

(Alkoxyl oder Alkyl) [2]. Wahrscheinlich beruht diese Wirkung auf der Stabilisierung einer positiven (Partial-)Ladung im Übergangszustand [3].

Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 2]

[1] Vgl. W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press Inc., New York 1964, S. 47–64.

[2] Bei Alkylcarbenen wie $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}$: wird keine oder nur geringfügige Alkylwanderung beobachtet [1].

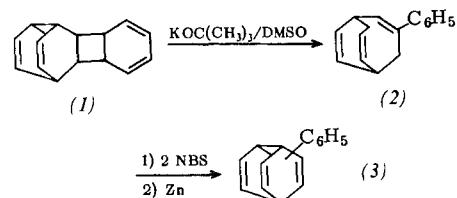
[3] Diskussion eines analogen Effekts bei intermolekularer Einschiebung: W. v. E. Doering, L. H. Knox u. M. Jones jr., J. org. Chemistry 24, 136 (1959).

Synthese und Eigenschaften von Phenyltricyclo-[3.3.2.0^{4,6}]deca-2.7.9-trien (Phenylbullvalen) [1]

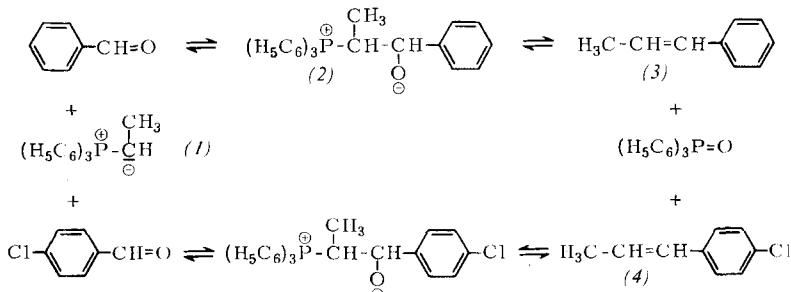
Von Priv.-Doz. Dr. G. Schröder

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Das dimere Cyclooctatetraen (1), $\text{Fp} = 76^\circ\text{C}$ [2], wird durch Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid bei ca. 50°C in etwa 50 Std. mit 70–80 % Ausbeute in 3-Phenylbicyclo-[3.3.2]deca-2.6.9-trien (2), $\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$, übergeführt. Dieses absorbiert bei der katalytischen Hydrierung (Katalysator: Pd) drei Mol H_2 und bildet $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$, $\text{Fp} = 74^\circ\text{C}$. Im UV-Spektrum zeigt (2) ein Maximum bei $\lambda = 242 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4000$) in n-Hexan. Im NMR-Spektrum erscheinen ein Singulett bei $\tau = 2,87$ (Phenyl-Protonen), ein Multiplett zentriert um $\tau = 4,15$ (Olefink-Protonen), ein Multiplett bei $\tau = 7,15$ (Brückenkopf-Protonen) sowie zwei Multipletts zentriert um $\tau = 7,45$ und $\tau = 7,75$ (Protonen der beiden CH_2 -Gruppen), deren Flächen sich verhalten wie 5:5:2:2:2.



Mit zwei Mol N-Bromsuccinimid reagiert (2) glatt zu einem viscosen Öl, in dem ein Dibromid vorliegen dürfte. Bei der Enthalogenierung dieses Dibromides mit Zn-Pulver in siedendem tert.-Butanol und in Gegenwart einer Spur von feinstem NaOH entsteht in einer Ausbeute von 5–10 % [bezogen auf (2)] Phenylbullvalen (3) [3]. Es ist zweckmäßig, das rohe Dibromid vor der Enthalogenierung zu chromatographieren



(Silicagel, 0,05–0,20 mm, Äther/Pentan). Das rohe Phenylbullvalen wird durch Destillation in einer Kurzwegapparatur (z. B. Sublimator) und durch Umkristallisation aus Äthanol/Äther gereinigt, $\text{Fp} = 74$ –76 °C.

