

Das maximale Drehvermögen von (1b) und (2b) konnte mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode^[2] an den [Carbonyl-¹⁴C]-Carbonsäuren bestimmt werden. Aus den maximalen Drehwerten (Tabelle 1) ließ sich abschätzen, daß (1b) mit D-(+)- α -Phenyl-ethylamin im besten Falle in 72- bis 73proz. und (2b) mit Chinin in 98- bis 99proz. optischer Reinheit angefallen war.

Ausgehend von den optisch aktiven Carbonsäuren konnten die optisch aktiven Verbindungen (1c)–(1f) sowie (2a), (2c) und (2d) dargestellt werden (Tabelle 1). So lieferte die Umsetzung von (+)-(1b) bzw. (+)-(2b) mit Bleitetraacetat in Gegenwart von N-Chlorsuccinimid^[3] die positiv drehenden Brückenkopfchloride (+)-(1c) bzw. (+)-(2c). Als Nebenprodukte entstanden die Brückenkopfacetate (+)-(1e) und (+)-(2e), von denen nur (+)-(1e) isoliert wurde.

Aus den (+)-Chloriden (1c) bzw. (2c) waren durch Reduktion mit LiAlD₄ bzw. LiAlH₄ die optisch aktiven Kohlenwasserstoffe [1-D]-Trishomobarrelen (–)-(1f) bzw. Trishomobullvalen (+)-(2a) zugänglich. Die Hydrolyse der (+)-Chloride in wäßrigem Dioxan lieferte die optisch aktiven Alkohole (+)-(1d) und (+)-(2d).

Die außergewöhnliche Stabilität der Brückenkopfcarbeniumionen des Trishomobarrelen und Trishomobullvalens^[4] legte den Versuch nahe, die freien, optisch aktiven Kationen (1g) bzw. (2g) zu erzeugen. Bei der Umsetzung der Chloride (+)-(1c) bzw. (+)-(2c) in Dichlormethan mit Antimonpentafluorid bei –78°C (vgl. ^[4b]) entstanden schwach hellgelbe, klare Lösungen. Aus beiden (+)-Chloriden erhielt man negativ drehende Carbeniumion-Lösungen, die überraschend hohe Drehvermögen zeigten (vgl. Tabelle 1). Die Drehwerte der Lösungen änderten sich nicht nach 1–2 h bei –50°C; mit Wasser entstanden (+)-(1d) bzw. (+)-(2d), aus denen durch Reaktion mit Thionylchlorid bzw. konz. Salzsäure (+)-(1c) bzw. (+)-(2c) mit unveränderter optischer Reinheit zurückgewonnen werden konnten. Demnach racemisiert weder (1g) noch (2g) unter diesen Bedingungen, obwohl bei (1g) durch intermolekularen Hydridaustausch mit der zweiten Brückenkopfposition des Moleküls die Möglichkeit dazu gegeben wäre. Offenbar unterbleibt dieser Prozeß nicht aus sterischen Gründen^[5], sondern weil dabei intermediär ein 1,5-Trishomobarrelenylen-Dikation gebildet werden müßte.

Die chiralen Gerüste von (1) und (2) enthalten je sechs Chiralitätszentren. Berechnungen mit Hilfe des Konformations-Dissymmetrie-Modells von Brewster^[6] gestatten die Vorhersage, daß die rechtsdrehenden Derivate (1b)–(1d) sowie (2b)–(2d) und das (–)-(1f) die (all-S)-Konfiguration besitzen^[7]. Unter der Voraussetzung, daß dieses Modell^[6] bei gegebener Konfiguration den Drehsinn der Verbindungen (1) und (2) richtig wiedergibt, ist ein Vergleich der berechneten und gemessenen molaren Drehungen aufschlußreich (Tabelle 2).

Tabelle 2. Berechnete [6] und experimentelle molare Drehungen [$^{\circ}$] von (2S,4S,6S,8S,9S,11S)-1-Trishomobarrelen- (1) und (2S,4S,8S,10S,11S,13S)-1-Trishomobullvalen-Derivaten (2). Der Drehsinn bezieht sich auf die (+)-Carbonsäuren unter der Voraussetzung, daß sie die (all-S)-Konfiguration besitzen.

	X	[M] _{ber}	[M] _{exp}	[M] _{exp} – [M] _{ber}
(1a)	H [a]	0	0	0
(1b)	CO ₂ H	+260	+238	–22
(1c)	Cl	+443	+286	–157
(1d)	OH	+69	+113	+44
(1f)	D	–4	–1.8	+2.2
(2a)	H [b]	0	+201	+201
(2b)	CO ₂ H	+260	+503	+243
(2c)	Cl	+443	+562	+119
(2d)	OH	+69	+470	+401

[a] (2S,4R,6R,8S,9S,11R)-Konfiguration.

[b] (2S,4R,8R,10S,11S,13R)-Konfiguration.

Es fällt auf, daß die Differenzwerte $[M]_{\text{exp}} - [M]_{\text{ber}}$ für (2) alle positiv sind, während sie für (1) negativ oder schwach positiv ausfallen. Daher ist zu vermuten, daß zumindest beim Trishomobullvalensystem (2) die chirale Propellerstruktur des Kohlenstoffgerüsts nicht unerheblich zum Drehvermögen beiträgt. Insbesondere das hohe Drehvermögen des Kohlenwasserstoffs (2a) – er enthält drei (S)- und drei (R)-konfigurierte Chiralitätszentren und sollte nach Aussage des Modells^[6] keine Drehung zeigen – wäre nur so zu erklären. Demnach sind (2a) und besonders auch die stark drehenden freien Kationen (1g) und (2g) geeignete Testfälle für weiterentwickelte Modelle der optischen Aktivität^[8] und Chiralitätsfunktionen^[9].

Eingegangen am 22. März 1976 [Z 450]

CAS-Registry-Nummern:

rac. (1b): 59284-86-5 / (+)-(1b): 59246-21-8 / (–)-(1b): 59246-22-9 / (+)-(1c): 59246-23-0 / (+)-(1d): 59187-61-0 / (+)-(1e): 59187-62-1 / (–)-(1f): 59246-24-1 / (–)-(1g): 59284-82-1 / (+)-(2a): 59246-25-2 / rac. (2b): 59246-26-3 / (+)-(2b): 59246-27-4 / (–)-(2b): 59246-28-5 / (+)-(2c): 59246-29-6 / (+)-(2d): 59203-48-4 / (+)-(2e): 59169-65-2 / (–)-(2g): 59203-49-5 / Chinin: 130-95-0 / D-(+)- α -Phenyl-ethylamin: 3886-69-9 / L-(–)- α -Phenyl-ethylamin: 2627-86-3.

[1] a) A. de Meijere u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 376 (1970); b) A. de Meijere, O. Schallner u. C. Weitemeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 3483.

[2] Methode siehe H. Gerlach, Helv. Chim. Acta 49, 2481 (1966).

[3] K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Groh u. F. Kuhnen, Synthesis 1973, 493.

[4] a) A. de Meijere, O. Schallner u. C. Weitemeyer, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 56 (1972); b) A. de Meijere u. O. Schallner, ibid. 85, 400 (1973) bzw. 12, 399 (1973).

[5] Die Hydridabstraktion an (2a) durch (1g) zum Kation (2g) und zum Kohlenwasserstoff (1a) wurde beobachtet. W. Spielmann u. A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.

[6] J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc. 81, 5475, 5483, 5493 (1959); Tetrahedron 13, 106 (1961).

[7] Die absoluten Konfigurationen der Verbindungen (1) und (2) sind nicht bekannt; eine Röntgen-Strukturuntersuchung an (1c) ist im Gange.

[8] J. H. Brewster, Top. Curr. Chem. 47, 29 (1974).

[9] E. Ruch, Acc. Chem. Res. 5, 49 (1972).

Vier linear anellierte Cyclobutanringe:

Das Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]decan-System^[**]

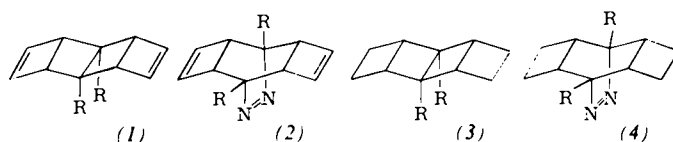
Von Hans-Dieter Martin und Mirko Hekman^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese^[1] des Pterodactyladiens (1), eines hochgespannten Vertreters der (CH)₁₀-Isomere. In der vorliegenden Arbeit teilen wir mit:

a) Die Darstellung, einen unerwarteten thermischen Zerfall und die durch Isotopenmarkierung abgeleitete Reorganisation des Pterodactylans (3).

b) Die Aufklärung des Thermolysemechanismus von (1).

c) Die Synthese und Thermolyse der Azoverbindungen (2) und (4). Die Verbindung (2) eröffnet einen von (1) verschiedenen Eintritt in die (CH)₁₀-Hyperfläche und ermöglicht es, zwischen den für (1) vorgeschlagenen Reaktionswegen zu entscheiden.

