

während im ^{19}F -NMR-Spektrum $[(\text{CDCl}_3); \text{CCl}_3\text{F ext.}]$ ein AB-System bei 103.5 und 110.8 ppm mit $J=238$ Hz auftritt. Die Präsenz eines Cycloheptatriens erschließt sich vor allem aus den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen H^7-H^{10} (Tabelle 1) sowie aus der Absorption dieser Protonen bei relativ niedriger Feldstärke^[7]. Aber auch die ^{19}F -NMR-Parameter weisen auf eine derartige Struktur hin. Befände sich nämlich die CF_2 -Gruppe in einem Cyclopropanring, so müßten die Fluoratome nicht nur bei wesentlich höherer Feldstärke absorbieren, sondern zudem eine geringere geminale Kopplung aufweisen^[8-10].

Das Elektronenspektrum der Verbindung [(in Methanol) $\lambda_{\text{max}}=210$ ($\epsilon=27900$), 236 (15350), 245 (15100, Sch), 318 (2600), 398 (325), 415 nm (300)] läßt im Sinne von Struktur (9) eine gegenüber dem Norcaradien (7) verstärkte Konjugation erkennen. Die IR-Carbonylabsorption [relativ scharfe Bande bei 1658 cm^{-1} (in KBr)] entspricht wie bei (7) der eines α,β -ungesättigten Ketons oder Chinons^[11].

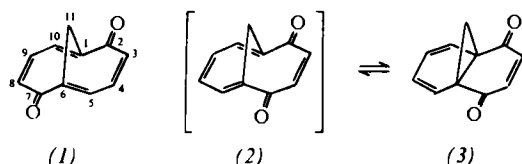
Chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen an (7) und (9), die nähere Auskunft zur Frage der chinoïden Natur dieser Dicarbonyl-Verbindungen geben sollen, sind zur Zeit im Gange.

Eingegangen am 24. Dezember 1970 [Z 385a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion

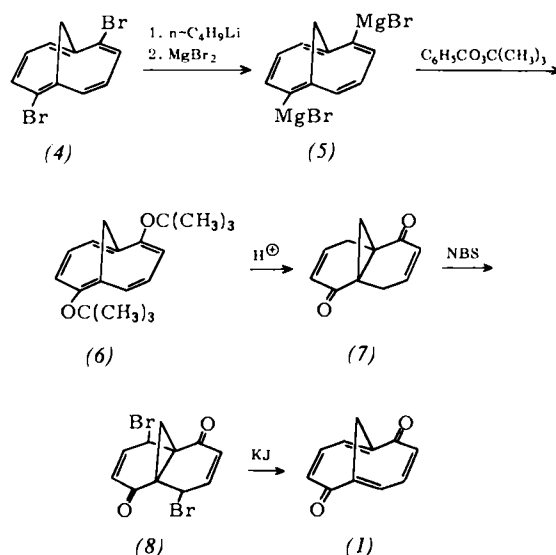
Von Emanuel Vogel, Walter A. Böll und Elmar Lohmar^[*]

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion (2), ein dem *p*-Benzochinon oder 1,4-Naphthochinon entsprechendes Diketoderivat des 1,6-Methano-[10]annulens, entzieht sich der Synthese, da es wider Erwarten eine höhere freie Energie besitzt als sein Valenzisomeres mit Norcaradien-Struktur (3)^[1]. Bei dem mit (2) isomeren Bicyclo[4.4.1]-undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion (1)^[2] ist ein Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht ausgeschlossen. Der Isolierung von (1) sollte somit allenfalls eine hohe Polymerisationsfreudigkeit der Verbindung im Wege stehen.



Einen Zugang zu (1) eröffnet das bekannte 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (4)^[3]. Zur Umwandlung von (4) in 2,7-Dihydroxy-1,6-methano-[10]annulen oder dessen Ketotautomere bediente man sich des bereits bei der Darstellung von 2-Hydroxy- aus 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen^[4] bewährten Verfahrens, nach dem das betreffende Bromid in die Grignard-Verbindung übergeführt und diese mit Perbenzoesäure-tert.-butylester^[5] zu dem durch Säure leicht spaltbaren tert.-Butyläther umgesetzt wird. Das Dibromid (4) reagierte mit Magnesium zwar nicht in der gewünschten Weise, doch gelang es, die bifunktionelle Grignard-Verbindung (5) aus der in Äther

