

einige Derivate. So war z. B. als einziges 1,3-disubstituiertes Cyclooctatetraen das 1,3-Dimethylderivat bekannt, das durch Pyrolyse von 2,8-Dimethylsemibullvalen erhalten wurde. Wir beschreiben am Beispiel von 1,3-Di-*tert*-butylcyclooctatetraen (4) einen einfachen Zugang zu Verbindungen mit diesem Substitutionsmuster.

Die Oxidation des käuflichen 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechins (1) nach Literaturangaben<sup>[1]</sup> führte zum *o*-Chinon (2) (rotbraune Nadeln, Fp = 114–115 °C), das mit Cyclobutadien (aus dem Fe(CO)<sub>5</sub>-Komplex freigesetzt<sup>[2]</sup>) in 51% Ausbeute das Diels-Alder-Addukt (3) ergab (gelbe Kristalle, siehe Tabelle 1). (3) ließ sich wie vergleichbare ungesättigte bicyclische  $\alpha$ -Diketone photochemisch bisdecarbonylieren<sup>[3]</sup>. Eine Lösung von (3) in Chloroform ergab bei Bestrahlung mit einer 450W-Hanovia-Lampe (0 °C, 90 min) die Titelverbindung (4) in 77% Ausbeute (Tabelle 1). (4) reagiert mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion in siedendem Ethylacetat ausschließlich zum Cycloaddukt (5) (Tabelle 1), in dem sich die voluminösen *tert*-Butylgruppen wie erwartet<sup>[4]</sup> am Cyclobutenring befinden. Durch alkalische Hydrolyse und anschließende Oxidation mit MnO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> geht (5) wieder in (4) über, eine farblose Flüssigkeit.

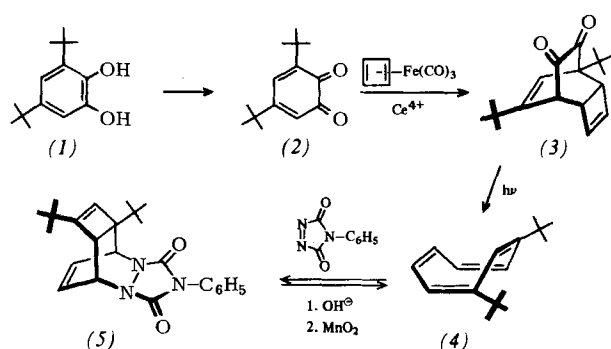


Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen (3)–(5).

(3), Fp = 120–122 °C; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS): $\delta$ = 6.0–5.75 (m, 3H), 3.6–3.38 (m, 1H), 3.34–3.12 (m, 2H), 1.14 (s, 9H), 0.98 (s, 9H); MS: <i>m/e</i> = 272.1776 (ber.), 272.1783 (gef.)
(4), <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS): $\delta$ = 6.08–5.37 (m, 6H), 1.08 (s, 9H), 1.05 (s, 9H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS): $\delta$ = 153.66, 150.86, 132.61, 132.32, 130.43, 130.00, 123.41, 120.90, 36.55, 36.27, 29.87, 29.77
(5), Fp = 149–150 °C; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS): $\delta$ = 7.38 (m, 5H), 6.3 (ddd, <i>J</i> = 7, 6.5, 2 Hz, 1H), 5.94 (ddd, <i>J</i> = 6.5, 6.5, 1.5 Hz, 1H), 5.60 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1H), 5.2–4.82 (m, 2H), 3.12 (dd, <i>J</i> = 4.5, 2 Hz, 1H), 1.13 (s, 9H), 1.02 (s, 9H)

Bei „wannenartiger“ Form im Grundzustand gehört (4) zur Punktgruppe C<sub>1</sub>. Dies erfordert, daß die beiden *tert*-Butylgruppen chemisch verschieden sind und schließt eine schnelle  $\pi$ -Bindungsverschiebung unter den Bedingungen der spektroskopischen Messungen aus. In Einklang mit der *anscheinend* statischen Natur von (4) bei Raumtemperatur besteht sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) aus mehreren Multipletts der sechs olefinischen Protonen sowie zwei Singulets (je 9H) bei  $\delta$  = 1.08 und 1.05. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigt zwölf Signale. Wir untersuchen derzeit die Chiralität von (4)<sup>[6]</sup>.

Die beschriebene Synthese läßt sich auf andere 1,3-disubstituierte Cyclooctatetraene übertragen. Die erforderlichen *o*-Benzochinone sind auf konventionellen Wegen zugänglich<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 237a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1020-31-1 / (2): 3383-21-9 / (3): 70528-24-4 / (4): 70528-25-5 / (5): 70528-26-6 / Tricarbonsyl(η<sup>4</sup>-1,3-cyclobutadien)eisen: 12078-17-0 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion: 4233-33-4.

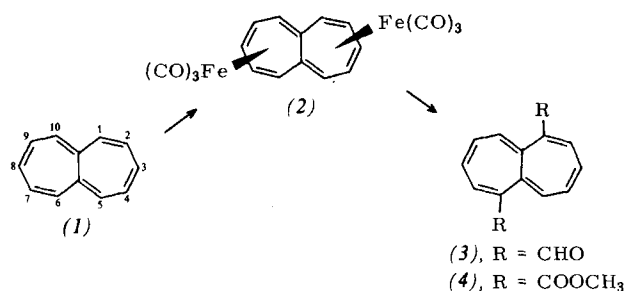
- [1] W. Flaig, T. Ploetz, H. Biergans, Justus Liebigs Ann. Chem. 597, 196 (1955); R. C. DeSelms, W. R. Schleigh, Synthesis 1973, 614.
- [2] L. A. Paquette, L. M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. 93, 5128 (1971); L. Brenner, J. S. McKennis, R. Pettit, Org. Synth. 55, 43 (1976).
- [3] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Chem. Commun. 1968, 1702; J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, Tetrahedron Lett. 1969, 125; M. B. Rubin, M. Weiner, H.-D. Scharf, J. Am. Chem. Soc. 98, 5699 (1976), zit. Lit.; R. N. Warrener, E. E. Nunn, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1976, 2355; R. N. Warrener, P. A. Harrison, R. A. Russell, M. N. Paddon-Row, ibid. 1977, 2031; R. N. Warrener, R. A. Russell, T. S. Lee, ibid. 1977, 49.
- [4] L. A. Paquette, D. R. James, G. H. Birnberg, J. Am. Chem. Soc. 96, 7454 (1974).
- [5] D. R. James, G. H. Birnberg, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 7465 (1974).
- [6] L. A. Paquette, J. M. Gardlik, J. M. Photis, J. Am. Chem. Soc. 98, 7096 (1976); J. M. Gardlik, L. K. Johnson, L. A. Paquette, B. A. Solheim, J. P. Springer, J. Clardy, ibid. 101, 1615 (1979); J. M. Gardlik, L. A. Paquette, R. Gleiter, ibid. 101, 1617 (1979).
- [7] J. Cason, Org. React. 4, 305 (1948); H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 76, 313 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 401 (1964); W. M. Horspool, Q. Rev. Chem. Soc. 23, 204 (1969); S. Patai: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Wiley-Interscience, New York 1974.

## Heptalen-bis(tricarbylisen)

Von Emanuel Vogel, Dimitrios Kerimis, Neil T. Allison, Robert Zellerhoff und Jürgen Wassen<sup>[\*]</sup>

Professor Tetsuo Nozoe zum 77. Geburtstag gewidmet

Das durch spektroskopische<sup>[1a]</sup> und strukturchemische<sup>[1b]</sup> Untersuchungen als Olefin charakterisierte 12 $\pi$ -Elektronensystem Heptalen (1) reagiert erwartungsgemäß sehr leicht mit elektrophilen Agentien, doch konnten die in einigen Fällen gebildeten Heptaleniumsalze bisher nicht in substituierte Heptalene umgewandelt werden. Neue Versuche zur Derivatisierung von (1) schienen angezeigt, nachdem sich unabhängig erhaltene disubstituierte Heptalene als stabil erwiesen hatten<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt gefunden, daß (1) über Heptalen-bis(tricarbylisen) (2) in 1,6-Stellung substituierbar ist.



