

Der Einfluß von Phenylgruppen auf die Homokonjugation im Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anion. Eine ^{13}C -NMR-Studie

Manfred Christl* und Dieter Brückner¹⁾

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

Eingegangen am 10. Dezember 1985

Die Effekte von Deuteriumatomen in den Positionen 2 und 4 von *exo*-6-Bromo- (11) und *endo*-6-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (12) sowie *exo*-4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (13) auf deren ^{13}C -chemische Verschiebungen stützen die frühere Interpretation der Effekte bei entsprechend deuterierten Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anionen 1 und belegen so die homokonjugative Wechselwirkung in 1. — Ausgehend von Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (14) und Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-*endo*-6-carbaldehyd (17) stellte man 3-Phenyl- (16) bzw. *endo*-4-Phenyl-(19a) und *exo*-4-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (19b) dar. 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (6) und 19a, b wurden mit Methylolithium bzw. *n*-Butyllithium, Tricyclo[6.3.1.0^{2,7}]dodeca-2,4,6,9-tetraen (4) sowie 16 mit Kalium-*tert*-butoxid/*n*-Butyllithium deprotoniert, wobei die entsprechenden Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anion-derivate 7, 21Li, 5 und 22 entstanden. Aus 19a, b wurde mit Kalium-*tert*-butoxid/*n*-Butyllithium auch 21K, d. h. das zugehörige Anion mit K⁺ als Gegenion erhalten. Die NMR-Spektren von 21Li erwiesen sich im Gegensatz zu jenen von 21K im Bereich von +45 bis –30°C als temperaturabhängig. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Anionen und der zugehörigen Kohlenwasserstoffe werden im Vergleich mit den Spektren der unsubstituierten Verbindungen 1 und 2 ausführlich diskutiert. Insbesondere die starken Variationen der chemischen Verschiebungen von C-6,7 in Abhängigkeit von den Substituenten am Allylteil des Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anionsystems bieten ein starkes Argument für die bis-homoaromatische Natur dieser Anionen.

The Effect of Phenyl Groups on the Homoconjugation in the Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl Anion. A ^{13}C NMR Study

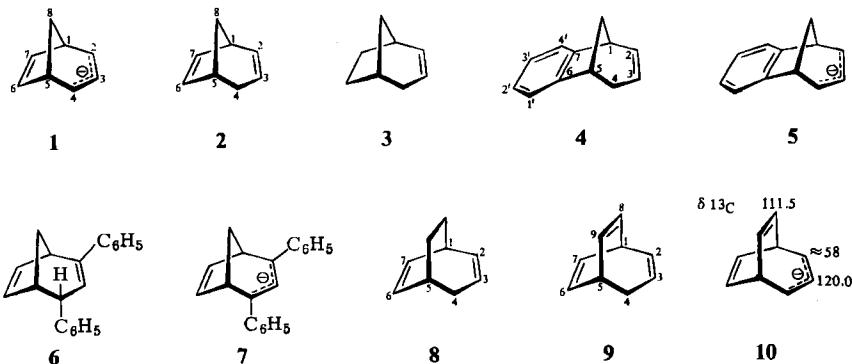
The effects of deuterium atoms in the positions 2 and 4 of *exo*-6-bromo- (11) and *endo*-6-methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene (12) as well as *exo*-4-methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (13) on their ^{13}C chemical shifts are in line with the previous interpretation of the effects in correspondingly deuterated bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl anions 1, and thus provide evidence for the homoconjugative interaction in 1. 3-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (16) and *endo*- (19a) as well as *exo*-4-phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (19b) have been prepared from bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one (14) and bicyclo[3.1.0]hex-2-ene-*endo*-6-carbaldehyde (17), respectively. 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (6) and 19a, b were deprotonated by methylolithium and *n*-butyllithium, respectivley, whereas the proton abstraction from tricyclo[6.3.1.0^{2,7}]dodeca-2,4,6,9-triene (4) and from 16 required potassium *tert*-butoxide/*n*-butyllithium. As products the corresponding bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl anion derivatives have been identified. By means of potassium *tert*-butoxide/*n*-butyllithium 19a, b were converted into 21K, i. e. the anion with K⁺ as counterion. The NMR

spectra of **21Li** turned out to depend upon the temperature in the range between +45 and -30°C in contrast to those of **21K**. The ¹³C NMR spectra of the anions and of the corresponding hydrocarbons are discussed in detail in relation to the spectra of the unsubstituted species **1** and **2**. In particular, the wide variations of the chemical shifts of C-6,7 depending upon the substituents of the allylic moiety of the bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl anion system give strong support for the bishomoaromatic nature of these anions.

A. Stand der Kenntnis

Das von *Winstein* eingeführte Konzept der Homoaromatizität²⁾ wurde bei kationischen Systemen überzeugend experimentell belegt und für einige Kationen neuerdings auch durch hochentwickelte theoretische Rechnungen untermauert^{3a,b)}. Dagegen bestehen kaum Aussichten, homokonjugative Wechselwirkungen zwischen neutralen π -Systemen mit ausschließlich gepaarten Elektronen (closed-shell π systems) aufzufinden^{3c)}. Bei geeignet substituierten Semibullvalenen und Barbaralanen trat kürzlich neben extrem kleinen Barrieren der degenerierten Cope-Umlagerung eine Temperaturabhängigkeit der UV-Spektren zutage⁴⁾, die große Hoffnungen bezüglich eines homoaromatischen Charakters weckt, der auf der Wechselwirkung zweier neutraler π -Systeme mit ungerader Elektronenzahl (open shell π systems) beruht^{3d)}.

Als Prototyp anionischer Homoaromatizität galt seit den Arbeiten von *Brown* und *Occołowitz*⁵⁾ sowie von *Winstein* et al.⁷⁾ das Titelanion **1**. Die Annahme der Delokalisierung der negativen Ladung über beide π -Systeme von **1** stützte sich auf den basenkatalysierten H/D-Austausch, dem die Allyl-H-Atome in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**2**) 30000mal so schnell unterliegen wie jene in Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (**3**)^{6a)}, und auf das ¹H-NMR-Spektrum von **1**^{6b,7)}, in dem die Signale von 6,7-H und den beiden 8-H im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **2** stark nach hohem Feld verschoben sind (vgl. Tab. 1 und 3). Die letzteren Effekte betrachtete man als Hinweise auf negative Partialladungen an C-6,7 bzw. auf einen aromatischen Ringstrom, der die Abschirmung der H-Atome an C-8 bewirken sollte.



Der basenkatalysierte Austausch der Allyl-H-Atome der benzanellierten Verbindung **4** läuft nur mit ca. einem Neuntel der bei **2** ermittelten Geschwindigkeit, aber immer noch mehr als 3000mal so schnell ab wie in **3**. Daher wurde auf eine homokonjugative Stabilisierung auch im zugehörigen Anion **5** geschlossen⁸⁾. Andererseits fanden *Trimitsis* et al., daß kinetische^{9a)} und thermodynamische Acidität^{9c)} von 4-H des Diphenyl-Derivats **6** von **2**

gegenüber 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en kaum erhöht sind, obwohl im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum die Absorptionen der Atome in den Positionen 6, 7 und 8 des Anions 7 im Vergleich zu jenen von 6 beachtlich nach höheren Feld gewandert sind (vgl. Tab. 1–4). Die Autoren verneinen daher die Frage nach der Homoaromatizität von 7.

Hohe kinetische Aciditäten, nur wenig geringer als die von 2, ermittelte man auch bei den Kohlenwasserstoffen 8^{10a,c} und 9^{10b,d}. Sie stehen im Einklang mit den $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werten der 4-Positionen von 2, 8 und 9, die Washburn¹¹ zu 31.4, 34.0 und 32.0 bestimmte. Aufschlußreich ist der Vergleich dieser $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte mit denen der zugehörigen Kohlenwasserstoffe, die keine Doppelbindung in einer Zweikohlenstoffbrücke haben, womit die Stabilität der ungestörten Allyl-Anionen abgeschätzt werden kann. Der $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 3 liegt aber mit > 40.5 außerhalb des Meßbereichs der verwendeten Methode und dürfte in der Nähe der Werte von Cyclohexen und Cyclohepten (44–46)¹² angesiedelt sein. Die hohe Basizität derartiger cyclischer Allyl-Anionen manifestiert sich auch darin, daß bisher die Messung von NMR-Spektren nicht gelang, weil die üblichen und aus Löslichkeitsgründen erforderlichen Solventien [D_8]-Tetrahydrofuran und [D_{10}]-1,2-Dimethoxyethan sehr rasch Deuteronen übertragen, was auch unseren Erfahrungen entspricht.

Semiempirische (MINDO/3, MNDO) und ab initio (STO-3G)-MO-Rechnungen ergaben nun überraschend keine Anhaltspunkte auf bishomoaromatische und bicycloaromatische Wechselwirkungen in den Anionen 1, 10 und dem Anion von 8, d. h. die Orbitale der beiden ungesättigten Strukturelemente, insbesondere das HOMO des Allylteils und das π^* -Orbital der Doppelbindung zwischen C-6 und C-7, würden nicht miteinander mischen¹³. Die hohe Acidität der Allylsysteme von 2 und 8 lastete man dem induktiven Effekt der C-6/C-7-Doppelbindung, bei 9 den C-6/C-7- und C-8/C-9-Doppelbindungen an. Eine Erklärung der Hochfeldeffekte in den NMR-Spektren wurde nicht gegeben. Ab initio-(STO-3G)-MO-Rechnungen anderer Autoren¹⁴ bejahten im Gegensatz zu obigen Arbeiten den homoaromatischen Charakter von 1 sowie einen Ladungstransfer von C-2,4 nach C-6,7. Angesichts der großen Fortschritte, die bei der Berechnung anionischer Systeme in den letzten Jahren erzielt worden sind¹⁵, darf man aber bezweifeln, ob die publizierten Rechnungen^{13,14} zuverlässige Ergebnisse liefern konnten.

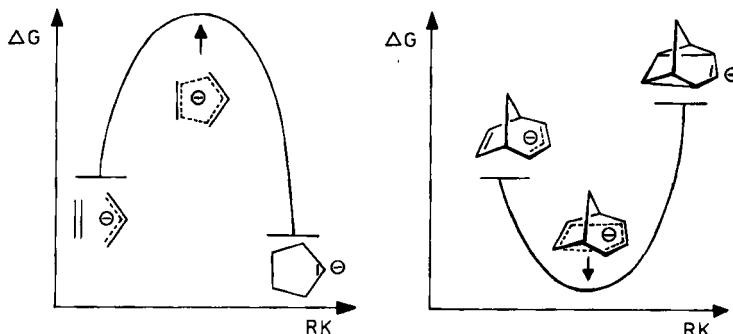


Abb. 1. Ennergiediagramme zur intermolekularen Wechselwirkung zwischen Allyl-Anion und Ethylen (links) und zur entsprechenden intramolekularen Wechselwirkung in 1 (rechts)

Schon die Woodward-Hoffmann-Regeln erlauben aufgrund der Orbitalsymmetrie eine Reaktion zwischen Allyl-Anion und Ethylen, wobei es sich um den elektronischen Prototyp der 1,3-dipolaren Cycloaddition¹⁶ handelt. Dem dabei durchlaufenen Übergangszustand entspräche in 1 und seinen Analoga die bishomoaromatische Wechselwirkung. Dort wäre

also der „Übergangszustand“ stabiler als „Ausgangszustand“ und „Endprodukt“ vom Cyclopentyl-Anion-Typ. Abb. 1 illustriert diese Fälle anhand von 1. Als Gründe für die nichtklassische Struktur von 1 ließen sich einerseits die Fixierung von Allyl-Anion- und Ethylen-Einheit in räumlicher, zur Wechselwirkung zwingender Nähe und andererseits die relativ hohe, durch die beiden Dreiringe bedingte Energie des „Produkts“, des Tetracyclo-[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]oct-3-yl-Anions, anführen.

Die ¹³C-NMR-Spektroskopie ist zur Abschätzung von Ladungsverteilungen in Molekülen besonders gut geeignet^{17a)}. Goldstein et al.¹⁸⁾ publizierten die ¹³C-chemischen Verschiebungen des Anions 10. Zwar gleichen die Werte des Allylteils unter Berücksichtigung der Substitution jenen des unsubstituierten Allyl-Anions (23)¹⁹⁾, aber das Signal von C-6,7,8,9 ist mit $\delta = 111.5$ gegenüber den Werten, die man von C-6,7,8,9 im Kohlenwasserstoff 9 zu erwarten hat, um wenigstens 20 ppm nach höherem Feld verschoben. Köhler und Hertkorn²⁰⁾ beschrieben das ¹³C-NMR-Spektrum von 1 gleichzeitig mit uns²¹⁾ (Tab. 4). Die chemischen Verschiebungen des Allylteils stimmen fast überein mit jenen von 10, jedoch absorbieren C-6,7 mit $\delta = 91.02$ bei extrem hohem Feld. Im Vergleich zum Kohlenwasserstoff 2 (Tab. 2) betragen die Hochfeldeffekte 39.34 und 48.80 ppm. Sie wurden als Wirkung von zwei Faktoren interpretiert, erstens der Ladungsübertragung von C-2,4 nach C-6,7 und zweitens der Umhybridisierung von C-6,7 (und auch C-2,4) in Richtung sp³ infolge der homokonjugativen Wechselwirkung, die ja zur Erhöhung der Ligandenanzahl von C-2,4,6,7 führen müßte²¹⁾. Diese Erklärung würde den Unterschied der chemischen Verschiebungen von C-6,7 in 1 einerseits und C-6,7,8,9 in 10 andererseits verständlich machen, denn in 10 wäre die vom Allylteil ausgehende Wechselwirkung auf doppelt so viele C-Atome verteilt wie in 1. Tatsächlich ist die Summe der Hochfeldeffekte auf C-6,7 beim Übergang 2 → 1 ähnlich wie jene auf C-6,7,8,9 beim Übergang 9 → 10. Tiefe Temperaturen und Lösungsmittelwechsel bei 1²¹⁾ und 10¹⁸⁾ sowie verschiedene Gegenionen zu 10¹⁸⁾ änderten die chemischen Verschiebungen nur minimal.

Durch die ¹³C-NMR-Spektren von [2-D]-1 und [2,4-D₂]-1, die nur den sich streng additiv verhaltenden eigentlichen (intrinsic) Isotopeneffekt zeigen, wurde sichergestellt, daß 1 eine einheitliche Verbindung und nicht ein rasch äquilibrierendes Gemisch aus 1 ohne Wechselwirkung zwischen den π -Systemen und seinen tri- und tetracyclischen Isomeren ist. Weiterhin spricht die Größe des Deuteriumeffekts auf die chemische Verschiebung von C-6,7 für direkte Bindungsbeziehungen zwischen C-2 und C-7 sowie C-4 und C-6²¹⁾.

Wir stellen jetzt einige Modellverbindungen vor, deren Deuterium-Isotopeneffekte auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen die Interpretation der Befunde bei [2-D]-1 und [2,4-D₂]-1²¹⁾ stützen und berichten über die Störung des Anions 1 durch Phenylsubstituenten in den Positionen 2, 3 und 4 und durch Benzoanellierung in den Positionen 6 und 7.

B. Ergebnisse

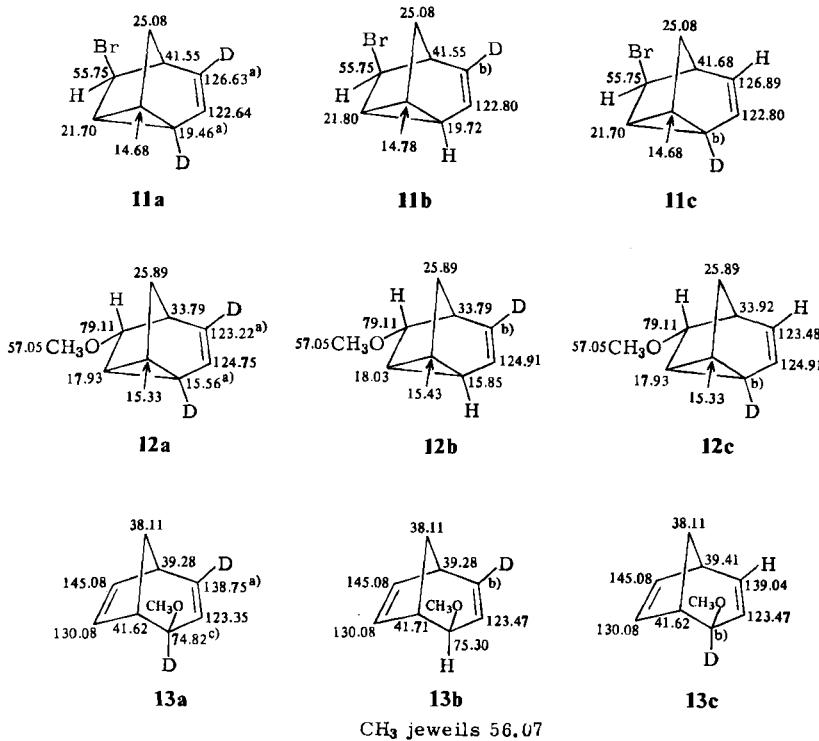
1. Deuterium-Isotopeneffekte auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen von zwei Tricyclo-[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-enen (11, 12) und *exo*-4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (13)

Die Verbindungen 11a – 13a (Schema 1) waren als Vorstufen (11a, 13a) bzw. als Nebenprodukt (12a) bei der Synthese von [2,4-D₂]-1 angefallen²¹⁾. Zur Darstellung gingen wir von [2,4,4-D₃]-2^{6a)} aus, das einen Anteil weniger deuterierten Materials enthielt, und kamen mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan nach der Vorschrift zur Umsetzung von nichtdeuteriertem 2²²⁾ zu einem Gemisch der ungefähren Zusammensetzung 11a:11b:11c = 8:1:1. Die durch Silbernitrat katalysierte Methanolysen dieses Gemisches führte zu den drei bicycli-

schen *exo*-Methylethern **13** ($\mathbf{a}:\mathbf{b}:\mathbf{c} \approx 8:1:1$), den zugehörigen *endo*-Methylethern und den tricyclischen Methylethern **12** ($\mathbf{a}:\mathbf{b}:\mathbf{c} \approx 8:1:1$), die gaschromatographisch getrennt wurden. Zusammen mit der nichtdeuterierten Verbindung dienten **13a–c** zur Bereitung einer Mischung aus **1**, [2-D]-**1** und [2,4-D₂]-**1**²¹⁾.

Aufgrund der Produktverteilung (vgl. exp. Teil) dürfte die Umwandlung von **11** nicht als S_N1-Reaktion ablaufen. Kirmse und Olbricht²³⁾ fanden nämlich, daß das von **11** abgeleitete Carbokation weit überwiegend den nicht umgelagerten *exo*-Methylether liefert, den wir bei obigem Versuch nicht nachweisen konnten. So nehmen wir für die Bildung von **12** einen Ag⁺-unterstützten S_N2'-Prozeß und für die von **13** und seinem Diastereomeren Ag⁺-unterstützte Homo-S_N2'- oder Homo-S_N2"-Reaktionen an.

Schema 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) der deuterierten Verbindungen **11–13** in CDCl₃. Off-resonance-entkoppelte Spektren dienten als Zuordnungshilfe.



^a1:1:1-Triplett, $J_{C,D} = 25-26$ Hz. - ^bSignal wegen zu geringer

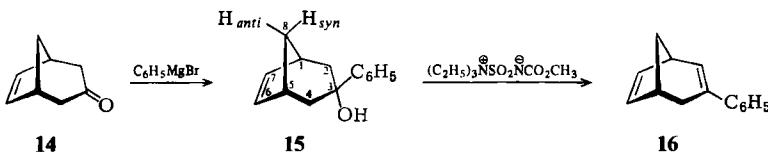
Intensität nicht beobachtet. - ^c1:1:1-Triplett, $J_{C,D} = 23$ Hz.

Die ¹³C-NMR-Spektren von **11–13** wurden unter Routinebedingungen aufgenommen und sind daher nicht besser als bis 0.05 ppm aufgelöst. Die Banden der dideuterierten Spezies **a** tauchen ausnahmslos bei höchstem Feld auf, wenn sie sich lagemäßig von denen der monodeuterierten **b** und **c** unterscheiden. Da

nur Isotopeneffekte über eine oder zwei Bindungen gefunden werden, ist die Zuordnung bei Berücksichtigung von Literaturdaten²⁴⁾ trivial. Besonders hervorgehoben sei der 0.10-ppm-Effekt der D-Atome der 2-Positionen in **11a,c** und **12a,c** auf C-1 und C-7. Bei **1** betragen diese Größen 0.14 und 0.07 ppm und deuten so die partiellen Bindungsbeziehungen C-2/C-7 und C-4/C-6 an. Dagegen wirken die D-Atome der 4-Positionen von **11a,b** und **12a,b** auf C-6 nicht, ebensowenig wie die D-Atome der 2- und 4-Positionen von **13** auf C-6 und C-7, was auf die fehlende direkte Bindungsbeziehung zwischen den betreffenden C-Atomen zurückgehen sollte. Somit bestätigen die Daten von **11–13** die Interpretation der Spektren von **[2-D]-1** und **[2,4-D₂]-1**²¹⁾.

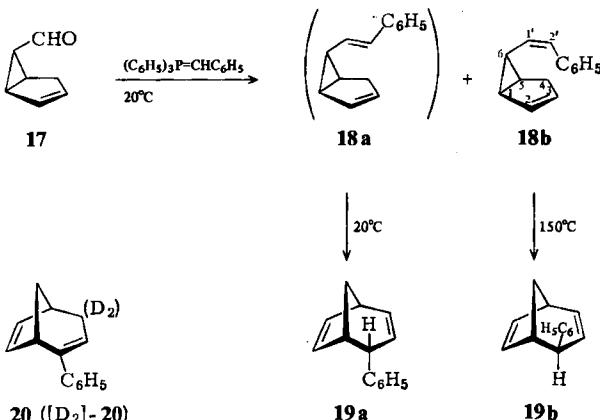
2. Darstellung von 3- (16) und 4-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (19)

Die Ziel-Anionen **5, 7, 21** und **22** sollten durch Deprotonierung der zugehörigen Kohlenwasserstoffe **4, 6, 19** bzw. **16** mit Hilfe geeigneter Basen erzeugt werden. *Trimitsis* und *Tuncay*^{9b,c)} hatten zur Umwandlung von **6** in **7** *n*-Butyllithium benutzt. Bei den weniger aciden Verbindungen **4, 16** und **19** war die Anwendung von Kalium-*tert*-butoxid/*n*-Butyllithium vorgesehen. Mit diesem Reagenz hatten *Köhler* und *Hertkorn*²⁰⁾ **1** aus **2** erhalten und so die Bereitung von **1** erheblich vereinfacht, zu dem man früher^{6b,7)} nur durch Spaltung reinen *exo*-4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-diens mit Na/K-Legierung gelangte.



Die bislang unbekannten Kohlenwasserstoffe 3- (16) und 4-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (19) stellten wir aus dem Keton **14** bzw. dem Aldehyd **17** dar. Für **14**, das auf verschiedenen Routen zugänglich ist, wählten wir den von *LeBel* und *Liesemer*²⁵⁾ eingeschlagenen Weg über 8-Bromtricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-3-on, erhielten aber hauptsächlich den durch Überreduktion gebildeten, von **14** abgeleiteten Alkohol. Ein ähnliches Resultat erzielten *Bos* und *Klumpp*²⁶⁾ bei der Umwandlung von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on. Durch Oxidation des Reduktionsprodukts kamen wir dann zum gewünschten **14**, das wir auch nach *Klumpp* et al.²⁷⁾ bereiteten. Phenylmagnesiumbromid überführte **14** in den Alkohol **15** (82% Ausbeute), dessen Dehydratisierung zu **16** (42% Ausbeute) mit dem *Burgess*-Reagenz²⁸⁾ erreicht wurde. Die NMR-Spektren belegen die Strukturen von **15** und **16**, jedoch ist die Konfiguration von **15** nicht bekannt.

Zur Synthese von **19** griffen wir auf die bewährte Strategie zurück, nach der aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-*endo*-6-carbaldehyd (**17**) mit Hilfe einer Olefinierungsreaktion ein *cis*-Divinylcyclopropan-Derivat aufgebaut und dieses durch Cope-Umlagerung in das gewünschte Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien umgewandelt wird. Die Stammsubstanz **2**²⁹⁾ sowie folgende Abkömmlinge gewann man auf diese Weise: 4,4-Dideuterio^{6a)}, 4-Methoxy^{6b)}, 4,4-Dimethyl³⁰⁾, *exo*-4-Carbonsäure³¹⁾.



Dementsprechend kamen wir ausgehend von **17** und Benzylidentriphenylphosphoran mit 28% Ausbeute zu einem 3:2-Gemisch von *cis*-Styrylbicyclo[3.1.0]hexen **18b** und *endo*-4-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**19a**) und nach Erhitzen auf 150°C zu einem 2:3-Gemisch aus *endo*- (**19a**) und *exo*-4-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**19b**). Offenbar war aus der Wittig-Reaktion ein Gemisch der Bicyclen **18a, b** mit *E*- bzw. *Z*-konfigurierter Seitenkette hervorgegangen und die *E*-Verbindung **18a** schon bei 20°C umgelagert. Dagegen blieb das *Z*-Isomere **18b** bei 20°C unverändert, wohl weil hier der sterische Anspruch der Phenylgruppe die Energie des Übergangszustandes der Cope-Umlagerung anhebt. Einen derartigen Reaktivitätsunterschied von Diastereomeren hatte man auch bei der analogen Darstellung der 4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene beobachtet^{6b)}. Bei terminal an den Vinylgruppen methylsubstituierten *cis*-Divinylcyclopropanen wurden die Einflüsse der Konfiguration auf die Geschwindigkeit der Umlagerung quantitativ erfaßt³²⁾. Die Behandlung von **19a, b** mit Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid erbrachte das 2-Phenylisomere **20**, in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid das [4,4- D_2]-Derivat $[D_2]$ -**20**.

Die Strukturen der Verbindungen **18b** und **19** stützen sich auf die NMR-Daten. Aufgrund der Größe der Kopplungskonstanten zwischen den Protonen der Styryldoppelbindung ($J_{1,2} = 11.8$ Hz) steht die *Z*-Konfiguration fest. Zur Unterscheidung von **19a** und **19b** dienen folgende Kriterien: $J_{4,5}$ beträgt 4.8 und 1.8 Hz, was auf ähnliche Verhältnisse der Interplanarwinkel wie im Norbornansystem zurückgeht. Damit muß der größere Wert der *endo*-Phenylverbindung **19a** zugeordnet werden. Der nach höherem Feld gerichtete Anisotropieeffekt der Phenylgruppe äußert sich wie erwartet bei der *exo*-Verbindung in den chemischen Verschiebungen der beiden 8-H (**19b**: $\delta = 1.69, 1.86$ gegenüber **19a**: $\delta = 2.13, 2.05$), wobei interessanterweise 8-H_{anti} stärker abgeschirmt wird als 8-H_{syn}, und bei der *endo*-Verbindung im Wert von 6-H (**19a**: $\delta = 5.18$ gegenüber **19b**: $\delta = 5.93$). In den ^{13}C -NMR-Spektren zeigt sich der γ -gauche-Effekt der Phenylgruppe in einer Hochfeldverschiebung des Signals von C-8 (**19b**: $\delta = 35.76$ gegenüber **19a**: $\delta = 43.92$) bzw. von C-6 (**19a**: $\delta = 129.63$ gegenüber **19b**: $\delta = 131.53$).

Tab. 1. ^1H -NMR-Parameter von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen in CDCl_3 ,
A. Chemische Verschiebungen (δ -Werte)

Nr.	Substituent	1-H	2-H	3-H	4-H _{endo}	4-H _{exo}
2 ^{a)}	—	m 2.64	ddm 6.06	dm 5.25	dm 1.82	ddt 2.33
4	6,7-Benzo ^{b)}	dd 3.23	br. dd 6.12	dm 5.22	dm 2.00	ddt 2.56
6	2,endo-4-(C_6H_5) ₂ ^{c)}	br. t 3.22	—	dt 5.71	—	dd 3.83
16	3- C_6H_5 ^{d)}	m 2.89	br. d 6.53	—	br. d 2.21	ddd 2.68
19a	endo-4- C_6H_5 ^{e)}	m 2.57	dddd 6.24	ddd 5.33	—	dt 3.62
19b	exo-4- C_6H_5 ^{f)}	ddd 2.70	dddd 6.20	ddd 5.33	dt 3.18	—
20	2- C_6H_5 ^{g)}	m 3.20	—	m 5.60	br. dd 1.95	ddd 2.45

Nr.	5-H	6-H	7-H	8-H _{anti}	8-H _{syn}
2 ^{a)}	m 2.70	dd 5.74	dd 6.26	br. dt 1.96	d 1.74
4	t 3.28	—	—	dt 2.32	d 2.03
6	m 3.06	dd 5.31	dd 6.47	dt 2.30	d 2.19
16	m 2.92	dd 5.82	dd 6.26	dt 2.00	d 1.76
19a	tdd 2.93	dd 5.18	dd 6.27	dtd 2.13	d 2.05
19b	m 2.56	dd 5.93	dd 6.30	dtd 1.69	d 1.86
20	m 2.73	dd 5.80	dd 6.38	dt 2.12	d 1.85

^{a)} Zuordnungen durch Entkopplungsexperimente gesichert. — ^{b)} 7.03–7.11 (m, 3 H), 7.25 (d, $J = 7$ Hz, 1 H). — ^{c)} 7.15, 7.43 (o-H); 7.20, 7.26 (p-H); 7.26, 7.33 (m-H). — ^{d)} 7.18 (p-H), 7.27 (m-H), 7.34 (o-H). — ^{e)} 7.11 (p-H), 7.24 (o,m-H). — ^{f)} 7.05–7.25 (m). — ^{g)} 7.15–7.50 (m).

B. Kopplungskonstanten (in Hz)

Nr.	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{1,7}$	$J_{1,8\text{anti}}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4\text{endo}}$	$J_{2,4\text{exo}}$	$J_{2,8\text{anti}}$	$J_{3,4\text{endo}}$
2	6.3	0.8	2.8	4.7	9.5	2.4	2.4	≈ 1	2.6
4	6.2	^{a)}	—	4.8	9.5	^{a)}	2.5	^{a)}	^{a)}
6	—	1.5	2.8	4.8	—	—	—	—	—
16	6.5	—	2.8	4.6	—	≈ 1.5	2.0	^{a)}	—
19a	6.3	^{b)}	2.8	4.6	9.5	—	2.5	1.0	—
19b	6.3	^{b)}	2.8	4.6	9.7	1.8	—	1.0	3.1
20	—	^{a)}	2.7	4.8	—	—	—	—	4.2

Nr.	$J_{3,4\text{exo}}$	$J_{3,5}$	$J_{4,4}$	$J_{4\text{endo},5}$	$J_{4\text{exo},5}$	$J_{5,6}$	$J_{5,8\text{anti}}$	$J_{6,7}$	$J_{8,8}$
2	2.6	2.0	18.3	1.4	5.2	2.8	4.7	5.5	9.5
4	2.5	^{a)}	18.0	^{a)}	4.8	—	4.8	—	9.8
6	2.8	1.5	—	—	4.7	2.8	4.8	5.5	9.6
16	—	—	18.0	≈ 1.5	5.2	2.8	4.6	5.5	9.7
19a	2.5	2.1	—	—	4.8	2.8	4.6	5.5	9.5
19b	—	2.1	—	1.8	—	2.8	4.6	5.5	9.8
20	3.3	^{a)}	18.3	^{a)}	5.0	2.7	4.8	5.5	9.6

^{a)} Wegen ungenügender Auflösung nicht ermittelt. — ^{b)} < 0.9 Hz.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte), Multiplicitäten und Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Hz, jeweils zweite Zeile) von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen in CDCl_3

Nr.	Substituent	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
2	—	38.78 ^{a)} d 145	134.17 ^{b)} d 161	123.99 ^{b)} d 160	28.78 t 127	38.43 ^{a)} d 141	130.36 ^{b)} d 168	139.82 ^{b)} d 169	40.81 t 132
4	6,7-Benz o O	40.70 ^{a)} d 140	134.19 d 160	123.48 d 158	32.30 t 128	40.31 ^{a)} d 138	146.25 s	151.90 s	41.25 t 132
6	2,endo-4-(C ₆ H ₅) ₂ ^{d)}	42.02 d 142	142.12 ^{a)} s	124.30 d 158	44.41 d 128	46.38 d 142	130.53 d 168	140.52 d 165	43.55 t 130
16	3-C ₆ H ₅ ^{e)}	38.93 ^{a)} d 140	129.73 d 160	133.16 s	30.03 t 127	38.31 ^{a)} d 140	130.94 d 166	139.07 d 166	40.82 t 132
19 a	endo-4-C ₆ H ₅ ^{f)}	38.49 d 142	134.53 d 160	126.15 d 160	44.47 d 125	46.89 d 142	129.63 d 165	141.14 d 166	43.92 t 132
19 b	exo-4-C ₆ H ₅ ^{g)}	39.04 d 142	134.76 d 160	126.05 d 160	44.25 d 125	46.50 d 142	131.53 d 165	141.22 d 166	35.76 t 132

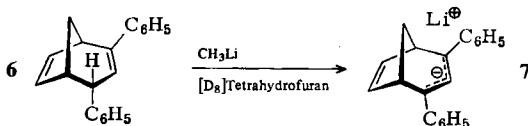
^{a)} Zuordnung austauschbar. — ^{b)} Zuordnung durch selektive ^1H -Entkopplung gesichert. — ^{c)} 120.26, 123.36 (jeweils dd, 158 Hz, C-2',3'); 125.96, 126.03 (jeweils dt; 160 Hz, 2 mal 6.5 Hz, C-1',4'). — ^{d)} Unsere Zuordnung weicht bei einigen Positionen von der in Lit.^{9c)} ab. 124.79, 127.90 (jeweils dt; o-C); 126.22, 126.82 (jeweils dt; p-C); 128.09, 128.36 (jeweils dd; m-C); 141.15, 145.36 (jeweils s; ipso-C oder C-2). — ^{e)} 124.66 (dt; o-C); 126.72 (dt; p-C); 128.21 (dd; m-C); 141.95 (s; ipso-C). — ^{f)} 127.72 (dt; o-C); 141.77 (dt; p-C); 128.06 (dd; m-C); 145.01 (s; ipso-C). — ^{g)} 126.36 (dt; p-C); 128.32 (Signal mit 4facher Intensität, dt; dd; o,m-C); 145.01 (s; ipso-C).

Zum Vergleich, insbesondere mit den Daten der zugehörigen Anionen, wurden in die Tab. 1 und 2 auch die zum Teil schon bekannten Parameter von **2**, **4** und **6** aufgenommen. Die Literaturangaben^{9c)} zum ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** enthalten einige Fehler. So sind die C-1 und C-4 zugeordneten Linien vertauscht, was jetzt aufgrund der ^{13}C -H-Kopplungskonstanten ans Licht kam. Ebenso wurde die zu C-3 gehörende Linie mit der von einem *p*-C-Atom einer Phenylgruppe verwechselt. Im protonengekoppelten Spektrum verursachen nämlich *p*-C-Atome wegen der Kopplung zu den *o*-H-Atomen eine Triplettefeinstruktur von ca. 8 Hz^{17b)}. Diese findet sich bei der δ = 124.30-Absorption im Gegensatz zu jenen bei 126.22 und 126.82 nicht, so daß erstere C-3 und die letzteren den *p*-C-Atomen der Phenylgruppen zugewiesen werden müssen. Weiterhin ist die Angabe für $^1J_{\text{C},\text{H}}$ von C-6 um 12 Hz zu klein.

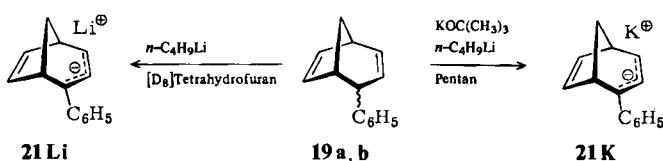
Auch die Unterscheidung der Olefin- und Aromaten-C-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4** gründet sich auf ^{13}C -H-Fernkopplungen, die in Aromaten besonders konstante Werte aufweisen^{17b)}. Während C-2,3 zu komplexeren Feinstrukturen Anlaß geben, erkennt man die Signale von C-1',2',3',4' an zwei Doppeldoublets (je 158 und 8 Hz) und zwei Doppeltriplets (je 160 und 2mal 6.5 Hz). Wegen jeweils nur eines vicinalen Protons (4'-H bzw. 1'-H) müssen die Doppeldoublets (δ = 120.26, 123.26) von C-2',3' stammen. C-1',4' aber können mit je zwei vicinalen Protonen (3'-H, 5-H bzw. 2'-H, 1-H) wechselwirken und sollten daher die Doppeltriplets verursachen.

3. Erzeugung der Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anionen **5**, **7**, **21** und **22**

Trimitsis et al.^{9b,c)} hatten **6** mit Butyllithium in Hexan zum Anion **7** deprotoniert. Es stellte sich jetzt heraus, daß die schwächere Base Methylolithium ausreicht.



Zur Deprotonierung von **19a,b** genügte die Basenstärke von Methylolithium nicht mehr, jedoch bildete sich mit Butyllithium glatt **21Li**. Sein ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte aufgrund der Breite einiger Linien eine Temperaturabhängigkeit an, die durch Messung bei sechs Temperaturen zwischen –30 und +45 °C untersucht wurde. In Tab. 4 sind nur die Ergebnisse bei den extremen Temperaturen angegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde bei zwei Temperaturen aufgenommen, wobei einige Fremdbanden die Signale von 8-H₂ überlagern.



Um den Einfluß des Gegenions auf die NMR-Absorptionen des Anions **21** zu studieren, wollten wir auch **21K** darstellen. Die Chance dazu bestand, nachdem es Köhler und Hertkorn²⁰⁾ gelungen war, **2** mit Hilfe der sog. Schlosser-Base³³⁾, einer Mischung aus Kalium-*tert*-butoxid und *n*-Butyllithium, zu deprotonieren. Frühere Versuche zur Umwandlung von **2** in **1** mit Isopropyllithium, Cumylkalium und Triphenylmethyllithium waren gescheitert^{6a)}. Die stärkere Base *tert*-Butyllithium abstrahiert überraschend ein Proton der Positionen 6 oder 7 von **2**³⁴⁾. Daß **2** mit Schlosser-Base in **1** mit K^+ als Gegenion übergeht, beweisen die ^{13}C -chemischen Verschiebungen²⁰⁾, die genau gleich denen von authentischem **1** mit K^+ als Gegenion²¹⁾ sind.

Entsprechend der Vorschrift für **2**→**1**²⁰⁾ behandelten wir **19a,b** mit Kalium-*tert*-butoxid/*n*-Butyllithium in Pentan und lösten den dabei gebildeten Niederschlag zur Spektroskopie in $[D_8]$ Tetrahydrofuran. Im 1H -NMR-Spektrum überlagern intensive Multipletts bei δ = 0.8–1.6 die 8-H₂-Signale, jedoch stören die Verunreinigungen im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht. Letzteres erwies sich im Gegensatz zu dem von **21Li** im Bereich von 20–45°C als nicht temperaturabhängig. Dieser Befund sowie die deutlichen Unterschiede der chemischen Verschiebungen im Vergleich zu denen von **21Li**, besonders im ^{13}C -NMR-Spektrum, lassen an der Bildung von **21K** keinen Zweifel.

Die Kohlenwasserstoffe **4** und **16** wurden analog mit Schlosser-Base in die Anionen **5** bzw. **22** umgewandelt. Ihre NMR-Proben enthielten die schon bei **21K** beobachteten Verunreinigungen und waren auch bei tiefer Temperatur nur kurzzeitig haltbar. Die Ursache der Labilität ist bei **5** die starke Basizität. Das Auftauchen der Signale von in 4-Stellung monodeuteriertem **4** spricht für die Abstraktion eines Deuterons vom Lösungsmittel $[D_8]$ Tetrahydrofuran. Bei **22** kennen wir den Grund für die Zersetzung nicht, die sich in einer Zunahme der Viskosität äußerte und in den NMR-Spektren breite Banden auch im Bereich der Signale olefinischer H- und C-Atome veranlaßte.



Die Tab. 3 und 4 fassen die 1H - bzw. ^{13}C -NMR-Parameter aller Anionen zusammen. Im Vergleich mit den zugehörigen Kohlenwasserstoffen (Tab. 1 und 2) beseitigt die höhere Symmetrie einige Zuordnungsprobleme. Beim unsymmetrischen **21Li** sichern Entkopplungsexperimente im 1H -NMR-Spektrum die Charakterisierung aller Signale. Nahezu ausnahmslos beugen die typischen Multipletten einer Verwechslung von 1H -Absorptionen vor. Bei den ^{13}C -NMR-Spektren stützen sich die Zuweisungen in erster Linie auf die ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung. Allerdings war die Auflösung nicht gut genug, um Feinstrukturen aufgrund weitreichender ^{13}C -H-Kopplungskonstanten heranziehen zu können, was besonders für die Zuordnung der Banden aromatischer C-Atome von Bedeutung gewesen wäre. Als problematisch mag die Interpretation der Spektren

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten von Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anionen in $[\text{D}_8\text{J}]$ -Tetrahydrofuran, interner Standard $[\text{D}_8\text{J}]$ -Tetrahydrofuran-Signal bei $\delta = 3.38^{\text{ref}}$

Nr.	Substi- tuent	Ge- gen- ion	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	1,5-H	2,4-H	3-H	6,7-H	8-H _{anti}	8-H _{syn}	o-H	m-H	p-H
1 ^{a)}	—	K ⁺	25	m 2.46	m 2.84	tt 5.40	br. s 3.64	ddd 0.90	dqui 0.43	—	—	—
5 ^{b)}	6,7-Benzo	K ⁺	-50	m 3.16	m 2.58	t 5.42	—	—	—	1',4'-H: m 6.88 ^{a)} , 2',3'-H: m 6.72 ^{a)}	—	—
7 ^{c)}	2,4-(C ₆ H ₅) ₂	Li ⁺	25	br. d 3.33	—	br. s 6.71	br. s 4.83	dt 1.63	d 1.35	6.88 ^{a)}	t 6.67 ^{a)}	t 5.97 ^{b)}
21Li ^{b)}	2-C ₆ H ₅	Li ⁺	25	m 2.35 ^{b)}	dd 3.73	br. d 5.81	dd 4.11 ^{b)} dd 4.55 ^{m)}	—	—	—	—	m 5.35
21Li ^{b)}	2-C ₆ H ₅	Li ⁺	—30	2.33 ^{b)}	3.75	5.75	4.08 ^{b)}	—	—	—	—	—
21K	2-C ₆ H ₅	K ⁺	25	2.50 ^{b)}	4.04	5.89	4.32 ^{b)}	—	—	—	—	—
22 ^{b)}	3-C ₆ H ₅	K ⁺	-50	m 2.70 ^{b)}	3.28	—	br. s 3.77	—	d 0.55	7.51 ^{b)}	7.08	6.94

^{a)} Im Spektrum des 2-deuterierten **1** ist das 4-H-Signal ein ddd, das auch die Messung von $J_{45} = 6.0$ Hz gestattet, $J_{1,3} = 1.2$, $J_{1,8\text{anti}} = 4.2$, $J_{1,8\text{syn}} = 0.8$, $J_{2,3} = 6.6$, $J_{2,3} = 0.8$, $J_{2,8\text{anti}} = 1.0$, $J_{2,8\text{syn}} = 0.8$, $J_{3,8} = 7.8$ Hz. — ^{b)} $J_{1,8\text{anti}} \approx 4.5$, $J_{2,3} = 6.5$ Hz. — ^{c)} Durch Signale von Verunreinigungen überlagert. — Zuordnung unsicher. — ^{b)} $J_{1,8\text{anti}} = 4.5$, $J_{8,8} = 8.0$ Hz. — ^{m)} Pseudo-d mit Linienabstand 8.0 Hz. — ^{a)} Pseudo-t mit Linienabstand 7.5 Hz. — ^{b)} $J_{n,p} = 7.0$ Hz. — ⁱ⁾ Zuordnung durch Entkopplungsexperimente gesichert. $J_{1,3} = 1.8$, $J_{1,7} = J_{1,6} = 5.0$ Hz. — ^{j)} 5-H. — ^{k)} 1-H. — ^{m)} 6-H. — ⁿ⁾ 7-H. — ^{o)} 8.0 Hz. — ^{p)} 5.5 Hz.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte), Multiplicitäten und Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Hz, jeweils zweite Zeile) von Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anionen in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$, interner Standard $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran-Signal}$ bei $\delta = 67.40^{(\text{c})}$

Nr.	Subst. tuent	Gegen- ion	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	C-1,5	C-2,4	C-3	C-6,7	C-8	ipso-C	o-C	m-C	p-C
1	—	K^+	45	40.10	58.31	120.02	91.02	31.74	—	—	—	—
5	6,7-Benzo	K^+	-50	43.55	62.18	122.59	129.32	32.39	C-1',4':	122.86 ^{a)}	C-2,3':	119.34 ^{a)}
7^{b)}	2,4-(C_6H_5) ₂	Li^+	45	41.74	94.28	115.77	117.95	37.55	144.96	117.27	128.15	111.73
21Li	2-C ₆ H ₅	Li^+	45	40.16	\approx 79.0	116.37	107.55	35.27	144.23	114.68	127.91	107.55
				40.64	\approx 79.0	108.60						
			-30	40.77	83.40	118.35	110.10	36.19	143.27	112.00	127.49	103.85
				d 134	d 158	d 141	d 158	t 130	s	d 150	d 148	d 157
			40.77	80.62			111.64			113.07	128.25	
				d 134	s		d 158			d 149	d 147	
21K	2-C ₆ H ₅	K^+	45	40.73	86.13	117.52	111.10	36.52	143.37	113.31	129.61	106.86
				d 138	d 160	d 142	d 160	t 130	s	d 152	d 148	d 158
			40.90	79.04			112.96					
				d 138	s		d 160					
22	3-C ₆ H ₅	K^+	-50	39.72	56.73	128.65	92.71	32.13	147.72	125.22 ^{a)}	128.04 ^{a)}	124.47
				d 138	d 159	s	d 157	t 129	s	d 160	d 156	d 159

^{a)} Zuordnung unsicher, aber aufgrund des Vergleichs mit den Daten des zugehörigen Kohlenwasserstoffs plausibel. — ^{b)} Diese Werte stimmen mit denen in Lit.⁸⁾ überein.

von **21Li** und **21K** erscheinen, da im Absorptionsbereich olefinischer und aromatischer C-Atome eine große Liniendichte auftritt. Jedoch sind im Spektrum von **21Li** bei 45°C die *o*- und *m*-C-Signale der Phenylgruppe an der doppelten Intensität erkennbar. Wenn auch die *p*-C-Linie bei dieser Temperatur mit einer der C-6,7-Signale zusammenfällt, so schließt doch die Wanderungsrichtung dieser Linien beim Abkühlen der Probe eine Fehlzuweisung aus. Naturgemäß wäre eine Unterscheidung innerhalb der Signalpaare von C-1,5, C-6,7, *o,o'*-C und *m,m'*-C aufwendig und auch nicht von großem Nutzen.

C. Diskussion

Die Tab. 5 enthält die Effekte der Deprotonierung auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Kohlenwasserstoffe **2**, **4**, **6**, **16**, **19a** und **19b**, und zwar für die einzelnen C-Atom-Typen und, in der letzten Spalte, auch die Summe über alle C-Atome als Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen eines Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diens und des zugehörigen Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anions. Die Deprotonierungseffekte auf die ¹H-chemischen Verschiebungen zeigen im wesentlichen das gleiche Bild wie jene auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen und werden daher nicht eigens diskutiert.

Wie schon in Abschnitt A erwähnt, haben wir den Maximalwert des Effektes von -88.14 ppm auf C-6,7 bei **2**→**1** auf die Ladungsaufnahme durch diese C-Atome und die Erhöhung ihrer Koordinationszahl (Umhybridisierung in Richtung sp^3) infolge der homokonjugativen Wechselwirkung mit C-2,4 zurückgeführt. Der zweitgrößte Effekt tritt mit -46.33 ppm bei C-2,4 auf und enthält die Wirkung der Umhybridisierung von C-4 von sp^3 nach sp^2 . Daß die chemische Verschiebung von C-2,4 in **1** mit $\delta = 58.31$ recht ähnlich derjenigen von C-1,3 von Allylkalium (**23**, $\delta = 52.8$ ¹⁹) ist, liegt wohl auch an der Homokonjugation mit C-6,7, denn das von **3** abgeleitete Allyl-Anion, dessen NMR-Spektren leider bisher nicht verfügbar sind, dürfte aufgrund der chemischen Verschiebungen des Isopropylallyl-Anions^{19b} einen Wert bei erheblich niedrigerem Feld aufweisen.

Die Summe der Deprotonierungseffekte bei **2**→**1** von -144.52 ppm in Tab. 5 geht durch Benzoanellierung bei **4**→**5** auf -96.51 ppm zurück. Den Hauptbeitrag dieser Differenz verursacht der Benzolkern, dessen sechs C-Atome nur eine Gesamtwirkung von -50.72 ppm erfahren. Zusammen mit dem ebenfalls verringerten C-2,4-Wert (-42.13 gegenüber -46.33 bei **2**→**1**) spricht dies für einen weniger ausgeprägten bishomoaromatischen Charakter von **5**. Damit im Einklang steht die im Vergleich zu **2** verringerte Acidität von **4**⁸ (vgl. Abschnitt A) und die im Vergleich zu **1** erhöhte Basizität von **5** (vgl. Abschnitt B. 3). Schon ein einfaches MO-Bild kann den Unterschied von **1** und **5** deuten. Die MO-Methode beschreibt die homokonjugative Wechselwirkung in **1** als Mischung des HOMOs des Allyl-Anion-Teils (ϕ_2) mit dem LUMO der Vinylenbrücke (π^* , vgl. Abb. 2). Das neue MO, das hauptsächlich ϕ_2 -Charakter aufweist, erfährt dabei die entscheidende Stabilisierung.

Nach HMO sollte die Phenylenbrücke von **5** als Elektronenakzeptor weniger geeignet sein als die Vinylenbrücke von **1**. Zwar weist das als LUMO dienende

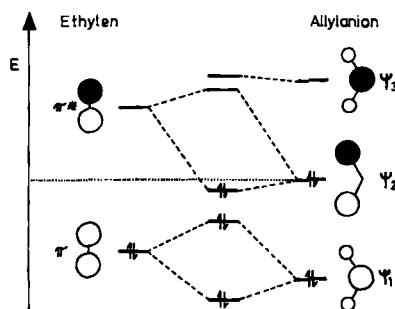


Abb. 2. MO-Schema zur homokonjugativen Wechselwirkung im Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anion 1

Benzol- e_{2u} -Orbital die gleiche Energie auf wie das Ethylen- π^* -Niveau (-1.00β), jedoch betragen die Koeffizienten von Belang nur 0.500 gegenüber 0.707³⁵.

Da die 4-Phenylbicyclo[3.2.1]octadiene **19a, b** schon durch *n*-Butyllithium glatt deprotoniert werden, sind sie erheblich acider als der unsubstituierte Kohlenwasserstoff **2**, was sich auf eine Stabilisierung des Anions **21** relativ zu **1** gründet. Wie die chemischen Verschiebungen darum, erniedrigt die Phenylgruppe die Energie des Allyl-Anion-Systems durch Übernahme von negativer Ladung, was in der MO-Sprache als Mischung des ϕ_2 -Orbitals mit dem Benzol- e_{2u} zu beschreiben ist. Dies äußert sich in einer massiven Abschirmung der *o*- und *p*-C-Atome (**21Li** bei 45°C: $\delta = 114.68$ bzw. 107.55) im Vergleich zu jenen von **19a, b** ($\delta = 127.72$, 128.32 bzw. 127.79, 126.36). Die Mesomerie mit der Phenylgruppe tritt in Konkurrenz zur homokonjugativen Wechselwirkung C-2,4/C-6,7 und schwächt diese im Vergleich zu der in **1** ab, was sich aus den Zahlen der Tab. 5 klar ablesen lässt. Die Deprotonierungseffekte auf C-2,4 und C-6,7 sind auf ca. 45 bzw. 63% der Werte von **2 → 1** gefallen.

Beim Abkühlen von **21Li** verstärkt sich die geschilderte Tendenz, weil die bei 45°C nicht eingeschränkte Rotation um die C-2/*ipso*-C-Bindung schon bei -30°C einfriert und sich so bessere Mesomeriebedingungen ergeben. Vier Phenyl-C-Signale im Spektrum bei 45°C und deren sechs in jenem bei -30°C beweisen diesen Sachverhalt. Die koplanare Anordnung von Allyl- und Phenyleinheit folgt zwangsläufig aus der weiteren Abschirmung von *o*- und *p*-C ($\delta = 112.0$, 113.07 bzw. 103.85) und der gleichzeitigen Entschirmung von C-2,4 und C-6,7. Die Deprotonierungseffekte (Tab. 5) auf die letzteren betragen jetzt nur noch ca. 32 bzw. 57% der Werte von **1**. Im Gegensatz zu dieser Temperaturabhängigkeit waren beim Abkühlen von **1** kleine Hochfeldverschiebungen der Signale von C-2,4 und C-6,7 beobachtet worden²¹.

Eine weitere Schwächung der Homokonjugation führt der Austausch des Gegenions Li^+ gegen K^+ herbei. Dies spiegeln sowohl die Deprotonierungseffekte auf C-2,4 und C-6,7 mit ca. 30 bzw. 54% der Werte von **2 → 1** als auch der Gesamteffekt in der letzten Spalte von Tab. 5 wider. Der Vergleich der bei 45°C gemessenen Spektren von **21Li** und **21K** offenbart indessen, daß sich die chemischen Verschiebungen der Phenyl-C-Atome nur geringfügig unterscheiden. Allerdings friert bei **21K** die Rotation um die C-2/*ipso*-C-Bindung bei -30°C noch

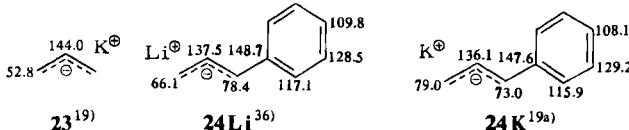
Tab. 5. Effekte der Depronierung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen zu Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anionen auf die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm)^{a)}

Verbindungs-paar	C-1,5 ^{b)}	C-2,4 ^{b)}	C-3	C-6,7 ^{b)}	C-8	ipso-C	α -C ^{b)}	β -C ^{b)}	γ -C ^{b)}	δ -C ^{b)}	ϵ -C ^{b)}	μ -C ^{b)}	p-C	Summe
2 → 1	+2.99	-46.33	-3.97	-88.14	-9.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-144.52
4 → 5	+6.09	-42.13	-0.89	-50.72 ^{c)}	-8.86	-	-	-	-	-	-	-	-	-96.51
6 → 7	-4.92	+2.03 ^{d)}	-8.53	-35.15	-6.00	+3.41 ^{b)}	-36.30 ^{e)}	-0.30 ^{e)}	-	-	-	-	-	-115.34 ^{d)}
19a → 21Li^{f)}	-4.58	-21.00	-9.78	-54.62	-8.65	+2.46	-26.08	-0.30	-	-	-	-	-	-142.79
19b → 21Li^{f)}	-3.84	-14.98	-7.80	-49.03	-7.73	+1.50	-30.37	-0.38	-	-	-	-	-	-136.57
19a → 21K	-4.74	-21.01	-9.68	-56.60	-0.49	-0.78	-27.28	-0.82	-	-	-	-	-	-140.21
19b → 21K	-3.75	-13.83	-8.63	-46.71	+0.43	-1.74	-31.57	-0.90	-	-	-	-	-	-134.09
16 → 22	-3.91	-13.84	-8.53	-48.69	+1.60	-1.60	-28.82	+3.10	-	-	-	-	-	-125.37
	+2.20	-46.30	-4.51	-84.59	+0.76	-1.64	-30.02	+2.58	-	-	-	-	-	-122.07
					-8.69	+5.77	+1.12	-0.34	-	-	-	-	-	-137.59

^{a)} Negative Vorzeichen entsprechen einer Veränderung nach höherem Feld. — ^{b)} Summe der Effekte auf zwei C-Atome. — ^{c)} Summe der Effekte auf die sechs Aromaten-C-Atome. — ^{d)} Wegen unsicherer Zuordnung Abweichung um einige ppm möglich. — ^{e)} Summe der Effekte auf vier C-Atome. — ^{f)} Bei 45°C. — ^{g)} Bei -30°C.

nicht ein. K^+ als Gegenion schränkt also besagte Drehbarkeit weniger ein als Li^+ . Zwar erbringt die Koplanarität von Allyl- und Phenyleinheit eine elektrostatische Stabilisierung aufgrund verbesserter Mesomerie, muß aber erhöhte sterische Spannung wegen der Abstoßung zwischen 1-H und 3-H einerseits und den beiden *o*-H-Atomen andererseits (Analogie zu Biphenyl) in Kauf nehmen. Im Falle von **21K** spielt also der weitere Energiegewinn durch optimierte Mesomerie eine geringere Rolle als bei **21Li**. Augenscheinlich stabilisiert das weiche Kation K^+ das weiche Allyl-Anion-System besser, als dies das harte Kation Li^+ kann.

Unterschiedliche NMR-Spektren von Allyl-Anionen als Folge unterschiedlicher Gegenionen sind nicht neu. So weichen die chemischen Verschiebungen von Allylkalium (**23**) und Allyllithium ($\delta = 51.1, 147.0$ ³⁶⁾ deutlich voneinander ab. Noch größer ist die Differenz zwischen den Werten von Phenylallyllithium **24Li**³⁶⁾ und Phenylallylkalium **24K**^{19a)}. Daß die Änderungen beim Übergang **24Li** → **24K** weder hinsichtlich der Größe noch der Vorzeichen als Vorbild für die bei **21Li** → **21K** (45°C) dienen können, ist eine weitere Manifestation einer zusätzlichen Wechselwirkung, nämlich der homokonjugativen.



Das System **21** gewährt somit einen umfassenden Einblick in die Stabilisierungsmöglichkeiten des Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anions, die alle darauf hinauslaufen, die negative Ladung möglichst breit zu verteilen. Trotz des starken Einflusses der Phenylgruppe bleibt aber ein Teil der homokonjugativen Wechselwirkung erhalten.

2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octadien (**6**) gibt das Allylproton noch leichter ab als die Monophenylverbindungen **19**. Schon Methylolithium reicht aus, um das Anion **7** quantitativ zu erzeugen. Also muß die Einführung einer zweiten Phenylgruppe in **21** am anderen Ende des Allyl-Anion-Systems dieses weiter stabilisieren. Zwar signalisieren die chemischen Verschiebungen von *o*- und *p*-C ($\delta = 117.27$ bzw. 111.73) weniger negative Ladung pro Phenylgruppe als in **21**, aber die Gesamtwirkung beider Substituenten scheint im Vergleich zu **21** um ca. 50% gesteigert zu sein, wenn man den Deprotonierungseffekt auf *p*-C in Tab. 5 als Maß nimmt. Dies geht auf Kosten der homokonjugativen Wechselwirkung. Bei C-2,4 ist der Deprotonierungseffekt mit +2.03 ppm schon entschirmend, wohl weil jetzt der Einfluß der Umhybridisierung von C-4 von sp^3 nach sp^2 die Oberhand gewinnt, jedoch ergibt sich der C-6,7-Wert mit -35.15 ppm immer noch zu 40% desjenigen von **2** → **1**. Darin zeigt sich nach wie vor, wenn auch weiter abgeschwächt, aber immer noch aufrechterhalten, die Homokonjugation C-2,4/C-6,7. Die chemischen Verschiebungen der Phenyl-C-Atome von **7** sind denen von 1,3-Diphenylallylnatrium³⁷⁾ sehr ähnlich.

Leider können die Deprotonierungseffekte der Tab. 5 nicht in Stabilisierungsenergien der Anionen umgerechnet werden. Aber durch Arbeiten von *Saunders et al.*³⁸⁾ weiß man, daß minimale Energieänderungen große Wirkungen auf die che-

mischen Verschiebungen haben können. Damit sei betont, daß die nichtklassische Stabilisierung in **7** durchaus sehr klein sein könnte, d. h. kleiner als 1 kcal/mol, aber ihre Existenz durch die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-6,7 noch deutlich nachgewiesen wird.

Mit der Untersuchung des 3-Phenylbicyclo[3.2.1]octadienyl-Anions (**22**) wollten wir prüfen, ob die Vinylenbrücke (C-6,7) die negative Ladung teilweise an das Allylsystem zurückgibt. In der MO-Sprache lautet die Frage, ob in **1** über die Wechselwirkung $\varphi_2\pi^*$ hinaus auch die zwischen π und φ_3 (vgl. Abb. 2) eine Rolle spielt. Die Valenzstrich-Schreibweise drückt dies durch die tetracyclische Grenzformel in Abb. 1 (rechts) aus. Die ins Allylsystem zurückfließende Ladung würde zumindest teilweise an C-3 von **1** auftauchen und müßte daher in **22** durch den mesomeren Effekt der Phenylgruppe stabilisiert werden. Daß dies nicht der Fall ist, folgt eindeutig aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Zwar ergibt sich für die chemische Verschiebung des Phenyl-*p*-C von **22** im Vergleich zu **16** ein Hochfeldeffekt von 2.25 ppm (Tab. 5), aber dieser resultiert aus der Übernahme einer kleinen Partialladung vom Allyl-Anion-System auf induktivem Wege³⁹⁾. Die Begründung dafür leitet sich aus den Deprotonierungseffekten auf C-2,4 und C-6,7 ab, die sich mit -46.30 bzw. -84.59 ppm (Tab. 5) auf 100 bzw. 96% derjenigen bei **1** belaufen. Würde die Ladung in der Phenylgruppe von der Wechselwirkung mit der Vinylenbrücke herrühren, dann müßten die Deprotonierungseffekte auf C-2,4 und C-6,7 wegen der verstärkten Homokonjugation größere Absolutwerte als bei **1** aufweisen.

Spektroskopische Daten und Verhalten von **22** widerlegen auch die Behauptung, die besondere Stabilisierung von **1** werde durch den induktiven Effekt der Vinylenbrücke, d. h. durch zwei elektronenanziehende sp^2 -C-Atome β -ständig zu den Zentren der anionischen Ladung bewirkt¹³⁾. Träfe dies zu, dann müßte **22** relativ zu **1** beachtlich stabilisiert sein, und zwar mindestens um die Hälfte des Betrags, um den **1** im Vergleich zum Anion von **3** energieärmer ist, weil **22** über ein weiteres sp^2 -C-Atom (das *ipso*-C der Phenylgruppe) β -ständig zu den Zentren der negativen Ladung verfügt. Obwohl wir den $\text{p}K_a$ -Wert von **16** nicht bestimmt haben, so spricht doch die geringe Haltbarkeit der NMR-Probe von **22** (vgl. Abschnitt B 3) gegen eine im Vergleich zu **2** wesentlich erhöhte Acidität, die derjenigen von **19** und **20** angenähert sein müßte. Natürlich sollte eine solche Stabilisierung eine entsprechende Entschirmung von C-6,7 zur Folge haben, was nicht der Fall ist.

Der besonderen Aufmerksamkeit bedürfen die Deprotonierungseffekte auf C-8. Bei **2**→**1** beträgt dieser Wert -9.07 ppm (Tab. 5). Er ist nicht auf den Ringstrom des homoaromatischen Systems zurückzuführen, denn in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie sind Anisotropieeffekte von Aromaten relativ zu anderen Beiträgen zur chemischen Verschiebung so gering, daß sie keine diagnostische Bedeutung haben^{17d)}. Sie fallen in etwa gleich groß aus wie die Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen der an die betreffenden C-Atome gebundenen H-Atome. Nun sind aber die Signale von 8-H₂ in **1** im Vergleich zu **2** nur um 1.06 bzw. 1.31 ppm nach höherem Feld verändert.

Was als Ringstromeffekt erwartet werden darf, macht das bishomoaromatische Dianion von 1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen klar, in dessen

Spektren verglichen mit denen des neutralen Tetraens das Signal von 11-H_2 um 3.3 ppm und das von C-11 um 1.8 ppm nach höherem Feld verschoben sind⁴⁰⁾.

Tab. 5 legt nahe, daß die Deprotonierungseffekte auf C-8 nichts mit dem homoaromatischen Charakter der Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anionen zu tun haben, denn die Werte variieren nur geringfügig (-9.07 bis -6.00 ppm). Die unter 1 ppm liegenden Werte von **21** mit Bezug auf **19b** bleiben außer Betracht, weil sie den γ -gauche-Effekt der *exo*-Phenylgruppe auf C-8 in **19b** enthalten. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die Abschirmung von C-8 eine inhärente Eigenschaft des in der Briefumschlagkonformation fixierten 2-Cyclohexen-1-yl-Anion-Strukturelements. Die elektronische Verwandtschaft zu starren 1,3-Cycloheptadien-Derivaten analoger Konformation liegt auf der Hand, und dort wurden systematische Abschirmungen von C-6 relativ zu hydrierten Vergleichsverbindungen beobachtet, etwa in Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-Abkömmlingen^{41,42b)} und in Octavalen⁴²⁾.

Der Eindruck, daß sich die Deprotonierungseffekte auf C-1,5 (Tab. 5) sprunghaft (+6.09 bis -4.92 ppm) von Fall zu Fall ändern, trügt, denn die Werte mit negativem Vorzeichen, die ausschließlich bei einer Phenylgruppe in 4-Position des betreffenden Kohlenwasserstoffs gefunden werden, sind der Änderung des β -Substituenteneffekts der Phenylgruppe auf das benachbarte Brückenkopf-C-Atom bei Abspaltung des Protons von C-4 anzulasten. Als Ursache für die positiven Werte bei **2**→**1**, **4**→**5** und **16**→**22** kann man den elektrischen Feldeffekt^{17e)} der negativen Ladung der Anionen in Betracht ziehen.

D. Schlußbetrachtung

Der bishomoaromatische Charakter des Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anions (**1**) wird am besten durch Formel **25** repräsentiert, welche die Delokalisierung der negativen Ladung über die Positionen 2, 4, 6 und 7 durch Wechselwirkung zwischen Allyl-Anion-Teil und Vinylenbrücke beschreibt. An C-3 tritt eine negative Partialladung nicht auf (vgl. **22**).

Phenylsubstituenten am Allylteil und Benzoanellierung an C-6,7 schwächen aus verschiedenen Gründen die Homokonjugation, heben sie aber selbst beim 2,4-Diphenylderivat **7** nicht ganz auf. Im Gegensatz zur Ansicht anderer Autoren^{9,13)} beantworten wir die Frage nach der Homoaromatizität von Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anionen prinzipiell mit ja. Dabei muß aber beachtet werden, daß die zugehörige Stabilisierungsenergie, die in **1** mit mindestens 12 kcal/mol¹¹⁾ das Maximum erreicht, stark variationsfähig ist, je nachdem inwieweit Substituenten oder Gegenion die negative Ladung mitzutragen vermögen. Formel **25** läßt voraussehen, daß Phenylgruppen an C-6,7 das Ausmaß der homokonjugativen Wechselwirkung über jenes in **1** steigern sollten.



Anders als *Trimitsis* und *Zimmerman*^{9c)} erachten wir aufgrund der Ausführungen in Abschnitt C die ^{13}C -chemischen Verschiebungen als sehr leistungsfähiges

Kriterium zur Beurteilung von Fernwechselwirkungen zwischen π -Elektronensystemen in Carbanionen. Alternative Interpretationen der ^{13}C -NMR-Daten, etwa die Deutung der Abschirmung von C-6,7 in **1** als Folge einer Komplexierung des *endo*-seitig angeordneten Kalium-Ions durch Allyl-Anion- und Vinylteil ohne deren gegenseitige Wechselwirkung, haben keinerlei Vorbilder und erscheinen unter dem Eindruck der vorgestellten Reihe von **1**-Derivaten nicht begründet.

So bleibt noch die Frage zu beantworten, warum im Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Radikal **26** keine Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen besteht, was man aus den kleinen Hyperfeinkopplungskonstanten von 6,7-H mit dem Einzelektron weiß⁴³⁾. Da die Stabilisierung durch Homokonjugation in **1** auf der Mischung des ϕ_2 -Orbitals des Allyl-Anion-Teils mit dem π^* -Orbital der Vinylenbrücke beruht, wird sie mit einer Erhöhung der Spannungsenergie erkauft, weil im Vergleich zur Geometrie ohne Homokonjugation die Bindungsbeziehungen C-2/C-7 und C-4/C-6 naturgemäß zu einer Verkürzung der Abstände zwischen diesen Zentren führen. Verglichen mit **1** fehlt aber im HOMO des Radikals **26** eines der beiden für die nichtklassische Wechselwirkung entscheidenden Elektronen (vgl. Abb. 2). Somit ist die elektronische Stabilisierung auf die Hälfte derjenigen von **1** reduziert und reicht im Gegensatz zu dort nicht mehr aus, um die in Kauf zu nehmende Spannungsenergie-Erhöhung zu kompensieren.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung.

Experimenteller Teil

Geräte: siehe Lit.^{42b)}.

A. Darstellung der Vorstufen für substituierte Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anionen

exo-6-Brom-[2,4- D_2]tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**11a**) und die Monodeuteriomerivate **11b, c**: Entsprechend der Vorschrift für die Umsetzung von **2**²²⁾ wurde [2,4- D_3]-**2**^{6a)} mit einem Anteil weniger deuterierten Materials mit *N*-Bromsuccinimid zur Reaktion gebracht. Man erhält mit 28% Ausb. ein Gemisch aus **11a, b, c** im Verhältnis 8:1:1. — ^1H -NMR: Im Vergleich zu den Angaben in Lit.²²⁾ ist das Spektrum aufgrund der Deuteriumatome erwartungsgemäß vereinfacht. — ^{13}C -NMR: Schema 1.

endo-6-Methoxy-[2,4- D_2]tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**12a**), *exo*-4-Methoxy-[2,4- D_2]-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**13a**) und die Monodeuteriomerivate **12b, c, 13b, c** sowie die Diastereomeren von **13a – c**: 2.30 g (13.5 mmol) fein verriebenes AgNO_3 (oder AgBF_4) wurden in 25 ml wasserfreiem Methanol suspendiert und 30 min gerührt, bevor man bei 20 °C 2.30 g (12.3 mmol) **11** zugab. Es schied sich sofort ein gelblich-grüner Niederschlag ab. Man rührte 16 h unter Lichtausschluß, filtrierte ab, wusch sorgfältig mit Methanol nach, füllte restliche Ag^+ -Ionen im Filtrat mit 20 ml wäßrigem NaCl , filtrierte erneut, extrahierte das Filtrat zweimal mit je 50 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und dann mit Wasser und trocknete über K_2CO_3 . Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde über eine kurze Vigreuxkolonne bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem Rückstand destillierten bei 30 °C (Bad)/0.1 Torr 830 mg (49%) einer gelblichen Flüssigkeit, die laut ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich aus drei Isomeren bestand. Ihre Trennung erfolgte durch präparative Gaschromatographie (6-m-Säule, 20% DEGS auf Chromosorb

W/AW-DMCS, 170°C). Mit Retentionszeiten von 12, 14 und 22 min erhielt man **13a, b, c**, die zugehörigen *endo*-Isomeren und **12a, b, c** im Verhältnis 1.5:1.0:1.5. Die Charakterisierung erfolgte anhand der ¹H-NMR-Spektren durch Vergleich mit den Daten der nichtdeuterierten Verbindungen²³⁾ und der ¹³C-NMR-Spektren (Schema 1).

3-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ol (15): Zu der aus 2.05 g (84.3 mmol) Magnesiumspänen und 11.0 g (70.1 mmol) Brombenzol in 8 ml absol. Ether bereiteten Phenylmagnesiumbromid-Lösung tropfte man bei 0°C 2.15 g (17.6 mmol) Keton **14**^{25–27)} und setzte das Rühren zunächst 30 min bei 0°C und dann 4 h bei 20°C fort. Nach Hydrolyse mit 5 ml Eiswasser gab man 3 ml 2 N HCl zu, extrahierte zweimal mit Ether, wusch die vereinigten Etherphasen mit 10proz. NaHCO₃-Lösung und trocknete über Na₂SO₄. Der nach Verdampfen i. Vak. verbliebene gelbliche kristallisierte Rückstand wurde, in Pentan gelöst, an Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III, Säule 10 × 3 cm) chromatographiert. Die eingeeigte Pentanlösung schied 2.90 g (82%) **15** als farblose Kristalle mit Schmp. 90–91°C ab. Der Einsatz von Phenyllithium anstelle von Phenylmagnesiumbromid, allerdings im Vergleich zu oben in der 10fachen Menge Ether, erbrachte **15** mit 47% Ausbeute. – MS (70 eV): *m/z* = 200 (58%, M⁺), 105 (89), 80 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74 (d, *J*_{8,8} = 9.9 Hz; 8-H_{syn}), 1.97 (m, enthält *J*_{2endo,8anti}; *endo*-2,4-H), 2.19 (m; *exo*-2,4-H), 2.21 (dtt; *J*_{1,8anti} = 5.3, *J*_{2endo,8anti} = 2.7 Hz; 8-H_{anti}), 2.79 (m; 1,5-H), 3.46 (s; OH), 6.36 (br. s; 6,7-H); C₆H₅; 7.19 (p-H), 7.32 (m-H), 7.46 (o-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.06 (d; C-1,5), 44.17 (t; C-2,4), 45.09 (t; C-8), 74.64 (s; C-3), 138.37 (d; C-6,7), C₆H₅: 125.06 und 127.91 (o- und m-C), 126.09 (p-C), 149.80 (*ipso*-C).

C₁₄H₁₆O (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.00 H 8.28

3-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (16): 4.00 g (20.0 mmol) **15** und 9.56 g (40.1 mmol) (C₂H₅)₃N⁺SO₂N⁺CO₂CH₃²⁸⁾ wurden in 50 ml Benzol 30 min bei 50°C gerührt. Man gab dann 50 ml Wasser zu, extrahierte zweimal mit je 20 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Nach Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. destillierten bei 80–100°C (Bad)/0.1 Torr 1.50 g (42%) **16** als farblose Flüssigkeit aus dem Rückstand. – MS (70 eV): *m/z* = 182 (69%, M⁺), 104 (100). – ¹H- und ¹³C-NMR: Tab. 1, 2.

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.32 H 7.62

endo-6-[(*Z*)-2-*Phenylvinyl*]bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**18b**), **endo**- (**19a**) und **exo**-4-*Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**19b**): Zur Lösung von 7.00 g (304 mmol) Natrium in 600 ml absol. Ethanol fügte man bei 0°C unter Rühren portionsweise 78.0 g (201 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid. Nach vollendetem Zugabe rührte man noch 30 min bei 0°C, tropfte dann bei 0°C 20.0 g (185 mmol) des Aldehyds **17**⁴⁴⁾ in 80 ml Ethanol ein und rührte 2 h bei 20°C. Danach erfolgten Hydrolyse, dreimalige Extraktion mit je 100 ml Ether und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄. Man verdampfte die Lösungsmittel i. Vak. und erhielt aus dem Rückstand durch Destillation bei 80°C (Bad)/0.1 Torr 9.36 g (28%) einer farblosen Flüssigkeit, deren NMR-Spektren das Vorliegen von **19a** und **18b** im Verhältnis 2:3 anzeigen. Erhitzen dieses Gemisches in Substanz auf 150°C erbrachte nach 5 h ein 2:3-Gemisch aus **19a** und **19b**, das wieder bei 0.1 Torr destilliert wurde. Durch fraktionierte Destillation des **18b/19a**-Gemisches isolierte man eine geringe Menge fast reines **18b**. – ¹H-NMR (CDCl₃): **18b**: δ = 1.97 (≈q, *J*_{1,5} = 6.0, *J*_{3,6} = 8.0 Hz; 5-H), 2.01 (q, *J*_{1,6} = *J*_{6,1'} = 8.1 Hz; 6-H), 2.22 (d, *J*_{4,4} = 18.5 Hz; 4-H_{endo}), 2.29 (m; 1-H), 2.57 (dtt, *J*_{4exo,5} = 7.0, *J*_{2,4exo} = *J*_{3,4exo} = 2.0 Hz; 4-H_{exo}), 5.64 (dm; 3-H), 5.69 (dq, *J*_{2,3} = 5.6; *J*_{1,2} = *J*_{2,4endo} = 2.0 Hz; 2-H), CH=CHC₆H₅; 5.36 (dd, *J*_{1,2'} = 11.8 Hz; 1'-H), 6.49 (d; 2'-H), 7.19 (p-H), 7.31 (m-H), 7.45 (o-H). **19a, b**: Tab. 1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): **18b**: δ = 21.17, 23.98, 32.23, 32.59,*

126.37, 126.85, 128.04 und 128.67 (*o,m-C*), 129.10, 131.04, 131.26, 138.16 (*ipso-C*). **19a,b:**

Tab. 2. $C_{14}H_{14}$ (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 **19a + 19b:** Gef. C 92.34 H 7.59
20: Gef. C 92.57 H 7.45

2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (20): Man rührte 500 mg (2.74 mmol) **19a,b** und 200 mg (1.78 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 3 ml absol. Dimethylsulfoxid bei 20°C. Nach 30 min setzte man je 5 ml Wasser und Pentan zu, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Pentan und dann die vereinigten Pentanphasen zweimal mit je 10 ml gesättigter NaCl-Lösung, trocknete über Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 80–100°C (Bad)/0.1 Torr 320 mg (64%) **20** als farblose Flüssigkeit. – 1H -NMR: Tab. 1.

2-Phenyl-[4,4- D_2]bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien ($[D_2]-20$): Als man im Vergleich zum vorangehenden Versuch $[D_6]$ Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendete, fehlten im 1H -NMR-Spektrum des Produkts die Signale bei $\delta = 1.95$ und 2.45, und die Signale bei $\delta = 5.60$ (3-H) und 2.73 (5-H) waren entsprechend vereinfacht.

B. Bereitung der substituierten Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Anionen

Alle Operationen wurden unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Als Schutzgas diente entsprechend präpariertes Argon.

2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl lithium (7): In einem 5-ml-Kölbchen mit seitlich angeschmolzenem NMR-Röhrchen engte man i. Vak., zuletzt 0.001 Torr, 0.55 ml 1.5 N Methylolithium (0.83 mmol) in Ether unter Rühren zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in 0.5 ml $[D_8]$ Tetrahydrofuran aufgenommen und das Gemisch im Eisbad gekühlt. Dann tropfte man 200 mg (0.77 mmol) **6**, gelöst in 0.5 ml $[D_8]$ Tetrahydrofuran, aus einer Spritze zu, wobei sehr rasch die rote Farbe von **7** auftrat. Man rührte die tiefrote Lösung 2 h bei 20°C, goß sie in das NMR-Röhrchen und schmolz dieses i. Vak. ab. Neben **7** als weit überwiegender Spezies zeigten die NMR-Spektren (Tab. 3 und 4) einige Verunreinigungen an, darunter ca. 15% Ether, bezogen auf **7**.

2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl lithium (21 Li): Unter Verwendung von 0.56 mmol *n*-Butyllithium in Ether anstelle von Methylolithium erhielt man aus 100 mg (0.55 mmol) **19a,b** wie bei **7** beschrieben eine rotbraune Lösung von **21 Li** in $[D_8]$ Tetrahydrofuran. Das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 3) zeigte neben starken Ether-Banden zwei intensive Multiplets $\delta = 0.82$ und 1.22. Diese Signale überlagerten die 8-H₂-Banden von **21 Li**, während dessen weitere Absorptionen völlig frei lagen. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum folgt, daß der Etheranteil, bezogen auf **21 Li**, ca. 50% betrug, und die andere Verunreinigung mengenmäßig weit weniger bedeutend war. Die ungewöhnlich große Linienbreite einiger Signale im Routine- ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte einen langsamem dynamischen Vorgang an, der durch Tieftemperaturmessungen genauer untersucht wurde (siehe Tab. 4).

2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-ylkalium (21 K): Als Reaktionsgefäß diente ein 50-ml-Rundkolben mit verlängertem Hals und den drei folgenden Ansätzen: 1) am Kolben schräg nach oben ein NMR-Röhrchen; 2) diesem gegenüber wieder schräg nach oben eine Fritte, daran ein Hahn und dann ein Schliffkern zum Aufsetzen eines Kölbchens; 3) am verlängerten Hals (zwischen Kolben und Schliff) horizontal und in einer Ebene senkrecht zur Ebene der beiden anderen Ansätze wieder ein Hahn und daran ein Schliff zum Anschluß an eine Vakuumlinie.

Man legte in diesem Kolben 170 mg (1.52 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in ca. 5 ml Pentan vor, kühlte das Gemisch auf –78°C und tropfte mit einer Spritze durch eine Serumkappe unter Rühren zuerst 1.50 mmol *n*-Butyllithium (1.65 ml, 0.9 N in Ether) und dann 90 mg

(0.49 mmol) **19a, b** in 1 ml Pentan zu. Man entfernte das Kühlbad und ließ die Suspension auf 20°C kommen, wobei sie rasch eine orangefarbene Farbe annahm. Nach 24 h Röhren bei 20°C befand sich ein rotbrauner Niederschlag in einer tiefroten Lösung. Durch vorsichtiges Kippen der Apparatur wurde die Lösung durch die Fritte entfernt. Man gab dann 10 ml Pentan zum Rückstand, rührte 30 min, dekantierte nach Absitzen des Niederschlags erneut und wiederholte diese Arbeitsgänge noch zweimal. Im 10⁻³-Torr-Vakuum wurde dann das restliche Lösungsmittel entfernt. Die metallorganische Verbindung **21K** verblieb dabei als dunkel rotbrauner Belag an der Kolbenwand. Man kühlte den Kolben nun mit flüssigem Stickstoff und kondensierte 0.5 ml [D₈]Tetrahydrofuran von Lithiumaluminiumhydrid ab durch die Vakuumlinie auf **21K**. Nach Erwärmen auf 20°C löste man den Niederschlag durch Schwenken des Kolbens auf, füllte die fast schwarze Lösung in das NMR-Röhrchen und schmolz nach nochmaligem Entgasen i. Vak. ab. Im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 3) zeigen intensive Banden bei $\delta = 0.8 - 1.6$ Verunreinigungen an. Diese Banden überlagern die 8-H₂-Signale von **21K**. Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 4) stören die Verunreinigungen nicht, denn von ihnen stammen nur drei Linien bei $\delta = 14.92, 20.50$ und 36.91 , deren Intensitäten denen der **21K**-Linien vergleichbar sind und die sich auch in den Spektren von **5** und **22** finden. Die Routine-¹³C-NMR-Messungen, bei denen unter Breitbandentkopplung und ohne Entkopplung verschiedene Temperaturen herrschten, gaben im Gegensatz zur Messung von **21Li** keinen Hinweis auf eine Temperaturabhängigkeit der Spektren.

Tricyclo[6.3.1.0^{2,7}]dodeca-2,4,6,10-tetraen-9-ylkalium (5): Wie bei **21K** beschrieben, brachte man 337 mg (3.00 mmol) Kalium-*tert*-butoxid und 300 mmol *n*-Butyllithium mit 156 mg (1.00 mmol) **4**⁴⁵ zur Reaktion. Nachdem die rotbraune [D₈]Tetrahydrofuran-Lösung von **5** 24 h bei -20°C aufbewahrt worden war, zeigte ihr ¹H-NMR-Spektrum schon deutliche Signale von [4-D]**4**. Tab. 3 und 4 enthalten die Daten der bei -50°C gemessenen Spektren, die auf die gleichen Verunreinigungen hinweisen wie bei **21K**.

3-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-ylkalium (22): Wie bei **21K** beschrieben, brachte man 170 mg (1.52 mmol) Kalium-*tert*-butoxid und 1.53 mmol *n*-Butyllithium mit 90 mg (0.49 mmol) **16** zur Reaktion. Die NMR-Spektren der dunkelbraunen [D₈]Tetrahydrofuran-Lösung von **22** wurden bei -50°C gemessen (Tab. 3 und 4). Es fanden sich die gleichen Verunreinigungen wie bei **21K**. Aufbewahren bei -78°C konnte die Zersetzung der Probe, die sich in einer Viskositätszunahme und im Auftauchen breiter ¹H-NMR-Signale bei $\delta = 4.5 - 6.3$ äußerte, nicht verhindern.

CAS-Registry-Nummern

1: 101165-91-7 / 2: 4096-95-1 / 2-(2,4,4-D₃): 101166-04-5 / 4: 24309-43-1 / 5: 101165-92-8 / 6: 57542-07-1 / 7: 101165-93-9 / 11a: 101165-95-1 / 11b: 101165-96-2 / 11c: 101165-97-3 / 12a: 101166-01-2 / 12b: 101166-02-3 / 12c: 101166-03-4 / 13a: 101165-98-4 / 13b: 101165-99-5 / 13c: 101166-00-1 / 14: 3721-60-6 / 15: 101166-05-6 / 16: 101166-06-7 / 17: 4729-05-9 / 18b: 101166-07-8 / 19a: 101165-89-3 / 19b: 101165-90-6 / 20: 101166-08-9 / 20-(4,4-D₂): 101166-09-0 / 21 Li: 101166-10-3 / 21K: 101166-11-4 / 22: 101165-94-0 / Et₃N[⊕]-SO₂N[⊖]CO₂Me: 29684-56-8 / D₂: 7782-39-0

¹⁾ Aus der Dissertation *D. Brückner*, Univ. Würzburg 1985.

²⁾ ^{2a)} *S. Winstein*, Spec. Publ. Chem. Soc. No. 21, 5 (1967). — ^{2b)} *P. M. Warner*, Top. Non-benzenoid Aromatic Chem. **1976**, 2. — ^{2c)} *L. A. Paquette*, Angew. Chem. **90**, 114 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 106 (1978). — ^{2d)} *R. F. Childs*, Acc. Chem. Res. **17**, 347 (1984).

³⁾ ^{3a)} *R. C. Haddon* und *K. Raghavachari*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 118 (1983). — ^{3b)} *D. Cremer*, *E. Kraka*, *T. S. Slee*, *R. F. W. Bader*, *C. D. H. Lau*, *T. T. Nguyen-Dang* und *P. J.*

- MacDougall*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5069 (1983). — ^{3c)} *K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan und L. A. Paquette*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6797 (1979).
- ⁴⁾ *H. Quast und J. Christ*, Angew. Chem. **96**, 606 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 631 (1984); *H. Quast, E. Geißler, A. Mayer, L. M. Jackman und K. L. Colson*, Tetrahedron **42**, 1805 (1986).
- ⁵⁾ *R. Hoffmann und W.-D. Stohrer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971); *M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská und B. D. Náhlovský*, J. Chem. Soc. D (Chem. Commun.) **1971**, 1377; *M. J. S. Dewar und D. H. Lo*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7201 (1971).
- ⁶⁾ ^{6a)} *J. M. Brown und J. L. Occolowitz*, Chem. Commun. **1965**, 376; J. Chem. Soc. B **1968**, 411. — ^{6b)} *J. M. Brown*, Chem. Commun. **1967**, 638.
- ⁷⁾ *S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J. M. Nicholson*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3656 (1967).
- ⁸⁾ *J. W. Rosenthal und S. Winstein*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2683; *J. M. Brown, E. N. Cain und M. McIvor*, J. Chem. Soc. B **1971**, 730.
- ⁹⁾ ^{9a)} *G. B. Trimitsis und A. Tuncay*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 7193 (1975). — ^{9b)} *G. B. Trimitsis und A. Tuncay*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1997 (1976). — ^{9c)} *G. B. Trimitsis und P. Zimmerman*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1506.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} *M. V. Moncur und J. B. Grutzner*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6449 (1973). — ^{10b)} *M. J. Goldstein und S. Natowsky*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6451 (1973). — ^{10c)} *S. W. Staley und D. W. Richard*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3998 (1969).
- ¹¹⁾ *W. N. Washburn*, J. Org. Chem. **48**, 4287 (1983).
- ¹²⁾ *A. Streitwieser jr. und D. W. Boerth*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 755 (1978).
- ¹³⁾ *J. B. Grutzner und W. L. Jorgensen*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1372 (1981); *E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer*, ebenda **103**, 1375 (1981).
- ¹⁴⁾ *J. M. Brown, R. J. Elliot und W. G. Richards*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1982**, 485.
- ¹⁵⁾ *P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk und N. G. Rondan*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6467 (1984), und dort zitierte frühere Arbeiten.
- ¹⁶⁾ *R. Eidenschink und T. Kauffmann*, Angew. Chem. **84**, 292 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 292 (1972); *G. Boche und D. Martens*, Angew. Chem. **84**, 768 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 724 (1972); *T. Kauffmann*, Angew. Chem. **86**, 715 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 627 (1974); *W. T. Ford und G. F. Luteri*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5330 (1977).
- ¹⁷⁾ *H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{17a)} S. 88ff, 177, 244, 370ff. — ^{17b)} Kapitel 4. — ^{17c)} S. 74. — ^{17d)} S. 146. — ^{17e)} S. 205.
- ¹⁸⁾ *M. J. Goldstein, S. Tomoda und G. Whittaker*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3676 (1974).
- ¹⁹⁾ ^{19a)} *D. H. O'Brien, A. J. Hart und C. R. Russell*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4410 (1975). — ^{19b)} *D. H. O'Brien, C. R. Russell und A. J. Hart*, Tetrahedron Lett. **1976**, 37.
- ²⁰⁾ *F. H. Köhler und N. Hertkorn*, Chem. Ber. **116**, 3274 (1983).
- ²¹⁾ *M. Christl, H. Leininger und D. Brückner*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 4843 (1983).
- ²²⁾ *J. Japenga, G. W. Klumpp und J. Stapersma*, Tetrahedron **33**, 2847 (1977).
- ²³⁾ *W. Kirmse und T. Olbricht*, Chem. Ber. **108**, 2616 (1975).
- ²⁴⁾ Vgl. Zitate ¹⁶–¹⁸ von Lit. ²¹⁾ sowie *J. R. Wesener, D. Moskau und H. Günther*, J. Am. Chem. Soc. **107**, 7307 (1985).
- ²⁵⁾ *N. A. LeBel und R. N. Liesemer*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4301 (1965).
- ²⁶⁾ *H. Bos und G. W. Klumpp*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1863.
- ²⁷⁾ *G. W. Klumpp, H. Bos, M. Schakel, R. F. Schmitz und J. J. Vrielink*, Tetrahedron Lett. **1975**, 3429.
- ²⁸⁾ *E. M. Burgess, H. R. Penton jr. und E. A. Taylor*, J. Org. Chem. **38**, 26 (1973).
- ²⁹⁾ *C. Cupas, W. E. Watts und P. v. R. Schleyer*, Tetrahedron Lett. **1964**, 2503.
- ³⁰⁾ *W. Adam, O. De Lucchi und D. Scheutzow*, J. Org. Chem. **46**, 4130 (1981).
- ³¹⁾ *G. W. Klumpp, J. W. F. K. Barnick, A. H. Veeskind und F. Bickelhaupt*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 766 (1969).
- ³²⁾ *M. P. Schneider und A. Rau*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4426 (1979).
- ³³⁾ Zur Natur dieser Base siehe *L. Lochmann, J. Pospíšil und D. Lim*, Tetrahedron Lett. **1966**, 257; *M. Schlosser*, J. Organomet. Chem. **8**, 9 (1967), *M. Schlosser und J. Hartmann*, Angew. Chem. **85**, 544 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 508 (1973); *M. Schlosser und S. Strunk*, Tetrahedron Lett. **25**, 741 (1984).
- ³⁴⁾ *F. H. Köhler und N. Hertkorn*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 407 (1983).
- ³⁵⁾ *E. Heilbronner und H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung. Tabellen berechneter und experimenteller Größen, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

- ³⁶⁾ *J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 29 (1974).
- ³⁷⁾ *R. J. Bushby und G. J. Ferber*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1688.
- ³⁸⁾ *M. Saunders, L. Telkowski und M. R. Kates*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8070 (1977).
- ³⁹⁾ Zur induktiven Stabilisierung von negativen Ladungen durch Phenylgruppen vgl. *S. E. Browne, S. E. Asher, E. H. Cornwall, J. K. Frisoli, L. J. Harris, E. A. Salot, E. A. Sauter, M. A. Trecoske und P. S. Veale jr.*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1432 (1984).
- ⁴⁰⁾ *W. Huber, K. Müllen, R. Busch, W. Grimme und J. Heinze*, Angew. Chem. **94**, 294 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 301 (1982).
- ⁴¹⁾ *W. Sander und R. Gleiter*, Chem. Ber. **118**, 2548 (1985).
- ⁴²⁾ ^{42a)} *M. Christl und R. Lang*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4494 (1982). — ^{42b)} *M. Christl, R. Lang und C. Herzog*, Tetrahedron **42**, 1585 (1986).
- ⁴³⁾ *R. Sustmann und R. W. Gellert*, Chem. Ber. **111**, 42 (1978).
- ⁴⁴⁾ *J. Meinwald, S. S. Labana und M. S. Chadha*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 582 (1963); *J. Meinwald, S. S. Labana, L. L. Labana und G. H. Wahl jr.*, Tetrahedron Lett. **1965**, 1789.
- ⁴⁵⁾ *R. P. Johnson, A. Exarchou, C. W. Jefford und R. C. Hahn*, J. Org. Chem. **42**, 3758 (1977).

[291/85]