

Zur Chemie einiger verbrückter Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate

*Arnulf-Dieter Schlüter¹⁾, Hanna Harnisch²⁾, Joachim Harnisch³⁾, Ursula Szeimies-Seebach⁴⁾ und Günter Szeimies**

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 11. Oktober 1984

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en (**3**), Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (**4**) und Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4,0^{3,5}}]hept-3-en (**5**) ließen sich als kurzlebige Zwischenstufen nach Verfahren erzeugen, die sich schon bei der Darstellung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens (**1**) bewährt hatten. Während **3**, **4** und **5** bei 0°C oder darunter mit Organolithiumbasen oder einigen 1,3-Dienen unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts abgefangen werden konnten, isomerisierte **4** oberhalb von 20°C teilweise zum Benzocycloheptatetraen **7**. Hingegen wurde die analoge Umlagerung von **3** zum 1,2,3-Cyclohexatrien (**6**) selbst bei 150°C nicht beobachtet.}

Chemistry of Some Bridged Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene Derivatives

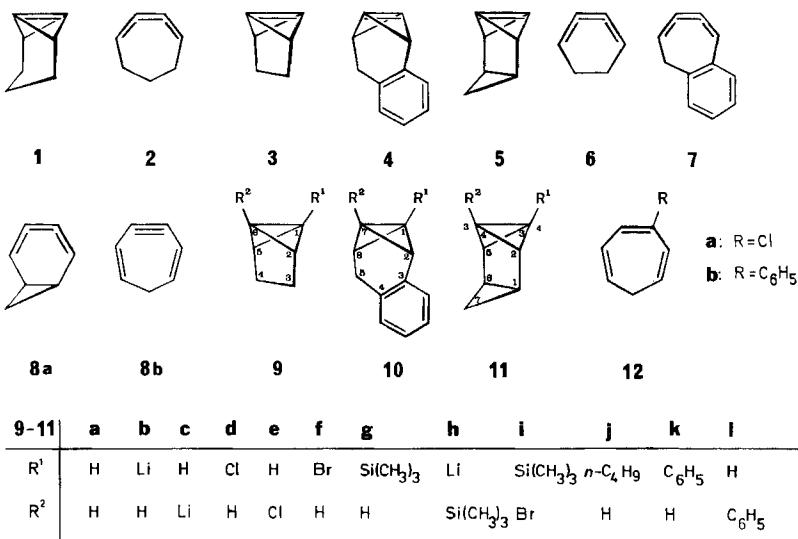
Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-ene (**3**), benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-1(7),3-diene (**4**) and tetracyclo[4.1.0.0^{2,4,0^{3,5}}]hept-3-ene (**5**) were generated as short-lived intermediates by methods, which had proved successful for the synthesis of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene (**1**). Whereas **3**, **4** and **5** could be trapped below 0°C without change of the carbon skeleton, above 20°C **4** partially isomerized to benzocycloheptatetraene **7**. The analogous rearrangement of **3** to give 1,2,3-cyclohexatriene **6**, however, was not observed even at 150°C.}

Wir haben vor kurzem über Erzeugung und Absangreaktionen des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens (**1**)⁵⁾ und über die Umlagerung dieses Brückenkopf-olefins zum 1,2,3-Cycloheptatrien (**2**) berichtet⁶⁾. In dieser Studie dehnen wir unsere Untersuchungen auf die Systeme **3–5** aus. Es galt vor allem festzustellen, ob sich diese reaktiven Zwischenstufen auf ähnliche Weise wie **1** erhalten und absangen ließen und unter welchen Bedingungen sie zu den entsprechenden 1,2,3-Butatrienen **6–8a** isomerisierten.

A. Synthese der Ausgangsprodukte

Es lag nahe, das bei der Synthese von **1** bewährte Verfahren auf die Darstellung der Modelle **3–5** zu übertragen. Die bekannten Bicyclo[1.1.0]butane **9a–11a**^{7–9)} wurden jeweils am Brückenkopf mit *n*-Butyllithium (BuLi) zu den lithiumorganischen Zwischenprodukten **9b**, **10b** und **11b** und **c** metalliert und diese mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in die entsprechenden Chlorderivate übergeführt¹⁰⁾. So erhielt man **9d** zu 48% und **10d** zu 45%. Im Tetracyclus **11a** sind die

Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfpositionen nicht identisch. Die BuLi-Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs ließ die Bildung eines Gemisches aus **11b** und **c** erwarten. In der Tat lieferte die Umsetzung des durch BuLi lithiierten **11a** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zu 64% ein 3:1-Gemisch der Chloride **11d** und **e**.



Die Trennung der beiden Chloride erwies sich als schwierig. Das Material isomerisierte nämlich beim Erwärmen teilweise, beim Versuch der gaschromatographischen Reinigung vollständig zum Chlorcycloheptatrien **12a** als einziger nachweisbaren Verbindung oder als Hauptprodukt. Diese Umlagerung wird vermutlich nicht rein thermisch ausgelöst, sondern eher durch Spuren elektrophiler Katalysatoren bewirkt. Bei der fraktionierenden Vakuumdestillation des 3:1-Gemisches aus **11d** und **e** an einer sorgfältig gereinigten Mikrospaltrohrkolonne gelang es, Gemische der beiden Chloride unterschiedlicher Zusammensetzung zu erhalten, die im Bereich von 1:1 bis 10:1 lagen. Das *trans*-Chlorid **11d** war etwas schwerer flüchtig als das *cis*-Isomere **11e**.

Die Konstitutionszuordnung von **11d** und **e** folgte eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren. Bereits im Spektrum der Stammverbindung **11a** beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebungen der beiden Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfprotonen 3-H ($\delta = 2.22$) und 4-H ($\delta = 1.35$) 0.87 ppm⁹. Die Analyse dieses Spektrums hatte zudem ergeben, daß zwischen 3-H und *exo*-7-H eine Fernkopplung von 2.4 Hz auftritt, die das Signal des 3-H komplexer erscheinen läßt als das des 4-H⁹. Das ¹H-NMR-Spektrum des Gemisches aus **11d** und **e** enthält ein Triplet bei $\delta = 2.08$ und ein Multiplett bei $\delta = 3.01 - 3.13$. Das Triplet muß dem 4-H des *trans*-Chlorids **11d** zugewiesen werden, während das Multiplett dem 4-H des *cis*-Chlorids **11e** zuzuordnen ist.

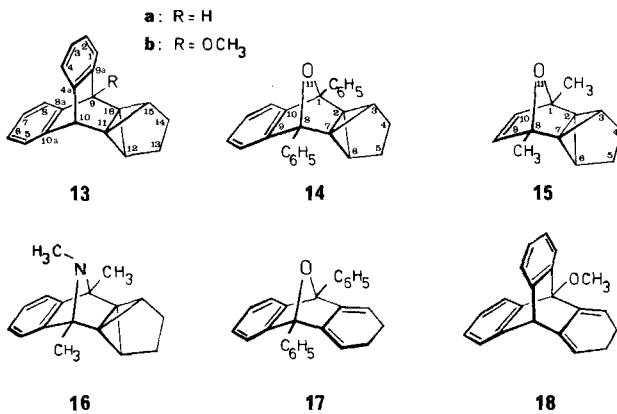
Neben **10d** wurde auch das Bromid **10f** synthetisiert. Es entstand zu 32% bei der Reaktion von **10b** mit *p*-Toluolsulfonylbromid¹⁰. Analog erhielt man die

Brom-trimethylsilyl-Derivate **9i** und **10i** in Ausbeuten von 31 und 40% aus den Silanen **9g** und **10g** durch Metallierung des zweiten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfs, gefolgt vom Lithium-Brom-Austausch an **9h** und **10h** mit *p*-Toluolsulfonylbromid.

B. Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate als reaktive Zwischenstufen

1. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en (3)

Die Reaktionen des Chlorids **9d** mit Organolithium-Verbindungen und mit nicht-nucleophilen Basen in Gegenwart cyclischer 1,3-Diene standen denen des bereits intensiv untersuchten 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans^{5,11,12)} in nichts nach. Beim Einwirken von BuLi oder Phenyllithium (PhLi) auf **9d** isolierte man nach wäßriger Aufarbeitung 1-*n*-Butyl- bzw. 1-Phenyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**9j** bzw. **k**) in Ausbeuten von 93 bzw. 65%¹³⁾. Dieser formal nucleophile Austausch vollzieht sich wohl nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus mit dem Brückenkopf-Olefin **3** als reaktiver Zwischenstufe. Generierte man **3** aus **9d** mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Gegenwart von Anthracen, 9-Methoxyanthracen (MOA), Diphenyliosbenzofuran (DIBF), 2,5-Dimethylfuran oder 1,2,3-Trimethylisoindol, so isolierte man die Diels-Alder-Addukte **13a**, **13b**, **14**, **15** oder **16** in Ausbeuten von 36, 44, 20, 18 bzw. 52%. Über Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von **16** wurde bereits berichtet¹⁴⁾. Von **13a** und **16** liegen Röntgenstrukturanalysen vor^{13,14)}. Die Konstitution der übrigen Propellane gründet sich auf ihre spektroskopischen und analytischen Daten.



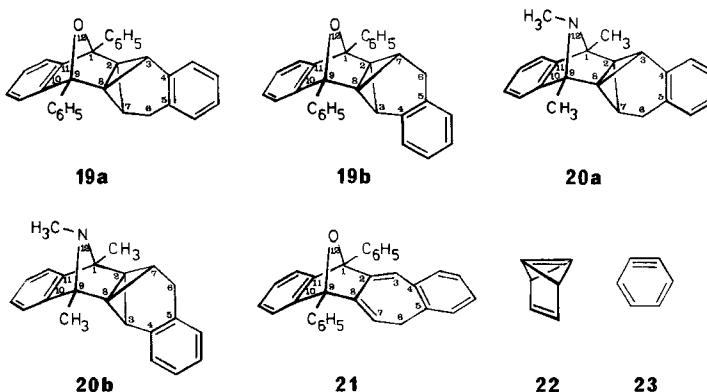
Gänzlich erfolglos waren bisher alle Versuche zur Isomerisierung des Tricyclohexens **3** zum 1,2,3-Cyclohexatrien **6**. Unter Bedingungen, bei denen das höhere Homologe **1** sich zum Trien **2** umlagerte⁶⁾, führten Absangversuche mit DIBF und MOA nur zur Bildung der Propellane **14** und **13b**. Hinweise auf **17** oder **18**, die erwarteten Diels-Alder-Addukte von **6**, wurden nicht erhalten. Bei diesen Experimenten erzeugte man das Bicyclobuten **3** durch Reaktion des Bromsilans **9i** mit

Cäsiumfluorid in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 20° – 150°C in Gegenwart von DIBF und auch von MOA.

Die mangelnde Neigung von **3** zur Isomerisierung in das Trien **6** ist nicht überraschend. Die Orbitalsymmetrie-verbotene Umlagerung **1**→**2** wird vermutlich deshalb schon bei Raumtemperatur beobachtet, weil bei dieser Reaktion ein großer Betrag an Spannungsenergie freigesetzt wird. Beim niederen Homologen **3** sollte hingegen viel weniger Spannung frei werden, wenn es sich in **6** umwandelt. In diesem Zusammenhang ist auch ein zweiter Punkt zu beachten: Nicht nur die Absenkung der RG-Konstanten der **3**→**6**-Umlagerung, auch ein Anstieg der RG-Konstanten der Diels-Alder-Reaktion an DIBF – stets im Vergleich mit den entsprechenden Daten von **1** – könnte für das Ausbleiben von **17** bei den oben genannten Experimenten verantwortlich sein.

2. Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (4)

Behandelte man das Chlorid **10d** mit LTMP in Tetrahydrofuran (THF) im Bereich von -30° bis 0°C in Gegenwart von DIBF, erhielt man zu 38% ein 1:1:1:0-Gemisch der Propellane **19a** und **b**. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ließen sich keine weiteren definierten Produkte erkennen. Während **19a** durch fraktionierende Kristallisation rein gewonnen werden konnte, haftete den isolierten Anteilen von **19b** stets etwas vom Isomeren **19a** an. Die Strukturzuordnung ergab sich zwingend aus den ¹H-NMR-Spektren. In dem von **19a** erschien das 3-H bei $\delta = 4.82$ als Dublett mit $J = 4.5$ Hz. Die Aufspaltung des 3-H-Signals wird durch eine Fernkopplung zum 7-H hervorgerufen¹⁵⁾, die wir auch beim DIBF-Addukt von **1** beobachtet haben⁵⁾. Wie erwartet, führte das 7-H im ¹H-NMR-Spektrum von **19b** zu einem Dublett von Triplets bei $\delta = 4.50$.



Die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus **10d** mit LTMP im Temperaturbereich von -30° bis 0°C mit 1,2,3-Trimethylisoindol als Abfänger erbrachte ein ganz ähnliches Ergebnis, nämlich zu 35% ein 1:1-Gemisch der Propellane **20a** und **b**¹⁶⁾. Auch hier wurde **20a** rein erhalten, während **20b** nur im Gemisch mit **20a** auf einen Gehalt von etwa 80% angereichert werden konnte. Die Konstitutionssiche-

rung beruht wieder auf den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Addukte: Das 3-H-Signal von **20a** erscheint als Dublett bei $\delta = 5.09$ mit $J = 5.5$ Hz, das des 7-H in **20b** als Dublett von Triplets bei $\delta = 4.80$ mit $J = 5.5$ Hz und $J = 3.0$ Hz. Hingewiesen sei auf die Lage des *N*-Methyl-Signals, das in beiden Propellananen bei $\delta = 1.65$ gefunden wurde und damit bei deutlich höherem Feld sichtbar wird als *N*-Methyl-Gruppen cyclischer Amine. So liegt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1,3-Dimethyl-3-pyrrolins das *N*-Methyl-Signal bei $\delta = 2.39^{17)}$. Offensichtlich bevorzugt der Aminstickstoff in **20a** und **b** die in den Formelbildern angegebene Konfiguration, in der sich die *N*-Methyl-Gruppe jeweils im Hochfeldkegel des Aromaten befindet. Die invertierte Konfiguration am Stickstoff der Addukte **20a** und **b** führt zu abstoßenden sterischen Wechselwirkungen zwischen Methyl-Gruppe und 3- bzw. 7-ständigem Wasserstoff. Im Einklang mit diesen Befunden zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **16**, daß der *N*-Methyl-Rest über dem Aromaten angeordnet ist¹⁴⁾.

Die Bildung der Isomerenpaare **19a/b** und **20a/b** gestattete es, die mechanistischen Vorstellungen über diesen Prozeß zu festigen. Für den Fall, daß das Bicyclobutan-Derivat **4** als reaktive Zwischenstufe durchlaufen wird, sollten mit DIBF oder Trimethylisoindol als Abfänger stets dieselben Adduktverhältnisse **19a/b** und **20a/b** beobachtet werden, unabhängig davon, aus welchen Vorstufen man **4** generierte. Das Bromid **10f** und das Bromsilan **10i** erfüllten diese Anforderung. **10f** lieferte bei Behandlung mit LTMP in Gegenwart von DIBF im Bereich von -30° bis 0°C zu 39% ein 1.1:1-Gemisch von **19a** und **b** und im Beisein von Trimethylisoindol unter sonst gleichen Bedingungen zu 30% ein 1:1-Gemisch von **20a** und **b**. Beim Einwirken von Cäsiumfluorid auf **10i** in DMSO bei 20°C mit einem Moläquivalent DIBF als Dien-Komponente wurde ein etwas komplexeres Resultat erhalten. Neben den Propellananen **19a** und **b** war auch das DIBF-Addukt von **4**, das Dien **21** entstanden. Das Verhältnis $(\mathbf{19a} + \mathbf{b})/\mathbf{21}$ betrug etwa 1:1, die beiden Propellane **20a** und **b** hatten sich im Verhältnis 1.2:1 gebildet. Diese Experimente stehen also im Einklang mit **4** als kurzlebigem, reaktivem Zwischenprodukt.

Außer bei 20°C führte man die Reaktion des Silans **10i** mit Cäsiumfluorid und DIBF auch bei 70°C und 120°C durch. Bei 70°C betrug das Adduktverhältnis $(\mathbf{19a} + \mathbf{b}/\mathbf{21})$ 0.40, bei 120°C war es auf 0.11 abgesunken. Bei beiden Versuchen lag das **19a/b**-Verhältnis bei 1.2. Das thermische Verhalten von **4** entspricht also weitgehend dem von **1**. Mit steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit der Umlagerung **4**→**7** rascher an als die der Diels-Alder-Reaktion von **4** mit DIBF zum Isomerenpaar **19**.

3. Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-en (5)

Wenn der nucleophile Austausch von Brückenkopf-halogensubstituierten Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus abläuft, dann sollten die isomeren Chloride **11d** und **e** bei Basenbehandlung dasselbe Brückenkopfolefin **5** liefern. Die Anlagerung eines geeigneten Nucleophils an **5** sollte nach wäßriger Aufarbeitung das gleiche Gemisch *trans*- bzw. *cis*-3-ständig substituierter Derivate von **11** erbringen, unabhängig davon, ob man **11d** oder **e** als Ausgangsmaterial gewählt hatte. Wegen der schwierigen Trennung von

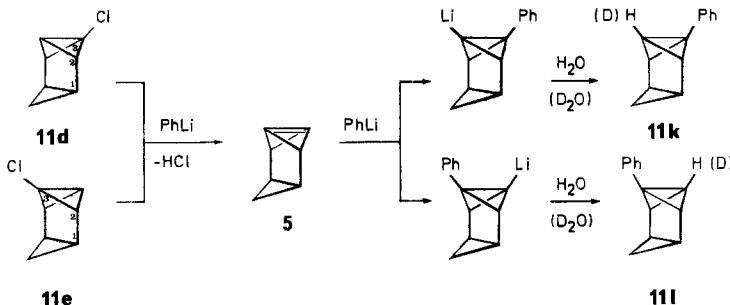
11d und **e** konnten diese Experimente in der eben angedeuteten Weise nicht durchgeführt werden. Zu beachten ist aber, daß auch jedes beliebige Gemisch aus **11d** und **e** das Resultat der reinen Komponenten liefern sollte. In Tab. 1 sind solche Ergebnisse zusammengefaßt, die bei der Reaktion von **11d/e**-Gemischen mit sechs Moläquivalenten PhLi bei -50°C , nachfolgender wäßriger Aufarbeitung und Hochvakuum-Destillation am flüchtigen Rohprodukt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhalten wurden. Als Meßbanden dienten das Signal des 4-H von **11k** bei $\delta = 1.76$ und das Summensignal des 2-H, 4-H und 5-H von **11l** sowie des 2-H und 5-H von **11k** bei $\delta = 2.46 - 2.60$.

Tab. 1. Produktverhältnis von **11l/k** aus der Reaktion von Phenyllithium mit Gemischen der Chloride **11e** und **d** bei -50°C

11e/d	% Ausb. 11k + l	11l/k	Mittelwerte
0.22	90	1.07	
0.22	45	0.82	
0.22	85	1.03	0.97
0.66	83	1.14	
0.66	63	0.89	
0.66	93	0.97	
0.66	87	0.92	0.98
1.02	82	0.85	
1.02	86	0.87	0.86
0.22	68	0.95 ^{a)}	

^{a)} Reaktion bei 20°C .

Schema 1



Die weitgehende Überlagerung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **11k** und **l** ließ für die Bestimmung des **11l:k**-Verhältnisses nur eine geringe Präzision mit einer Fehlerbreite von $\pm 15\%$ zu. Innerhalb der Meßgenauigkeit lieferten aber alle Experimente an drei recht unterschiedlichen Chloridgemischen **11e:d** hinreichend übereinstimmende Produktverhältnisse **11l/k**. Eine Abhängigkeit dieser Werte vom Mischungsverhältnis der eingesetzten Chloride **11e:d** ist nicht zu erkennen. Die Resultate sind im Einklang mit dem im Schema 1 skizzierten Reaktionsablauf mit

Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-en (**5**) als reaktiver Zwischenstufe. Das nahe bei 1.0 liegende Produktverhältnis **11/k** macht klar, daß sich die PhLi-Addition an **5** ohne Regioselektivität vollzieht. Wie der letzte Versuch der Tab. 1 zeigt, ist die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses **11/k** unbedeutend.

In einem weiteren Experiment wurde eine 0.66:1.00-Mischung aus **11e** und **d** nach der Reaktion mit PhLi mit Deuteriumoxid aufgearbeitet. Im ¹H-NMR-Spektrum des destillierten Produkts fehlte das 4-H-Signal von **11k** völlig. Aus der Integration der Summensignale von **11k** und **l** bei $\delta = 2.46 - 2.60$ und $0.63 - 0.82$ (Summensignal des *endo*-7-H von **11k** und **l**) ließ sich entnehmen, daß auch die 4-Position von **11l** vollständig deuteriert war. Dieses Ergebnis stützt den Mechanismus im Schema 1 zusätzlich.

In den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte der in Tab. 1 zusammengefaßten Versuche und in denen der destillierten Gemische von **11k** und **l** wurden bei Verwendung sorgfältig gereinigter Geräte keine olefinischen Signale gefunden. Offensichtlich hatte sich kein Material gebildet, das durch PhLi-Anlagerung an **8a** oder **b** entstanden sein könnte. Damit fehlt gleichzeitig jeder Hinweis auf die Umlagerung **5** → **8a** oder **5** → **8b**. Letztere sollte nach den Regeln der Orbitalsymmetrie-Erhaltung¹⁸⁾ Energie-günstig ablaufen. Im Temperaturbereich von -50° bis $+20^\circ\text{C}$ und in Gegenwart von PhLi als Abfänger kommt sie indes nicht zum Zug.

Die thermische Beständigkeit der Phenyltetracycloheptane **11k** und **l** erwies sich als ausreichend für die oben angedeutete Arbeitsweise, die zu den Resultaten der Tab. 1 führte. Im ¹H-NMR-Spektrum eines 1:1-Gemisches von **11k** und **l**, das im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in Hexadeuteriobenzol im 80° -Bad gehalten wurde, waren erst nach zwei Tagen Olefinsignale zu erkennen. Nach 12 Tagen war alles Ausgangsmaterial verschwunden; die neuen Signale deuteten auf die Bildung von 3-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien (**12b**).

C. Schlußbetrachtung

Sofern die vorgestellten Untersuchungen mechanistischer Natur waren, haben sie unsere Auffassung weiter bestätigt, daß die Basenbehandlung von Brückenkopfsubstituierten Halogenbicyclobutanen zu Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivaten führt. Teilweise entsprachen die Eigenschaften der kurzlebigen Zwischenstufen **3**, **4** und **5** der Erwartung, so die mangelnde Umlagerungsfähigkeit von **3** in das Trien **6** und die Ähnlichkeit der Reaktionsbedingungen, bei denen sich die Umwandlungen **4** → **7** und **1** → **2** vollziehen. Weniger vorhersehbar war das Ergebnis, daß **5** durch PhLi abgefangen werden konnte, ohne daß die Umlagerung **5** → **8b** sichtbar wurde. Dieses Resultat erstaunt um so mehr, als die ebenfalls Symmetrieverlaubte Isomerisierung des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexa-1(6),3-diens (**22**) zum Benz-in **23** selbst unterhalb von -100°C in Gegenwart von BuLi vollständig war¹⁹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil

I. Ausgangsmaterialien

1. *Synthese der Stammverbindungen und einiger Reagenzien:* Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**9a**)⁷⁾, Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**10a**)⁸⁾ und Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**11a**)⁹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. *p*-Toluolsulfonylbromid erhielt man nach Lit.²⁰⁾, Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) aus Diisopropylamin (HDA) bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (HTMP) mit *n*-Butyllithium nach Lit.⁴⁾. 1,2,3-Trimethylisindol (TMII) bereitete man nach Lit.²¹⁾.

2. *1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**9d**)*¹³⁾: 90.0 ml einer 1.45 N Lösung von *n*-Butyllithium (BuLi) (130 mmol) in Hexan wurden im Vak. weitgehend vom Solvens befreit und der ölige Rückstand in 150 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Hierzu gab man 10.4 g (130 mmol) **9a** und rührte die Lösung 24 h bei Raumtemp. Das nach dieser Zeit teilweise ausgefallene Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yllithium (**9b**) wurde durch Zusatz von 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und die Lösung unter Stickstoff zu einer eisgekühlten Mischung aus 25.0 g (131 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 150 ml Ether zugetropft. Man rührte den Kolbeninhalt noch 2 h bei Raumtemp., goß ihn auf 1 l Eiswasser, trennte die organische Phase ab und wusch diese dreimal mit je 100 ml Wasser. Nach Trocknen des organischen Anteils über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel aus einem 60°-Bad abdestilliert, das flüchtige Material des ölichen Rückstands bei 0.1 Torr aus dem 60°-Bad in eine mit Trockenkreis/Aceton gekühlte Vorlage übergezogen und das Kondensat anschließend über eine kurze Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Zwischen 120 und 125°C/Normalsdruck erhielt man 7.20 g (48%) **9d** als farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.91–1.53 (m; 4H, 3-H₂, 4-H₂), 2.10 (t, *J* = 2 Hz; 1H, 6-H), 2.22 (d, *J* = 2 Hz; 2H, 2-H, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.34 (d; C-6), 25.86 (t; C-3, C-4), 35.44 (s; C-1), 40.58 (d; C-2, C-5). — MS (70 eV): *m/e* = 116, 114 (3%, M⁺), 79 (62), 77 (100), 73 (19).

C₆H₇Cl (114.6) Ber. C 62.90 H 6.16 Gef. C 62.96 H 6.57

3. (6-Bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)trimethylsilan (**9i**)

a) (*Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)trimethylsilan (**9g**):* 5.40 g (67.4 mmol) **9a** wurden, wie unter I.2. beschrieben, mit 67.7 mmol BuLi in 50 ml Ether zu **9b** metalliert. Zur entstandenen Suspension von **9b** tropfte man unter Rühren und bei Eisbadkühlung 7.32 g (67.4 mmol) Chlortrimethylsilan und rührte die Mischung 16 h bei Raumtemp. Nach Zusatz von 100 ml 2 N NaOH wurde der organische Anteil abgetrennt und nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreit. Die fraktionierende Destillation des ölichen Rückstandes über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne lieferte 5.54 g (54%) **9g** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 83°C/100 Torr. Ein zweiter, gleichartiger Versuch erbrachte 45% an **9g**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.04 (s; 9H, CH₃), 1.26 (m; 4H, 3-H₂, 4-H₂), 1.65 (s; 1H, 6-H), 1.90 (s; 2H, 2-H, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.09 (q; CH₃), -0.73 (s; C-1), 9.54 (d; C-6), 25.84 (m; C-3, C-4), 36.95 (d; C-2, C-5). — MS (70 eV): *m/e* = 152 (4%, M⁺), 137 (30), 73 (100).

C₉H₁₆Si (152.3) Ber. C 70.97 H 10.59 Gef. C 70.81 H 10.23

b) **9i**: 8.65 g (56.8 mmol) **9g** wurden bei Raumtemp. in 60 ml Ether, wie unter 1.2. angegeben, innerhalb von 20 h mit 63.0 mmol BuLi zu 6-(Trimethylsilyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yllithium (**9h**) metalliert, die entstandene Suspension in einen Tropftrichter übergeführt und rasch unter Rühren und Eisbadkühlung zu einer Lösung von 14.0 g (59.5 mmol) *p*-Toluolsulfonylbromid in 100 ml Ether zugegeben. Nach einer h arbeitete man wäßrig auf und destillierte nach Entfernen des Solvens den organischen Anteil über eine 8-cm-Vigreux-Kolonne. Zwischen 67° und 73°C/12 Torr gingen 4.07 g (31%) **9i** als farblose Flüssigkeit

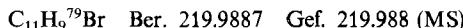
über, die gemäß dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geringe Mengen an *p*-Toluolsulfonylbromid enthielt. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s; 9 H, CH_3), 1.39 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.28 (s; 2 H, 2-H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4.27$ (q; CH_3), 8.06 (s; C-6), 25.93 (m; C-3, C-4), 32.23 (s; C-1), 44.68 (d; C-2, C-5). — MS (70 eV): $m/e = 232$, 230 (1%, M^+), 139, 137 (9), 88 (100).

Der C-Wert der Verbrennungsanalyse war um 1.90% zu hoch.

4. *1-Chlorbenzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en* (**10d**): 20.0 g (140.6 mmol) **10a** in 100 ml Ether wurden innerhalb von 24 h bei Raumtemp. mit 100 ml einer 1.50 N Lösung von BuLi (150 mmol) in Ether zum Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yllithium (**10b**) metalliert, das sich teilweise als tiefviolettes Harz abgeschieden hatte. Durch Zusatz von 50 ml THF löste man das ausgefallene Material, brachte die grünschwarze Lösung in einen Tropftrichter, aus dem man **10b** zügig unter Rühren und Eisbadkühlung zu einer Lösung aus 27.7 g (145 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 100 ml Ether so zufüllen ließ, daß der Ether gerade nicht siedete. Nach 30 min arbeitete man wäßrig auf und destillierte das aus der organischen Phase nach Entfernen des Ethers erhaltene Rohöl im Kugelrohr bei 0.001 Torr. Die zwischen 40 und 70°C (Ofentemp.) übergegangene Fraktion wurde erneut über eine kurze Vigreux-Kolonne gereinigt. Zwischen 40 und 42°C/0.001 Torr isolierte man 12.7 g (51%) farbloses, flüssiges **10d**, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 3% *p*-Toluolsulfonylchlorid enthielt. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$ (t, $J = 3.0$ Hz; 1 H, 7-H), 2.77 (enges m; 2 H, 5-H₂), 3.00 (m; 1 H, 6-H), 3.30 (dd, $J = 4.3$ Hz und $J = 3.0$ Hz; 1 H, 2-H), 6.87–7.14 (m; 4 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.70$ (d; C-7), 23.46 (t; C-5), 33.36 (s; C-1), 42.96 (d; C-6), 46.03 (d; C-2), 125.58, 126.43, 126.51, 127.85, 130.15, 134.91 (Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 176$ (1%, M^+), 142 (20), 141 (33), 129 (30), 128 (100).

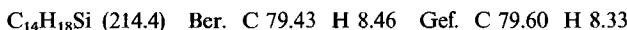


5. *1-Brombenzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en* (**10f**): 10.0 g (70.3 mmol) **10a** in 50 ml Ether wurden mit 75 mmol BuLi, wie unter I.4. für **10d** beschrieben, zu **10b** metalliert und mit 18.0 g (76.6 mmol) *p*-Toluolsulfonylbromid zur Reaktion gebracht. Die oben angegebene Aufarbeitung lieferte 4.50 g (29%) **10f** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 55°C (Bad)/0.001 Torr. Ein zweiter Ansatz gleicher Größe führte zu 5.00 g (32%) **10f**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (t, $J = 3.0$ Hz; 1 H, 7-H), 2.64 (m; 2 H, 5-H₂), 2.95 (m; 1 H, 6-H), 3.21 (m; 1 H, 2-H), 7.00 (m; 4 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.06$ (d; C-7), 19.63 (s; C-1), 23.47 (t; C-5), 44.07 (d; C-6), 47.07 (d; C-2), 125.82, 126.73 (Signal von 2 C-Atomen), 128.03 (3 d; Aromaten-C), 130.15, 135.12 (2 s; Aromaten-C).



6. *(7-Brombenzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yl)trimethylsilan* (**10i**)

a) (*Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yl)trimethylsilan* (**10g**): 1.00 g (7.03 mmol) **10a** in 5 ml Ether wurden bei Raumtemp. mit 4.7 ml einer 1.50 N Lösung von BuLi (7.05 mmol) in Ether innerhalb von 4 h zu **10b** metalliert. Die dunkelrote Mischung wurde dann mit 800 mg (7.36 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml Ether versetzt und nach 30 min mit 2 N NaOH aufgearbeitet. Destillation des aus der organischen Phase erhaltenen Rohöls erbrachte 1.17 g (78%) farbloses, flüssiges **10g** vom Sdp. 85°C (Bad)/0.001 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.08$ (s; 9 H, CH_3), 1.89 (t, $J = 2.7$ Hz; 1 H, 7-H), 2.38 (enges m; 1 H, 6-H), 2.63 (m; 3 H, 2-H, 5-H₂), 6.77–7.09 (m; 4 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.00$ (q; CH_3), 1.30 (s; C-1), 10.72 (d; C-7), 24.66 (t; C-5), 38.44 (d; C-6), 42.40 (d; C-2), 125.25, 125.40, 126.03, 127.55 (4 d; Aromaten-C), 130.67, 138.75 (2 s; Aromaten-C).



b) **10i**: 1.00 g (4.66 mmol) **10g** in 5 ml Ether wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 3.2 ml einer 1.5 N Lösung von BuLi (4.8 mmol) in Ether innerhalb von 30 h zum dunkelroten

7-(Trimethylsilyl)benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-yllithium (**10h**) metalliert. Anschließend wurde die Suspension mit 1.10 g (4.67 mmol) *p*-Toluolsulfonylbromid versetzt. Nach wäßrigem Aufarbeiten lieferte das aus der organischen Phase erhaltene Rohöl, das im Hochvak. von allen flüchtigen Anteilen befreit worden war, beim Auflösen in Pentan und Abkühlen auf -78°C 0.55 g (40%) farbloses **10i** vom Schmp. 65°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15 (s; 9 H, CH₃), 2.75 (m; 3 H, 5-H, 6-H), 3.07 (d, *J* = 4.0 Hz; 1 H, 2-H), 6.75–7.08 (m; 4 H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.00 (q; CH₃), 8.91 (s; C-1), 23.81 (t; C-5), 31.83 (s; C-7), 45.65 (d; C-6), 48.89 (d; C-2), 125.67, 126.40, 126.64, 127.73 (4 d; Aromaten-C), 130.06, 135.73 (2 s; Aromaten-C).

C₁₄H₁₇BrSi (293.3) Ber. C 57.33 H 5.84 Gef. C 57.64 H 5.93

7. *trans*- und *cis*-3-Chlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**11d** und **11e**): 2.00 g (21.7 mmol) **11a** wurden in 25 ml Ether mit 21.8 mmol BuLi unter Röhren bei Raumtemp. innerhalb von 5 h zu einem Gemisch aus *trans*- und *cis*-Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-yllithium (**11b** und **c**) metalliert. Man kühlte die Lösung auf -78°C, versetzte sie mit 4.14 g (21.7 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid, ließ den Kolbeninhalt unter Röhren während 1 h auf Raumtemp. kommen und arbeitete wäßrig auf. Die organische Phase lieferte nach Entfernen des Ethers bei der Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne 1.50 g (55%) einer laut ¹H-NMR-Spektroskopie 3:1-Mischung aus **11d** und **e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 38°C (Bad)/12 Torr. Ein zweiter Ansatz gleicher Größe erbrachte 1.75 g (64%) 3:1-Gemisch. Bei der fraktionierenden Destillation des **11d/e**-Gemisches über eine Mikrospaltrohrkolonne, die zusammen mit Destillationskolben und -vorlage sorgfältig gereinigt und mit verdünnter Ammoniaklösung gespült worden war, wurden Fraktionen erhalten, deren **11d:e**-Verhältnis zwischen 1:1 und 10:1 lag und die zwischen 45 und 48°C (Bad)/23 Torr siedeten. **11e** ist leichter flüchtig als **11d**. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der Komponenten stammen aus Spektren von Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung. Massenspektrum und Analyse wurden von der 3:1-Mischung des ersten Ansatzes angefertigt.

11d: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.28–0.47 (m; 2 H, 7-H₂), 1.14–1.38 (m; 2 H, 1-H, 6-H), 2.08 (t, *J* = 3.0 Hz; 1 H, 4-H), 2.45–2.60 (m; 2 H, 2-H, 5-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 3.73 (d; C-4), 13.57 (t; C-7), 16.30 (d; C-1, C-6), 45.25 (d; C-2, C-5), 49.95 (s; C-3).

11e: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.55–0.70 (m; 2 H, 7-H₂), 1.14–1.38 (m; 2 H, 1-H, 6-H), 2.45–2.60 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 3.01–3.13 (m; 1 H, 4-H). — ¹³C-NMR (C₆H₆): δ = 19.36 (t; C-7), 19.75 (d; C-1, C-6), 31.04 (s; C-3), 32.71 (d; C-4), 44.04 (d; C-2, C-5).

MS (70 eV): *m/e* = 126 (10%, M⁺), 125 (13), 91 (60), 73 (100).

C₇H₇Cl (126.6) Ber. C 66.42 H 5.57 Gef. C 66.65 H 5.81

8. 3-Chlor-1,3,5-cycloheptatrien (**12a**) aus **11d** und **e**: 2.00 g (21.7 mmol) **11a** wurden, wie bei I.7. beschrieben, in das Chloridgemisch **11d** und **e** übergeführt. Bei der Aufarbeitung wurde der Ether der organischen Phase, die die beiden Chloride **11d** und **e** enthielt, bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert, wobei die Badtemp. bis 70°C anstieg. Der ölige Rückstand wurde über eine kurze Vigreux-Kolonne gereinigt. Man erhält 1.70 g (62%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 45–50°C (Bad)/12 Torr, deren spektroskopische Daten auf **12a**²²⁾ weisen. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.32 (t, *J* = 7 Hz; 2 H, 7-H₂), 5.15–5.53 (m; 2 H, 1-H, 6-H), 5.97–6.20 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 6.72 (dd, *J* = 6 Hz und *J* = 1.5 Hz; 1 H, 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.62 (t; C-7), 120.97, 122.52, 125.34, 128.24, 129.52 (5 d; Olefin-C), 135.45 (s; C-3). — MS (70 eV): *m/e* = 126 (18%, M⁺), 92 (8), 91 (100), 65 (13).

12a entstand teilweise beim Versuch, ein 3:1-Gemisch von **11d** und **e** an einer Vigreux-Kolonne im Vak. zu trennen, während eine Lösung des gleichen Gemisches in CDCl₃ sich nach 7 d bei Raumtemp. vollständig zu **12a** umgelagert hatte. Bei der präparativen GC von

11d/e (Säule Carbowax 20M, Säulentemp. 120 °C) wurde ein 80:20-Gemisch aus **12a** und einer unbekannten zweiten Verbindung erhalten.

II. Generierung und Folgereaktionen der Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate

1. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1(6)-en (3)

a) *1-n-Butyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (9j)*: 3.15 g (27.5 mmol) **9d** in 10 ml Ether wurden unter Röhren und Eisbadkühlung und unter Stickstoffatmosphäre zu 55 ml einer 1.45 M Lösung von BuLi (79.8 mmol) in Ether getropft. Man rührte die Mischung 30 min bei Raumtemp. und arbeitete wäßrig auf. Die Destillation des nach Abziehen des Ethers aus der organischen Phase erhaltenen Rohöls lieferte 3.50 g (93%) **9j** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55–58 °C (Bad)/12 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.90 (t, J = 6 Hz; 3H, CH₃), 1.15–1.47 (m; 10H, [CH₂]₃, mit verbreitertem s bei 1.23, 3-H₂, 4-H₂), 1.53 (breites s; 1H, 6-H), 1.85 (enges m; 2H, 2-H, 5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 136 (2%, M⁺), 94 (26), 93 (11), 91 (11), 80 (13), 79 (100), 77 (31).

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.40 H 12.04

b) *1-Phenyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (9k)*: 1.00 g (8.73 mmol) **9d** in 5 ml Ether wurden unter Röhren und Eisbadkühlung zu 25 ml 1.15 M Lösung von Phenyllithium (PhLi) (28.8 mmol) in Ether getropft. Die Destillation des nach wäßrigem Aufarbeiten aus der organischen Phase erhaltenen Rohöls über eine Mikrosalphtrohrkolonne erbrachte 880 mg (65%) **9k** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30–35 °C/0.001 Torr. Das ¹H-NMR-Spektrum einer zweiten, höher siedenden Fraktion wies neben wenig **9k** auf Biphenyl, das bereits in der verwendeten PhLi-Lösung vorhanden war. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.40 (s; 4H, 3-H₂, 4-H₂), 2.02 (breites s; 1H, 6-H), 2.49 (d; J = 2 Hz; 2H, 2-H, 5-H), 7.03 (s; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.94 (d; C-6), 20.40 (s; C-1), 25.84 (t; C-3, C-4), 37.12 (d; C-2, C-5), 124.59, 126.11, 127.89 (3 d; Aromaten-C), 137.70 (s; Aromaten-C).

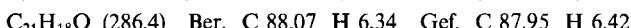
C₁₂H₁₂ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.03 H 8.00

c) *9,10-Dihydro-9,10-([1',6']-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexano)anthracen (13a)*: Zu einer Suspension aus 26.2 mmol LTMP in 50 ml THF und 3.42 g (19.2 mmol) Anthracen tropfte man bei –20 °C (Bad) unter Röhren und unter Stickstoffatmosphäre während 1.5 h 1.60 g (14.0 mmol) **9d** in 30 ml THF. Man rührte die Mischung noch 2 h bei Raumtemp., entfernte das THF im Vak. aus einem 10°-Bad und fügte zum Rückstand 20 ml Wasser und 100 ml Ether. Die organische Phase wurde im Vak. vom Ether und im Hochvak. (Bad bis 60 °C) vom HTMP befreit und das Rohprodukt zweimal mit je 50 ml Pentan ausgekocht. Die ungelöste Kristallmasse bestand laut ¹H-NMR vorwiegend aus Anthracen und wurde verworfen. Die vereinigten Pentanauszüge lieferten nach Entfernen des Solvens im Vak. 2.0 g kristallines Material, nach ¹H-NMR-Spektrum ein 80:20-Gemisch aus **13a** und Anthracen. Im Kugelrohrofen wurde bei 0.001 Torr bis 110 °C das Anthracen absublimiert. Zwischen 115 und 130 °C/0.001 Torr gingen 1.30 g (36%) **13a** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 136–145 °C über. Nach Reinigung aus Pentan schmolzen die farblosen Kristalle von **13a** zwischen 155 und 157 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (s; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 2.00 (s; 2H, 12-H, 15-H), 4.65 (s; 2H, 9-H, 10-H), 6.90–7.47 (AA'BB'; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.00 (s; C-11, C-16), 27.34 (t; C-13, C-14), 44.17 (d; C-9, C-10), 53.21 (d; C-12, C-15), 124.14, 125.75 (2 d; Aromaten-C), 142.50 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV): *m/e* = 256 (100%, M⁺), 255 (56), 241 (17), 239 (16), 228 (25), 215 (14), 178 (20).

C₂₀H₁₆ (256.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.98 H 6.26

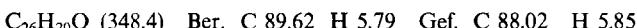
d) *9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-([1',6']-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexano)anthracen (13b)*: Zu einer Lösung von 56.5 mmol LTMP in 30 ml THF gab man bei –50 °C 7.81 g (37.5 mmol)

9-Methoxyanthracen (MOA) und tropste zu der bei -30°C gerührten Mischung während 1 h 4.30 g (37.5 mmol) **9d** in 30 ml THF. Man rührte den Ansatz 1 h bei Raumtemp., zog das THF im Vak. ab und arbeitete mit Ether und Wasser auf. Der nach dem Entfernen des Ethers aus der organischen Phase verbleibende Rückstand wurde am Kugelrohr im Hochvak. destilliert. Die zwischen 125 und 140°C (Ofentemp.)/ 0.001 Torr isolierte Fraktion enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur wenig 9-Methoxyanthracen. Die erstarrte Kristallmasse ergab nach Reinigung aus Pentan 4.76 g (44%) **13b** als farblose Kristalle vom Schmp. 127°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 2.03 (s; 2H, 12-H, 15-H), 3.83 (s; 3H, OCH₃), 4.58 (s; 1H, 10-H), 6.80 – 7.60 (m; 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.81$ (s; C-11), 27.14 (t; C-13, C-14), 27.78 (s; C-16), 42.98 (d; C-12, C-15), 52.19 (d; C-10), 54.58 (q; CH₃O), 86.32 (s; C-9), 121.25, 123.76, 125.79, 125.97 (4 d; Aromaten-C), 141.84, 143.27 (2 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 286$ (78%, M⁺), 255 (100).

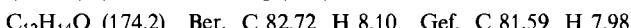


c) *1,8-Diphenyl-11-oxabenzo[i]pentacyclo[6.2.1.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,7}]undec-9-en* (**14**): Zu einer Lösung aus 11.9 mmol LDA und 2.59 g (9.59 mmol) Diphenyliobenzofuran (DIBF) in 40 ml THF tropfte man unter Rühren bei -35° bis -20°C (Bad) innerhalb von 30 min 1.10 g (9.60 mmol) **9d** in 10 ml THF. Man rührte den Ansatz 1 h bei Raumtemp., zog das Solvens im Vak. ab und arbeitete mit 30 ml Ether und 20 ml Wasser auf. Das nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvak. (Bad bis 50°C) aus der organischen Phase erhaltene Rohmaterial wurde in wenig Acetonitril gelöst. Beim Abkühlen isolierte man 660 mg (20%) **14** als gelbe Kristallmasse, die nach weiterer Reinigung aus Pentan bei 113 – 114°C schmolz. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.04$ – 1.73 (m; 4H, 4-H₂, 5-H₂), 2.53 (d, $J = 5.0$ Hz; 1H, 6-H), 4.00 (d, $J = 5.0$ Hz; 1H, 3-H), 6.85 (s; 4H, Aromaten-H), 7.05 – 7.43 (m; 6H, Aromaten-H), 7.77 – 8.05 (m; 4H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.10$ und 27.21 (2t; C-4, C-5 oder umgekehrt), 38.84 (s; C-2, C-7), 59.30 (d; C-3), 71.85 (d; C-6), 91.83 (s; C-1, C-8), 119.91, 125.03, 126.84, 128.19, 128.88 (5 d; Aromaten-C), 137.68, 148.43 (2 s; Aromaten-C)²³. — MS (70 eV): $m/e = 348$ (9%, M⁺), 271 (18), 270 (74), 243 (100), 105 (29).

Der C-Wert der CH-Analyse ist 1.60% zu niedrig.



f) *1,8-Dimethyl-11-oxapentacyclo[6.2.1.0^{2,6}.0^{2,7}.0^{3,7}]undec-9-en* (**15**): Zur Lösung von 11.9 mmol LDA und 755 mg (7.95 mmol) 2,5-Dimethylfuran in 15 ml THF tropfte man unter Rühren bei -35° bis -25°C (Bad) während 1 h 900 mg (7.85 mmol) **9d** in 5 ml THF, rührte 1 h bei Raumtemp., zog das Solvens im Vak. ab und arbeitete mit 20 ml Ether und 10 ml Wasser auf. Nach Entfernen des Ethers aus der organischen Phase lieferte die Destillation des ölichen Rückstands bei 35°C (Bad)/0.001 Torr 250 mg (18%) **15** als farblose Flüssigkeit, die im Eisschrank zu einer bei 45°C schmelzenden Masse erstarrte. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.30$ – 1.35 (m; 4H, 4-H₂, 5-H₂), 1.58 (s; 6H, CH₃), 3.13 (d, $J = 5$ Hz; 1H, 6-H), 4.09 (d, $J = 5$ Hz; 1H, 3-H), 5.86 (s; 2H, 9-H, 10-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 19.25$ (q; CH₃), 26.96 und 28.08 (2 t; C-4, C-5 oder umgekehrt), 39.15 (s; C-2, C-7), 62.24 (d; C-3), 71.44 (d; C-6), 87.21 (s; C-1, C-8), 138.08 (d; C-9, C-10)²³. — MS (70 eV): $m/e = 174$ (6%, M⁺), 131 (100), 116 (12), 91 (18). Hochauflösung (M⁺): Ber. 174.1045, Gef. 174.104.



g) *Versuche mit **9i** als Quelle für 3:* Die Suspension aus 90.0 mg (0.592 mmol) wasserfreiem Cäsiumfluorid, 70.0 mg (0.260 mmol) DIBF und 42.5 mg (18.4 mmol) **9i** in 2.0 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) reagierte unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre je nach Temp. des Bades (20° , 60° , 120° , 150°C) 24 h, 12 h, 1 h bzw. 30 min. Man verdünnte den Kolbeninhalt mit 10 ml Ether und wusch die organische Phase viermal mit je 10 ml

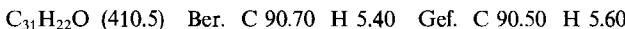
Wasser. Der Etherauszug wurde im Hochvak. von allen flüchtigen Anteilen befreit (Bad bis 60°C), der Rückstand in 1.5 ml CCl₄ gelöst und mit einer exakt abgewogenen Menge Furan als ¹H-NMR-Integrationsstandard versetzt. Die Lösungen wurden im ¹H-NMR-Spektrometer untersucht; neben unverbrauchtem DIBF wiesen alle ¹H-NMR-Spektren auf das Propellan **14**, das beim 20°C-Versuch zu 43%, bei 60°C zu 23% und bei 120° und 150°C zu je 10% entstanden war. Die Spektren enthielten keinen sicheren Hinweis auf 1,8-Diphenyl-11-oxabenzo[*i*]bicyclo[6.2.1]undeca-2,6,9-trien (**17**).

In einem weiteren Experiment wurden 1.00 g (4.32 mmol) **9i**, 1.00 g (4.80 mmol) MOA mit 2.00 g (10.4 mmol) Cäsiumfluorid unter Rühren für 15 h im 70°-Bad gehalten, das Solvens im Hochvak. abgezogen und die nichtflüchtigen Anteile mit Ether und Wasser behandelt. Die ¹H-NMR-Analyse des nach Entfernen des Ethers aus der organischen Phase erhaltenen Rückstands wies neben unverbrauchtem MOA auf das Addukt **13b**, dessen Ausb. 14% betrug. Anzeichen für 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-(*[2',3']*-cyclohexa-1,3-dieno)anthracen (**18**) waren nicht zu entdecken.

2. Benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.^{2,7}]hepta-1(7),3-dien (4)

a) *cis*- und *trans*-1,9-Diphenyl-12-oxabenzod[*d,j*]pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodeca-4,10-dien (**19a** und **19b**) aus **10d**: Zu einer Mischung aus 25.5 mmol LTMP und 3.22 g (11.9 mmol) DIBF in 40 ml THF im -50°-Bad tropfte man unter Rühren 3.00 g (17.0 mmol) **10d** in 20 ml THF. Man ließ den Kolbeninhalt langsam auf Raumtemp. kommen, zog das Solvens im Vak. ab und arbeitete mit Wasser und Ether auf. Das nach dem Entfernen des Ethers aus der organischen Phase erhaltene Rohmaterial wurde im Hochvak. (Bad bis 50°C/0.001 Torr) von allen flüchtigen Anteilen befreit, in 5.0 ml CCl₄ gelöst, mit einer gewogenen Menge Methylchlorid als internem Integrationsstandard versetzt und durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Gesamtausb. an **19a** und **b** ergab sich zu 39%, das **19a:b**-Verhältnis wurde zu 1.1:1.0 bestimmt. Als Meßbanden dienten das Signal des 3-H von **19a** bei δ = 4.82 und das des 7-H von **19b** bei δ = 4.50.

Aus den vereinigten Lösungen des Rohmaterials wurde das CCl₄ abgezogen und der Rückstand mehrmals aus Acetonitril gereinigt. Nach der letzten Operation fiel hierbei **19a** als feinkörnige, nahezu farblose Kristallmasse vom Schmp. 165°C an. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.80 (enges m; 3H, 6-H₂, 7-H), 4.82 (d, *J* = 4.5 Hz; 1H, 3-H), 6.90–7.90 (m; 18H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.87 (t; C-6), 32.92 (s; C-2, C-8), 60.28 (d; C-3), 70.09 (d; C-7), 93.44 (s; C-1, C-9), 120.82, 125.76, 126.37, 126.70, 127.24, 128.12, 128.36, 128.88 (8 von 9 erwarteten d; Aromaten-C), 131.51, 136.24, 136.51, 145.90 (4 s; Aromaten-C)²³. — MS (70 eV): *m/e* = 410 (20%, M⁺), 304 (100).



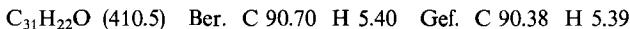
Aus den Mutterlaugen ließen sich **19a/b**-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung gewinnen, aus denen die ¹H-NMR-Daten von **19b** erhalten wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.05 (m; 3H, 3-H, 6-H₂), 4.50 (dt, *J* = 4.5 Hz und *J* = 3 Hz; 1H, 7-H), 6.90–7.90 (m; 18H, Aromaten-H).

b) **19a** und **19b** aus **10f**: Wie im vorstehenden Abschnitt beschrieben, wurden 3.75 g (17.0 mmol) **10f** mit 25.5 mmol LTMP in Gegenwart von 3.22 g DIBF zur Reaktion gebracht; der Ansatz wurde ganz analog aufgearbeitet. Die ¹H-NMR-Analyse des Rohadduktmaterials ergab eine Gesamtausbeute an **19a** und **b** von 39%. Das **19a:b**-Verhältnis betrug 1.1:1.0.

c) **19a** und **19b** aus **10i**: 90.0 mg (0.592 mmol) Cäsiumfluorid, 70.0 mg (0.260 mmol) DIBF und 55.0 mg (0.188 mmol) **10i** wurden in 2.0 ml DMSO unter Stickstoffatmosphäre je nach Badtemp. (20°, 70°, 120°C) 24 h, 12 h, bzw. 1 h gerührt und wie unter II.1.g. beschrieben aufgearbeitet. Die Rohprodukte wurden in CCl₄ gelöst und mit Furan als Integrationsstan-

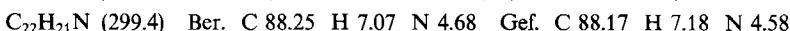
dard im $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Neben **19a** und **b** enthielten die Spektren weitere Banden, die dem *1,9-Diphenyl-12-oxadibenzo[d,j]tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,4,7,10-tetraen* (**21**) zugeschrieben wurden. Die Gesamtadduktausb. der drei Versuche betrug 61, 45 bzw. 60%. In den Spektren aller drei Rohprodukte lag das Verhältnis der Bandenflächen des 3-H von **19a** und des 7-H von **19b** bei 1.2. Das Verhältnis $(\mathbf{19a} + \mathbf{b})/\mathbf{21}$ betrug beim 20° -Ansatz 1.0, beim 70° -Versuch 0.40, beim 120° -Experiment 0.11.

Durch Reinigung des Adduktmaterials des 120° -Ansatzes gelang es, **21** zu isolieren. Aus Aceton kristallisierte **21** als farbloses Pulver vom Schmp. 210°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.14$ (d, $J = 5$ Hz; 2H, 6-H₂), 5.71 (t, $J = 5$ Hz; 1H, 7-H), 6.82 (s; 1H, 3-H), 6.82–8.00 (m; 18H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.44$ (t; C-6), 89.44 und 90.66 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 118.25, 119.67, 119.76, 125.94, 126.21, 126.40 (2 C), 126.70, 127.85, 128.00, 128.36 (2 C), 128.55 (4 C), 128.79 (12 d von 16 möglichen; Aromaten- und Olefin-C), 133.18, 134.73, 135.33, 135.94, 143.87, 144.21, 147.33, 147.57 (8 s; Aromaten- und Olefin-C).



d) *cis- und trans-1,9,12-Trimethyl-12-azadibenzo[d,j]pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodeca-4,10-dien* (**20a** und **20b**) aus **10d**: Zur Lösung aus 25.5 mmol LTMP und 4.05 g (25.4 mmol) 1,2,3-Trimethylisoindol (TMII) in 40 ml THF tropfte man bei -50°C unter Röhren 3.00 g (17.0 mmol) **10d** in 20 ml THF und arbeitete den Ansatz wie bei II.2.a. auf. Aus dem vom Solvens befreiten Rohprodukt entfernte man i. Hochvak. (Bad bis $80^\circ\text{C}/0.001$ Torr) alle flüchtigen Anteile, einschließlich unverbrauchtes TMII. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rückstands in CCl_4 mit zugewogenem Furan als innerem Integrationsstandard ergab eine Gesamtausb. an **20a** und **b** von 35% mit einem **20a:b**-Verhältnis von 1.0. Als Meßbanden dienten das d des 3-H von **20a** bei $\delta = 5.09$ und das dt des 7-H von **20b** bei $\delta = 4.80$.

Das vereinigte Rohmaterial wurde im Vak. vom CCl_4 befreit, die nichtflüchtigen Anteile mehrfach mit Pentan ausgekocht, das Solvens entfernt und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen. Hierbei fielen 400 mg (8%) **20a** als farbloser, kristalliner Niederschlag an, der, aus Acetonitril weiter gereinigt, bei 169°C schmolz. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (s; 6H, CH_3-C), 1.65 (s; 3H, CH_3-N), 2.13 (dt, $J = 5.5$ Hz und $J = 3$ Hz; 1H, 7-H), 3.60 (d, $J = 3$ Hz; 2H, 6-H₂), 5.09 (d, $J = 5.5$ Hz; 1H, 3-H), 6.70–7.30 (m; 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.14$ (q; CH_3-C), 28.74 (t; C-6), 29.44 (s; C-2, C-8), 30.65 (q; CH_3-N), 59.00 (d; C-3), 63.40 (d; C-7), 73.03 (s; C-1, C-9), 122.10, 125.64, 126.18, 126.27, 126.55, 127.21 (6 d; Aromaten-C), 132.00, 137.63, 144.96 (3 s; Aromaten-C)²³⁾.



Aus der Mutterlauge wurden **20a:b**-Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung isoliert, aus denen die NMR-Daten von **20b** bestimmt wurden. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s; 6H, CH_3-C), 1.65 (s; 3H, CH_3-N), 2.35 (d, $J = 5.5$ Hz; 1H, 3-H), 2.94 (d, $J = 3$ Hz; 2H, 6-H₂), 4.80 (dt, $J = 5.5$ Hz und $J = 3$ Hz; 1H, 7-H), 6.40–7.30 (m; 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 16.21$ (q; CH_3-C), 28.74 (t; C-6), 29.65 (s; C-2, C-8), 30.62 (q; CH_3-N), 56.64 (d; C-7), 66.64 (d; C-3), 73.03 (s; C-1, C-9)²³⁾.

e) **20a** und **20b** aus **10f**: Wie vorstehend beschrieben, wurden 3.75 g (17.0 mmol) **10f** mit 25.5 mmol LTMP in Gegenwart von 4.05 g (25.4 mmol) TMII zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rohmaterials ergab eine **20a**- und **b**-Gesamtausb. von 30% bei einem **20a:b**-Verhältnis von 1.0.

3. Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-en (**5**)

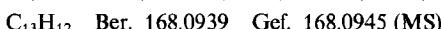
a) *trans- und cis-3-Phenyltetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan* (**11k** und **l**): Allgemeine Arbeitsweise zur Umsetzung von **11d/e**-Gemischen mit PhLi: Zu 50.0 mg (0.395 mmol) eines Ge-

misches der Chloride **10d** und **e** in 0.7 ml Ether spritzte man bei -50°C (Bad) unter Röhren und unter Stickstoffatmosphäre rasch 1.80 ml einer 1.4 M PhLi-Lösung (2.52 mmol) in Ether/Benzol, entfernte nach wenigen min das Kühlbad und rührte den Ansatz 3 h bei Raumtemp. Man nahm den Kolbeninhalt in 10 ml Ether auf, extrahierte die anorganischen Anteile dreimal mit je 5 ml Wasser, trocknete die Etherphase über Magnesiumsulfat und entfernte das Solvens der organischen Phase im Vak. Den ölichen Rückstand zog man durch Kurzwegdestillation im Hochvak. (Bad bis $38^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Vorlage. Im Kolben blieb ein blaßgelber Polymerfilm zurück. Durch Lösen in C_6D_6 und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde sichergestellt, daß der Rückstand kein **11k** bzw. **11l** enthielt. Das Destillat wurde in C_6D_6 aufgenommen, mit einer eingewogenen Menge Furan als Integrationsstandard versetzt und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer vermessen. Die Gesamtausb. **11k** + **l** und das Produktverhältnis **11l/k** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Als Meßbanden dienten das Signal des 4-H von **11k** bei $\delta = 1.76$ und das Summensignal des 2-H, 4-H und 5-H von **11l** sowie des 2-H und 5-H von **11k** bei $\delta = 2.46 - 2.60$. Im Destillat aller Ansätze fand sich neben **11k** und **l** etwas Biphenyl, das im verwendeten PhLi bereits vorhanden war.

Aus den NMR-Spektren der **11k/l**-Gemische ließen sich folgende Daten für die reinen Komponenten extrahieren:

11k: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.32 - 0.59$ (m; 1 H, *exo*-7-H), $0.63 - 0.81$ (m; 1 H, *endo*-7-H), $1.09 - 1.40$ (m; 1 H, 6-H), 1.76 (t, $J = 3$ Hz; 2 H, 1-H, 4-H), $2.46 - 2.60$ (m; 2 H, 2-H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$): $\delta = 9.03$ (d; C-4), 16.36 (d; C-1, C-6), 16.93 (t; C-7), 40.62 (s; C-3), 41.25 (d; C-2, C-5).

11l: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.32 - 0.59$ (m; 1 H, *exo*-7-H), $0.63 - 0.81$ (m; 1 H, *endo*-7-H), $1.09 - 1.40$ (m; 2 H, 1-H, 6-H), $2.46 - 2.60$ (m; 3 H, 2-H, 4-H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$): $\delta = 13.90$ (s; C-3), 18.29 (d; C-1, C-6), 18.96 (t; C-7), 34.92 (d; C-4), 41.16 (d; C-2, C-5).



In einem weiteren Versuch wurde ein 0.66-Gemisch aus **10e/d** wie oben beschrieben mit PhLi zur Reaktion gebracht und mit Deuteriumoxid aufgearbeitet. Das Produkt-Destillat bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus *trans*- und *cis*-3-Phenyl-[4-D]tetracyclo-[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Gemisches fehlte das Signal des 4-H von **11k** bei $\delta = 1.76$ völlig; die Intensität des Summensignals bei $\delta = 2.46 - 2.60$ (2-H, 4-H, 5-H von **11l** und 2-H, 5-H von **11k**) war im geforderten Ausmaß verringert.

b) *Isomerisierung von **11k** und **l** zu 3-Phenyl-1,3,5-cycloheptatrien (**12b**):* 100 mg (0.595 mmol) eines 1:1-Gemisches aus **11k** und **l** in 0.5 ml C_6D_6 wurden im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im 80°C -Bad gehalten und der Ablauf der Isomerisierung von **11k** und **l** zu **12b** durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Nach 12 d war alles Ausgangsmaterial verbraucht. Die neuen $^1\text{H-NMR}$ -Signale wiesen auf **12b**²⁴⁾. **12b** war zu geringem Anteil von einem zweiten Produkt unbekannter Konstitution begleitet.

¹⁾ Dissertation *A.-D. Schlüter*, Univ. München 1984.

²⁾ Diplomarbeit *H. Harnisch*, Univ. München 1980.

³⁾ Versuche von *J. Harnisch*, Univ. München 1978.

⁴⁾ Dissertation *U. Szeimies-Seebach*, Univ. München 1980.

⁵⁾ *U. Szeimies-Seebach, A. Schöffer, R. Römer und G. Szeimies*, Chem. Ber. **114**, 1767 (1981).

⁶⁾ *H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain und J.-P. Declercq*, Chem. Ber. **116**, 2285 (1983).

⁷⁾ *M. Christl und G. Brüntrup*, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).

⁸⁾ *I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka und Y. Sugihara*, Tetrahedron Lett. **1975**, 1647.

- ⁹⁾ M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2307 (1978).
- ¹⁰⁾ G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.
- ¹¹⁾ G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5183 (1977).
- ¹²⁾ R. Römer, J. Harnisch, A. Röder, A. Schöffer, G. Szeimies, G. Germain und J. M. Arrieta, Chem. Ber. **117**, 925 (1984).
- ¹³⁾ Vorläufige Mitteil.: U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Angew. Chem. **90**, 904 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 848 (1978).
- ¹⁴⁾ P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7378 (1981).
- ¹⁵⁾ M. Chrisil, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2320 (1978).
- ¹⁶⁾ Vorläufige Mitteil.: H.-G. Zoch, A.-D. Schlüter und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. **1981**, 3835.
- ¹⁷⁾ R. A. Walsh und A. T. Bottini, J. Org. Chem. **35**, 1086 (1970).
- ¹⁸⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- ¹⁹⁾ A.-D. Schlüter, J. Belzner, U. Heywang und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. **1983**, 891.
- ²⁰⁾ R. Otto und O. v. Gruber, Liebigs Ann. Chem. **142**, 92 (1867).
- ²¹⁾ P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton und K. L. Shepard, J. Org. Chem. **43**, 3719 (1978). P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton, W. Halczenko, G. S. Ponticello und K. L. Shepard, ebenda **44**, 1519 (1979).
- ²²⁾ Ein Gemisch aus 1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-1,3,5-cycloheptatrien wurde bereits synthetisiert: E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, Liebigs Ann. Chem. **675**, 63 (1964).
- ²³⁾ Zur Zuordnung der ¹³C-Signale von C-3 und C-6 bei **14** und **15** und von C-3 und C-7 bei **19a** und **20a/b** siehe K.-D. Baumgart, H. Harnisch, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, Chem. Ber. **118**, 2883 (1985).
- ²⁴⁾ K. Takeuchi, T. Maeda und K. Okamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 2817 (1977).

[309/84]