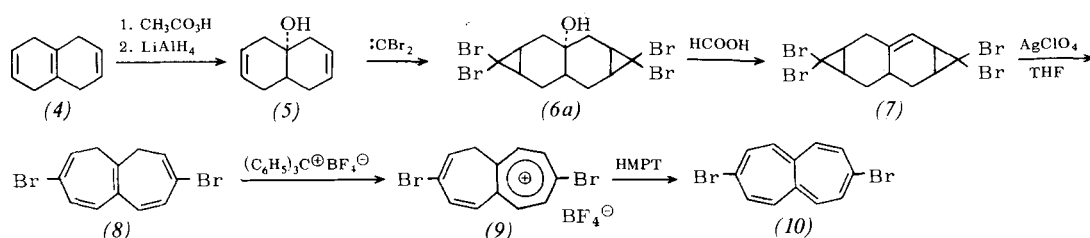


Eluens). Daß es sich beim Dibromdihydroheptalen um (8) und nicht um das Isomere mit durchlaufend konjugierten Doppelbindungen handelt, ergibt sich eindeutig aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum, denn dieses zeigt die Nichtäquivalenz der C-Atome der zentralen Doppelbindung an.

Die Dehydrierung von (8) mit dem bei der 1,7-Methano-[12]annulen-Synthese^[3] bewährten 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon verlief unbefriedigend, weshalb auf das Verfahren von Dauben^[1,8] zurückgegriffen und (8) durch Behandlung mit Triphenylmethyltetrafluorborat in Dichlormethan (Raumtemperatur; 45 min) zunächst in das Tropyliumsalz (9) (Ausb. 96 %) umgewandelt wurde. Bei der anschließenden Deprotonierung von (9) zu (10) konnten bislang die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn man das Salz bei Raumtemperatur in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 30 min rührte. (10) fiel nach dem Umlösen aus Äther in prächtigen dunkelbraunen Kristallen (Nadeln) vom Fp $\approx 100^\circ\text{C}$ (Zers.) (Ausb. 56 %) an, die bei Raumtemperatur gegenüber Luftsauerstoff völlig beständig sind.



Das ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4 ; TMS) von (10) zeigt im Einklang mit der angenommenen Struktur lediglich ein AB-System bei $\tau = 3.74$ und 4.89 ($J = 9.5$ Hz). Da für Heptalen kürzlich mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Nachweis einer schnellen π -Bindungsverschiebung erbracht werden konnte^[2], be-

[5] M. Mąkosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[6] Die Konfiguration von (6a) gründet sich auf die Annahme, daß im Bisaddukt von Dibromcarben an 4a,8a-Epoxy-1,4,4a,5,8,8a-hexahydronaphthalin beide Dreiringe *trans*-ständig zum Epoxidring sind: (6a) läßt sich über (3a) in die genannte Epoxy-Verbindung überführen.

[7] Das Bisaddukt (6b) ergibt bei der Dehydrierung mit wasserfreier Ameisensäure als einziges Produkt (3b).

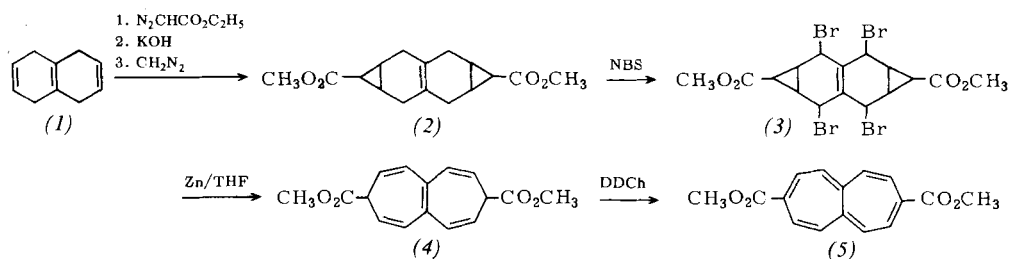
[8] H. J. Dauben, Jr., L. R. Honnen u. K. M. Harmon, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960).

