

(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].

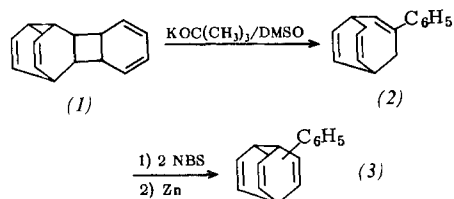
[3] Diskussion eines analogen Effekts bei intermolekularer Einschiebung: *W. v. E. Doering, L. H. Knox u. M. Jones jr.*, *J. org. Chemistry* 24, 136 (1959).

## Synthese und Eigenschaften von Phenyltricyclo-[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]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.  $50^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_2$  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  $\tau = 4,15$  (Olefin-Protonen), ein Multiplett bei  $\tau = 7,15$  (Brückenkopf-Protonen) sowie zwei Multipletts zentriert um  $\tau = 7,45$  und  $\tau = 7,75$  (Protonen der beiden  $\text{CH}_2$ -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 festem 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

Das NMR-Spektrum [4] von (3) ist temperaturabhängig: Bei  $-40^\circ\text{C}$  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  $90^\circ\text{C}$  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 — Bromphenyl- 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.

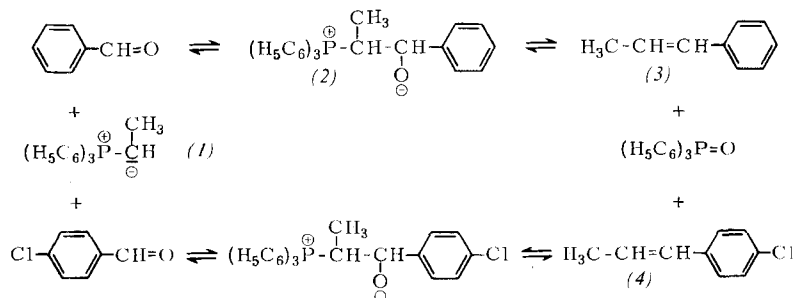
## Zur Reversibilität der Betain-Bildung bei der Wittig-Reaktion

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



(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,  $\text{Fp} = 74\text{--}76^\circ\text{C}$ .

Bei der katalytischen Hydrierung (Katalysator: Pd) nimmt (3) vier Mol  $\text{H}_2$  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  $300^\circ\text{C}$  entsteht  $\beta$ -Phenyl-naphthalin.

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

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