

ohne daß das Primärraddukt (8a) faßbar war. Analog führten Aceton und Cyclohexanon zu (10b)^[5] bzw. (10c)^[5], Ausbeute 26% bzw. 44%. Daß hier tatsächlich die Carbamidsäureester (10) – und nicht die *O*-methylierten Isomere [aus (8)] – vorliegen, folgt aus den Carbonylabsorptionen von (10) im IR-Spektrum um 1690 cm^{-1} [(2): $\nu_{\text{C=O}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$], den Resonanzen der SCH_3 -Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwischen $\delta = 2.1$ und 2.2 sowie aus der Thermolyse von (10c) bei 160 – 210°C zu einem Gemisch^[5] der Methylthiobutadiene (11) und (12) im Verhältnis 45:55, Ausbeute 82%.

Arbeitsvorschrift

Lösung von (9a): Zu 0.80 g (5.0 mmol) (2)^[3] in 10 ml wasserfreiem THF unter N_2 tropfte man bei -78°C 4.0 ml (5.6 mmol) einer 1.40 N *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan und rührte 1 h. Nach Zusatz von 0.58 g (5.5 mmol) Benzaldehyd in 5 ml THF wurde noch 1.5 h bei -78°C gerührt.

Tabelle 1. Berechnete Standardbildungsenthalpien und Spannungsenergien [4] (Werte in Klammern) für die isomeren Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane sowie Norbornan und deren Alkylderivate (Werte in kcal/mol). „inside“: $\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{H}$; „outside“: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Alkyl}$.

R	R'	endo-endo-Verbindung (1)	exo-endo-Verbindung (2)	Norbornan („inside“ \cong endo) („outside“ \cong exo)
H	H	6.12 (49.86)	– 2.92 (40.82)	– 12.99 (16.98)
CH_3	H	482 (55.64) [a]	– 4.97 (45.85) [c]	– 19.15 (17.90)
H	CH_3	– 0.57 (50.25) [b]	– 9.45 (4.37) [d]	– 20.01 (17.04)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	– 6.64 (56.39)	– 16.98 (46.05)	
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	– 11.42 (51.61)	– 18.48 (44.55)	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	– 7.34 (63.88)	– 17.35 (53.87)	
H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	– 17.71 (53.51)	– 26.04 (45.18)	

[a] Identisch mit Verbindung (1). [b] Identisch mit Verbindung (6). [c] Identisch mit Verbindung (15). [d] Identisch mit Verbindung (9).

(10a): In die Lösung von (9a) spritzte man bei -78°C 0.78 g (5.5 mmol) Methyljodid ein und ließ die Reaktionsmischung nach 1 h auf 20°C aufwärmen. Abdestillieren der Lösungsmittel, Verteilen des Rückstandes zwischen Diethyl-

ether (30 ml) und Wasser (15 ml), Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Solvens ergaben ein farbloses Öl, das durch Chromatographie über Silicagel (neutral) mit Ether/Pentan (1:1) gereinigt wurde; Ausbeute 0.89 g (64%) (10a). $R_F = 0.33$; IR (Film): 1690 (C=O), 1660 cm^{-1} (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 7.2$ (m, C_6H_5), 6.87 (s, CH); 3.0, 2.9 (br. s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 (s, SCH_3), 2.08, 1.80 (s, CH_3).

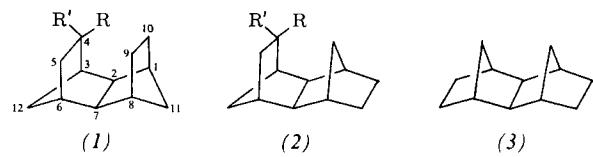
Eingegangen am 19. September 1979 [Z 424]

- [1] Thioketone und Enthiole: *R. Mayer, J. Morgenstern, J. Fabian*, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 277 (1964); *D. Paquer, J. Vialle*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 3595; *P. Brandsma*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 593 (1970).
- [2] Enthiolate durch reduktive Spaltung von Alkylvinylthioethern: *L. Brandsma, P. W. J. Schuij*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 513 (1969); Deprotonierung und Alkylierung von 2-Thiocampher: *G. E. Veenstra, B. Zwanenburg*, ibid. 95, 37 (1976); vgl. auch: *N. H. Werstiuk, P. Andrews*, Can. J. Chem. 56, 2605 (1978); Zwischenprodukte aus doppelt deprotoniertem 2-Propenithiol: *K.-H. Geiß, D. Seebach, B. Seuring*, Chem. Ber. 110, 1833 (1977) und frühere Arbeiten.
- [3] *D. Hoppe, R. Follmann*, Angew. Chem. 89, 478 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 462 (1977).
- [4] Lithierung von Vinylthioethern: *K. Oshima, K. Shimaji, H. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Nozaki*, J. Am. Chem. Soc. 95, 2694 (1973); *R. C. Cookson, P. J. Parson*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 821 und dort zitierte frühere Arbeiten; vgl. auch: *M. Braun*, Tetrahedron Lett. 1978, 3695.
- [5] Die Verbindung war analysenrein (C und H $\mp 0.3\%$).
- [6] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.
- [7] Kinetische Präferenz der Vinyldeprotonierung in Aryl-1-propenyl-sulfoxiden: *G. H. Posner, P.-W. Tang, J. P. Mallamo*, Tetrahedron Lett. 1978, 3995; *H. Okamura, Y. Mitsuhashi, M. Miura, H. Takei*, Chem. Lett. 1978, 517.
- [8] Anionen des Typs (6) bilden ausschließlich (7), $\text{E} = \text{SiMe}_3$, dessen basekatalysierte Isomerisierung (5) ergeben würde; *D. Hoppe, L. Beckmann*, unveröffentlicht.

