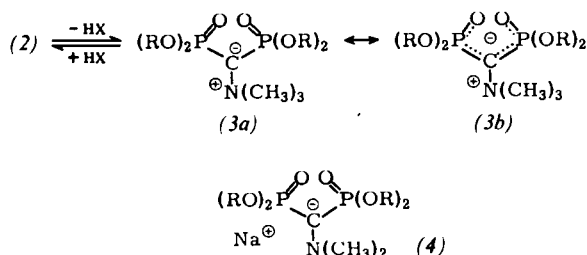


Kaliumcarbonat-Lösung und schüttelt anschließend mit Benzol aus, so erhält man nach Abtrennen der organischen Phase, Trocknen und Eindampfen im Vakuum eine farblose, kristalline Verbindung vom Fp = 38–40 °C, der nach Elementaranalyse und spektralen Daten die Struktur des *N*-Ylids (3),



Trimethylammonium - bis(diäthylphosphono)methylid, zukommt. ¹H-NMR-Spektrum: $\tau_{CH_3-CH_2-} = 8,74$ Triplet ($J = 7$ Hz), 6,07 Multiplett ($J = 4$ Hz), $\tau_{-N(CH_3)_3} = 6,47$ Singulett. Das bei (1)^[1] und (2) als Triplet bei $\tau = 6,80$ bzw. 4,12 liegende Signal des Phosphonatprotons ist verschwunden. Die ³¹P-NMR-Spektren^[2] der Verbindungen (1)–(3) sowie von (4) [Na-Salz von (1)]^[3] zeigten folgende Signale: (1): –18 ppm, (2): –11 ppm, (3): –28 ppm, (4): –33 ppm. Die wesentlich negativere Verschiebung bei (3) gegenüber (2) zeigt die Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Carbanions im Sinne von (3b); hierauf ist vermutlich die Stabilität des Ylids zurückzuführen^[4]. Die gleiche Delokalisierung zeigt sich beim Vergleich der chemischen Verschiebungen von (1) und (4).

Das Ylid (3) ist leicht löslich in Wasser und kann daraus durch Eindampfen oder durch Extraktion unverändert wiedergewonnen werden. Bei Zusatz von Perchlorsäure zu einer Lösung von (3) in Dioxan und Zusatz von Äther erhält man das Perchlorat (2c) zurück.

Eingegangen am 15. März 1968 [Z 759]

[*] Doz. Dr. H. Groß und Dipl.-Chem. B. Costisella
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

[1] H. Groß u. B. Costisella, Angew. Chem. 80, 364 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 391 (1968).

[2] Dr. E. Gründemann, Dr. W. Wiecker und Dipl.-Chem. A. R. Grimmer danken wir für die Aufnahmen der ¹H- und der ³¹P-NMR-Spektren.

[3] (4) erhält man aus (1) und NaH in Dioxan.

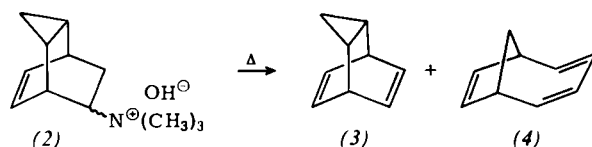
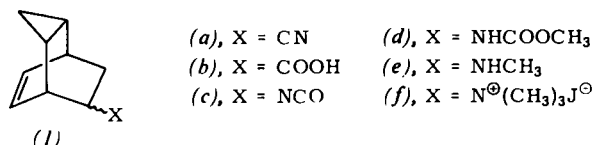
[4] Ein analoger Effekt wird zur Erklärung der Stabilität des von Z. Arnold, Chem. and Ind. 1960, 1478; Coll. czech. Chem. Commun. 26, 1113 (1961), beschriebenen Trimethylammonium-dicyano-methylids angenommen.