Heptalen-bis(tricarbylisen) (2), im Gegensatz zum freien Liganden an der Luft beständig, entsteht als Hauptprodukt, wenn (1) mit Benzylidenacetone(tricarbylisen) (Molverhältnis 1:2.5) in Toluol 15 h auf 50 °C erhitzt wird. Das durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Pentan) abgetrennte (2) kristallisiert aus Tetrachlormethan in tiefroten Rhomben; Ausbeute 35–40%.

Die Struktur des neuen Heptalen-Übergangsmetall-Komplexes (2) (ausgenommen die Stereochemie) folgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1). Das ABCDE-Spinsystem ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Protonen von Dien-Fe(CO)<sub>3</sub>-Einheiten bei höherer Feldstärke absorbieren als die Protonen unkomplexierter Doppelbindungen, nur mit

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. D. Kerimis, Dr. N. T. Allison [\*\*], Dr. R. Zellerhoff, Dr. J. Wassen

Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

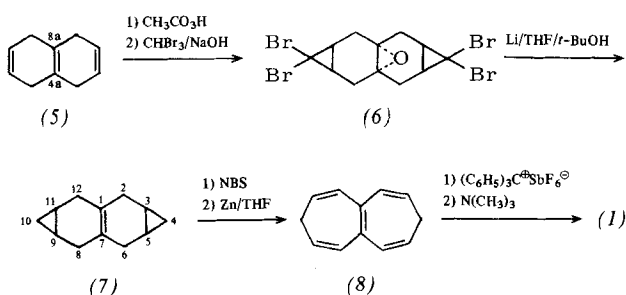
[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat

(2) vereinbar (Entkopplungsexperimente). Zugunsten von (2) sprechen außerdem Zahl und Lage der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale. Die Stereochemie des Komplexes (2) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse im Arbeitskreis von H. J. Lindner<sup>[3]</sup> geklärt: Die beiden  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen befinden sich überraschenderweise auf der gleichen Seite des Heptalens.

Zur elektrophilen Substitution an (2) schien wie bei anderen Olefin-Tricarbonylisen-Komplexen<sup>[4]</sup> die Formylierung nach Vilsmeier am günstigsten. Ließ man (2) mit Phosphoroxidchlorid (Molverhältnis 1:20) in Dimethylformamid (zunächst bei 0 °C und dann 12 h bei 50 °C) reagieren, so entstand unmittelbar 1,6-Heptalendicarbaldehyd (3), der durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Pentan) und Umkristallisation aus Ether/Pentan in rotbraunen Kristallen gewonnen wurde; Ausbeute 20%. Ähnlich den bekannten Heptalenen mit zwei elektronegativen Substituenten ist (3) an der Luft beständig.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (3) (Tabelle 1) läßt aufgrund charakteristischer Veränderungen unterhalb -40 °C darauf schließen, daß in (3) eine schnelle  $\pi$ -Bindungsverschiebung stattfindet und daß die miteinander im Gleichgewicht stehenden beiden nichtäquivalenten Doppelbindungsisomere im Mengenverhältnis von etwa 1:1 vorliegen. Aus der Koaleszenz ( $T_c = -70$  °C;  $\delta\nu = 38$  Hz) der Aldehydprotonen-Signale ergibt sich die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der  $\pi$ -Bindungsverschiebung zu 9,9 kcal/mol.

1,6-Heptalendicarbaldehyd (3) ist eine geeignete Ausgangsverbindung für 1,6-Heptalendicarbonsäuredimethylester (4) und andere 1,6-disubstituierte Heptalene. Der Diester (4), der nach Corey<sup>[5]</sup> leicht erhalten wird [rote Prismen (aus Hexan); Ausbeute 41%], ist ebenfalls ein dynamisches System mit annähernd gleichen Anteilen der beiden Doppelbindungsisomere, wie aus der Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums abgeleitet wurde (Tabelle 1; Änderungen der Methylprotonen-Signale:  $T_c = -17$  °C;  $\delta\nu = 2,8$  Hz). Bemerkenswert erscheint, daß der Austausch von CHO in (3) durch  $\text{COOCH}_3$  die freie Aktivierungsenthalpie der  $\pi$ -Bindungsverschiebung von 9,9 auf 14 kcal/mol erhöht. Dies dürfte sterische Ursachen haben.



