

Herbert Röttle*, Wolfgang Martin*, Jean F. M. Oth** und Gerhard Schröder*

Versuche zur Darstellung des [12]Annulens; Synthese von *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen-(2.4.6.9.11) sowie *anti*-Tricyclo[6.4.0.0^{2.7}]dodecatetraen-(3.5.9.11) (dimeres Benzol)¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe* und den Union Carbide European Research Associates, Brüssel**

(Eingegangen am 24. Juni 1969)

Bei der Bestrahlung von *syn*-Tricyclo[6.4.0.0^{9.12}]dodecatetraen-(2.4.6.10) (**1**) mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei ca. -30° entstehen *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen-(2.4.6.9.11) (**2** bzw. **3**). **2** isomerisiert sich bei ca. 20° zum dimeren Benzol **4**. — Zwischen **2** und **3** scheint ein photochemisches Gleichgewicht zu bestehen. Bei längeren Einstrahlungszeiten bildet sich aus **2** und/oder **3** 1-Phenyl-hexatrien-(1.3.5) (**5**). — Die Deutung dieser Befunde fußt auf den Woodward-Hoffmann-Regeln für elektrocyclische und sigmatrope Reaktionen. Der Bildungsmechanismus von **2** und **3** schließt mit größter Wahrscheinlichkeit [12]Annulene ein, deren gemeinsames Merkmal eine ausgeprägte Thermolabilität sein muß.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von Sondheimer und Mitarbb.²⁾ ist das Gebiet der höhergliedrigen Annulene erschlossen worden. Die chemischen und insbesondere die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind recht gut bekannt. Während kürzlich [10]Annulene als sehr thermolabile Substanzen beschrieben wurden³⁾, haben sich [12]Annulene bis heute trotz der Versuche zweier Arbeitskreise einem eindeutigen Nachweis zu entziehen vermocht⁴⁾. So scheinen weder die partielle katalytische Hydrierung eines Bisdehydro-[12]annulens^{4b)} noch der sukzessive Einbau von Doppelbindungen in Cyclododecatrien^{4a)} ein [12]Annulen hervorzubringen.

1) 1a) Teile dieses Berichtes wurden als Kurzmitteilung publiziert: G. Schröder, W. Martin und H. Röttle, Angew. Chem. **81**, 33 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 69 (1969);

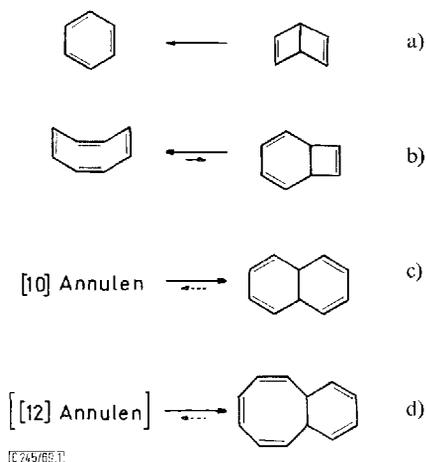
1b) VII. Mitteil. über Annulene. Es sollen gelten: VI. Mitteil.: I. c.^{1a)}; V. Mitteil.: J. F. M. Oth, G. Anthoine und J.-M. Gilles, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 6265; IV. Mitteil.: J. F. M. Oth und J.-M. Gilles, ebenda **1968**, 6259; III. Mitteil.: G. Schröder, W. Martin und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 861 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 870 (1967); II. Mitteil.: G. Schröder und Th. Martini, Angew. Chem. **79**, 820 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 806 (1967); I. Mitteil.: G. Schröder und J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4083.

2) F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. Di Maio, J. Mayer, M. V. Sargent und R. Wolovsky, Chem. Soc. (London), Special Publication Nr. 21, 75 (1967).

3) S. Masamune und R. T. Seidner, Chem. Commun. **1969**, 542; S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5286 (1968); s. auch E. E. van Tamelen und T. L. Burkoth, ebenda **89**, 151 (1967).

4) 4a) G. Wilke, Angew. Chem. **69**, 397 (1957); 4b) R. Wolovsky und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5720 (1965).

Wahrscheinlich sind bicyclische Valenzisomere des [12]Annulens thermodynamisch stabiler als der Monocyclus selbst (Abbild. 1).



Abbild. 1. [6]-, [8]-, [10]- und [12]Annulene im Gleichgewicht mit ihren bicyclischen Valenzisomeren

a) Das Gleichgewicht zwischen [6]Annulen (Benzol) und dem sogenannten Dewar-Benzol liegt ausschließlich auf der Seite des Benzols: $\Delta H_f^\circ(\text{Dewar}) - \Delta H_f^\circ(\text{Benzol}) \cong 60 \text{ kcal/Mol}^{5)}$. b) [8]Annulen oder Cyclooctatetraen ist stabiler als Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7)^{6a)}: $\Delta H_f^\circ(\text{Bicyclooctatrien}) - \Delta H_f^\circ(\text{COT}) = 8.32 \text{ kcal/Mol}^{6b)}$. c) 9,10-Dihydro-naphthalin ist wesentlich energieärmer als [10]Annulene^{3,7)}. d) Wir nehmen nun an, daß das nächst höhere Vinyloge sich analog verhält wie [10]Annulen, d. h. bicyclische Valenzisomere sollten thermodynamisch stabiler sein als [12]Annulen.