Valenzisomerisierungen von C₉H₁₀-Kohlenwasserstoffen^[1]

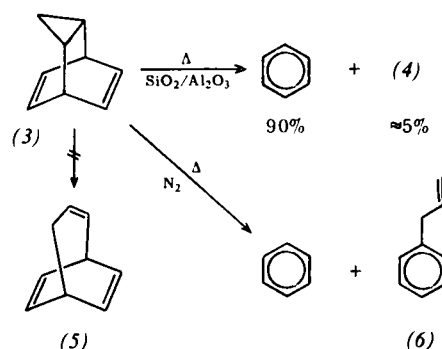
Von J. Daub und P. von R. Schleyer^[*]

Das zunehmende Interesse an der Darstellung, den Umwandlungen und den Eigenschaften von C₉H₁₀-Kohlenwasserstoffen und verwandten Systemen^[2–9] entspricht den besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen. Wir beschreiben hier das Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (3), ein bisher nicht bekanntes Glied der C₉H₁₀-Familie.

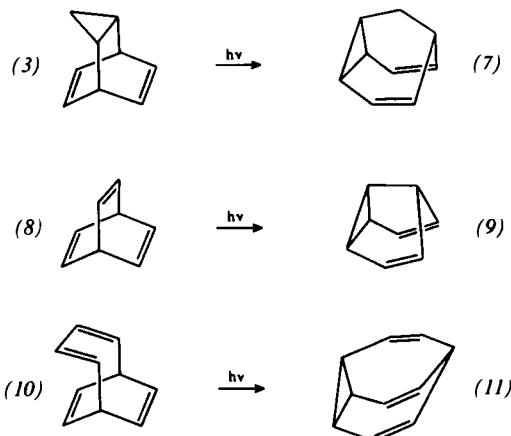
Das Diels-Alder-Addukt (1a) aus Cycloheptatrien und Acrylnitril erhielten wir bei 170 °C mit 44 % Ausbeute als 60:40-Gemisch der *endo*- und *exo*-Isomere. Die Umwandlung von (1a) in (3) gelang mit den üblichen Methoden über die Zwischenstufen (1b) und (2)^[10]. Der letzte Schritt, die Pyrolyse des Ammoniumsalzes (2), ergab mit 55 % Ausbeute eine C₉H₁₀-Fraktion (Kp = 83–86 °C/40 Torr), die sich als 4:1-Gemisch von (3) und dem Isomerisierungsprodukt Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (4) erwies^[4,6–8]. Letzteres könnte durch kationische Umlagerung entstehen.



Nach der Reinigung durch präparative Gaschromatographie^[11] wurde (3) spektroskopisch charakterisiert: IR in CCl₄: 3050, 3005, 2955, 1630, 1580, 1435, 1355, 1250, 1215, 1095, 1040, 1020, 965, 900, 710 und 670 cm^{–1}; NMR in CCl₄: Multipletts bei $\tau = 9,4$ und 8,9 (Cyclopropan-CH₂ bzw. -CH), $\tau = 6,4$ (Brückenkopf-H) und Quartetts bei $\tau = 4,1$ und 3,55 (Vinyl-H). Die Hydrierung von (3) ergibt unter Aufnahme von zwei mol Wasserstoff das Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan^[12], Fp = 125 °C, IR in CCl₄: 3075, 3005, 1030 cm^{–1}, NMR in CCl₄: $\tau = 9,65$, 9,15 (Cyclopropan-CH₂ bzw. -CH), $\tau = 8,72$, 8,44 (CH₂) und $\tau = 8,15$ (Brückenkopf-H).

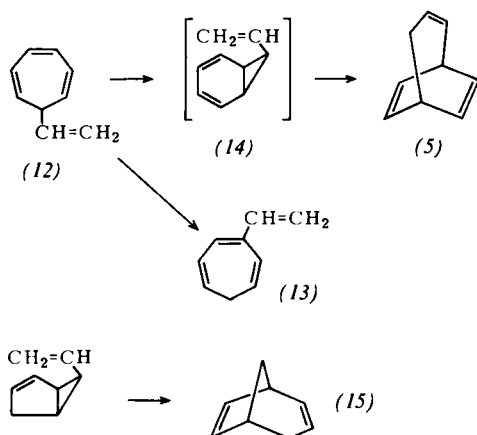


Pyrolysiert man (3) unter Stickstoff und in Gegenwart eines SiO₂-Al₂O₃-Katalysators bei 240 °C, so erhält man mit 90 % Ausbeute Benzol. Die erhoffte Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (5)^[7] trat nicht ein, aber es entstand als Nebenprodukt eine kleine Menge (4). Die Pyrolyse von (3) im Stickstoffstrom über Raschigringen bei 310 °C ergab Benzol und Allylbenzol (6) im Verhältnis 2:1. Weder (4) noch (5) bildeten sich unter diesen Bedingungen. Die Bildung von Benzol läßt vermuten, daß bei diesen Reaktionen auch Cyclopropan entstand, doch haben wir dies nicht geprüft.



Die Photolyse von (3) [1-proz. Lösung in Pentan/Aceton (1:1 v/v), 450-W-Hanovia-Lampe, kein Filter] führt zum Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,7-dien (Barbaralan) (7), dessen NMR-Spektrum mit dem beschriebenen Spektrum^[9] über-

einstimmte. Barbaralan (7) ist unter den Bedingungen der Photolyse jedoch nicht beständig. Seine Ausbeute war bei kleinem Umsatz höher als bei großem. Die photolytische Isomerisierung von (3) erinnert an die gleichfalls photolytischen Umwandlungen von Barrelen (8) in Semibullvalen (9) [13] und von Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (10) in Bullvalen (11) [14]. Möglicherweise stimmen diese Umwandlungen in ihren Mechanismen [13] überein.



Erhitzt man 7-Vinylcycloheptatrien (12) [15] unter Stickstoff 13,5 Std. auf 150 °C, so bildet sich mit nur 13 % Ausbeute eine C₉H₁₀-Fraktion (K_p = 55–57 °C/10 Torr), die wir vom höher siedenden Rückstand abdestillierten. Gaschromatographisch ließ sich zeigen, daß diese Fraktion zu 75 % aus Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (5) [7] und zu 25 % aus 3-Vinylcycloheptatrien (13) [15] bestand. Das IR-Spektrum von (5) stimmt mit dem beschriebenen Spektrum [7] überein. Das NMR-Spektrum in CCl₄ zeigte Signale bei τ = 7,9 (CH₂-Gruppe, komplexes Quartett), τ = 7,05 (Brückenkopf-H, Multipl.) τ = 5,2 und 4,2 (Protonen an der C₃-Brücke, AB-Triplett mit J_{AB} = 11 Hz) sowie bei τ = 3,95 und 3,55 (je zwei olefinische Protonen, komplexes Triplett).

Zwischenprodukt bei der Bildung von (5) ist offenbar das Vinylnorcaradien-Derivat (14). Kürzlich berichteten Goldstein und Odell [16] über eine ähnliche Reaktion, und uns gelang die Synthese des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diens (15) durch eine analoge Vinylcyclopropan-Umlagerung [17].

Eingegangen am 15. März 1968 [Z 773]

[*] Dr. J. Daub und Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[1] Diese Untersuchung wurde von der National Science Foundation, vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und von den National Institutes of Health (A-107766) gefördert. Dr. Daub erhielt ein NATO-DAAD-Stipendium. — Über diese Arbeiten wurde beim Third Middle Atlantic Regional Meeting der American Chemical Society, Philadelphia, Pa., Februar 1968 berichtet (Abstracts P 72).

[2] E. Vogel, Angew. Chem. 73, 548 (1961); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; T. J. Katz u. P. J. Garrett, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964); A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, Chem. Commun. 1967, 762; Übersicht über verwandte Systeme: A. T. Balaban, Revue Roumaine de Chim. 11, 1097 (1966).

[3] G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo u. J. R. E. Hoover, Tetrahedron Letters 1966, 3737; W. G. Dauben u. D. L. Whalen, Tetrahedron Letters 1966, 3743; P. v. R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo u. J. R. E. Hoover, J. Amer. chem. Soc. 89, 698 (1967).

[4] L. G. Cannell, Tetrahedron Letters 1966, 5967.

[5] E. Wiskott u. P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 79, 680 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 694 (1967) und dort zitierte Arbeiten; T. J. Katz, J. C. Carnahan jr. u. R. Boecker, J. org. Chemistry 32, 1301 (1967); P. K. Freeman u. D. M. Balls, ibid. 32, 2354 (1967).

[6] W. Grimme, Chem. Ber. 100, 113 (1967).

[7] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967). Wir danken Dr. Jones für Informationen und Diskussionen.

[8] H. Tsuruta, K. Kurabayashi u. T. Mukai, Tetrahedron Letters 1967, 3775.

[9] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[10] Wir haben auf gleichem Weg kürzlich ein anderes Präparat synthetisiert [5].

[11] 15 % Carbowax, 60/80 mesh Chromosorb W, 125 °C.

[12] Eine Probe dieser Verbindung wurde durch Cyclopropanierung von Bicyclo[2.2.2]octen hergestellt.

[13] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966); H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens u. M. A. Sherwin, ibid. 89, 3932 (1967).

[14] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[15] W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 921 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 688 (1963); Habilitationsschrift, Universität Köln 1964.

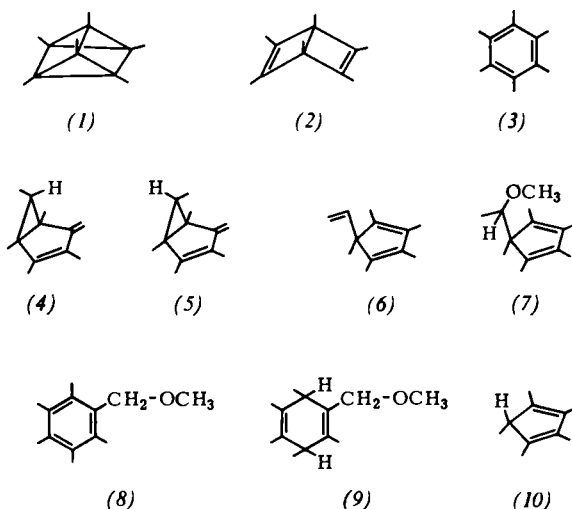
[16] M. J. Goldstein u. B. G. Odell, J. Amer. chem. Soc. 89, 6356 (1967).

[17] C. Cupas, W. E. Watts u. P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Letters 1964, 2503; J. M. Brown, Chem. Commun. 1965, 226.

Säurekatalysierte Umwandlungen von Hexamethylprisman und Hexamethyl-Dewar-Benzol

Von R. Criegee und H. Grüner [1*]

Hexamethylprisman (1) gibt bei der thermischen und metallkatalysierten Zersetzung wechselnde Mengen an Hexamethyl-Dewar-Benzol (2) und Hexamethyl-benzol (3) [1–3]. Dagegen entsteht bei 69-stündiger Reaktion von (1) mit 2 % *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) in CCl₄ bei 35–40 °C nach dem NMR-Spektrum neben 10–20 % (3) das schon von Schäfer und Hellmann [4] auf anderem Wege gewonnene 1,2,3,5,6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (4) als einziges Produkt. Infolge leicht eintretender Polymerisation gelang die Isolierung nur mit 37 % Ausbeute. Die Lage des Methyl-Dubletts (τ = 9,08) und des Quartetts für das einzelne Proton (τ = 9,40) spricht für die *exo*-Stellung der Methylgruppe am Dreiring.



Bei zweistündigem Erwärmen von (4) mit 2 % TsOH in Benzol auf 105 °C bildet sich ein von beiden Seiten aus einstellbares Gleichgewicht ungefähr gleicher Teile von (4) und seinem *endo*-Methyl-Isomeren (5), das auf anderem Weg ebenfalls von Schäfer [5] erhalten wurde. Im NMR-Spektrum liegen die Signale für die Dreiring-Methylgruppe und das Einzelprom bei τ = 9,34 bzw. 9,25.