

die braune Färbung der Lösung über dem blauen Niederschlag gerade noch bestehenbleibt (gegen Ende sehr langsame Zugabe). Es wird noch 2 h nachgerührt, filtriert und das Produkt mit 50 ml THF in kleinen Portionen gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Nach 3 h Trocknen bei 20°C/0.1 Torr erhält man analysenreines (1) (2.20 g, 70%).

In 20 ml Ether wird (1) (2.00 g, 6.45 mmol) in Gegenwart von $(CH_3)_3P$ (2.5 ml, 26.3 mmol) mit Na-Sand (500 mg, 22 mmol, aus einer Paraffinsuspension, mit Hexan gewaschen) 4 d bei 20°C reduziert. Aus den flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung lässt sich durch fraktionierende Kondensation Trimethylmethylenphosphoran^[8] (270 mg, 23 %, bezogen auf Gl. (6)) isolieren. Aus dem Rückstand sublimieren bei 80°C/0.1 Torr L_4CoH und $L_3Co[CH_2P(CH_3)_2]$ in einer Gesamtausbeute von ca. 60 %.

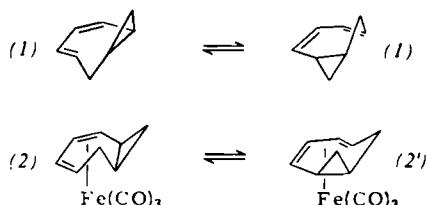
Ein eingegangen am 23. September 1975 [Z 327]

- [1] H.-F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
- [2] In einer etwa gleich schnellen Folgereaktion mit CH_3Br wird das Primärprodukt L_4CoCH_3 [1] zum Teil in $L_3Co(CH_3)_2Br$ umgewandelt [3].
- [3] H.-F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 956 (1975).
- [4] H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974).
- [5] G. Wittig u. M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 (1960).
- [6] A. M. Brodie, S. H. Hunter, G. A. Rodley u. C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. A 1968, 2039.
- [7] H.-F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 903 (1970).
- [8] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 604 (1968).

Entartete Butadienylcyclopropan-Umlagerung in Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien

Von Klaus Heger und Wolfram Grimme^[*]

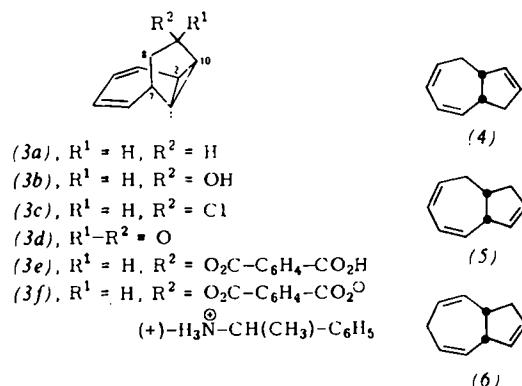
Kürzlich konnten wir zeigen, daß Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1) oberhalb von 110°C die entartete Butadienylcyclopropan-Umlagerung eingibt und dabei von den beiden quantenmechanisch „erlaubten“ Übergangszuständen mit cisoider oder transoider Konformation ausschließlich den letzteren wählt^[11]. Dagegen erfährt sein Tricarbonyleisen-Komplex (2), in dem die cisoide Konformation fixiert ist, die formal gleiche Umlagerung bereits bei 90°C^[12]. Das Metall senkt hier offenbar die Aktivierungsschwelle für den geometrisch ungünstigeren Prozeß.



