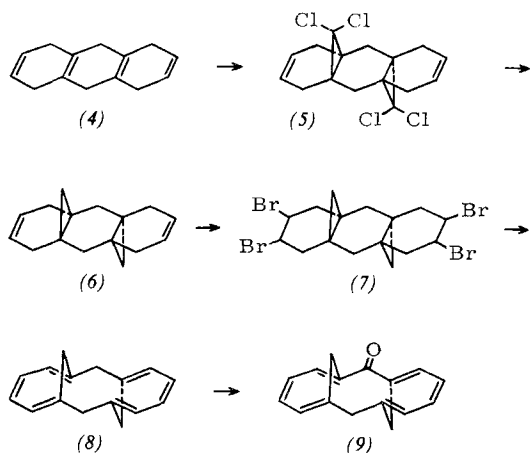


Im folgenden beschreiben wir die Synthese des (1) entsprechenden anti-1,6;8,13-Bismethano-7,14-dihydro-[14]annulens (8) sowie einige seiner Umwandlungen.

Als Ausgangsverbindung diente 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (4) [2], für dessen Darstellung durch die Reduktion von 9,10-Dihydroanthracen mit Lithium in Methylamin ein

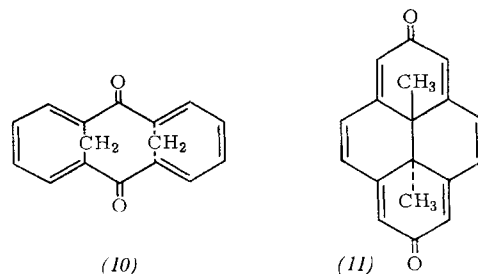


ergiebigster Weg erschlossen wurde [3]. Die Cyclopropanierung von (4) mit Dichlorcarben [4], erzeugt durch thermische Zersetzung von Natriumtrichloracetat in 1,2-Dimethoxyäthan [5], liefert bei einem Molverhältnis der Komponenten von 1:4 hauptsächlich das Bisaddukt (5) (40%), Fp = 262–263 °C; NMR-Spektrum: schwach aufgespaltenes Singulett bei $\tau = 4,6$, Multiplett bei $\tau = 7,65$ und scharfes Singulett bei $\tau = 7,75$ (Protonenverhältnis 4:12). Für die Carbenaddition in anti-Stellung spricht der Befund, daß in den NMR-Spektren von (5) und denen seiner Folgeprodukte (6) und (8) die Resonanzen der vier mittleren CH_2 -Protonen jeweils als Singulett erscheinen (Vorliegen eines Symmetriezentrums) [6]. Die Verbindung (5) läßt sich mit Lithium und tert.-Butanol in Tetrahydrofuran [7] in (6) (90%), Fp = 29 °C, umwandeln, das bei –75 °C in Methylenechlorid zwei Mol Brom unter Bildung von (7) (84%), Fp = 129–130 °C (Zers.) (wahrscheinlich ein Isomergemisch), aufnimmt. Wird das Tetrabromid mit methanolischer KOH behandelt, so erhält man unter Abspaltung von vier Mol HBr und Öffnung beider Dreiringe unmittelbar (8) (50–55%), Fp = 147–148 °C. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs leitet sich aus dem NMR-Spektrum ab; es besteht aus einem AA'XX'-System bei $\tau_A \approx 3,6$ und $\tau_X \approx 4,0$, einem breiten Singulett bei $\tau = 6,6$ sowie einem AB-System bei $\tau_A = 7,27$ und $\tau_B = 8,54$ ($J = 11,5$ Hz) (8:4:4). Das UV-Spektrum besitzt Maxima bei $\lambda = 221 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 41\,500$) und $258 \text{ m}\mu$ (8400) in Cyclohexan.

