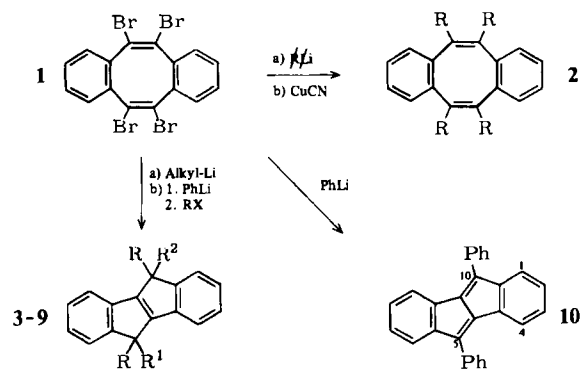


no[2,1-*a*]inden **10**, das mit einem auf unabhängigen Weg synthetisierten Vergleichspräparat^[6] identisch ist [Fp=247–248 °C, ¹H-NMR (CDCl₃): δ=6.84 (td, 2H), 6.90 (td, 2H), 7.03 (dm, 2H), 7.24 (dm, 2H), 7.45 (tt, 2H), 7.52 (tm, 4H), 7.67 (dm, 4H)]. Versetzt man die Phenyllithium-Reaktionsmischungen, die, wie die anderen auch, dunkel sind, bei tiefen Temperaturen mit ethanolischem Chlorwasserstoff, Iodmethan oder Iodbenzol, so entstehen die Abkömmlinge **7–9** von 5,10-Dihydroindeno[2,1-*a*]inden.



	R	R ¹	R ²	Fp [°C]
3	Me	Me	Me	214
4	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Bu	154
5	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	H	145
6	<i>t</i> Bu	H	H	165
7	Ph	H	H	286
8	Ph	Me	Me	276
9	Ph	Ph	Ph	351

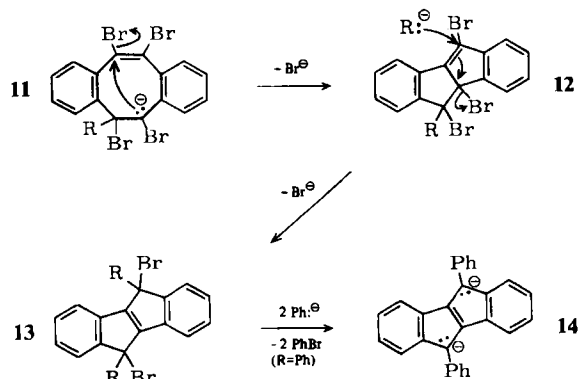
Die Strukturen von **3** bis **9** wurden durch Analysen und insbesondere ¹³C-NMR-Spektren, deren charakteristische Signale in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, bestätigt.

Tabelle 1. Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten von **3–9** (CDCl₃, rel. TMS, δ-Werte) [a].

Position	3	4	5	6	7	8 [b]	9
5, 10	44.9	54.0	68.6/ 55.1	56.3	49.9	52.4/ 52.3	61.8
4a, 9a	137.9	140.7	143.2/141.7	142.8	138.2	142.4/142.3	141.4
4b, 9b	{ 155.5	{ 155.3	{ 159.0/154.6/	{ 155.4	{ 152.5	{ 159.2/157.0/	{ 155.9
5a, 10a	{ 158.9	{ 155.9	{ 154.2/151.4	{ 150.9	{ 151.2	{ 156.8	{ 154.0

[a] ¹H-NMR (CDCl₃, δ-Werte): **3**: 1.53 (s, 12H), 7.22 (td, 2H), 7.29 (td, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.42 (d, 2H); **4**: 0.65 (t, 12H), 0.71–1.3 (m, 16H), 2.00 (t, 8H), 7.1–7.4 (m, 8H); **5**: 1.03, 1.08 (je s, zusammen 18H), 1.28 (s, 9H), 3.59 (s, 1H), 7.00–7.90 (m, 8H); **6**: 1.18 (s, 18H), 3.46 (s, 2H), 7.06 (td, 2H), 7.22 (td, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.48 (d, 2H); **7**: 4.97 (s, 2H), 7.05–7.20 (m, 6H), 7.20–7.35 (m, 12H); **8** [b]: 1.94, 1.99 (je s, zusammen 6H), 7.0–7.5 (m, 18H). [b] Bei 240 °C schmelzendes *cis-trans*-Gemisch.

Ein allen isolierten Produkten Rechnung tragendes, vorläufiges Reaktionsschema läßt sich über die einleitende Addition eines R[⊖]-Ions an **1** zu **11** formulieren, an die sich transanulare Addition-Eliminierung zu **12** anschließt^[7]. In einer S_N2'-Reaktion mit weiterem R[⊖] könnte daraus ein Zwischenprodukt **13** gebildet werden, das nun in unterschiedlicher Weise weiterreagiert: Mit Alkylolithium tritt erneute Substitution zu den Tetra-, Tri- und Dialkylderivaten **3–6** ein. Phenyllithium kann sowohl eliminierend an einem Bromatom unter Bildung von **10**, als auch in einem doppelten Halogen-Metall-Austausch unter Bildung des Dianions **14**^[8] angreifen, welches sich mit Elektrophilen zu **7–9** abfangen läßt.



Nur in einem Falle ist uns bisher die nucleophile Substitution an **1** unter Gerüsterhaltung gelungen: Bei der Umsetzung von **1** mit Kupfer(i)-cyanid in *N*-Methylpyrrolidon entstehen bis zu 30% 5,6,11,12-Dibenzo[*a,e*]cyclooctentetracarbonitril **2**, R=CN [Fp=350 °C, ν_{CN}=2210 cm⁻¹], dessen symmetrisches ¹H-NMR-Signalmuster (δ_{AA'}=7.59, δ_{BB'}=7.48) den nichtumgelagerten Gerüsttyp belegt. Wir haben inzwischen Hinweise dafür, daß auch Reaktionen von **6** mit den weniger polaren Grignard- sowie mit Organolithium-Verbindungen in weniger polaren Solventien wie Diethylether unter Gerüsterhaltung verlaufen.

Eingegangen am 10. Mai 1984 [Z 826]

- [1] D. Hellwinkel, G. Reiff, V. Nykodym, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1013; D. Hellwinkel, G. Haas, *ibid.* 1979, 145.
- [2] M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967, S. 197.
- [3] H.-J. Hasselbach, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1979.
- [4] B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford 1974, S. 155f.
- [5] G. Reiff, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.
- [6] K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 3071.
- [7] Vgl.: A. G. Anastassiou, H. S. Kasmai, D. Hauger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 647.
- [8] Vergleichbare Dianionen: I. Willner, J. Y. Becker, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 395; T. Ueyehara, T. Honda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1977, 1233.

Schneller Protonentransfer als Ursache für einen ungewöhnlich großen Nachbargruppeneffekt**

Von Günter Wulff*, Manfred Lauer und Helmut Böhnke

Im Zusammenhang mit Studien zur chemoselektiven Affinitätschromatographie^[1] untersuchten wir die Veresterung von Arylboronsäuren mit Diolen in organischen Lösungsmitteln. Das Ziel war, die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, um die Reaktion auch für sehr schnelle Chromatographie (HPLC) an polymergebundener Boronsäure brauchbar zu machen^[2]. Dabei fanden wir kürzlich^[3], daß die Gleichgewichtseinstellung bei *o*-(Dimethylamino-methyl)phenylboronsäuren um viele Zehnerpotenzen

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. M. Lauer [*], Dipl.-Chem. H. Böhnke
Institut für Organische Chemie II der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[*] Neue Adresse: BASF AG, Ludwigshafen.

[**] Zur Chemie von Haftgruppen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau I. Karnuth und Herrn A. Kahnert danken wir für die engagierte Mitarbeit, Herrn A. Dölle, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, für die ¹¹B-NMR-Spektren. – 4. Mitteilung: [3].

