

Gerhard Schröder*, Uwe Prange*, Bernd Putze*, Jan Thio* und
Jean F. M. Oth**

Überbrückte Bishomotropylium-Ionen aus Bicyclo[4.3.1]decatrienen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe* und der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich**

(Eingegangen am 7. Mai 1971)

Den in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ stabilen 1.6-methano-überbrückten Bishomotropylium-Ionen **8** und **14** liegt das Bicyclo[4.3.1]decatrien-Skelett zugrunde, das, letztlich ausgehend von Bullvalen (**3**), leicht dargestellt werden kann. So bildet **3** mit Blei(IV)-acetat das 7.10-Diacetoxycyclo[4.3.1]decatrien **4**, aus dem **11**—**13** erhalten werden können. Mit Quecksilberdibromid gibt **3** das Bicyclo[4.2.2]decatetraen **5**²⁾. Die Bicyclo[4.3.1]decatriene **6**, **7** und **9** entstehen bei der Addition der entsprechenden Elektrophile an **5**. Der Mechanismus der unter Umlagerung ablaufenden elektrophilen Additionsreaktionen wird diskutiert. Das entscheidende Zwischenprodukt ist das überbrückte Bishomotropylium-Ion **8**.

Bridged Bishomotropylium Ions from Bicyclo[4.3.1]decatrienes¹⁾

The 1.6-methano-bridged bishomotropylium ions **8** and **14** are stable in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ solution. **8** and **14** contain the bicyclo[4.3.1]decatrienylium skeleton which can be synthesized quite easily starting from bullvalene (**3**). **3** and lead tetraacetate generate the 7.10-diacetoxycyclo[4.3.1]decatriene **4** which can be transformed into **11**—**13**. Mercury dibromide transforms **3** into the bicyclo[4.2.2]decatetraene **5**²⁾. Addition of the corresponding electrophiles to **5** leads to the bicyclo[4.3.1]decatrienes **6**, **7** and **9**. The mechanism of the electrophilic addition reactions with rearrangement is discussed. The crucial intermediate is the bridged bishomotropylium ion **8**.

Hält man den Begriff der Aromatizität für nützlich, wird man auch das von *Winstein*³⁾ in die organische Chemie eingeführte Konzept der Homoaromatizität anerkennen. Formal entstehen Homoaromaten durch Aufweiten des σ -Gerüsts eines Aromaten (z. B. Einschieben einer CH_2 -Gruppe). Die Vorsilben Mono, Bis und Tris kennzeichnen die Zahl der Stellen, an denen eine Aufweitung erfolgte.

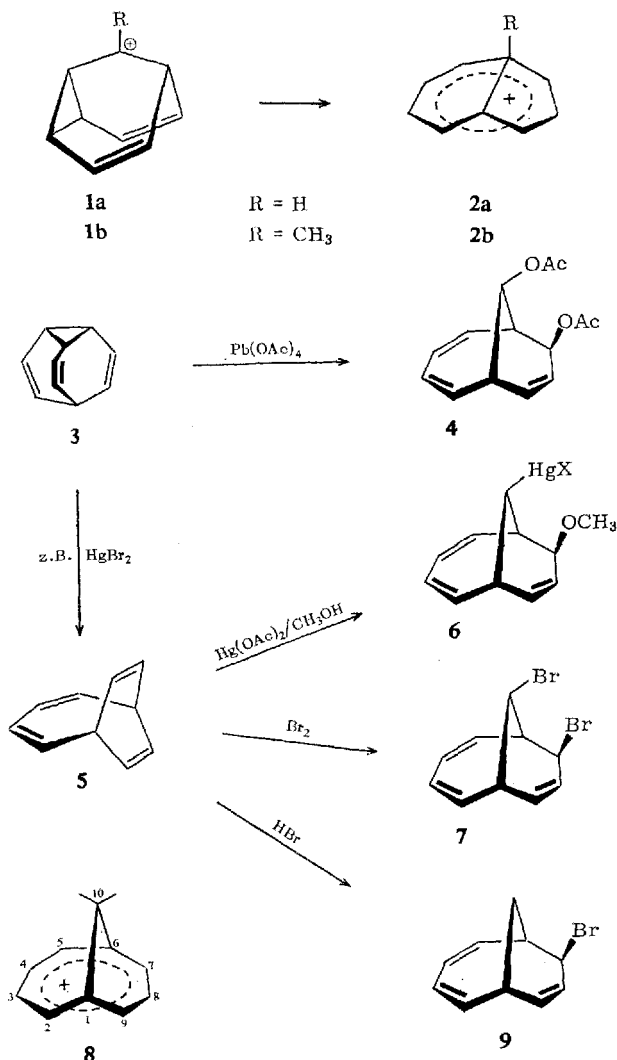
Es sind eine Reihe von homoaromatischen Kationen und Anionen bekannt³⁾, die insbesondere durch ihre NMR-Spektren charakterisiert worden sind. Bemerkenswert ist, daß bei neutralen Homoaromaten, z. B. beim Homobenzol oder Cycloheptatrien, ein NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisbarer Trend zur π -Elektronendelokalisation fehlt.

1) XIII. Mitt. über Annulene. XII. Mitt.: *J. F. M. Oth* und *G. Schröder*, *J. chem. Soc. [London]* **B** **1971**, 904.

2) *H.-P. Löffler* und *G. Schröder*, *Angew. Chem.* **80**, 758 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 736 (1968).

3) *S. Winstein* in *Aromaticity*, *Chem. Soc. Special Publication No. 21*, 1 (1967).

Neben den in dieser Arbeit zu behandelnden Bicyclo[4.3.1]decatrienylium-Kationen **8** kennt man das Bicyclo[4.3.0]nonatrienylium-Kation (**2a**)⁴⁾ und das 1-Methylderivat (**2b**)⁵⁾. **2a** und **2b**, die ausschließlich durch ihre NMR-Spektren charakterisiert wurden, sind im Reaktionsmedium $\text{FSO}_3\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ recht instabil. Sie bilden bei $\sim -50^\circ$ nicht identifizierte Produkte. Vorläufer von **2** sind die Barbaralyl-Kationen (**1**), die sich um -120° irreversibel in **2** umlagern. Unterhalb dieser Temperatur (ca. -130°) zeigen **1a** und **1b** recht bemerkenswerte reversible Umlagerungen^{4,6)}, die im Fall von C_9H_9^+ , **1a**, zur Gleichwertigkeit aller neun Protonen auf der NMR-Zeitskala führen.



4) P. Ahlberg, D. L. Harris und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4454 (1970).

5) P. Ahlberg, D. L. Harris und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2146 (1970).

6) P. Ahlberg, J. B. Grutzner, D. L. Harris und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3478 (1970).

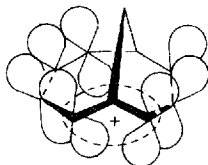
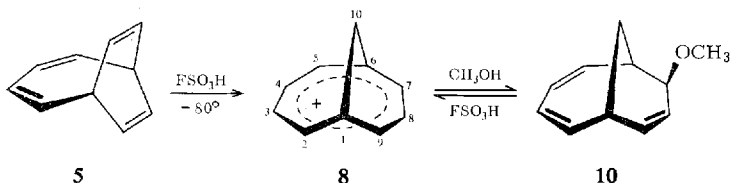
Das den 1.6-methano-überbrückten Bishomotropylium-Ionen **8** zugrunde liegende Bicyclo[4.3.1]decatrien-Skelett kann auf zwei Wegen dargestellt werden.

1) Dibromcarben-Addition an Norbornadien führt unter Ringerweiterung zum 3.4-Dibrom-bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6), das mit Lithium in tert.-Butylalkohol in den Kohlenwasserstoff übergeführt wird. Nochmalige Dibromcarben-Addition, Ringerweiterung und Reduktion ergeben Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7), das bei nochmaliger Anwendung dieser Reaktionssequenz dann Bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.7) hervorbringt⁷⁾.

2) Ein sehr nützliches Ausgangsmaterial zur Darstellung von Bicyclo[4.3.1]decatrienen ist Bullvalen (**3**).

So bildet Bullvalen (**3**) mit Blei(IV)-acetat das 7.10-Diacetoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien **4** (65%). In Gegenwart von Schwermetallsalzen wie Palladium(II)-chlorid⁸⁾ oder Quecksilber(II)-bromid²⁾ lagert sich **3** glatt in das Bicyclo[4.2.2]decatetraen **5** um. Die Entstehungsmechanismen von **4** und **5** (HgBr₂-Methode) aus **3** sind noch nicht aufgeklärt.

Bei der Methoxymercurierung⁹⁾, der Bromierung und Hydrobromierung¹⁰⁾ von **5** erhält man jeweils in guten Ausbeuten **6** (ca. 75%), **7** (72%) bzw. **9** (91%). Wir vermuten, daß die treibende Kraft für die unter Umlagerung ablaufenden elektrophilen Additionsreaktionen die intermediäre Bildung eines überbrückten Bishomotropylium-Ions **8** ist (vide infra, Mechanismus der elektrophilen Addition). Dieser Verdacht führte uns dazu, die Einwirkung von Fluorsulfonsäure auf **5** bei -80° näher zu untersuchen¹¹⁾. Dabei entsteht glatt das NMR-spektroskopisch direkt und durch Abfangreaktionen indirekt nachweisbare Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kation



⁷⁾ E. Vogel, W. R. Roth und M. Fus, Dissertation M. Fus, Univ. Köln 1968.

⁸⁾ E. Vedejs, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4751 (1968).

⁹⁾ H.-P. Löffler und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2119.

¹⁰⁾ M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 1579.

¹¹⁾ G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman und J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3251.

(8). In der *Winsteinschen* Arbeitsgruppe wurde gleichzeitig die gleiche Reaktion mit identischem Resultat durchgeführt¹²⁾. Das Kation ist thermisch recht stabil und in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ selbst bei 50° noch Stunden haltbar.

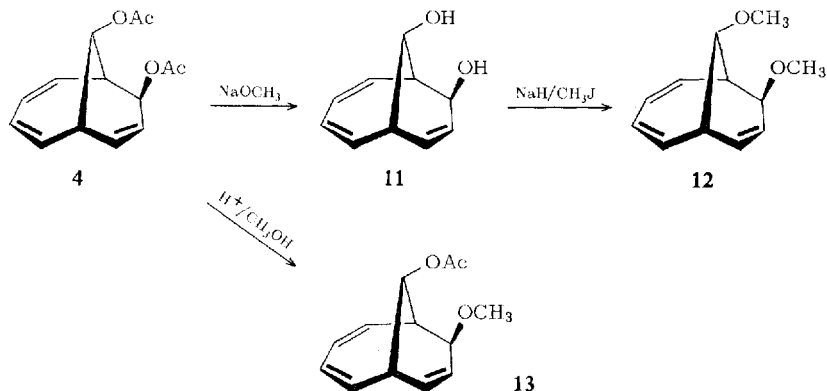
Mit Methanol/Na-Acetat entsteht *exo*-7-Methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (**10**)^{10–12)} (*exo* in Bezug auf die Butadienobrücke). Aus **10** bildet sich mit FSO_3H das Kation **8** glatt zurück. Die Reaktionsgleichung zeigt also zwei Synthesewege für das in stark saurer Lösung stabile überbrückte Bishomotropylum-Ion **8** auf. Das Nucleophil Methanol greift **8** an C-7 (bzw. C-9) an. Für das Vorliegen des *endo*-Isomeren sowie anderer Positionsisomere gibt es keinerlei Anhaltspunkte. Die *exo*-Stellung der Methoxygruppe in **10** wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandion), $\text{Eu}(\text{thd})_3$, bewiesen¹⁰⁾. Die Entstehung des *exo*-Äthers ist vernünftig, da sich das Nucleophil bei Nichtbeachtung sterischer Effekte dem Kation **8** bevorzugt von der Seite mit der geringsten Elektronendichte nähern wird.

