

Gerhard Schröder, Sukuru R. Ramadas und Peter Nikoloff

## Darstellung und Eigenschaften von 9-Chlor-10-methyl- und 9-Methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 5. November 1971)

Bei der Umsetzung des Adduktes **7** mit Methylolithium lassen sich neben 18% 9.10-Difluor-10-chlor-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.8) (**13**), das eine Vorstufe von **10** und **14** darstellt, ca. 6% rotes, kristallines 9-Chlor-10-methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**14**) isolieren. Über die Grignard-Verbindung und deren Alkoholyse ist aus **14** 9-Methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen (**17**) zugänglich. Die NMR-Daten lassen keine eindeutige Aussage über die  $\pi$ -Elektronenstruktur zu.

Mit TCNE reagiert **14** im Sinne einer 2 + 2-Cycloaddition zu **18a** und **18b**. Die Eisen-tricarbonylkomplexe **19a** und **19b** werden beschrieben. Hier liegt eine Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und den 1.3-Diensystemen des Achtringes vor.

### Synthesis and Properties of 9-Chloro-10-methyl- and 9-Methyl-bicyclo[6.2.0]decapenta-1.3.5.7.9-ene

When treating adduct **7** with methylolithium one isolates besides 18% 10-chloro-9.10-difluoro-bicyclo[6.2.0]decatetra-2.4.6.8-ene (**13**) which is a precursor of **10** and **14** ca. 6% of red, crystalline 9-chloro-10-methyl-bicyclo[6.2.0]decapenta-1.3.5.7.9-ene (**14**). 9-Methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaene (**17**) is generated from **14** via alcoholysis of the corresponding Grignard compound. The  $\pi$ -electron structure cannot be elucidated unambiguously from n.m.r. data. A 2 + 2-cycloaddition takes place between TCNE and **14** yielding **18a** and **18b**. The iron tricarbonyl complexes **19a** and **19b** are described. The metal atom is interacting with 1.3-diene systems of the eight-membered ring.

Bicyclo[6.2.0]decapentaen (**1**) ist isomer mit Naphthalin und Azulen. **1** enthält 10  $\pi$ -Elektronen und hat unter der Voraussetzung der Planarität nach HMO-Berechnungen von Rosowsky et al.<sup>1)</sup> eine Delokalisierungsenergie (*DE*) von 0.28  $\beta$  pro  $\pi$ -Elektron. Bei Anwendung der von Dewar entwickelten PMO-Methode<sup>2)</sup> erhält man dagegen *DE* = 0, wenn man bei der Berechnung **1** mit Decapentaen vergleicht<sup>3)</sup>. Benutzen wir zur Beschreibung von **1** die Resonanzmethode, so können wir außer **1** zwei weitere elektrisch neutrale Grenzstrukturen formulieren, die jedoch beide das antiaromatische und extrem reaktionsfreudige Cyclobutadiensystem aufweisen. Da es also von Bicyclo-

<sup>1)</sup> A. Rosowsky, H. Fleischer, S. T. Young, R. Partch, W. H. Saunders, Jr. und V. Boekelheide, Tetrahedron [London] **11**, 121 (1960).

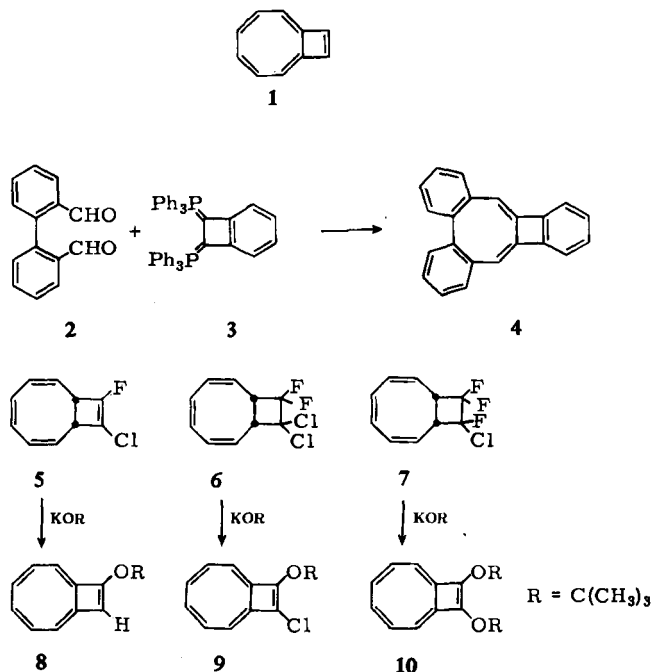
<sup>2)</sup> M. J. S. Dewar, Tetrahedron [London] **22**, Suppl. 8, 75 (1966).