Wir berichten hier über die Butadienylcyclopropan-Umlagerung in Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien (3a), dessen cisoide Geometrie durch die Ethanobrücke festgelegt ist; an dieser Umlagerung nimmt kein Metall teil. Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien-9-ol (3b)^[13] liefert mit Thionylchlorid und Tri-n-butylamin in Ether das Chlorid (3c), das ohne weitere Reinigung mit Lithiumtetrahydridoaluminat in siedendem Tetrahydrofuran reduziert wurde. Die gaschromatographische Trennung (3 m, 20 % Reoplex auf Kieselgur, 45 ml He/min, 120°C) des gebildeten Kohlenwasserstoffgemisches lieferte (3a) [17%]

[*] Dipl.-Chem. K. Heger und Dr. W. Grimme
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 41, Greinstraße 4

bez. auf (3b), Retentionszeit 7 min; NMR ($CDCl_3$, TMS intern): $\tau = 3.8$ (m) (2 olefin. H), 4.2 (m) (2 olefin. H), 6.9 (m) (7-H), 7.7–9.0 ppm (m) (7 aliphat. H); UV (Dioxan): $\lambda_{max} = 267$ nm ($\epsilon = 4100$) neben den Tetrahydroazulen (4), (5) und (6), die durch Umlagerung des Chlorids (3c) entstanden sein dürften.



(3a) ist in der Gasphase bis 250°C stabil – die entartete Umlagerung wird an ihm nicht deutlich – und lagert sich bei höherer Temperatur einheitlich in (6) um. Eine Homopentadienyl-Wasserstoffverschiebung des *endo*-ständigen 9-H befindet sich für diesen Prozeß an.

Die Aufdeckung der Butadienylcyclopropan-Umlagerung gelang an der markierten Verbindung $[D_5]-(3a)$ (die stark gezeichneten Positionen sind deuteriert), die auf konventionellem Weg erhalten wurde: Beim H,D-Austausch des 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-(diazomethyl)ketons^[14] in $[OD]$ -Ethanol (20°C, pH=9) wird die Diazomethylposition markiert, die in $[D_5]-(3a)$ zur Position 10 wird. Durch den gleichen Prozeß (20°C, pH=14) werden in (3d) die beiden α -ständigen Methylenprotonen (8-H) ausgetauscht. Unter Verwendung von $LiAlD_4$ bei der anschließenden stufenweisen Reduktion des Ketons $[D_3]-(3d)$ gelangt man zu $[D_5]-(3a)$ [NMR ($CDCl_3$, TMS intern): olefin. H wie in (3a), $\tau = 6.92$ (t) (7-H), 8.4 (m) (1-H), 8.8 ppm (m) (2-H)^[14]]. Oberhalb von 200°C geht $[D^5]-(3a)$ in der Gasphase die Butadienylcyclopropan-Umlagerung zu seinem Markierungsisomer $[D_5]-(3'a)$ ein, mit dem es ein Gleichgewicht bildet [NMR ($CDCl_3$, TMS intern): olefin. H wie in (3a), $\tau = 6.92$ (verbreitertes t) (0.5 7-H), 8.4 (m) (1-H), 8.8 ppm (m) (2-H und 0.5 10-H)^[14]].



Die für $[D_5]-(3a)$ durch Isotopenmarkierung nachgewiesene Umlagerung überführt (3a) in sein Spiegelbild (3'a). Wir haben ihre Kinetik wegen des unergiebigen Zugangs zu (3a) mit Vorteil polarimetrisch ermittelt: (3b) wurde mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin in den Halbester (3e) (40 %, $F_p = 117$ –119°C) überführt, der mit (+)- α -Phenylethylamin in Ethanol-Hexan (1:1) das Salz (3f) (79 %, $F_p = 132$ –135°C) liefert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Ethanol-Hexan (1:1) verbleibt eine konstant schmelzende Fraktion (46 %, $F_p = 141$ –142°C), deren Spaltung mit 5proz. Salzsäure zum Halbester (–)-(3e)^[15] führt (75 %, $F_p = 119$ –121°C). Reduktion mit $LiAlH_4$ in Ether ergibt den Alkohol (–)-(3b) [97 %, $[\alpha]_D^{20} = -34.5$ (in $CHCl_3$)], der wie oben in das Chlorid überführt und reduziert wird. Nach gaschromatographischer Auf trennung des Produktgemisches erhält man (–)-(3a) [14 %, $[\alpha]_D^{25} = -10.0$ %, $[\alpha]_{407.7}^{20} = -19.5$ ° (jeweils in *n*-Dodecan)].