Synthese der epimeren 4-Methyl-Derivate von *endo*-*endo*- und *exo*-*endo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan^[**]

Von Dieter Lenoir und Robert M. Frank^[†]

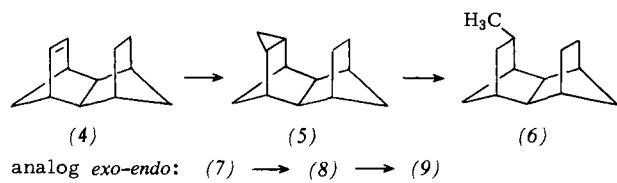
Die isomeren Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane (1), (2) und (3) ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) wurden erstmals von *Winstein* et al. als Testobjekte für sterische Hinderung infolge intraannularer H/H-Wechselwirkungen benutzt^[1]. Später wurden für die Kohlenwasserstoffe mit Kraftfeldrechnungen Spannungsenergien berechnet^[2] und für Derivate der *endo*-*endo*- (1) sowie der *exo*-*exo*-Verbindungen (3) Röntgen-Strukturdaten bestimmt^[3].



- [†] Priv.-Doz. Dr. D. Lenoir, Dr. R. M. Frank
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- [**] Ergebnisse nichtbindender Wechselwirkungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Der Austausch des innenständigen Wasserstoffatoms R (R' = H) durch eine Alkylgruppe lässt aufgrund von Modellbetrachtungen eine starke Zunahme der Spannungsenergie erwarten; in Tabelle 1 sind die mit dem Kraftfeld^[2] (Bigstrin^[4]) berechneten Bildungsenthalpien und Spannungsenergien für (1) und (2), R = CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, R' = H, sowie (1) und (2), R' = CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, R = H angegeben. Für die „inside“-Verbindungen (R = Alkyl) ist die berechnete Spannungsenergie größer als für die „outside“-Verbindungen (R' = Alkyl); der Energieunterschied ist wesentlich größer als zwischen 2-*exo*- und 2-*endo*-Methylnorbornan^[2] (siehe Tabelle 1).

Wir haben die epimeren 4-Methyl-Derivate der *endo-endo*- (1) und *exo-endo*-Reihe (2) synthetisiert. Ausgehend von *endo-endo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en (4)^[5] sowie dem *exo-endo*-Isomer (7)^[5] erhielten wir durch wiederholte Behandlung mit CH₂N₂ in Ether in Gegenwart von CuCl die Cyclopropylverbindungen (5) bzw. (8) (jeweils ca.



70% Ausbeute), die durch Destillation gereinigt werden (K_p = 119–120 °C/13 Torr). (5) bzw. (8) lassen sich mit Wasserstoff (60 atm) in Eisessig in Gegenwart von Pt-Katalysator in die „outside“-Methylverbindungen (6) bzw. (9) umwandeln (85%), die destilliert werden (K_p = 110–111 °C/13 Torr).

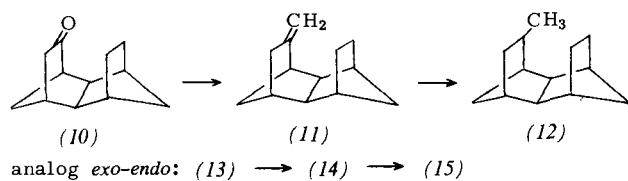


Tabelle 2. Charakteristische IR- und ¹H-NMR-Daten der isomeren Methyl-Derivate (6), (9), (12) und (15).

Verb.	IR [cm ⁻¹] [a]		¹ H-NMR [b]	
	ν_{CH} (kompr.)	$\delta_{(\text{CH}_3)}$	δ -Werte für CH ₃ (J [Hz])	
(6) <i>endo-endo</i> -„outside“	3060, 3012	1373	0.86 (6.8)	
(9) <i>exo-endo</i> -„outside“	3041	1373	0.88 (6.7)	
(12) <i>endo-endo</i> -„inside“	3043, 3000	1377	1.21 (6.5)	
(15) <i>exo-endo</i> -„inside“	3056, 3040	1377	1.21 (7.3)	

[a] Konz. ca. 0.17 M in CCl₄; zum Vergleich: *endo-endo*-Kohlenwasserstoff 3031 cm⁻¹; *exo-endo*-Kohlenwasserstoff 3040 cm⁻¹. [b] In CDCl₃, TMS int.