Dimethyl-3,8-heptalendicarboxylat

Von Emanuel Vogel und Frank Hogrefe^[*]

Die Synthese des 3,8-Dibromheptalens^[1] läßt Bis-Außenaddukte von Carbenen an Isotetralin (1), d. h. Tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-ene, generell als geeignete Ausgangsverbindungen für die Gewinnung von Heptalenen erscheinen. Während die Verwendung von Dihalogencarbenen als Carbenkomponente eine Blockierung der elektronenreichen zentralen Doppelbindung von (1) erforderlich macht,

erübrigt sich eine derartige Schutzmaßnahme bei Einsatz der reaktiveren, die äußeren Doppelbindungen von (1) daher bevorzugt angreifenden Alkoxy-carbonylcarbene^[2,3]. Es ergibt sich hieraus ein relativ einfacher Zugang zu Dialkyl-3,8-heptalendicarboxylaten.



steht kein Zweifel, daß die Einfachheit des ^1H -NMR-Spektrums von (10) ebenfalls auf einen derartigen dynamischen Prozeß und nicht auf eine Delokalisation des 12π -Systems zurückzuführen ist. Das UV-Spektrum von (10) [λ_{max} (Cyclohexan) = 250 ($\epsilon = 23\,400$, Sch), 266 (26 350), 356 nm (7200)] weist gegenüber dem des Stammkohlenwasserstoffs eine geringe Rotverschiebung auf, wie es der Einfluß der Bromsubstituenten erwarten ließ. – Ein eingehendes Studium von (10) und weiterer aus diesem erhältlicher Heptalene ist im Gange.

Eingegangen am 22. Juli 1974 [Z 81 b]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 52781-70-1 / (4): 493-04-9 / (5): 52781-71-2 / (6a): 52842-93-0 / (6b): 52882-38-9 / (7): 52781-72-3 / (8): 52781-73-4 / (9): 52842-95-2 / (10): 52781-74-5.

[1] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4657, 4659 (1961).

[2] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 11 (1974).

[3] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 281 (1974).

[4] E. Vogel et al., noch unveröffentlicht.

Die Reaktion von Isotetralin (1) (0.75 mol) mit Diazoessigsäureäthylester (2 mol) in Gegenwart von Kupferpulver (5 g), durchgeführt durch langsames Zutropfen (96 h) der Diazoverbindung zu der auf 100°C erhitzten Isotetralin/Kupfer-Mischung, lieferte ein komplexes Produkt, aus dem nach 24stündigem Stehen ein bereits ziemlich reines 2:1-Addukt auskristallisierte; Umlösen aus Äthanol führte zu einem sterisch einheitlichen Diäthyl-tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-en-4,10-dicarboxylat vom Fp = $196\text{--}197^\circ\text{C}$ (Ausb. 18%)^[4]. Der Diäthylester läßt sich durch alkalische Verseifung und anschließende Veresterung der rohen Säure mit Diazomethan leicht in den Dimethylester (2), Fp = $171\text{--}172^\circ\text{C}$ (aus Methanol), umwandeln (Ausb. 84 %). Die Stereochemie von (2) ist, was die Anordnung der Dreiringe betrifft, noch ungeklärt, doch dürfte die *exo*-Stellung beider Methoxycarbonylgruppen aufgrund zahlreicher Analogiefälle^[5] feststehen.

[*] Prof. Dr. E. Vogel und cand. chem. F. Hogrefe
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

Wird (2) mit der 4.5fach molaren Menge *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Zusatz von Azoisobuttersäurenitril in siedendem Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt (Reaktionsdauer 45 min nach Start), so erhält man ein Bromierungsprodukt, das in der Hauptmenge aus dem Tetrabromid (3) (vermutlich ein Stereoisomeren-Gemisch) besteht (Ausb. ca. 55 %). (3), auf dessen Reingewinnung verzichtet wurde, läßt sich durch Erhitzen mit aktiviertem Zinkstaub in Tetrahydrofuran unter Rückfluß glatt enthalogenieren, wobei (4) entsteht. Die Aufarbeitung von (4) erfolgte durch Chromatographie an einer kurzen Aluminiumoxidsäule (Dichlormethan) und Umkristallisation aus *n*-Hexan [$F_p = 130\text{--}132^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausb. 60 %; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 230$ ($\epsilon = 36700$), 235 (38600), 296 nm (6100)]. Nachdem zunächst vergeblich versucht worden war, (4) über das entsprechende Tropylium-Ion^[1,6] zu (5) zu dehydrieren, führte schließlich die Reaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDCh) in Benzol bei 160°C (Ampulle; 15 min)^[7] zum Erfolg. Es entstand (5) das sich chromatographisch (Kieselgelsäule; Dichlormethan) leicht isolieren ließ und nach Umlösen aus Äther in braunroten Nadeln anfiel; $F_p = 142\text{--}143^\circ\text{C}$ (Ausb. 29 %). (5) ist bemerkenswerterweise bei Raumtemperatur an der Luft beständig.

Die spektralen Eigenschaften von (5) entsprechen im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten denen des 3,8-Dibromheptalens [60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): AB-System bei $\tau = 3.30$ und 4.82 mit $J = 10.5$ Hz (vinylische Protonen), Singulett bei $\tau = 6.25$ ($-\text{COOCH}_3$ -Protonen) (Intensitätsverhältnis 4:3); UV-Spektrum (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 262$ ($\epsilon = 24800$), 398 (9700), 547 nm (270, Sch)].

Eingegangen am 22. Juli 1974 [Z 81c]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 493-04-9 / (2): 52781-66-5 / (3): 52920-68-0 / (4): 52781-67-6 / (5): 52781-68-7 / Diäthyl-tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-en-4,10-dicarboxylat: 52781-69-8.

[1] E. Vogel u. J. Ippen, Angew. Chem. 86, 778 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 11 (1974).

[2] Unveröffentlichte Versuche mit H. Lepper; siehe auch G. L. Thompson, W. E. Heyd u. L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3177 (1974).

[3] W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971, S. 288.

[4] Für die sterische Einheitlichkeit und hohe Symmetrie des vorliegenden Addukts spricht vor allem dessen sehr einfaches ^{13}C -NMR-Spektrum.

[5] Siehe z. B. H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 97, 2282 (1964).

[6] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4657 (1961).

[7] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 281 (1974).

1,4-Dihydrodicyclopropa[*b,g*]naphthalin

Von Joachim Ippen und Emanuel Vogel^[*]

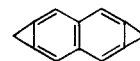
Die Cyclopropa-arene Cyclopropabenzol^[1-3] und Cyclopropa[*b*]naphthalin^[4] sind verhältnismäßig stabile Verbindungen ohne ausgeprägte Bindungsfixierung, obwohl die Gegenwart des Dreiringes eine starke Spannung sowie eine Verzerrung der Benzolkerne bedingt^[5,6]. Es schien daher denkbar, daß auch Cyclopropa-arene mit mehr als einem Dreiring noch existenzfähig sind, z. B. 1,3-Dihydrodicyclopropa[*a,d*]benzol (1) und 1,4-Dihydrodicyclopropa[*b,g*]naphthalin (2). Wie wir fanden, ist zumindest Verbindung (2) isolierbar.

[*] Dipl.-Chem. J. Ippen und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

Die *cis-trans*-isomeren 4,4,10,10-Tetrabrom-tetracyclo[5.5.0.0^{3,5}.0^{9,11}]dodec-1(7)-ene [(3*a*) bzw. (3*b*)], die uns im Zuge der Synthese von Heptalenen^[7] begegneten, boten die Chance, bei Einwirkung starker Basen (Methode von Bil-

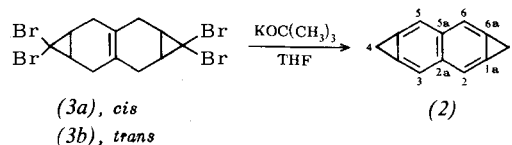


(1)



(2)

lups^[2]) unmittelbar Verbindung (2) zu liefern. Behandelte man (3*a*) oder (3*b*) mit einem zehnfachen Überschuß an Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran (Raumtemperatur; 4 h), so erfolgte tatsächlich in beiden Fällen glatte Dehydrohalogenierung unter Bildung des gewünschten (2). Das neue Cyclopropa-arene wurde nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Pentan als Eluens) und anschließender Umkristallisation aus Äther in leicht gelbstichigen rhombischen Kristallen gewonnen (Ausb. 30 bzw. 33 %), die sich bei $132\text{--}133^\circ\text{C}$ explosionsartig zersetzten. Die Kristalle sind überdies schlagempfindlich, so daß bei ihrer Handhabung Vorsicht geboten ist.



Der Strukturbeweis für 1,4-Dihydrodicyclopropa[*b,g*]naphthalin (2) gründet sich auf die Spektren und die chemischen Eigenschaften der Verbindung. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich zwei Signale bei $\tau = 2.41$ und 6.48 (Intensitätsverhältnis 1:1) und entspricht somit in Habitus und Lage der Resonanzen der Erwartung für aromatisches (2). Das ^{13}C -NMR-Spektrum [$\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$; TMS; $\delta(\text{C}^{1a}/\text{C}^{6a}) = 122.8$, $\delta(\text{C}^2/\text{C}^6) = 113.5$, $\delta(\text{C}^{2a}/\text{C}^{5a}) = 140.1$, $\delta(\text{C}^1) = 19.9$ ppm] ist insofern aufschlußreich, als es bezüglich der Resonanzfrequenzen von $\text{C}^{1a}/\text{C}^{6a}$, C^2/C^6 und C^1 sowie der Kopplungskonstante $^1J(1,\text{H}) = 170$ Hz weitgehend mit dem des Cyclopropabenzols^[8] übereinstimmt. Daß (2) ebenso wie Cyclopropa[*b*]naphthalin als echtes Naphthalin-Derivat aufzufassen ist, folgt auch aus dem UV-Spektrum [λ_{\max} (Cyclohexan) = 226 ($\epsilon = 74200$), 273 (7050) und 326 nm (6000) (B_b -, L_a - bzw. L_b -Bande)^[9]]; gegenüber dem Spektrum des Naphthalins ist im wesentlichen nur eine starke Intensivierung der L_b -Bande eingetreten. Das IR-Spektrum [CCl_4 : 1622 cm^{-1} (aromatische Doppelbindung)] und das Massenspektrum [$m/e = 152$ (M^+ ; Basis-Massenlinie)] stehen mit der angenommenen Struktur ebenfalls in bestem Einklang.

Ähnlich wie Cyclopropabenzol und Cyclopropa[*b*]naphthalin ist (2) empfindlich gegenüber sauren Agentien^[10]. Als Beispiel sei die in Gegenwart von Ag^+ -Ionen sehr rasch verlaufende Reaktion von (2) mit Essigsäure erwähnt, die wie erwartet zu einem Gemisch von 2,6- und 2,7-Naphthalindimethyl-diaceat führt.

Nach thermochemischen Untersuchungen von Billups et al. ist Cyclopropa[*b*]naphthalin gegenüber dem spannungsfreien aromatischen Modell um 67.8 kcal/mol (Summe von Spannungsenergie und Resonanzverlust) destabilisiert^[6]. Man geht angesichts dieses Befunds wohl nicht fehl in der Annahme, daß im Falle von (2) die entsprechende Destabilisierungsenergie 100 kcal/mol erheblich übersteigt. Da (2) bereits zu explosivem Zerfall neigt, ist bei (1), bei dem die Voraussetzungen für einen gewissen innermolekularen Spannungsausgleich