Bei der katalytischen Hydrierung (Katalysator: Pd) nimmt (3) vier Mol H_2 auf und bildet flüssiges $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Im UV-Spektrum zeigt (3) $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8500$) in n-Hexan. Beim kurzfristigen Erhitzen auf 300 °C entsteht β -Phenyl-naphthalin.

Das NMR-Spektrum [4] von (3) ist temperaturabhängig: Bei -40°C erkennt man: 5 Phenylprotonen als Singulett bei $\tau = 2,83$; 5 olefinische Protonen als Multiplett um $\tau = 4,17$ und 4 aliphatische Protonen als Multipletts um $\tau = 7,27$ und $\tau = 7,80$. Aus dem Verhältnis von 5 olefinischen zu 4 aliphatischen Protonen folgt, daß im Gleichgewichtsgemisch Isomere vorliegen müssen, in denen die Phenylgruppe an einem doppelt gebundenem C-Atom steht.

Bei 90°C besteht das Spektrum aus einem Singulett bei $\tau = 2,85$ und einem Singulett (Linienbreite 4 Hz) bei $\tau = 5,72$, deren Flächen sich wie 5:9 verhalten. Bei höheren Temperaturen werden die neun Bullvalylprotonen vom NMR-Gerät also als gleichwertig empfunden.

Analog der Darstellung von Brom- und tert.-Butoxy-Bullvalen [5], gelingt es – wie Vorversuche zeigten – Brom-phenyl- und tert.-Butoxy-phenyl-bullvalen zu synthetisieren.

Eingegangen am 16. Juni 1965 [Z 7]

[1] VIII. Mitteilung über „Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung“. – VII. Mitteilung: G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Angew. Chem., im Druck.

[2] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964); der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, danke ich für das Cyclooctatetraen.

[3] W. v. E. Doering u. G. Klumpp synthetisierten (3) auf einem anderen Wege. Beide Substanzen stimmen in ihren Eigenschaften – besonders in ihrem NMR-spektroskopischen Verhalten – überein; persönliche Mitteilung von Prof. Doering.

[4] Messung der NMR-Spektren: Dr. J. F. M. Oth und Dipl.-Chem. R. Merényi, Union Carbide European Research Associates, Brüssel.

[5] G. Schröder, R. Merényi u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1964, 773; J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber. im Druck.

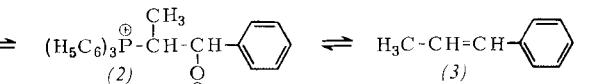
Zur Reversibilität der Betain-Bildung bei der Wittig-Reaktion

Von Dr. M. Schlosser und cand. chem. K. F. Christmann

Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg

Insbesondere im Hinblick auf die Stereochemie der Wittig-Reaktion war diskutiert worden [1,2], daß auch solche Betaine, die sich von einem nicht mesomeriestabilisierten Phosphorylid herleiten, wieder in ihre Komponenten zerfallen können. Dieser Zerfall ließ sich jetzt auf zwei Wegen beweisen:

Zum Betain (2) [3] (erythro- und threo-Form), das in Benzol suspendiert oder in tert.-Butanol/Äther gelöst war, fügte man p-Chlorbenzaldehyd. Der p-Chlorbenzaldehyd fing einen Teil des Ylids (1) [3] ab, das im Gleichgewicht mit



(2) neben Benzaldehyd auftrat. Nach 16-stündigem Schütteln bei 20°C wurden in Benzol 38 % und in tert.-Butanol/Äther 52 % cis- und trans-p-Chlor- β -methylstyrol (4) freigesetzt; daneben entstanden 25 % bzw. 18 % cis- und trans- β -Methylstyrol (3) [4].

Ferner gelang es, ausgehend von threo- oder erythro-reichen Gemischen, das Diastereomeren-Gleichgewicht des Betains (2) einzustellen. Gleichgültig, ob man (2) mit einem Verhältnis threo:erythro = 90:10 oder 99:1 einsetzte, lagen