

Grund dafür dürfte die größere Reaktivität von **2b** sein, die auch bei weniger günstigen Orientierungen der Monomere zueinander Reaktionen zuläßt. In Lösung wandeln sich die *cis*-Isomere **4a** und **4b** nur sehr langsam in die stabileren *trans*-Isomere **3a** bzw. **3b** um.

3b hat ein besonders einfaches ^{19}F -NMR-Spektrum, das durch zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 3:2 für die beiden CF_3 -Gruppen (Quintett) und die CF_2 -Ringglieder (Septett) auf eine planare Ringstruktur schließen lässt (Tabelle 1).

Die Eliminierung von Me_3SnF konnte auch zur Herstellung anderer Heteroalkene genutzt werden. So bildet sich die neue Verbindung $\text{Me}_3\text{SnP}=\text{CF}_2$ durch Thermolyse von

Tabelle 1. ^{19}F -NMR-Daten von **2a** und **2b–6b** [a]. F', F'' siehe Abb. 1.

2a: $\delta = -44.4$ (ddd) CF_3 , 2.9 (ddq) F', -29.1 (ddq) F''; $^2J(\text{PF})=57.4$, $^2J(\text{PF}')=192.0$, $^2J(\text{PF}'')=103.0$, $^2J(\text{FF}')=29.2$, $^4J(\text{FF})=10.0$, $^4J(\text{FF}'')=18.0$
2b: $\delta = -41.2$ (dd) CF_3 , 6.0 (dq) F', -11.4 (dq) F''; $^2J(\text{FF}')=60.0$, $^4J(\text{FF})=8.5$, $^4J(\text{FF}'')=17.0$
3b: $\delta = -44.3$ (quint) CF_3 , -90.4 (sept) CF_2 ; $^4J(\text{FF})=7.5$
4b: $\delta = -43.3$ (tt) CF_3 , CF_2 : AB-System, $\delta_A = -77.8$, $\delta_B = -96.2$; $^2J(\text{F(AB)})=260$, $^4J(\text{FF})=10.5$, 4.5
5b: $\delta = -39.6$ (quint, br.) CF_3 , -92.9 (br.) CF_2 ; $^4J(\text{FF})=7.0$
6b: $\delta = -42.1$ (quint), -41.1 (m, br.) CF_3 ; -72.4 (m, br.), -74.1 (m, br.), -80.7 (m, br.) CF_2 ; $^4J(\text{FF})=7.0$

[a] Die Daten von **3a–6a** stimmen mit Literaturwerten [2, 6] überein. ^{19}F -NMR-Daten (84.66 MHz) **2a**: $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, -60°C ; **2b**: $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$, -110°C ; **3b–6b**: $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, 28°C ; externer Standard: CCl_3F , J [Hz]. Angaben für **2a** in [I] nicht vollständig.

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PCF}_3$, und die bekannten instabilen Thia- und Selenalkene $\text{E}'=\text{CF}_2$ ($\text{E}'=\text{S}$, Se)^[7] lassen sich aus $\text{Me}_3\text{SnE}'\text{CF}_3$ quantitativ gewinnen.

Eingegangen am 27. April,
in veränderter Fassung am 29. Juni 1984 [Z 815]

- [1] H. Eshtiagh-Hosseini, H. Kroto, J. F. Nixon, O. Ohashi, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) C 1.
- [2] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3734; 22 (1983) 2573.
- [3] S. Ansari, J. Grobe, P. Schmid, *J. Fluorine Chem.* 2 (1972/73) 281; S. Ansari, J. Grobe, Z. *Naturforsch. B* 30 (1975) 531; P. Dehnert, J. Grobe, D. Le Van, *ibid.* 36 (1981) 48.
- [4] Arbeitsvorschrift: 3.33 g (10 mmol) **1a** oder 1.9 g (5 mmol) **1b** werden bei 0.001 Torr durch ein Pyrolyserohr von 250 mm Länge und 18 mm Durchmesser gesaugt (**1a** bei 300°C , **1b** bei 340°C). **1a** bzw. **1b** werden in Kühlzellen bei -78°C , **2a** bzw. **2b** bei -196°C kondensiert, schwerflüchtiges (Me_3SnF) scheidet sich unmittelbar hinter der Heizzone ab. Nicht umgesetztes **1a** bzw. **1b** wird erneut pyrolysiert (vollständige Umsetzung nach ca. fünf Cyclen). **2a** bzw. **2b** bilden sich quantitativ; die isolierbaren Ausbeuten betragen 1.38 g (92%) **2a** bzw. (in $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$ bei -110°C) ca. 10% **2b** neben ca. 90% **3b–6b**.
- [5] G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* 89 (1977) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 463; P. Jutzi, *ibid.* 87 (1975) 269 bzw. 14 (1975) 232.
- [6] D. K. Kang, A. B. Burg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 763; L. Maya, A. B. Burg, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 698.
- [7] K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3865; A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427 (1976) 114; H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* 117 (1984) 187.

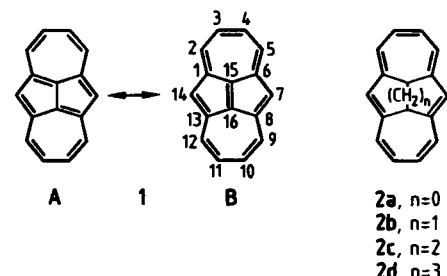
Neue Synthese und Molekülstruktur des Pyren-Isomers Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azulenol[2,1,8-*ijs*]azulen)

Von Emanuel Vogel*, Herbert Wieland, Lutz Schmalstieg und Johann Lex

Professor Virgil Boekelheide zum 65. Geburtstag gewidmet

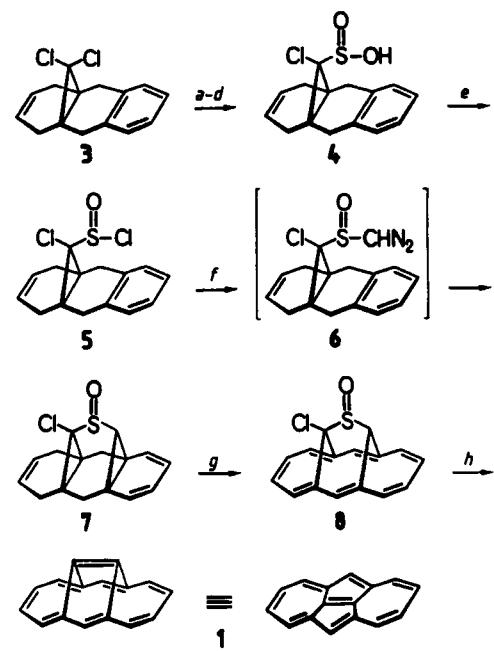
Das Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azulenol[2,1,8-*ijs*]azulen) **1**^[1] kann nach spektroskopischen Un-

tersuchungen^[2] in grober Näherung als 14π -Hückel-Perimeter mit einer zentralen C=C-Brücke aufgefaßt werden (großes Gewicht der Resonanzstruktur **B**; Annulen-Numerierung). Die Verwandtschaft von **1** mit den überbrückten [14]Annulen **2**^[3] beruht somit nicht nur auf formaler



struktureller Analogie, sondern erstreckt sich auch auf die Natur des π -Elektronensystems. Eine Röntgen-Strukturanalyse war damals nicht möglich^[1a], so daß der unterstellte ebene Bau des Moleküls nicht gesichert war. Wegen des schwierigen Zugangs zu **1** konnte auch die reizvolle chemische Frage, ob **1** an der zentralen Doppelbindung Additionen unter Bildung von **2a** oder Derivaten von **2a** eingeht^[4], noch nicht näher untersucht werden. Beide Problemstellungen wurden jüngst durch die überraschende Beobachtung, daß sich 15,16-Dioxo-*syn*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen thermisch – durch eine Metathese-Reaktionsfolge – zu **1** desoxygениieren lässt^[5], aktualisiert.

Die hier mitgeteilte neue Synthese von **1** (Schema 1) ermöglicht nunmehr ein eingehenderes Studium der Verbindung. Der Syntheseplan war auf die Gewinnung des α -Chlorsulfoxids **8** ausgerichtet, denn von dieser entscheidenden Zwischenstufe konnte erwartet werden, daß sie mit Basen nach Art einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung^[6] unmittelbar in **1** übergeht.



Schema 1. a: $n\text{BuLi}$, THF (Tetrahydrofuran) -78°C . b: SO_2 (Gas), -78°C (bis Farbumschlag von rot nach gelb). c: Kationenaustauscher Lewatit S 100 als Na-Form, RT. d: $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$; 59% (Rohprodukt) bez. auf **3**. e: SOC_12 , THF (mit Pyridin), RT, 30 min. f: **5** (in THF) eingetragen in $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Ether}$, -70°C bis RT, 2 h; 28–33% hez. auf **4**. g: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon, Chlorbenzol, 140°C , 3 h; 60%. h: KO/Bu , THF, -78°C bis RT, 1 h; 95%.

1,4,9,10-Tetrahydroanthracen, leicht erhältlich durch Birch-Reduktion von 9,10-Dihydroanthracen^[7], liefert mit Chloroform und 25proz. wäßrigem Kaliumhydroxid in Gegenwart von Benzyltriethylammonium-chlorid (Makosza-Verfahren) unter selektiver Aufnahme von Dichlorcarben an der tetrasubstituierten Doppelbindung das Addukt 3, das durch Hochvakuumdestillation (Entfernung von nicht-flüchtigem Bisaddukt) und Kristallisation aus Toluol isoliert wird ($F_p = 107^\circ\text{C}$; Ausb. 40%). Die Dichlorverbindung 3 (Tabelle 1) erweist sich für Synthesen überbrückter [14]Annulene als geeigneter als das früher verwendete analoge Dibromid^[3], weil ihre Lithiierung, wie aus der Protonierung und Carboxylierung des gebildeten Anions hervorgeht, mit höherer *endo*-Selektivität als die des Dibromids gelingt (>90% gegenüber ca. 75%). Sukzessive Umsetzung von 3 mit Butyllithium und Schwefeldioxid ergibt das Lithiumsalz der Sulfinsäure 4 [oder des Stereoisomers von 4] (Tabelle 1), das in das gut isolierbare kristalline Natriumsalz überführt wird. Versetzt man das in Wasser gelöste Natriumsalz bei 0°C mit konzentrierter Salzsäure und nimmt das hierbei amorph abgeschiedene Produkt in Ether auf, so erhält man nach Entfernung des Solvens (im Vakuum) praktisch einheitliche, keine weitere Reinigung erfordernde mikrokristalline *endo*-Sulfinsäure 4 [eine aus Ether umkristallisierte Probe schmilzt bei $139\text{--}141^\circ\text{C}$ (Zers.)]. Das aus 4 mit Sulfinylchlorid in THF bereitete Säurechlorid 5 wurde in Ether mit überschüssigem Diazomethan umgesetzt, um zum Diazosulfoxid 6 zu gelangen. Da Diazosulfoxide relativ stark zum Zerfall in Carbene neigen^[8], bestand die Möglichkeit, daß 6 schon in statu nascendi zu 7 weiterreagiert. In der Tat ist 7 das durch chromatographische Filtration an Aluminiumoxid (THF) leicht abtrennbares Hauptprodukt [$F_p = 219\text{--}221^\circ\text{C}$ (Zers.), farblose Blättchen aus Dioxan; siehe Tabelle 1]. 7 läßt sich problemlos zu 8 dehydrieren [$F_p = 240^\circ\text{C}$ (Zers.), orange Nadeln aus Dioxan; siehe Tabelle 1].

Tabelle 1. Spektrale Daten von **3**, **4**, **7** und **8**. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3); MS (70 eV).

3: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.10-2.75$ (m, 4H), 2.95 (s, 4H), 5.5 (s, 2H), 7.15 (s, 4H); MS: m/z 264/266 (M^+ , 8/5%), 229/231 ($M^+ - \text{Cl}$, 12/4), 193 ($M^+ - 2\text{Cl}$, 57), 116 (100).

4¹: **1H-NMR**: $\delta = 2.10\text{--}2.75$ (m, 4H), 3.17 und 3.34 (AB-System, 2 \times 2 H), 5.60 (s, 2 H), 7.00 (s, 1 H), 7.00–7.25 (AA'BB'-System, 4 H); **MS**: m/z 294/296 (M^+ , < 1%), 240 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}$, 8), 178 (100); **IR** (KBr): 2900, 2460 cm^{-1} ; $(\text{O}-\text{H})$, 1095 ($\text{S}-\text{O}$), 830 ($\text{S}-\text{O}$)

7: ¹H-NMR: $\delta = 1.67$ (s, 1 H), 2.05–3.53 (m, 8 H), 5.60 (s, 2 H), 5.75–6.20 (ABCD-System, 4 H); MS: m/z 290/292 (M^+ , 6/2%), 273 ($M^+ - OH$, 25), 255 ($M^+ - Cl$, 5), 237 ($M^+ - H_2O - Cl$, 18), 165 (100); UV/VIS (Dioxan): $\lambda_{max} = 225$ nm ($\epsilon = 2840$) sh, 258 (2920), 280 (1780) sh; IR (KBr): 1064 cm⁻¹ ($=S=O$)

8: ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, 1 H), 7.45–8.10 (m, 8 H), 7.95 (s, 1 H), 8.35 (s, 1 H); MS: m/z 286/288 (M⁺, 18/8%), 235 (M⁺ – O – Cl, 5), 234 (M⁺ – OH – Cl, 5), 203 (M⁺ – SO – Cl, 100); UV/VIS (Dioxan): λ_{max} = 237 nm (ε = 5200), 303 (111000), 356 (5350), 437 (110) sh, 503 (330); IR (CsI): 1079 cm⁻¹ (S=O).

Die Erwartung, daß bei der Umwandlung von **8** in **1** auf das Chlorsulfon als Zwischenstufe verzichtet werden kann, bestätigte sich. Das α -Chlorsulfoxid **8** ergibt fast quantitativ **1**¹¹³, das aus Cyclohexan in grünlichgrauen Nadeln vom Fp = 142°C kristallisiert.

Nachdem 1 spektroskopisch bereits früher charakterisiert worden war^[2], gelang jetzt auch die Röntgen-Strukturanalyse (siehe Abb. 1)^[9]. Hervorstechendes Ergebnis ist die Verifizierung des angenommenen planaren Molekülbau (maximale Abweichung der C-Atome von der mittleren Ebene durch das Ringskelett: 0.013 Å). Das Molekül hat ein Inversionszentrum und innerhalb der Fehlergrenzen

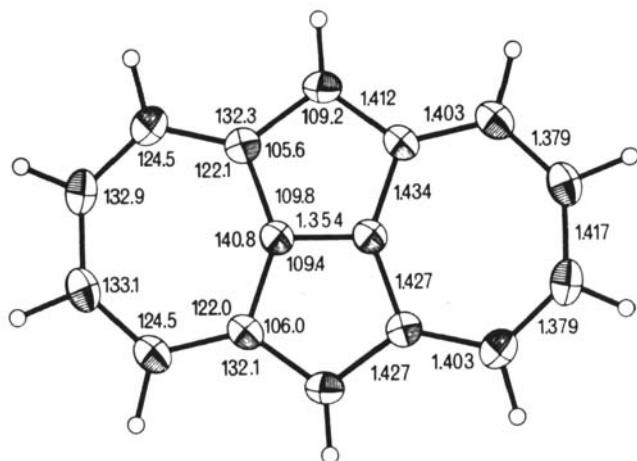


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. In der rechten Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls sind die Bindungslängen [Å], in der linken die Bindungswinkel [$^{\circ}$] angegeben.

D_{2h} -Symmetrie. Der C_{14} -Perimeter zeigt CC-Bindungen mit Längen von 1.379 bis 1.427 Å, was weitgehend den Verhältnissen (auch bezüglich des Sinnes der Bindungsvariation) im peripheren Annulenring der überbrückten aromatischen [14]Annulene **2a** und **2b** entspricht^[10]. Die zentrale Bindung C15–C16 ist auffallend kurz. Dieser Befund legt einen relativ starken π -Bindungscharakter dieser Bindung nahe, auch wenn man berücksichtigt, daß eine gewisse Minderung des C15–C16-Abstands bereits durch die Ringspannung in **1** hervorgerufen wird^[10]. Die Vorstellung, es bei **1** mit einem durch eine zentrale C=C-Brücke gestörten [14]Annulen zu tun zu haben, findet somit nicht nur in den Spektren, sondern auch in der Molekülstruktur eine Stütze^[11, 12].

Eingegangen am 4. Juni 1984 [Z 861]

- [1] a) H. Reel, E. Vogel, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1013. Wegen schlechter Qualität der Kristalle gelang eine Röntgen-Strukturanalyse damals nicht. b) Über eine elegante Synthese von in 7- oder 7,14-Stellung substituierten Dicyclohepta[cd,gh]pentalenen (in 5- oder 5,10-Stellung substituierten Azuleno[2,1-*i*]azulen-1-enen) berichten K. Fujimori, N. Morita, M. Yasunami, T. Asao, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 781.

[2] K. Müllen, H. Reel, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 363; J. Kolc, J. Michl, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3935; C. Batich, E. Heilbronner, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2288.

[3] Synthese von **2a**: E. Vogel, H. Reel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4388; **2b**: E. Vogel, A. Vogel, H. K. Kübler, W. Sturm, *Angew. Chem.* 82 (1970) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 514; **2c**: E. Vogel, W. Sturm, H. D. Cremer, *ibid.* 82 (1970) 513 bzw. 9 (1970) 516; **2d**: A. Al-scher, Dissertation, Universität Köln 1973.

[4] Das mit **1** isomere Dicyclopenta[ef,kl]heptalen ist als Dianion an den zentralen Positionen alkylierbar: W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 391.

[5] E. Vogel, G. Markowitz, L. Schmalstieg, S. Itô, R. Breuckmann, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 96 (1984) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 9.

[6] Übersichten zur Rambberg-Bäcklund-Umlagerung: L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 326; F. G. Bordwell, *ibid.* 3 (1970) 281. Das von **8** abgeleitete Thiranoxid dürfte aufgrund des anomali gespannten Thiranrings zu unbeständig sein, um isoliert werden zu können. Zur thermischen Stabilität von Thiranen siehe die Übersicht von U. Zoller in A. Hassner: *Small Ring Heterocycles*, Vol. 42, Teil 1, Wiley, New York 1983, S. 333.

[7] R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 238.

[8] Ein α -Diazosulfoxid (Phenylsulfinyldiazomethan) und dessen leichten Zerfall zu einem Sulfinylcarben beschrieben erstmals C. G. Venier, H. J. Barager, M. A. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3238.

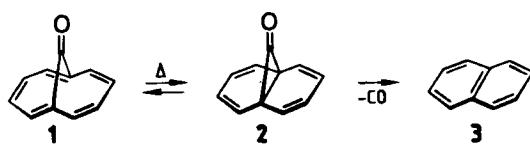
[9] **1**: $a = 7.392(1)$, $b = 5.161(1)$, $c = 13.343(2)$ Å, $\beta = 93.82(2)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$. Es wurden 489 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$) zur Verfeinerung der Struktur herangezogen ($R = 0.042$, $R_w = 0.039$). Weitere Ein-

- zelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50911, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Röntgen-Strukturanalyse eines Derivats von **2a**: R. Bianchi, G. Casalone, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 1207; Analyse von **2b**: G. Casalone, A. Gavezotti, A. Mugnoli, M. Simonetta, *Angew. Chem.* 82 (1970) 516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 519.
- [11] Vgl. hierzu die Bindungsängen und Winkeldeformationen in dem mit 1 verwandten, stark gespannten 4,8-Dihydrodibenz[cd,gh]pentalen: B. M. Trost, P. L. Kinson, C. A. Maier, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7275.
- [12] Die Röntgen-Strukturanalyse eines Dicyclohepta[cd,gh]pentalen-Derivats, die in ihrem Ergebnis der von 1 entspricht, wurde soeben bekannt: C. Kubota, K. Fujimori, M. Yasunami, K. Takase, N. Morita, T. Asao, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 1245.
- [13] Nach Einreichen des Manuskripts wurden Beispiele für die Transformation von α -Chlorsulfoxiden in Olefine nach Art einer Ramberg-Bäcklund-Umlagerung bekannt: K. Weinges, W. Kasel, J. Klein, G. Hubertus, H. Irlgartinger, U. Huber-Patz, H. Rodewald, *Chem. Ber.* 117 (1984) 966.

Thermische Desoxygenierung von *syn*-15,16-Dioxo-1,6:8,13-bismethano[14]annulen zum Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-*ijs*]azulen)

Von Emanuel Vogel*, Gerd Markowitz, Lutz Schmalstieg,
Shô Itô, Rolf Breuckmann und Wolfgang R. Roth

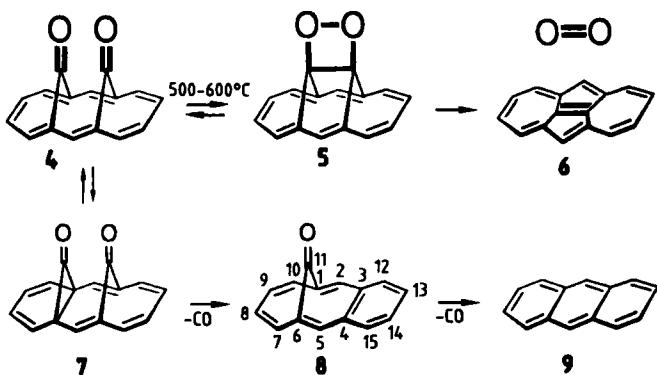
Das 10π -Aren 11-Oxo-1,6-methano[10]annulen **1**^[1] ist bis ca. 200°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur findet eine quantitative Decarbonylierung zu Naphthalin **3** statt, für die in der Gasphase die Aktivierungsparameter $E_a = 35.6 \pm 0.1$ kcal/mol und $A = (7.2 \pm 0.7) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurden. Die relativ hohe thermische Beständigkeit von **1**^[2] wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Decarbonylierung des „maskierten Tropons“ **1** über dessen energiereiches Norcaradienon-Valenztautomer **2** verläuft. In Unkenntnis der Eigenschaften von Norcaradienen^[3] bleibt offen, ob Bildung oder Zerfall von **2** geschwindigkeitsbestimmend ist.



Das Thermolyseverhalten von **1** legt es nahe, für das aromatische *syn*-15,16-Dioxo-1,6:8,13-bismethano[14]annulen **4**^[1c] eine Fragmentierung über das Norcaradienon **7** in Anthracen **9** und Kohlenoxid als wahrscheinlichsten thermischen Prozeß anzusehen. **4** sollte thermisch noch stabiler sein als **1**, da die Bildung von **7** – bedingt durch größeren Resonanzverlust sowie durch die mit der Aufweitung des Annulen-Perimeters verbundene Spannungsminde rung (der Brückenbindungswinkel beträgt in **1** 106.1°^[4a] und in **4** 112.4°^[4b]) – zweifellos energetisch aufwendiger ist als die Bildung von **2**. Tatsächlich ist **4** für ein Molekül dieses Strukturtyps unerwartet stabil. Wie orientierende

Versuche ergaben, übersteht **4** eine Gasphasenpyrolyse bei 500°C im Vakuum praktisch unbeschadet^[5].

Eine eingehendere Studie ergab nun, daß **4** zwischen 500 und 600°C zu 70% zum Pyren-Isomer Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (Azuleno[2,1,8-*ijs*]azulen) **6** desoxygiert wird^[6], während die als bevorzugt prognostizierte Decarbonylierung zu Anthracen und Kohlenoxid nur zu 30% stattfindet. **6** wurde durch Vergleich der Massen-, NMR- und UV/VIS-Spektren mit denen einer authentischen Probe identifiziert^[6b].



Die thermische Desoxygenierung von **4** zu **6** ist kaum anders zu erklären als durch die Annahme, daß primär das 1,2-Dioxetan **5** entsteht, das dann, in Konkurrenz zur Rückbildung von **4**, in **6** und bisher nicht nachgewiesenen Singuletsauerstoff zerfällt. Für eine Metathese-Reaktionsfolge dieser Art – Umkehr der eingehend untersuchten oxidativen Spaltung elektronenreicher Doppelbindungen mit Singuletsauerstoff^[7] – gibt es unseres Wissens keinen Präzedenzfall. Daß sich **4** als geeignetes Substrat erweist, eine solche Reaktionsfolge beobachten zu können, dürfte seine Ursache im Zusammenspiel folgender Faktoren haben:

- 1) Die starre, annähernd parallele Anordnung der Carbonylgruppen in **4** läßt einen 1,2-Dioxetan-Ringschluß entropisch begünstigt erscheinen.
- 2) Die Reaktionsbedingungen (Strömungsthermolyse) ermöglichen eine kinetische Produktkontrolle und erfüllen damit eine wichtige Voraussetzung für die Realisierung der mit Sicherheit stark endothermen 1,2-Dioxetan-Bildung.
- 3) Die Pyrolysetemperaturen von 500–600°C genügen, um die für die Einstellung des Gleichgewichts **4** ↔ **5** zu erwartende hohe Aktivierungsschwelle^[8] zu erreichen.

4) Die Freisetzung von Singuletsauerstoff aus **5** sollte durch die Bildung eines aromatischen Produktes profitieren^[9]. **6** ist planar^[6b] und hat entsprechend seiner Hydrierungswärme ($\Delta H = -165.2$ kcal/mol) eine hohe Resonanzenergie.

Die außer **4** bekannten Diketone mit benachbarten, parallel angeordneten Carbonylgruppen sind in ihrer Mehrzahl Käfigverbindungen^[10]. Eine thermische Spaltung im Sinne der Metathese-Reaktionsfolge **4** → **5** → **6** ist bei derartigen Diketonen nicht möglich, weil extrem gespannte Olefine entstehen würden.

Die mit der Desoxygenierung konkurrierende Decarbonylierung von **4** zu **9** verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit über **7** und **8**. Um diese Vorstellung experimentell zu untermauern, wurde **8** synthetisiert (Schema 1) und auf sein thermisches Verhalten geprüft.

Reduktion der bekannten Dibrom-Verbindung **10**^[11] lieferte das Monobromid **11** als *exo/endo*-Isomerengemisch (ca. 1:1.7). Versuche zur Isolierung von *endo*-**11** verliefen unbefriedigend, doch war eine Produkttrennung nach Bromierung und Behandlung mit Base problemlos erreichbar.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. G. Markowitz, L. Schmalstieg
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. S. Itô
Department of Chemistry, Tohoku University
Sendai, 980 (Japan)
R. Breuckmann, Prof. Dr. W. R. Roth
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum