

Literatur; zur Beweglichkeit von Oxepinen s. E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967); H. Günther, R. Schubart u. E. Vogel, Z. Naturforsch. 22b, 25 (1967).

[3] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. M. Nguyen-Duong Hoang, Liebigs Ann. Chem. 701, 117 (1967).

[4] Alle NMR-Spektren mit TMS als internem Standard; Varian A-60.

[5] Zur Diskussion dieser Reaktionsfolge siehe [1].

[6] W. Tochtermann u. D. Schäfer, unveröffentlicht; W. Tochtermann u. K. Stecher, Tetrahedron Letters 1967, 3847.

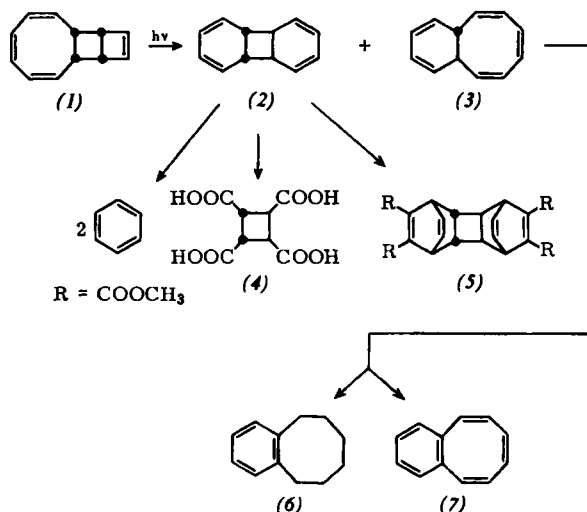
[7] Hier scheint eine asymmetrische Umwandlung 2. Art vorzuliegen; aus der Mutterlauge des Brucinsalzes wurde schwach rechtsdrehendes (3b) erhalten.

Zwei neue Valenzisomere des [12]Annulens

Von G. Schröder, W. Martin und H. Röttele[*]

Wir berichten über *cis,anti,cis*-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen (dimeres Benzol) (2) und *trans*-Bicyclo[6.4.0]dodeca-2,4,6,9,11-pentaen (*trans*-4a,10a-Dihydrobenzocycloocten) (3), zwei neue Valenzisomere des [12]Annulens, das noch nicht nachgewiesen werden konnte^[1,2].

Bestrahlt man 2,8 g des leicht zugänglichen *syn*-Tricyclo[8.2.0.0^{2,9}]dodeca-3,5,7,11-tetraens (1)^[3] in 240 ml Äther bei ca. -30 °C 10 Std. mit einer Niederdruck-UV-Lampe, so erhält man ein wenigstens vier Substanzen enthaltendes Gemisch. Nicht umgesetztes (1) (≈ 70%) wird daraus zum größten Teil in Tetrahydrofuranlösung durch Zugabe von festem AgBF₄ als kristalliner Komplex abgeschieden. Durch Säulenchromatographie (zuerst an Kieselgel, imprägniert mit 0,7% AgBF₄, anschließend an neutralem Al₂O₃; jeweils mit Pentan als Eluierungsmittel) können (2) (geringere Retentionszeit) und (3) zu 90–95% rein erhalten werden. Unter den angegebenen Bedingungen betragen die Ausbeuten an (2) und (3) [bezogen auf eingesetztes (1)] 9 bzw. 11%^[4].



Das dimere Benzol (2) ist eine bis ca. 15 °C kristalline, farblose, thermolabile Substanz, deren NMR-spektroskopisch bestimmte Halbwertszeit in CCl₄-Lösung bei 40 °C 3 1/2 Std. beträgt. Beim Zerfall entsteht ausschließlich Benzol^[5]. (NMR-Spektrum^[6] von (2): zwei Singuletts bei $\tau = 4,4$ (8H) und 6,78 (4H); UV-Spektrum^[6]: $\lambda_{\max} = 266$ nm, $\epsilon = 4100$.) Ozonolyse in 90-proz. Essigsäure und Nachoxidation mit Perhydrol führen zur bekannten Tetracarbonsäure (4)^[7]. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhält man das bekannte Diaddukt (5)^[3].

Die Konstitution von (3) wurde durch basische Isomerisierung (Kalium-tert.-butanolat in DMSO) und anschließende

Hydrierung zu (6)^[8], ferner durch Dehydrierung mit Chloranil in Benzol bei 20 °C zu (7)^[8] bewiesen. (3) reagiert bei 20 °C nicht mit Maleinsäureanhydrid, was offensichtlich auf ein verdrilltes 1,3-Cyclohexadiensystem hinweist, das nur in der *trans*-Verbindung enthalten sein kann. (NMR-Spektrum^[6] von (3): schmales Multiplett bei $\tau = 4,28$ (10H), Pseudosingulett bei $\tau = 6,55$ (2H); UV-Maximum^[6] liegt bei 252 nm, $\epsilon = 6000$.)

Die Bildung von (2) und (3) in einem Schritt bei der Photolyse von (1) ist auszuschließen. Sie sind mit größter Wahrscheinlichkeit die Endprodukte einer Folge photolytisch und thermisch ausgelöster elektrocyclischer Reaktionen, die der Woodward-Hoffmann-Regel^[9] gehorchen und die [12]-Annulene als instabile Zwischenstufen einschließen können.

Eingegangen am 28. Oktober 1968 [Z 894]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder, Dr. W. Martin und Dr. H. Röttele
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe
Richard-Willstätter-Allee

[1] R. Wolovsky u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 87, 5720 (1965).

[2] G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957).

[3] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966).

[4] Die vierte noch nicht identifizierte Substanz – bislang stets durch (3) verunreinigt – zeigt in ihrem NMR-Spektrum u.a. Absorption im aromatischen Bereich.

[5] Der Zerfall gehorcht nicht der Woodward-Hoffmann-Regel für Cycloadditionen [5a] und ist somit wohl diradikalisch zu formulieren. Es ist bemerkenswert, daß das *syn*-2:2-Dimere des Cyclooctatetraens erst bei ca. 100 °C langsam u.a. in 2 Moleküle Cyclooctatetraen zerfällt [5b].

[5a] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

[5b] G. Schröder u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 458 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 414 (1967).

[6] Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DK-2-Gerät in Cyclohexan, die NMR-Spektren mit einem Varian A 56/60a-Gerät in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

[7] R. Criegee u. H. Höver, Chem. Ber. 93, 2521 (1960); G. W. Griffin, A. F. Velturo u. K. Furukawa, J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 (1961). (4) wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

[8] NMR-, IR- und UV-Spektren sowie C,H-Analysen stehen mit (6) bzw. (7) in Einklang. Der Brechungsindex von (6), n_D und IR-Spektrum von (7) stimmen mit den Angaben in [8a] überein.

[8a] R. Huisgen u. W. Rapp, Chem. Ber. 85, 826 (1952); G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

Cycloadditionen von Ketenen an Iminen

Von M. Delaunois und L. Ghosez[*]

Die *cis*-stereospezifische Bildung von Cyclobutanonen^[1] aus Ketenen mit Olefinen, Dienen und Vinyläthern verläuft als einstufige Mehrzentren-Cycloaddition. Mit Enaminen reagieren Ketene dagegen über ein intermediäres dipolares Produkt^[2].

Wir haben gefunden, daß Ketene mit Iminen selbst bei tiefen Temperaturen leicht reagieren, offenbar ebenfalls über eine zwitterionische Zwischenstufe^[3].

Die Addition von Diphenylketen (1a) an *N,N*-Diäthylphenyläthylamin (2a) oder von Bis(*N,N*-Diäthylamino)acetylen (2b) bei -50 °C in ätherischer Lösung führt zur fast quantitativen Bildung des Cyclobutanons (5) bzw. (6). Die Strukturbestimmung beruht auf Infrarot- und Kernresonanzmessungen. Aus Diphenylketen (1a) und *N,N*-Diäthylpropinyl-