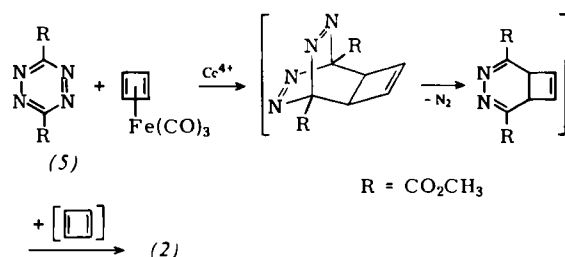


R = CO₂CH₃

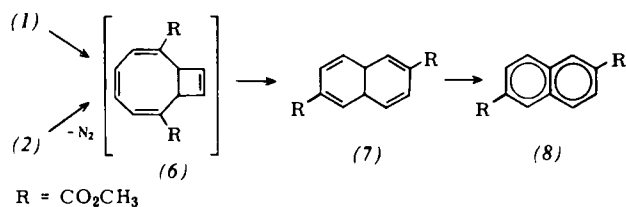
[*] Prof. Dr. H.-D. Martin und Dipl.-Ing. M. Hekman
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, 8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schmid, Zürich, und Herrn Dr. D. Bellus, Basel, für Diskussionen, Herrn Prof. Dr. J. Sauer, Regensburg, für die Überlassung unveröffentlichter Resultate. Kleine Ringe, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H.-D. Martin, S. Kagabu u. H.-J. Schiwiek, Tetrahedron Lett. 1975, 3311.

Umsetzung von Cyclobutadien-tricarbonylisen und Ammoniumcer(IV)-nitrat mit dem 3,6-disubstituierten *s*-Tetrazin (5) bei 0°C liefert (2), Fp=103–105°C.



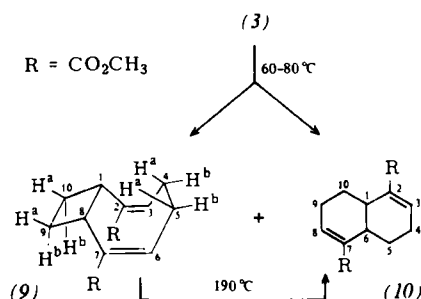
Erhitzt man (2) in Perchlorbutadien (2h, 140°C), so entsteht fast quantitativ das Naphthalin (8). NMR-spektroskopisch läßt sich vorübergehend das 4a,8a-Dihydronaphthalin (7)^[1] nachweisen.



Die Tatsache, daß aus (1) und aus (2) das gleiche Produkt (7) entsteht, zeigt als ersten Schritt der Thermolyse von (1) den Bruch der mittleren gespannten σ -Bindung an (Weg A in ^[1]). Als erstes Zwischenprodukt auf dem Weg von (1) nach (7) wurde ein unter den Reaktionsbedingungen instabiles Bicyclo[6.2.0]decatetraen (6) postuliert. Sein Tetrahydroderivat (9), das einer elektrocyclischen Ringöffnung zum Cyclodecapentaen nicht mehr zugänglich ist, sollte isolierbar sein. Das Verhalten der Verbindung (3), aus der (9) auf thermischem Weg gebildet werden könnte, war deshalb von Interesse.

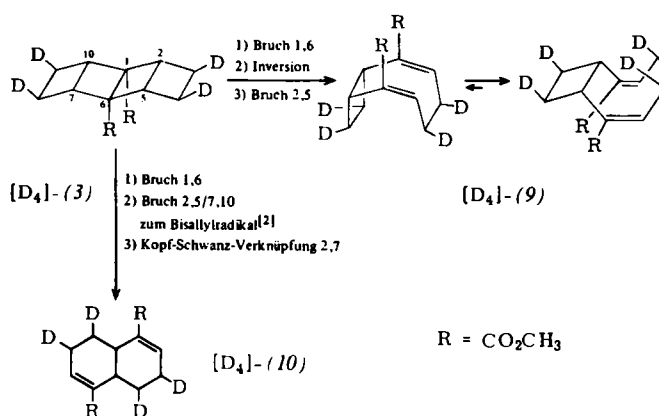
Die Thermolyse des aus (1) durch Hydrierung (Pd/C in CH₃OH) hergestellten Pterodactylans (3), Fp=57–60°C, in siedendem CCl₄ ergibt jedoch nicht nur (9), sondern daneben (Verhältnis 1 : 1) überraschenderweise auch (10).