Diese Betrachtung und die bisherigen anscheinend nicht erfolgreichen Experimente zur Darstellung des [12] Annulens lassen es ratsam erscheinen, die Synthese des [12]Annulens bei tiefen Temperaturen und unter photolytischen Bedingungen zu versuchen.

Der aus dem dimeren Cyclooctatetraen vom Schmp. 53° leicht zugängliche ungesättigte, tricyclische Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ (**1**)⁸⁾ bot sich für diese Untersuchungen an. Die Woodward-Hoffmann-Regel für electrocyclische Reaktionen⁹⁾ läßt a priori eine durch UV-Licht induzierte Isomerisierung von **1** zu [12]Annulen als durchaus möglich erscheinen.

5) J. F. M. Oth, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **87**, 1185 (1968).

6) 6a) R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. **76**, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 83 (1964); E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, Angew. Chem. **76**, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 442 (1964). 6b) Durch direkte Bestimmung der Isomerisierungswärme Bicyclooctatrien \rightarrow Cyclooctatetraen: J. F. M. Oth und W. R. Roth, unveröffentlicht.

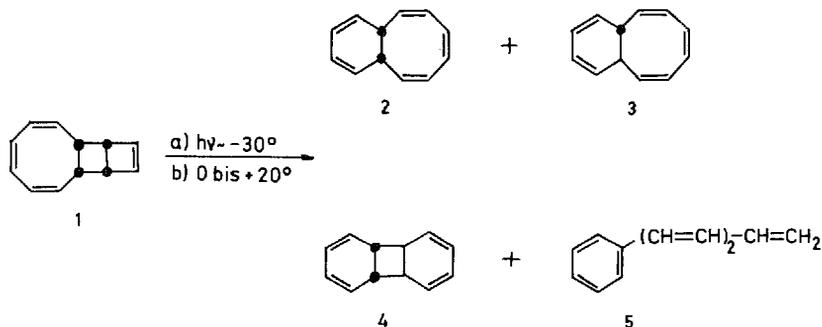
7) E. E. van Tamelen und B. Pappas, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3296 (1963).

8) G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 130 (1966).

9) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

Wird *syn*-Tricyclo[6.4.0.0^{9.12}]dodecatetraen-(2.4.6.10) (**1**) in ätherischer Lösung bei tiefer Temperatur (ca. -30 bis -40°) mit einer Niederdruck-UV-Lampe belichtet, so erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels bei ca. -10° ein gelbes Öl, das, wie NMR-Studien zeigen, aus wenigstens vier neuen Komponenten besteht. Um eventuell vorhandenes [12]Annulen nachzuweisen, wird dieses Öl mit Diimin bei ca. -20° reduziert. Da die Reduktion mit Diimin selbst bei großem Überschuß an Reduktionsmittel nicht vollständig verläuft³⁾, schließt sich eine katalytische Nachhydrierung an. Das Gaschromatogramm des Hydrierungsgemisches zeigt kein Cyclododecan.

Die Abtrennung der einzelnen Komponenten aus bestrahltem **1** gestaltete sich schwierig und war nicht immer eindeutig reproduzierbar: Nicht umgesetztes **1** wird zum größten Teil in Tetrahydrofuranlösung durch Zugabe von festem AgBF_4 als kristalliner Komplex abgeschieden. Durch Säulenchromatographie kann eine weitgehende Abtrennung einzelner Komponenten erreicht werden; es sind dies neben unumgesetztem **1** die Verbindungen **3**, **4** und **5**, wobei **4** aus **2** bei ca. 20 – 40° entsteht.



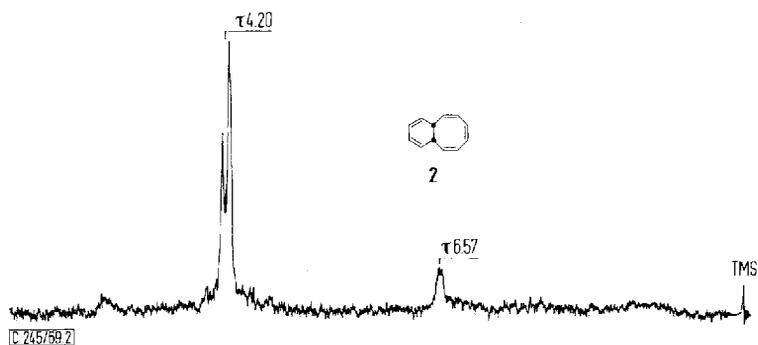
Isolierung und Strukturbeweis der Verbindungen **2**, **3**, **4** und **5**

cis-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen-(2.4.6.9.11) (**2**)

2 entsteht bei der Bestrahlung von **1**; es gelang uns bisher jedoch nicht, auf diesem Wege **2** in ausreichendem Maße rein zu erhalten. Bei der Photolyse von **3** (vide infra) und anschließender Chromatographie bei -10° an imprägniertem (AgBF_4) Kieselgel konnte **2** auf etwa 70%¹⁰⁾ angereichert werden. Eine weitere Reinigung verbot sich aus Substanzmangel. **2**, eine sauerstoffempfindliche, an der Luft leicht polymerisierende Flüssigkeit, isomerisiert bei 41 – 42° und einer NMR-spektroskopisch bestimmaren Halbwertszeit von ca. 16 Minuten glatt zu *cis.anti.cis*-Tricyclo[6.4.0.0^{2.7}]dodecatetraen-(3.5.9.11) (**4**) (vide infra). Im NMR-Spektrum von **2** (Abbild. 2) erkennt man im olefinischen Bereich um τ 4.20 ein relativ schmales Multipllett und bei τ 6.57 ein Pseudosingulett mit einem Intensitätsverhältnis von 5 : 1. Beim Erwärmen auf ca. 40° verschwinden diese Signale auf Kosten von **4**.

Das UV-Spektrum der gleichen Probe hat ein flaches Maximum bei 265 nm und eine Schulter bei 233 nm.

Beim Versuch, **2** als ein Mono-Diels-Alder-Addukt mit Maleinsäureanhydrid bei -5 bis 0° abzufangen, wird nach einigen Stunden in geringen Mengen das Diaddukt **9** isoliert, das sich ebenfalls von **4** ableitet (vide infra). Bei 20° fällt **9** dagegen aus dem Reaktionsgemisch in großer Menge aus.

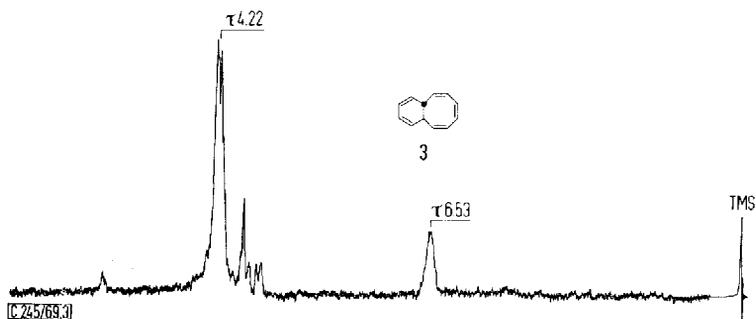


Abbild. 2. NMR-Spektrum von **2** (ca. 70% rein) in CS_2

Die Photolyse von **2** bei -20° mit einer Niederdruck-UV-Lampe führt zu einem Gemisch, in dem sich NMR-spektroskopisch **2**, **3** und **5** nachweisen lassen.

trans-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen-(2.4.6.9.11) (**3**)

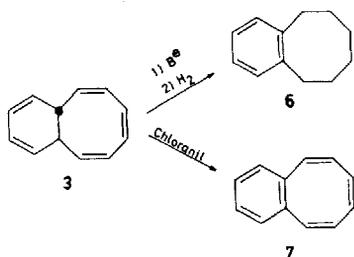
Nach der AgBF_4 -Behandlung und Säulenchromatographie deutet das NMR-Spektrum von bestrahltem **1** auf die Komponenten **3**, **4** und **5**. Dieses Gemisch wird 2 Stunden auf 60° erhitzt, wobei **4** glatt in Benzol zerfällt (vide infra), und anschließend erneut chromatographiert. **3** — eine luftempfindliche, farblose Flüssigkeit — liegt danach in etwa 80proz. Reinheit¹⁰⁾ vor. Das NMR-Spektrum (Abbild. 3) zeigt im olefinischen Bereich ein schmales Multiplett bei τ 4.22 und ein Pseudosingulett bei τ 6.53 mit den relativen Intensitäten von 5 : 0.85. Im UV-Spektrum absorbiert diese Probe bei λ_{max} 252 nm (ϵ 6000).



Abbild. 3. NMR-Spektrum von **3** (ca. 80% rein) in CS_2

Die Konstitution von **3** wurde durch basische Isomerisierung (K-tert.-Butylat in DMSO) und anschließende Hydrierung zu Benzocycloocten **6**, ferner durch Dehydrierung mit Chloranil in Benzol bei 20° zu Benzocyclooctatetraen (**7**) erhärtet.

¹⁰⁾ NMR-spektroskopisch ermittelter Reinheitsgrad.



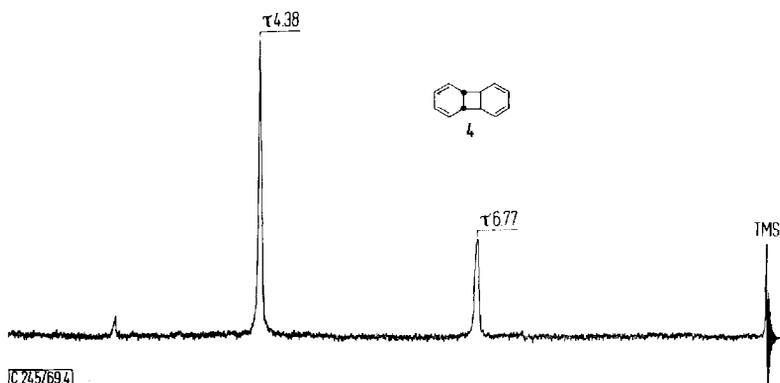
3 reagiert bei 20° nicht mit Maleinsäureanhydrid, was offensichtlich auf ein verdrehtes 1,3-Cyclohexadiensystem hinweist, das nur in der *trans*-Verbindung enthalten sein kann.

Bei der Bestrahlung von **3** bei -30° lassen sich NMR-spektroskopisch die Verbindungen **2**, **3** und **5** nachweisen (s. exper. Teil: Darstellung von **2**).

cis.anti.cis-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecatetraen-(3.5.9.11) (**4**)

Zur Isolierung von **4** wird bei -30° belichtetes **1** einige Zeit auf 20° erwärmt (dabei lagert sich **2** thermisch in **4** um, vide supra) und wie üblich aufgearbeitet. Durch Chromatographie an imprägniertem (AgBF₄) Kieselgel bei ca. 10° kann **4** abgetrennt und durch Umkristallisation aus Pentan gereinigt werden. **4** ist eine kristalline (Schmp. 27,5–29°), farblose, thermolabile Substanz, deren Halbwertszeit bei 40° 5,75 Stdn. beträgt¹¹⁾.

Thermisch¹²⁾ und photolytisch zerfällt **4** glatt und ausschließlich in zwei Moleküle Benzol. Das NMR-Spektrum von **4** in CCl₄ (Abbild. 4) besteht aus zwei Pseudosingulets bei τ 4,38 und 6,77 mit den relativen Intensitäten von 2 : 1. Im UV-Spektrum zeigt **4** λ_{\max} 266 nm (ϵ 5900).

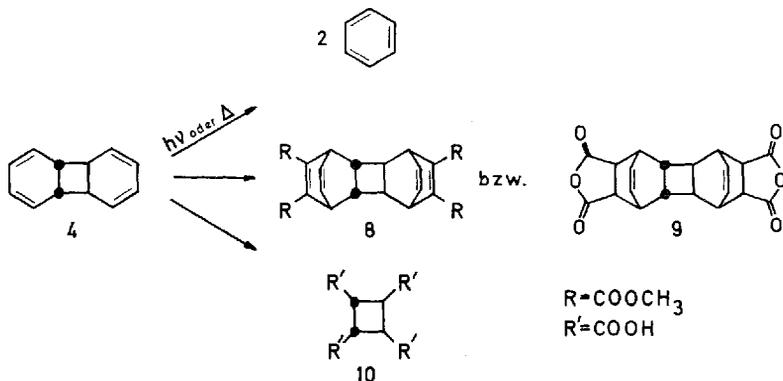


Abbild. 4. NMR-Spektrum von **4** (rein) in CCl₄

¹¹⁾ Der in der Kurzmitteilung^{1a)} genannte Wert von 3,5 Stdn. ist unzutreffend. Den modifizierten Wert erhielten wir über die Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Parameter der Zerfallsreaktion von **4** in einem temperaturprogrammierten Mikrokalorimeter (Veröffentlichung geplant).

¹²⁾ Der Zerfall gehorcht nicht der *Woodward-Hoffmann*-Regel für Cycloadditionen^{12a)} und ist somit wohl diradikalisch zu formulieren. ^{12a)} R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Maleinsäureanhydrid entstehen die Diaddukte **8**⁸⁾ bzw. **9**¹³⁾. Ozonolyse von **4** in 90proz. Essigsäure und Nachoxydation mit Wasserstoffperoxid führen zur bekannten¹⁴⁾ *cis.anti.cis*-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (**10**).



1-Phenyl-hexatrien-(1.3.5) (**5**)

5 ist eine instabile, leicht polymerisierende Verbindung, die nicht rein erhalten werden konnte, und deren Anteil im Reaktionsgemisch von bestrahltem **1** durch längere Belichtungszeiten erhöht werden kann. Durch katalytische Hydrierung des einmal chromatographierten Rohproduktes und anschließende Trennung des Gemisches mittels präparativer Gaschromatographie kann **5** indirekt als 1-Phenylhexan nachgewiesen werden. Eine durch Säulenchromatographie an **5** angereicherte Probe (NMR-spektroskopisch bestimmter Gehalt ca. 80%) zeigt im NMR-Spektrum ein Pseudosingulett bei τ 2.80 und Absorptionen im Bereich von τ 3,4–5,0, wobei die Schwerpunkte der Signale um τ 3,5, 3,8 und 4,9 zu finden sind. Im UV-Spektrum dieser Probe finden sich u. a. Maxima bei 324, 312 und 300 nm, die **5** zukommen dürften¹⁵⁾.

Diskussion

Die hier skizzierte mechanistische Deutung der Entstehung der Isomeren **2**, **3**, **4** und **5** reflektiert nur eine – allerdings plausible – Möglichkeit. Sie basiert auf den

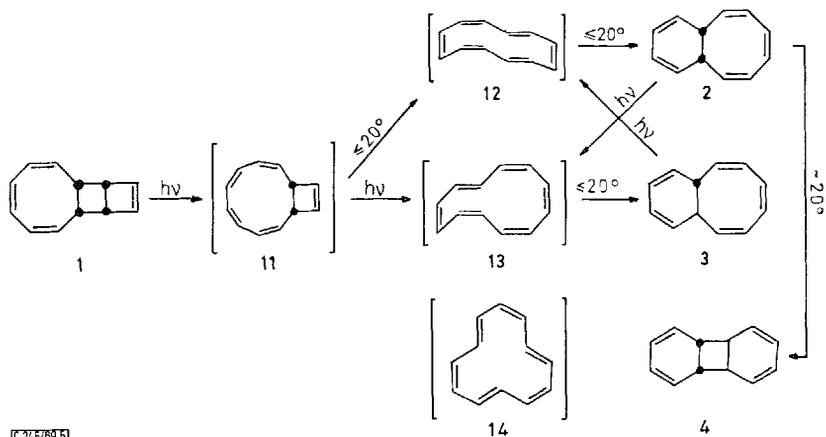
¹³⁾ E. H. Gold und D. Ginsburg, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 15: Das Tetramesylat des Tricyclo[6.4.0.0^{2.7}]dodeca-4.10-dien-3.6.9.12-tetrols gibt mit Natriumjodid in Aceton eine Zwischenstufe, die mit Maleinsäureanhydrid abgefangen werden konnte. Dieses Diaddukt ist mit **9** identisch (IR-Spektrenvergleich). Für die Zwischenstufe wird von den Autoren **4** diskutiert.

¹⁴⁾ R. Criegee und H. Höver, Chem. Ber. **93**, 2521 (1960); G. W. Griffin, A. F. Velturo und K. Furukawa, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2725 (1961).

¹⁵⁾ Diese Daten decken sich mit Literaturangaben: H. C. Barany, E. E. Braude und J. A. Coles, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2093; H. M. Walborsky und J. F. Pendleton, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1405 (1960).

Woodward-Hoffmann-Regeln für electrocyclische⁹⁾ und sigmatrope¹⁶⁾ Reaktionen, die es gestatten, das auf den ersten Blick komplexe Reaktionsgeschehen zu ordnen und zu verstehen.

Es sei angemerkt, daß den nachgewiesenen und postulierten mono-, bi- und tri-cyclischen ungesättigten Systemen gemäß der Woodward-Hoffmann-Regel für electrocyclische Reaktionen stets mehrere Wege offen stehen, um unter dem Einfluß von Licht und Wärme weiterzureagieren. In unserer mechanistischen Betrachtung wird jeweils nur ein solcher Weg in Betracht gezogen (Abbild. 5). Nur die Umlagerung $2 \rightarrow 4$ ist eindeutig.



Abbild. 5. Mechanistische Deutung der Entstehung von **2**, **3** und **4** bei der Photolyse von **1** ¹⁷⁾. Die angegebenen Temperaturen stellen Maximalwerte dar

Bei der Photolyse von **1** erleidet die dem Acht- und Vierring gemeinsame σ -Bindung einen disrotatorischen Bindungsbruch. Dabei kann **11** entstehen. Eine nachfolgende thermisch induzierte electrocyclische Reaktion unter Einbeziehung von zehn Elektronen bringt [12]Annulene mit *cis.cis.cis.trans.cis.trans*-Konfiguration der Doppelbindungen hervor (**12**), das sich unter Beteiligung von sechs Elektronen zu **2** isomerisieren kann. Ein photochemisch induzierter Bindungsbruch überführt **2** – vielleicht über die Zwischenstufe **13** mit nachfolgender thermisch ausgelöster Isomerisierung von **13** – in **3**. **3** wiederum setzt sich in Gegenwart von UV-Licht mit **2** in ein Gleichgewicht – vermutlich über [12]Annulene (**12**). Die Entstehung von **3** ist aber auch über den Weg **11** \rightarrow **13** \rightarrow **3** denkbar und möglich, also ohne Einbeziehung von **2**. Wir vermögen nicht zu entscheiden, welches Gewicht die Reaktionswege **11** \rightarrow **12** \rightarrow **2** (\rightarrow **13** \rightarrow **3**) bzw. **11** \rightarrow **13** \rightarrow **3** (\rightarrow **12** \rightarrow **2**) besitzen.

Im Falle des [16]Annulens liegen überzeugende Hinweise für einen sehr leichten thermischen Übergang zwischen verschiedenen Konfigurationen vor¹⁸⁾. Es ist durchaus möglich, daß **12** bzw. **13** mit anderen [12]Annulenen in einem Gleichgewicht stehen, z. B. mit **14**.

¹⁶⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2511 (1965).

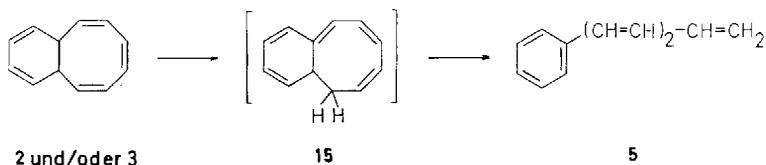
¹⁷⁾ Die Strukturen in eckigen Klammern sind postuliert.

¹⁸⁾ J. F. M. Oth und J.-M. Gilles, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 6259.

Wir hoffen, durch weitere Versuche bei tieferen Temperaturen unsere Annahmen erhärten bzw. modifizieren zu können*).

Bei Temperaturen um 20–40° valenzisomerisiert sich **2** glatt zu **4**. Diese letzte Reaktion ist der Entstehung von 7.8-Dimethyl-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) aus 7.8-Dimethyl-cyclooctatrien-(1.3.5)¹⁹⁾ ganz analog.

Bei der Bestrahlung von **3** (**2**) wird nun neben **2** (**3**) noch 1-Phenyl-hexatrien-(1.3.5) (**5**) eindeutig nachweisbar, eine Verbindung, die bei der Einwirkung von UV-Licht auf **1** ebenfalls und insbesondere bei längeren Einstrahlungszeiten anfällt. Mechanistisch läßt sich die Entstehung von **5** aus Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen-(2.4.6.9.11) (**2** und/oder **3**) folgendermaßen deuten:



Eine photochemisch eingeleitete suprafaciale sigmatrope 1,7-H-Verschiebung¹⁶⁾ bringt **15** hervor, das dann unter Einbeziehung von acht Elektronen in einer elektro-cyclischen Reaktion, die wiederum photolytisch induziert sein dürfte, **5** ergibt.

Unsere Untersuchungen wurden entscheidend durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* gefördert, denen wir (H. R., W. M., G. S.) vielmals danken.

Beschreibung der Versuche

Alle UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2 und — sofern nicht besonders erwähnt — in Cyclohexan aufgenommen; die NMR-Spektren mit einem Varian A 56/60a-Gerät und — sofern nicht anders angegeben — in Schwefelkohlenstofflösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard gemessen. Für die gaschromatographischen Untersuchungen diente ein Varian Aerograph A 90 P 3-Gerät, Trägergas H_2 .

Die Belichtungen bei tiefen Temperaturen werden in einem mit Sichtscheibe und Tür versehenen Metallkasten mit Aluminiumbodenplatte durchgeführt. Die zu bestrahlende Lösung befindet sich in einem Quarzzylinder mit Kühlfinger. Im Abstand von 8 cm davon ist eine Niederdruck-UV-Lampe (500 V, 200 mA, Fa. Gränzel, Karlsruhe) angebracht. Die Lösung wird durch die Bodenplatte von einem außerhalb des Kastens angebrachten Magnetrührer durchmischt. Spülung mit Reinstickstoff und Trocknung mit P_2O_5 verhindern die Ozonbildung und das Abscheiden von Eis auf dem Belichtungsgefäß. Zur Kühlung wird Methanol aus einem Kryostaten durch den Kühlfinger gepumpt.

* *Anm. b. d. Korr.* (28. 8. 69): Bei der Bestrahlung von **1** bei -100° entsteht in einer Ausbeute von $\geq 70\%$ tatsächlich ein thermolabiles [12]Annulen mit sehr wahrscheinlich alternierenden *cis/trans*-Doppelbindungen (**14**). Im NMR-Spektrum zeigt **14** zwei Pseudosingulets bei τ 3.1 und 4.1 im Intensitätsverhältnis 1 : 1. Hydrierung über Rhodium-Katalysator bei -75° ergibt Cyclododecan. Bei -40° bildet sich aus **14** ausschließlich und eindeutig *cis*-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen (**2**). *J. F. M. Oth, H. Röttle und G. Schröder*, unveröffentlichte Versuche.

¹⁹⁾ *R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, J. Amer. chem. Soc.* **89**, 7130 (1967).

trans-Bicyclo[6.4.0]docecapentaen-(2.4.6.9.11) (**3**) und *cis.anti.cis-Tricyclo[6.4.0.0²-7]dodecatetraen-(3.5.9.11)* (**4**): 2.8 g *syn-Tricyclo[6.4.0.0⁹.12]dodecatetraen-(2.4.6.10)* ($C_{12}H_{12}$, **1**) werden in 240 ccm Äther bei -30° (Kryostattemperatur -45°) zwischen 7 und 88 Stdn. bestrahlt. Bei längeren Bestrahlungszeiten steigt zwar der Umsatz, aber gleichzeitig nimmt der Anteil an **5** zu. Am günstigsten ist eine Bestrahlungsdauer von etwa 20 Stdn. Nach Beendigung der Belichtung wird der Äther im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 40 ccm THF aufgenommen. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. hat sich **2** weitgehend in **4** umgewandelt. Nun wird die THF-Lösung auf -20° abgekühlt und mit 1.4 g festem $AgBF_4$ versetzt, wobei der $AgBF_4$ -Komplex von **1** momentan ausfällt. Man rührt noch 5 Min. und filtriert. Das Filtrat wird mit überschüssiger wäbr. NaCl-Lösung zersetzt und nach Zugabe von 100 ccm Äther im Scheidetrichter von abgeschiedenem AgCl getrennt. Die äther. Lösung wird 3 mal mit je 50 ccm Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Äther/THF-Gemisches wird mit Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther erneut abgezogen. Es bleiben 2.1 g eines gelben Öles zurück, das noch **1** enthält. Dieses Öl wird bei $+10^\circ$ an Kieselgel, das mit 0.7% $AgBF_4$ imprägniert ist (Füllhöhe 30 cm, Durchmesser 2.8 cm), mit Pentan chromatographiert. Die ersten 40 ccm Eluat enthalten vorwiegend dimeres Benzol (**4**) (60–80 mg), das aus Pentan umkristallisiert wird, Schmp. $27.5-29^\circ$, die nächsten 100 ccm hauptsächlich **3**, neben **4** und **5**. Dann folgen etwa 150 ccm mit den Verbindungen **3** und **5** (letztere überwiegt). Die drei Fraktionen enthalten zusammen 1.46 g **3**, **4** und **5**. Das entspricht einem Umsatz von 52%, bezogen auf **1**.

Zur weiteren Reinigung von **3** wird die lösungsmittelfreie Fraktion **2** (ca. 1 g) 2 Stdn. auf 60° erhitzt. Nach Abziehen des aus **4** entstandenen Benzols wird ein Teil (250 mg) des zurückbleibenden Öles über Al_2O_3 (neutral) mit Pentan chromatographiert (Füllhöhe 20 cm, Durchmesser 1.2 cm), wobei die Tropfgeschwindigkeit ziemlich hoch eingestellt wird, um längeres zur Zersetzung führendes Verweilen von **3** auf der Säule zu vermeiden. Nach Abziehen des Pentans (zuletzt bei $20^\circ/0.1$ Torr) werden ca. 60 mg **3** (Reinheit 80%) als farbloses Öl isoliert.

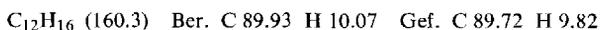
cis-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen-(2.4.6.9.11) (**2**): 2.8 g **1** werden in 240 ccm Äther 20 Stdn. bei -30° belichtet. Das Lösungsmittel wird bei etwa 20° im Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl durch Vortrennung mit $AgBF_4$ weitgehend von **1** befreit. Anschließend chromatographiert man, wie bereits beschrieben, bei $+10^\circ$ an imprägniertem Kieselgel. Die 2. Fraktion — etwa 1 g — wird nach Abziehen des Pentans 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Das dabei aus **4** entstandene Benzol pumpt man ab und belichtet einen Teil des zurückbleibenden Öles (400 mg), das überwiegend **3** enthält, in 150 ccm Äther bei -30° 2.5 Stdn. Der Äther wird bei -20° abgezogen und der Rückstand — er enthält nach einer NMR-Probe, die einige Zeit auf 30° erwärmt wird, ca. 35% **2** — bei -8° an imprägniertem Kieselgel (0.7% $AgBF_4$) mit Pentan chromatographiert (Füllhöhe 25 cm, Querschnitt 1.7 cm). Die ersten Fraktionen enthalten **3**, **2** und **5**, wobei **3** überwiegt. Nach 250–300 ccm Pentan-Eluat eluiert man mit Pentan/Äther (80 : 20), von dem man ca. 40 ccm auffängt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -10° im Rotationsverdampfer werden ca. 50 mg **2** (Reinheit ca. 70% nach NMR) als leicht gelbes Öl isoliert.

Photolyse von 2: Ca. 50 mg **2** (NMR-Spektrum dieser Probe stimmt praktisch mit dem in Abbild. 2 überein) werden in einem Quarz-NMR-Rohr in deuteriertem Diäthyläther bei -20° ca. 15 Stdn. mit einer Niederdruck-UV-Lampe bestrahlt. Das NMR-Spektrum des anfallenden Reaktionsgemisches läßt keine eindeutige Aussage über den relativen Gehalt an **2**, **3** und **5** zu. Das Gemisch wird daher erwärmt, dabei lagert sich **2** über **4** in Benzol um. Das NMR-Spektrum dieser Probe sagt aus, daß der relative Anteil von **3** verglichen mit dem des Ausgangsgemisches auf wenigstens das Doppelte angestiegen ist. Das erwärmte Be-

strahlungsgemisch wird i. Vak. von Benzol befreit und das NMR-Spektrum erneut aufgenommen. Der relative Anteil an **5** hat gegenüber dem des Ausgangsmaterials zugenommen.

Versuchter Nachweis eines [12]Annulens durch Reduktion zu Cyclododecan: 500 mg eines Belichtungsansatzes von **1**, der bei -10° chromatographiert und bis zur Hydrierung höchstens einer Temp. von -5° ausgesetzt wird, werden in 50 ccm kaltem Methanol aufgenommen und zu einer auf -75° gekühlten Aufschlämmung von 50,0 g Kaliumsalz der Azodicarbonsäure²⁰⁾ in 150 ccm Methanol gegeben. Innerhalb von 45 Min. werden 31,2 g Eisessig in 70 ccm Methanol zugetropft. Es wird langsam auf -20° bis -10° erwärmt. Wenn die N_2/CO_2 -Entwicklung nach etwa 2 Stdn. nachläßt, wird noch so lange bei 0° gerührt, bis die Lösung farblos geworden ist. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser extrahiert man 3 mal mit je 50 ccm Pentan. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Pentans bleibt ein gelbes Öl zurück. Dieses wird mit Pd/C in Äthylacetat nachhydriert. Man filtriert, zieht das Äthylacetat ab und destilliert in einer Kurzwegapparatur. Das farblose Öl, das nach seinem Gaschromatogramm (Siliconsäule 120°) aus 4 Komponenten besteht, enthält kein Cyclododecan. Auch im NMR-Spektrum fehlt das scharfe Singulett des Cyclododecans bei τ 8.66²¹⁾.

5.6.7.8.9.10-Hexahydro-benzocycloocten (6) und Benzocyclooctatetraen (7) aus 3: 1,25 g mit $AgBF_4$ vorgereinigtes Belichtungsprodukt werden zu trockenem Kalium-*tert.*-butylat in 60 ccm DMSO gegeben. Die tiefblaue Lösung wird 2 Stdn. auf 40° erhitzt und dann noch 14 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man zersetzt mit Wasser und extrahiert 6 mal mit je 50 ccm Pentan, wäscht mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Beim Einengen erhält man 680 mg eines roten Öles, das über Pd/C (in Äthanol) hydriert wird. Gaschromatographisch (Siliconsäule 180°) trennt man 150 mg **6** ab (11%, bez. auf eingesetztes Belichtungsprodukt), dessen Brechungsindex mit dem Literaturwert²²⁾ übereinstimmt. — UV: λ_{max} 267 nm (ϵ 640).



589 mg **3** werden mit 7 g Chloranil in 50 ccm Benzol 72 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nicht gelöstes Chloranil wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Man engt das braune Filtrat ein, nimmt in 100 ccm Äther auf, extrahiert mit insgesamt 300 ccm 4proz. Kalilauge, wäscht mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Äthers bleibt ein grünes Öl zurück, das in einer Kurzwegapparatur destilliert wird. Man erhält 340 mg **7** (58%, bezogen auf **3**), Schmp. $50-50.5^{\circ}$ (aus Äthanol); Schmp. und IR-Spektrum stimmen mit den Literaturangaben²²⁾ überein.

4 aus 2: 50 mg **2** werden bei -10° in CS_2 gelöst und die Isomerisierung zu **4** NMR-spektroskopisch verfolgt (Gerätetemperatur $41-42^{\circ}$).

Thermisches und photolytisches Verhalten von 4: **4** wird in CCl_4 -Lösung in einem NMR-Röhrchen im Thermostaten auf 40° erwärmt. Der Zerfall in Benzol wird an der Abnahme der beiden Signale von **4** und an der Zunahme des Benzolsignals verfolgt.

80 mg **4** werden bei -10° in einem NMR-Quarzröhrchen in perdeutertem Äther bestrahlt (Füllhöhe 30 mm). Nach 18 Stdn. (NMR-Messungen nach kürzeren Zeiten wurden nicht vorgenommen) ist **4** quantitativ in Benzol zerfallen.

Diels-Alder-Addukte von 4: 233 mg eines Gemisches von **3**, **4** und **5** (enthält 36% **4**) werden in 10 ccm Äther mit 400 mg Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 20° 20 Stdn. gerührt. Es werden 146 mg **8** isoliert (62%, bezogen auf **4**); Schmp. $195-203^{\circ}$ (aus Aceton); im UV-Spektrum nur Endabsorption (ϵ_{225} 8500); im NMR-Spektrum erscheinen vier olefinische

²⁰⁾ J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **271**, 127 (1892).

²¹⁾ J. J. Burke und P. C. Lauterbur, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1870 (1964).

²²⁾ R. Huisgen und W. Rapp, Chem. Ber. **85**, 826 (1952); G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).

Protonen als Triplett um τ 3.5; vier allylständige Brückenkopfprotonen als Multipllett um τ 5.96; zwölf Methylprotonen als Singulett bei τ 6.25 und vier tert.-Cyclobutylprotonen als Pseudosingulett bei τ 8.76²³⁾.

$C_{24}H_{24}O_8$ (440.4) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.17 H 5.64

162 mg eines Gemisches von **3**, **4** und **5** (enthält 38% **4**) werden in 5 ccm Äther und 200 mg *MSA* bei 20° gerührt. **9** scheidet sich sofort ab; Schmp. > 300° (aus Äther); 127 mg (92%, bezogen auf **4**).

$C_{20}H_{16}O_6$ (352.4) Ber. C 68.18 H 4.58 Gef. C 67.89 H 4.68

Diels-Alder-Addition von 2 an Maleinsäureanhydrid (MSA) zum Addukt 9: 200 mg eines bei -10° – ohne Vortrennung mit $AgBF_4$ – chromatographierten Belichtungsansatzes werden in 2 ccm gekühltem Äther, der 100 mg *MSA* enthält, gelöst (Temp. -5–0°). Nach mehreren Std. scheiden sich wenige mg **9** ab. Aus dem Filtrat fallen beim Erwärmen auf Raumtemp. schnell größere Mengen **9** aus.

Oxydativer Abbau von 4 zur cis.anti.cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (10): 360 mg eines Gemisches von **3**, **4** und **5**, das 60% **4** enthält, werden in 67 ccm 90proz. Essigsäure bei 0° ozonisiert. Nach 1stdg. Einleiten von *Ozon* wird mit 30 ccm 15proz. H_2O_2 -Lösung 150 Std. bei 50° nachoxydiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Kristallbrei zurück, der in wenig Äther aufgenommen wird. Dabei bleibt **10** ungelöst zurück. Aus Eisessig Schmp. 227–234°²⁴⁾.

Synthese von 1-Phenyl-hexatrien-(1.3.5) (5): 2.0 g **1** werden in 240 ccm Äther bei 0° 40 Std. belichtet. Der Äther wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der gelbe ölige Rückstand an neutralem Al_2O_3 mit Cyclohexan bei Raumtemp. chromatographiert. Die ersten 8 Fraktionen zu je etwa 10 ccm bestehen hauptsächlich aus **1**, **3** und **4**, die Fraktionen 9–14 dagegen enthalten ganz überwiegend **5**.

Wird ein Belichtungsansatz nach Chromatographie an imprägniertem Kieselgel katalytisch mit *Pd/C* in Äthylacetat hydriert und nach Destillation in einer Kurzwegapparatur gaschromatographisch analysiert, so erhält man ein Gemisch, das aus 4 Komponenten besteht. Diese werden durch präparative Gaschromatographie (Siliconsäule 145°) getrennt. Dabei erhält man als 1. Komponente *1-Phenyl-hexan*, das durch Elementaranalyse sowie NMR- und IR-Spektrenvergleich mit authent. Material, das auf unabhängigem Wege synthetisiert wurde²⁵⁾, identifiziert werden konnte.

$C_{12}H_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.63 H 11.05

²³⁾ Diplomarbeit *B. Flügel*, Univ. Karlsruhe 1965.

²⁴⁾ Authentisches Material¹⁴⁾ wurde dankenswerterweise von Prof. *R. Criegee* zur Verfügung gestellt.

²⁵⁾ *H. Gilman* und *R. N. Meals*, *J. org. Chemistry* **8**, 126 (1943).