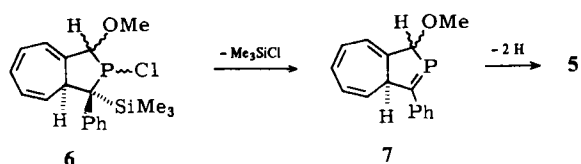


Methoxy-3-phenyl-2-phosphaazulen **5** umgesetzt. **5** wird nach chromatographischer Isolierung und Reinigung in Form roter Blättchen (Ausbeute 6%, Fp = 85–87°C) erhalten, die sich in CHCl₃ mit grüner Farbe lösen^[4].

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5**^[5a] belegt die Regioselektivität der Cycloaddition; das Vorliegen des isomeren 1-Phosphaazulens kann ausgeschlossen werden. Die Tieffeldverschiebung der Signale der Ringprotonen 4-H und 8-H und in geringerem Maße auch 6-H ist wie bei **1** in Einklang mit der dipolaren Struktur der Azulene. Die ³¹P-NMR-chemische Verschiebung (CDCl₃/CHCl₃, δ = +177.9) ist für dreibindigen Phosphor mit der Koordinationszahl 2 in einem mesomeriestabilisierten System charakteristisch (δ(1) = +168.3; δ(2,4,6-Triphenyl-λ³-phosphorin) = +178). Das UV-Spektrum von **5** ist mit der Azulenstruktur ebenfalls in Einklang^[5b], wie ein Vergleich mit den langwelligen Absorptionsmaxima von 1-Methoxyazulen^[6] und 1-Phenylazulen^[7] zeigt.



Bei der [8+2]-Cycloaddition von **2** an **4** muß zunächst das Tetrahydroazulen **6**, bei einer primären Bildung von **3** das Dihydroazulen **7** entstehen. Die Aromatisierung von **6** und **7** zu **5** muß dann über eine Chlortrimethylsilan-Abspaltung und eine Dehydrierung verlaufen (spontane Dehydrierungen zu Azulen sind bekannt^[8]). Das bei einer primären säurekatalysierten Eliminierung von Methanol zu erwartende 1-Phenyl-2-phosphaazulen konnte nicht beobachtet werden.

Eingegangen am 18. Juli 1983 [Z 475]

CAS-Registry-Nummern:

2: 74483-17-3 / **3**: 76684-21-4 / **4**: 71133-64-7 / **5**: 87509-02-2.

[1] a) R. Appel, W. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556; b) G. Märkl, E. Seidl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 57; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 75.

[2] G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 370.

[3] W. Pickl, W. Rieger, A. Bäuml, G. Hirmer, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* im Druck; K. M. Rapp, J. Daub, *ibid.* 1976, 2011; K. M. Rapp, T. Burge-meister, J. Daub, *ibid.* 1978, 2685; A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, *Chem. Lett.* 1979, 597; W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1154; J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meiner, K. M. Rapp, *ibid.* 116 (1983) 2408; siehe auch K. Hafner, M. Römer, W. aus der Füntens, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1978, 376.

[4] Passende massenspektroskopische und elementaranalytische Daten liegen vor.

[5] a) ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.33 (d mit Feinstruktur, ³J_{H-H} = 10.0 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, ⁴J_{P/H} = 1.5 Hz, 8-H); 8.14 (d mit Feinstruktur, ³J_{H-H} = 10.2 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.0 Hz, ⁴J_{P/H} = 1.5 Hz, 4-H); 7.01 (dd (Pseudotriplett), ³J_{H-H} = 10.0 Hz; ⁴J_{H-H} = 1.10 Hz, ⁵J_{P/H} = 1.20 Hz, 5-H); 6.88 (dd, ³J_{H-H} = 10.0 Hz, ⁴J_{P/H} = 1.20 Hz, 6-H); 7.32–8.00 (m, 6-H wahrscheinlich bei 7.44 (dd mit Feinstruktur) und Phenyl-

H); 4.26 (d, ⁴J_{P/H} = 1.09 Hz, OMe); b) UV-Spektrum (n-Hexan): λ_{max} [nm] (ε) = 860 sh (126), 768 (224), 726 sh (210), 398 sh (1370), 386 (1420), 331 (11460), 303 (10600), 291 (11420), 273 sh (9990).

[6] L. L. Replogle, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2805.

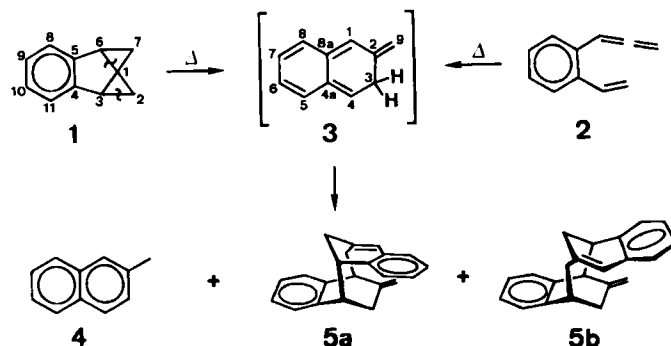
[7] P. A. Plattner, A. Fürst, M. Gordon, K. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1910; E. P. Serebryakov, *Zh. Org. Khim.* 9 (1973) 2389.