Die Racemisierung von $(-)$ - $(3a)$ wurde bis zu mindestens 60proz. Drehungsverlust in 0.1 M Dodecanlösung bei vier Temperaturen zwischen 179 und 193°C verfolgt. Den eingeschmolzenen und entgasten Proben war Tetralin als innerer Standard zugesetzt; jede polarimetrische Messung ($\lambda = 407.7$ nm) wurde von einer gaschromatographischen Verlustanalyse begleitet^[6]. Die Racemisierung verläuft nach der 1. Reaktionsordnung, und die Temperaturabhängigkeit ihrer Geschwindigkeitskonstante wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$\log k = (13.53 \pm 0.2) - (37800 \pm 300)/2.303 RT$$

wiedergegeben.

Die Freie Aktivierungsenergie der Butadienylcyclopropan-Umlagerung in $(3a)$ liegt somit um 5.0 kcal/mol über der in (1) ^[1]. Berücksichtigt man, daß (1) zuvor in die energiereichere transoide Konformation übergehen muß, so ist die Energieendifferenz für die pericyclische Reaktion selbst im cisoiden gegenüber dem transoiden Übergangszustand mit $\Delta\Delta F^* \geq 6$ kcal/mol anzusetzen. Es bleibt zu prüfen, ob diese Differenz im Fall von $(3a)$ ebenfalls durch Koordination an die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe aufgehoben wird.

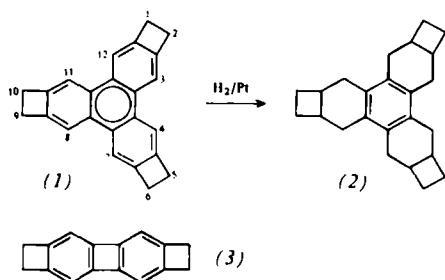
Eingegangen am 20. Oktober 1975 [Z 345]

- [1] W. Grimmel u. W. von E. Doering, Chem. Ber. 106, 1765 (1973).
- [2] R. Aumann, Angew. Chem. 85, 628 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 574 (1973).
- [3] 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).
- [4] Die Zuordnung der Signale entspricht der durch Doppelresonanz für $[\text{D}_2]-\text{(3d)}$ ermittelten [1].
- [5] Die absolute Konfiguration von $(-)$ - $(3e)$ und seinen Folgeprodukten ist nicht bekannt; die enantiomere Konfiguration $(3')$ ist für sie ebenso wahrscheinlich.
- [6] Der Substanzerlust betrug nie mehr als 10 %.

10,11-Dihydrocyclobuta[b]triphenylen und 1,2,5,6,9,10-Hexahydrotriscyclobuta[b,h,n]triphenylen^[**]

Von R. L. Funk und K. P. C. Vollhardt^[*]

Synthese und Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem anellierten gespannten Ring haben in letzter Zeit beträchtliches Interesse gefunden. Für Systeme, in denen ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit zwei gespannten Ringen verbunden ist, gibt es bedeutend weniger Beispiele. Wir berichten hier über die Synthese von 1,2,5,6,9,10-Hexahydrotriscyclobuta[b,h,n]triphenylen (1). In (1) ist ein aromatischer Tetraacyclus symmetrisch mit drei gespannten Ringen verknüpft^[1].



Behandlung einer konzentrierten (1.2 M) Lösung von 4-Brom-5-iod-1,2-dihydrocyclobutabenzol mit Magnesium (Raumtemperatur, 12 h) ergibt neben dem Biphenylen-Derivat

[*] R. L. Funk und Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, der Research Corporation und der Energy Research and Development Administration unterstützt.

