

während im ^{19}F -NMR-Spektrum [(CDCl_3); CCl_3F 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) $\lambda_{\max}=210$ ($\epsilon=27900$), 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].

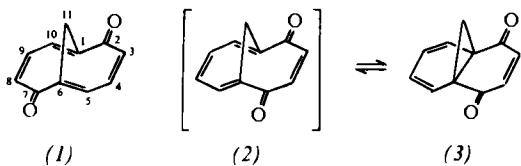
Chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen an (7) und (9), die nähere Auskunft zur Frage der chinoiden Natur dieser Dicarbonyl-Verbindungen geben sollen, sind zur Zeit im Gange.

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

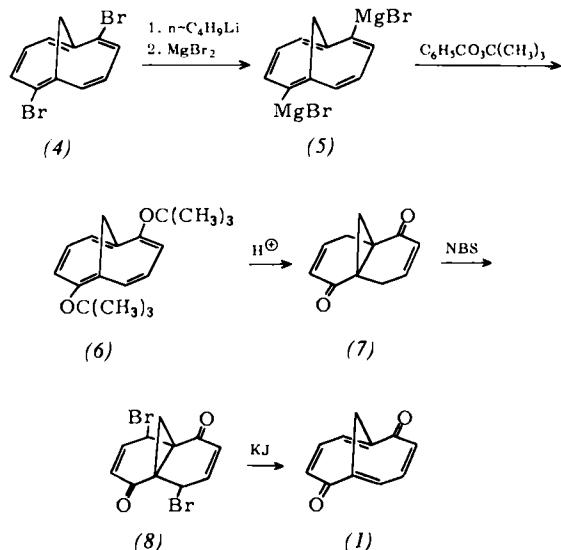
Von Emanuel Vogel, Walter A. Böll und Elmar Lohmar*

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)^[11]. Bei dem mit (2) isomeren Bicyclo[4.4.1]-undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion (1)^[12] 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 Perbenzoësäure-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 Perbenzoësäure-tert.-butylester behandelt, so erhielt man nach Chromatographie an Aluminiumoxid und anschließender Destillation den Di-tert.-butyläther (6) als hellgelbe Flüssigkeit vom $K_p=108-110^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ (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 $C_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 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): $\lambda_{\max}=214$ ($\epsilon=20500$), 331 nm (150); IR (in KBr): Carbonylbande 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.

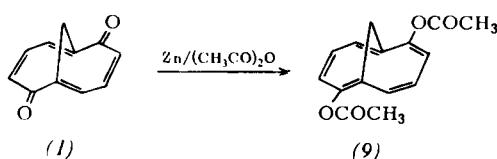


Der Strukturbeweis für (1) wird durch das NMR-Spektrum erbracht. Dieses zeigt lediglich ein den sechs vinylischen Protonen zugeordnetes ABC-System bei $\tau=3.0$ bis 3.8 [durch Analyse ermittelte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten: $\tau_{3,8}=3.71$, $\tau_{4,9}=3.11$, $\tau_{5,10}=3.75$ bzw. $J_{3,4}=11.52 \text{ Hz}$, $J_{3,5}=-0.06 \text{ Hz}$, $J_{4,5}=5.22 \text{ Hz}$ (Indices laut Formel (1))^[8]] sowie ein von den CH_2 -Brücken-Protonen herriührendes 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 Essigsäure-anhydrid 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^[1]

Die Bedeutung der Homokonjugation im Sinne des Konzepts von der Homoorientiertheit^[11] 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

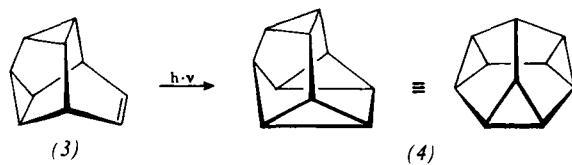
[**] Anmerkung bei der Korrektur (2. Mai 1971): In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [H. Prinzbach u. D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)] wurde für die Verbindung (4) der Trivialname „Mitran“ in Erwägung gezogen.

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].

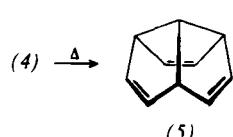
Bestrahlungsversuche mit den beiden isomeren Bishomobarrelenen^[5] ergaben, daß bevorzugt das *anti*-Isomer eine photochemische Umlagerung erleidet^[6]. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen am Homobornadien-System^[7]. Analog war zu erwarten, daß bei der Bestrahlung des überbrückten Bishomobarrelens (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 sichergestellt: 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 $\tau=7.16$ 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)^[10] 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-