Die „inside“-Methylverbindungen (12) und (15) werden aus den isomeren Ketonen *endo-endo*- (10)^[6] und *exo-endo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-on (13)^[6] hergestellt. Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 175 °C während 7 d ergibt die Methylenverbindung (11) (10%) bzw. (14) (51%), die nach Destillation (K_p = 60–62 °C/1 Torr) analytisch rein waren. Die katalytische Hydrierung über Pd/C in Ethanol (60 atm H₂-Druck, 50 °C, 17 h) ergibt das Methylisomer (12) (86%) bzw. (15) (88%). (12) wurde durch Vakuumsublimation gereinigt (F_p = 57–60 °C), (15) destilliert (K_p = 59–60 °C/0.6 Torr).

Die neuen Verbindungen (5), (6), (9), (11), (12), (14) und (15) sind durch Elementaranalyse und spektrale Daten (Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren) voll charakterisiert^[7] (siehe Tabelle 2). Die Methyl-Derivate (6) und (12) sowie (9) und (15), die sich in ihrer gaschromatographischen Retentionszeit unterscheiden, sind innerhalb der Nachweisgrenze von ca. 0.1% stereochemisch einheitlich. Dies zeigt, daß Cyclopropanierung und Hydrierung ausschließlich von der „outside“-Richtung stattfinden. Im Gegensatz zu 2-*endo*-Methylnorbornan lassen sich die „inside“-Isomere (12) und (15) mit Lewis-Säuren nicht zu den „outside“-Epimeren äquilibrieren, da die Umlagerung zu thermodynamisch stäbileren Adamantan-Derivaten wesentlich schneller abläuft^[7].

Die NMR-Signale der Methylprotonen der „inside“- und „outside“-Isomere unterscheiden sich um $\Delta\delta \approx 0.35$. Charakteristisch sind die IR-Banden oberhalb von 3000 cm⁻¹ (ν_{CH}); die Verschiebung von der Normallage bei 2950 cm⁻¹ kann als Maß für die intramolekularen H...H-Kontaktabstände angesehen werden, die aufgrund quantenmechanischer Vorstellungen durch Vergrößerung der CH-Kraftkonstanten infolge Kompression gedeutet werden können^[8]. Qualitativ lassen sich diese Bandenlagen mit den berechneten H...H-Kontaktabständen korrelieren; danach ist die Ethanobrücke im *endo-endo*-Gerüst stärker verdrillt, um der sterischen Hinderung durch die innenständige Methylgruppe auszuweichen.

Verbindungen mit innenständigen Alkylgruppen wie (12) und (15) eignen sich als Modelle für die Güte der nichtbindenden Wechselwirkungsterme bei Kraftfeldrechnungen; durch Röntgen-Strukturanalyse geeigneter Derivate sollen die Berechnungen getestet werden.

Eingegangen am 12. Oktober 1979 [Z 427]

[1] a) D. Kivelson, S. Winstein, P. Bruck, R. L. Hansen, J. Am. Chem. Soc. 83, 2938 (1961); b) S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, ibid. 87, 5247 (1965).

[2] E. M. Engler, J. P. Andose, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 8005 (1973).

[3] O. Ermer, Angew. Chem. 89, 833 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 798 (1977).

[4] Bigstrin, QCPE Nr. 348.

[5] J. K. Stille, D. R. Witherell, J. Am. Chem. Soc. 86, 2188 (1964).

[6] P. Bruck, D. Thompson, S. Winstein, Chem. Ind. (London) 1960, 405.

[7] R. M. Frank, Dissertation, Technische Universität München 1979.

[8] A. T. Hagler, P. S. Stern, S. Lifson, S. Ariel, J. Am. Chem. Soc. 101, 813 (1979).

9,10-Benzo-tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen, ein Diels-Alder-Addukt aus Benzol und Naphthalin^[**]

Von Wolfram Grimme und Hans Günter Köser^[*]

Benzol reagiert in Diels-Alder-Reaktionen weder als Dien^[1] noch als Dienophil; seine indirekt zugänglichen [2+4]-Cycloaddukte sind jedoch bezüglich ihrer Rückspaltung interessant. Der Zerfall ist irreversibel und exotherm, tritt bereits bei niedriger Temperatur ein und lässt sich kinetisch sowie kalorimetrisch einfach messen. Beim Diels-Alder-Dimer des Benzols, dem „*o,p*‘-Dibenzol“, dessen Tricarbonyleisen-Komplex stabil ist^[2], tritt die Rückspaltung so

[*] Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. G. Köser
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Verein der Freunde und Förderer der Universität Köln und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.