(3) und dem gewünschten Triphenylen-Derivat (1)^[2] eine komplizierte Mischung halogenierter Kupplungsprodukte. Das neue Cyclobutaaren (1) wurde nach wiederholter präparativer Dünnschichtchromatographie auf SiO_2 (3% Ether in Pentan) durch fraktionierende Kristallisation aus Ether in Form farbloser Plättchen (Ausb. 0.5%) erhalten, die sich bei 260°C zersetzen, ohne zu schmelzen. Die Struktur wurde aus den Spektren und den chemischen Eigenschaften abgeleitet [MS: m/c = 306.1406 (ber. 306.1408), M^+ ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

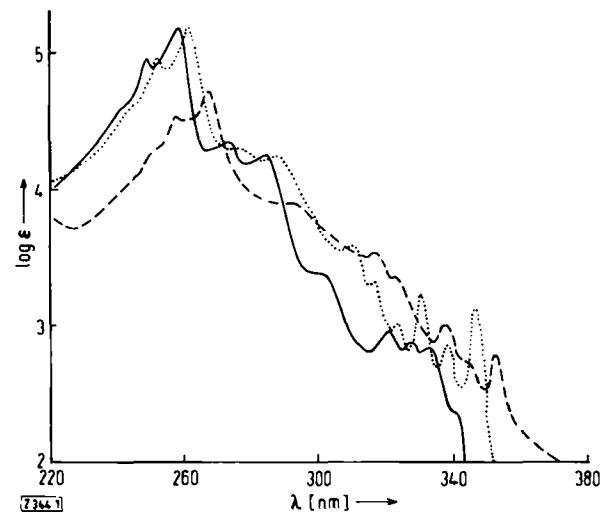
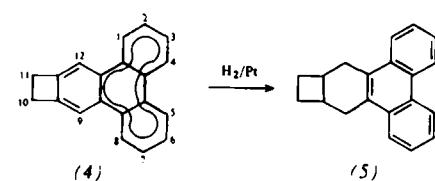


Abb. 1. Elektronenspektren von Triphenylen (1), (4) und (1) in 95proz. Ethanol.

$\tau = 1.70$ (s), 6.57 (s); Elektronenspektrum: Abb. 1]. Die Hydrierung über Pt (in Ethanol) führt ungewöhnlich schnell zum partiell hydrierten Benzol-Derivat (2)^[2, 6], einem farblosen Öl [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 6.6$ –8.3 (m); UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 227$ Sch, 238 Sch, 270].

Für Vergleichszwecke wurde auch das Modellsystem (4)^[2] mit einem anellierten Cyclobutanring (10,11-Dihydrocyclobuta[b]triphenylen) dargestellt, und zwar durch iod-katalysierte oxidative Photocyclisierung^[3] von 4,5-Diphenyl-1,2-dihydrocyclobutabenzol^[4] und anschließende präparative Dünnschichtchromatographie (Ausb. 82 %, Umsatz 38 %, Fp = 168–169°C). Die Strukturzuordnung basiert auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Hydrierung (Pt) führt zum Phenanthren-Derivat (5)^[2], Fp = 151–152°C.



Die zunehmende Spannung in der Reihe Triphenylen, (4), (1) spiegelt sich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen wider. Die Anellierung eines Cyclobutanringes an Triphenylen scheint die Bindungslokalisierung in einem Benzolring, wie in Formel (4) angegeben, zu verstärken. Dies wird aus der chemischen Verschiebung für 4-H, 5-H ($\tau = 1.32$) abgeleitet, die zwischen derjenigen im Phenanthren-Derivat (5) ($\tau = 1.25$) und in Triphenylen ($\tau = 1.44$)^[5, 7] liegt, der relativ großen chemischen Verschiebung für 9-H, 12-H ($\tau = 1.60$) sowie der Leichtigkeit, mit der sich (4) hydrieren läßt^[6]. Die Anellierung dreier Cyclobutanringe scheint die Bindungsfixierung wie in Formel (1) angegeben zu verstärken. Die Signale der aromatischen Protonen sind