Reaktionen von 4, 7 und 9

Das Diacetat **4** bildet mit Na-Methylat in trockenem Methanol unter Umesterung 7.10-Dihydroxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (**11**) (75%); Natriumhydroxid/Wasser führt ebenfalls zu **11**. Bei der durch Trichloressigsäure katalysierten Umsetzung mit trockenem Methanol entsteht dagegen 7-Methoxy-10-acetoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (**13**) (72%). Ob der Einbau der Methoxygruppe an C-7 in **13** einem $\text{S}_{\text{N}}1$ - bzw. $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus folgt, kann noch nicht entschieden werden.

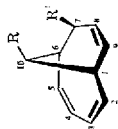
Nach der Methylierung von **11** mit Methyljodid/Natriumhydrid in THF wird 7.10-Dimethoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (**12**) (70%) isoliert.

Die NMR- und UV-Spektren von **4**, **11**, **12** und **13** sind in der Tab. zusammengefaßt. Sie zeigen in ihrem Habitus eine bemerkenswerte Analogie zu **10**.



Analog der glatten Darstellung des überbrückten Bishomotropylum-Ions **8** aus **10** mit Fluorsulfonsäure bildet sich aus **4**, **11** und **12** — die Verbindung **13** wurde nicht untersucht — das 10-Acetoxy- (**14a**), 10-Hydroxy- (**14b**) bzw. 10-Methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kation (**14c**) (NMR-Spektren s. Abbild.).

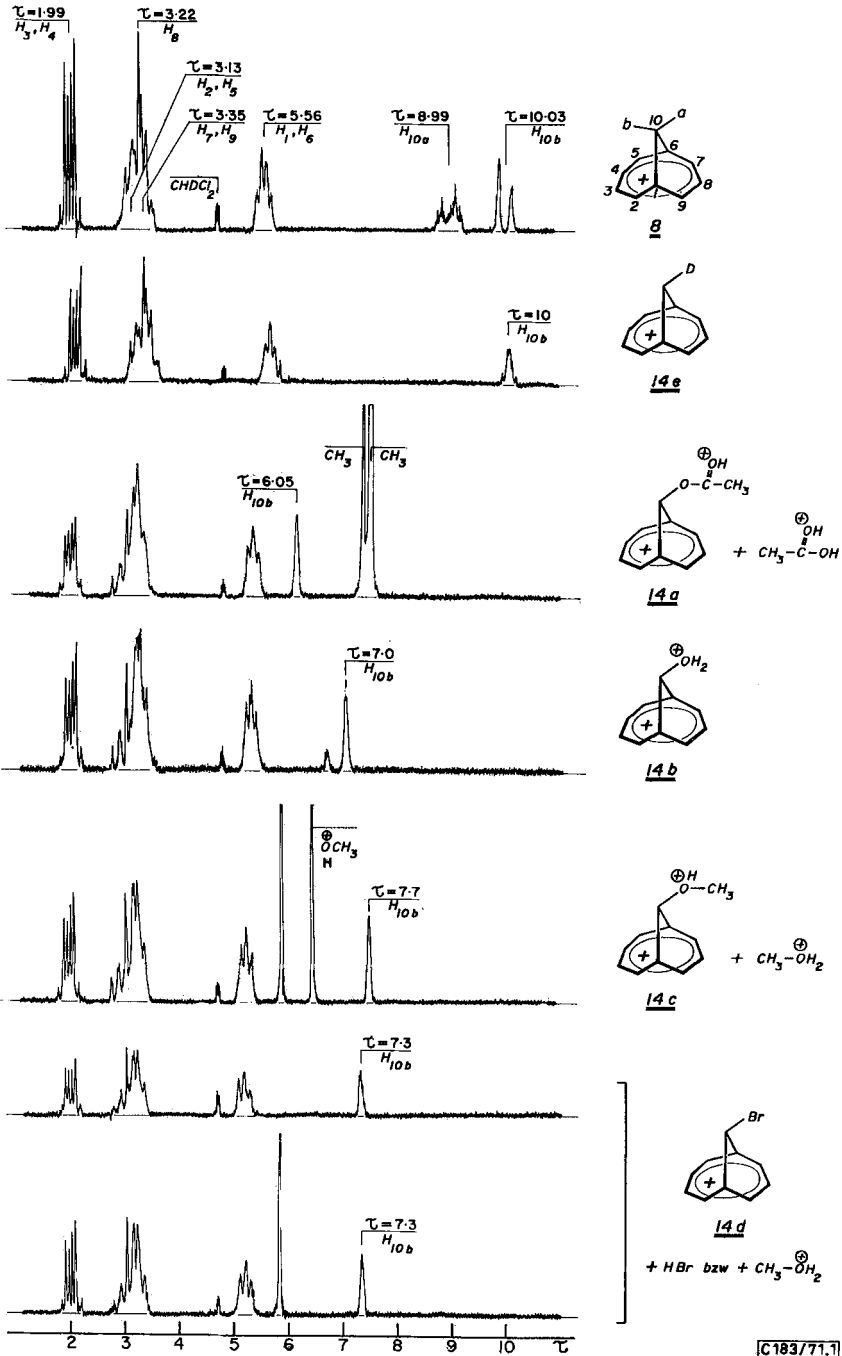
¹²⁾ M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6346 (1970).



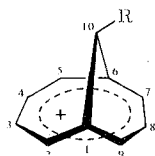
Tab. NMR- und UV-Daten der Verbindungen **4**, **7**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13**, **15**, **16** und **17**. Die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und mit TMS als innerem Standard gemessen; τ -Werte

Verbindung	NMR-Spektren in CCl ₄				UV-Spektren			
	2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 8-H, 9-H	1-H	6-H	7-H 10-H	R	R'	λ in nm (ϵ)	
10 , R = H, R' = OCH ₃ ¹⁰⁾	4.24 (m)*	6.88 (m)	7.11 (s)	6.62 (d)	8.58 (d)	7.75 (m)	6.69 (s)	λ_{sh} 260 (4500) λ_{max} 251 (6600)
9 , R = H, R' = Br	4.1 (m)*	6.8 (m)	6.8 (m)	5.4 (d)	8.45 (d)	7.3 (m)		λ_{sh} 245 (6100) in n-Hexan λ_{sh} 265 (5500) λ_{max} 254.5 (8500)
15 , R = H, R' = OH ⁷⁾	4.23 (m)*	7.05 (m)	7.05 (m)	6.14 (d)	8.52 (d)	7.74 (m)	6.7 (s)**	λ_{max} 247 (8700) in Cyclohexan λ_{max} 252 (6000)
17 , R = H, R' <i>endo</i> = OH	4.14 (m)	6.9 (m)	7.32 (m)	5.65 (m)	8.35 (d)	7.95 (m)	7.8 (s)**	λ_{sh} 246 in Cyclohexan ⁷⁾ λ_{max} 252 (4400) in Äther
16 , R = H, =O statt H	4.1 (m)	6.69 (m)	6.69 (m)	8.44 (d)	7.75 (m)			λ_{max} 266 (5200) λ_{max} 257 (6300) λ_{max} 217 (19000)
4 , R = R' = OAc	4.17 (m)	6.75 (m)	6.75 (m)	5.03 (m)	8.05 (s)			λ_{max} 212 (18700) in Cyclohexan ⁷⁾ λ_{sh} 260 (4400) λ_{max} 251 (6500)
13 , R = OAc, R' = OCH ₃	4.27 (m)*	6.8 (m)	6.8 (m)	6.55 (d)	5.10 (m)	8.08 (s)	6.7 (s)	λ_{sh} 243 (5900) in Äther λ_{sh} 260 (4200) λ_{max} 251 (6000)
11 , R = R' = OH	4.30 (m)*	6.88 (m)	6.88 (m)	6.09 (d)	5.82 (m)	5.58 (s)**		λ_{sh} 244 (5600) in Äther λ_{sh} 263 (3800) λ_{max} 254 (5700)
12 , R = R' = OCH ₃	4.32 (m)*	6.8 (m)	6.8 (m)	6.50 (d)	6.52 (m)	6.77 (s)	6.68 (s)	λ_{sh} 247 (5600) in Äther λ_{sh} 263 (3200) λ_{max} 253 (4700)
7 , R = R' = Br	4.2 (m)*	6.2 (m)	6.2 (m)	5.25 (d)	5.4 (m)			λ_{sh} 247 (4400) in Äther λ_{sh} 269 (3500) λ_{max} 258.5 (5200) λ_{max} 249 (5200) in Cyclohexan

*) 8-H erscheint hier als mehr oder weniger deutliches Dublett eines Dubletts auf der linken Flanke (niederes Feld) des Multipletts der olefinischen Protonen.
**) Bandenlage ist konzentrationsabhängig.



Abbild. NMR-Spektren bei 60 MHz in $CD_2Cl_2/SO_2/FSO_3H$ von **8** und den in 10-Stellung monosubstituierten überbrückten Bishomotropylum-Ionen **14a–14e**



	R
14a	$\text{O}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3$
b	OH_2^{\oplus}
c	OCH_3^{\oplus}
d	H
e	D

Bei **14a**–**14c** (gleiches gilt für **14d** und **14e**) hat der Habitus der Resonanzsignale der Protonen 3, 4 (um τ 2) sowie 2, 5, 9, 7, 8 (um τ 3.3) und 1, 6 (um τ 5.2) auffallende Ähnlichkeit mit dem der entsprechenden Signale bei **8** (s. Abbild.). Der Substituent an C-10 steht über der Dreikohlenstoffbrücke, da das einzelne Methylenproton stets als Pseudosingulett erscheint, und zwar bei τ 6.05 (**14a**), τ 7.0 (**14b**) τ 7.7 (**14c**) und τ 7.3 (**14d**). Bei **8** tritt das entsprechende Proton bei τ 10 als Pseudodoublett auf^{11,12}. Da in **14** das andere Methylenproton substituiert ist, muß dieses Doublett zu einem Pseudosingulett vereinfacht werden. Gegenüber **4**, **11** und **12** sind die Signale des über der Viererbrücke liegenden Protons um ca. 1 ppm bei **14a**, um ca. 1.2 ppm bei **14b** und um ca. 1.2 ppm bei **14c** nach höherem Feld verschoben. Dieser Befund wird durch ein Bishomotropylium-Ion erklärt. Durch den im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstrom wird das Proton 10-H abgeschirmt. Bei **8** beträgt die Verschiebung des entsprechenden 10-H-Protons gegenüber dem Bicyclo[4.3.1]-decatrien ca. 2 ppm¹¹. Offensichtlich wird durch Protonierung der Acetoxy-, Hydroxy- und Methoxygruppe das 10-H-Proton entblößt und dadurch die durch den Ringstrom bedingte Abschirmung weniger sichtbar.

Im Fall von **14c** wird mit Methanol/Na-Acetat das Ausgangsprodukt **12** zurück- erhalten (68%). **14a** und **14b** wurden dagegen nicht mit Methanol/Na-Acetat behandelt.

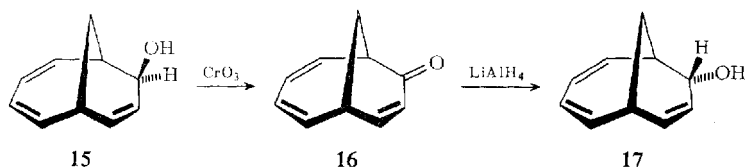
Der Substituent an C-10 in **4**, **11**, **12** und **13** läßt sich grundsätzlich über die mit FSO_3H leicht darstellbaren Kationen eindeutig festlegen. Welche räumliche Lage nehmen aber die Substituenten an C-7 ein? Das aus **4** mit $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ erhaltliche Diol **11** zeigt im IR-Spektrum in CCl_4 -Lösung bei hoher Verdünnung (10^{-3} molar) eine freie (3629/cm) und eine nichtfreie (3550/cm) OH-Schwingung. Mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke ist aber nur *cis*-Stellung der beiden OH-Gruppen am Sechsering des Bicyclus vereinbar. Die OH-Gruppen an C-7 und C-10 haben *exo/syn*-Anordnung (*exo*: OH an C-7 in Bezug auf die Butadienobrücke; *syn*: OH an C-10 in Bezug auf OH an C-7). Aufgrund der Reaktionsbedingungen bei der Entstehung von **11** aus **4** und von **12** aus **11** besitzen die beiden Acetoxy- bzw. Methoxygruppen in **4** bzw. **12** ebenfalls *exo/syn*-Anordnung.

Bei der Behandlung von Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**5**) mit einigen Elektrophilen entstehen Derivate des Bicyclo[4.3.1]decatriens, z. B. **6**, **7** und **9**. Die NMR- und UV-Spektren der Verbindungen **6**⁹, **7** und **9** (Tab.) stehen mit den jeweiligen Strukturen im Einklang. Im Falle des Dibromides **7** entnehmen wir der Reaktion mit Lithium/tert.-Butylalkohol, die in einer Ausbeute von 30% Bicyclo[4.3.1]decadien-

(3.7)⁹⁾ hervorbringt, den deutlichen Hinweis auf das Vorliegen eines Bicyclo[4.3.1]-Systems. Welche Stereochemie zeigen die Bromatome an C-7 und C-10? Aus 7 entsteht mit FSO₃H unter Austritt von Br an C-7 glatt ein in 10-Stellung monosubstituiertes Kation **14d**. Das noch vorhandene einzelne Proton 10-H erscheint als relativ scharfes Pseudosingulett um τ 7.3 (Abbild.). Die Verschiebung dieses Protons gegenüber 7 beträgt ca. 2 ppm. Offensichtlich wird Br in **14d** nicht nennenswert protoniert. Der Abschirmungseffekt des π -Systems wird ebenso wie in **8** voll sichtbar.

Schwieriger und problematischer ist die Bestimmung der räumlichen Lage des Bromsubstituenten an C-7 bei **7** und **9**. Mit CH₃OH/Base bildet **7** 10-Brom-7-methoxybicyclo[4.3.1]decatrien (65%), das mit FSO₃H **14d** hervorbringt. **9** und CH₃OH/Base führen zu **10**. Die nucleophile Substitution kann nur nach einem S_N1-(intermediäre Bildung eines Bishomotropylium-Ions oder Allylkations) oder einem S_N2'-Mechanismus (bimolekulare nucleophile Substitution unter Allylumlagerung) ablaufen. Beim S_N2'-Mechanismus erfolgt Ein- und Austritt der Gruppen von derselben Seite¹³⁾. Trotz mancher Versuche ist es uns nicht gelungen, die Kinetik der nucleophilen Substitution mit Methanol bei **7** und **9** zu bestimmen. Da jedoch nach orientierenden Untersuchungen *exo*-7-Acetoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien mit CH₃OH nach einem S_N2'-Mechanismus (Kinetik 2. Ordnung) **10** bildet¹⁴⁾, vermuten wir für den Austausch des Broms an C-7 von **7** und **9** durch die Methoxygruppe ebenfalls einen S_N2'-Mechanismus; also steht Brom an C-7 von **7** und **9** *exo* zur Butadienbrücke.

In wäßrigem Aceton/NaHCO₃ entsteht aus **9** *exo*-7-Hydroxybicyclo[4.3.1]decatrien (**15**) (87%)¹⁰⁾, das von *Fus*⁷⁾ früher schon auf anderem Wege erhalten worden war. Mit Pyridin-chrom(VI)-oxid-Komplex¹⁵⁾ läßt sich **15** glatt zu dem von *Fus*⁷⁾ schon beschriebenen Bicyclo[4.3.1]decatrien-on-(7) (**16**) (64%) oxydieren. LiAlH₄ reduziert **16** ausschließlich zum *endo*-7-Hydroxybicyclo[4.3.1]decatrien (**17**) (70%) (NMR- und UV-Spektren von **15**–**17** s. Tab.).



