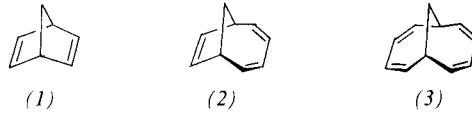


- [2] J. H. Fuhrhop, Angew. Chem. 88, 704 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 648 (1976); F. P. Schwarz, M. Goutterman, Z. Muljiani, D. H. Dolphin, Bioorg. Chem. 2, 1 (1972).
- [3] A. D. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, J. Org. Chem. 32, 476 (1967).
- [4] a) R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, J. Heterocycl. Chem. 12, 343 (1975); b) J. A. Anton, J. Kwong, P. A. Loach, ibid. 13, 717 (1976); c) J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tourog, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 74, 18 (1977).
- [5] O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 5125 (1975); E. Tsuchida, K. Honda, H. Sata, Inorg. Chem. 15, 352 (1976).
- [6] E. Bayer, G. Holzbach, Angew. Chem. 89, 120 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 117 (1977).
- [7] a) I. T. Harrison, S. Harrison, J. Am. Chem. Soc. 89, 5723 (1967); C. C. Leznoff, J. Y. Wong, Can. J. Chem. 50, 2892 (1972); J. M. J. Fréchet, L. J. Nuyens, ibid. 54, 926 (1976); J. Y. Wong, C. Manning, C. C. Leznoff, Angew. Chem. 86, 743 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 666 (1974); b) C. C. Leznoff, Acc. Chem. Res. 11, 327 (1978).
- [8] T. M. Fyles, C. C. Leznoff, Can. J. Chem. 54, 935 (1976); M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, J. Org. Chem. 41, 3877 (1976); T. M. Fyles, C. C. Leznoff, J. Weatherston, Can. J. Chem. 54, 1031 (1978).
- [9] M. Meot-Ner, J. H. Green, A. D. Adler, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 641 (1973).

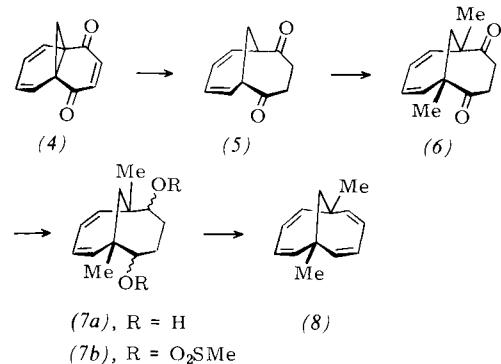
## 1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen, ein höheres Vinyloges des Norbornadien

Von Jürgen Frank, Wolfram Grimme und Johann Lex<sup>[\*]</sup>

Die Homokonjugation zwischen den ungesättigten Brücken in Norbornadien (1) und Bicyclo[4.2.1]nonatrien (2) zeigt sich im PE-spektroskopischen<sup>[1a]</sup> sowie chemischen<sup>[1b, 1c]</sup> Verhalten beider Verbindungen. Für das nächst höhere Vinyloge dieser Reihe, das bisher unbekannte Bicyclo[4.4.1]undecatetraen (3), ist eine entsprechende Wechselwirkung zu erwarten.



Zwar liegt mit 1,6-Methano[10]annulen<sup>[2]</sup> das vollständig konjugierte Gerüst seit Jahren vor, doch wurden von seinen Dihydroderivaten bisher nur das 1,2-<sup>[3a]</sup> und das 2,5-Isomer<sup>[3b]</sup> gefasst. Das Vermeiden der Struktur (3) mit zwei sp<sup>3</sup>-hybridisierten Brückenköpfen dürfte auf dem besonders hohen Spannungszuwachs (ca. 2 · 6.8 kcal/mol<sup>[4]</sup>) beim Übergang von 1,6-Methano[10]annulen in (3) beruhen. Wegen der somit zu erwartenden leichten Doppelbindungsverschiebung in (3) haben wir die methylstabilisierte Titelverbindung (8) synthetisiert.



Das tricyclische „2,5-Chinon“ (4)<sup>[5a]</sup> wird durch Zinkstaub in 95proz. Essigsäure bei Raumtemperatur zum bicyclischen 2,5-Dion (5)<sup>[5b]</sup> reduziert (92 % Ausbeute), das sich über das

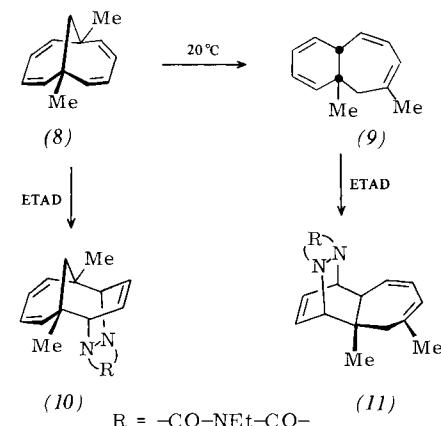
mit Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran bei 0°C erzeugte Bis-enolat mit Methyliodid an beiden Brückenköpfen zu (6) methylieren lässt (42 %). (Physikalische Daten siehe Tabelle 1.) Die Umsetzung von (6) mit Natriumtetrahydridoborat in Methanol liefert die stereoisomeren Diole (7a) (62 %) als 3:2-Gemisch eines *cis*-Isomers unbekannter Konfiguration mit der *trans*-Verbindung (*Fp*=157°C). Durch Veresterung des Gemisches mit Methansulfonylchlorid in Pyridin werden die Bismethansulfonate (7b) erhalten (88 %), die man mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid unter Eiskühlung umsetzt. Aus dem Pentanextrakt der Reaktionslösung wird durch Niederdruckchromatographie (Kieselgel, Pentan) bei -10°C als Produkt der zweifachen Eliminierung die Titelverbindung (8) isoliert (22 %). Die NMR-Spektren (Tabelle 1) beweisen ihre C<sub>2v</sub>-Symmetrie, das UV-Spektrum zeigt gegenüber dem 1,3-Cycloheptadiens eine bathochrome Verschiebung um 17 nm, die sich mit einer Homokonjugation oder mit der planaren Fixierung der Dien-Einheiten deuten lässt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (5), (6), (8), (9), (10) und (11). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden bei 90 MHz in CDCl<sub>3</sub> [(8) und (9)] in CCl<sub>4</sub>] aufgenommen.

(5), <i>Fp</i> =35°C; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ =6.10 (AA'BB', H-7, 8, 9, 10), 3.70 (m, H-1, 6), 2.63 (AA'BB', H-3, 3', 4, 4'), 2.33 (triplettetes AB, $\Delta_V$ =31.6 Hz, $J$ =16.5 Hz, H-11, 11')
(6), <i>Fp</i> =52°C; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ =6.1–5.5 (AA'BB', H-7, 8, 9, 10), 3.1–2.4 (AA'BB', H-3, 3', 4, 4'), 2.10 (AB, $\Delta_V$ =25.8 Hz, $J$ =15 Hz, H-11, 11'), 1.28 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> )
(8), <i>Fp</i> =18°C; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ =5.43 (enges AA'BB', 8 Olefin-H), 2.53 (s, 2 H, CH <sub>2</sub> ), 1.25 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 20 MHz): $\delta$ =140.81 (C-2, 5, 7, 10), 122.31 (C-3, 4, 8, 9), 50.77 (C-11), 44.39 (C-1, 6), 31.60 (2C, CH <sub>3</sub> ); UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ =245 nm ( $\epsilon$ =4200), 255 (5000), 265 (3600)
(9), <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ =5.8–5.2 (m, 7 Olefin-H), 2.72 (t, H-1), 2.05 (AB, $\Delta_V$ =72.7 Hz, $J$ =15 Hz, H-6, 6'), 1.90 (s, 5-CH <sub>3</sub> ), 1.03 (s, 7-CH <sub>3</sub> ); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}$ =236 nm ( $\epsilon$ =10000), 257 (6600) sh
(10), <i>Fp</i> =152°C; <sup>1</sup> H-NMR [a]: $\delta$ =6.13 (AA'XX'-Halbspektrum, H-3, 4), 5.7 (enges m, H-7, 8, 9, 10), 4.50 (AA'XX'-Halbspektrum, H-2, 5), 3.62 (q, 2 H; CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.02 (AB, $\Delta_V$ =35.7 Hz, $J$ =13.5 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.27 (t, 3 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.25 (s, 6 H, CH <sub>3</sub> ); MS: <i>m/e</i> =299 (M <sup>+</sup> )
(11), <i>Fp</i> =137°C; <sup>1</sup> H-NMR [b]: $\delta$ =6.42 (t, H-9, 10), 5.87 (m, H-2, 3, 4), 4.67 (m, H-11), 4.30 (t, H-8), 3.87 (q, 2 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.23 (AB, $\Delta_V$ =104.5 Hz, $J$ =13.5 Hz, H-6, 6'), 1.95 (s, 5-CH <sub>3</sub> ), 1.57 (m, H-1), 1.20 (t, 3 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.00 (s, 7-CH <sub>3</sub> ); UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}$ =248 nm ( $\epsilon$ =10300)

[a] Molekülgerüst in Analogie zu (8) numeriert. [b] Molekülgerüst in Analogie zu (9) numeriert.