In auffallendem Gegensatz zur leichten Dehydrierung von (1) verliefen Versuche, (8) durch Edelmetall-Dehydrierungskatalysatoren oder mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon in (3) überzuführen, ergebnislos. Selenoxid in Dioxan/Wasser oxidiert (8) an den allylischen CH_2 -Gruppen im peripheren Ring, wobei ein Gemisch anfällt, das im wesentlichen aus je einer Monohydroxy-, Monoketo- und Ketohydroxy-Verbindung besteht. Das farblose Monoketon, Fp = 165–166 °C (UV-Spektrum: Maxima bei 213 ($\epsilon = 30\,500$), 217 (31000) und $268 \text{ m}\mu$ (11900) sowie eine Schulter bei $315 \text{ m}\mu$ (4500) in Cyclohexan), zeigt im NMR-Spektrum zwei komplexe Signalgruppen bei $\tau = 3,2$ und $\tau = 3,7$, ein breites Singulett bei $\tau = 6,4$ sowie ein AB-System bei $\tau_A =$

7,26 und $\tau_B = 8,55$ mit $J = 12,5$ Hz (6:2:2:4) und ist damit als (9) ausgewiesen. Diese Verbindung, die ein potentielles Hydroxyderivat des [14]Annulens (3) ist, ergibt mit Kaliumtert.-butylat in Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran intensiv rotviolette Lösungen, die noch untersucht werden.

Die weitere Oxidation der aus (8) erhaltenen Ketohydroxy-Verbindung mit Chromtrioxid in Pyridin führt zu einer Diketo-Verbindung, Fp = 299–300 °C (UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 252$ ($\epsilon = 25\,500$) und $292 \text{ m}\mu$ (9200) in Dioxan), der aufgrund ihres NMR-Spektrums, in dem lediglich ein AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 3,05$ und ein AB-System bei $\tau_A = 6,87$ und $\tau_B = 8,43$ ($J = 13,5$ Hz) (8:4) erscheinen, die Struktur (10) zukommen muß. Da (10) farblos ist und, soweit bis-



her festgestellt, kein ausgeprägtes Oxidationsvermögen aufweist, kann es im Unterschied zu dem gelben trans-15,16-Dimethyl-2,7,15,16-tetrahydro-2,7-diketopyren (11) [8] nicht als Chinon angesprochen werden. Die wesentliche Ursache für diese Diskrepanz zwischen (11) und (10) ist zweifellos in der in (10) vorhandenen sterischen Konjugationsbehinderung zu suchen.

Eingegangen am 16. Mai 1966 [Z 236]

[1] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964).

[2] J. Runge, Z. Chem. 2, 374 (1962); A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere u. A. R. Stelfox, J. chem. Soc. (London) 1963, 2209.

[3] Die Reduktion von 9,10-Dihydroanthracen zu (4) wurde inzwischen auch von Prof. R. G. Harvey, University of Chicago, untersucht (persönliche Mitteilung).

[4] Die Reaktion von (4) mit Methylenjodid und einem Zink-Kupfer-Paar nach Simmons-Smith (Molverhältnis 1:3) ergibt ein komplexes Gemisch von Cyclopropanierungsprodukten, aus dem das Monoaddukt, 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a,9a-methanoanthracen (25%), Fp = 55–56 °C, isoliert werden kann.

[5] W. M. Wagner, H. Kloosterziel u. S. van der Ven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 740 (1961).

[6] Das Dipolmoment von (5) ist kleiner als 0,3 D.

[7] P. Bruck, D. Thompson u. S. Winstein, Chem. and Ind. 1960, 405.

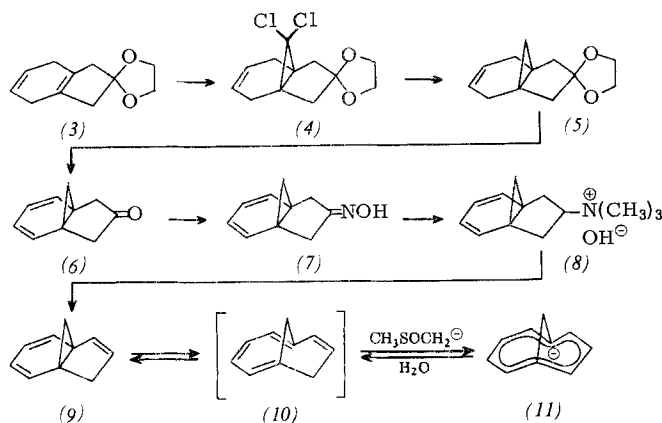
[8] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 85, 1545 (1963); F. Gerson, E. Heilbronner u. V. Boekelheide, Helv. chim. Acta 47, 1123 (1964).

Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4,7-trien, ein acider alicyclischer Kohlenwasserstoff

Von Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. M. Kaufhold,
cand. chem. U. Dettmeier und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Existenz und aromatische Natur der neutralen bzw. positiv geladenen 10- π -Elektronensysteme 1,6-Methanocyclodecapentaen (1) [1] sowie Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylkation (2) [2] gaben den Anstoß, die Synthese des Bicyclo[4.3.1]decatetraenyl-Anions (11) [3], des negativ geladenen Analogons von (1) und (2), zu versuchen. Ist das Anion beständig, so sollte es aus dem Kohlenwasserstoff Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4,7-trien (9), der als Stabilisierungsprodukt von 1,6-Methano-1,3,5,7-cyclononatetraen (10) anzusehen ist, durch Einwirkung ausreichend starker Basen erhältlich sein.



Zur Darstellung von (9) gingen wir aus vom 4,7-Dihydroindan-2-on-äthylenketal (3)^[4]. Es nimmt Dichlorcarben, erzeugt aus Chloroform und Kalium-tert.-butylat, bevorzugt an der nucleophileren, zentralen Doppelbindung auf, wobei (4), Fp = 97–98°C (30 %), entsteht. (4) läßt sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak nahezu quantitativ zu (5), Kp = 71–72°C/0,4 Torr, $n_D^{20} = 1,5085$, reduzieren. Die Umwandlung von (5) in das Keton (6), Fp = 99–100°C (56 %), (NMR-Spektrum: A_2B_2 -System, zentriert bei $\tau = 4,0$ (4); Dublett bei $\tau = 7,48$ (4) und AB-System bei $\tau = 8,6$ und 9,9 (2) mit $J = 5$ Hz), bei der man zur Erhöhung der Ausbeute auf die Isolierung von Zwischenstufen verzichtet, erfolgt durch Reaktion mit Brom (0°C, CH_2Cl_2), Dehydrohalogenierung des Dibromaddukts mit NaOC_2H_5 in Äthanol und Hydrolyse des hierbei gebildeten Dienketals mit HCl in Tetrahydrofuran. Das Keton wird darauf zum Oxim (7), Fp = 77–78°C (80 %), umgesetzt, dieses mit LiAlH_4 zum entsprechenden Amin (nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch der beiden Stereoisomeren) reduziert und letzteres in Methanol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat erschöpfend methyliert; Ausbeute an quartärem Ammoniumjodid: 39 %, bezogen auf (7). Der Hofmann-Abbau der aus dem Jodid mit Silberoxid bereiteten Base (8) liefert schließlich mit 57 % Ausbeute den Norcaradienkohlenwasserstoff (9), frei von Isomeren, als farblose Flüssigkeit, Kp = 65–66°C/14 Torr, $n_D^{20} = 1,5470$. Das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs zeigt ein Multiplett bei $\tau = 3,6$ –4,4 (5), ein doppeltes Triplett bei $\tau = 4,8$ (1), ein Quintett bei $\tau = 7,4$ (2) und ein AB-System bei $\tau = 8,6$ und 10,0 (2) mit $J = 3,0$ Hz. Sein UV-Spektrum (in Cyclohexan) weist ein Doppelmaximum bei $\lambda = 260$ m μ ($\epsilon = 3100$) und 270 m μ ($\epsilon = 3100$) auf und stimmt somit vorzüglich mit dem Spektrum von Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien^[5] überein. Die katalytische Hydrierung (PtO_2 in Essigester) ergibt hauptsächlich Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan^[5]; Maleinsäureanhydrid wird schon in der Kälte angelagert (Addukt vom Fp = 105–106°C).

Die Verbindung (9) ist nicht acid genug, um bereits bei Raumtemperatur in $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$ Wasserstoff gegen Deuterium auszutauschen. Mit Natrium-methylsulfinylmethylid ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-\text{Na}^+$)^[6] in $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid entsteht dagegen sogleich eine braunrote Lösung, in deren NMR-Spektrum folgende Signale erscheinen: ein dublettiertes Dublett bei $\tau = 3,2$ (2), ein Multiplett bei $\tau = 4,0$ –4,6 (5) und ein AB-System bei $\tau = 10,7$ und 11,2 (2) mit $J = 7,5$ Hz. Die Veränderungen gegenüber dem Spektrum von (9), insbesondere die Verschiebung der Signale der Brückenprotonen zu hohem Feld sowie die Erhöhung der geminalen Kopplungskonstante von 3,0 auf 7,5 Hz, weisen auf die Bildung des überbrückten Cyclononatetraenyl-Anions (11) und das Vorhandensein eines Ringstroms in dessen C_9 -Perimeter hin. Bei Zugabe eines Überschusses von (9) zur Lösung von Natrium-methylsulfinylmethylid in $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid tritt neben dem Spektrum des Anions das des Kohlenwasserstoffs auf. Damit ist gezeigt, daß (9) durch die Base vollständig in (11) umgewandelt wird und das beobachtete NMR-Spektrum nicht durch schnellen Protonenaustausch zwischen (9) und (11) zustandekommt. Deuteriumeinbau in (11) durch $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid wurde bei Raumtemperatur

nicht festgestellt. Wird die Lösung von (11) in Dimethylsulfoxid in einen Überschuß von D_2O eingetragen, so erhält man mit 45 % Ausbeute in 9-Stellung monodeuteriertes (9) (Deuterierungsgrad: 91 %).

Eingegangen am 10. Mai 1966 [Z 235]

[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, 642 (1964).

[2] W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965).

[3] Vgl. die Synthese des Cyclononatetraenyl-Anions: T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964); E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 87, 1941 (1965).

[4] A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere u. A. R. Stelfox, J. chem. Soc. (London) 1963, 2209.

[5] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.

[6] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 87, 1345 (1965).

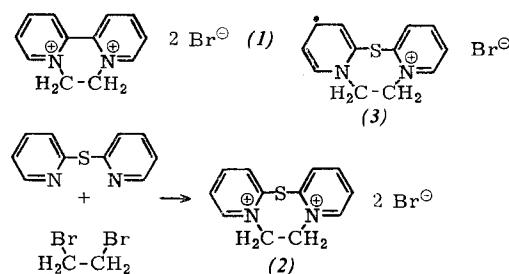
Synthese eines Dipyridothiadiazepin-Derivates

Von Dr. L. A. Summers

University of Newcastle, New South Wales (Australien)

Das 6,7-Dihydro-dipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-dibromid (1) ist ein Herbizid^[1]. Wir haben jetzt das damit verwandte, bisher nicht bekannte 6,7-Dihydro-dipyrido[2,1-b:1',2'-f']-[1,3,6]thiadiazepindium-dibromid (2) dargestellt.

Behandelt man 2,2'-Dipyridylsulfid (5 g) 1 Std. mit siedendem Dibromäthan (40 ml), so entsteht mit 65 % Ausbeute ein Niederschlag von (2). Bei der Kristallisation aus wäßrigem Äthanol erhält man graue Kristalle des Monohydrates,



Fp = 232°C, $\lambda_{\text{max}} = 242$ m μ ($\epsilon = 8600$), 293 (12000), 323 (15000) in Wasser. Die angegebene Struktur stimmt mit dem Ergebnis der Elementaranalyse (alles Brom liegt in ionischer Form vor) und mit dem NMR-Spektrum^[2] überein. Das in D_2O mit Natrium-3-trimethylsilylpropan-1-sulfonat als innerem Standard aufgenommene NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta = 5,7$ ppm (vier Methylenprotonen) und ein Multiplett bei $\delta = 8,1$ bis 9,2 ppm (acht aromatische Protonen), deren Flächen sich wie 1:2 verhalten.

Behandelt man eine wäßrige Lösung von (2) mit Zinkstaub, so wird sie gelbgrün, und das ESR-Spektrum^[3] zeigt ein verhältnismäßig stabiles Radikation an, das vermutlich durch die Grenzstruktur (3) wiedergegeben werden kann. Das schwierig zu deutende ESR-Spektrum besteht aus 40 nahezu äquidistanten Linien mit einer Halbwertsbreite von insgesamt 33 Gauss. Vor der Behandlung mit Zinkstaub ist kein ESR-Signal nachzuweisen. Auch diquaternäre Salze des Bipyridyls, z. B. (1), werden leicht zu Radikalkationen reduziert^[4].

Eingegangen am 18. April 1966 [Z 214]

[1] R. C. Brian, R. F. Homer, J. Stubbs u. R. L. Jones, Nature (London) 181, 446 (1958); W. R. Boon, Chem. and Ind. 1965, 782.

[2] Das NMR-Spektrum wurde von Mr. V. A. Pickles, University of New South Wales, aufgenommen.