

Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en, -oct-4-en und -octan: Darstellung und Thermolyse der Hydroderivate des Octavalens

Manfred Christl*, Clemens Herzog¹⁾ und Petra Kemmer

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

Eingegangen am 2. Mai 1986

2,3,7,8-Tetrabrombicyclo[4.1.1]oct-3-en (7) ging mit LiAlH₄ unter Allylumlagerung in das Tribromid 8 über, das bei der Einwirkung von n-Butyllithium 4-Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en (9) lieferte. Letzteres ergab mit Natrium/*tert*-Butylalkohol Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en (4). Die Hydrierung von 4 zu Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan (6) wurde mit Diimin ausgeführt und war von der Bildung von Bicyclo[5.1.0]oct-2-en (10) begleitet. Mit Natriumiodid brachte 7 das nicht umgelagerte Iodid 12 hervor, und die Reduktion von 7 mit Natrium in flüssigem Ammoniak führte in geringer Ausbeute zu Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (11). AgNO₃ wandelte 7 unter Allylumlagerung in das Nitrat 13 um, das mit LiAlH₄, wieder unter Allylumlagerung, das Tribromid 14 ergab. Bei der Behandlung von 14 mit n-Butyllithium fiel 4-Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (15) an, und daraus wurde mit Natrium/*tert*-Butylalkohol Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (5) gewonnen. Ein neuer Weg zu Octavalen (1), auf dem praktisch kein Cyclooctatetraen als Nebenprodukt entsteht, wurde durch Umsetzung von 4-Bromoctavalen (16) mit *tert*-Butyllithium und anschließende Hydrolyse gefunden. — Bei 100°C ging 4 praktisch quantitativ in Dihydrosemibullvalen (17) über (*t*_{1/2} ≈ 40 min). Der Zerfall von 5 lieferte bei 200°C (*t*_{1/2} ≈ 25 h) ein komplexes Gemisch, in dem nur 11 identifiziert wurde. Der gesättigte Kohlenwasserstoff 6 lagerte bei 160°C nahezu quantitativ in ein 5.5:1-Gemisch aus 3-Methylen-cyclohepten (18) und 1,3-Cyclooctadien (19) um (*t*_{1/2} ≈ 8 h). Mögliche Mechanismen dieser Thermolysen werden diskutiert.

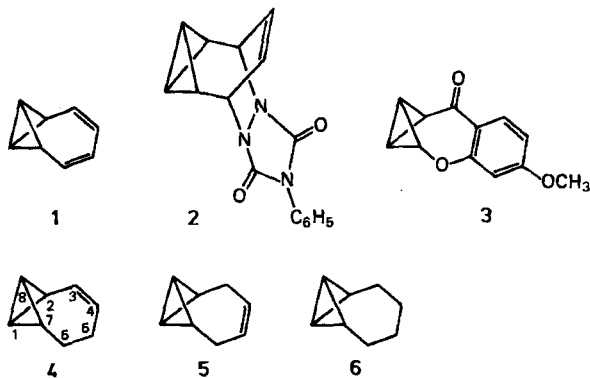
Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-ene, -oct-4-ene, and -octane: Preparation and Thermolysis of the Hydro Derivatives of Octavalene

On treatment of 2,3,7,8-tetrabromobicyclo[4.1.1]oct-3-ene (7) with LiAlH₄ an allylic rearrangement occurred with formation of tribromide 8, which was converted into 4-bromotricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-ene (9) by n-butyllithium. Sodium/*tert*-butyl alcohol and 9 reacted to give tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-ene (4). Hydrogenation of 4 was achieved with diimine and afforded tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octane (6) along with some bicyclo[5.1.0]oct-2-ene (10). Sodium iodide transformed 7 into the unrearranged iodide 12. Reduction of 7 with sodium in liquid ammonia led to bicyclo[4.2.0]octa-3,7-diene (11) in low yield. An allylic rearrangement took place when 7 was treated with AgNO₃ to give nitrate 13. In another allylic rearrangement tribromide 14 was formed from 13 and LiAlH₄. The reaction of 14 with n-butyllithium afforded 4-bromotricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-ene (15), and from 15 tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-ene (5) was obtained by means of sodium/*tert*-butyl alcohol. By treatment of 4-bromooctavalene (16) with *tert*-butyllithium and subsequent hydrolysis, a new route to octavalene (1) was elaborated with virtually no formation of cyclooctatetraene as side product. — At 100°C 4 rearranged (*t*_{1/2} ≈ 40 min) almost quantitatively to dihydrosemibullvalene (17). The decomposition of 5 at 200°C (*t*_{1/2} ≈ 25 h) gave a complex mixture, in which only 11 has been

identified. The saturated hydrocarbon **6** was converted virtually quantitatively into a 5.5:1 mixture of 3-methylenecycloheptene (**18**) and 1,3-cyclooctadiene (**19**) at 160°C ($t_{1/2} \approx 8$ h). Possible mechanisms of these rearrangements are discussed.

Die Eigenschaften von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten hängen vom Winkel zwischen ihren beiden Dreiringen ab²⁻⁵, der in der Stammsubstanz 121.7° mißt⁶ und durch Substituenten beeinflusst wird⁵. Zur Einstellung besonders kleiner Interplanarwinkel bewährte sich die Überbrückung der *endo*-2,4-Positionen. Eine direkte Bindung führt zum minimalen Wert von 70.5° in Tetra-*tert*-butyltetrahedran⁷, die Einkohlenstoffbrücke in Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-Derivaten zu 85–96°⁸ und eine Zweikohlenstoffbrücke in Benzvalen und anderen Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Abkömmlingen zu 106°⁹ bzw. ca. 112°^{8b,10}. Dagegen hat eine Brücke aus zwei C-Atomen und einem S-Atom in 5-Thiabenzohomobenzvalen einen Interplanarwinkel von 122°¹¹ zur Folge, der praktisch mit dem des Bicyclobutans⁶ übereinstimmt.

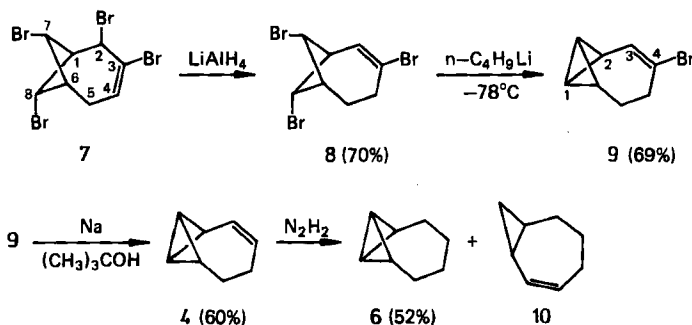
Durch die Synthese von Octavalen (**1**)¹² hatten wir erstmals ein Bicyclobutan-Derivat mit einer Vierkohlenstoffbrücke erhalten. Modellbetrachtungen zeigen, daß sich in **1** σ - und π -Elektronen-System gegenseitig aufweiten sollten^{12b} und so ein besonders großer Bicyclobutan-Interplanarwinkel vorliegen könnte. MNDO-Rechnungen ergaben allerdings für **1** nur einen Wert von 124°¹³ und weisen damit auf eine Resistenz gegen die Winkelvergrößerung hin, obwohl bei 1,3-Diphenylbicyclo[1.1.0]butan-*endo*-2,endo-4-dicarbonsäure-dimethylester das bisherige Maximum von 127° gefunden worden war⁵. Im Diels-Alder-Addukt **2** von **1** überspannt ebenfalls eine Kette aus vier C-Atomen das σ -Elektronen-System, jedoch ergibt sich wegen der zwei sp^3 -hybridisierten Zentren ein nahezu normaler Interplanarwinkel von 122.7°¹⁴.



Über **1** und drei seiner Derivate^{12b} sowie **2** hinaus ist kürzlich als weiteres mit einer Kette aus vier Atomen überbrücktes Bicyclobutan der Heterocyclyl **3** auf photochemischem Weg bereitet worden¹⁵. Um diesen Einzelbefunden eine systematische Untersuchung an die Seite zu stellen, synthetisierten wir jetzt die Titelverbindungen **4–6**. Insbesondere sollten die Thermolysen, die Photoelektronenspektren¹³ und die ¹³C-NMR-Spektren¹⁶ studiert bzw. analysiert werden. Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atome von **1** ($\delta = -13.4$ ¹²) einerseits und **2** (11.5, 20.2¹⁴) sowie **3** (15.6¹⁵) andererseits differieren so stark, daß eine Anomalie zu vermuten war, über die wir mit Hilfe der Werte von **4–6** mehr zu erfahren hofften.

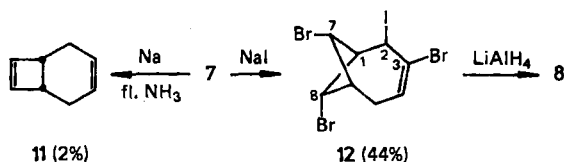
A. Synthesen

Als Ausgangssubstanz bot sich das aus Benzvalen über Homobenzvalen gut zugängliche Tetrabromid **7** an, das als Vorstufe für 4-Bromoctavalen (**16**) gedient hatte^(12b). Die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid verlief unter Allylumlagerung und erbrachte das Tribromid **8** mit 70% Ausbeute. In Analogie zur Synthese von **1**⁽¹²⁾ führte die Behandlung von **8** mit *n*-Butyllithium zur Knüpfung der zentralen Bicyclobutan-Bindung durch Eliminierung der Bromatome am Vierring, woraus 4-Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en (**9**) mit 69% Ausbeute hervorging. Reduktion mit Natrium/*tert*-Butylalkohol wandelte **9** in den Zielkohlenwasserstoff **4** um (60%). Die Einwirkung von Diimin, das sich schon zur Hydrierung der Doppelbindung von Benzvalen^(17a) und 1-Methylbenzvalen^(17b) bewährt hatte, auf **4** lieferte die gesättigte Stammverbindung **6** (52%), wobei wir uns zur Erzeugung von Diimin der Methode von Reese et al.⁽¹⁸⁾ bedienten. Allerdings trat dabei Bicyclo[5.1.0]oct-2-en (**10**) als Nebenprodukt auf (6:10 = 8:1), das wohl aus **6** unter der katalytischen Einwirkung von Protonenspuren entstanden war. Die Empfindlichkeit gegenüber Säuren ist typisch für die Bicyclobutane. Insbesondere unterliegen Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan^(19a) und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan^(19b), die niedrigen Homologen von **6**, der gleichen Isomerisierung.

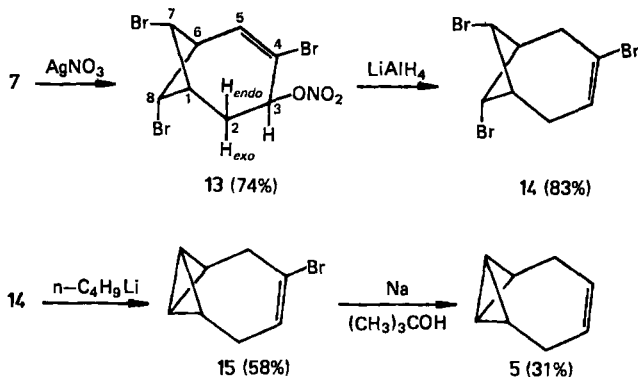


Für die Bereitung des symmetrischen Dihydrooctavalens (**5**) ausgehend von **7** war es erforderlich, die Position der Doppelbindung zu erhalten. Der denkbar kürzeste Weg, nämlich der Ersatz der Bromatome am Allyl-System durch H-Atome und die Wurtz-Reaktion zur Bildung der Bicyclobutan-Zentralbindung in einem Arbeitsgang durch Natrium in flüssigem Ammoniak, führte nicht zum Ziel **5**, sondern mit geringer Ausbeute zu dessen Valenzisomerem **11**. Im nächsten Plan sahen wir vor, das allylständige Bromatom von **7** in einer S_N2'-Reaktion durch ein Iodid-Ion zu verdrängen, um nach einem erneuten S_N2'-Prozeß mit LiAlH₄ zum Tribromid **14** zu gelangen. Auch dies schlug fehl, weil der erste Schritt formal als S_N2-Substitution ablief und das entstandene **12** bei der Reduktion wie erwartet in **8** überging. Weil eine S_N2-Reaktion an C-2 von **7** unter extremer sterischer Hinderung leiden dürfte, vermuten wir für die Umwandlung **7** → **12** zwei aufeinanderfolgende S_N2'-Schritte im Sinne der Einstellung eines Gleichgewichts⁽²⁰⁾, in dem **12** die Oberhand hat. Um dies zu überprüfen, wäre die

Kenntnis der Konfiguration von C-2 in **7** und **12** erforderlich. Aus den NMR-Spektren läßt sich diese Information aber nicht gewinnen.



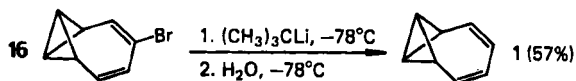
Im dritten Anlauf wollten wir **7** unter Allylumlagerung in den zugehörigen Alkohol überführen, um nach Umwandlung der Hydroxylfunktion in eine Abgangsgruppe diese wieder in einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Schritt durch ein Hydrid-Ion zu ersetzen, woraus **14** hervorgehen müßte. Überraschenderweise gestaltete sich die Verwirklichung die Plans ökonomischer.



Die Reaktion von **7** mit Silbernitrat in wäßrigem Aceton erbrachte nämlich nicht den erhofften Alkohol, sondern dessen Nitrat **13**, das dann in absolutem Aceton mit 74% Ausbeute erhalten wurde. Die Bildung von Nitraten aus Halogeniden unter diesen Bedingungen ist bekannt, und auch ein Fall mit Allylumlagerung wird erwähnt²¹. Unerwartet folgte die Reduktion von **13** mit LiAlH_4 nicht der normalen Route, wonach unter Spaltung der NO-Bindung der zugehörige Alkohol entsteht²². Statt dessen diente das Nitrat-Ion als Abgangsgruppe, aber nicht im Sinne der bekannten direkten Substitution²³, sondern wieder in einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Prozeß, so daß die ursprünglich beabsichtigte zweistufige Transformation $\text{7} \rightarrow \text{14}$ doch erreicht werden konnte. Zum Zielkohlenwasserstoff **5** gelangten wir dann durch Anwendung des bei der Transformation $\text{8} \rightarrow \text{4}$ erprobten Verfahrens. Die Einwirkung von *n*-Butyllithium auf **14** führte unter Bildung der Bicyclobutan-Einheit mit 58% Ausbeute zu 4-Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (**15**), und daraus wurde **5** mit Natrium/*tert*-Butylalkohol dargestellt (31% Ausbeute).

Bei unserer Synthese des unsubstituierten Octavalens (**1**) fällt ein 4:1-Gemisch aus **1** und Cyclooctatetraen an¹², das bisher nicht getrennt werden konnte. Für die Photoelektronenspektroskopie¹³ war aber möglichst reines **1** wünschenswert. Es zeigte sich jetzt, daß das in reiner Form darstellbare 4-Bromoctavalen (**16**)^{12b}

durch Brom-Lithium-Austausch mit *tert*-Butyllithium und anschließende Hydrolyse — dieses Verfahren hatten wir schon zur Bereitung einiger in 4-Stellung unsubstituierter Homobenzvalene angewandt²⁴⁾ — in **1** umgewandelt werden kann, das so gut wie kein Cyclooctatetraen enthält.



Die NMR-Spektren aller Verbindungen bieten zuverlässige Belege für die Struktur. In den Bicyclo[4.1.1]octan-Derivaten **8** und **12–14** ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial **7** die Konfiguration von C-7,8 nicht verändert. Dies manifestiert sich in der Multiplizität der 7,8-H-Signale. Die Lage der Doppelbindung leitet sich vom Aufspaltungsmuster der Absorptionen des Vinylprotons und der Brückenkopfprotonen sowie von der Größe der zugehörigen Kopplungskonstanten ab. So ist $J_{1,2} = 9.5$ Hz in **8** und $J_{5,6} = 9.8$ Hz in **13** charakteristisch groß für die vicinale Beziehung zwischen Vinyl- und Brückenkopfproton, während in **12** und **14** Wechselwirkungen von <1 Hz bzw. 1.0 Hz mindestens vier Bindungen zwischen diesen Kernen anzeigen.

Die Konfiguration von C-2 in **12** und C-3 in **13** geht wie jene von C-2 in **7**^{12b)} nicht aus den NMR-Spektren hervor, da 7,8-H nicht mit den Protonen der Vier-Kohlenstoff-Brücke koppeln. Allerdings liegt die räumlich günstigere Anordnung des Halogenatoms an C-2 *cis* zu C-7 nahe, weil **7**^{12b)} und **12** (siehe oben) wahrscheinlich unter thermodynamischer Steuerung entstehen. Bei S_N2'-Reaktionen ist sowohl der *cis*- als auch der *trans*-Angriff des Nucleophils relativ zur Abgangsgruppe möglich²⁵⁾. Deshalb nehmen wir für die Nitratfunktion in **13** ebenfalls die sterisch bevorzugte *cis*-Stellung relativ zu C-7 (*endo*-Stellung) an. Unter dieser Voraussetzung haben wir das ¹H-NMR-Spektrum interpretiert, das extrem unter-

Tab. 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten (in Hz) von Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan-Derivaten in CDCl₃

Nr.	1,8-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	$J_{1,2}$ ^{a)}	$J_{2,7}$
1 ^{b)}	1.27 t	2.97 m	6.13 m	5.72 m	5.72 m	6.13 m	2.97 m	3.0	^{c)}
4 ^{d)}	1.79 t	2.73 dq	5.73 ddt	5.58 dtd	2.13 m	1.80 m	2.85 ≈ sext	3.4	3.4
5	1.54 t ^{e)}	2.85 m	2.56 m	5.35 m	5.35 m	2.56 m	2.85 m	3.8	^{c)}
6	1.23 t	2.83 m	1.72 m	1.32 m	1.32 m	1.72 m	2.83 m	3.8	^{c)}
9 ^{f)}	1.85 t	≈ 2.66 m	6.10 d	—	≈ 2.66 m	1.82 m	2.85 ≈ sext	3.0	≈ 3.4
15 ^{g)}	1.59 t ^{e)}	2.70 ≈ sext	3.03 m	—	5.84 tq	2.43 m	2.81 ≈ sextd	3.7	3.4

^{a)} $J_{1,2} = J_{1,7} = J_{2,8} = J_{7,8}$. — ^{b)} Chemische Verschiebungen aus Lit.¹²⁾. Durch Entkoppeln des 2,7-H-Signals war es möglich, das AA'XX'-Spektrum²⁶⁾ von 3,4,5,6-H zu analysieren: $J_{3,4} = +11.4$, $J_{3,5} = +1.3$, $J_{3,6} = +0.9$, $J_{4,5} = +6.7$ Hz. — ^{c)} Nicht ermittelt. — ^{d)} $J_{2,3} = 5.6$, $J_{2,4} = 0.6$, $J_{3,4} = 11.0$, $J_{3,5} = 1.2$, $J_{4,5} = 5.8$, $J_{6,7} = 4.5$ Hz. — ^{e)} Weitere Aufspaltung (pseudo-quint) mit Linienabstand 0.7 Hz durch Kopplung mit 3-H₂ und 6-H₂. — ^{f)} $J_{2,3} = 6.3$, $J_{6,7} \approx 4.5$ Hz. — ^{g)} $J_{2,3} = 3.1$, $J_{3,5} = J_{5,7} = 1.5$, $J_{3,6} = 4.5$ Hz.

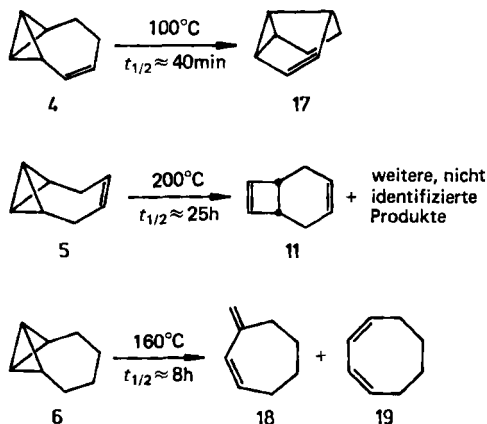
schiedliche Kopplungskonstanten der beiden 2-H zu 1-H (7.5, 1.5 Hz) und 3-H (1.9, 6.0 Hz) aufweist und damit ein Abweichen von C-2 und C-3 aus der durch C-1,4,5,6 definierten Ebene nach der *endo*- bzw. *exo*-Seite nahelegt. Diese Konformation dürfte ihre Stabilität von der günstigen pseudoäquatorialen Stellung der Nitratgruppe und der gestaffelten Anordnung aller Substituenten an C-2,3 beziehen.

Soweit sie spezifiziert sind, beruhen die Zuordnungen in den ^{13}C -NMR-Spektren von **8** und **12–14** auf dem Vergleich mit den Daten verwandter Verbindungen wie **7**^{12b)}, auf den üblichen Substituenteneffekten und, zur Identifizierung der Signale von C-1,6, auf der Größe von Restkopplungen in den off-resonance-entkoppelten Spektren, wo eine Messung unter Protonenkopplung nicht vorgenommen wurde.

Das Bicyclobutan-System in **4–6**, **9** und **15** verursacht in den ^1H -NMR-Spektren, deren Daten in Tab. 1 gesammelt sind, das charakteristische Triplet von 1,8-H bei $\delta = 1.23–1.85$ mit $J_{1,2} = J_{1,7} = J_{2,8} = J_{7,8} = 3.0–3.8$ Hz. Daß dieses Signal bei Octavalen (**1**) trotz der beiden CC-Doppelbindungen in der Nähe der Absorption des gesättigten **6** liegt und gegenüber dem Triplet des Monoolefins **4** um 0.52 ppm zu höherem Feld verschoben ist, spricht für einen speziellen Hochfeldeffekt in **1**, der in den ^{13}C -NMR-Spektren deutlicher zu Tage tritt¹⁶⁾. Hier sei nur auf die für das Bicyclobutan-System typischen Parameter, nämlich die Lage der C-1,8-Absorption ($\delta = 10.51–12.94$) und ihre Kopplungskonstanten über eine Bindung (190–200 Hz) hingewiesen. Die Zuordnung der Signale zu C-5 und C-6 in **4**¹⁶⁾ und **9** wurde aufgrund des Substituenteneffekts des Bromatoms in **9** und der Feinstrukturen in den protonengekoppelten Spektren vorgenommen.

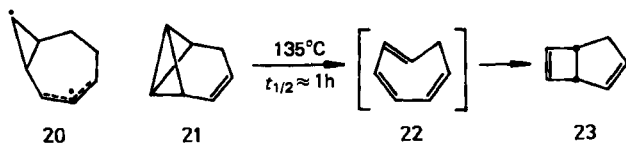
B. Thermolysen

Die neuen Kohlenwasserstoffe **4–6** wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Säurespuren in trockenem $[\text{D}_6]$ Benzol thermolysiert. Schon bei 100°C bildete sich aus **4** mit einer Halbwertszeit von ca. 40 min mit nahezu quantitativer Ausbeute Dihydrosemibullvalen (**17**), das anhand seines ^1H -NMR-Spektrums durch Vergleich mit Literaturangaben²⁷⁾ identifiziert wurde. Das Spektrum bei 400 MHz ließ sich vollständig analysieren (Tab. 2). Als wesentlich weniger labil erwies sich das gesättigte **6**. Es lieferte bei 160°C mit einer Halbwertszeit von ca. 8 h ebenfalls mit nahezu quantitativer Ausbeute ein 5.5:1-Gemisch aus 3-Methylencyclohepten (**18**) und 1,3-Cyclooctadien (**19**). Die Charakterisierung dieser Produkte gelang

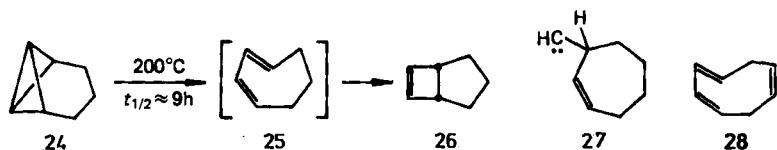


anhand der bekannten NMR-Daten (18²⁸, 19²⁹). Gegenüber der Hitze als noch resistenter zeigte sich **5**, das erst bei 200 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 25 h zu einem komplexen Gemisch zerfiel, in dem durch Spektrenvergleich Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (**11**) als eine der wichtigeren Komponenten erkannt wurde.

Die Umlagerung **4** → **17** interpretieren wir als suprafaciale [1,3]-C-Wanderung unter Retention mit dem Diradikal **20** als Zwischenstufe. Somit nimmt die Thermolyse von **4** einen anderen Verlauf als jene des niedrigeren Homologen **21**, das sich bei 135 °C in **23** umwandelt, wobei mit (*E,Z,Z*)-Cycloheptatrien (**22**) als Zwischenstufe zu rechnen ist^{19b}. Unter dem Eindruck der Rechnungen von Dewar und Kirschner³⁰ hatten wir für das zu **20** analoge Diradikal als Zwischenstufe beim Übergang **21** → **22** argumentiert, halten daran aber aufgrund der kinetischen Untersuchung der Thermolyse von 1- und 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan³¹) nicht mehr fest. Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien, das höhere Homologe von **23**, kann als Zwischenstufe beim Zerfall von **4** ausgeschlossen werden, da diese Verbindung unter den Thermolysebedingungen stabil wäre³². Diradikalische Zwischenstufen wurden auch bei der Umlagerung nichtüberbrückter Bicyclobutan-Derivate diskutiert³³.



Auch **6** lagert nicht in der Weise seines niedrigeren Homologen **24** um, das wohl in einem zweistufigen Prozeß mit **25** als Intermediat Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**26**) hervorbringt^{19b,34}. Das zu **26** analoge Bicyclo[4.2.0]oct-7-en tritt bei der Thermolyse von **6** nicht auf, weil es unter den Reaktionsbedingungen stabil³⁵) und damit anhand seiner NMR-Spektren identifiziert worden wäre. Als gemeinsame Zwischenstufe für die Produkte **18** und **19** schlagen wir das Carben **27** vor, das durch Insertion des zweibindigen C-Atoms in die benachbarte CH-Bindung in **18** und in eine benachbarte CC-Bindung in **19** übergehen könnte. Ob **27** ein Diradikal des Typs **20** vorgelagert ist, bleibt offen. Umwandlungen von *endo,endo*-überbrückten Bicyclobutanen in 3-Methylen-cycloalkene sind in der Reihe der [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane als thermische Prozesse³⁶) und bei einer Reihe von Derivaten von **24** als Silber-Ionen-katalysierte Reaktionen³⁷) bekannt.



Während **4** und **6** thermolabiler sind als ihre niedrigeren Homologen **21** bzw. **24**, worin sich möglicherweise die stärkere Spannung des durch eine Kette aus vier C-Atomen überbrückten Bicyclobutan-Systems ausdrückt, übertrifft die Hitzebeständigkeit von **5** sogar jene von **24**. Anders als bei **4** ist die Doppelbindung

in **5** nicht in Konjugation mit dem gespannten σ -System und kann so dessen Öffnung nicht erleichtern. Die Röntgenstrukturanalyse des Derivats **2**¹⁴⁾ von **5** zeigte keine besondere Aufweitung des Bicyclobutan-Interplanarwinkels. Ein im Vergleich zu **2** ähnliches Abweichen von C-4,5 aus der von C-2,3,6,7 gebildeten Ebene durch Abwinkelung an C-3 und C-6 sollte **5** in die Lage versetzen, die Spannungsenergie, wenigstens gegenüber **4** und **1**, zu verkleinern. Dies könnte die Eigenschaften von **5** denen von **24** nahebringen und so den Übergang in **11** erklären. Da der direkte Übergang eines *endo,endo*-überbrückten Bicyclobutans in ein *cis*-anelliertes Cyclobuten gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln und dem Dewar-Evans-Zimmerman-Prinzip verboten ist, wäre (*E,Z,Z*)-1,3,6-Cyclooctatrien (**28**) die wahrscheinlichste Zwischenstufe auf dem Weg zu **11**. Bedingt durch die hohe Temperatur dürften, wie das Produktgemisch anzeigt, neben der thermisch induzierten Umlagerung von **5** auch andere Reaktionen zum Zuge kommen, etwa durch Säurespuren ausgelöste, die bei der Thermolyse von **24** durch sorgfältige Probevorbereitung unterbunden^{34b)}, bei jener seines 1-Phenylderivats³¹⁾ aber nicht mehr ganz ausgeschaltet werden konnten.

Auf den Mechanismus der Umlagerung von Octavalen (**1**), die bei 50°C mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h zu Cyclooctatetraen führt^{12b)}, ergeben sich aus obigen Thermolysen keine zwingenden Hinweise. Beim thermisch ähnlich labilen Benzvalen dürfte Benzol unter Mitwirkung der Vinylenbrücke in einem einstufigen Sechs-Elektronenprozeß entstehen³⁸⁾. Wegen der Beteiligung von acht Elektronen ist der analoge Vorgang bei **1** verboten. Als Zwischenstufe erscheint das mit **27** verwandte Cycloheptatrienylcarben wenig wahrscheinlich, weil dieses zum Teil auch Heptafulven liefern sollte³⁹⁾. Jedoch sind das zu **20** analoge Diradikal und (*E,Z,Z,Z*)-Cyclooctatetraen mögliche Kandidaten, die in einer Cyclopropyl-Allyl-Radikal-Umlagerung bzw. über Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien⁴⁰⁾ in Cyclooctatetraen übergehen könnten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung sowie der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, Wesseling, für Spenden von Dimethylether, dem Lösungsmittel bei der Benzvalen-Darstellung.

Experimenteller Teil

Geräte: Lit.^{12b)}.

A. Synthesen

3,exo-7,syn-8-Tribrombicyclo[4.1.1]oct-2-en (**8**): Zur Suspension von 950 mg (25.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absol. Ether tropfte man bei 20°C unter Rühren innerhalb von 30 min 9.50 g (22.4 mmol) **7**^{12b)} in 200 ml absol. Ether. Man rührte weitere 15 h bei 20°C, kochte dann 3 h unter Rückfluß, gab unter Kühlung mit Eis vorsichtig die gerade notwendige Menge Wasser zu, trennte die Etherphase ab, extrahierte den Hydroxidniederschlag dreimal mit je 100 ml Dichlormethan, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄, engte i. Vak. ein und löste den festen Rückstand aus Methanol um. Einschließlich der aus der Mutterlauge gewonnenen Fraktion ergaben sich 5.40 g (70%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 122–123°C. — IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* =

348, 346, 344, 342 (0.5, 1.5, 1.6, 0.6%, M⁺), 104 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04–2.20 (m; 2H), 2.83–3.00 (m; 2H), 3.11 (m, 6-H), 3.29 (ddd, J_{1,2} = 9.5, J_{1,6} = 5.5, J_{1,8} = 7.4 Hz; 1-H), 4.40 (s; 7-H), 5.46 (t, J_{6,8} = 7.4 Hz; 8-H), 6.19 (dm; 2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.29 (t, 129 Hz; C-5), 37.13 (t, 128 Hz; C-4), 44.80 (d, 170 Hz) und 51.63 (d, 160 Hz) (C-7,8, spezifische Zuordnung dieser Signale in Lit.¹⁶⁾), 51.44 (d, 149 Hz) und 52.90 (d, 150 Hz) (C-1,6), 126.63 (s; C-3), 128.61 (d, 169 Hz; C-2).

C₈H₉Br₃ (344.9) Ber. C 27.86 H 2.63 Br 69.51 Gef. C 28.59 H 2.98 Br 69.04

Verbindung **8** entstand auch (59% Ausb.), als **12** (siehe unten) mit Lithiumaluminiumhydrid gemäß obiger Vorschrift (Ansatzgröße 1.0 mmol) behandelt wurde.

4-Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en (9): Unter Stickstoff und Rühren tropfte man innerhalb von 30 min 19.8 mmol n-Butyllithium (1.2 N in Hexan) zur Suspension von 6.20 g (17.9 mmol) **8** in 100 ml absol. Ether, die auf –78°C gekühlt war. Man ließ während 1 h auf 0°C erwärmen und rührte dann das Reaktionsgemisch noch 40 min im Eisbad. Nach vorsichtiger Hydrolyse trennte man die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 25 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 70–71°C/4–5 Torr 2.30 g (69%) farbloses, flüssiges **9**. — IR (Film): 1652 cm^{–1} (C=C). — MS (70 eV): m/z = 186, 184 (24, 24%, M⁺), 105 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.81 (d, 200 Hz; C-1,8), 27.42 (t, 126 Hz; C-6), 38.97 (t, 130 Hz; C-5), 48.11 und 49.68 (jeweils d, ≈150 Hz; C-2,7), 122.45 (s; C-4), 133.09 (d, 160 Hz; C-3).

C₈H₉Br (185.1) Ber. C 51.92 H 4.90 Gef. C 51.76 H 4.93

Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en (4): Unter Stickstoff legte man 1.14 g (49.6 mmol) Natrium in 30 ml siedendem Ether vor und tropfte unter Rühren 2.30 g (12.4 mmol) **9** in 3.93 g (53.1 mmol) *tert*-Butylalkohol und 55 ml Ether innerhalb von 30 min zu. Nach 48 h Rückflußkochen ließ man abkühlen, hydrolysierte vorsichtig mit Eiswasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknete sie über Na₂SO₄ und versetzte sie dann zwecks Entfernung von *tert*-Butylalkohol mit Natriumhydrid (80proz. in Paraffinöl), bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Der Ether wurde über eine 40-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Aus dem Rückstand erhielt man bei 20°C/0.05 Torr 2.17 g eines Gemisches aus Ether und **4** als Kondensat in einer auf –78°C gekühlten Vorlage. Durch Destillation über eine 8-cm-Vigreuxkolonne entfernte man den restlichen Ether, und 780 mg (59%) des praktisch reinen **4** gingen bei 48°C/30 Torr als farblose Flüssigkeit über. Für die Photoelektronenspektroskopie¹³⁾ wurde eine Probe zusätzlich durch präp. Gaschromatographie gereinigt (Säule 6 m, 5% NaOH und 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb P/NAW, 85°C). — IR (Film): 1659 cm^{–1} (C=C). — MS (70 eV): m/z = 106 (25%, M⁺), 91 (81), 78 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Lit.¹⁶⁾

C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.50 H 9.78

Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan (6): Zu 201 mg (1.89 mmol) **4** in 20 ml Ether gab man 1.13 g (3.79 mmol) 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurehydrazid¹⁸⁾ und 100 mg (0.72 mmol) K₂CO₃, kochte 24 h unter Rühren und Rückfluß, hydrolysierte, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na₂SO₄, destillierte das Solvens über eine 20-cm-Vigreuxkolonne ab und kondensierte die flüchtigen Komponenten des Rückstandes bei 0.01 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage. Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Gegenwart von **6** und **10** neben viel Ether an. Bei der präp. Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **4**) wurde **10** nicht von **6** getrennt, und es fielen 120 mg einer farblosen Flüssigkeit an, die laut NMR-Spektrum aus **6** (52% Ausb.)

und **10** im Verhältnis 8:1 bestand. — MS (70 eV): m/z = 108 (33%, M^+), 93 (78), 79 (100). — $^1\text{H-NMR}$: **6**: Tab. 1; **10**: Das Spektrum stimmt mit den Angaben in Lit.⁴¹⁾ überein. — $^{13}\text{C-NMR}$: **6**: Lit.¹⁶⁾.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 89.31 H 11.22

Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (**11**): Unter Rühren tropfte man während 1 h 10.1 g (23.8 mmol) **7** in 200 ml absol. Ether zur Lösung von 2.20 g (95.7 mmol) Natrium in 200 ml flüssigem Ammoniak, die auf -78°C gekühlt war. Man rührte weitere 3 h bei -78°C , setzte NH_4Cl zu, bis die blaue Farbe verschwunden war, ließ das Ammoniak verdampfen, gab bis zur vollständigen Auflösung der Salze Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 25 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na_2SO_4 , destillierte das Solvens über eine 20-cm-Vigreuxkolonne ab und kondensierte die flüchtigen Bestandteile des Rückstandes bei 0.1 Torr in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Aus dem Kondensat erhielt man durch präp. Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **4**) 85 mg einer farblosen Flüssigkeit, die zu ca. 70% aus **11** (2% Ausb.) bestand. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Angaben in Lit.²⁷⁾ überein. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.53 (t; C-2,5), 40.61 (d; C-1,6), 125.66 (d; C-3,4), 137.61 (d; C-7,8).

3,exo-7,syn-8-Tribrom-2-iodbicyclo[4.1.1]oct-3-en (**12**): In 20 ml absol. Aceton erwärmte man 1.01 g (2.38 mmol) **7** und 447 mg (2.98 mmol) Natriumiodid (oder 2.98 mmol Kaliumiodid) unter Rühren 3 h auf 40°C . Nach Abkühlen gab man je 50 ml Wasser und Ether zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 20 ml Wasser, trocknete sie über Na_2SO_4 und engte sie i. Vak. ein. Der kristallisierte Rückstand wurde aus Methanol umgelöst und erbrachte 550 mg eines Gemisches aus **7** und **12** (44% Ausb.) im Verhältnis 1:7.8, Schmp. $119-123^\circ\text{C}$. — MS (70 eV): Im Vergleich zu dem von **7**^{12b)} ist die Intensität der Linien-Gruppe bei m/z = 424 (M^+ von **7**) stark reduziert und die Linie bei 127 (21%, I^+) neu. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.11 (dddd, $J_{2,5}$ = 1.3, $J_{4,5}$ = 5.0, $J_{5,5}$ = 19.8, $J_{5,6}$ = 4.0 Hz) und 2.50 (dtd, $J_{2,5}$ = 2.0, $J_{4,5}$ = $J_{5,6}$ = 4.0 Hz) (5- H_2), 3.09 (\approx dq, $J_{1,6}$ = 5.0, $J_{6,8}$ = 7.6 Hz; 6-H), 3.52 (dtd, $J_{1,2}$ = 5.0, $J_{1,7}$ = 1.3, $J_{1,8}$ = 7.6 Hz; 1-H), 4.28 (br. s; 7-H), 5.07 (br. d; 2-H), 5.11 (t; 8-H), 6.15 (dd; 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 33.30 (t; C-5), 37.91 (d; C-2), 43.65 und 47.80 (jeweils d; C-7,8), 49.06 (d; C-6), 59.60 (d; C-1), 124.02 (s; C-3), 130.42 (d; C-4).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_3\text{I}$ (470.8) Ber. C 20.41 H 1.71 Gef. C 21.74 H 1.76
(Abweichung zum Teil bedingt durch den Anteil von **7**)

4,exo-7,syn-8-Tribrombicyclo[4.1.1]oct-4-en-endo-3-yl-nitrat (**13**): Man kochte 5.04 g (11.9 mmol) **7** und 2.10 g (12.4 mmol) Silbernitrat in 20 ml absol. Aceton 4 h unter Rückfluß, ließ abkühlen, versetzte dann mit 30 ml Ether, filtrierte einen Niederschlag (AgBr) ab, gab zum Filtrat 40 ml Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 25 ml Wasser und trocknete sie über Na_2SO_4 . Das nach Abdampfen des Ethers i. Vak. zurückbleibende zähe, rote Öl wurde in heißem Methanol gelöst; beim Abkühlen schieden sich 2.50 g (52%) **13** als farblose Kristalle mit Schmp. $74-75^\circ\text{C}$ ab. Man engte die Mutterlauge i. Vak. ein, nahm den Rückstand mit Cyclohexan auf, filtrierte über Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III), engte erneut ein und erhielt durch Behandlung des Rückstands mit 3 ml Methanol weitere 1.10 g (22%) **13**. — IR (KBr): 1635 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): m/z = 407, 405 (0.2, 0.2%, M^+), 91 (100). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.46 (ddd, $J_{1,2\text{exo}}$ = 7.5, $J_{2,2}$ = 16.5, $J_{2\text{exo},3}$ = 1.9 Hz; 2- H_{exo}), 2.62 (ddd, $J_{1,2\text{endo}}$ = 1.5, $J_{2\text{endo},3}$ = 6.0 Hz, 2- H_{endo}), 3.12 (br. dt, $J_{1,6}$ = 6.0, $J_{1,8}$ = 7.3 Hz; 1-H), 3.43 (dddd, $J_{5,6}$ = 9.8, $J_{6,7}$ = 0.7, $J_{6,8}$ = 7.3 Hz; 6-H), 4.52 (br. s; 7-H), 5.48 (br. t; 8-H), 5.97 (dd; 3-H), 6.57 (d; 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 31.19 (t; C-2), 43.46

und 47.90 (jeweils d; C-7,8), 49.63 und 52.81 (jeweils d; C-1,6), 85.08 (d; C-3), 119.04 (s; C-4), 138.38 (d; C-5).

C₈H₈Br₃NO₃ (405.9) Ber. C 23.67 H 1.99 N 3.45 Gef. C 24.22 H 1.89 N 3.67

3,exo-7,syn-8-Tribrombicyclo[4.1.1]oct-3-en (14): Zu 3.50 g (8.62 mmol) **13** in 50 ml absol. Ether gab man bei 20°C unter Rühren innerhalb von 5 min 655 mg (17.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid, rührte dann 30 min bei 20°C, kochte 1 h unter Rückfluß, hydrolysierte nach dem Abkühlen vorsichtig, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 25 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 40–50°C (Bad)/0.001 Torr 2.47 g (83%) **14** als farbloses Öl. — IR (Film): 1659 cm⁻¹ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* = 348, 346, 344, 342 (4, 11, 12, 4%, M⁺), 104 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.33 (≈ dtt, *J*_{cis-2,5} ≈ *J*_{trans-2,5} ≈ 2.5, *J*_{4,5} ≈ *J*_{5,6} ≈ 3.5, *J*_{5,5} = 19.0 Hz) und 2.57 (≈ dtt, *J*_{cis-2,5} ≈ *J*_{trans-2,5} ≈ 2.3, *J*_{4,5} ≈ *J*_{5,6} ≈ 4.5 Hz) (5-H₂), 2.74 (ddq, *J*_{1,2} = 4.5, *J*_{2,2} = 20.0, *J*_{2,4} = 2.4 Hz) und 2.99 (dm) (2-H₂), 3.01 (m; 1-H), 3.09 (≈ dqt, *J*_{1,6} = 4.5, *J*_{4,6} = *J*_{6,7} = 1.0, *J*_{6,8} = 7.8 Hz; 6-H), 4.29 (q, *J*_{1,7} = *J*_{7,8} = 1.0 Hz; 7-H), 5.34 (br. t, *J*_{1,8} = 7.8 Hz; 8-H), 6.07 (m; 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.92 (t; C-5), 40.47 (t; C-2), 44.36 und 48.12 (jeweils d; C-7,8), 50.08 und 50.53 (jeweils d, C-1,6), 119.81 (s; C-3), 128.36 (d; C-4).

C₈H₉Br₃ (344.9) Ber. C 27.86 H 2.63 Gef. C 28.01 H 2.49

4-Bromtricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (15): Unter Stickstoff tropfte man zur gerührten Lösung von 1.91 g (5.54 mmol) **14** in 10 ml absol. Ether, die auf –70°C gekühlt war, innerhalb von 10 min 6.09 mmol *n*-Butyllithium (1.5 N in Hexan). Bei fortgesetztem Rühren ließ man während 1 h auf 0°C erwärmen, hydrolysierte, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 60–65°C (Bad)/1 Torr 595 mg (58%) **15** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV): *m/z* = 186, 184 (5, 5%, M⁺), 105 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.25 (d, 195 Hz; C-1,8), 33.12 (t, 126 Hz; C-6), 44.99 (t, 128 Hz; C-3), 50.72 und 50.77 (jeweils d, 148 Hz; C-2,7), 121.38 (s; C-4), 130.12 (d, 161 Hz; C-5).

C₈H₉Br (185.1) Ber. C 51.92 H 4.90 Gef. C 51.38 H 5.06

Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (5): Man tropfte eine Lösung von 485 mg (2.62 mmol) **15** und 777 mg (10.5 mmol) *tert*-Butylalkohol in 20 ml absol. Ether innerhalb von 5 min unter Rühren zu 120 mg (5.20 mmol) Natrium in 10 ml siedendem Ether, erhitze unter weiterem Rühren 2 d unter Rückfluß, hydrolysierte nach Abkühlen, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 20 ml Wasser, trocknete sie über Na₂SO₄, destillierte den Ether über eine 20-cm-Vigreuxkolonne ab und kondensierte flüchtige Komponenten des Rückstandes bei 20°C/0.05 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage. Mit Hilfe der präp. Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **4**) wurden 85 mg (31%) reines **5** als farblose Flüssigkeit isoliert. — MS (70 eV): *m/z* = 106 (25%, M⁺), 91 (100), 78 (83). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Lit.¹⁶⁾

C₈H₁₀ Ber. 106.0783 Gef. 106.0787

Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octa-3,5-dien (1): Unter Stickstoff tropfte man 2.16 mmol *tert*-Butyllithium (1.3 N in Pentan) innerhalb von 10 min zu 198 mg (1.08 mmol) 4-Bromoctavalen (**16**)^{12b)} in 3 ml absol. Ether, der bei –78°C gerührt wurde. Man setzte das Rühren 30 min fort und gab bei –78°C 5 ml Wasser zu. Nach dem Auftauen trennte man die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 5 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und verdampfte das Solvens bei 0°C/20 Torr. Bei 20°C/0.02

Torr verdampfte man die flüchtigen Anteile des Rückstandes und kondensierte sie in einer auf -180°C gekühlten Vorlage. Man erhielt 65 mg einer farblosen Flüssigkeit, die im wesentlichen aus **1** (57%) bestand. Das ^1H -NMR-Spektrum enthielt einige Fremdsignale bei $\delta = 0.7\text{--}1.1$, deren Gesamtintegral so groß wie jenes eines Zwei-Protonen-Signals von **1** war. Nach einer Woche bei -20°C lag das Verhältnis **1**:Cyclooctatetraen bei 64:1. — ^1H -NMR: Tab. 1. — ^{13}C -NMR: Lit.^{12,16)}

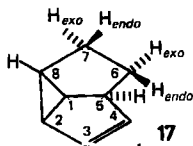
B. Thermolysen der Kohlenwasserstoffe 4–6

Die Lösung von 10–40 mg des betreffenden Kohlenwasserstoffs in ca. 0.4 ml C_6D_6 wurde mit 200 mg Lithiumaluminiumhydrid versetzt und 1 h unter Stickstoff gerührt, was der Entfernung von Säurespuren dienen sollte. Bei 10^{-3} Torr dampfte man dann C_6D_6 und Kohlenwasserstoff ab, kondensierte sie in ein auf -180°C gekühltes NMR-Röhrchen, schmolz dieses nach mehrmaligem Entgasen i. Vak. ab und brachte es zur Thermolyse in einen Trockenschrank mit der im jeweiligen Fall angegebenen Temperatur. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurde von Zeit zu Zeit ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, wobei das $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ -Signal als interner Standard zur Konzentrationsbestimmung Verwendung fand.

Thermolyse von Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-3-en (4): Bei 100°C bildete sich mit einer Halbwertszeit von ca. 40 min und nahezu quantitativer Ausb. Dihydrosemibullvalen (**17**). Das ^1H -NMR-Spektrum stimmte mit Literaturangaben²⁷⁾ überein. Durch Entkopplungsexperimente im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum konnten alle Parameter ermittelt und zugeordnet werden; siehe Tab. 2. Diese Daten stehen mit jenen substituierter Dihydrosemibullvalen-Derivate⁴²⁾ in Einklang. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.51$ und 41.09 (jeweils t, 129 Hz; C-6,7); 28.84 (d, 163 Hz), 33.03 (d, 166 Hz), 36.58 (d, 173 Hz) (C-1,2,8); 49.47 (d, 140 Hz; C-5); 127.00 und 133.37 (jeweils d, 163 Hz; C-3,4).

Tab. 2. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente, kursiv) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von Dihydrosemibullvalen (**17**) in C_6D_6 . Leere Felder bedeuten $J < 0.5$ Hz

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H _{endo}	6-H _{exo}	7-H _{endo}	7-H _{exo}	8-H
1-H	2.33	6.8		≈ 0.5	5.8					7.0
2-H		1.70	2.2	≈ 0.5	0.7					7.0
3-H			5.51	5.3						
4-H				5.33	2.2					0.7
5-H					2.95	≈ 0.5	5.2		1.3	≈ 0.5
6-H _{endo}						1.38	11.1	6.0	≈ 0.5	
6-H _{exo}							1.82	11.1	8.8	
7-H _{endo}								1.59	13.1	1.5
7-H _{exo}									1.72	6.5
8-H										1.51



Thermolyse von Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (5): Bei 200°C zerfiel **5** mit einer Halbwertszeit von ca. 25 h zu einem komplexen Gemisch, in dem als eine mengenmäßig wichtige Komponente **11** durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen der authentischen Substanz identifiziert wurde. Die weiteren Bestandteile verursachen im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) Absorptionen bei $\delta = 0.3\text{--}1.6$, $2.0\text{--}3.0$, $4.7\text{--}6.2$, wobei sehr breite Banden im zweiten und dritten Bereich auf Polymere hindeuten. Die Multiplizität der Signale im ersten Bereich läßt auf ein *cis*-disubstituiertes Cyclopropan schließen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich über

die Linien von **11** hinaus die acht wichtigsten Signale bei $\delta = 28.4, 29.9, 33.3, 35.1, 35.6, 36.5, 39.2, 51.9$.

Thermolyse von Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan (6): Bei 160°C zerfiel **6** mit einer Halbwertszeit von ca. 8 h unter Bildung eines 5.5:1-Gemisches aus 3-Methylen-cyclohepten (**18**) und 1,3-Cyclooctadien (**19**) mit nahezu quantitativer Ausbeute. Weitere im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum erkennbare Produkte waren mengenmäßig unbedeutend. Der mit **6** eingebrachte Anteil an Bicyclo[5.1.0]oct-2-en (**10**) schien sich nicht verändert zu haben. Das ¹H-NMR-Spektrum von **18**²⁸⁾ und das ¹³C-NMR-Spektrum von **19**²⁹⁾ stimmen mit Literaturangaben überein. — ¹³C-NMR (C₆D₆) von **18**: $\delta = 27.53, 28.18, 28.78$ und 36.04 (jeweils t; C-4,5,6,7); 114.89 (t; =CH₂); 131.87 und 133.33 (jeweils d; C-1,2); 148.20 (s; C-3).

CAS-Registry-Nummern

1: 35438-35-8 / 4: 102575-26-8 / 5: 102575-25-7 / 6: 36328-29-7 / 7: 103148-56-7 / 8: 103148-57-8 / 9: 103148-58-9 / 10: 56797-66-1 / 11: 103148-59-0 / 12: 103148-60-3 / 13: 103148-61-4 / 14: 103148-62-5 / 15: 103148-63-6 / 16: 103148-64-7 / 17: 3725-33-5 / 18: 34564-56-2 / 19: 1700-10-3

¹⁾ Aus der Dissertation C. Herzog, Univ. Würzburg 1986.

²⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller, *Tetrahedron* **32**, 2769 (1976).

³⁾ A. Schloßer, F. Philipp, W. Mickler, G. Szeimies und H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **113**, 1053 (1980).

⁴⁾ M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner und R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4799 (1981).

⁵⁾ P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier und J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5865 (1983).

⁶⁾ K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **50**, 1976 (1969).

⁷⁾ H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch und R. Emrich, *Angew. Chem.* **96**, 967 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 993 (1984).

⁸⁾ C. S. Gibbons und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2027. — ^{8a)} H. Irngartinger und K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **91**, 750 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 694 (1979). —

^{8b)} P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, H. Irngartinger und A. Goldmann, *J. Org. Chem.* **47**, 4240 (1982).

⁹⁾ R. D. Suenram und M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4506 (1973); R. R. Karl jr. und S. H. Bauer, *J. Mol. Struct.* **25**, 1 (1975).

¹⁰⁾ M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger und A. Goldmann, *Chem. Ber.* **119**, 950 (1986).

¹¹⁾ C. Kabuto, T. Tatsuoka, I. Murata und Y. Kitahara, *Angew. Chem.* **86**, 738 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 669 (1974).

¹²⁾ ^{12a)} M. Christl und R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4494 (1982). — ^{12b)} M. Christl, R. Lang und C. Herzog, *Tetrahedron* **42**, 1585 (1986).

¹³⁾ R. Gleiter, P. Bischof und M. Christl, *J. Org. Chem.* **51**, 2895 (1986).

¹⁴⁾ M. Christl, R. Lang, W. Reimann und H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **117**, 959 (1984).

¹⁵⁾ T. Matsui und M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 3531 (1983).

¹⁶⁾ M. Christl und C. Herzog, *Chem. Ber.* **119**, 3067 (1986).

¹⁷⁾ ^{17a)} M. Christl und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **107**, 3908 (1974). — ^{17b)} M. Christl, P. Kemmer und B. Mattauch, *Chem. Ber.* **119**, 960 (1986).

¹⁸⁾ N. J. Cusack, C. B. Reese und B. Roozpeikar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1132; N. J. Cusack, C. B. Reese, A. C. Risius und B. Roozpeikar, *Tetrahedron* **32**, 2157 (1976).

¹⁹⁾ ^{19a)} W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961); M. Christl und M. Lechner, *Chem. Ber.* **115**, 1 (1982), und dort zitierte Literatur. — ^{19b)} M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975).

²⁰⁾ F. Wille, K. Durr und H. Kerber, *Liebigs Ann. Chem.* **591**, 177 (1955).

²¹⁾ L. Fishbein und J. A. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1218 (1956).

²²⁾ L. M. Soffer, E. W. Parrotta und J. Di Domenico, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5301 (1952).

²³⁾ G. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 115.

²⁴⁾ M. Christl, C. Herzog, D. Brückner und R. Lang, *Chem. Ber.* **119**, 141 (1986).

- ²⁵⁾ R. M. Magid, *Tetrahedron* **36**, 1901 (1980).
²⁶⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983.
²⁷⁾ W. R. Roth und B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965).
²⁸⁾ G. S. Groenewold und M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6569 (1984).
²⁹⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984.
³⁰⁾ M. J. S. Dewar und S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2931 (1975).
³¹⁾ R. Stangl, Dissertation, Univ. Würzburg 1984.
³²⁾ W. R. Roth und B. Peltzer, *Angew. Chem.* **76**, 378 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 440 (1964).
³³⁾ G. L. Closs und P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2452 (1968); D. P. G. Hamon, *Aust. J. Chem.* **27**, 153 (1974); **28**, 2641 (1975).
³⁴⁾ ^{34a)} K. B. Wiberg und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235. — ^{34b)} Abweichend von Lit. ^{19b)} beträgt unter sorgfältigem Ausschluß von Säurespuren die Ausbeute für die Umlagerung **24** → **26** in Lösung mehr als 90%: M. Christl, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1977.
³⁵⁾ R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H.-A. Brune, *Chem. Ber.* **98**, 2339 (1965).
³⁶⁾ K.-D. Baumgart, H. Harnisch, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **118**, 2883 (1985).
³⁷⁾ L. A. Paquette und G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 203 (1974); G. Zon und L. A. Paquette, ebenda **96**, 215 (1974), und dort zitierte Literatur.
³⁸⁾ M. Christl, *Angew. Chem.* **93**, 515 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 529 (1981), und dort zitierte Literatur.
³⁹⁾ H. E. Zimmerman und L. R. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 834 (1972).
⁴⁰⁾ E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 442 (1964).
⁴¹⁾ E. Vedejs, M. F. Salomon und P. D. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6770 (1973).
⁴²⁾ M. Christl, E. Brunn und F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 373 (1984); E. M. Osselton und J. Cornelisse, *Tetrahedron Lett.* **26**, 527 (1985).

[88/86]