Paramagnetische Verschiebungseffekte in Gegenwart von Eu(thd)₃ beweisen bei **15**¹⁰⁾ und **17** die räumliche Lage der Hydroxygruppe (Details s. Versuchsteil).

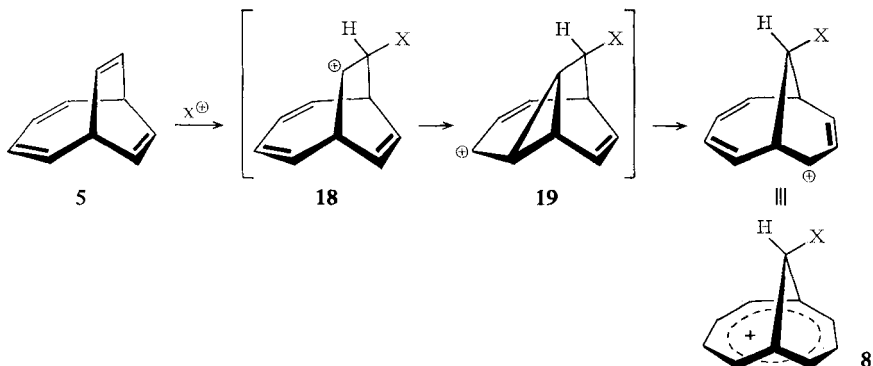
Diskussion des Mechanismus der elektrophilen Addition an **5**

Welchem Mechanismus folgen die unter Umlagerung ablaufenden elektrophilen Additionen an Bicyclo[4.2.2]decatetraen **5**? Hier formulieren wir:

¹³⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 344–345, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

¹⁴⁾ Über die Solvolyse einiger in 7-Stellung substituierter Bicyclo[4.3.1]decatrienderivate soll gesondert berichtet werden; G. Schröder und J. Thio.

¹⁵⁾ J. C. Collins, W. W. Hess und F. J. Frank, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3363.



Das angreifende Elektrophil X^{\oplus} (z. B. das Proton aus FSO_3H bzw. HBr oder Br^{\oplus} aus Br_2) nähert sich von der *endo*-Seite (*endo* in Bezug auf die andere Doppelbindung) einer isolierten Doppelbindung von **5**. Das entstehende sekundäre Kation **18** stabilisiert sich vielleicht über ein Cyclopropyl-carbonylkation **19**¹⁶⁾ letztlich unter 1.2-Ver-schiebung der Butadienobrücke zum überbrückten Bishomotropylium-Ion **8**.

Das eintretende Proton oder Kation X^{\oplus} erscheint also in **8** über der Dreikohlenstoffbrücke. Diese Voraussage steht mit dem Experiment im Einklang, wie die sterische Anordnung des Broms an C-10 von **7** beweist. Zusätzlich läßt sich zeigen, daß bei der Einwirkung von deuterierter Fluorsulfonsäure auf **5** das anfallende Kation im NMR-Spektrum für die Methylenprotonen nur ein Pseudosingulett um τ 10 (Abbild.) aufweist. Dieses Signal kommt dem Proton über der Vierkohlenstoffbrücke zu. **8** ist also jetzt mit **14e** identisch.

Nucleophile reagieren mit **8** zum *exo*-7-Derivat aus dem gleichen Grund, der weiter oben bei der Entstehung von **10** aus **8** diskutiert worden war.

Bis heute ist übrigens kein Beispiel bekannt geworden, bei dem die elektrophile Addition an **5** unter Gerüsterhalt abläuft.

Unsere Untersuchungen wurden durch die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* gefördert, denen wir (G.S., U.P., B.P. und J.T.) vielmals danken.

¹⁶⁾ Zur Existenz dieser Species s. u. a.: *G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Jewell und R. D. Porter*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2544 (1970); *D. S. Kabakoff und E. Namanworth*, ebenda **92**, 3234 (1970); *J. C. Martin und B. R. Ree*, ebenda **91**, 5882 (1969); *P. von R. Schleyer und V. Buss*, ebenda **91**, 5880 (1969).

Beschreibung der Versuche

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 bzw. A 56/60 a, die UV-Spektren mit einem Beckman DK-2 Gerät aufgenommen.

7.10-Diacetoxy-bicyclo[4.3.1]decaatrien-(2.4.8) (4): Zu einer Lösung von 5.2 g *Bullvalen* (3)¹⁷⁾ in 70 ccm Eisessig werden bei 50–60° portionsweise 22 g 80 bis 90proz. $Pb(OAc)_4$ gegeben. Unter Gelbfärbung der Reaktionsmischung löst sich $Pb(OAc)_4$ auf. Dann rührt man noch 15 Min. weiter, gibt einige Tropfen Glycerin zu und zieht den Eisessig am Rotationsverdampfer ab. Man behandelt mit Wasser, äthert dreimal aus, wäscht die vereinigten Ätherextrakte mit Natriumcarbonatlösung und anschließend mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und zieht den Äther am Rotationsverdampfer ab. Man erhält 8.7 g einer orangefarbenen Flüssigkeit, die mit Äther auf das doppelte Vol. verdünnt wird. Man läßt über Nacht bei ca. –15° stehen und erhält 5.5 g **4**, Schmp. 90° (aus Äther). Der Mutterlaugen-Rückstand wird an Kieselgel mit Äther chromatographiert. Dabei erhält man 1.0 g **4**; Ausb. 6.5 g (65%).