Die Strukturen (9) und (10) gründen sich auf die spektralen Daten, auf den oxidativen Abbau von (9) mit Ozon oder KMnO₄/KIO₄, der zu Bernsteinsäure führt, und auf die Dehydrierung von (10) mit Dichlordicyaninon (DDQ) zu Dimethyl-1,5-naphthalindicarboxylat.



Die Umwandlung von (9) zu (10) erst bei etwa 190°C zeigt, daß (10) nicht als Folgeprodukt von (9) unter den milden Reaktionsbedingungen (60–80°C) aufgefaßt werden kann. Vielmehr werden sowohl (9) als auch (10) direkt aus (3) gebildet.

Die Thermolyse von tetradeutertem (3) gibt Auskunft über die Reorganisation des Moleküls und den Bildungsweg von (9) und (10). In [D₄]- (9) besetzt das Deuterium die Positionen 4a, 5a, 9a und 10a, in [D₄]- (10) 4, 5, 9 und 10. Der Ort der Deuterierung in (3) folgt aus den NMR-Spek-



tren von (3) und [D₄]- (3) in Gegenwart eines Verschiebungsreagens.

Die Azoverbindung (4), Fp=160–162°C, aus (2) durch Diimidreduktion gewonnen (Kaliumazodicarboxylat und Essigsäure bei 0°C), liefert thermisch als Hauptprodukt (9), daneben nur etwa 5% (10). Diese Produktverteilung steht mit Ergebnissen an anderen Azoverbindungen in Einklang^[3].

Die kinetischen Parameter von (1), (3), (11), (12) und (13) (Tabelle 1) sichern den einheitlichen Mechanismus, der mit der Spaltung der zentralen σ -Bindung beginnt, und schließen im Fall von (1) durch den Vergleich mit (12) und (13) eine primäre Cyclobutenringöffnung als (vorgeschlagenen^[1]) Alternativmechanismus aus. Anellierte Cyclobutan- oder Cyclobutenringe wie in (3) und (1) haben somit auf die Arrhenius-Parameter von (11) nahezu keinen Einfluß.

Tabelle 1. Kinetische Daten. G=Gasphase, L=Lösung.

Verbindung	E _a [kcal/mol]	log A	Lit.
(1)	24.5	12.0	[1]
(3)	24.1	11.9	diese Arbeit
(11)	25.5	12.1	diese Arbeit, [4]
(12)	31.7	13.6	diese Arbeit
(13)	32.6	14.0	[5]
	32.4	14.2	[6]

Eingegangen am 23. März 1976,
in gekürzter Form am 1. April 1976 [Z 452]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 49542-83-8 / (2): 59247-30-2 / (3): 59247-31-3 / (4): 59247-32-4 / (5): 2166-14-5 / (7): 59247-33-5 / (8): 840-65-3 / (9): 59247-34-6 / (10): 59247-35-7 / (11): 31947-22-5 / (12): 3097-63-0 / Cyclobutadien-tricarbonylisen: 12078-17-0.

- [1] H.-D. Martin u. M. Hekman, Angew. Chem. 85, 615 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 572 (1973).
- [2] Die Fragmentierung eines 1,4-Cyclohexandiyls in zwei Allylradikale ist mit etwa 25 kcal/mol endotherm. Anellierung zweier Vierringe (Spannungsenergie 52 kcal/mol) kann jedoch eine exotherme Spaltung zur Folge haben. Eine interessante Alternative ist die von H. Schmid vorgeschlagene Bildung eines intermediären *trans,trans*-Diens aus (3) als Vorstufe von (10).
- [3] L. A. Paquette, M. R. Short u. J. F. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 93, 7179 (1971); W. R. Roth zit. in J. K. Kochi: Free Radicals. Vol. 1, Wiley-Interscience 1973, S. 229; W. R. Roth u. M. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 3865. Die Äquibrierung intermediärer stickstofffreier Fragmente, wie sie im Fall der Diazabicyclo[2.2.2]octene beobachtet wurde, tritt hier möglicherweise nicht auf.
- [4] Die Thermolysekinetik von (11) wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Daniel Bellus, Basel, untersucht.
- [5] H. M. Frey, H.-D. Martin u. M. Hekman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 204.
- [6] R. S. Case, M. J. S. Dewar, S. Kirschner, R. Pettit u. W. Slegier, J. Am. Chem. Soc. 96, 7581 (1974).