mit Butyllithium erzeugten Dilithium-Verbindung^[6] durch Metallaustausch mit wasserfreiem Magnesiumbromid zu gewinnen. Wurde (5) bei 0°C mit ätherischem Perbenzoesäure-tert.-butylester behandelt, so erhielt man nach Chromatographie an Aluminiumoxid und anschließender Destillation den Di-tert.-butyläther (6) als hellgelbe Flüssigkeit vom $K_p=108-110^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Ausb. 50%) [NMR-Spektrum (in CCl_4): ABC-System bei $\tau=2.4$ bis 3.4 (6 H) und Singulets bei 8.69 (18 H) und 10.55 (2 H)]. Die mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol bei 80°C (10 min) durchgeführte Spaltung von (6) lieferte eine einheitliche farblose Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ vom $F_p=138-140^\circ\text{C}$ (Ausb. 56%), bei der es sich nach den Spektren eindeutig um das Diketon (7) mit Cyclopropan-Struktur handelt [NMR (in CDCl_3): AB-System mit Triplett-Aufspaltung jeder Linie bei $\tau=3.1-4.2$ (4 H), Quartett bei 7.0 (4 H) und Singulett bei 8.33 (2 H); UV (in Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}=214$ ($\epsilon=20500$), 331 nm (150); IR (in KBr): Carbonylbände bei 1650 cm^{-1}]. Die Dehydrierung von (7) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon blieb erfolglos, weshalb versucht wurde, über das Dibromid (8) zu (1) zu gelangen. (7) ergab mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid (NBS) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff ein kristallines Dibrom-Substitutionsprodukt (Rohausb. ca. 80%). Offenbar war ein Gemisch der drei möglichen stereoisomeren Dibromide (8) entstanden, denn im NMR-Spektrum des Produkts traten für die Cyclopropanprotonen zwei Singulets sowie ein AB-System auf. Das Dibromid-Gemisch ließ sich mit Kaliumjodid^[7] in Aceton zum gesuchten Bicyclo[4.4.1]-undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion (1) enthalogenieren, das nach Chromatographie an Silicagel in gelb-orangen Kristallen (aus Aceton) vom $F_p=147-148^\circ\text{C}$ (Ausb. ca. 50%) erhalten wurde.

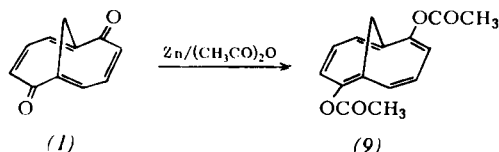


Der Strukturbeweis für (1) wird durch das NMR-Spektrum erbracht. Dieses zeigt lediglich ein den sechs vinyli-schen Protonen zugeordnetes ABC-System bei $\tau=3.0$ bis 3.8 [durch Analyse ermittelte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten: $\tau_{3,8}=3.71$, $\tau_{4,9}=3.11$, $\tau_{5,10}=3.75$ bzw. $J_{3,4}=11.52$ Hz, $J_{3,5}=-0.06$ Hz, $J_{4,5}=5.22$ Hz (Indices laut Formel (1))^[8] sowie ein von den CH_2 -Brücken-Protonen herrührendes Singulett bei $\tau=6.83$ und besitzt somit den Habitus, den die C_2 -Symmetrie von (1) erwarten läßt. Mit Struktur (1) stehen außerdem das UV- und IR-Spektrum in Einklang [λ_{max} (in Cyclohexan)

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W.A. Böll und Dr. E. Lohmar
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

= 244 ($\epsilon = 3750$, Schulter), 342 (7300), 431 nm (1600); Carbonyl- oder Doppelbindungsbanden (in KBr) bei 1625, 1635 und 1645 cm^{-1} .

Die bisher ermittelten physikalisch-spektroskopischen Eigenschaften von (1) lassen offen, ob die Verbindung als Chinon angesprochen werden darf. Nach dem chemischen Verhalten scheint eine derartige Charakterisierung gerechtfertigt, denn (1) unterliegt mit Zink und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin leicht der reduktiven Acetylierung, wobei das aromatische 2,7-Diacetoxy-1,6-methano-[10]annulen (9) vom Fp = 130–131 °C entsteht.



Die letztgenannte Verbindung ist identisch mit dem Produkt, das bei der säurekatalysierten Umsetzung von (6) mit Essigsäureanhydrid gebildet wird.

Eingegangen am 12. März 1971 [Z 385b]

[1] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen u. H. Günther, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971).

[2] Das (1) analoge 1,5-Naphthochinon ist unseres Wissens bisher nicht bekannt.

[3] E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Lett. 1966, 1569.

[4] W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 744 (1966); E. Vogel u. W. A. Böll, unveröffentlichte Versuche.

[5] S.-O. Lawesson u. N. C. Yang, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4230 (1959).

[6] E. Vogel in: Aromaticity, Special Publication Nr. 21, Chem. Soc., London 1967, S. 113.

[7] Bei Verwendung von Natriumjodid ist (1) von einem jodhaltigen Produkt, vermutlich dem (8) entsprechenden Dijodid, begleitet, das beim Stehen in einer offenbar reversiblen Reaktion in (1) und Jod zerfällt.

[8] Die Analyse des ABC-Systems verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Schmickler.

Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{5,7}.0^{8,10}]decan, ein überbrücktes *cis*-Trishomobenzol

Von Armin de Meijere, Dieter Kaufmann und Otto Schallner^[*]

Die Bedeutung der Homokonjugation im Sinne des Konzepts von der Homoaromatizität^[1] ist für das *cis,cis,cis*-



[*] Dr. A. de Meijere, cand. chem. D. Kaufmann und cand. chem. O. Schallner
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

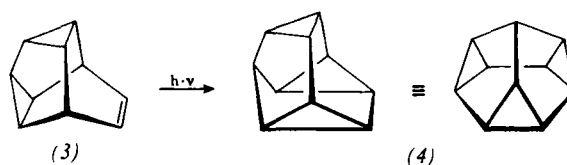
[**] Anmerkung bei der Korrektur (2. Mai 1971): In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [H. Prinzbach u. D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)] wurde für die Verbindung (4) der Trivialname „Mitran“ in Erwägung gezogen.

1,4,7-Cyclononatrien (1) kürzlich nachgewiesen worden^[2].

Das valenztautomere Gegenstück dieses Moleküls, ein Trishomobenzol (2), das formal durch Cyclopropanierung der drei Doppelbindungen im Benzol entsteht, ist bisher nicht bekannt^[3]. Wir berichten hier über die Synthese des Kohlenwasserstoffs (4) mit den Strukturmerkmalen von (2)^[4].

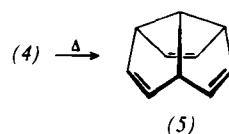
Bestrahlungsversuche mit den beiden isomeren Bishomobarrelen^[5] ergaben, daß bevorzugt das *anti*-Isomer eine photochemische Umlagerung erleidet^[6]. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen am Homobornadien-System^[7]. Analog war zu erwarten, daß bei der Bestrahlung des überbrückten Bishomobarrelen (3)^[8] eine Umlagerung eintreten würde, die zu dem Kohlenwasserstoff (4) führen könnte.

Die Verbindung (3) wurde in Pentan unter Stickstoff 48 Std. bei –10 °C bestrahlt^[9]. Der Fortgang der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt, etwa 70% der Ausgangsverbindung waren nach dieser Zeit umgesetzt. Neben



(3) (53%) und drei bisher nicht identifizierten Komponenten (zusammen ca. 17%) enthielt der nicht-polymere Anteil des Reaktionsgemisches nach dem Gaschromatogramm 30% einer Verbindung, die nach dem Massenspektrum^[10] das Molekulargewicht 130 hatte.

Unter schonenden Bedingungen konnte dieses Produkt durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden (isolierte Ausbeute: ca. 5%). Das ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl₄) erweist, daß dieser Verbindung die Struktur eines Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{5,7}.0^{8,10}]decans (4) zukommt. Es zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 3:1:6 [$\tau = 7.16$ (m, 3 H), $\tau = 7.42$ (m, 1 H), $\tau = 8.37$ (m, 6 H)]. Durch Doppelresonanzaufnahmen wurde die Nachbarschaftsbeziehung der drei Protonenarten festgestellt: Durch Einstrahlung bei $\tau = 7.16$ wird das Signal bei $\tau = 8.37$ zu einem Singulett, Einstrahlung bei $\tau = 8.37$ verwandelt das Signal bei $\tau = 8.16$ in ein Singulett und das bei $\tau = 7.42$ in ein Quadruplett. Die Bruttoformel C₁₀H₁₀ wurde durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie bestätigt. Das IR-Spektrum steht mit der vorgeschlagenen Struktur (Punktgruppe C_{3v}) im Einklang. Im UV-Spektrum zeigt die Verbindung nur Endabsorption.



„Diademan“ (4)^[**] bildet sehr leicht flüchtige, farblose Kristalle (Fp = 96 bis 97 °C unter Umlagerung). Beim Erwärmen lagert es sich glatt in das Triquinacen (5)^[11] um (Halbwertszeit bei 90 °C ca. 60 min), das anhand seines charakteristischen ¹H-NMR-Spektrums identifiziert wurde. Diese nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital-