

Substituierte Benzobenzvalene und Diazabenzobenzvalene – Synthesen aus Diels-Alder-Addukten des Benzvalens und NMR-Spektroskopie

Manfred Christl* und Silke Freund¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 29. Februar 1984

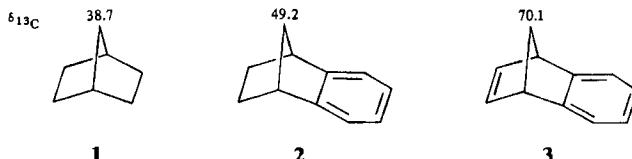
Die Diels-Alder-Additionen von Benzvalen (4) an 3,5-Dichlor-, 3,4,5-Trichlor- und Tetrachlor- α -pyron liefern die δ -Lactone 8 – 10, welche beim Erhitzen Kohlendioxid abspalten und in die chlor-substituierten 1,3-Cyclohexadien-Derivate 11 – 13 übergehen. Beim Belichten schnüren 7, 12 und 13 einen Cyclobutenring ab, wobei die zwei stereoisomeren Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,10}]dec-8-ene 14a, b bzw. ihre Chlorlderivate 15a, b und 16a, b entstehen. 14a, b sind zwei neue Mitglieder der (CH)₁₀-Familie. Erhitzen von 14a, b und 16a, b auf 120°C macht die photochemische Isomerisierung rückgängig. Als 1,3-Butadien-Abkömmling ist 13 zur [4 + 2]-Cycloaddition mit Cyclopropen und 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion befähigt. – Mit Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid gelingt unter Chlorwasserstoffeliminierung die Aromatisierung von 11 – 13 zu den chlorsubstituierten Benzobenzvalenen 19 – 22. Die Behandlung von 10 mit Natriummethoxid führt zur Bildung des Benzobenzvalencarbonsäure-methylesters 27. Verschiedene Oxidationsmittel wandeln die Dihydropyridazine 28 und 30 in die Diazabenzobenzvalene 29 bzw. 31 um. Bei 28 läuft diese Dehydrierung, wahrscheinlich durch eine Säurekatalyse ausgelöst, schon mit Luftsauerstoff ab, der jedoch in erheblichem Ausmaß den Übergang in *cis*-3,4-Dibenzoyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (32) bewirkt. – Die chemischen Verschiebungen der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-CH-Gruppen des Benzobenzvalens (6) und seiner Derivate, die im Vergleich zu gewöhnlichen Bicyclo[1.1.0]butan-Abkömmlingen sehr große Werte aufweisen, werden anhand eines Orbitalwechselwirkungsmodells gedeutet.

Substituted Benzobenzvalenes and Diazabenzobenzvalenes – Syntheses from Diels-Alder Adducts of Benzvalene and NMR Spectroscopy

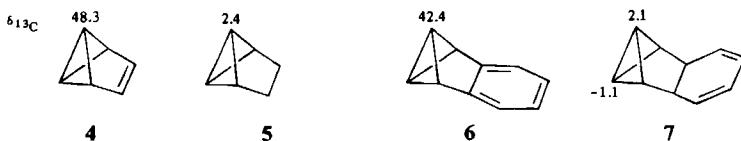
The Diels-Alder additions of benzvalene (4) to 3,5-dichloro-, 3,4,5-trichloro-, and tetrachloro- α -pyrone give the δ -lactones 8 – 10, which eliminate carbon dioxide on heating to form the chloro-substituted 1,3-cyclohexadiene derivatives 11 – 13. On irradiation, 7, 12, and 13 undergo a cyclobutene ring closure leading to the two stereoisomeric pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,10}]dec-8-enes 14a, b and their chloro derivatives 15a, b and 16a, b, respectively. The compounds 14a, b are new members of the (CH)₁₀ family. Heating of 14a, b and 16a, b to 120°C reverses the photochemical isomerization. As a 1,3-butadiene derivative, 13 takes up cyclopropene and 4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dione in [4 + 2] cycloadditions. – Potassium *tert*-butoxide in dimethyl sulfoxide brings about the aromatizations of 11 – 13 with elimination of hydrogen chloride and formation of the chloro-substituted benzobenzvalenes 19 – 22. The treatment of 10 with sodium methoxide leads to methyl benzobenzvalencarboxylate 27. Several oxidizing reagents transform the dihydropyridazines 28 and 30 into the diazabenzobenzvalenes 29 and 31, respectively. Probably promoted by an acid catalysis this dehydrogenation of 28 is accomplished even by air, which to a considerable extent gives rise also to *cis*-3,4-dibenzoyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane (32), however. –

Compared to those of usual bicyclo[1.1.0]butane derivatives the bridgehead CH groups of benzobenzvalene (**6**) and its derivatives reveal remarkable low field NMR chemical shifts, which are interpreted in terms of an orbital interaction model.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Benzvalens (**4**) führte uns zur Entdeckung eines nach tiefem Feld gerichteten Effekts, der generell an der C-4-Resonanz von Cyclopentenen mit festgehaltener Briefumschlagkonformation beobachtbar ist²⁾. Es handelt sich dabei um ein von Norbornen und Norbornadien her bekanntes Phänomen. Dort absorbiert C-7 bei $\delta = 48.5$ bzw. 75.4, während der entsprechende Wert des Norbornans (**1**) mit 38.7 bei vergleichsweise hohem Feld liegt.



Wie die Daten³⁾ von Benzonorbornen (**2**) und Benzonorbornadien (**3**) zeigen, tritt dieser Tieffeldeffekt auch bei konformativ fixierten Benzocyclopenten-Derivaten auf. Dagegen ist beim quasi-ebenen Indan die betreffende chemische Verschiebung ($\delta = 25.3$) gegenüber dem Cyclopentan-Wert ($\delta = 26.3$) sogar um 1 ppm nach hohem Feld verändert.



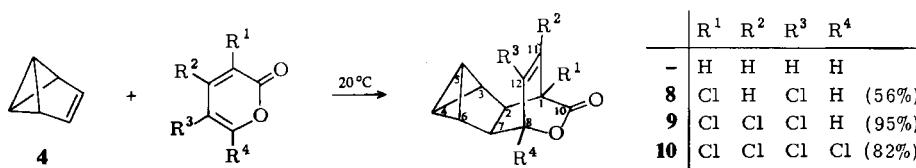
Bei der Korrektur unserer Arbeit über **4**²⁾ erwähnten wir den Tieffeldeinfluß des aromatischen Teils von Benzobenzvalen (**6**) auf die Absorption der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-C-Atome. Relativ zur gesättigten Vergleichsverbindung Tricyclo[3.1.0.0^2.6]hexan (**5**) ergibt sich mit 40.0 ppm eine Differenz, die dem 45.9-ppm-Effekt im Benzvalen-Spektrum nahe kommt. Daß die Anellierung von vier C-Atomen an das Gerüst von **5** allein mit der Tieffeldverschiebung der betreffenden **6**-Resonanz nichts zu tun hat, beweisen die entsprechenden Daten des Dihydroderivats **7**^{4a)} und des Hexahydroderivats⁵⁾ von **6**. Um das bei **6** zutage tretende Phänomen auf eine breitere Basis zu stellen und es auch im Licht der Derivatisierung von **6** zu sehen, synthetisierten wir die Titelverbindungen.

A. Neue Diels-Alder-Addukte des Benzvalens (**4**)

Unseren früheren [4 + 2]-Additionen⁴⁾ mit **4** stellen wir jetzt jene von chlorsubstituierten α -Pyronen an die Seite. Die Dien-Aktivität des unsubstituierten α -Pyrons ist seit den Arbeiten von *Diels* und *Alder*⁶⁾ bekannt, jedoch nicht hoch, wie die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid erst bei 115°C beweist. Wir fanden, daß mit **4** keine Reaktion eintritt. Offensichtlich kompensieren im α -Pyron Donor- und Akzeptorsubstituent in Übereinstimmung mit dem Grenzorbitalmodell⁷⁾ ihre an sich aktivierende Wirkung. Darüber hinaus dürfte die Konjugation zwischen diesen Substituenten zu einer Grundzustandsstabilisierung (Pyrylium-2-olat-Grenzformeln) und so zu einer Minderung der Dienaktivität führen. *Märkl*⁸⁾ beobachtete ein Absinken der Reaktivität gegenüber Maleinsäureanhydrid, wenn der α -Pyronring eine zunehmende Zahl von Chlorsubstituenten trägt. Zwei Patente⁹⁾ beschreiben neben der Addition von Maleinsäureanhydrid an Tetrachlor- α -pyron auch jene von Methylacrylat, Cyclopentadien, Dicyclopentadien und Norbornen sowie Anwendungen derartiger Cycloadditionen in der Polymerenchemie. *Schuster* und *Sauer*¹⁰⁾

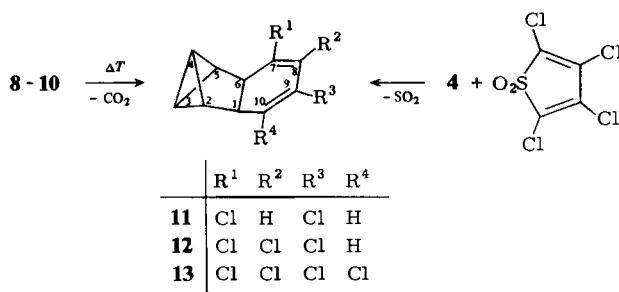
erhielten bei der Umsetzung von Tetrachlor- α -pyron mit 1,1'-Dimethylbiphenyl ein stabiles Primäraddukt und ein Snouten-Derivat, das durch rasche Eliminierung von Kohlendioxid aus einem zweiten Primäraddukt und anschließende intramolekulare Diels-Alder-Addition entsteht.

Daß, wie schon von Märkl⁸⁾ vermutet, die Chlorsubstituenten die Diels-Alder-Additionen zu solchen mit inversem Elektronenbedarf machen, beweist die glatte Anlagerung von 3,5-Dichlor-, 3,4,5-Trichlor- und Tetrachlor- α -pyron an **4** unter Bildung der Addukte **8**, **9** bzw. **10**^{11a}). Wie erwartet reagierte 3,5-Dichlor- α -pyron am langsamsten (24 h bei 20°C), während zwischen 3,4,5-Trichlor- (4 h) und Tetrachlor- α -pyron (3 h) kaum ein Unterschied beobachtet wurde.



Die Konstitution von **8 – 10** ergibt sich zweifelsfrei aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** und **9** absorbiert jeweils 7-H bei tiefem Feld als 2-H, was eindeutig aus $J_{7,8} = 4.2$ Hz folgt. Wahrscheinlich wird der Hochfeldwert von 2-H durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe verursacht, womit die analoge Zuordnung der Signale von 2-H und 7-H auch im Spektrum von **10** nahe liegt. Bezuglich der Bandencharakterisierung beim Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-System verweisen wir auf frühere Arbeiten^{4a, 11b}. Die Konfiguration von **8** folgt aus der Fernkopplung $J_{2,11} = 1.1$ Hz, womit die antiperiplanare Anordnung von 2-H und C-11 angezeigt ist. Legt man die Analogie zu den Kopplungsverhältnissen in Norbornen zugrunde, so scheidet eine Vertauschung von Chlorvinyl- und Lactonbrücke aus, und dies ist auch für **9** und **10** wahrscheinlich. Die angegebene Stereochemie geht parallel zu jener der *o*-Chinon-Addukte an **4**^{4a}), wo der sich auf $^1\text{H-NMR}$ -Daten der zugehörigen Chinoxaline gründende Vorschlag durch Röntgenstrukturanalysen Bestätigung fand¹².

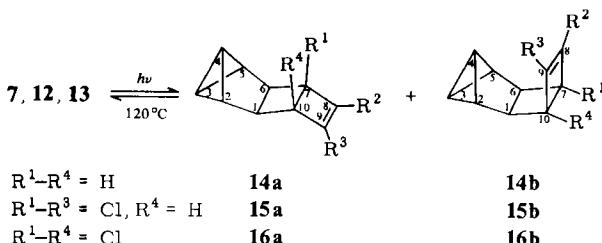
Wie von anderen α -Pyron-Diels-Alder-Addukten bekannt ist^{6,8,9,11a)}, eliminierten die Lactone **8** – **10** leicht Kohlendioxid. In einer Deuterochloroformlösung von **10** stellten wir bei 20 °C eine Halbwertszeit von ca. einer Woche für die Bildung von **13** fest. Zur präparativen Darstellung der 1,3-Cyclohexadien-Derivate **11** – **13** erhitzten wir **8** – **10** auf etwa 150 °C.



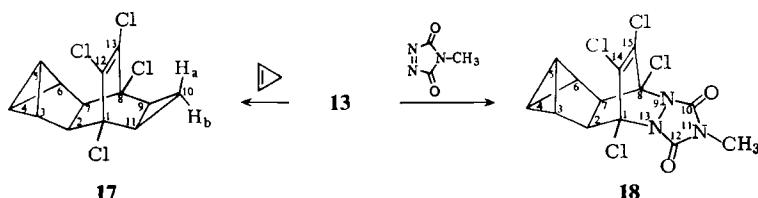
Verbindung **13** war erstmals durch Photolyse des Tetrachlor-*o*-chinon-Addukts an **4** dargestellt worden⁴⁾. Einen dritten Weg zu **13** fanden wir in der Umsetzung von **4** mit Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid, wobei die nicht beobachtete Zwischenstufe sofort Schwefeldioxid eliminierte. *Raasch*¹³⁾ hatte diesen Heterocyclus als vielseitiges Dien in Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf genutzt.

B. Photolyse und Diels-Alder-Reaktionen der Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-diene

Sowohl **7** als auch **11 – 13** verlockten zum Versuch, durch Abspaltung von Benzol bzw. Di-, Tri- und Tetrachlorbenzol das Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl-Diradikal zu erzeugen, das eine mögliche Vorstufe für Tetrahedran ist. Bei der Photolyse von **7**, **12** und **13** mußten wir aber den trivialen Ringschluß¹⁴⁾ der 1,3-Diensysteme zu den *cis*-anellierten Cyclobuten-Derivaten **14 – 16** zur Kenntnis nehmen¹⁵⁾. Das *exo-endo*-Isomerenverhältnis, in dem die Pentacyclen **14 – 16** anfielen, scheint vom Raumanspruch von R^1 und R^4 , den Substituenten der Brückenköpfe 7 und 10, abzuhängen. Zwei kleine Atome ($R^1 = R^4 = H$) hatten **14a**:**14b** = 84:16, ein großes und ein kleines ($R^1 = Cl$, $R^4 = H$) **15a**:**15b** = 63:37 und zwei große ($R^1 = R^4 = Cl$) **16a**:**16b** = 40:60 zur Folge. Erhitzen auf 120 °C führte bei **14** und **16** zur Rückbildung von **7** bzw. **13**. Die unsubstituierten Verbindungen **14a, b** sind neue Valenzisomere der $(CH)_{10}$ -Familie.



Durch die Kopplung $J_{1,10}$ gelang die Unterscheidung der Stereoisomeren **15a** und **15b**. Der Verbindung mit 6.7 Hz, einem Wert im typischen Bereich der Kopplungskonstanten *cis*-vicinaler Protonen, muß die Konfiguration **15b** zugeordnet werden, während $J_{1,10}$ beim anderen Isomeren (**15a**) nicht aufgelöst ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die meisten Absorptionen des sterisch gedrängteren **15b** im Vergleich zu jenen von **15a** bei höherem Feld. Auf dieser Basis wurden auch bei **14a, b** und **16a, b** Zuordnung und Isomerenverhältnis bestimmt.



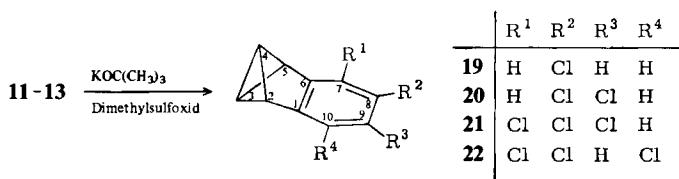
Einige Versuche wurden mit **13** im Hinblick auf seine Dienaktivität in Diels-Alder-Reaktionen unternommen. Die Benzvalen-Doppelbindung war nicht attraktiv genug,

jedoch fielen mit Cyclopropen und 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion die 1:1-Addukte **17** bzw. **18** mit guten Ausbeuten an. In **17** ist die Orientierung des Cyclopropanrings (Stereochemie an C-9, -11) nicht belegt, aber aus sterischen Gründen wahrscheinlich.

C. Darstellung der Benzobenzvalen-Derivate

Das Syntheseprinzip für Benzvalen (**4**) wurde von *Katz* et al., seinen Entdeckern, auch auf Benzobenzvalen (**6**) übertragen, das damit aus dem Indenyl-Anion und Chlorcarben erhältlich ist¹⁶⁾. *Burger* et al. erarbeiteten weitere Anwendungen wie die Darstellung der Anthracen-Valenzisomeren Naphtho[2,3]benzvalen und *sym*-Benzvaleno-benzobenzvalen aus dem Dianion des *s*-Indacens¹⁷⁾ und des Pyrrolo-3-azabenzvalens aus dem 4-Azapentalen-Anion¹⁸⁾. Der Einsatz von Dilithiopentalen erbrachte neben anderen tetracyclischen Benzvalenabkömmlingen das schon bekannte **6**, aber keines der möglichen Naphthalin-Valenzisomeren mit zwei Bicyclo[1.1.0]butan-Systemen¹⁹⁾.

Eine zweite bisher erforschte Möglichkeit, das Benzobenzvalen-Gerüst aufzubauen, lehnt sich an den photochemischen Weg zum Benzvalen und einigen Derivaten an^{4b)}. So stellten *Yoshida* et al.^{20a)} am Bicyclo[1.1.0]butan-System dreifach *tert*-butylsubstituierte Benzobenzvalene durch Belichten entsprechender Naphthaline her und gingen der Frage nach, ob dieser Reaktionstyp, gekoppelt mit der hochexothermen Rückisomerisierung, zur Nutzung von Sonnenenergie geeignet sei^{20b)}.

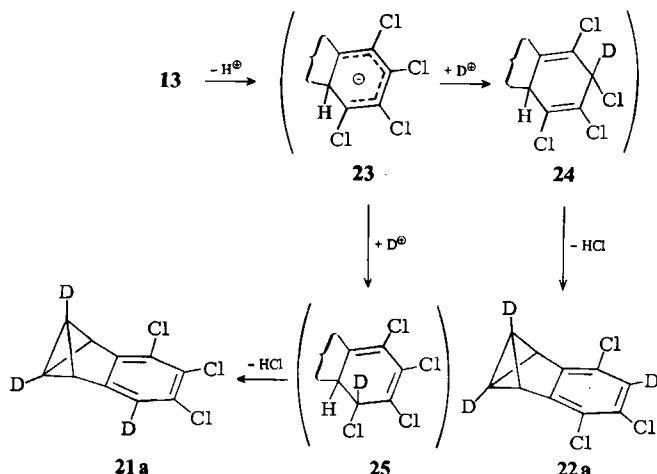


Ein Weg zu chlorsubstituierten Benzobenzvalenen liegt mit der Dehydrierung der 1,3-Cyclohexadienderivate **11** – **13** auf der Hand. Diesbezügliche Versuche mit **13** führten jedoch nicht zum Erfolg. Zur Aromatisierung von 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclohexadienen hat sich die Behandlung mit Kaliumhydroxid in Ethanol bewährt, wobei 1,2,4-Trichlorbenzole entstehen^{13, 21)}. Wie man durch Einsatz deuterierter Reagenzien bewies, wird nach einer basenkatalysierten H-Wanderung Chlorwasserstoff eliminiert¹³⁾. Zwar versagte dieses Verfahren bei **13**, aber die Anwendung einer stärkeren Base half weiter. Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid (DMSO) wandelte **13** mit 54% Ausbeute in ein 5:1-Gemisch der Trichlorbenzobenzvalene **21** und **22** um. Im Vergleich zu den früheren Versuchen ist neu, daß zwei Isomere entstehen mit jenem in geringerer Menge, das die erwartete^{13, 21)} Verteilung der Chloratome aufweist. Als Beleg für die Position der Chloratome in **21** dürfen die ¹³C-NMR-Daten (Abschnitt D) sowie die 0.7-Hz-Kopplung zwischen dem aromatischen und einem benzylständigen Proton gelten. Aufgrund bekannter Wechselwirkungen von Benzylprotonen²²⁾ müßte es sich um eine Kopplung über vier Bindungen handeln, was die Zuordnung festlegt (Tab. 1).

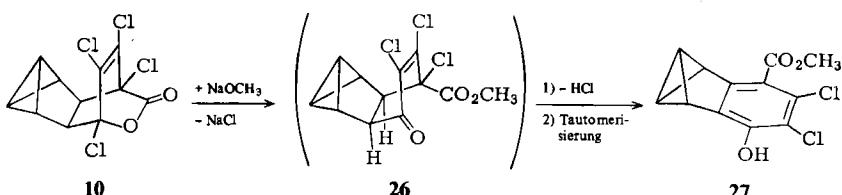
Einblick in den Mechanismus gewannen wir durch Verwendung von [D₆]DMSO. Nicht unerwartet wurden durch das stark basische Reagenz die relativ aciden Protonen der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfpositionen abgelöst und durch Deuterium ersetzt. Wie Schema 1 zeigt, wurde aber Deuterium auch in die aromatischen Ringe von **21** und

22 aufgenommen, womit der für die Reagenzien Kaliumhydroxid/Ethanol beobachtete Ablauf¹³⁾ auch hier zutrifft. Das Isomerenverhältnis 21a:22a (und damit 21:22) beruht auf dem Verhältnis der Deuteronenanzalagerung an die periphere (zu 25) bzw. die zentrale Position (zu 24) des Pentadienyl-Anion-Systems in 23. Möglicherweise ist der Energievorteil, den 25 wegen der Konjugation der Doppelbindungen gegenüber 24 genießen sollte, für die überwiegende Bildung von 21a verantwortlich. Daß in den früheren Fällen nur die zu 22 analogen Verbindungen entstanden^{13,21)}, liegt wahrscheinlich am anderen Solvens.

Schema 1. Umwandlung von 13 in 21a und 22a mit Hilfe von Kalium-*tert*-butoxid in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid

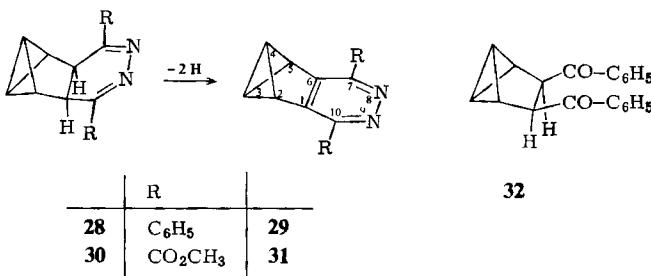


Analog zur Aromatisierung 13 \rightarrow 21 + 22 gingen aus 11 und 12 das Monochlorbenzvalen 19 mit 68% bzw. das Dichlorbenzvalen 20 mit 43% Ausbeute hervor. Die Stellung der Chloratome folgt wieder zweifelsfrei aus den NMR-Spektren (Abschnitt D). Bei beiden Reaktionen kann jeweils nur die Abtrennung des Protons vom C-1 des Substrats die Reaktion einleiten. Die wegen der Nachbarschaft zu einem Chloratom am C-7 intuitiv als acider zu betrachtende Position 6 dürfte erst bei der HCl-Eliminierung nach erfolgter Isomerisierung ins Spiel kommen.



Eine andere Aromatisierungsreaktion gelang ausgehend vom Lacton 10, aus dem bei der Behandlung mit Natriummethoxid mit 54% Ausbeute der Dichlorhydroxybenzoësäure-methylester 27 resultierte^{11a)}. Offenbar wandelt das Methoxid-Ion die Lacton- in die Methoxycarbonylfunktion um unter gleichzeitiger Abspaltung eines Chlorid-Ions

und Generierung der Ketofunktion der Zwischenstufe **26**. Chlorwasserstoffeliminierung und Keto-Enol-Tautomerisierung führen dann zum Endprodukt **27**.



Vor einiger Zeit hatten wir durch Addition von Benzvalen (**4**) an 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin und 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester die Dihydropyridazinabkömmlinge **28** bzw. **30** hergestellt⁴⁾. Ihre Dehydrierung zu den Diazabenzobenzvalenen **29** bzw. **31** bewerkstelligten mehrere Oxidationsmittel. 5,6-Dichlor-*p*-benzochinon-2,3-dicarbonitril (DDQ) erbrachte 42 bzw. 60% Ausbeute. Durch das Reagens Fenchon/Kaliumfencholat²³⁾ ging **28** zu 36% in **29** über. Dehydrobenzol bevorzugte an **28** nicht wie erhofft das Diazadiensystem, sondern die 1,6-H-Atome unter Bildung von 44% **29**. Auch Belichten von **28** führte lediglich zur Dehydrierung, und selbst Luftsauerstoff kann diese Reaktion bewirken. In dem Bestreben aus **28** *cis*-3,4-Dibenzooyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**32**) zu synthetisieren, folgten wir Literaturbefunden zur Umwandlung von Azinen in die zugrunde liegenden Carbonylverbindungen^{24a)} und behandelten **28** mit Singuletsauerstoff. Tatsächlich bildete sich **32**; daneben fielen auch wechselnde Mengen **29** an. Kontrollversuche lassen aber bezweifeln, ob Singuletsauerstoff mitwirkt. So erbrachte das Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung von **28** in Benzol, Dichlormethan oder Acetonitril ohne Belichten und ohne Sensibilisator ein Gemisch aus **29** und **32** in etwa der gleichen Zeit wie beim Singuletsauerstoffexperiment. Sogar das Rühren von **28**-Lösungen an der Luft führte zum Erfolg. Die Tatsache, daß in Gegenwart von suspendiertem Kaliumcarbonat **28** nur sehr langsam angegriffen wurde, läßt die Katalyse durch eine während der Reaktion entstehende Säure vermuten. Dehydrierungen von Dihydropyridazinen mit Tripletsauerstoff sind bekannt^{24b)}, jedoch fanden wir für die Bildung eines Ketons unter diesen Bedingungen kein Vorbild.

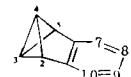
Auch zwei Äquivalente Persäure bringen aus Azinen die Carbonylverbindungen her vor²⁵⁾. Dementsprechend erhielten wir aus **28** mit *m*-Chlorperbenzoësäure 30% **32**. Die Stereochemie von **32** folgt eindeutig aus der Zahl der Signale in den NMR-Spektren. Wie für die C_s -Symmetrie erwartet, verursacht das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Gerüst vier Signale, während das *trans*-Isomere aufgrund der C_2 -Symmetrie nur drei ergeben sollte. Die Umwandlung **28** → **32** ließ sich nicht auf das mit stärker elektronenziehenden Substituenten belastete **30** übertragen. Mit Sauerstoff trat keine Reaktion ein, und *m*-Chlorperbenzoësäure dehydrierte **30** zu **31**.

D. NMR-Spektren der Benzobenzvalene

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Benzobenzvalene mit C_{2v} -Symmetrie (**6**, **20**, **29** und **31**) können die beiden vom Bicyclo[1.1.0]butan-System stammenden Signale ohne Zusatz-

experimente (Aufsuchen der ^{13}C -Satelliten oder selektive Deuterierung) nicht spezifisch zugeordnet werden, weil die beiden Triplets der A_2X_2 -Systeme mit Vicinalkopplungen von 1.5 – 1.8 Hz die gleiche Form haben. Die Derivate mit C_s -Symmetrie (19, 21, 22 und 27) bieten durch die Unterschiedlichkeit der seitlichen Bicyclo[1.1.0]butan-CH-Gruppen einen einfachen Ausweg. Tatsächlich zeigen die Spektren von 21, 22 und 27 für diese Protonen zwei Signale mit der typischen Fernkopplung $J_{2,5} = 5.4$ – 5.7 Hz. Damit steht fest, und das darf auch für die Verbindungen der höheren Symmetrie angenommen werden, daß 3,4-H bei erheblich tieferem Feld ($\Delta\delta = 1.17$ – 1.57 ppm) absorbieren als 2-H und 5-H (Tab. 1). Dies befindet sich im Gegensatz zur Reihenfolge der chemischen Verschiebungen in gewöhnlichen Bicyclo[1.1.0]butanen, wie der Vergleich mit Verbindungen aus den Abschnitten A und B beweist.

Tab. 1. ^1H -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz) von Benzobenzvalenen in Deuterochloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard; b = sehr breit



Nr.	7	8	9	10	3-, 4-H	5-H	2-H
6 ^{a)}	CH	CH	CH	CH	t 3.83	t 2.40	t 2.40
19	CH	CCl	CH	CH	t 3.99	t 2.43	t 2.43
20	CH	CCl	CCl	CH	t 4.13	t 2.57	t 2.57
21	CCl	CCl	CCl	CH	t 4.13	dt 2.53 ^{c)}	dtd 2.76 ^{c)}
22	CCl	CCl	CH	CCl	t 4.22	2.81 ^{d, e)}	2.84 ^{d, e)}
27	CCO_2CH_3	CCl	CCl	COH	t 4.19	dt 2.88 ^{d, f)}	dt 3.02 ^{d, f)}
29	CC_6H_5	N	N	CC_6H_5	t 4.48	t 3.05	t 3.05
31	CCO_2CH_3	N	N	CCO_2CH_3	t 4.74	t 3.56	t 3.56

Nr.	$J_{2,3} = J_{3,5}$	7-H	8-H	9-H	10-H
6 ^{a)}	1.5	m 6.28	m 6.28	m 6.28	m 6.28
19	1.7	d 6.93 ^{b)}	—	dd 6.73 ^{b)}	d 6.85 ^{b)}
20	1.7	s 7.06	—	—	s 7.06
21	1.6	—	—	—	d 6.97 ^{c)}
22	1.7	—	—	s 6.88	—
27	1.6	s 3.93 ^{g)}	—	—	b 5.75 ^{g)}
29	1.6	—	—	—	—
31	1.8	s 4.11	—	—	s 4.11

^{a)} Aus Lit.¹⁶⁾, Lösungsmittel CCl_4 . – ^{b)} $J_{7,9} = 1.7$, $J_{9,10} = 7.5$ Hz. – ^{c)} $J_{2,5} = 5.6$, $J_{2,10} = 0.7$ Hz. – ^{d)} Diese Zuordnungen sind austauschbar. – ^{e)} Diese chemische Verschiebungen sowie $J_{2,5} = 5.7$ Hz wurden dem Spektrum des 21a, 22a-Gemisches entnommen. – ^{f)} $J_{2,5} = 5.4$ Hz. – ^{g)} m 7.30 – 7.66 (6H), m 7.83 – 8.06 (4H).

Das gleiche Phänomen beobachtet man in den ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2). Hier identifizieren sich die Signale durch die Größe der ^{13}C -H-Kopplungskonstanten; jene von C-3,4 ($\delta = 42.4$ – 48.6) weisen Werte von 213.3 – 222.5 Hz auf und die von C-2 und C-5 ($\delta = 36.4$ – 39.2) nur solche von 170.2 – 184.8 Hz. Über die direkte C-H-Kopplung hinaus geben die protonengekoppelten Spektren auch weiterreichende Wechselwirkungen preis. Die Feinstruktur der C-3,4-Signale – ein Dublett von 4 – 5 Hz – kann aus Symmetriegründen nur von $J_{\text{C-3,4-H}}$ stammen, woraus folgt, daß $J_{\text{C-3,2-H}}$ und $J_{\text{C-3,5-H}}$ kleiner als die Auflösung sein müssen. Umgekehrt haben $J_{\text{C-2,3-H}}$ und $J_{\text{C-5,3-H}}$ mit ca. 3.5 Hz durchaus messbare Werte. Eine zusätzliche Aufspaltung gleicher



Tab. 2. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Hz, jeweils zweite Zeile) von Benzobenzvalenen in Deuterochloroform mit Tetramethylsilikan als internem Standard

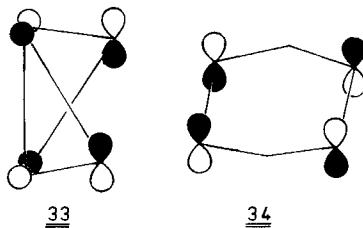
Nr.	7	8	9	10	C-3,4	C-5	C-2	C-6	C-1	C-7	C-8	C-9	C-10
6	CH	CH	CH	CH	42.4	36.7	148.2	148.2	—	119.4	123.7	123.7	119.4
19	CH	CCl	CH	CH	213.3	170.2	—	—	—	157.4	158.8	158.8	157.4
20 ^{c)}	CH	CCl	CCl	CH	42.6	36.7 ^{a)}	150.7	146.9	120.1 ^{b)}	128.9	123.2	123.2	120.2 ^{b)}
21	CCl	CCl	CCl	CH	214.7	171.3	—	—	162.5	—	162.5	—	164.2
22	CCl	CCl	CH	CCl	42.8	36.4	149.7	149.7	121.4	125.6	125.6	125.6	121.4
27 ^{d)}	CCO ₂ CH ₃	CCl	CCl	COH	216.9	174.3	—	—	166.9	—	—	—	166.9
29	CC ₆ H ₅ ^{b)}	N	N	CC ₆ H ₅ ^{b)}	43.0	35.2 ^{b)}	39.2 ^{b)}	149.8 ^{a)}	133.8	119.1 ^{a)}	126.8	126.8	120.0 ^{a)}
31	CCO ₂ CH ₃ ^{b)}	N	N	CCO ₂ CH ₃ ^{b)}	46.5	36.2	36.2	146.7 ^{a)}	146.7 ^{a)}	152.8 ^{a)}	—	—	152.8 ^{a)}
					219.4	177.3	—	—	154.5 ^{a)}	154.5 ^{a)}	—	—	154.0 ^{a)}
					48.6	37.0	37.0	—	—	—	—	—	—
					222.5	184.8	184.8	—	—	—	—	—	—

a, b, g) Diese Zuordnungen sind austauschbar. — c) Lösungsmittel [D_6D]Dimethylsulfoxid. — d) Entweder auch $\delta = 37.8$ oder bei $\delta = 37.4$ von einem Signal von **21** überlagert. — e) Wegen ungünstigem Signal-zu-Rausch-Verhältnis konnte nur eines dieser Signale lokalisiert werden: $\delta = 128.2$. — f) Lösungsmittel [D_6D]Aceton. — h) $\delta = 137.0$ (s; C-1'), 128.9 (d, 162 Hz; C-4'), 128.3 und 128.7 (jeweils d, 159.0 Hz; C-2' und C-3'). — i) $\delta = 164.6$ (s; C = O), 53.0 (q, 147.8 Hz; CH₃).

Größe tritt in den C-2- und C-5-Banden auf, wenn die Gruppen 7 bzw. 10 ein H-Atom tragen. Diese Kopplungen ($J_{C,5,7-H}$ und $J_{C,2,10-H}$) beweisen die Positionen der Wasserstoff- und damit auch die der Chloratome in **20** und **21** und erlauben die spezifische Zuordnung der C-2- und C-5-Signale in **21**. Die Vicinalkopplungen $J_{C,2,5-H}$ und $J_{C,5,2-H}$ werden durch zwei Bindungswege vermittelt, was vermutlich die Ursache für die recht großen Werte von 10.6 – 12.3 Hz ist.

Ebenfalls auf die Feinstrukturen stützt sich die Zuordnung der Aromaten-C-Resonanzen im unsubstituierten Benzobenzvalen (**6**). Ausgehend von den ^{13}C -H-Kopplungskonstanten in Benzol^{26a,27)} und Naphthalin^{26b,27)} hat man als aufgelöste weitreichende Wechselwirkungen für C-8 nur jene mit 10-H zu erwarten. Dementsprechend weisen wir das Signal mit der 6.3-Hz-Dublettaufspaltung ($\delta = 123.7$) C-8, -9 zu. Andererseits sollte C-7 sowohl mit 9-H als auch mit 5-H jeweils über drei Bindungen meßbar koppln. Die Absorption bei $\delta = 119.4$ zeigt denn auch die Doppeldublettfeinstruktur mit der wahrscheinlichen Zuordnung $J_{C,7,9-H} = 6$ Hz und $J_{C,7,5-H} = 3.5$ Hz. Weitere Spezifizierungen hinsichtlich der aromatischen Signale beruhen auf dem Einfluß der jeweiligen Substituenten in monosubstituierten Benzolen²⁷⁾.

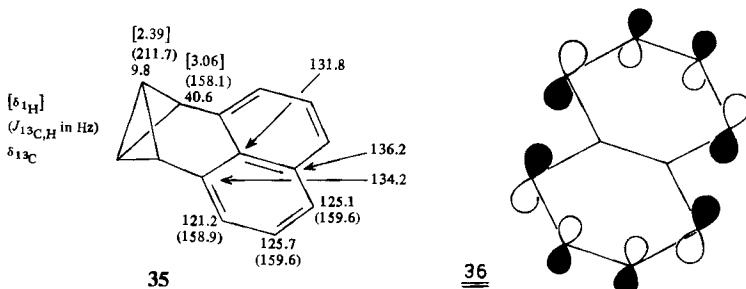
Den in der Einleitung diskutierten besonderen Tieffeldeffekt in den Spektren von Benzvalen (**4**) und anderen Verbindungen führen wir auf die Wechselwirkung zwischen einem besetzten Orbital des gespannten σ -Systems und dem π^* -Orbital des ungesättigten Molekülteils zurück²⁾. Wie bei **4** übernimmt bei den Benzobenzvalenen das a_2 -Orbital des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems (**33**) die Rolle des Donors, während als Akzeptororbital des aromatischen π -Systems nur e_{2u} (**34**) in Frage kommt.



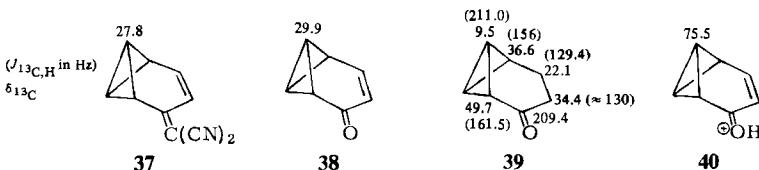
Bezogen auf die gemeinsame Referenz Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**5**) ist der Tieffeldeffekt im Benzobenzvalen (**6**) um 5.9 ppm kleiner als im Benzvalen (**4**). Dieser Befund läßt sich mit dem Orbitalwechselwirkungsmodell interpretieren. Das Ausmaß einer derartigen Interaktion hängt von der Energiedifferenz der Orbitale und deren Koeffizientengröße an den wechselwirkenden Zentren ab. Zwar ist nach HMO die Energie des Benzol- e_{2u} -Orbitals (**34**) mit -1.00β gleich derjenigen des Ethylen- π^* -Niveaus, jedoch betragen die Koeffizienten von Belang nur 0.500 gegenüber 0.707²⁸⁾. Diese Vorstellungen fordern, daß die chemischen Verschiebungen der Positionen 3,4 durch Substituenten am oder Heteroatome im aromatischen Ring der Benzobenzvalene beeinflußbar sein sollten. Die Tabellen 1 und 2 bestätigen dies. Wenn auch der Effekt der Chloratome in **19** – **22** gering ist, so üben die Stickstoffatome und Substituenten in **29** und **31** doch deutliche Veränderungen nach tiefem Feld aus: bezogen auf **6** 0.65 bzw. 0.91 ppm in den ^1H - und 4.1 bzw. 6.2 ppm in den ^{13}C -NMR-Spektren. Dies steht im Einklang mit dem Modell, denn die Stickstoffatome in **29** und **31** und darüber hinaus die Carbon-

säureester-Substituenten in **31** stabilisieren **34** und verbessern so die Wechselwirkung mit **33**. Im tetrasubstituierten Homocyclo von **27** kompensieren offenbar Carbon-säureester und Hydroxylfunktion weitgehend ihre Wirkung.

Diskutiert man chemische Verschiebungen von Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfpositionen, darf man einen weiteren Parameter nicht außer acht lassen, nämlich den Winkel zwischen den beiden Dreiringen. So waren wir durch die Spektren des Phenalenabkömmings **35** zunächst überrascht, weil die Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-CH-Gruppen praktisch normale chemische Verschiebungen zeigen. Ein besonderer Tieffeldeffekt tritt hier also nicht auf, obwohl Naphthalin im b_{3g} -Orbital (**36**) über einen Akzeptor geeigneter Symmetrie und besonders günstiger Energie ($-0.618 \beta^{28}$) verfügt und dessen Koeffizienten an den mit dem Bicyclo[1.1.0]butan-System wechselwirkenden Zentren mit 0.425^{28} nur wenig kleiner sind als die von **34** im Benzolfall.



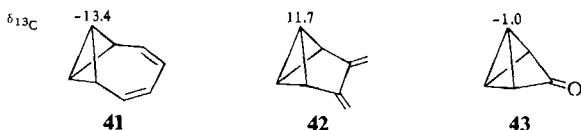
Entscheidend scheint hier die Änderung einer Eigenschaft des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems zu sein, die mit der Variation des Interplanarwinkels einhergeht. Die Abhängigkeit der Orbitalenergien von diesem Parameter haben zuerst Gleiter et al.^{29a)} untersucht. Spätere Arbeiten bestätigen die Ergebnisse³⁰⁾, denen zufolge sich das a_2 -Orbital **33** mit größer werdendem Interplanarwinkel beträchtlich stabilisiert. Im Rahmen unseres Modells kann es dann weniger gut mit einem Akzeptororbital wechselwirken. Dies dürfte in **35** zutreffen, wo wegen der Dreikohlenstoffbrücke über dem Bicyclo[1.1.0]butan-System dieser Winkel^{29b)} mit ca. 119° gegenüber ca. 108° in **6** erheblich aufgeweitet ist.



Wie die Verbindungen **37**, **38** und **40** zeigen, beobachtet man die diskutierten Tieffeldeffekte auch im Falle von Dreikohlenstoffbrücken, wenn sie über ein genügend günstiges Akzeptororbital verfügen. An den Anknüpfungspunkten des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems haben die π^* -Orbitale von 1,3-Butadien- und Acrolein-Einheit unterschiedliche Koeffizientenvorzeichen, so daß die Wechselwirkung mit dem a_2 -Orbital **33** möglich ist. In **37** sorgen die beiden Nitrilgruppen für die relativ niedrige Energie des

π^* -Orbitals und in **38** das Sauerstoffatom mit der Konsequenz, daß die Bicyclo[1.1.0]-butan-Brückenkopf-C-Atome bei ungewöhnlich tiefem Feld ($\delta = 27.8^{31)}$ bzw. $29.9^{32,33)}$) absorbieren. Das gesättigte Keton **39** bezeugt die Wirkungslosigkeit der Carbonylfunktion, wenn nicht die beidseitige Konjugationsfähigkeit der Brücke gegeben ist. Gegenüber dem Stammkohlenwasserstoff Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan ($\delta = 5.9^{34)}$) zeigen C-1, -7 in **39** eine Veränderung um nur 3.6 ppm nach tiefem Feld. Eine drastische Steigerung der Akzeptorqualität tritt durch die Protonierung des Carbonylsauerstoffs in **38** zu **40** ein, und die C-1, -7-Absorption erreicht mit $\delta = 75.5^{33)}$ die Rekordmarke.

Der Hochfeldextrempunkt wird gegenwärtig vom Octavalen (**41**) mit $\delta = -13.4$ gehalten^{35a)}. Wir betrachten dies als Beleg der Unwirksamkeit der 1,3-Butadienbrücke, weil sie mit den Positionen 1 und 4 angeknüpft ist, wo die π^* -Orbital-Koeffizienten gleiches Vorzeichen haben und daher die Wechselwirkung mit dem a_2 -Orbital **33** verhindern. Allerdings verursacht hier der große Interplanarwinkel (ca. 130°) eine extreme Stabilisierung von **33**, womit in Analogie zu **35** selbst bei geeigneter Symmetrie ein bedeutender Tieffeldeffekt nicht zu erwarten wäre. Auch in **42** läßt die unterschiedliche Symmetrie des π^* -Orbitals der 1,3-Butadienbrücke die Wechselwirkung mit dem a_2 -Orbital **33** des σ -Systems nicht zu. Die chemische Verschiebung $\delta = 11.7^{35b)}$ liegt in Übereinstimmung damit kaum außerhalb des Bereichs normaler Werte. Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on (**43**) verfügt wegen des sehr kleinen Interplanarwinkels über ein höchst energiereiches a_2 -Orbital **33**, und das energiearme π^* -Orbital der Carbonylgruppe wäre ein vorzüglicher Akzeptor, wenn die unterschiedliche Symmetrie die Wechselwirkung nicht verböte. Mit $\delta = -1.0^{36})$ weicht die chemische Verschiebung tatsächlich nur um 2 ppm von der des unsubstituierten Bicyclo[1.1.0]butans ($\delta = -3^{37})$ ab.



Günstige Akzeptororbitale stellen nicht nur π -Systeme bereit, sondern auch Dreiringe^{5,38)}. Wirkungsvolle besetzte Orbitale kann man bisher außer dem 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butan-System, wo die größten Effekte auftreten, nur noch 1,3-überbrückten Cyclobutan- und Cyclopentanringen zuschreiben. Mit abnehmender Spannung der betreffenden σ -Bindungen werden die ^{13}C -NMR-Effekte kleiner.

Daß über die beschriebene Wechselwirkung hinaus andere Faktoren die chemischen Verschiebungen beeinflussen, machen **41** und **42** mit einem Unterschied von 25.1 ppm deutlich. Möglicherweise ließe sich das grobe qualitative Modell verfeinern, etwa durch Einbeziehung weiterer besetzter und unbesetzter Orbitale. Dazu besteht jedoch kein Anlaß, weil bisher zwischen den NMR-Effekten und Moleküleigenschaften – obige Orbitalwechselwirkung generiert ja zwei neue Molekülorbitale und daraus resultierend eine neue Ladungsverteilung – eine Korrelation nicht hergestellt werden kann. Mit Hilfe einer von Schindler und Kutzelnigg³⁹⁾ entwickelten neuen Theorie sollte die Berechnung der chemischen Verschiebung der diskutierten Moleküle mit hinreichender Genauigkeit und ihre Zerlegung in Orbitalbeiträge möglich sein, so daß eine Prüfung des qualitativen Modells in Sicht ist.

S. F. dankt dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.* für ein Chemiefonds-Stipendium. Auch der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* verdanken wir finanzielle Förderung. Herr Dr. D. Wendisch, Bayer AG, Leverkusen, übernahm dankenswerterweise die Messung der NMR-

Spektren von **10** einschließlich der Entkopplungsexperimente. Unser Dank gilt ferner der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG*, Wesseling, für Dimethylether-Spenden.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 390; Bruker WH 360, WM 400. – ¹³C-NMR: Bruker WH 90, WH 360, WM 400. – MS: Varian MAT CH 7. – IR: Beckman AccuLab 4. – UV: Beckman DB-GT. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer, Carlo Erba Strumentazione Elemental Analyzer Mod. 1106.

A. Diels-Alder-Addukte des Benzvalens und ihre Umwandlung in Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-diene

1,12-Dichlor-9-oxapentacyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]dodec-11-en-10-on (**8**): 1.22 g (7.39 mmol) 3,5-Dichlor- α -pyron⁴⁰ wurden in 20 ml (8.92 mmol) etherischem Benzvalen (**4**)^{16,41,42} gelöst und 24 h bei Raumtemp. belassen. Danach dampfte man den Ether i. Vak. ab, wobei ein braunes Öl zurückblieb, das beim Anreiben mit Ether kristallisierte. Die Tieftemperaturkristallisation aus Ether erbrachte 1.02 g (56%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 97–99°C. – IR (KBr): 3090 (m), 3041 (w), 2927 (m) (jeweils C–H); 1779 (s), 1767 (s) (jeweils C=O); 1644 (m), 1633 cm⁻¹ (m) (jeweils C=C). – UV (n-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 233 nm (3.16). – MS (70 eV): *m/e* = 244, 242 (0.02%, 0.04%, M⁺), 165, 163 (11, 34, C₁₀H₈Cl), 136 (14), 128 (49), 127 (39), 115 (14), 78 (31), 63 (16), 52 (100, C₄H₄), 51 (19). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00–2.38 (m; 3-, 4-, 5-, 6-H), 2.53 (dq, *J*_{2,3} = *J*_{2,5} = *J*_{2,11} = 1.1, *J*_{2,7} = 8.0 Hz; 2-H), 2.90 (br. dd, *J*_{7,8} = 4.2 Hz; 7-H), 4.88 (dd, *J*_{8,11} = 1.2 Hz; 8-H), 6.13 (dd; 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.3 und 3.7 (C-4, -5), 34.0 und 34.1 (C-3, -6), 47.8 und 48.6 (C-2, -7), 68.8 (C-1), 80.9 (C-8), 127.9 (C-11), 130.5 (C-12), 167.9 (C-10). C₁₁H₈Cl₂O₂ (243.1) Ber. C 54.35 H 3.32 Gef. C 54.17 H 3.41

1,11,12-Trichlor-9-oxapentacyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]dodec-11-en-10-on (**9**): 5.60 g (28.1 mmol) 3,4,5-Trichlor- α -pyron⁸) wurden bei Raumtemp. 4 h in 70 ml (31.2 mmol) etherischem **4** gerührt. Der ausgefallene, farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit kaltem Ether gewaschen und getrocknet (3.69 g). Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge wurden weitere 4.00 g **9** isoliert. Nach der Tieftemperaturkristallisation aus Ether erhielt man insgesamt 7.43 g (95%) **9** als farblose Kristalle mit Schmp. 128–130°C. – IR (KBr): 3145 (w), 3060 (w), 3015 (w), 2942 (w) (jeweils C–H); 1780 (s, C=O), 1630 cm⁻¹ (m, C=C). – UV (n-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 235 (3.30), 208 nm (3.56). – MS (70 eV): *m/e* = 280, 278, 276 (0.02%, 0.07%, 0.07%, M⁺), 201, 199, 197 (2, 12, 18, C₁₀H₇Cl₂), 164, 162 (12, 39, C₁₀H₇Cl), 161 (10), 78 (39, C₆H₆), 63 (10), 52 (100, C₄H₄), 51 (16). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00–2.38 (m; 3-, 4-, 5-, 6-H), 2.60 (dt, *J*_{2,7} = 7.5, *J*_{2,5} = *J*_{2,3} = 1.2 Hz; 2-H), 2.88 (br. dd, *J*_{7,8} = 4.2 Hz; 7-H), 5.03 (d; 8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.3 und 2.4 (C-4, -5), 33.7 und 34.2 (C-3, -6), 47.5 und 49.2 (C-2, -7), 72.6 (C-1), 80.3 (C-8), 126.0 und 127.2 (C-11, -12), 166.5 (C-10). C₁₁H₇Cl₃O₂ (277.5) Ber. C 47.61 H 2.54 Gef. C 47.76 H 2.74

1,8,11,12-Tetrachlor-9-oxapentacyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]dodec-11-en-10-on (**10**): 7.40 g (31.6 mmol) Tetrachlor- α -pyron⁴⁰) rührte man bei Raumtemp. 3 h in 75 ml (32.1 mmol) etherischem **4**. Danach enkte man i. Rotationsverdampfer ein, wobei 8.52 g (86%) hellgelbe Kristalle zurückblieben. Tieftemperaturkristallisation aus Ether führte zu 8.12 g (82%) **10** in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 76–78°C. – IR (KBr): 3130 (m), 3115 (m), 3070 (w), 2950 (w) (jeweils C–H); 1795 (s, C=O), 1605 cm⁻¹ (m, C=C). – MS (70 eV): Identisch mit MS von **13^{4a}**, dem Thermolyseprodukt von **10**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.18 (dt, *J*_{2,7} = 8.0, *J*_{5,7} = *J*_{6,7} = 1.0 Hz; 7-H), 2.68 (dt, *J*_{2,3} = *J*_{2,5} = 1.0 Hz; 2-H), 2.32 (dm, *J*_{4,5} = 9.0, *J*_{3,5} = *J*_{5,6} = 1.7 Hz; 5-H), 2.27 (dm, *J*_{3,6} ≈ 5 Hz; 3-H), 2.26 (≈ dt, *J*_{3,4} = *J*_{4,6} = 2.0 Hz; 4-H), 2.20 (m, 6-H). Die Zuordnung wurde auf-

grund von Entkopplungsexperimenten getroffen unter der Annahme, daß in Übereinstimmung mit den Verhältnissen in **8** und **9** das Signal bei $\delta = 3.18$ von 7-H stammt. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.1$ und 2.6 (jeweils d, 216 Hz; C-4, -5), 33.9 und 34.8 (jeweils d, 165 Hz; C-3, -6), 50.4 und 57.2 (jeweils d, 147 Hz; C-2, -7), 71.9 (s; C-1), 99.3 (s; C-8), 128.0 und 128.1 (jeweils s; C-11, -12), 163.6 (s; C-10).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ (312.0) Ber. C 42.35 H 1.93 Cl 45.45 Gef. C 42.06 H 2.03 Cl 45.53

7,9-Dichlortetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (11): 1.00 g (4.11 mmol) **8** wurden 10 min lang auf 148°C (nicht höher!) erhitzt. Nach dem Erkalten nahm man das braune Thermolyseprodukt in *n*-Hexan auf und filtrierte es über basisches Al_2O_3 (Akt.-Stufe III). Abziehen des Hexans im Rotationsverdampfer hinterließ ein braunes Öl, das bei 50°C (Bad)/0.1 Torr destilliert wurde. Es gingen 570 mg (69%) **11** als blaues Öl über. Bei Raumtemp. zersetzte sich **11** innerhalb von 48 h. Wegen geringfügiger Verunreinigungen konnte keine korrekte Kohlenstoffanalyse erhalten werden. – IR (Film): 3140 (w), 3045 (w), 2910 (w) (jeweils C – H); 1643 (s), 1604 cm^{-1} (m) (jeweils C = C). – MS (70 eV): $m/e = 202, 200, 198$ (0.3%, 2%, 3%, M^+), 163 (9), 128 (14), 127 (12), 52 (100, C_4H_4). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.90$ und 2.09 (jeweils dm, $J_{3,4} = 9.6$ Hz; 3-, 4-H), 2.31 und 2.60 (jeweils dm, $J_{2,5} = 5.1$ Hz; 2-, 5-H), 2.68 und 2.80 (jeweils dm, $J_{1,6} = 11.5$ Hz; 1-, 6-H), 5.63 (m; 10-H), 5.83 (br. s; 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.6$ und 2.4 (C-3, -4), 40.9, 42.3, 43.3 und 45.4 (C-1, -2, -5, -6), 121.6 und 121.9 (C-8, 10), 124.2 (C-9), 137.5 (C-7).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ (199.1) Ber. C 60.32 H 4.05 Gef. C 58.94 H 4.29

7,8,9-Trichlortetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (12): 1.50 g (5.40 mmol) **9** wurden 10 min auf 150°C (nicht höher!) erhitzt. Das braune Thermolyseprodukt erstarnte beim Erkalten. Es wurde durch Filtration seiner *n*-Hexanlösung durch basisches Al_2O_3 (Akt.-Stufe III) teilweise entfärbt. Nach dem Abdampfen des Hexans i. Vak. blieben 730 mg (57%) **12** als grünes Öl zurück, das im Kühlschrank erstarnte, Schmp. 31 – 32°C. – IR (Film): 3138 (w), 3050 (w), 2910 (w) (jeweils C – H); 1626 (m), 1588 cm^{-1} (m) (jeweils C = C). – MS (70 eV): $m/e = 236, 234, 232$ (1%, 5%, 7%, M^+), 197 (14), 162 (27), 52 (100, C_4H_4). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 302 (3.28), 290 (3.52), 279 (3.51), 269 (3.40), 230 nm (3.62). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93$ und 2.13 (jeweils dt, $J_{3,4} = 9.0$ Hz, Kopplungen zu 2-H und 5-H 1.8 Hz, Kopplungen zu 1-H und 6-H 0.9 Hz; 3-, 4-H), 2.36 (dm, bei Entkopplung bei $\delta = 5.86$ dd, $J_{2,5} = 5.4$, $J_{1,2} = 0.9$ Hz; 2-H), 2.63 (wegen Überlagerung des Hochfeldastes von 1-H m, als dtd interpretierbar, $J_{5,6} = 0.9$ Hz; 5-H), 2.77 (dm, bei Entkopplung bei $\delta = 5.86$ als dq interpretierbar, $J_{1,6} = 11.4$ Hz; 1-H), 2.87 (dq; 6-H), 5.86 (dd, $J_{1,10} = 3.7$, $J_{2,10} = 0.6$ Hz; 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ und 2.6 (C-3, -4), 41.7, 42.0 und 42.5 (C-2, -5, -1), 47.6 (C-6), 123.1 und 124.8 (C-8, -9), 126.3 (C-10), 133.6 (C-7).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$ (233.5) Ber. C 51.43 H 3.02 Gef. C 51.72 H 3.32

7,8,9,10-Tetrachlortetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (13):

a) Durch Thermolyse von **10**: 1.00 g (3.20 mmol) **10** wurden in 7 ml frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und 20 min auf 150°C erhitzt. Die Lösung färbte sich tiefschwarz. Nach dem Abdestillieren des Nitrobenzols verblieben 840 mg (97%) brauner Rückstand, der sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als praktisch reines **13^{4a}** erwies.

b) Aus Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid und **4**: Der Vereinigung von 1.00 g (3.94 mmol) Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid¹³ mit 10 ml (3.95 mmol) etherischem **4** folgte eine heftige SO_2 -Entwicklung. Nach deren Abklingen engte man im Rotationsverdampfer ein und erhielt 1.05 g (99%) reines **13**, identisch mit einer authentischen Probe^{4a}.

B. Photolyse und Diels-Alder-Addukte der Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-diene

exo- (14a) und endo-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,10}]dec-8-en (14b): 290 mg (2.22 mmol) **7** wurden bei 20°C in 250 ml absol. Ether nach Sättigen mit N_2 durch Quarz solange (einige h) mit

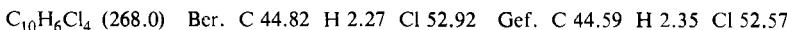
einer Hg-Niederdrucklampe (Gräntzel-Reaktor 400) belichtet, bis das UV-Spektrum der Lösung den vollständigen Verbrauch von **7** anzeigen. Man entfernte den Ether im Rotationsverdampfer. Aus dem Rückstand destillierten bei 50–70°C (Bad)/12 Torr 190 mg (65%) **14a** und **14b** als farblose Flüssigkeit. Aufgrund von Lösungsmittelresten wurden korrekte Elementaranalysenwerte nicht erzielt. – IR (Film): 3025 (s), 2937 (s) (jeweils C–H); 775 (s), 747 (s), 720 cm^{-1} (s). – MS (70 eV): m/e = 130 (10%, M^+), 129 (43), 128 (41), 115 (33), 52 (100, C_4H_4). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; nur die Banden des Hauptisomeren **14a** sind angegeben, da jene von **14b** wegen Überlagerung nicht sicher lokalisiert werden konnten; alle Banden erscheinen jeweils als enges Multiplett): δ = 1.90 (2H), 2.07 (2H), 2.27 (2H), 2.82 (2H), 6.21 (8-, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; die Bandenhöhen ergeben das Isomerenverhältnis **14a**:**14b** = 84:16; die Unterscheidung der Signale von C-3 und C-4 gelingt aufgrund des bekannten Feinstrukturkriteriums^{4a,11b}): **14a**: δ = –1.1 (d, 214 Hz; C-4), 6.8 (d, 213 Hz; C-3), 35.6 (d, \approx 165 Hz; C-2, -5), 44.8 und 47.5 (d, 144 bzw. 142 Hz; C-1, -6 und C-7, -10), 140.8 (d, 168 Hz; C-8, -9). **14b**: δ = 1.2 (d, 212 Hz; C-4), 5.8 (d, 213 Hz; C-3), 35.0 (d, \approx 160 Hz; C-2, -5), 37.2 und 42.0 (C-1, -6 und C-7, -10), 138.4 (d, 167 Hz; C-8, -9).

7,8,9-Trichlor-exo- (15a) und -endo-pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,10}]dec-8-en (15b): 1.12 g (4.80 mmol) **12** wurden bei 20°C in 150 ml absol. Benzol und 5 ml Triethylamin nach Sättigen mit N_2 10 h lang durch Pyrex mit einer Hg-Mitteldrucklampe belichtet (Hanovia 450 W). Danach war **12** UV-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Man filtrierte einen braunen Feststoff ab, engte das rotbraune Filtrat im Rotationsverdampfer ein, entfärbte das zurückbleibende Öl durch Filtration seiner CHCl_3 -Lösung durch basisches Al_2O_3 (Akt.-Stufe III) und engte wieder ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 60–65°C (Bad)/0.001 Torr 690 mg (61%) **15a** und **15b** als farblose Flüssigkeit, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis 63:37. – IR (Film): 3140 (w), 3055 (m), 2990 (m), 2960 (m) (jeweils C–H); 1615 cm^{-1} (s) (C=C). – MS (70 eV): m/e = 236, 234, 232 (0.1%, 0.5%, 0.6%, M^+), 162 (26), 156 (14), 154 (14), 126 (10), 52 (100, C_4H_4). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **15a**: δ = 2.13–2.21 (m; 2H), 2.21–2.28 (m; 2H), 2.54 (br. d, $J_{2,5}$ = 5.5 Hz; 2- oder 5-H), 2.78–2.83 (m; 1H), 3.16 (br. s; 10-H). **15b**: δ = 1.93 (dt, $J_{3,4}$ = 8.5, $J_{2,3}$ = $J_{3,5}$ = 1.5 Hz; 3-H), 2.13–2.21 (m; 1H), 2.21–2.28 (m; 1H), 2.32 (dq, $J_{2,5}$ = 4.0 Hz, Kopplungen zu 3-, 4-H und 1- oder 6-H = 1.5 Hz; 2- oder 5-H), 2.64 (br. dd, $J_{1,10}$ = 6.7, $J_{1,6}$ = 7.5 Hz; 1-H), 2.78–2.83 (m; 1H), 3.30 (d, 10-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , die Zuordnung von C-3 und C-4 erfolgte in Analogie zu **14a, b** und **16a, b**): **15a**: δ = 0.2 (d; C-4), 9.5 (d; C-3), 34.6 und 35.0 (d; C-2, -5), 45.9 (d; C-1), 50.3 (d; C-6), 59.6 (d; C-10), 69.0 (s; C-7), 129.9 und 130.0 (jeweils s; C-8, -9). **15b**: δ = 2.8 (d; C-3), 4.0 (d; C-4), 34.1, 35.1 und 35.4 (jeweils d; C-1, -2, -5), 49.4 (d; C-6), 53.9 (d; C-10), 66.0 (s; C-7), 126.3 und 126.9 (jeweils s; C-8, -9).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3$ (233.5) Ber. C 51.43 H 3.02 Gef. C 51.95 H 3.30

7,8,9,10-Tetrachlor-exo- (16a) und -endo-pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{7,10}]dec-8-en (16b): 1.53 g (5.71 mmol) **13** wurden bei 20°C in 250 ml absol. Ether und 10 ml Triethylamin nach Sättigen mit N_2 durch Pyrex bis zur vollständigen Umwandlung (208 h) mit 320-nm-Licht bestrahlt (Gräntzel-Reaktor 400). Durch Extrahieren mit Wasser wurde eine Trübung entfernt. Nach dem Trocknen über Na_2CO_3 engte man im Rotationsverdampfer ein und unterwarf den Rückstand der Destillation. Bei 70–110°C (Bad)/0.01 Torr gingen 1.26 g (82%) einer farblosen, teilweise kristallisierenden Flüssigkeit über, deren NMR-Spektren **16a** und **16b** im Verhältnis 40:60 identifizierten. Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan erbrachte farblose Kristalle mit Schmp. 39–50°C. – IR (Film): 3130 (w), 3045 (w), 2955 (m) (jeweils C–H); 1605 cm^{-1} (s) (C=C). – MS (70 eV): m/e = 270, 268, 266 (0.2%, 0.6%, 0.7%, M^+), 232 (12), 230 (12), 216 (7), 200, 198, 196 (12, 68, 100, M – 2 Cl), 192 (39), 190 (81), 188 (64), 160 (47), 126 (35), 98 (29), 74 (40), 61 (25), 52 (61). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00–2.25 (m), 2.25–2.50 (m), 2.88 (br. s; 1-, 6-H von **16b**), 2.97 (m; 1-, 6-H von **16a**). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; die Unterscheidung der Signale von C-3

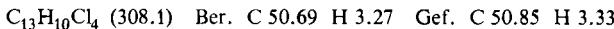
und C-4 beruht auf ihrer unterschiedlichen Feinstruktur^{4a,11b)}): **16a**: δ = 1.7 (d, 221 Hz; C-4), 10.0 (d, 218 Hz; C-3), 33.7 (d, \approx 170 Hz; C-2, -5), 52.1 (d, 149 Hz; C-1, -6), 75.0 (s; C-7, -10), 132.0 (s; C-8, -9). **16b**: δ = 2.4 (d, 221 Hz; C-4), 5.9 (d, 218 Hz; C-3), 34.4 (d, \approx 170 Hz; C-2, -5), 48.7 (d, 152 Hz; C-1, -6), 71.5 (s; C-7, -10), 128.6 (s; C-8, -9).



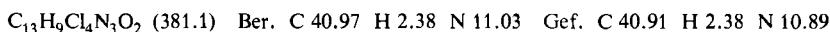
Thermolyse des 14a, b-Gemisches: 2.7 mg **14a, b** in 10 ml Cyclohexan wurden in mehreren abgeschmolzenen Ampullen auf 120°C erhitzt. Den Fortgang der Reaktion verfolgte man anhand des charakteristischen UV-Spektrums^{4a)} des entstandenen **7**. **14a, b** absorbieren bei Wellenlängen > 225 nm nicht nennenswert. Die Halbwertszeit der Reaktion betrug ca. 4 h.

Thermolyse des 16a, b-Gemisches: a) 4.8 mg **16a, b** in 10 ml Cyclohexan wurden in mehreren abgeschmolzenen Ampullen unter UV-Kontrolle (UV-Spektrum von **13** siehe Lit. ^{4a)}; **16a, b** absorbieren bei Wellenlängen > 250 nm nicht nennenswert) auf 120°C erhitzt. Die Halbwertszeit der Reaktion betrug ca. 6 h. b) Die praktisch gleiche Halbwertszeit wurde gefunden, als man eine konzentrierte Lösung von **16a, b** in C_6D_6 im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 120°C erhitzte.

1,8,12,13-Tetrachlorhexacyclo[6.3.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{9,11}]tridec-12-en (17): Nach Closs und Krantz⁴³⁾ wurde aus 43.0 g (562 mmol) Allylchlorid in 30 ml Ligroin und 73.0 g 30proz. Natriumamid-Suspension innerhalb von 5 h Cyclopropen erzeugt und in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 2.00 g (7.46 mmol) **13** in 80 ml absol. Tetrahydrofuran geleitet. In Abänderung der Vorschrift wurde die Natriumamid-Suspension auf 100°C (Bad) gehalten. Um entstandenes Ammoniak zu entfernen, wurde der mit Stickstoff verdünnte Gasstrom zuerst durch halbkonzentrierte Schwefelsäure und dann durch ein mit Phosphorpentoxid beschicktes Rohr geleitet. Nach dem Abdampfen des Tetrahydrofuran i. Vak. kristallisierte man den Rückstand aus Ethanol um, wobei 1.70 g (74%) farblose Kristalle von **17** mit Schmp. 132–134°C anfielen. – IR (KBr): 3142 (w), 3065 (w), 3052 (m), 3012 (w), 2933 (m) (jeweils C–H); 1602 cm^{-1} (s) (C=C). – MS (70 eV): m/e = 310, 308, 306 (0.1%, 0.3%, 0.2%, M⁺), 277, 275, 273, 271 (0.7, 7, 21, 23, M – Cl), 243 (22), 237 (28), 236 (24), 235 (39), 202 (21), 201 (40), 200 (54), 199 (40), 197 (31), 195 (93), 193 (100), 166 (23), 165 (75), 125 (26), 82 (21), 78 (42), 77 (23), 63 (20), 52 (28), 51 (29), 39 (29). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.69 (q, $J_{10a,10b} = J_{9,10b} = 7.2$ Hz; 10b-H), 0.74 (dt, $J_{9,10a} = 4.3$ Hz; 10a-H), 1.65 (dd; 9-, 11-H), 1.90 (m; $J_{4,5} \approx 9$ Hz; 4- oder 5-H), 2.12 (m; 3-, 6-H und 5- oder 4-H), 2.68 (br. s; 2-, 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 0.6 (d, 216.2 Hz; C-4), 3.5 (d, 219.1 Hz; C-5, Zuordnung aufgrund der Feinstruktur^{4a,11b)}), 6.7 (t, 162.9 Hz; C-10), 23.4 (d, 177.9 Hz; C-9, -11), 34.1 (d, 168.4 Hz; C-3, -6), 57.9 (d, 139.6 Hz; C-2, -7), 71.8 (s; C-1, -8), 123.6 (s; C-12, -13).

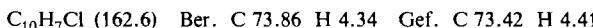


1,8,14,15-Tetrachlor-9,11,13-triazahexacyclo[6.5.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{9,13}]pentadec-14-en-10,12-dion (18): Unter Stickstoff und Röhren wurde bei Raumtemp. die Lösung von 1.50 g (5.60 mmol) **13** in 80 ml absol. Dichlormethan portionsweise mit 630 mg (5.60 mmol) 4-Methyl-4*H*-triazol-3,5-dion⁴⁴⁾ versetzt. Dabei wartete man mit der neuen Zugabe jeweils, bis die Färbung des Dienophils abgebaut war. Am Ende blieb ein blasses Rot bestehen. Man engte im Rotationsverdampfer ein und kristallisierte aus Methanol um, was zu 1.85 g (87%) farblosem **18** mit Schmp. 205–207°C führte. – IR (KBr): 3150 (w), 3120 (m), 3060 (w), 3045 (w), 2963 (w), 2942 (w) (jeweils C–H); 1795 (s), 1730 (s) (jeweils C=O); 1685 cm^{-1} (m) (C=C). – MS (70 eV): m/e = 383, 381 (0.1%, 0.2%, M⁺), 233 (4), 231 (4), 218 (4), 198 (6), 196 (9), 186 (7), 160 (4), 126 (3), 87 (4), 53 (5), 52 (100, C_4H_4), 51 (8), 50 (4), 39 (4). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.20 und 2.30 (jeweils m; jeweils 2 H, 3-, 6-H, 4-, 5-H), 2.86 (br. s; 2-, 7-H), 3.01 (s; CH_3). – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 0.1 und 2.4 (C-4, -5), 26.1 (CH_3), 34.4 (C-3, -6), 53.1 (C-2, -7), 83.0 (C-1, -8), 126.8 (C-14, -15), 154.2 (C=O).

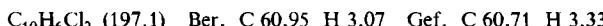


C. Darstellung der Benzobenzvalene⁴⁵⁾ und des Diketons 32

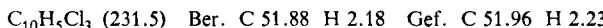
8-Chlortetracyclo[4.4.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien (19): Zur Lösung von 2.50 g (12.6 mmol) **11** in 35 ml absol. Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden unter Röhren innerhalb von 10 min 3.00 g (26.7 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 35 ml absol. DMSO getropft, wobei Braunschwarzfärbung und Erwärmung auf ca. 50°C eintraten. Nach weiteren 30 min Röhren wurde das Gemisch auf Eis gegossen und nach dessen Schmelzen 3mal mit Cyclohexan extrahiert. Einen schleimigen braunen Niederschlag entfernte man aus den vereinigten Cyclohexanphasen durch Filtration und schüttelte 5mal mit Wasser aus. Nach dem Trocknen über CaCl_2 wurde die Cyclohexanlösung durch basisches Al_2O_3 (Akt.-Stufe III) filtriert und i. Vak. eingeengt. Der gelbe flüssige Rückstand lieferte durch Destillation bei 60–70°C (Bad)/0.1 Torr 1.40 g (68%) **19** als farblose Flüssigkeit, die bei Kühlung zu Kristallen mit Schmp. 20–22°C erstarrte. – IR (CDCl₃): 3078 (m), 2925 (w) (jeweils C–H); 1615 (m), 1590 cm⁻¹ (m) (jeweils C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 164, 162 (33%, 100%, M⁺), 127 (46), 126 (19), 81 (9), 63 (11). – ¹H-NMR: Tab. 1; Banden von Verunreinigungen in geringer Menge finden sich bei δ = 7.2–7.7 und 2.7, die möglicherweise auf Chlor-naphthalin bzw. das 7-Chlorisomere von **19** zurückgehen. – ¹³C-NMR: Tab. 2.



8,9-Dichlortetracyclo[4.4.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien (20): Wie bei **19** beschrieben, wurden 1.30 g (5.56 mmol) **12** in 10 ml absol. DMSO mit 1.50 g (13.4 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 20 ml absol. DMSO umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung erbrachte nach Destillation bei 50–60°C (Bad)/0.001 Torr 470 mg (43%) **20** als farblose Flüssigkeit, die zu Kristallen mit Schmp. 65–66°C erstarrte. – MS (70 eV): *m/e* = 200, 198, 196 (11%, 65%, 100%, M⁺), 163 (17), 161 (50), 160 (14), 126 (55), 125 (15), 99 (14), 98 (13). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.



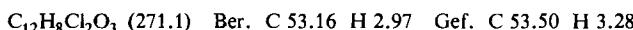
7,8,9-Trichlor- (21) und 7,8,10-Trichlortetracyclo[4.4.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien (22): Wie bei **19** beschrieben, wurden 3.00 g (11.2 mmol) **13** in 60 ml absol. DMSO mit 3.00 g (26.7 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 40 ml absol. DMSO umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung lieferte nach Destillation bei 70–80°C (Bad)/0.01 Torr 1.40 g (54%) einer farblosen Flüssigkeit, die bei Kühlung zur Kristallen mit Schmelzintervall 43–50°C erstarrte. Die NMR-Analyse zeigte **21** und **22** im Verhältnis 5:1 an. – IR (Film): 3110 (w), 3075 (w), (jeweils C–H); 1610 (w), 1565 cm⁻¹ (br., m) (jeweils C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 236, 234, 232, 230 (3%, 31%, 95%, 100%, M⁺), 197 (20), 196 (16), 195 (30), 162 (15), 160 (47), 125 (13), 98 (12), 80 (11). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.



[3,4,10-*D*₃-J-7,8,9-Trichlor- (21a) und [3,4,9-*D*₃-J-7,8,10-Trichlortetracyclo[4.4.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien (22a): Wie bei der Synthese von **21** und **22** wurden aus 300 mg (1.12 mmol) **13** und 300 mg Kalium-*tert*-butoxid in insgesamt 6 ml [D₆]DMSO 150 mg (58%) **21a** und **22a** erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein intensives AB-System mit *J* = 5.5 Hz bei δ = 2.58 und 2.81 (**21a**) sowie ein wenig intensives AB-System mit *J* = 5.7 Hz bei δ = 2.81 und 2.84 (**22a**).

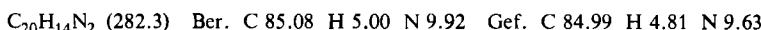
8,9-Dichlor-10-hydroxytetracyclo[4.4.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien-7-carbonsäure-methyl-ester (27): Unter Stickstoff und Röhren wurden zu 2.76 g (51.1 mmol) Natriummethoxid in 15 ml absol. Methanol bei –3°C innerhalb von 2 h 2.00 g (6.41 mmol) **10** in 30 ml absol. Ether getropft. Unter Röhren ließ man auf 20°C kommen (30 min), versetzte mit 20 ml Wasser und gab bis zum Erreichen des Neutralpunkts Essigsäure zu. Extraktion (2 × 30 ml) mit Ether, Trocknen der Etherphase mit Na_2SO_4 und Einengen i. Vak. lieferten braune Kristalle. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol erbrachte 940 mg (54%) **27** in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 137–139°C. – IR (KBr): 3400 (br., m, O–H); 3107, 3095, 3000, 2952, 2845 (jeweils w, C–H); 1700 (s, C=O); 1600, 1580 cm⁻¹ (jeweils m, C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 274, 272, 270 (3%,

16%, 25%, M⁺), 243, 241, 239 (11, 66, 100, M – OCH₃), 211 (11), 183 (15), 175 (17), 149 (12), 148 (11), 147 (24), 113 (16). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.



7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien (29) aus 28^{a)}

a) *Mit DDQ:* Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß versetzte man 1.00 g (3.52 mmol) **28** in 30 ml absol. Benzol mit 870 mg (3.83 mmol) DDQ in 40 ml absol. Benzol, wobei sofort Erwärmung und Abscheidung einer Teerschicht eintraten. Nach Rückflußkochen über Nacht filtrierte man, extrahierte das Filtrat mit Natriumhydrogensulfit-Lösung und dampfte das Benzol i. Vak. ab. Es blieb ein rotbrauner Feststoff zurück, dessen Umkristallisation aus Ethanol 420 mg (42%) **29** lieferte. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (10:1) schmolzen die gelblichen Prismen bei 207 – 210°C, wobei ab 185°C Braunfärbung eintrat. – IR (KBr): 3065 (w), 1578 (w), 1560 (m), 1493 (m), 1444 (w), 1371 (s), 1315 (w), 1165 (w), 1098 (w), 1083 (m), 1069 (w), 1037 (m), 896 (m), 779 (m), 769 (m), 749 (m), 729 (m), 719 (m), 708 (m), 696 (s), 635 cm⁻¹ (w). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 253 nm (4.09). – MS (70 eV): *m/e* = 282 (60%, M⁺), 281 (100), 252 (17), 126 (13), 77 (14). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.



b) *Mit Fenchon/Kaliumfencholat:* Man vereinigte 40 mg (1.00 mmol) Kaliumhydrid und 445 mg (2.99 mmol) Fenchon in 15 ml absol. DMSO und rührte 30 min. Dann tropfte man langsam 700 mg (2.46 mmol) **28** in 30 ml absol. DMSO zu und erhitzte 23 h auf 70°C. Zur Aufarbeitung gab man Wasser zu, extrahierte 4mal mit Cyclohexan, extrahierte die vereinigten Cyclohexanphasen 3mal mit Wasser und trocknete mit Na₂SO₄. Nach dem Einengen i. Vak. blieb ein braunes Öl zurück, aus dem bis 50°C (Bad)/0.001 Torr flüchtige Verbindungen (Fenchol) abdestilliert wurden. Der Rückstand (250 mg, 36%) erwies sich als **29**, identisch mit dem Produkt aus a).

c) *Mit Dehydrobenzol:* 12.0 mmol 1-Benzoldiazonium-2-carboxylat⁴⁶⁾ wurden mit 1.70 g (5.99 mmol) **28** in 50 ml absol. Dichlormethan vereinigt, wobei eine spontane Gasentwicklung eintrat. Man hielt die Lösung 4 h auf 40°C, ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der rotbraune Rückstand enthielt neben Biphenylen (¹H-NMR in CDCl₃: δ = 6.60 und 6.70) nur **29**. Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (5:1) gestattete die Trennung, und nach Umlösen aus Ethanol fielen 750 mg (44%) **29**, identisch mit dem Produkt aus a), an.

d) *Durch Belichten:* 1.50 g (5.28 mmol) **28** in 300 ml absol. Benzol wurden nach Spülen mit Stickstoff bei 20°C 35 h durch Pyrex belichtet (Hanovia 450 W Hg-Mitteldrucklampe). Das Einengen i. Vak. hinterließ 820 mg Rohprodukt, aus dem durch Filtration der Benzollösung über Al₂O₃ (Akt.-Stufe III) und Umlösen reines **29** gewonnen wurde.

cis-3,4-Dibenzoyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (32): Zu 1.50 g (8.71 mmol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoësäure in 20 ml absol. Dichlormethan tropfte man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 30 min die gelbe Lösung von 1.00 g (3.52 mmol) **28** in 10 ml absol. Dichlormethan, wobei sofort Entfärbung eintrat und ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 24 h Rühren bei 20°C wurde filtriert, die Lösung im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (10:1) chromatographiert. Nach Umlösen aus Ethanol erhielt man 310 mg (30%) **32** als farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 164 – 166°C. – IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 288 (50%, M⁺), 183 (22), 105 (100, C₆H₅ – CO), 77 (51), 51 (10). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 und 2.45 (jeweils br. d; *J*_{1,6} = 9.0 Hz; 1- und 6-H), 2.53 (br. s; 2-, 5-H), 3.93 (br. s; 3-, 4-H), 7.20 – 7.44 (m; 6 aromat. H), 7.68 – 7.94 (m; 4 aromat. H). – ¹³C-

NMR (CDCl_3): $\delta = 2.9$ und 4.9 (jeweils d; C-1 und -6), 38.5 (d; C-2, -5), 52.9 (d; C-3, -4), 127.8 und 128.4 (jeweils d; C-2' und -3'), 132.4 (d; C-4'), 137.9 (s; C-1'), 199.0 (s; C = O).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (288.3) Ber. C 83.31 H 5.59 Gef. C 83.07 H 5.41

Reaktion von 28 mit Sauerstoff: Durch eine Lösung von 500 mg (1.76 mmol) **28** in 100 ml absolut. Benzol ließ man bei 20°C 7.5 h trockenen Sauerstoff perlen, wobei die ursprünglich gelbe Lösung verblaßte. Nach dem Einengen zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes den vollständigen Umsatz von **28** an. Aufgrund der quantitativen NMR-Analyse mit Fumarsäure-dimethylester als internem Standard enthielt das Rohprodukt 164 mg (32%) **32** und 79 mg (17%) **29**. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (5:1) wurde das Gemisch getrennt. **32** hat die kürzere, **29** die längere Retentionszeit.

In Dichlormethan und Acetonitril verlief die Reaktion analog. Durch einen Zusatz an festem Kaliumcarbonat (Rühren!) wurde sie in allen drei Lösungsmitteln stark verlangsamt.

Beim Rühren von 50 mg **28** in 3 ml Dichlormethan bei 20°C im offenen Kolben über 24 h wurde **28** vollständig verbraucht, und es bildeten sich **32** und **29** im Verhältnis 2:1. Die Wiederholung dieses Versuchs mit 100 mg **28** in 10 ml Dichlormethan erbrachte **32** und **29** im Verhältnis 1:1 und ein drittes Produkt, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Banden bei $\delta = 0 - 2$ sowie je ein enges Multiplett bei $\delta = 4.95$ und 6.78 aufwies. Es handelte sich vermutlich um 3,4-Dibenzoylbicyclo[3.1.0]hex-2-en, dessen Bildung aus **32** unter Säurekatalyse verständlich wäre.

8,9-Diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-1(6),7,9-trien-7,10-dicarbonsäure-dimethylester (31) aus **30**^{4a})

a) **Mit DDQ:** Unter Stickstoff wurden 2.00 g (8.06 mmol) **30** und 2.00 g (8.81 mmol) DDQ in 200 ml absolut. Benzol 16 h am Rückflußkühler gekocht. Man filtrierte den Niederschlag ab, extrahierte das Filtrat zweimal mit je 125 ml wäßriger Natriumhydrogensulfit-Lösung und dann einmal mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 hinterließ das Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 1.43 g braune Kristalle. Umlösen aus viel Aceton lieferte 1.20 g (60%) **31** in Form rötlicher Kristalle mit Schmp. $185 - 187^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1746 (m), 1720 (s), 1708 cm^{-1} (s) (jeweils C = O). – UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 312 (2.75, sh), 281 nm (3.32). – MS (70 eV): $m/e = 246$ (5%, M^+), 188 (9), 129 (100), 102 (10), 59 (9). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (246.2) Ber. C 58.54 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.47 H 3.90 N 10.97

b) **Mit m-Chlorperbenzoësäure:** Bei 0°C wurden 1.50 g (6.04 mmol) **30** in 40 ml absolut. Dichlormethan unter Röhren innerhalb von 2 h zu 2.60 g (12.1 mmol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoësäure in 40 ml absolut. Dichlormethan getropft. Dabei wurde die gelbe **30**-Lösung sofort entfärbt und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach dem Aufwärmen auf 20°C beließ man 6 h bei dieser Temperatur. Nun wurde filtriert und die Lösung i. Vak. eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Ethylacetat erbrachte 500 mg (34%) **31** als rötlche Kristalle, die in allen Eigenschaften mit dem Produkt aus a) übereinstimmten.

D. Messung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Zur Ermittlung der chemischen Verschiebungen wurden die Protonen breitbandentkoppelt. Die $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungskonstanten bestimmte man mit Hilfe des „gated-decoupling“-Verfahrens (Bruker WH 90) oder ganz ohne Entkopplung (Bruker WM 400). Die Verbindungen **6**¹⁶, **35**⁴⁷ und **39**⁴⁸ stellten wir nach Literaturvorschriften her und nahmen ihre Spektren in CDCl_3 auf. Bei **35** sicherten wir durch selektive Entkopplung von jeweils einem der beiden Bicyclo[1.1.0]butan-H-Signale bei der Aufnahme des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums deren Zuordnung. Bei den Signalen im aromatischen Bereich gingen wir davon aus, daß aufgrund der Erfahrungen beim Naphthalin^{26b} von den weitreichenden Kopplungen nur die über drei, nicht aber die über zwei und vier oder mehr Bindungen aufgelöst sein sollten. Somit ergibt sich eine Reihenfolge der chemischen Ver-

schiebungen, die der von 1,2-Dihydrophenalen⁴⁹⁾ ähnlich ist, aber von jener des 1,8-Dimethyl-naphthalins⁵⁰⁾ doch beachtlich abweicht.

- 1) Aus der Diplomarbeit *S. Brengel* und der Dissertation *S. Freund*, Univ. Würzburg 1980 bzw. 1983.
- 2) *M. Christl und R. Herbert*, *Org. Magn. Reson.* **12**, 150 (1979).
- 3) *K. Tori, T. Tsushima, H. Tanida, K. Kushida und S. Satoh*, *Org. Magn. Reson.* **6**, 324 (1974).
- 4) 4a) *M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag*, *Chem. Ber.* **110**, 3745 (1977). – 4b) Zusammenfassung über Benzvalen: *M. Christl*, *Angew. Chem.* **93**, 515 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 529 (1981).
- 5) *M. Christl und R. Herbert*, *Chem. Ber.* **112**, 2022 (1979).
- 6) *O. Diels und K. Alder*, *Liebigs Ann. Chem.* **490**, 257 (1931). Weitere [4 + 2]-Addukte von α -Pyronen: *H. Wollweber*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 977, Thieme, Stuttgart 1970; *H. von Brachel und U. Bahr*, ebenda S. 1 und zit. Lit.
- 7) *J. Sauer und R. Sustmann*, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- 8) *G. Märkl*, *Chem. Ber.* **96**, 1441 (1963).
- 9) *Hooker Chemical Corp.* (Erf. *E. Leon*), US-Pat. 3 092 641 [Chem. Abstr. **60**, 2902 b (1964)] und 3 274 131 [Chem. Abstr. **66**, 65190 u (1967)].
- 10) *H. Schuster und J. Sauer*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 4087 (1983).
- 11a) Analog zur Reaktionsfolge **4** + Tetrachlor- α -pyron \rightarrow **10** \rightarrow **27** wurden auch Cyclopentadien, Cyclopenten, Norbornen, Styrol und Ethylvinylether umgewandelt: *M. Keilwerth, A. Conradi*, Diplomarbeiten, Univ. Würzburg 1984. – 11b) *M. Christl, H. Leininger und P. Kemmer*, *Chem. Ber.* **117**, 2963 (1984).
- 12) Dr. *M. Kapon* und Prof. *M. Rubin*, Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Privatmitteilung.
- 13) *M. S. Raasch*, *J. Org. Chem.* **45**, 856 (1980).
- 14) *H. Meier*, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IV/5a, Teil I, S. 222, Thieme, Stuttgart 1975.
- 15) Die ersten Versuche zur Photolyse von **7** und **13** wurden 1976 freundlicherweise von Prof. *G. Maier* und Dr. *H. P. Reisenauer*, damals Univ. Marburg, jetzt Univ. Gießen, bei tiefer Temperatur in einer Matrix vorgenommen. Die IR-Spektren ließen die Bildung von **14** bzw. **16** vermuten.
- 16) *T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3782 (1971).
- 17) *G. Gandillon, B. Bianco und U. Burger*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 51 (1981).
- 18) *U. Burger und F. Dreier*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 540 (1979); *Tetrahedron* **39**, 2065 (1983).
- 19) *U. Burger und B. Bianco*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 60 (1983).
- 20a) *Z. Yoshida, S. Miki, F. Kawamoto, T. Hijiya und H. Ogoshi*, Koen Yoshishu – Hibenzenekei Hokozuku Kagaku Toronkai [oyobi] Kozu Yuki Kagaku Toronkai, 12th **1979**, 313 (Shinshu Daigaku Rigakubu: Matsumoto, Japan) [Chem. Abstr. **92**, 163323 w (1980)]; *Sekisui Chemical Co., Ltd* (Erf. *Z. Yoshida, F. Kawamoto, H. Miyoshi und H. Ikikoshi*), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79138549 [Chem. Abstr. **92**, 163763 q (1980)]; *Z. Yoshida, S. Miki, F. Kawamoto, T. Hijiya und H. Ogoshi*, Kokagaku Toronkai Koen Yoshishu **1979**, 6 (Chem. Soc. Japan: Tokyo, Japan) [Chem. Abstr. **92**, 197660 u (1980)]. – 20b) *Z. Yoshida*, Vortrag am 20. 7. 1982 in Würzburg.
- 21) *W. P. Lay, K. Mackenzie und J. R. Telford*, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3199.
- 22) *S. Sternhell*, *Q. Rev., Chem. Soc.* **23**, 236 (1969).
- 23) *M. T. Reetz und F. Eibach*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1598.
- 24a) *P. Lechtken*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1436 (1976); *M. E. Landis und D. C. Madoux*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5106 (1979); *W. Ando, R. Sato, H. Sonobe und T. Akasaka*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 853 (1984). – 24b) *S. Satish, A. Mitra und M. V. George*, *Tetrahedron* **35**, 277 (1979); *J. Baker, W. Hedges, J. W. Timberlake und L. M. Trefonas*, *J. Heterocycl. Chem.* **20**, 855 (1983), und zit. Lit.
- 25) *L. Horner, W. Kirmse und H. Fernekess*, *Chem. Ber.* **94**, 279 (1961).
- 26a) *H. Günther, H. Seel und M.-E. Günther*, *Org. Magn. Reson.* **11**, 97 (1978). – 26b) *H. Seel, R. Aydin und H. Günther*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 353 (1978).
- 27) *G. C. Levy, R. L. Lichter und G. L. Nelson*, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1980.

²⁸) *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung. Tabellen berechneter und experimenteller Größen, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

^{29a)} *P. Bischof*, *R. Gleiter* und *E. Müller*, *Tetrahedron* **32**, 2769 (1976). – ^{29b)} *R. Gleiter*, *K. Gubernator*, *M. Eckert-Maksic*, *J. Spanget-Larsen*, *B. Bianco*, *G. Gandillon* und *U. Burger*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1312 (1981).

³⁰) *M. N. Paddon-Row*, *K. N. Houk*, *P. Dowd*, *P. Garner* und *R. Schappert*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4799 (1981); *P. G. Gassman*, *M. L. Greenlee*, *D. A. Dixon*, *S. Richtsmeier* und *J. Z. Gougoutas*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5865 (1983).

³¹) *H. Babsch*, *H. Fritz* und *H. Prinzbach*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4677.

³²) *Y. Sugihara*, *N. Morokoshi* und *I. Murata*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3887.

³³) *H. Volz*, *J.-H. Shin*, *H. Prinzbach*, *H. Babsch* und *M. Christl*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1247.

³⁴) *M. Christl*, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975).

^{35a)} *M. Christl* und *R. Lang*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4494 (1982). – ^{35b)} *F. Lanzendorfer* und *M. Christl*, *Angew. Chem.* **95**, 896 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 871 (1983).

³⁶) *G. Maier*, *M. Hoppe* und *H. P. Reisenauer*, *Angew. Chem.* **95**, 1009 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 990 (1983).

³⁷) *K. Wüthrich*, *S. Meiboom* und *L. C. Snyder*, *J. Chem. Phys.* **52**, 230 (1970).

³⁸) *M. Christl*, *H. Leininger* und *E. Bruun*, *J. Org. Chem.* **47**, 661 (1982).

³⁹) *M. Schindler* und *W. Kutzelnigg*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1360 (1983).

⁴⁰) *A. Roedig* und *G. Märkl*, *Liebigs Ann. Chem.* **636**, 1 (1960).

⁴¹) *T. J. Katz*, *R. J. Roth*, *N. Acton* und *E. J. Carnahan*, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973).

⁴²) Zur Synthese von 4 verwendeten wir bromidfreies Methylolithium von CHEMETALL, Frankfurt/Main.

⁴³) *G. L. Closs* und *K. D. Krantz*, *J. Org. Chem.* **31**, 638 (1966).

⁴⁴) *J. C. Stickler* und *W. H. Pirkle*, *J. Org. Chem.* **31**, 3444 (1966); *R. C. Cookson*, *S. S. Gupte*, *I. D. R. Stevens* und *C. T. Watts*, *Org. Synth.* **51**, 121 (1971).

⁴⁵) Benzobenzvalen ist ein nützlicher Trivialname. Der systematische Name des Benzvalens (Tri-cyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en) eignet sich nicht zur Benzoanellierung, weshalb die Tetracyclokonstruktion benutzt wird.

⁴⁶) *F. M. Logullo*, *A. H. Seitz* und *L. Friedman*, *Org. Synth.* **48**, 12 (1968).

⁴⁷) *I. Murata* und *K. Nakasuiji*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 47; *R. M. Pagni* und *C. R. Watson*, eben-
da **1973**, 59; *C. R. Watson jr.*, *R. M. Pagni*, *J. R. Dodd* und *J. E. Bloor*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2551 (1976).

⁴⁸) *J. Ipaktschi*, *Chem. Ber.* **105**, 1996 (1972).

⁴⁹) *D. H. Hunter* und *J. B. Stothers*, *Can. J. Chem.* **51**, 2884 (1973).

⁵⁰) *N. K. Wilson* und *J. B. Stothers*, *J. Magn. Reson.* **15**, 31 (1974).

[74/84]