Mit 4-Ethyl-1,2,4-triazolindion (ETAD) liefert (8) in Aceton bei 0°C das Monoaddukt (10) (67 %); der Bicyclus reagiert also wie sein nächst niederes Vinyloges (2)<sup>[6]</sup> und nicht analog zum Norbornadien (1) über die Positionen 2, 10.



Die überraschendste Eigenschaft der Verbindung (8) ist ihre thermische Empfindlichkeit: Sie wandelt sich bereits bei Raumtemperatur in 5,7-Dimethyl-cis-bicyclo[5.4.0]undeca-

[\*] Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. J. Frank, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

2,4,8,10-tetraen (9) um. Die Umlagerung verläuft in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei  $26^\circ\text{C}$  nach der 1. Reaktionsordnung;  $k = (1.31 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Den Beweis für das Vorliegen von (9) erbrachte die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) seines Cycloadduktes (11) mit ETAD, das in Aceton-Lösung bei 0°C neben dem Stereoisomer mit *endo*-ständigem siebengliedrigem Ring ( $F_p = 112^\circ\text{C}$ ) im Verhältnis 3 : 4 entsteht. Bei der Niederdruckchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigester 4 : 1 wird (11) als zweite Komponente eluiert und anschließend aus Ether umkristallisiert (20 %).

Das Addukt (11) entsteht durch Angriff des Dienophils auf den sechsgliedrigen Ring in (9) von der konkaven Seite her. Im Addukt bilden die Ebenen der Doppelbindungen des siebengliedrigen Ringes einen Winkel von  $38.5^\circ$ .

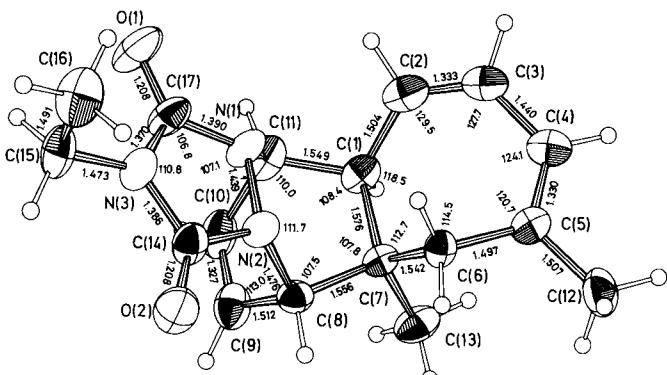
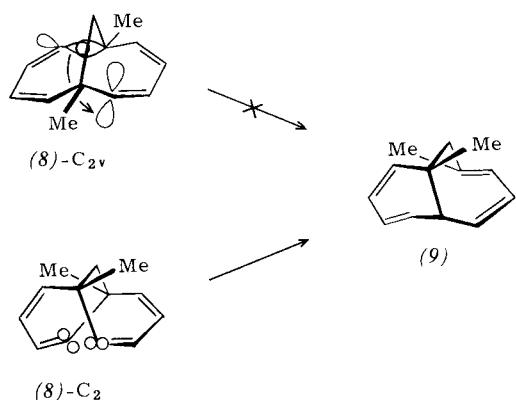


Abb. 1. Molekülstruktur des Cycloadduktes (11) von 4-Ethyl-1,2,4-triazolidinon (ETAD) an 5,7-Dimethyl-*cis*-bicyclo[5.4.0]undeca-2,4,8,10-tetraen (9) (Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °). Verbindung (11) kristallisiert monoklin. Raumgruppe P<sub>2</sub>1/c, mit  $a = 13.684(3)$ ,  $b = 7.607(2)$ ,  $c = 16.142(4)$  Å;  $\beta = 109.84(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$ ,  $\rho_{\text{exp.}} = 1.263$  g/cm<sup>3</sup>. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (CAD-4 der Fa. Enraf Nonius) mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung durchgeführt ( $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ). Über direkte Methoden konnten die schwereren Atome lokalisiert werden, eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der Wasserstoffatome. Die Verfeinerung der Atomparameter (C, N, O anisotrop, H isotrop) mit den Strukturfeinheiten von 1441 beobachteten Reflexen ( $|l| > 2\sigma_l$ ) konvergierte bei  $R = 0.045$ .

Die Umlagerung (8) → (9) läßt sich formal als sigmafrohe 1,5-Verschiebung<sup>[7]</sup> einer Butadieno-Brücke beschreiben; dieser Reaktionstyp tritt bei den niederen Vinylogen (2) und (1) erst bei wesentlich höheren Temperaturen auf und beschränkt sich auf Verschiebungen der Methanobrücke<sup>[1c, 8]</sup>. Ein anderer Reaktionsablauf erscheint daher einleuchtender: An einem Molekülmodell wird deutlich, daß für (8) neben der winkelgespannten C<sub>2v</sub>-Konformation eine Twistkonformation mit C<sub>2</sub>-Symmetrie möglich ist, in der die Winkelspannung verschwindet, aber die Butadien-π-Orbitale mit je einem Ende σ-artig gegeneinander gepreßt werden.



Die Umlagerung von (8)-C<sub>2</sub>, die mit dem Knüpfen der transanularen Bindung beginnt, verläuft entweder unter gleich-

zeitigem Lösen einer Brückenkopfbindung (vgl. photochemische Di- $\pi$ -methan-Umlagerung<sup>[9]</sup>) oder unter Passieren eines zweifach allylstabilisierten Diradikals. Die Wechselwirkung der Butadieno-Brücken in (8) äußert sich somit eher als trans-anulare  $\sigma$ -Überlappung denn als cyclische Homokonjugation.

Eingegangen am 4. Oktober 1978 [Z 102]

### CAS-Registry-Nummern:

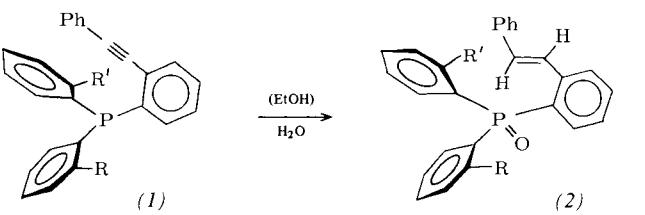
- (4): 33237-03-5 / (5): 68388-80-7 / (6): 68388-81-8 / (7a): 68388-82-9 /  
 (7b): 68388-83-0 / (8): 68388-84-1 / (9): 68388-85-2 / (10): 68388-86-3 /  
 (11): 68388-87-4 / 4-Ethyl-1,2,4-triazolindion: 40609-72-1.

- [1] a) *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970), zit. Lit.; b) *E. F. Ullman*, Chem. Ind. (London) 1958, 1173; A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. 81, 667 (1959); R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, J. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1962, 615; c) *J. A. Berson, R. R. Boettcher, J. J. Vollmer*, J. Am. Chem. Soc. 93, 1540 (1971).
  - [2] *E. Vogel, H. D. Roth*, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 228 (1964).
  - [3] a) *W. A. Böll*, Tetrahedron Lett. 1968, 5531; b) *W. Klug*, Dissertation, Universität Köln 1972.
  - [4] *R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. v. E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder*, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).
  - [5] a) *E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther*, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 398 (1971); b) *E. Lohmar*, Dissertation, Universität Köln 1967.
  - [6] Das bei 0°C in Aceton-Lösung erhaltene Cycloaddukt von ETAD an (2) schmilzt bei 102–104°C.
  - [7] *R. B. Woodward, R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
  - [8] *W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swift, G. E. Pollard*, Ind. Eng. Chem. 50, 1131 (1958).
  - [9] *S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman*, Chem. Rev. 73, 531 (1973).

## Addition von Wasser an *o*-Phenylethynyl-substituierte Triphenylphosphane

Von Werner Winter<sup>[\*]</sup>

Beim Umkristallisieren des *o*-Phenylethinyl-substituierten Triphenylphosphans (*1a*)<sup>[1a]</sup> aus handelsüblichem Ethanol konnte überraschenderweise das Triphenylphosphinoxid (*2a*) mit einem (stereospezifisch entstandenen) *trans*-Stilben-Strukturelement isoliert werden. Die analoge Reaktion mit den Phosphanen (*1b*) und (*1c*)<sup>[1b]</sup> führte ebenfalls stereospezifisch zu den Phosphanoxiden (*2b*) bzw. (*2c*). Die Charakterisierung der durch eine formale Addition von H<sub>2</sub>O entstandenen Produkte (*2a*)–(*2c*) gelang anhand ihrer spektroskopischen Daten<sup>[2]</sup>.



(a), R, R' = H; (b), R = - $\equiv$ -Ph, R' = H; (c), R, R' = - $\equiv$ -Ph

In heißem wasserfreiem Ethanol blieben die Verbindungen (1a)–(1c) völlig stabil und konnten „normal“ umkristallisiert werden. Somit mußte die H<sub>2</sub>O-Anlagerung auf den Wassergehalt des handelsüblichen Ethanols zurückgeführt werden. Die Reaktion gelang auch in anderen wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Aceton/H<sub>2</sub>O. Bei Verwendung von aprotonischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton) und D<sub>2</sub>O entstanden die deuterierten *trans*-Olefine.

[\*] Dr. W. Winter

Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen