

2,6-Dicyansemibullvalen^[1]

Helmut Quast^{*a}, Rolf Janiak^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 28. November 1991

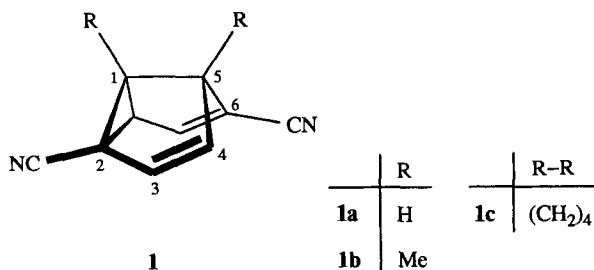
Key Words: Semibullvalenedicarbonitrile / Bicyclo[3.3.0]octanes, derivatives of / Cyanohydrins, *O*-trimethylsilyl / Hydrogen fluoride-phosphorus oxychloride-pyridine, elimination by / Bromination, *N*-bromosuccinimide / Zinc-copper couple

2,6-Dicyanosemibullvalene^[1]

Bicyclo[3.3.0]octane-2,6-dione (**2**) adds trimethylsilyl cyanide under catalysis by zinc iodide to afford a mixture of the diastereomeric *O*-trimethylsilyl cyanohydrins *exo,endo*- and *exo,exo*-**3** (3:7). Treatment of this mixture with the hydrogen fluoride-pyridine complex in phosphorus oxychloride as solvent and subsequent heating with an excess of pyridine yield 70% of a 1:1 mixture of the unsaturated dinitriles **4** and **5**, which is separated by medium-pressure liquid chromatography. Allylic bromination of **4** by *N*-bromosuccinimide results

in the formation of the γ,γ' -dibromodinitrile **6**, the configuration of which is elucidated by means of an X-ray diffraction analysis. Reduction of **6** with the zinc-copper couple in tetrahydrofuran under ultrasonic irradiation leads to dilute solutions of the title compound **1a**. Attempts at the isolation of **1a** were frustrated by its tendency to polymerize. The structure of **1a** is based on IR, UV, ¹H- and ¹³C-NMR spectra and a comparison with the known 1,5-dimethylsemibullvalenedicarbonitrile (**1b**).

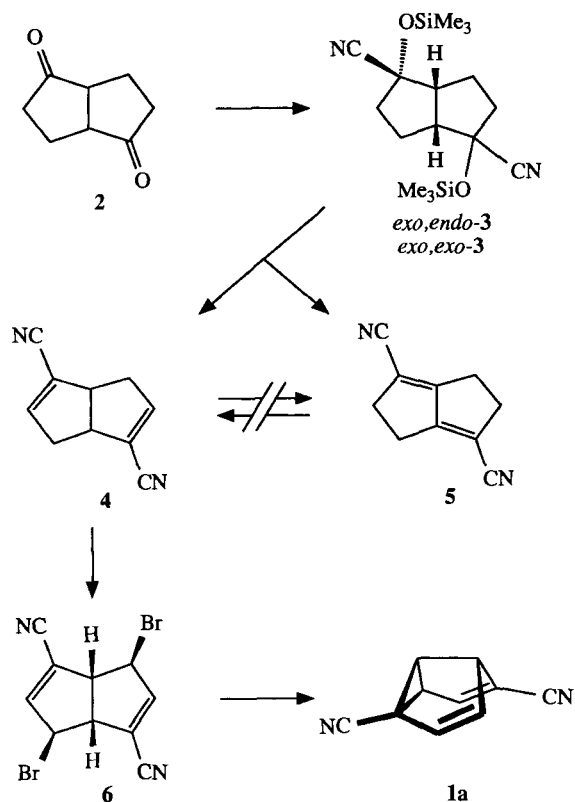
Der von Hoffmann^[2] und Dewar^[3] vorhergesagte Effekt von Cyangruppen auf die Aktivierungsbarriere der Valenztautomerie fluktuierender Systeme wie Bullvalen, Barbaralan und Semibullvalen wurde erstmals anhand des 2,6-Dicyanbarbaralans^[4] bestätigt. Die Aktivierungsbarriere der Cope-Umlagerung des 2,6-Dicyan-1,5-dimethyl-semibullvalens (**1b**)^[5–7] ist aber so niedrig, daß sie nur aus einer bei –158°C beginnenden Linienverbreiterung des C-2,C-6-Signals auf der Grundlage von Modelldaten für den $\delta\nu$ -Wert abgeschätzt werden konnte [ΔG^\ddagger (115 K) = 13 kJ mol^{–1}]^[7]. Die Aktivierungsbarriere des 1,5-Tetramethylen-überbrückten 2,6-Dicyansemibullvalens **1c**^[8] ist noch unbekannt. Kürzlich wurde gezeigt, daß auch die Methylgruppen an den Brückenkopf-Atomen C-1 und C-5 des Semibullvalens die Aktivierungsbarriere deutlich absenken, und zwar um 3 kJ mol^{–1}. Für 2,6-Dicyansemibullvalen (**1a**) ohne Methylgruppen sollte dann ein Wert von $\Delta G^\ddagger \geq 16$ kJ mol^{–1} gelten, der gerade noch durch ¹³C-NMR-Spektroskopie exakt bestimmbar sein könnte^[9]. Wir teilen daher hier die Synthese von **1a** mit.