$C_{14}H_{16}O_4$ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.60 H 6.47

Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9) (5)¹⁸⁾: Ein Gemisch aus 8 g *Bullvalen* (3)¹⁷⁾, 4.8 g frisch sublimiertem $HgBr_2$ und 140 ccm Äther/Pentan (1:1) wird bei 20° unter Stickstoff gerührt. Die Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt, wobei die Proben dem Gemisch in Zeitintervallen von ca. 1–2 Stdn. entnommen werden. Ist **3** nur noch in Spuren nachweisbar (~5%), gibt man bei starkem Rühren zum Reaktionsgemisch ca. 5 g pulverisiertes Na_2S . Man filtriert, destilliert Äther/Pentan über eine Kolonne mit Dephlegmator ab und destilliert den Rückstand, Sdp.₂ 60°, 6.0 g, laut Gaschromatogramm zu 92% aus **5** bestehend. **5** wird durch präparative Gaschromatographie (Carbowax 20 m, 150°) rein erhalten; Schmp. 39–39.5°.

7.10-Dibrom-bicyclo[4.3.1]decaatrien-(2.4.8) (7): Unter starkem Rühren werden zu 25 ccm $CHCl_3$ unter Stickstoff und bei –75° aus zwei Tropftrichtern je eine Lösung von 1.47 g **5** in 30 ccm $CHCl_3$ und 1.78 g *Brom* in 30 ccm $CHCl_3$ während 15 Min. eingetrofft. Danach wird das Kältebad entfernt, das Lösungsmittel sofort am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand in 15 ccm Cyclohexan aufgenommen. Man läßt zuerst 1 Stde. bei 20° und dann über Nacht bei 0° auskristallisieren; 2.2 g **7** (72%), Schmp. 80–81° (Äther).

$C_{10}H_{10}Br_2$ (289.9) Ber. C 41.41 H 3.47

Gef. C 41.20 H 3.37 Mol.-Gew. 290 (osmometr. in Benzol)

10-Brom-7-methoxy-bicyclo[4.3.1]decaatrien-(2.4.8): Man läßt eine Lösung von 472 mg **7** und 50 mg KOH in 20 ccm CH_3OH 8 Stdn. bei 20° stehen. Nach Zugabe von NH_4Cl -Lösung wird mit Äther extrahiert und wie üblich weitergearbeitet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an Kieselgel mit Pentan/Äther (9:1) chromatographiert, 251 mg Reaktionsprodukt (65%), Schmp. 84°.

$C_{11}H_{13}BrO$ (241.1) Ber. C 54.79 H 5.43

Gef. C 54.68 H 5.50 Mol.-Gew. 241 (osmometr. in Benzol)

NMR (in CCl_4): τ 4.15 (m, 6H); 5.55 (m, 1H); 6.4 (m, 3H) und 6.56 (s, 3H).

UV (in n-Hexan): λ_{sh} (ϵ) 250 (2500), λ_{max} 256 (2900).

Reduktion von 7 mit Lithium/tert.-Butylalkohol: Während 6 Stdn. werden unter Rühren bei 20° zu einer Lösung von 1.0 g **7** in 40 ccm tert.-Butylalkohol 1.0 g *Lithium* gegeben. Man zersetzt mit Wasser und äthert aus, trocknet über Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel

17) G. Schröder, Chem. Ber. **97**, 3140 (1964).

18) Gegenüber den Angaben l. c.²⁾ leicht modifiziert.

über eine Kolonne ab und unterwirft den Rückstand einer Destillation; 372 mg Rohprodukt, das laut Gaschromatogramm ca. 30% *Bicyclo[4.3.1]decadien-(3.7)*, $C_{10}H_{14}^{7,9}$ enthält. Es wird durch präparative Gaschromatographie rein erhalten, 83 mg (18%), Schmp. 51° (Lit.: $51^{\circ 9}$).

7-Brom-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (9): In einen Kolben werden durch eine Serumkappe zu 1.53 g **5** in 150 ccm CH_2Cl_2 bei -75° mit einer 100-ccm-Injektionsspritze innerhalb von 20 Min. 270 ccm gasförmiges *HBr* eingespritzt. Bei -75° rührt man eine Stunde nach und läßt sodann die Temperatur auf 20° ansteigen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert. 2.25 g **9** (91%), Sdp._{0.01} 80° , Schmp. $14-15^{\circ}$.

$C_{10}H_{11}Br$ (211.1) Ber. C 56.89 H 5.25

Gef. C 56.82 H 5.28 Mol.-Gew. 211 (osmometr. in Benzol)

7.10-Dihydroxy-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (11): 445 mg **4** werden in 20 ccm absol. *Methanol*, in dem 500 mg *Natrium* aufgelöst wurden, bei $35-40^{\circ}$ gerührt. Laut Dünnschichtchromatogramm ist nach ca. 30 Min. kein **4** mehr vorhanden. Nach Abziehen der Hauptmenge an *Methanol* wird über eine kurze Trockensäule ($SiO_2/\text{Äther}$) filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird **11** einer Destillation unterworfen; 220 mg farbloses **11** (75%). **11** erstarrt im Kühlschrank, Schmp. $54-55^{\circ}$.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.02 H 7.08

Verseifung mit NaOH/H₂O: 940 mg **4** werden mit 70 ccm 20proz. wäbr. *Natronlauge* 2 Stdn. auf $100-110^{\circ}$ erhitzt. Man extrahiert mit Äther und arbeitet wie üblich auf. 500 mg **11** (80%) nach der Destillation.

7.10-Dimethoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (12): Zu 1.0 g **11** und 8.0 g CH_3J in 40 ccm Tetrahydrofuran gibt man portionsweise 500 mg *NaH*, wobei schwache Gasentwicklung eintritt. Man erhitzt ca. 12 Stdn. zum Sieden, zersetzt überschüss. *NaH* mit CH_3OH , zieht das Lösungsmittel ab, gibt Wasser zu und äthert aus. Es wird wie üblich weiter gearbeitet. Nach der Destillation erhält man 830 mg farbloses, flüssiges **12** (70%), das laut Dünnschichtchromatogramm einheitlich ist.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.2) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.09 H 8.68

7-Methoxy-10-acetoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (13): Zu 470 mg **4** in 25 ccm absol. *Methanol* gibt man eine Spatelspitze *Trichloressigsäure* und rührt 5 Stdn. bei 80° . Das Dünnschichtchromatogramm zeigt danach nur eine neue Verbindung an. Nach Abziehen der Hauptmenge des *Methanols* wird das Gemisch zur Entfernung der *Trichloressigsäure* über eine Trockensäule filtriert. Nach der Destillation erhält man 300 mg farbloses, flüssiges **13** (72%).

$C_{13}H_{16}O_3$ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.86 H 7.30

Bishomotropylium-Ionen 8 und 14a d aus substituierten Bicyclo[4.3.1]decatrienen: Hierbei wird unter Benutzung einer Vakuumapparatur stets nach dem gleichen Schema verfahren. In einem NMR-Rohr wird eine 1:2-Mischung von FSO_3H/SO_2 vorgelegt, auf -176° abgekühlt, mehrmals evakuiert, mit N_2 entspannt und sodann unter sorgfältiger N_2 -Spülung eine Lösung aus ca. 250 mg CD_2Cl_2 und ca. 50 mg des entsprechenden *Bicyclo[4.3.1]decatriens* einpipettiert. Das Reaktionsgemisch wird bei -176° unter Hochvak. abgeschmolzen. Man läßt bei -75° auftauen und erhält die in der Abbild. wiedergegebenen NMR-Spektren der Kationen **8** bzw. **14a-d**, die im Temperaturintervall -60 bis -10° aufgenommen wurden.

Abfangreaktion von 14c zu 12: In einem kleinen Rundkolben wird, wie oben beschrieben, aus 60 mg **12** das Kation **14c** hergestellt. Bei -75° gibt man zu dieser Reaktionsmischung einen Überschuß einer Lösung von *NaOAc* in *Methanol*. Das trübe Gemisch wird zweimal

mit Pentan ausgeschüttelt, die Auszüge werden mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ und dann mit H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 , Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes erhält man 41 mg (68%) **12**, das mit eingesetztem **12** identisch ist.

Bishomotropylium-Ion 14e: Die Darstellung erfolgt analog der von **8** aus **5**¹¹⁾; FSO_3H wird durch FSO_3D ersetzt.

exo-7-Hydroxy-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (15): Zu einer Lösung von 6.7 g **9** in 20 ccm Aceton gibt man 10 ccm einer gesättigten wäbr. NaHCO_3 -Lösung und rührt bei 20° 15 Min. Es wird mehrmals mit Äther extrahiert, die Ätherphasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 4.1 g (87%) farbloses kristallines **15**, Schmp. 67° (aus Cyclohexan). Die spektroskopischen Daten von **15** stimmen mit den Angaben von *Vogel, Roth* und *Fus*⁷⁾ überein.

Bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8)-on-(7) (16): 15 g $\text{CrO}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ ¹⁵⁾ werden in 250 ccm CH_2Cl_2 suspendiert. Bei 0° gibt man unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1.6 g **15** in 10 ccm CH_2Cl_2 zu. Danach rührt man je ca. 30 Min. bei 0° und 20°. Es wird filtriert, die CH_2Cl_2 -Lösung mehrmals mit wäbr. NaHCO_3 und H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und CH_2Cl_2 am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Pentan/Äther (3:1) chromatographiert. Man erhält nach der Destillation 950 mg farbloses, flüssiges **16** (64%). Die spektroskopischen Daten von **16** stimmen mit den Angaben von *Vogel, Roth* und *Fus*⁷⁾ überein.

endo-7-Hydroxy-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (17): Zu einer Aufschlämmung von 615 mg LiAlH_4 in 165 ccm Äther gibt man bei 0° 950 mg **16** in 10 ccm Äther und rührt 2 Std. Man zersetzt mit konz. wäbr. NH_4Cl -Lösung, wäscht die Ätherphase mehrmals mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand bei 60° (Badtemp.)/0.01 Torr sublimiert. 675 mg farbloses kristallines **17** (70%), Schmp. 83°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.1) Ber. C 80.96 H 8.14 Gef. C 81.03 H 7.99

Paramagnetische Verschiebungseffekte bei 15 und 17: Die NMR-Spektren für die paramagnetischen Verschiebungseffekte bei **15** und **17** in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{thd})_3$ werden in CCl_4 bei fünf verschiedenen Molverhältnissen (0.1 bis 1) $\text{Eu}(\text{thd})_3/\text{Substrat}$ aufgenommen. Die Verschiebungseffekte $\Delta\nu_i$ für die einzelnen Protonen von **15** und **17** genügen der Beziehung $\Delta\nu_i \propto r_i^{-2.2}$ (der $\text{O} \cdots \text{H}_i$ -Abstand r_i wird an Dreidringmodellen gemessen; ausführlichere Beschreibung der Methode s. I. c.¹⁰⁾).

[183/71]