[8] W. Treibs, H. Froitzheim, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 564 (1949) 43; siehe auch [1b].

Thermolysen und Reaktionen von 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en und o-(Propadienyl)styrol*

Von Udo H. Brinker*, Gabriele Wilk und Klaus Gomann

Untersuchungen des Reaktionsverhaltens gespannter^[1a,b] und hochungesättigter Kohlenwasserstoffe^[1c] tragen in besonderem Maße dazu bei, Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität aufzudecken^[1d]. 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en^[2] und o-(Propadienyl)styrol^[2] sind thermolabile C₁₁H₁₀-Verbindungen. Bereits bei 30°C lagern sich **1** und **2** quantitativ mit meßbarer Geschwindigkeit um. Das Produktgemisch besteht jeweils zu über 90% aus sechs Dimeren und geringen Anteilen 2-Methylnaphthalin **4**. Die Lage der Molekülhälften in den beiden Hauptdimeren **5a** und **5b** ließ sich durch NOE-Differenz-¹H-NMR-Experimente bestimmen. Sowohl **4** als auch **5a, b** leiten sich vom intermediären **3** ab, das eine o-Chinodimethan-Einheit enthält. **4** kann aus **3** durch katalytisch induzierte 1,3-H-Verschiebung entstanden sein. Die



	1 → 3 (46°C)	3 → 2 (46°C)
log A	13.97 ± 0.22 s ⁻¹ [5b]	9.55 ± 0.36 s ⁻¹ [5b]
E _a	26.46 ± 0.31 kcal mol ⁻¹	19.70 ± 0.56 kcal mol ⁻¹
ΔH*	25.82 ± 0.31 kcal mol ⁻¹	19.06 ± 0.56 kcal mol ⁻¹
ΔS*	3.3 ± 1.0 cal mol ⁻¹ K ⁻¹	-17.0 ± 1.80 cal mol ⁻¹ K ⁻¹

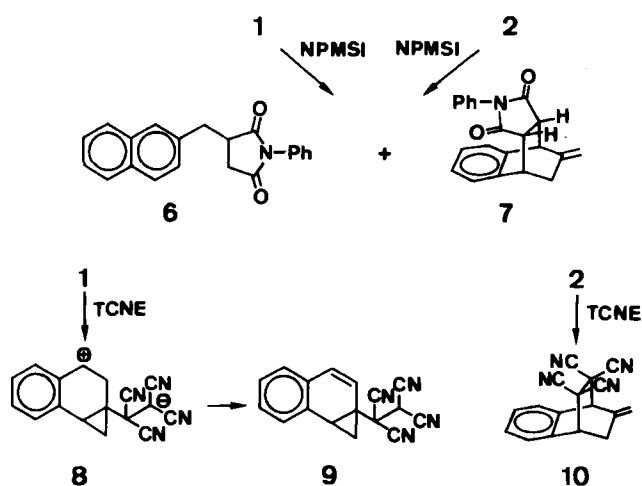
Bildung der Dimere **5a** und **5b** läßt sich als [4π+6π]- bzw. [4π+10π]-Cycloaddition zweier Moleküle **3** verstehen. In Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln^[4a] liegen **5a** und **5b** als *exo*-Addukte vor. Sie entstehen jeweils in ähnlichem Verhältnis, unabhängig davon, ob **3** aus der

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, G. Wilk, K. Gomann
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. Degussa (Chemikalien) unterstützt. Dr. R. Siegfried danken wir für die Hilfe bei der Lösung von HPLC-Trennproblemen, Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck und M. Kaiser für NOE-Differenz-¹H-NMR-Experimente und Prof. Dr. D. Hasselmann für Diskussionen.

Umlagerung von **1** (41 und 42%) oder von **2** (39 und 44%) resultiert.

Die Thermolysen von **1** und **2** wurden durch Messung der Intensitätsabnahme charakteristischer $^1\text{H-NMR-Si}$ -Signale gegen einen inneren Standard verfolgt^[5a]. Die Konzentrationsabnahme von **1** und **2** gehorcht dem Zeitgesetz für irreversible Reaktionen 1. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der für **1** und **2** zwischen 30.25 und 60.95°C bzw. 30.25 und 61.4°C bei sieben bzw. sechs Temperaturen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten läßt sich mit Arrhenius-Parametern beschreiben. Daß die Bildung der Zwischenstufe **3** in den Reaktionen von **1** und **2** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, zeigen die Umsetzungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (1.2 und 4 M) an *N*-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) bei 52.2°C. Die Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen jeweils mit denen der Umsetzungen ohne NPMSI überein. Das Diels-Alder-Addukt **7**, das durch Addition von NPMSI an C-1 und C-4 von **3** entsteht, hat *endo*-Konformation^[4]. Mit der Bildung von **7** konkurriert die En-Reaktion zu **6** (**7**:**6** = ca. 2:1 aus **1** oder **2**).



Das Allen **2** geht mit dem reaktiveren Dienophil Tetracyanethylen (TCNE) in THF bei 60°C die Dien-Synthese zu **10** ein. Ein **10** entsprechendes En-Addukt^[6] konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktion des Tricyclus **1** mit TCNE in THF verläuft völlig anders. Bereits bei Raumtemperatur tritt spontane Reaktion ($t_{1/2} < 15$ min) unter Bildung von **9** ein. Offenbar noch bevor die Umlagerung zu **3** stattfinden kann (1: $t_{1/2}(25^\circ\text{C}) \approx 51$ h), greift TCNE das zentrale C-Atom im gespannten Spiropentanteil an. Das Zwitterion **8** stabilisiert sich durch Übertragung eines H-Atoms zu **9**.

Die Aktivierungsparameter der Umlagerung von **2** sprechen für eine konzertierte Elektrocyclisierung zu **3**. Dagegen kann sich der Tricyclus **1** über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion oder über Diradikale als Zwischenstufen umgelagert haben. Die Umwandlung zu **3** dürfte durch Bruch der Bindungen C2–C3 und/oder C1–C6 eingeleitet werden.

Die Hydrierung (Pt/C, Pentan) von **1** ergibt in 55 bzw. 25% Ausbeute 4- und 5-Methyl-2,3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en, wobei die Bindungen C1–C2 und C2–C3 eines Dreirings der Spiropentaneinheit gebrochen werden.

CAS-Registry-Nummern:

1: 74410-87-0 / **2**: 74410-89-2 / **4**: 91-57-6 / **5a**: 87482-58-4 / **5b**: 87482-59-5 / **6**: 87482-60-8 / **7**: 87482-61-9 / **9**: 87482-62-0 / **10**: 87482-63-1 / NPMSI: 83-25-0 / TCNE: 670-54-2.

- [1] a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; b) A. de Meijere, *Angew. Chem.* **91** (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 809; c) S. R. Landor, H. Hopf, T. L. Jacobs in S. R. Landor: *The Chemistry of Allenes*, Bd. 2, Academic Press, New York 1982; d) J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981.
- [2] U. H. Brinker, J. Streu, *Angew. Chem.* **91** (1980) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 631.
- [4] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; b) I. Fleming: *Grenzzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979; *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976.
- [5] a) Thermolysen in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Thermostaten ($\pm 0.05^\circ\text{C}$), Registrierung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei ca. 0°C ; b) Standardabweichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.
- [6] 5-Methylen-1,3-cyclohexadien, das in **3** als strukturelle Untereinheit enthalten ist, geht bei RT mit TCNE die En-Reaktion ein: D. Hasselmann, K. Loosen, *Angew. Chem.* **90** (1978) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 606.

Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-ene als Zwischenstufen**

Von Udo H. Brinker*, Klaus Gomann und Ruth Zorn

Von den Isomeren des Toluols beansprucht Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en **1** besonderes Interesse. Die mögliche Wechselwirkung der Spiropentaneinheit mit der Doppelbindung sollte sich unter anderem im thermischen Verhalten von **1** spiegeln. Das für stabiler erachtete benzoanellierte Analogon **2** lagert sich bereits bei 30°C irreversibel um^[1].



1 wurde als Zwischenstufe der Reaktion von *cis*-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden **3** zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien **4** diskutiert^[2]. Durch intramolekulare Addition an die terminale Doppelbindung in **3** kann **1** entstehen und sich in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion oder über Diradikale zu **4** umwandeln^[2b]. Markierungsexperimente sind aber auch mit einem Verlauf über *cis*-1,2,4,6-Heptatetraen in Einklang^[2b]. **4** aromatisiert basekatalysiert zu Toluol.

Ein unabhängiger Zugang zu **1** sah das Keton **6** als Edukt vor, das bereits über das [4.1.0.0^{1,3}]Gerüst verfügt. **6** ließ sich aus 1,5-Hexadien-3-ol in vierstufiger Reaktion herstellen. Durch Addition von Dibromcarben wurde das Gemisch der isomeren-Alkohole **8** gewonnen (Ausb. 30%) und mit *N*-(Trimethylsilyl)acetimid-säure-trimethylsilyl-ester **9** in die Silylether **10** umgewandelt (Ausb. 86%). Die Umsetzung von **10** mit Methyllithium (-80 bis -100°C) ergab 63% eines Silylethergemisches, das die tricyclischen Silylether **12** zu 13% enthält. Auch bei den angewendeten Temperaturen dominiert die Cyclopropyliden(Carbenoid)-Allen-Umlagerung^[8] zu Allenylsilylethern gegenüber der konkurrierenden intramolekularen Addition zu **12**^[8]. Etherspaltung und Oxidation zu **6** gelangen in einem Schritt mit Pyridiniumchlorochromat (Ausb. 64%). Die ge-

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, K. Gomann, R. Zorn
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Carben-Umlagerungen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für Hilfe bei der Lösung von GC-Problemen danken wir Dr. F. Scheidt. – 14. Mitteilung: [2b].

Eingegangen am 6. Juni,
in veränderter Fassung am 14. September 1983 [Z 410]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1228–1240