Die Synthese des Dicyansemibullvalens **1a** folgt dem gleichen Weg, der schon im Falle der 1,5-Dimethylverbindung **1b** zum Erfolg geführt hatte^[5–7]. Der Zugang zu der Ausgangsverbindung Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion (**2**) wurde erst kürzlich wesentlich verbessert^[10]. Die durch Zink(II)-iodid katalysierte Addition von Trimethylsilylcyanid an **2** ergab ein Gemisch aus einem unsymmetrischen und einem C₂-symmetrischen Diastereomer (3:7) der Konstitution **3**, das unmittelbar weiter umgesetzt werden konnte. Aus Pentan kristallisierte das reine C₂-symmetrische Diastereomer. Dem unsymmetrischen Diastereomer kann unmittelbar die Konfiguration *exo,endo*-**3** zugeordnet werden. Da bei der Trimethylsilylcyanid-Addition an 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion nur das *exo,exo*-Dinitril entsteht^[11], schreiben wir dem C₂-symmetrischen Diastereomer die Konfiguration *exo,exo*-**3** zu.

Die Eliminierung von Trimethylsilanol aus *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrinen wurde bisher nach der Methode von Oda, Yamamuro und Watabe^[12] mit Phosphoroxychlorid in Pyridin vorgenommen^[4–7,13]. Mit diesem Reagenz wurden aber erst nach aufwendiger Isolierung die Eliminierungsprodukte **4** und **5** mit schlechten Ausbeuten (höchstens 20%) erhalten. Eine wesentliche Verbesserung brachte ein von Klaubert^[14] ausgearbeitetes Verfahren, bei dem zunächst das *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrin mit einer Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin in Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel desilyliert wird. Die Eliminierung wird danach mit überschüssigem Pyridin vorgenommen. Auf diese Weise erhielt man aus dem Gemisch von *exo,endo*-**3** und *exo,exo*-**3** nach Blitzchromatographie ein Gemisch aus glei-

chen Mengen der Dinitrile **4** und **5**, das durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie getrennt wurde. Die Strukturen der beiden ungesättigten Dinitrile **4** und **5** wurden durch ihre Massenspektren sowie durch IR-, UV- (Tab. 1) und NMR-Spektroskopie (Tab. 4, 5) bewiesen. Das vollständig konjugierte Dinitril **5** zeichnet sich durch eine langwellige Lichtabsorption aus. Das Gemisch von **4** und **5** blieb in siedendem Pyridin unverändert. In Versuchen zur Äquilibrierung der Dinitrile **4** und **5** mit Natrium-*tert*-butylat in siedendem *tert*-Butylalkohol blieb **4** unverändert, während sich **5** langsam zersetzte. Die der hypothetischen Isomerisierung **4** → **5** entsprechende Umlagerung in das vollständig konjugierte Isomer wurde bei 2,6-Diphenylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien beobachtet, allerdings unter Säure-Katalyse^[15].



Die Bromierung des Dinitrils **4** mit *N*-Bromsuccinimid in siedendem Dichlormethan ergab nahezu quantitativ ein stereochemisch einheitliches γ,γ' -Dibromdinitril. Die *exo*-Stellung seiner Brom-Atome wurde durch eine Röntgenbeugungs-Analyse bewiesen (Abb. 1, Tab. 2, 3).

Mit dem bewährten Reagenz Zink-Kupfer verlief die cyclisierende Debromierung des Dibromdinitrils **6** in Tetrahydrofuran rasch und vollständig, wobei alle Versuche im Ultraschallbad durchgeführt wurden. Ein Zusatz von Kupfer(I)-chlorid beschleunigte die Reaktion noch^[16]. In siedendem Benzol reagierte **6** dagegen überhaupt nicht und in siedendem Ether nur sehr langsam, wobei sich das Semibullvalen fast ebenso schnell zersetzte, wie es sich bildete. Bei der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie und der Blitzchromatographie an Kieselgel blieb das Semibullvalen **1a** unverändert. Dagegen erwies es sich in Versuchen zur

H. Quast, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte sowie IR- und UV-spektroskopische Daten der Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate **3**–**6** und des Semibullvalens **1a**. Zum Vergleich sind die entsprechenden IR- und UV-Daten des Dimethylsemibullvalens **1b** angegeben

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]		UV (Acetonitril) λ_{max} [nm] (log ϵ)	
			CN	C=C		
<i>exo,endo</i> - 3	89					
<i>exo,exo</i> - 3 ^[a]						
<i>exo,exo</i> - 3		73	2240			
4 : 5 (1:1)	70					
4	35	87	2220	1612	205 (4.290)	
5	35	201	2210	1632	280 (2.985), 291 (3.187), 304 (3.075)	
6	98	153–155	2220			
1a			2217, 2224 ^[b]		252 ^[c]	
1b			2218, 2230 ^[d]		246 (3.831) ^[e]	

^[a] Verhältnis 3:7 (¹³C-NMR). – ^[b] Lösung in Tetrahydrofuran/Ether (40:60). – ^[c] Lösung in Petrolether/Essigester (80:20). – ^[d] Lösung in Tetrachlorethen. – ^[e] Lösung in Butyronitril.

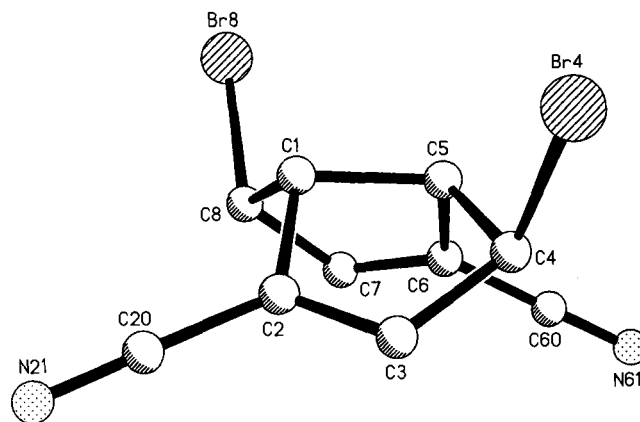


Abb. 1. Stereographische Projektion des Dibrombicyclo[3.3.0]octadiendicarbonitrils **6**. Brom-Atome sind schraffiert, Stickstoff-Atome punktiert

Tab. 2. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse des Dibrombicyclo[3.3.0]octadiendicarbonitrils **6**. Atomparameter siehe Tab. 3

Summenformel C₁₀H₆Br₂N₂, Molmasse 313.98. – Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe: *Pbca*. – *a* = 1277.2(4), *b* = 2257.3(8), *c* = 722.6(2) pm, *V* = 2083(1) × 10⁶ pm³, *Z* = 8, *d* (ber.) = 2.002 g cm⁻³. – Diffraktometer: Nicolet R3m/V. – Strahlung: Mo-K α , Monochromator: Graphit, Kristallgröße: 0.4 × 1.0 × 0.15 mm. – Meßmethode ω -Scan, Meßbereich [°]: 1.75 – 27.5°. – Ausschnitt reziprokes Gitter: *h* = 0 – 16, *k* = 0 – 29, *l* = 0 – 9. – Anzahl gemessener Intensitäten: 2777, Anzahl Symmetrie-unabhängiger Reflexe: 2408, Anzahl Reflexe mit *F* > 3 σ (*F*): 1510. – Linearer Absorptionskoeffizient: μ = 7.67 mm⁻¹. – Absorptionskorrektur: ψ -Scan. – Verhältnis *F*_{obs}/Parameter = 11.89. – *R* = 0.070, *R*_w = 0.054. – Rest-Elektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese maximal = 1.01, minimal = -0.81 eÅ⁻³.

Tab. 3. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{\text{equiv.}}$ ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Dibrombicyclo-[3.3.0]octadiendicarbonitrils **6**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten $U_{\text{equiv.}}$ sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Br(4)	4190(1)	6656(1)	5703(1)	54(1)
Br(8)	1463(1)	5182(1)	838(1)	55(1)
C(1)	3317(6)	5868(4)	1690(10)	41(3)
C(2)	4376(6)	6133(4)	1078(10)	37(3)
C(3)	4570(7)	6648(5)	1863(10)	50(3)
C(4)	3741(6)	6836(4)	3137(10)	41(3)
C(5)	2811(6)	6432(3)	2582(10)	33(3)
C(6)	2188(6)	6685(4)	955(10)	35(3)
C(7)	2097(6)	6297(4)	-432(11)	41(3)
C(8)	2598(7)	5723(4)	25(10)	46(3)
C(20)	5082(7)	5815(4)	-132(12)	50(3)
N(21)	5657(7)	5568(4)	-1072(10)	73(4)
C(60)	1784(6)	7273(4)	954(12)	43(3)
N(61)	1462(6)	7759(3)	996(10)	52(3)

Isolierung als außerordentlich instabil. In verdünnten Lösungen war es bei tiefer Temperatur längere Zeit haltbar, aber sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Beim Versuch zur Herstellung konzentrierter Lösungen, entweder unmittelbar aus dem Dibromdinitril **6** oder durch vorsichtiges Einengen verdünnter Lösungen, bildeten sich farblose, augenscheinlich höhermolekulare, nicht identifizierte Produkte. Ähnliche Beobachtungen machten Askani und Mitarbeiter bei Versuchen zur Isolierung Aryl-substituierter Semibullvalene^[17].

Debromierte man das Dibromdinitril **6** in einer 1.4 M Lösung in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran mit Zink-Kupfer und Kupfer(I)-chlorid in einem rigoros entgasten, zugeschmolzenen NMR-Probenrohr und verfolgte den Verlauf der Reaktion durch Hochfeld- ^1H -NMR-Spektroskopie, so beobachtete man in nur sieben Minuten Bildung und vollständige Zersetzung des Semibullvalens **1a**. Unter den gleichen Bedingungen hergestelltes Semibullvalen **1b** blieb Monate unverändert.

Die Struktur des Semibullvalens **1a** wird durch IR-, UV- und NMR-Spektren bewiesen, wenn das 1,5-Dimethylsemibullvalendinitril **1b** zum Vergleich herangezogen wird (Tab. 1, 4, 5)^[5–7]. So zeigt **1a** ebenso wie **1b** zwei Nitrilbanden im IR-Spektrum und eine UV-Absorption um 250 nm. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind wie im Falle von **1b** Mittelwert-Spektren zweier rasch äquilibrierender Valenztautomeren. Zweifellos dürfte die Instabilität von **1a** die Bestimmung der Aktivierungsbarriere seiner Cope-Umlagerung erschweren, doch erscheinen Versuche mit diesem Ziel nicht von vorneherein aussichtslos (mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei sehr hohem Feld und Lösungen von **1a** in $[\text{D}_6]$ -Dimethylether). Für die im Vergleich zu **1b** und **c** überraschende Instabilität des an den Brückenköpfen unsubstituierten 2,6-Dicyansemibullvalens **1a** haben wir keine fundierte Erklärung.