Der Komplex (2) verspricht eine breitere Erschließung der Heptalen-Chemie, sofern Wege gefunden werden, Heptalen (1) besser zugänglich zu machen. Eine rationelle neue Synthese von Heptalen ging von der Beobachtung aus, daß die tetrasubstituierte Doppelbindung von Isotetralin (5) durch Epoxidierung reversibel geschützt werden kann.

Das aus Isotetralin (5) selektiv erhältliche 4a,8a-Epoxid ergibt mit Bromoform (fünffacher Überschuß) und 50proz. Natronlauge in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) das Bisaddukt (6)<sup>[6]</sup> mit zum Oxiranring *trans*-ständigen Cyclopropanringen [ $\text{Fp} = 100$  °C (Zers.); Ausb. 60–70%]. Behandlung von (6) mit Lithium und *tert*-Butanol in Tetrahydrofuran (24 h Erhitzen unter Rückfluß nach Abklingen der anfänglich heftigen Reaktion) bewirkt sowohl die reduktive Eliminierung der vier Bromatome als

auch den Sauerstoffentzug, so daß in einem Schritt der Kohlenwasserstoff (7) entsteht (Ausbeute 50–55%; siehe Tabelle 1). Da die Bromatome wesentlich rascher als das Sauerstoffatom entfernt werden, ist es bei verkürzter Reaktionszeit (1 h) möglich, das Epoxid von (7), *trans,trans*-13-Oxapentacyclo[5.5.1.0<sup>1,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>9,11</sup>]tridecan (Fp = 71–72 °C; Ausb. 60–65%), zu fassen. Um (7) in (8) umzuwandeln, wurde (7) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (Molverhältnis 1:6) in Gegenwart von Azobisisobuttersäurenitril in Tetrachlormethan erhitzt (60 min) und das hierbei gebildete, hauptsächlich aus dem erwarteten Tetrabromsubstitutionsprodukt (Stereoisomere) bestehende halbkristalline Gemisch in rohem Zustand mit Zink in Tetrahydrofuran (30 min, Rückfluß) enthalogeniert. Destillation im Hochvakuum ergab das neue 3,8-Dihydroheptalen (8) ( $\text{Kp} = 44\text{--}45$  °C/ca.  $10^{-4}$  Torr) mit einem Reinheitsgrad von 95% (Ausb. 35–40%). (8) ist für weitere Umsetzungen ausreichend rein, kann jedoch durch verlustreiche Kristallisation aus Pentan bei tiefer Temperatur gereinigt werden (siehe Tabelle 1)<sup>[7]</sup>. Zur Umwandlung in (1) wurde (8), wie für die isomeren Dihydroheptalene beschrieben<sup>[1a]</sup>, durch Hydridabstraktion (mit Triphenylmethylhexafluoroantimonat in Dichlormethan) und Deprotonierung (mit Trimethylamin) dehydriert (Ausbeute 88–93% bzw. 55–60%). Das intermediär gebildete Heptaleniumsalz wurde isoliert, Fp = 155 °C (Zers.).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2), (3), (4), (7) und (8).

(2), Fp = 185 °C (Zers.); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm ( $\epsilon = 17200$ ), 329 (21 100), 443 (8800); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2058, 2040, 1988, 1975 $\text{cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 2,44$ (t, H-4, 9), 2,98 (d, H-1, 6), 4,60 (m, H-2, 7), 4,79 (m, H-3, 8), 5,46 (d, H-5, 10) [a]
(3), Fp = 105 °C; UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm ( $\epsilon = 15800$ ), 362 (5100), 485 (860); IR (CsI): 1670 $\text{cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H}$ -NMR [ $\text{CDCl}_3$ ; Raumtemperatur (Bereich des schnellen Austauschs)]: $\delta = 6,11$ (d, H-5, 10), 6,65 (m, H-3, 4, 8, 9), 7,08 (d, H-2, 7), 9,80 (s, 2 CHO)
(4), Fp = 90–91 °C; UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 271$ nm ( $\epsilon = 1700$ ), 334 (4300), 420 (790, Sch); IR (CsI): 1720 $\text{cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H}$ -NMR [ $[\text{D}_2]$ -Tetrachlorethan; +110 °C (Bereich des schnellen Austauschs)]: $\delta = 3,70$ (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 6,13 (m, H-5, 10), 6,50 (m, H-3, 4, 8, 9), 7,15 (d, H-2, 7)
(7), Kp = 52–53 °C/0,4 Torr; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 0,22$ (m, H-4, 4, 10, 10), 0,95 (m, H-3, 5, 9, 11), 2,1 (m, H-2, 2, 6, 6, 8, 8, 12, 12)
(8), Fp = 33–34 °C; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 230$ nm ( $\epsilon = 40900$ , Sch), 234 (43100), 299 (7700); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ): $\delta = 2,16$ (t, $J = 6,8$ Hz, H-3, 3, 8, 8), 5,50 (dt, $J_{12} = 10,2$ Hz, $J_{23} = 6,8$ Hz, H-2, 4, 7, 9), 6,25 (d, $J = 10,2$ Hz, H-1, 5, 6, 10)

[a] Ein eingehenderes Studium der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren hat ergeben, daß die bei Raumtemperatur gemäß Struktur (2) lokalisierten Doppelbindungen bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger 1,2-Verschiebung der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen wandern, wobei Edukt und Produkt im Verhältnis von Enantiomeren stehen; vgl. hierzu das dynamische Verhalten von Cyclooctatetraen(tricarbonylisen): F. A. Cotton, D. L. Hunter, J. Am. Chem. Soc. 98, 1413 (1976).

Eine weitere, ebenfalls von Isotetralin ausgehende ergiebige Heptalen-Synthese wurde gleichzeitig im Arbeitskreis von Paquette<sup>[8]</sup> entwickelt.

Eingegangen am 22. Februar 1979 [Z 237 b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. J. Dauben, Jr., D. J. Bertelli, J. Am. Chem. Soc. 83, 4659 (1961); E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 732 (1974); b) H. J. Lindner, B. Kitschke, ibid. 88, 123 (1976) bzw. 15, 106 (1976); J. Stegemann, H. J. Lindner, Tetrahedron Lett. 1977, 2515.
- [2] E. Vogel, J. Ippen, Angew. Chem. 86, 778 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 734 (1974); E. Vogel, F. Hogrefe, ibid. 86, 779 (1974) bzw. 13, 735 (1974); K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, ibid. 88, 121 (1976) bzw. 15, 104 (1976).
- [3] J. Stegemann, H. J. Lindner, J. Organomet. Chem. 116, 223 (1979).
- [4] Übersicht: A. J. Birch, I. D. Jenkins in H. Alper: Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Academic Press, New York 1976, Vol. 1, S. 1.
- [5] E. J. Corey, N. W. Gilman, B. E. Ganem, J. Am. Chem. Soc. 90, 5616 (1968).

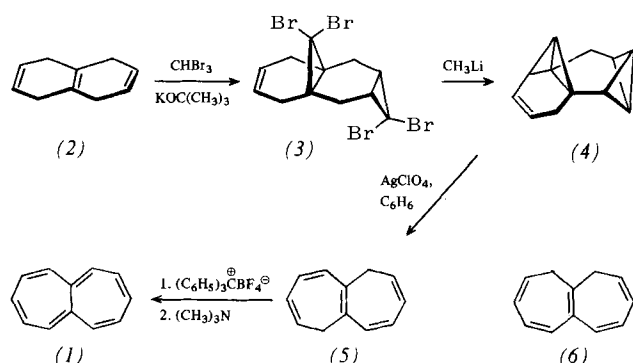
- [6] J. Ippen, Dissertation, Universität Köln 1975. Statt (6) kann das aus dem 4a,8a-Epoxid von Isotetralin (5) mit Chloroform und 50proz. Natronlauge unter Phasentransfer-Bedingungen erhältliche Bis(dichlorcarben)-Addukt (6), Cl statt Br [Fp = 125 °C (Zers.); Ausb. 75–80%] verwendet werden.
- [7] Zur Umwandlung von (7) in (8) vgl. die Synthese von Octalen: E. Vogel, H.-V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, Angew. Chem. 89, 909 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 871 (1977).
- [8] L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot, Angew. Chem. 91, 581 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 7 (1979).

## Ergiebige Synthese von Heptalen aus Naphthalin über ein Bis(bicyclo[1.1.0]butan)-Derivat<sup>[\*\*]</sup>

Von Leo A. Paquette, Alan R. Browne und Ernest Chamot<sup>[\*]</sup>

Für Heptalen (1) gab es bisher zwei elegant konzipierte, aber vielstufige Synthesen<sup>[1,2]</sup>, so daß dieser Kohlenwasserstoff schwer zugänglich war; viele theoretische Voraussagen auf diesem Gebiet sind deshalb auch noch nicht experimentell überprüft worden.

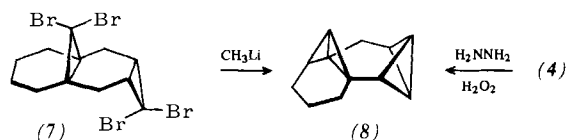
Wir berichten hier über die wirkungsvolle sechsstufige Umwandlung von Naphthalin in (1). Diese neue Methode nutzt die Regiospezifität der zweifachen intramolekularen Carbeninsertion zu (4)<sup>[3]</sup> und die Fähigkeit von Silber(I)-Ionen, die Isomerisierung von Bicyclo[1.1.0]butanen zu konjugierten Dienen zu katalysieren<sup>[4]</sup>.



Die Addition von Dibromcarben an Tetrahydronaphthalin (Isotetralin) (2)<sup>[5]</sup> nach dem modifizierten<sup>[6]</sup> Verfahren von Vogel<sup>[7]</sup> ergab das Bisaddukt (3) (38%) im Gemisch mit Mono- (12%) und Trisaddukt (0.8%). Diese Produkte konnten durch Umkristallisieren getrennt werden; erneute Addition von Dibromcarben wandelte das Monoaddukt in 72% Ausbeute in (3) um. Durch Behandlung des Tetrabromids (3) mit 2 M Methylolithium in Ether (0–25 °C, 3 h) entstand das farblose Bis(bicyclo[1.1.0]butan)-Derivat (4) in 59% Ausbeute nach Molekulardestillation (80–100 °C/0.3 Torr). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (4) (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) treten zwei Multipletts bei δ = 6.03–5.06 (2H) und 2.46–1.11 (10H) auf, und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum enthält zwölf Signale; dies zeigt die Isomerenreinheit des Kohlenwasserstoffs. Die definitive Strukturzuordnung folgt aus der Ag<sup>+</sup>-katalysierten Isomerisierung von (4), die ausschließlich 1,6-Dihydroheptalen (5) ergibt, und aus der katalytischen Hydrierung von (5) zu *cis*-Bicyclo[5.5.0]dodecan<sup>[2]</sup>. Während (5) der Punktgruppe C<sub>2h</sub> angehört, hat das 1,10-Isomer (6) C<sub>2v</sub>-Symmetrie; die Unterscheidung gelingt durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>), dessen sechs Signale (δ = 132.8, 131.0, 125.6, 123.6, 123.0, 33.6) nur mit (5) vereinbar sind.

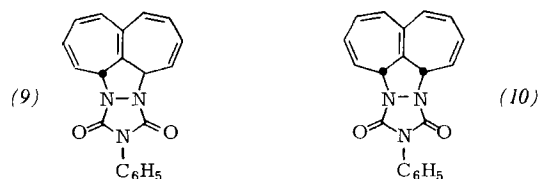
[\*] Prof. Dr. L. A. Paquette, Dr. A. R. Browne, Dr. E. Chamot  
Evans Chemical Laboratories, The Ohio State University  
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society, dem National Cancer Institute und durch einen Ohio State University Graduate School Postdoctoral Fellowship Award (A. R. B.) unterstützt.



Die beobachtete Regiospezifität bei der Carbeninsertion zu (4) beruht anscheinend auf dem geometrischen Einfluß, den eine Bicyclobutaneinheit auf die Bildung der anderen ausübt. Nach Molekülmodellen entsteht beim Ringschluß sowohl des zentralen als auch des peripheren Carbens ein starres Molekül, in welchem die zweite Insertion in möglichst großer Entfernung vom zuerst entstandenen Bicyclobutansystem erzwungen wird. Um zu zeigen, daß die Doppelbindung in (3) nicht zur Regiospezifität der Insertion beiträgt, wurde (7)<sup>[6]</sup> analog mit Methylolithium umgesetzt. Die Trennung des Produkts (8) (46%) von einem Ether-Insertionsprodukt gelang durch Destillation (Kp = 52–58 °C/0.2 Torr). Die Homogenität von (8) wurde spektroskopisch und gaschromatographisch nachgewiesen. (4) ließ sich auch mit Diimid zu (8) reduzieren.

Obwohl in (4) und (8) jeweils zwei Bicyclo[1.1.0]butansysteme formal konjugiert sind, zeigen diese Moleküle nur die normale UV-Endabsorption. Demnach läßt sich die elektronische Wechselwirkung zwischen Bicyclobutanorbitalen nur dann beobachten, wenn die Systeme über die Brückenköpfe verbunden sind<sup>[8]</sup>. Trotz ihrer Spannungsenergie, die mehr als 120 kcal/mol betragen muß<sup>[9]</sup>, sind (4) und (8) stabil.



Der letzte Syntheseschritt, die Umwandlung von (5) in (1), wurde nach Dauben<sup>[2]</sup> durchgeführt. Das rotbraune Heptalen (1) ergab mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion in guter Ausbeute eine 10:1-Mischung aus einer amorphen und einer mikrokristallinen Substanz (Fp > 310 °C). Die monomere Natur wurde aus dem Massenspektrum (*m/e* = 329 (*M*<sup>+</sup>)) und die Symmetrie aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum abgeleitet (sieben Signale der C-Atome der Carbocyclen, davon zwei Signale quartärer C-Atome). Die sehr ähnlichen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Isomere enthalten u. a. ein Multiplett acht olefinischer Protonen und ein Multiplett (2H) der dem Stickstoff benachbarten Allylprotonen. Die fast deckungsgleichen UV-Spektren [λ<sub>max</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 250 nm sh (ε = 11 500–12 000)] sind dem Spektrum von (6) sehr ähnlich<sup>[2]</sup>. Die Addukte wurden auf dieser Basis als (9) und (10) formuliert; zwischen C<sub>2</sub>- und C<sub>s</sub>-Form wurde nicht unterschieden.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 237 c]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(2): 493-04-9 / (2) Monoaddukt: 4578-96-5 / (2) Trisaddukt: 70528-27-7 / (3): 70528-28-8 / (4): 70562-07-1 / (5): 70528-29-9 / (7): 70528-30-2 / (8): 70528-31-3 / (9): 70528-32-4 / (10): 70528-33-5 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion: 4233-33-4 / Dibromcarben: 4371-77-1 / (1): 257-24-9.

[1] E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 777 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 732 (1974).

[2] H. J. Dauben, Jr., D. J. Bertelli, J. Am. Chem. Soc. 83, 4657, 4659 (1961).

[3] R. Vaidyanathaswamy, D. Devaprabhakara, Chem. Ind. (London) 1968, 515; W. R. Moore, S. S. Hall, C. Largman, Tetrahedron Lett. 1969, 4353; L. A. Pa-