gebiet so ausgedehnt, daß zu seiner gründlichen Behandlung eine umfangreiche Monographie nötig wäre.

In den letzten Jahren ist eine theoretisch und präparativ interessante Verbindungsgruppe zugänglich geworden, die nur Drei- und/oder Vierringe enthaltenden Polycyclen. Von diesen hochgespannten Systemen soll hier die Rede sein. (Bicyclen aus kondensierten Drei-/Fünf- und Vier-/Fünf-Ringen gehören ihren Reaktionen nach schon nicht mehr zu dieser Gruppe). Einige bemerkenswerte Vertreter sind das Tetraeder (1) (dimeres Acetylen) – welches selbst noch nicht hergestellt wurde, dessen Struktur man aber schon angenähert aufgebaut hat –, das Prisman (10), das Dewar-Benzol (11) (trimere Acetylene) und das Cuban (12) (tetrameres Acetylen).

### II. Einteilung und Eigenschaften gespannter Polycyclen[\*]

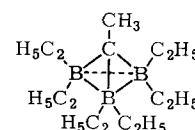
#### A. Bicyclobutane

Das höchstkondensierte System aus kleinen Ringen wäre das Tetraeder (1) [2], dessen Struktur bisher nur mit drei Boratomen (als Carboran) aufgebaut werden konnte [2a]. (Besondere Bindungsverhältnisse).

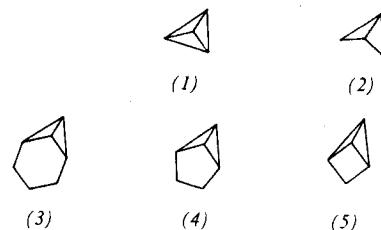
[1] E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960); Fortschr. chem. Forsch. 3, 130 (1955).

[\*] Die in diesem Abschnitt gezeichneten Formeln sollen nicht die unsubstituierten Verbindungen darstellen, die es zum Teil

Das Tetraeder aus vier Kohlenstoffatomen ist ein Cyclobutadien-Isomeres [3], das man sich durch Verknüpfung der einander gegenüber liegenden Ecken des Vierrings [4]



oder aus zwei Molekülen Acetylen [5] entstanden denken kann. Die Verwandtschaft mit dem Acetylen ist aber keine rein formale, wie sich aus einer bemerkenswerten Eigenschaft schon bekannter Verbindungen mit den Strukturen (2) bis (5) ergeben hat: Die tertiären,



noch gar nicht gibt, sondern nur zur Erläuterung der Eigenschaften und zur Einteilung dienen.

[2] W. N. Lipscomb, Tetrahedron Letters 1959, No. 18, S. 20.

[2a] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 76, 650 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 515 (1964); R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667.

[3] R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962).

[4] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, Bull. Soc. chim. France 1963, 768; A. Wilson u. D. Goldhamer, J. chem. Educat. 40, 504 (1963).

[5] W. Weltner jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 4224 (1953).

brückenständigen Protonen haben wie die Acetylen-Protonen sauren Charakter.

Zur Erklärung muß man auf die Bindungsverhältnisse im Kohlenstoff-Dreiring eingehen, über die Coulson und Moffit schon 1949 eine grundlegende theoretische Arbeit publizierten [6]. Die Winkel zwischen den Verbindungslien der C-Atome betragen  $60^\circ$ ; die zwischen den Bindungsortbitalen können nicht vom Tetraederwinkel ( $109^\circ$ ) auf so kleine Werte deformiert werden. (Der kleinste theoretisch am Kohlenstoff mögliche Orbital-Winkel ist  $90^\circ$ , der Winkel, den die reinen p-Orbitale miteinander bilden.) Die Folge ist, daß der Schwer-

Die Messung des Hybridisierungsgrades einer C-H-Bindung, die uns im Zusammenhang mit dem sauren Charakter der brückenständigen Protonen in den Bicyclobutanen interessiert, ist heute leicht mit Hilfe der Kernresonanz möglich [7b]. Der natürliche Kohlenstoff enthält 1,1 %  $^{13}\text{C}$ , das einen Kernspin  $J = 1/2$  hat. Mit hochauflösenden NMR-Spektrographen kann man die Kopplung der in natürlicher Konzentration vorhandenen  $^{13}\text{C}$ -Kerne mit den an sie gebundenen Protonen messen. Je nach der Anordnung der Elektronen in der Bindung, also je nach dem Bindungscharakter, fällt die Kopplungskonstante (125 bis 250 Hz) aus. Aus einer „Eichkurve“ kann man mit der gemessenen Kopplungskonstanten direkt s- und p-Anteil am Bindungscharakter der fraglichen C-H-Bindung ablesen [7b, 7c, 10]. Einige Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten und s-Charakter von C-H-Bindungen.

Modell									
$J^{13}\text{C}-\text{H}$ [Hz]	125 [7b]	134	161	160	1:170 2:159 [27]	190	200	220	250 [7b]
s-Charakter der C-H-Bindung [%]	25	27 [8]	32 [8]	32 [24a]		38 [31b]	40 [10]	44 [11]	50

punkt der bindenden Elektronenwolke nicht auf der Verbindungslien der C-Atome liegt; man spricht von gebogenen Bindungen („bent bonds“).

Die wichtigsten Eigenschaften des Kohlenstoff-Dreirings resultieren aus der Tendenz, eine möglichst gute Überlappung der Orbitale und damit eine Stabilisierung des Systems zu erreichen. Dies geschieht

1) Durch Verkürzung des normalen C-C-Abstands von 1,540 Å auf 1,524 Å.

2) Durch Verkleinern des Tetraeder-Orbitalwinkels (nach den Berechnungen von Coulson und Moffit auf etwa  $105^\circ$ ), was durch teilweise Umhybridisierung möglich ist: die Ring-Bindungen nehmen einen höheren p-Charakter, die exocyclischen dadurch einen höheren s-Charakter an.

3) Durch eine aus dem erhöhten p-Anteil der Ringbindungen resultierende Elektronendelokalisierung [6], die das gesamte Bindungssystem stabilisiert und zu einer Art Ringstrom in der Ebene der drei Kohlenstoffatome führt.

Der verminderte C-C-Kernabstand im Dreiring war schon lange bekannt [4]. Mit dem erhöhten p-Charakter der Ringbindungen wird die Reaktion des Dreirings mit Reagentien, die auf Doppelbindungen ansprechen, und der Konjugationseffekt des Dreirings mit Doppelbindungssystemen erklärt [7]. Der erhöhte s-Anteil der exocyclischen Bindungen wurde inzwischen an vielen Beispielen bestätigt (Tabelle 1). Für eine ringförmige Elektronendelokalisierung sprechen neuere NMR-Untersuchungen von Roberts [7a].

[6] C. A. Coulson u. W. E. Moffit, Philos. Mag. 40, 1 (1949); A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949); D. Peters, Tetrahedron 19, 1539 (1963).

[7] M. T. Rogers u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 68, 843 (1946); A. L. Goodman u. R. H. Eastman, ibid. 86, 908 (1964).

[7a] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 85, 3218 (1963).

Da das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für s-Elektronen näher am Kern liegt als für p-Elektronen, steigt mit dem s-Charakter einer C-H-Bindung die Acidität des Protons. Tatsächlich liefern Bicyclobutane der Struktur (3) und (4) Reaktionen [10, 31] wie andere bekannte Substanzen mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen. So werden die brückenständigen Protonen von (3) mit  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OD}$  in Gegenwart von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OK}$  gegen Deuterium ausgetauscht [10]. Das bedeutet, daß der  $\text{pK}_a$ -Wert von (3) kleiner ist als der von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}$  ( $\text{pK}_a \approx 19$ ).

Auch die C-H-Valenzbande im IR-Spektrum ist durch die veränderte Hybridisierung der Bindung in solchen Systemen zu kurzen Wellenlängen verschoben [17a].

## B. Systeme aus kondensiertem Drei- und Vierring

Das unsubstituierte Bicyclopentan (6) wurde erstmals von Criegee und Rimmelin hergestellt [12–13b]. Neuerdings wurde vom gleichen Arbeitskreis ein methyliertes Derivat des Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexans (7) erhalten [9]. Die „Spannung“ solcher Systeme erkennt man an ihrer

[7b] J. D. Roberts, Angew. Chem. 75, 20 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 53 (1963).

[7c] N. Muller u. D. E. Pritchard, J. chem. Physics 31, 768, 1471 (1959).

[8] C. S. Foote, Tetrahedron Letters 1963, 579.

[9] H. H. Stechl, Angew. Chem. 75, 1176 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 743 (1963); Chem. Ber. 97 (1964), im Druck.

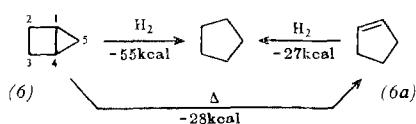
[10] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 85, 2022 (1963).

[11] G. L. Closs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 152.

[12] R. Criegee u. A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

[13a] A. Ludwig, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1958.

[13b] Die Hydrierungswärme wurde von R. B. Turner gemessen. Siehe J. Amer. chem. Soc. 79, 4116 (1957).



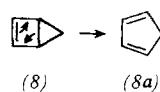
Reaktion mit Doppelbindungsreagentien wie  $Br_2$ ,  $H_2$  und  $Pb(OAc)_4$ , die viel leichter erfolgt als beim monocyklischen Dreiring. Eine meßbare Größe für die Spannung ist die Hydrierungswärme [13b]. So werden bei



der Hydrierung von (6) zu Cyclopentan  $55\text{ kcal/Mol}$   $H_2$  frei, die bis dahin höchste gemessene Hydrierungswärme [13b].

Die Verbrennungswärme von (6) muß somit auch sehr hoch sein (zum Vergleich: die Verbrennungswärme der Reaktion  $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$  beträgt  $-58\text{ kcal/Mol}$   $H_2$ ), weshalb man in den USA die Verwendung von (6) als Raketentreibstoff erwog. Die Hydrierungswärme von Cyclopenten beträgt – zum Vergleich –  $-27\text{ kcal/Mol}$ ; man spricht daher von einer Extra-Spannungsenergie des Bicyclus von  $(-55 + 27) = -28\text{ kcal/Mol}$ , die gleichzeitig die Isomerisierungsenergie für (6)  $\rightarrow$  (6a) darstellt.

Derivate der ungesättigten Verbindung (8) sind bisher nicht dargestellt, werden aber als Zwischenprodukte bei mehreren Reaktionen angenommen, bei denen man die Cyclopentadiene isolierte [3, 14]. Der Grund für die hohe



Instabilität ist nicht nur die erhöhte Spannung durch die Doppelbindung im Vierring sowie der Gewinn an Mesomerieenergie eines konjuguierten Systems beim Übergang in (8a), sondern auch die Möglichkeit der Valenzisomerisierung [15], ein Begriff, den man am Vergleich von (6) mit (8) erläutern kann. Beide isomerisieren zu Fünfringen, (6) erst über  $300^\circ C$  (Aktivierungsenergie:  $45\text{ kcal/Mol}$  [14a]), (8) offensichtlich so leicht, daß auch bei  $-78^\circ C$  schon der Fünfring vorliegt. Beim Übergang von (6) in Cyclopenten muß ein Proton wandern, bei (8) dagegen ist nur eine cyclische Elektronenverschiebung zum Cyclopentadien nötig, ohne große Änderung der Lage irgendeines Atoms. Diese cyclische Elektronenverschiebung ist das Charakteristikum der Valenzisomerisierung, die uns bei allen folgenden Verbindungs- typen begegnet.

Verbindet man die freien Ecken der beiden Dreiringe von (7b) durch eine Methylengruppe, so kommt man zum Quadricyclen (9), einer hochsymmetrischen Verbin-



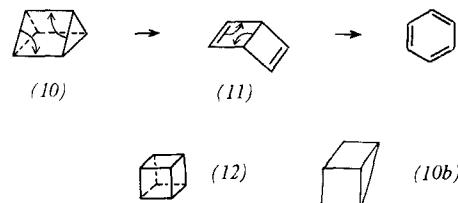
[14] Z. B. L. Skatob, Chem. and Ind. 1962, 2146; P. M. Maitlis u. M. L. Games, J. Amer. chem. Soc. 85, 1887 (1963).

[14a] S. G. Cohen et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 679 (1964).

[15] E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 1 (1963).

dung aus zwei Fünf-, einem Vier- und zwei Dreiringen, die gleichzeitig und unabhängig von Dauben, Hammond und Prinzbach erhalten wurde [16]. Sie zeigt die typischen Eigenschaften gespannter Dreiring-Verbindungen: Reaktion mit Säuren, Brom und Wasserstoff, sowie leichte thermische Isomerisierung zum valenzisomeren Norbornadien (9a), aus dem die Autoren (9) durch Belichten erhielten.

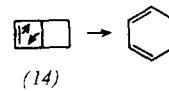
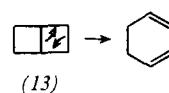
Ein Prisman (10) aus sechs tertären C-Atomen, ein Isomeres des Dewar-Benzols und des Benzols, ist wie das Tetraeder (1) und das Cuban (12) eine nicht nur ihrer Kuriosität wegen hochinteressante Verbindung.



Es ist nicht verwunderlich, daß beim ersten Versuch, in dem das Prisman als Zwischenprodukt wahrscheinlich gemacht werden konnte [17], nur das entsprechende Benzolderivat isoliert wurde (siehe unten) [17a]. Die dem Prisman am nächsten stehende isolierte Verbindung, in der „„nur noch“ eine C–C-Verknüpfung fehlt, ist der tricyclische Kohlenwasserstoff (10b) [17b].

### C. Bicyclo[2.2.0]hexan-Gerüst

Die einfachste Verbindung, die nur Vierringe enthält, ist das Bicyclo[2.2.0]hexan (13), das über  $200^\circ C$  (Aktivierungsenergie:  $36\text{ kcal/Mol}$  [14a]) zum offenkettigen 1,5-Hexadien isomerisiert, was der Pyrolyse von Cyclohexan in zwei Moleküle Äthylen entspricht [18, 19]. Fügt



man eine Doppelbindung in (13) ein, so kommt man zu den Bicyclohexenen (14), die leicht zu Cyclohexadienen valenzisomeren. Die erste Verbindung mit dem

[16] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961); G. S. Hammond, N. J. Turro u. A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961); H. Prinzbach u. J. Hartenstein, Angew. Chem. 74, 506 (1962).

[17] R. Breslow u. P. Gal, unveröffentlicht; R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements, Part I. Interscience, New York-London 1963, S. 243–245.

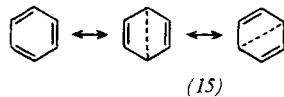
[17a] Inzwischen haben H. G. Viehe et al. über die Isolierung eines Prismen-Derivates berichtet: Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964).

[17b] D. M. Lemal u. K. S. Shim, J. Amer. chem. Soc. 86, 1550 (1964).

[18] Sh. Cremer u. R. Srinivasan, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 21, S. 24; R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 83, 4923 (1961).

[19] R. Srinivasan u. S. M. E. Kellner, J. Amer. chem. Soc. 81, 5891 (1959).

Strukturelement des Bicyclo[2.2.0]hexens wurde schon vor über 20 Jahren von *Windaus* isoliert und ihre richtige Struktur erwogen; bewiesen wurde sie aber erst 1959 von *Dauben* und *Fonken* [20]. Mit zwei Doppelbindungen in (13) erhält man das sogenannte Dewar-Benzol, das Bicyclohexadien (11). Hierbei handelt es sich nicht um die von *Dewar* vorgeschlagene Benzolstruktur (15),

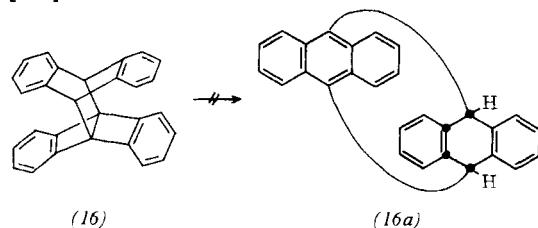


die eben sein müßte und die Valenzbindungstheorie zur Beschreibung des Benzols mit heranzieht, sondern um das nichtplanare Molekül aus zwei Cyclobutenringen mit 1.4- $\sigma$ -Bindung. Bicyclohexadiene isomerisieren natürlich leicht zu den Benzolderivaten unter Entspannen und Freiwerden der Mesomerieenergie, die mit 36 kcal/Mol so groß ist, daß es erstaunt, daß ein Molekül wie (11) überhaupt herzustellen ist. Drei Methoden zur Stabilisierung solcher Moleküle seien angeführt.

### 1. Klammereffekt

Wie *Eschenmoser* und *Vogel* [21] am Norcaradien gefunden haben, kann eine instabile Struktur dadurch stabilisiert werden, daß man die beiden Atome, zwischen denen die labile Bindung liegt, beispielsweise durch eine „Fünfring-Klammer“ verbindet.

Inzwischen wurde dieses Prinzip auch bei einem Bicyclohexanderivat (16) angewendet. Dieses Dewar-Benzol-Derivat [22c] ist so stabil, daß es nach 1,2 Std. bei 360 °C noch zu 63 Prozent unverändert zurückgewonnen werden kann, während das unsubstituierte „Dewar-Benzol“ äußerst thermolabil ist [ $\tau_{1/2}$  (20 °C) = 2 Tage] [22a].



Die „Sechsring-Klammer“ hält das bicyclische System zusammen, oder – anders ausgedrückt – eine cyclophannartige Verknüpfung der 9.10-sp<sup>2</sup>-Valenzen des Anthracens durch die vier gekennzeichneten C-Atome in (16a) ist nicht möglich, wofür auch die Tatsache spricht, daß als einzige Pyrolyseprodukte Anthracen und Bianthryl isoliert werden.

[20] A. *Windaus*, K. *Dimroth* u. W. *Breywisch*, Liebigs Ann. Chem. 543, 240 (1940); W. G. *Dauben* u. G. J. *Fonken*, J. Amer. chem. Soc. 81, 4060 (1959).

[21] A. *Eschenmoser* et al., Helv. chim. Acta 44, 540 (1961); 46, 2892 (1963); E. *Vogel*, Th. *Wiedemann*, H. *Kiefer* u. W. F. *Harri-son*, Tetrahedron Letters 1963, 673.

[22a] E. E. v. *Tamelen* u. S. P. *Pappas*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).

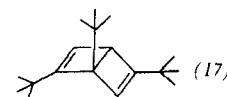
[22b] E. E. v. *Tamelen* u. S. P. *Pappas*, J. Amer. chem. Soc. 84, 3789 (1962).

[22c] D. E. *Applequist* u. R. *Searle*, J. Amer. chem. Soc. 86, 1389 (1964).

### 2. Sterische Hinderung

Statt durch eine Klammer können labile Strukturen auch durch voluminöse Gruppen stabilisiert werden, die sich in dem strukturell stabileren isomeren Molekül stärker gegenseitig behindern oder sich bei der Isomerisierung aneinander vorbeibewegen müßten. Dieser Effekt hat bei der Herstellung des ersten Dewar-Benzol-Derivates durch *van Tamelen* [22b] eine Rolle gespielt.

Bei der Bestrahlung des 1.2.4-Tri-tert.butylbenzols entsteht der Bicyclus (17), eine im Gegensatz zum unsubstituierten Dewar-Benzol [22a] bei Zimmertemperatur völlig stabile Verbindung. Für die Photoumlagerung

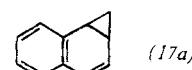


ausschlaggebend ist das Bestreben der tert. Butylgruppen, die auch im Benzol nicht mehr in einer Ebene liegen können, sich voneinander zu entfernen. Unter der Annahme normaler Valenzwinkel der beiden sp<sup>3</sup>-hybridisierten Brücken-C-Atome bilden die Ebenen, in denen die beiden voluminösen Gruppen im Bicyclus liegen, einen Winkel von etwa 55 ° miteinander [4, 50]. Die Abstoßung der tert. Butylgruppen blockiert eine Rückisomerisierung bei normaler Temperatur.

### 3. Benzolmesomerie

Kondensiert man an ein Molekül, das leicht isomerisiert, einen Benzolring so, daß bei einer Valenzisomerisierung der Benzolring chinoid würde, daß also bei der cyclischen Elektronenverschiebung die Mesomerieenergie des Benzols „geopfert“ werden muß, dann ist dieses Molekül stabilisiert.

Ein Beispiel ist das Norcaradien-System: Das unsubstituierte Cycloheptatrien liegt als Siebenring vor, sein „Gehalt an valenzisomerem Norcaradien“ liegt unter



der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie [7b]. Im Benzo-norcaradien [23] (17a) ist umgekehrt das valenzisomere Benzo-cycloheptatrien nicht mehr nachweisbar [23a] [vgl. auch (57)].

### D. Tricyclo[4.2.0.0<sup>5</sup>]octan-Gerüst

Die Tricyclen aus drei ortho-kondensierten Vierringen gehen fast alle aus den Cyclobutadien-Dimeren (18) hervor. Über das gesättigte (19a) und einfach ungesättigte (19b) System ist noch nicht viel bekannt.

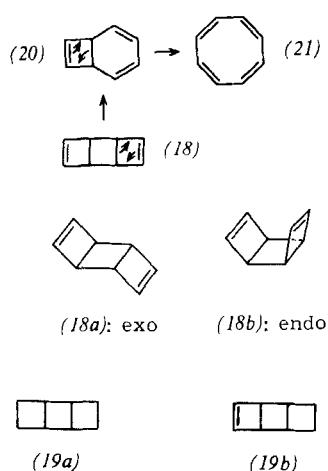
[22d] R. *Criegee* u. F. *Zanker*, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964).

[23] W. v. E. *Doering* u. M. J. *Goldstein*, Tetrahedron 5, 53 (1959).

[23a] E. *Vogel*, D. *Wendisch* u. W. R. *Roth*, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 443 (1964).

[\*] Ausnahme siehe [50].

Die Isomerisierung [\*] der Diene (18) zu Cyclooctatetraenen verläuft [40,48,49,51] über die Bicyclo[4.2.0]octatriene (20). Valenzisomere des Cyclooctatetraens (21), die als Derivate so erstmals in Substanz gefaßt werden



konnten [40,47,49]. Die Tricylen können in der endo(syn)- oder exo(anti)-Form vorkommen, und es wurden bei den zahlreichen Versuchen, Cyclobutadiene herzustellen, Vertreter beider Konfiguration erhalten.

### E. Cuban

Wie man sieht, steht die endo-Form (18b) dem Cuban (12) nahe, das durch Cycloaddition der einander gegenüberliegenden Doppelbindungen aus dem Tricyclus hervorgehen könnte. Es wurde berechnet [5], daß dieser Würfel aus 8 C-Atomen um 80 kcal/Mol instabiler sein sollte als das isomere Cyclooctatetraen. Bei Versuchen mit Tetraphenyl-cyclobutadien ist eine Verbindung zugänglich geworden, die für ein Octaphenylcuban gehalten wurde [24]; neuerdings erwies sich die Verbindung jedoch als Octaphenyl-cyclooctatetraen [24a]. Eaton und Cole haben das unsubstituierte Cuban hergestellt [24b, 54].

Damit sind jetzt alle fünf denkbaren Cyclobutadien-Dimeren-Strukturen isoliert: Cuban (12), endo- und exo-Tricyclooctadien (18a) und (18b), Bicyclooctatrien (20) und Cyclooctatetraen (21).

### III. Synthese der gespannten Ringsysteme

Die Methoden, nach denen man die gespannten Systeme herstellt, kann man in einige wenige Gruppen ein teilen. Die Prinzipien der teilweise neuartigen Reaktionen [25] seien kurz erläutert.

[24] H. H. Freedman u. D. R. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 84, 2837 (1962).

[24a] H. P. Thordesen, P. J. Wheatley u. H. Zeiss, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 357.

[24b] P. E. Eaton u. Th. W. Cole jr., J. Amer. chem. Soc. 86, 962 (1964).

[25] J. J. Bloomfield, R. G. Todd u. L. T. Takahashi, J. org. Chemistry 28, 1474 (1963).

### A. Reaktionstypen

(α) Transannulare Eliminierung: In dieser Reaktion stellt man durch thermische oder photolytische Ab spaltung von  $N_2$  oder  $CO$ , durch Eliminierung von  $HX$  mit starken Basen sowie von  $X_2$  mit Alkalimetallen in einem bereits vorhandenen Ring eine neue C-C-Bindung her.

(β) Intramolekulare Carbenreaktion: Bei den Carbenreaktionen nützt man die hohe Reaktionsfähigkeit der Carbene aus, die bei Abwesenheit anderer Reaktionspartner in einer C-H-Einschiebungs- oder C=C-Additionsreaktion auch intramolekular zu hoch gespannten Systemen reagieren.

(γ) Intramolekulare Photoreaktion: Durch Lichtabsorption isomerisieren Doppelbindungssysteme (oft in Gegenwart eines Sensibilisators). Die Isomere absorbieren im Spektralbereich des eingestrahlten Lichtes nicht mehr.

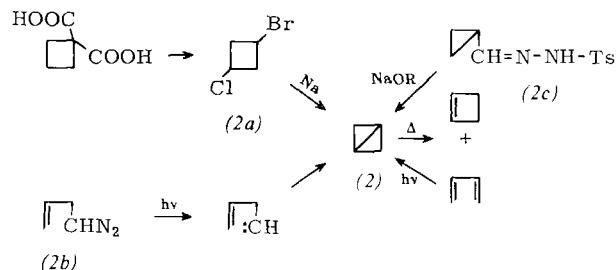
(δ) Cycloaddition hochreaktiver Olefine: Stark aktivierte Olefine (Fluor- und Polycyan-Olefine) lagern sich in einer 1.2-Addition auch dann an Doppelbindungen an, wenn gespannte Moleküle entstehen. Die Aktivierung der Olefine kann auch photochemisch erfolgen und liefert dann – anders als (γ) – intermolekulare Photoadditionen.

(ε) Reaktion von Cyclobutadienen: Diese Methode ist nur ein Spezialfall des Reaktionstyps (δ), mit Cyclobutadien als reaktivem Olefin. Man versucht, unter möglichst milden Bedingungen Cyclobutadiene herzustellen, wobei als Folge- oder Ausweichreaktion [3] gespannte Vierring-Verbindungen entstehen, die unter den Versuchsbedingungen stabil sind.

### B. Beispiele

#### 1. Bicyclobutane

Die erste Verbindung mit Bicyclobutan-Struktur wurde 1959 von K. B. Wiberg [26] hergestellt, dem inzwischen auch die Darstellung des unsubstituierten Bicyclobutans (2) aus 1-Brom-3-chlorcyclobutan (2a) in präparativem Maßstab gelang [27] [Reaktionstyp (α)]. (2) entsteht auch in einer intramolekularen Carben-Additionsreaktion aus dem Diazobuten (2b) [28] und in einer



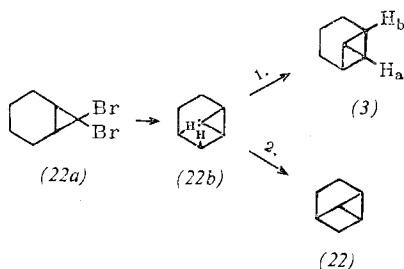
[26] K. B. Wiberg u. R. P. Ciula, J. Amer. chem. Soc. 81, 5261 (1959).

[27] K. B. Wiberg u. G. M. Lampman, Tetrahedron Letters 1963, 2173.

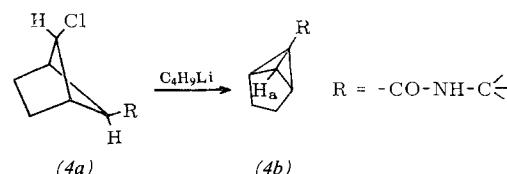
[28] D. L. Lemal, F. Menger u. G. W. Clark, J. Amer. chem. Soc. 85, 2529 (1963).

intramolekularen Carben-Einschiebungsreaktion [28a] aus dem Tosylhydrazon (2c) [Reaktionstyp (β)]. Bei der Pyrolyse geht (2) in Cyclobuten und Butadien über. Unter bestimmten Bedingungen kann Bicyclobutan sogar bei der Belichtung von Butadien erhalten werden [28b], eine Reaktion, die trotz geringer Ausbeute (5 bis 6 %) präparativ bedeutsam ist, da sie in einem Schritt aus einem gängigen Ausgangsprodukt den Bicyclus liefert. (2) polymerisiert leicht; nach Wiberg ist die C–C-Disssoziationsenergie so gering, daß (2) pseudoolefinischen Charakter besitzt [26].

Durch eine Carben-C–H-Einschiebung kam Moore zu dem schon erwähnten  $(\text{CH}_2)_3$ -überbrückten Bicyclobutan (3) [29]. Aus dem Dibromid (22a), das leicht aus Cyclohexen und Dibromcarben zugänglich ist, erzeugt man durch Abspaltung von Brom ein Carben (22b), das auf zwei Arten weiterreagiert: Durch Einschiebung in die  $\alpha$ -ständige C–H-Bindung entsteht das Bicyclobutan-Derivat (3) (NMR-Spektrum für  $\text{H}_a$ :  $\tau = 8,33$ ; für  $\text{H}_b$ :  $\tau = 8,55$  ppm); schiebt sich das Carben-C-Atom in die  $\beta$ -ständige C–H-Bindung ein, so bildet sich das Bicyclopentan-Derivat (22) [29, 30].



Aus (3) entsteht beim Hydrieren – wie bei allen Bicyclobutan-Derivaten unter Öffnen beider Dreiringe – Methylcyclohexan. Ein durch nur zwei Methylengruppen überbrücktes Bicyclobutan-Derivat (4b) hat Meinwald [31] durch transanulare HCl-Abspaltung aus dem Bicyclohexan (4a) hergestellt [Reaktionstyp (α)].



Auch hier ist das am Bicyclobutan-Brücken-C-Atom gebundene Proton  $\text{H}_a$  „sauer“: man kann es leicht durch Metalle ersetzen und dann mit  $\text{CO}_2$  oder organischen Halogeniden die verschiedensten Gruppen einführen.

Auch thermisch oder photolytisch aus Diazoketonderivaten des Cyclopropens (4c) und (5a) erzeugte Ketocarbene addieren sich [ähnlich (2b)  $\rightarrow$  (2)] intramolekular an die Doppelbindung. Das in 53-proz. Ausbeute

[28a] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 144.

[28b] R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 85, 4045 (1963).

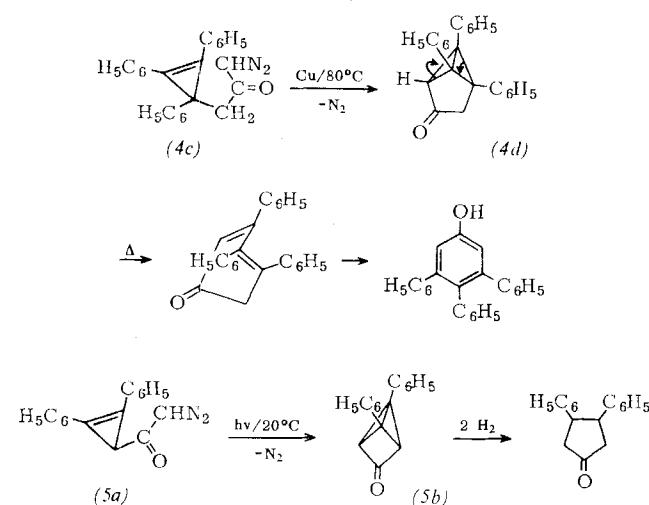
[29] W. R. Moore, H. R. Ward u. R. F. Merritt, J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1961).

[30] H. C. Brown u. H. M. Bell, J. Amer. chem. Soc. 85, 2324 (1963) und dort zitierte Literatur.

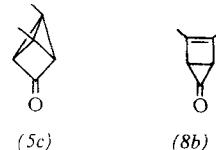
[31] J. Meinwald, C. Switzenbank u. A. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 85, 1880 (1963).

entstehende (4d) [31a] geht beim Erhitzen auf 180 °C in 3,4,5-Triphenylphenol über.

Das Hydrierungsprodukt der bisher dem Tetraeder (1) am nächsten stehenden tricyclischen Verbindung (5b) [31b] ist cis-3,4-Diphenylcyclopentanon.



Doering und Pomerantz [31c] haben die Verbindung (5c) (NMR-Spektrum: zwei Maxima im Intensitätsverhältnis 3:1 bei  $\tau = 7,95$  und 8,17 ppm) mit Methyl- statt Phenyl-Substituenten auf demselben Weg in 1-proz. Ausbeute isoliert. Die Hydrierung liefert cis- und trans-Dimethylcyclopentanon.



Nach Meinung der Autoren ist eine Struktur (8b) aus den spektralen Daten für die beiden Verbindungen (5b) und (5c) nicht mit Sicherheit auszuschließen. Nach den Erfahrungen über die Valenzisomerisierung von Cyclobutenen ([38, 38a]; siehe auch Abschn. II.B) sollte ein derartiges Cyclobuten mit ankondensiertem Dreiring sehr leicht valenzisomerisieren und über das Cyclopentadienon in dessen Dimeres übergehen.

## 2. Systeme mit Bicyclopentan-Gruppierungen

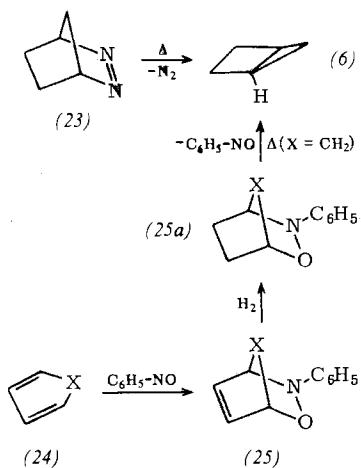
Der Kohlenwasserstoff (6) wurde 1957 aus dem Bicyclus (23) durch pyrolytische Stickstoff-Abspaltung hergestellt [12]. Neuerdings wurde die Synthese nach einer ähnlichen, allgemeiner anwendbaren Reaktion [Typ (α)] bekannt [32]. Man geht nach Griffin von cyclischen Dienen (24) aus [z. B.  $\text{X} = (\text{CH}_2)_n$ ;  $n = 1$  bis 4], stellt das Diels-Alder-Addukt (25) mit Nitrosobenzol her, hydriert die Doppelbindung und spaltet thermisch aus (25a) wieder Nitrosobenzol ab. (Tricyclische Verbindungen wie (22), die das Bicyclopentan-Gerüst enthalten, sind auch vom Norbornansystem aus zugänglich [30].)

[31a] A. Small, J. Amer. chem. Soc. 86, 2091 (1964).

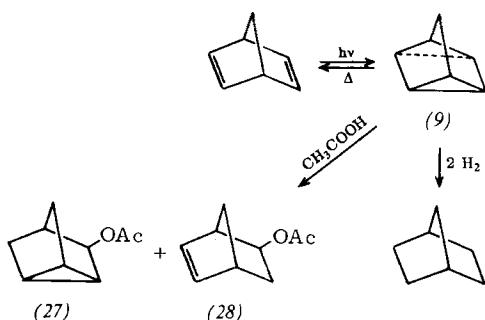
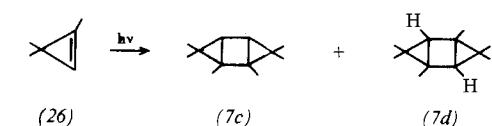
[31b] S. Masamune, J. Amer. chem. Soc. 86, 735 (1964).

[31c] W. v. E. Doering u. M. Pomerantz, Tetrahedron Letters 1964, 961.

[32] C. E. Griffin, N. F. Hepfinger u. B. L. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 85, 2683 (1963).



Tricyclohexan-Derivate vom Typ (7), z. B. (7c) und (7d) (NMR-Spektrum für H:  $\tau = 9,0$  ppm), bilden sich bei einer neuartigen Reaktion, der photosensibilisierten Cyclodimerisierung des Cyclopropens (26) [9, 33]. Das Quadricyclen (9) mit CH<sub>2</sub>-überbrückter Tricyclohexan-Struktur ist schon einige Jahre

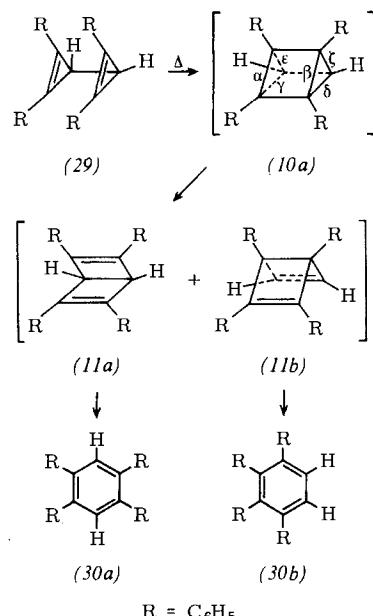


bekannt und daher chemisch besser untersucht [16]. Bei seinen Reaktionen werden eine oder beide gespannten Bindungen geöffnet. Mit Essigsäure entstehen aus (9) die Acetoxy-Verbindungen (27) und (28), bei der katalytischen Hydrierung Norbornan und beim Erhitzen auf 200 °C das valenzisomere Norbornadien. Polycyclen wie (9) aus Drei- und Vierringen sind allgemein äußerst säureempfindlich.

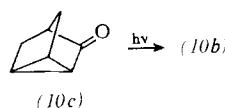
Für die Existenz des ebenfalls quadricyclischen Prismans wurden in neuester Zeit erste Hinweise gefunden [17, vgl. 17a]. Aus einer Reaktion, ähnlich der Dimerisierung des Cyclopropens (26), wurden aus (29) die beiden Tetraphenylbenzole (30a) und (30b) isoliert.

Die einfachste Erklärung ist die intermediäre Entstehung des Prismans (10a), dessen Weiterreaktion man sich nach *Breslow* über die isomeren Dewar-Benzole (11a) und (11b) zu den Benzolen (30a) und (30b) vorstellen kann, je nachdem ob die Bindungen  $\alpha$  und  $\beta$  oder  $\gamma$  und  $\delta$  ( $\epsilon$  und  $\zeta$ ) aufgehen.

[33] Die Striche bedeuten hier und im folgenden Methylgruppen.



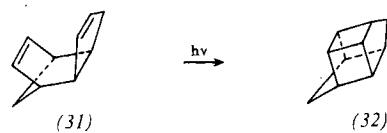
Das erwähnte Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (10b) wurde durch Hg-sensibilisierte CO-Abspaltung in einer Durchflußapparatur in 30-proz. Ausbeute aus dem Tricyclanon (10c) von *Lemal* und *Shim* [17b] hergestellt.



### 3. Bicyclo[2.2.0]hexan-Gerüst

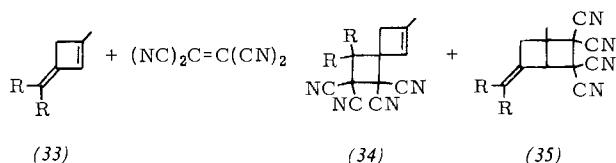
#### a) Bicyclohexane

Der zugrundeliegende Kohlenwasserstoff (13) wurde erstmals von *Cremer* und *Srinivasan* bei Hg-sensibilisierten Photoreaktionen im Gaszustand in geringen Ausbeuten (< 5 %) isoliert [18]. Heute ist er aus billigen Ausgangsprodukten [Cyclohexadien: (24), mit X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, und Nitrosobenzol] in 60-proz. Ausbeute zugänglich (vgl. die Bildung von (6) aus (24)). In käfigartige Verbindungen eingebaut [34], entsteht das gesättigte Bicyclohexan-Gerüst beim Belichten dimerer Cyclopentadiene. So erhielten *Schenck* und *Steinmetz* [35] aus dem unsubstituierten (31) bei der photosensibilisierten Cycloaddition [Reaktionstyp ( $\gamma$ )] den Pentacyclus (32), eine – im Gegensatz zu einfachen Bicyclohexan-Derivaten, die schon um 200 °C isomerisieren [14a, 18] – bis über 400 °C stabile Verbindung, die sich vom Cuban nur dadurch unterscheidet, daß bei zwei Bindungen eine Methylengruppe eingeschoben ist. Über das dimere Bromcyclopentadienon (68) entsteht nach der gleichen Reaktion die Schlüsselverbindung (69) für die Cubaniccarbonsäure (12a) [24a].



[34] O. L. Chapman et al., J. Amer. chem. Soc. 85, 2031 (1963).  
[35] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963).

Ein Beispiel für die Cycloaddition eines hochreaktiven Olefins an eine Doppelbindung [36] unter Bildung eines Bicyclohexans ist die Reaktion des Tetracyanäthylens mit Methylenycyclobutenen (33) [Reaktionstyp ( $\delta$ )].

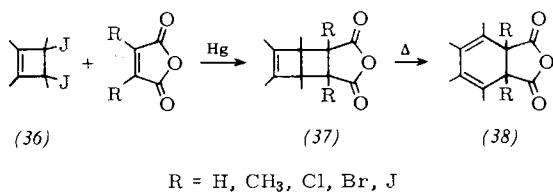


Mit  $\text{R} = \text{H}$  erhält man nur das weniger gespannte Spiro (34); wird aber die sterische Behinderung der exocyclischen Doppelbindung ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) größer, so entsteht als Hauptprodukt der Bicyclus (35).

Wie Tetracyanäthylen so addieren sich auch Fluorolefine bei höherer Temperatur an Doppelbindungen zu Vierring-Polymeren (auf diesbezügliche Arbeiten von Miller kann nur hingewiesen werden [37]). Allerdings hat sich das vermeintliche perfluorierte Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,6</sup>]octan durch Röntgenuntersuchungen als das [3.3.0.0<sup>2,6</sup>]Isomere mit nur einem Vierring erwiesen [37a].

### b) Bicyclohexene

Bei den Bicyclohexenen lässt sich zum erstenmal der Reaktionstyp ( $\epsilon$ ) anwenden. Die bisher einzigen in Substanz „abgefangenen“ Addukte eines Cyclobutadiens mit Olefinen sind nach Criegee die Verbindungen (37) [3, 38], die man bei der Enthalogenierung des Diiodids (36) mit Hg in Gegenwart von Maleinsäureanhydriden erhält. (Bei Versuchen, andere Cyclobutadiene abzufangen, entstehen direkt die isomeren Cyclohexadiene (39)).



Durch chemische Umwandlungen der Anhydridgruppierung [\*] kommt man zu Derivaten des Bicyclohexens (37) [38], die alle erst um  $200^\circ\text{C}$  zu den Cyclohexadienen (38) valenz-isomerisieren (stabilisierender Einfluß der Methylgruppen [40]). Das Dibromid (37) ( $\text{R} = \text{Br}$ ) ist die Ausgangssubstanz zur Darstellung des unten zu besprechenden Dewar-Benzols (11d) [22d].

Ein äußerst thermolabiles Bicyclohexen (39a) [38a] entsteht bei der Belichtung von Butin mit Cyclo-

[36] J. K. Williams, J. Amer. chem. Soc. 81, 4013 (1959).

[37] M. Prober u. W. T. Miller jr., J. Amer. chem. Soc. 71, 598 (1949); A. H. Fairnberg u. W. T. Miller jr., ibid. 79, 4170 (1957).

[37a] I. J. Karle et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 2523 (1964).

[38] R. Criegee et al., unveröffentlicht.

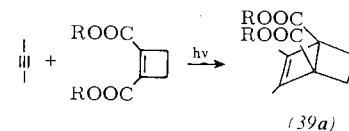
[\*] Z. B. Bildung von Hexamethyl-bicyclohexen aus (37) ( $\text{R} = \text{H}$ ) oder 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-8-oxa-tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]non-3-en aus (37) ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ).

[38a] D. Seebach, Chem. Ber. 97, 2953 (1964).

[39] H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2195 (1961).

[40] R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel u. H. Brune, Chem. Ber. 96, 2230 (1963).

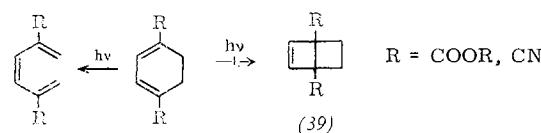
buten-dicarbonsäureester in 50-proz. Ausbeute [Reaktionstyp ( $\delta$ )]. Durch den zusätzlichen Einfluß der beiden Carboxylgruppen erfolgt die Isomerisierung zum Cyclohexadien bereits bei  $80^\circ\text{C}$  ( $\tau_{1/2} = 4,2$  Std.; Aktivierungsenergie 30,6 kcal/Mol).



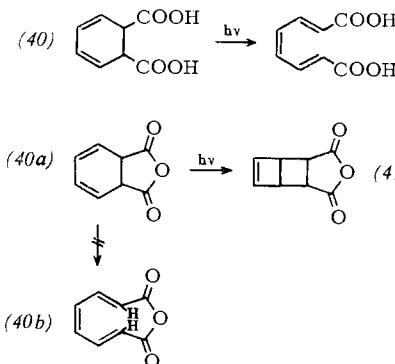
Umgekehrt können aus Cyclohexadienen durch Belichten Bicyclohexene [Reaktionstyp ( $\gamma$ )] entstehen. Außer in den erwähnten, sehr interessanten Arbeiten an Sterinen [20] und Terpenen [41a], deren im polycyclischen Gerüst sterisch festgelegte Nähe der Doppelbindungen einen leichten Ringschluß ermöglicht, ist diese Photoisomerisierung inzwischen auch mit einfachen Cyclohexadienen gelungen [22a, 41c].

Die „normale“ Photoreaktion der Cyclohexadiene ist nach Barton [41] eine Ringöffnung zu den sehr reaktionsfähigen Hexatrienen.

Die von Prinzbach mitgeteilte [41b] Entstehung der Bicyclohexene (39) hat sich inzwischen als zweifelhaft erwiesen [\*\*].



Eine Möglichkeit, Cyclohexadiene zu Bicyclohexenen zu isomerisieren, hat v. Tamelen aufgezeigt [22a, 41c]. Während der Sechsring der Dicarbonsäure (40) beim Belichten geöffnet wird, geht das Dihydrophthalsäurean-



hydrid (40a) unter Ringschluß in das Bicyclohexen (41) über. Als Erklärung wird eine Art Klammereffekt angegeben: Das monocyclische Anhydrid (40b) bildet sich

[41] D. H. R. Barton, Helv. chim. Acta 42, 2604 (1959).

[41a] W. H. Shuller et al., J. org. Chemistry 27, 1178 (1962); W. G. Dauben u. R. M. Coates, J. Amer. chem. Soc. 86, 2490 (1964).

[41b] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein, Angew. Chem. 74, 651 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 507 (1962); Angew. Chem. 75, 639 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 (1963).

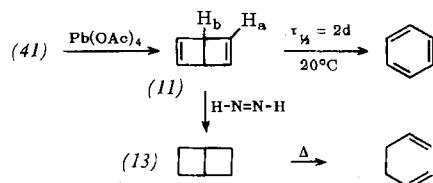
[41c] G. J. Fonken u. W. Moran, Chem. and Ind. 1963, 1841; G. J. Fonken u. K. Mehrotra, ibid. 1964, 1025.

[\*\*] H. Prinzbach, persönliche Mitteilung.

wegen der Behinderung der eingezeichneten Wasserstoffatome nicht (vgl. Abschnitt II, C. 1). Das Anhydrid (41) ist das Ausgangsprodukt für die überraschend einfache Darstellung des unsubstituierten „Dewar-Benzols“ (11).

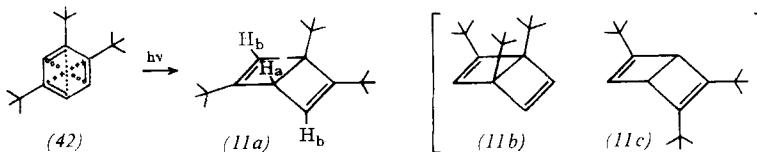
### c) Bicyclohexadiene

Setzt man nach *v. Tamelen* und *Pappas* [22a] (41) mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in Pyridin um, so kann man in etwa 20-proz. Ausbeute eine Lösung von „Dewar-Benzol“ (11) (NMR-Spektrum für  $\text{H}_a$ :  $\tau = 3,45$ ;  $\text{H}_b$ :  $\tau = 6,16$  ppm) in Pyridin erhalten. Außer den Spektren liefern die chemischen Reaktionen einen eindeutigen Beweis für die



Struktur: Bei der Hydrierung mit Diimid [\*] bildet sich Bicyclo[2.2.0]hexan (13), das thermisch in 1,5-Hexadien übergeht. (Beide Substanzen sind mit authentischen Materialien identisch [18].) Bei Zimmertemperatur isomerisiert Dewar-Benzol mit einer Halbwertszeit von 2 Tagen zu Benzol.

Ein viel stabileres Dewar-Benzol-Derivat wurde schon ein Jahr früher (1962) hergestellt (siehe Abschnitt II, C. 2). Bei der Bestrahlung des 1,2,4-Tri-*tert*.butylbenzols



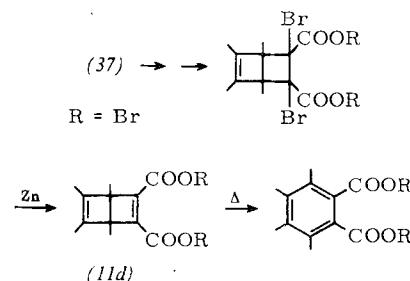
(42) könnten bei einem 1,4-Ringschluß prinzipiell die drei Produkte (11a) bis (11c) entstehen [Reaktions- $\gamma$ typ]. Nur in (11a) (NMR-Spektrum für  $\text{H}_a$ :  $\tau = 6,80$ ;  $\text{H}_b$ :  $\tau = 3,90$  ppm) liegen keine zwei *tert*.Butylgruppen mehr in einer Ebene, zugleich mit den sie verbindenden C-Atomen. In (11b) liegen die beiden Gruppen an den Brückenkopfatomen, in (11c) die an der Doppelbindung in einer Ebene, d. h. die Entstehung von (11b) und (11c) würde keine Verminderung der sterischen Behinderung gegenüber (42) zur Folge haben [\*\*]. (11a) wurde als erstes Bicyclohexadien isoliert. (11a) ist im Hochvakuum ( $10^{-7}$  Torr) destillierbar und offensichtlich thermisch recht stabil, denn es wurde zur Rückisomerisierung 15 min auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt.

[\*] Diimid hydriert nur unpolare Doppelbindungen [42].

[42] Neueste Veröffentlichungen mit Zitaten aller früheren Arbeiten: *S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier*, Angew. Chem. 75, 298 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 214 (1963); *E. J. Corey u. W. L. Mock*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 685 (1962); *E. E. v. Tamelen u. R. J. Timmons*, *ibid.* 84, 1067 (1962).

[\*\*] 1,2,3-Tri-*t*-butyl-4,5,6-trifluorbicyclohexadien ist kürzlich von *H. G. Viehe* et al. isoliert worden: *Angew. Chem.* 76, 922 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 755 (1964).

Während also das unsubstituierte (11) sehr instabil ist und noch nicht in Substanz isoliert werden konnte und das Derivat (11a) in kleinsten Mengen hergestellt und untersucht wurde, gelang es *Criegee* und *Zanker* [22d], im präparativen Maßstab und in guten Ausbeuten aus dem Dibromid (37) ( $\text{R} = \text{Br}$ ) über den Dicarbonsäureester das Dewar-Benzol-Derivat (11d) darzustellen.



(11d) ist eine bei Raumtemperatur stabile Verbindung, die bei  $90^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von 4,7 Std. zu Tetramethylphthalsäureester isomerisiert, worin sich wieder der stabilisierende Einfluß der Methylsubstitution auf instabile Valenzisomere zu erkennen gibt [3, 40].

### 4. Tricyclooctan-Gerüst

Es gibt bisher kaum eine Reaktion [43, 44], in der ein Tricyclooctan-Gerüst mit drei ortho-kondensierten Vierringen anders als durch Dimerisierung von Cyclobutadienen [Reaktions- $\varepsilon$ -typ] entsteht. Es soll daher nur kurz auf die Tricyclooctadiene, ihre Bildung und ihre

Eigenschaften eingegangen werden. Über Teilgebiete wie die Dimeren des Tetramethylcyclobutadiens und des Benzo-cyclobutadiens liegen außerdem schon Zusammenfassungen vor (vgl. *Criegee* [3] bzw. *Cava* [45]). Neben diesen beiden Forschern untersuchen *Freedman* und *Nenitzescu* die Chemie der Cyclobutadiene.

#### a) Erzeugung der Cyclobutadiene

Die am häufigsten verwendete Reaktion zur Erzeugung von Cyclobutadienen ist die Halogenabspaltung aus Dihalogen-cyclobutenen (43). Die Abspaltung von Halogenwasserstoff wird seltener benutzt [47, 48, 50], weil

[43] *E. Vogel, O. Roos u. K. H. Disch*, *Liebigs Ann. Chem.* 653, 55 (1962).

[44] *F. R. Jensen u. W. E. Coleman*, *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 20, S. 7; *M. P. Cava u. K. Muth*, *ibid.* 1961, 140; *J. org. Chemistry* 27, 1561 (1962); 28, 1861 (1963).

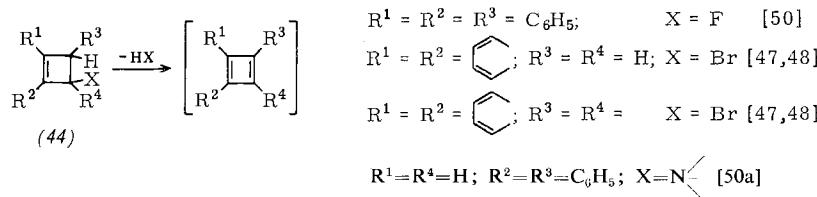
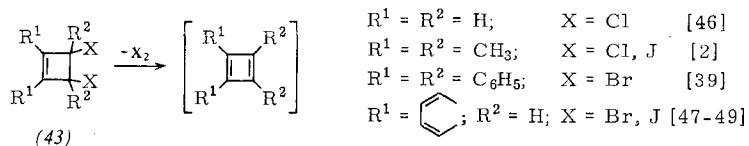
[45] *M. P. Cava*, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1744.

[46] *C. D. Nenitzescu* et al., *Chem. Ber.* 97, 382 (1964).

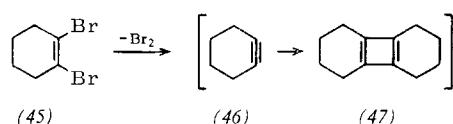
[47] *M. P. Cava* et al., *J. Amer. chem. Soc.* 78, 500 (1956); 79, 1701 (1957); 80, 2255 (1958); 81, 5409 (1959); 79, 1706 (1957).

[48] *M. P. Cava* et al., *Tetrahedron Letters* 1961, 140.

die Monohalogencyclobutene (44) schwerer zugänglich sind.



Bei einer ganz anderen Reaktion, bei der Erzeugung von Cyclohexin (46) aus 1,2-Dibrom-1-cyclohexen (45), haben Wittig und Mayer [51] ein Cyclobutadien (47) erhalten.

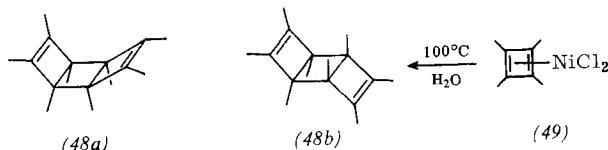


### b) Folgeprodukte

Das dimere Cyclohexin (47) dimerisiert wie die anderen Cyclobutadiene zum entsprechenden Tricyclooctadien (vgl. (18)), dem primären Folgeprodukt aller Cyclobutadiene.

Das erste syn-anti-Isomerenpaar eines Tricyclooctadien mit bewiesener und zugeordneter Struktur haben Criegee und Mitarbeiter hergestellt [3]: Der permethylierte syn-Tricyclus (48a) entsteht durch Chlorabspaltung aus dem entsprechenden Dichlorid (43), der anti-Tricyclus (48b) bei der Zersetzung des Cyclobutadien-Nickel-Komplexes (49).

Inzwischen wurden auch die unsubstituierten Analoga (51a) (NMR-Spektrum für  $H_a$ :  $\tau = 3,52$ ;  $H_b$ :  $\tau = 7,06$  ppm) und (51b) (NMR-Spektrum für  $H_a$ :  $\tau = 4,05$ ;  $H_b$ :  $\tau = 6,92$  ppm), deren katalytische Hydrierung zu den gesättigten, tricyclischen Kohlenwasser-



[49] C. D. Nenitzescu et al., Chem. and Ind. 1959, 257; 1962, 555; Chem. Ber. 93, 1789 (1960); Tetrahedron 19, 309 (1963).

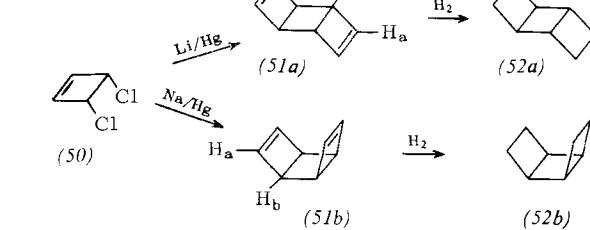
[50] J. D. Roberts et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 3106 (1960); 86, 449 (1964); Ch. Fritchle jr. u. E. W. Hughes, ibid. 84, 2257 (1962).

[50a] E. H. White u. H. C. Dunathan, J. Amer. chem. Soc. 86, 453 (1964).

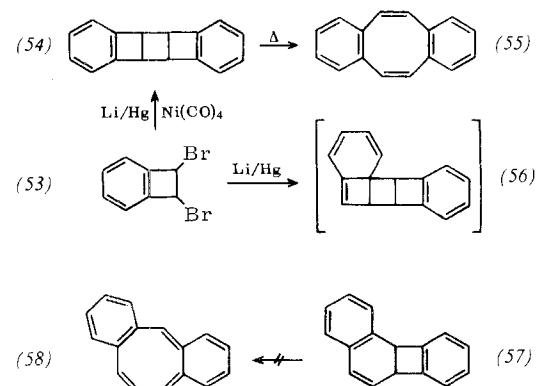
[51] G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963).

[51a] P. S. Skell u. R. J. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 86, 2530 (1964).

stoffen (52a) und (52b) führt, von Nenitzescu dargestellt [46].



auch bei der Dimerisierung des Benzocyclobutadiens. Während Benzocyclobutadiene ganz allgemein angular dimerisieren [47,48], entsteht aus dem Dibromid (53)

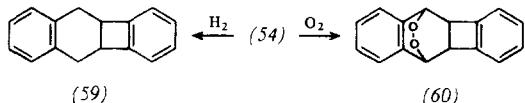


mit Li/Hg in Gegenwart von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ein lineares Dimeres (54) [49]. Diese hohe Spezifität spricht zumindest dagegen, daß die freien Cyclobutadiene als „wirkliche Zwischenprodukte“ in allen Fällen auftreten [3].

Nachdem jedoch die Versuche von Skell und Petersen [51a] eine endliche Lebensdauer des freien Tetramethylcyclobutadiens im Gasraum wahrscheinlich gemacht und dabei die Entstehung des syn-Tricyclus (48a) nachgewiesen haben, scheint es nicht mehr notwendig, Cyclobutadien prinzipiell in Anführungszeichen zu schreiben.

In (54) ist die Mesomerie in beiden Benzolringen erhalten, die Verbindung ist daher als Substanz faßbar und geht erst beim Erhitzen in das Valenzisomere (55) über. Im Primärprodukt der angularen Dimerisierung (56) liegt dagegen der eine Benzolring in einer ortho-chinoiden Form vor, weshalb

(56) nicht abgefangen werden kann; man isoliert vielmehr das Stabilisierungsprodukt (57). (57) war das erste isolierte Derivat des Bicyclo[4.2.0]octatriens (siehe auch [40]); es kann anscheinend nicht zum Achtring (58) isomerisieren, da dabei wieder ein ortho-chinoider Benzolring auftrete (siehe Abschn. II.C.3).



Wie gespannt das System aus drei kondensierten Vierringen ist, sieht man auch aus den Reaktionen von (54) mit Wasserstoff zum Bicyclooctadien (59) und mit Sauerstoff zum Endoperoxyd (60) [49].

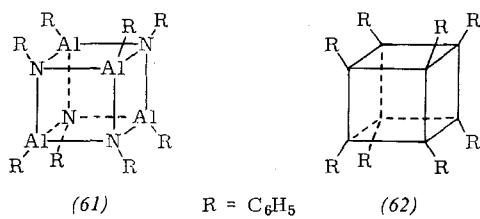
## 5. Cuban

Nachdem Reaktionen, die zum Quadricyclen (9), zum Prisman (10a) und zum Pentacyclus (32) führen, gelungen waren, schien auch das Cuban-Gerüst aus einem endo-Tricyclooctadien wie (48a) möglich. Aber weder durch Belichten noch unter einigen tausend Atmosphären Druck konnte dieser Tricyclus in das Cuban übergeführt werden [38]. Die erste Verbindung, welcher mit Sicherheit nach der Röntgenanalyse die Cuban-Struktur zugrundeliegt, war der Octaphenyl-Al-N-Cubus (61) [52].

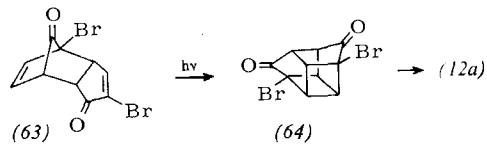
Nach Freedman [24, 39, 53] schien auch das Dimere des Tetraphenylcyclobutadiens ( $F_p = 430^\circ\text{C}$ ) Octaphenylcuban-Struktur (62) zu haben. Die Verbindung erwies sich aber kürzlich als Octaphenylcyclooctatetraen [24a].

[52] J. I. Jones u. W. S. McDonald, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 366, 382; Angew. Chem. 75, 1030 (1963).

[53] H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194 (1961); J. org. Chemistry 27, 2298 (1962); H. H. Freedman u. A. M. Frantz jr.,



Das Cuban-Gerüst haben – wie erwähnt – Eaton und Cole synthetisiert [24b, 56]. Mit 50-proz. wässriger KOH geht der Pentacyclus (64) in die Cubandicarbonsäure (12a) über [Gesamtausbeute an (12a) aus dimerem Bromcyclopentadienon (63): 30 %].



Die Reaktion wird als Faworskii-Umlagerung nach dem Mechanismus der Semibenzilsäure-Umlagerung angenommen. Die bisher verfügbaren Daten (siehe z. B. Tabelle 1) sprechen für die angenommene Struktur dieses unter drastischen Bedingungen (kochende 50-proz. Kalilauge) entstandenen und leicht zugänglichen Cubanderivates. Auf die Ergebnisse der weiteren Untersuchung auch des Stammkohlenwasserstoffs  $C_8H_8$  [54] darf man gespannt sein.

Herrn Professor Dr. R. Criegee danke ich herzlich für sein Interesse an dieser Zusammenfassung.

Eingegangen am 28. Januar 1964 [A 396]  
Ergänzt am 6. August 1964.

J. Amer. chem. Soc. 84, 4165 (1962); H. H. Freedman u. G. S. Gohlke, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 249.

[54] Der reine Kohlenwasserstoff Cuban ist jetzt in Substanz dargestellt worden [P. F. Eaton u. T. W. Cole jr., J. Amer. Chem. Soc. 86, 3157 (1964)]. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestätigt [E. B. Fleischer, J. Amer. chem. Soc. 86, 3889 (1964)].

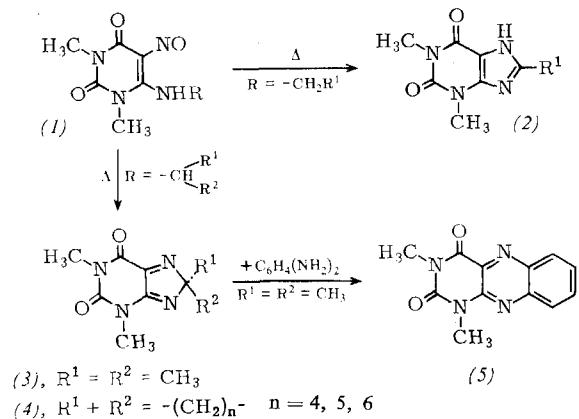
## ZUSCHRIFTEN

### 8.8-Disubstituierte Xanthine, eine Gruppe neuartiger Purin-Derivate

Von Dipl.-Chem. E. Bühler und Prof. Dr. W. Pfleiderer

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

Die bei Schmelzpunktsbestimmungen [1–4] verschiedener 5-Nitroso-4-alkylaminouracile beobachtete Entfärbung oder Zersetzung geht, wie inzwischen auch von anderer Seite [5] gefunden wurde, auf eine Imidazol-Ringschlußreaktion zurück.



(3),  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

(4),  $R^1 + R^2 = -(\text{CH}_2)_n-$   $n = 4, 5, 6$

Wir fanden, daß für diese Reaktion (die beim trockenen Erhitzen oder bei kurzem Kochen in höhersiedenden Lösungsmitteln wie n-Butanol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidin eintritt) stets die Anwesenheit eines Substituenten an N-3 oder eine Aktivierung der  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe in der 4-Alkylamino-Seitenkette notwendig ist.

Neuartige Purinderivate (3), (4) erhält man aus 1,3-Dimethyl-5-nitroso-4-aminouracilen, deren 4-Aminogruppe durch ein sekundäres C-Atom monosubstituiert ist. Beispiele zeigen die Formeln.

Die o-Chinonstruktur der 8,8-disubstituierten Theophyllinderivate (3) und (4) ließ erwarten, daß diese Verbindungen maskierte Alloxan-Abkömmlinge seien. Entsprechend liefert

Substanz	$F_p$ [°C]	Ausb. [%]	$pK_a$ [a]	UV-Absorption [b]	Molekülart [c]	bei pH [d]	
				$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$	$\log \epsilon_{\text{max}}$		
(3)	140–142	74	$0,08 \pm 0,09$	266 (306) 253; 302	3,90 (3,43) 3,76; 3,43	K N	-1,9 5,0
(4), $n = 4$	115–118	23	$0,47 \pm 0,1$	267 (310) 245; 302	3,96 (3,54) 3,80; 3,42	K N	-1,9 4,0
(4), $n = 5$	108–109	73	$0,30 \pm 0,06$	270 (305) 253; 300	3,96 (3,69) 3,83; 3,50	K N	-1,9 5,0
(4), $n = 6$	100–103	29	$0,40 \pm 0,05$	266 (303) 250; 302	4,08 (3,72) 3,94; 3,55	K N	-1,9 4,0

[a] Spektroskopisch bestimmt. — [b] Eingeklammerte Werte: Schultern. — [c] K = Kation, N = Neutralmolekül. — [d] Gemessen in  $\text{H}_2\text{O}$ .