Wir danken Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der Massenspektren und Frau E. Ruckdeschel für die Messung der 400-MHz-NMR-Spektren. Der DEGUSSA AG, Ha-

nau, danken wir für Trimethylsilylcyanid. Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten: Tab. 1. — ^1H -NMR: Tab. 4. — ^{13}C -NMR: Tab. 5. — Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen: Tab. 6. — Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, oder mit einem Kofler-Mikroheiztisch der Fa. C. Reichert, Wien, bestimmt. — IR: Spektrometer 1420 der Fa. Perkin-Elmer. — UV: Spektrometer U 3200 der Fa. Hitachi, $[\epsilon] = [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$; UV-Spektrum von **1a**: ChromScan HPLC-UV-Detektor der Fa. Bruker. — ^1H -NMR: Spektrometer AC 200 (0.153 Hz/Pkt.) und WM 400 der Fa. Bruker. Zur Auflösung kleiner Fernkopplungen und sehr nahe benachbarter Signale wurde eine Lorentz-Gauss-Transformation^[18] durchgeführt. Spektren höherer Ordnung wurden nach Standardmethoden^[19] analysiert. — ^{13}C -NMR: Spektrometer AC 200 und WM 400 der Fa. Bruker. Die Zuordnung der Signale wurde durch DEPT- oder ^1H -gekoppelte Spektren (4, 5) gesichert. — MS (70 eV): Spektrometer CH7 der Fa. Varian MAT.

Blitzchromatographie: (40 \times 4)-cm-Glassäule mit Kieselgel 32–63 μm (Fa. ICN Biomedicals), Petrolether (30–75 °C) (PE)/Essigester (EE), 1.8 bar, UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer, Berlin ($\lambda = 254 \text{ nm}$). — Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie^[20,21]: (70 \times 7)-cm-Glassäule mit Kieselgel LiChroprep Si60, 15–25 μm (Fa. Merck), UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den 200-MHz- ^1H -NMR-Spektren von Lösungen der Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate **3–6** in $[\text{D}]$ -Trichlormethan und des Semibullvalens **1a** in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran. Zum Vergleich sind die in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran gemessenen Werte des 1,5-Dimethylsemibullvalens **1b** angegeben

Verb.	1,5-H H_M	3,7-H H_X	4,8-H H_A, H_B	$^2J_{AB}$	$^3J_{AX}$ $^3J_{BX}$	$^3J_{AM}$ $^3J_{BM}$	$^4J_{AM}$ $^4J_{BM}$	SiMe ₃
<i>exo,endo-3</i>	2.94 m	1.58 – 2.09		[a]				0.15 0.18
<i>exo,exo-3</i>	2.94 m	1.58 – 2.09		[a]				0.18
4 ^[b,c]	3.70 m	6.58 m	2.70 dm 2.87 dm	19.4	2.9 2.3	2.3 6.6	2.3 4.5	
5		2.74 m	3.15 m					
6 ^[c]	4.10 m	6.59 m	4.91 m		2.7	1.4	1.4	
6 ^[d]	4.28	6.85	5.19					
1a ^[d]	3.65 m	5.85 d	4.90 dd		4.1	2.7	1.6	
1b ^[e]	1.50 (Me)	5.78 d	4.77 d		3.9			

[a] Die Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt. — [b] 400-MHz-Spektrum (0.098 Hz/Pkt.). — [c] Die Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten ermittelt. — [d] 400-MHz-Spektrum (0.22 Hz/Pkt.). — [e] ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung in $[\text{D}]$ Trichlormethan siehe Lit.^[5]

Differentialrefraktometer 8110 der Fa. Bischoff, Leonberg. — Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC): Chromatograph LC 21-C mit ChromScan HPLC-UV-Detektor der Fa. Bruker sowie mit UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer ($\lambda = 254$ nm) und Differentialrefraktometer 8110 der Fa. Bischoff, (250 \times 4,6)-mm-Stahlsäule mit Nucleosil 100, 3 μ m (Fa. Bischoff), PE/EE (80:20), 1,5 ml/min, Retentionszeit t_R [min]: 4,7 (6), 6,1 (5), 7,6 (4), 8,0 (1a).

Aus Umlaufapparaturen wurden unter Stickstoff destilliert: Dichlormethan über Diphosphorpentoxid, Pyridin über Calciumhydrid; unter Argon (99,998%): Tetrahydrofuran über Kalium/Natrium-Legierung. $[D_8]$ Tetrahydrofuran wurde 24 h mit Kalium/Natrium-Legierung gerührt. Trimethylsilylcyanid wurde unter Stickstoff destilliert. — *Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion* (2) wurde nach Lit.^[10] hergestellt.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den 50-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen der *Bicyclo[3.3.0]octan*-Derivate 3–6 in $[D]$ Trichlormethan und des Semibullvalens 1a in $[D_8]$ -Tetrahydrofuran. Zum Vergleich sind die in $[D_8]$ -Tetrahydrofuran gemessenen Werte des 1,5-Dimethylsemibullvalens 1b angegeben

Verb.	C-1,5	C-2,6	C-3,7	C-4,8	CN
<i>exo,endo</i> -3	53.8 55.6	75.0 77.8	23.3 26.6	40.39 40.86	120.2 121.8
<i>exo,exo</i> -3	52.7	75.6	22.7	40.3	122.2
4	49.1	115.5	146.1	37.3	117.3
5	169.3	108.1	23.0	39.2	115.8
6	48.2	113.4	145.4	58.9	117.2
1a ^[a]	55.8	79.7	129.3	95.6	117.9
1b ^[b]	65.0	85.3	127.3	100.5	116.8

^[a] 100-MHz-Spektrum. — ^[b] 13.2 (Me). ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung in $[D]$ Trichlormethan siehe Lit.^[5]

r-1H,c-5H,t-2,t-6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dicarbonitril (exo,exo-3) und r-1H,c-5H,t-2,c-6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dicarbonitril (exo,endo-3): Man löste unter Stickstoff 13,8 g (100 mmol) 2 in 75 ml Dichlormethan und gab 3,20 g (10 mmol) Zink(II)-iodid und anschließend langsam (in 15 min) unter Rühren 29,7 g (300 mmol) Trimethylsilylcyanid zur blaßgelben Suspension. Man rührte 24 h bei 20–25°C, wobei die Trübung und die Carbonyl-IR-Bande von 2 langsam verschwanden. Die klare, gelbe Mischung goß man in 150 ml Eiswasser (Vorsicht! Entwicklung von Cyanwasserstoff) und leitete 0,5 h Luft durch die Lösung, um Cyanwasserstoff zu entfernen. Man extrahierte mit Dichlormethan (3 \times 50 ml), wusch die vereinigten, organischen Phasen mit Wasser (3 \times 50 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Man erhielt 30,0 g (89%) zum Teil kristallisiertes, gelbes Gemisch aus *exo,exo*-3 und *exo,endo*-3 (7:3, ^{13}C -NMR), das ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde. Wiederholte Kristallisation einer Probe aus Pentan bei –25°C ergab *exo,exo*-3 als farblose Kristalle mit Schmp. 73°C. — MS: m/z (%) = 336 (4) $[\text{M}^+]$, 321 (13) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 309 (6) $[\text{M}^+ - \text{HCN}]$, 294 (28) $[\text{M}^+ - \text{Me} - \text{HCN}]$, 222 (20), 195 (19), 128 (71), 73 (100).

Bicyclo[3.3.0]octa-1,5-dien-2,6-dicarbonitril (5) und *Bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,6-dicarbonitril* (4): Man löste unter Stickstoff

H. Quast, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering

4,66 g (13,8 mmol) 3 in 27 ml (280 mmol) Phosphoroxychlorid, kühlte auf 5°C und gab in 10 min bei 5–15°C 2,1 ml einer Lösung von Fluorwasserstoff in Pyridin (70proz., 84 mmol Fluorwasserstoff) zu. Man rührte 1 h bei 20°C, kühlte auf 0°C und gab in 15 min vorsichtig 56 ml Pyridin zu, wobei die Temp. nicht über 30°C anstieg. Man erwärmte 1 h auf 80°C, kühlte auf 20°C und destillierte die leicht flüchtigen Bestandteile bei 10^{–1} Torr. Man gab 300 ml Eiswasser und 100 ml konz. Schwefelsäure zu, extrahierte mit Ether (5 \times 200 ml), wusch mit 1M H_2SO_4 und Wasser (je 2 \times 200 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Blitzchromatographie (PE/EE 80:20) des braunen Rückstands ergab 1,51 g (70%) beiges Pulver, das aus gleichen Mengen 4 und 5 bestand (HPLC). Variation der Reaktionsbedingungen (längere Dauer, höhere oder tiefere Temperaturen) und Vergrößerung der eingesetzten Mengen veränderten das Verhältnis 4:5 nicht, führten aber zu schlechteren Ausbeuten. Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie mit PE/EE (70:30) ergab 0,75 g (35%) 4 und 0,75 g (35%) 5 als farblose Pulver. — 4, MS: m/z (%) = 156 (75) $[\text{M}^+]$, 141 (8), 129 (100) $[\text{M}^+ - \text{HCN}]$, 116 (8), 104 (34) $[\text{M}^+ - 2 \text{CN}]$, 102 (27) $[\text{M}^+ - 2 \text{HCN}]$, 77 (16). — 5, MS: m/z (%) = 156 (98) $[\text{M}^+]$, 141 (9), 129 (100) $[\text{M}^+ - \text{HCN}]$, 116 (10), 104 (23) $[\text{M}^+ - 2 \text{CN}]$, 102 (26) $[\text{M}^+ - 2 \text{HCN}]$, 77 (22).

r-1H,c-5H,c-4,c-8-Dibrombicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (6): Man löste 469 mg (3 mmol) 4 in 100 ml Dichlormethan, gab 1,21 g (6,8 mmol) *N*-Bromsuccinimid zu und erhitzte 2,5 h unter Rückfluß und Belichten mit einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Philips ML), die gleichzeitig als Heizquelle diente. Nach Ende der Reaktion (HPLC) kühlte man auf 20–25°C, gab 50 ml Dichlormethan zu, wusch mit 0,5M NaOH und Wasser (je 2 \times 75 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Blitzchromatographie (PE/EE 85:15) des braunen Rückstands ergab 925 mg (98%) hellgelbe Kristalle. Aus Tetrachlormethan kristallisierten blaßgelbe Kristalle, die für die Röntgenbeugungs-Analyse geeignet waren. — MS: m/z (%) = 316, 314, 312 (0,2, 0,4, 0,2) $[\text{M}^+]$, 235, 233 (31, 31) $[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 208, 206 (2, 2) $[\text{M}^+ - \text{Br} - \text{HCN}]$, 154 (100) $[\text{M}^+ - 2 \text{Br}]$, 127 (93), 103 (16), 100 (13).

Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (1a): Alle Arbeiten wurden unter striktem Ausschluß von Sauerstoff unter Argon durchgeführt. Kieselgel und Lösungsmittel waren entgast und mit Argon gesättigt.

a) Man löste 94 mg (0,3 mmol) 6 in 13 ml Tetrahydrofuran, gab 100 mg Zink-Kupfer und 20 mg Kupfer(I)-chlorid zu und erhitzte die Mischung im Ultraschallbad (RK 102, 120 W, 50 kHz, Fa. Bandelin Electronic, Berlin) auf 65°C (HPLC). Nach 0,5 h kühlte man ab, gab 30 ml Ether zu, filtrierte über Kieselgel (32–63 μ m, 5 \times 1,2-cm-Schicht, mit Ether konditioniert) und eluierte mit 10 ml

Tab. 6. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen der *Bicyclo[3.3.0]octan*-Derivate 3–6

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse		
			C	H	N
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$	336,6	Ber. 57,10	8,38	8,32
			Gef. 57,35	8,62	8,35
4	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	156,2	Ber. 76,90	5,16	17,93
			Gef. 77,06	5,26	17,78
5			Gef. 76,67	5,15	17,69
6	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$	314,0	Ber. 38,25	1,93	8,92
			Gef. 38,65	1,99	8,79

Ether. In der hellgelben, verdünnten Lösung war **1a** bei -32°C mehrere Wochen haltbar (HPLC). Das UV-Spektrum von **1a** wurde bei der HPLC (PE/EE 80:20) mit dem ChromScan UV-Detektor aufgenommen.

b) Man gab 31 mg (0.1 mmol) **6**, 30 mg Zink-Kupfer und 5 mg Kupfer(I)-chlorid in ein NMR-Probenrohr, entgaste viermal bei 10^{-5} Torr und belüftete mit Argon, kondensierte bei 10^{-5} Torr 0.7 ml $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran ein und schmolz das NMR-Probenrohr bei 10^{-5} Torr zu. Die Suspension erhitze man im Ultraschallbad auf 65°C und verfolgte den Reaktionsverlauf anhand von 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren. Nach 2 min war das Verhältnis **1a**/**6** ca. 1:2, nach 4 min ca. 1:1. Nach 7 min waren die Signale von **1a** und **6** verschwunden.

Röntgen-Strukturbestimmung: Die Verbindung **6** lag in blaßgelben, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 22 Reflexen bestimmt wurden. Die in Tab. 2 angegebene Zahl der Reflexe bezieht sich auf Mo-K_{α} und $2\Theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$ (Wyckhoff-Scan). Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Micro-VAX II mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS^[22]. Die Struktur wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert; Wichtungsschema für $R_w = 1/\sigma^2$. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt^[23].

CAS-Registry-Nummern

1a: 139041-09-1 / **1b:** 139041-14-8 / **2:** 139163-42-1 / (*exo,exo*)-**3:** 139041-10-4 / (*exo,endo*)-**3:** 139041-13-7 / **4:** 139072-29-0 / **5:** 139041-11-5 / **6:** 139041-12-6

- [1] Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von R. Janiak, Universität Würzburg, 1992.
 [2] R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6941–6953.
 [3] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7201–7207; M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, *ibid.* **1971**, *93*, 1481–1482; M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1377–1378; M. J. S. Dewar, C. Jie, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1351–1358.
 [4] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 96–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 93–94; L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach, H. Quast, *Chem. Ber.* **1984**,

- 117*, 1671–1678; H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* **1984**, *117*, 2745–2760.
 [5] H. Quast, J. Christ, Y. Görlach, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3653–3656; H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 606–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 631–632; H. Quast, A. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1155–1163.
 [6] R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3651–3652.
 [7] H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1154–1175.
 [8] H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1291–1306.
 [9] D. Moskau, R. Aydin, W. Leber, H. Günther, H. Quast, H.-D. Martin, K. Hassenrück, L. S. Miller, K. Grohmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 925–931.
 [10] H. Quast, R. Janiak, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1305–1308.
 [11] H. Quast, J. Christ, C. A. Klaubert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 131–141.
 [12] M. Oda, A. Yamamuro, T. Watabe, *Chem. Lett.* **1979**, 1427–1430.
 [13] P. Hofmann, E. Beck, M. D. Hoffmann, A. Sieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1779–1786; P. Camps, C. Iglesias, R. Lozano, M. A. Miranda, M. J. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1831–1832.
 [14] C. A. Klaubert, Dissertation, Universität Würzburg, 1987.
 [15] S. Wawzonek, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 839–843.
 [16] E. C. Friedrich, J. M. Domek, R. Y. Pong, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4640–4642.
 [17] R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4437–4444. Siehe auch C. Schnieders, K. Müllen, C. Braig, H. Schuster, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 749–752.
 [18] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, 1. Aufl., Pergamon, New York, 1987.
 [19] H. Günther, *NMR Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1983.
 [20] B. A. Bidlingmeyer, *Preparative Liquid Chromatography* (Journal of Chromatography Library, Vol. 38), 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1987.
 [21] G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*, Universität Stuttgart, 1978; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1137–1140.
 [22] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
 [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55949, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[453/91]