<sup>3)</sup> P. J. Garratt und R. H. Mitchell, Chem. Commun. 719 (1968); P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt und R. H. Mitchell, J. chem. Soc. [London] C **1970**, 2137.

[6.2.0]decapentaen nur die eine bedeutsame Grenzstruktur **1** gibt, hat das Resonanzhybrid Eigenschaften, die von dieser Grenzstruktur erwartet werden. **1** wäre somit ein Polyolefin.

Welche Konformation hat **1**? Der Bicyclus **1** enthält als Bauelement das Cyclostatetraen (COT), das die spannungsfreie Wannenkongformation bevorzugt<sup>4</sup>). Aus Ringinversionsstudien an COT-Derivaten erhält man einen Energiebetrag von ca. 15 kcal/Mol für die Ringeinebnung<sup>5</sup>). Nach Modellbetrachtungen sollte **1** nahezu planar sein, wofür das völlig starre Gerüst des Dimethylencyclobutens verantwortlich ist. **1** bringt also a priori die für eine  $\pi$ -Elektronendelokalisation günstige (nahezu) planare Konformation mit.

Über die Synthese eines Tribenzo-bicyclo[6.2.0]decapentaens (**4**) wurde 1968 zum ersten Mal berichtet<sup>3</sup>). Eine Wittig-Reaktion zwischen *o,o'*-Diformyl-biphenyl (**2**) und 1.2-Bis-(triphenylphosphoranyliden)-benzocyclobuten (**3**) gibt das Tribenzoderivat **4** (~2%), das normale spektroskopische und chemische Eigenschaften zeigt<sup>3,6</sup>). Da ein Benzo-Anelland nicht mit einer Doppelbindung vergleichbar ist, vermitteln die Eigenschaften von **4** keine unmittelbaren Hinweise auf Struktur und Verhalten von **1**.



Ein mono-(**8**) und zwei disubstituierte Bicyclo[6.2.0]decapentaene (**9** und **10**) sind bekannt<sup>7</sup>). Behandlung von 10-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(2.4.6.9) (**5**) und der beiden aus

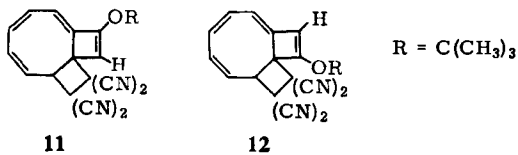
<sup>4</sup>) s. z. B. D. H. Lo und M. A. Whitehead, J. Amer. chem. Soc. **91**, 238 (1969).

<sup>5</sup>) F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. **84**, 671 (1962); F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn und Y. S. Lin, ebenda **86**, 3576 (1964).

<sup>6</sup>) C. S. Baxter, P. J. Garratt und K. P. C. Vollhardt, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7783 (1969).

<sup>7</sup>) G. Schröder und H. Röttele, Angew. Chem. **80**, 665 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 635 (1968).

COT und gem. Difluoräthylenen erhältlichen Cycloaddukte **6** und **7** mit in Pentan aufgeschlammtem Kalium-tert.-butylat bei 0° führt zu den roten, luftempfindlichen, thermisch jedoch recht stabilen Bicyclo[6.2.0]decapentaenen **8** (10%), **9** (50%) und **10** (30%)<sup>7)</sup>. Die NMR-Spektren lassen keine eindeutige Aussage darüber zu, ob die  $\pi$ -Elektronen in **8–10** delokalisiert sind. Bei **8** erscheinen die sechs Achtringprotonen als Multipllett um  $\tau$  4.0, das Cyclobutenylproton dagegen bei  $\tau$  3.1. Da im Fall des Cycloaddukts **11** oder **12** – eine Unterscheidung ist über das NMR-Spektrum nicht möglich – das Cyclobutenylproton gegenüber **8** um 1.4 ppm nach höherem Feld verschoben ist, kann man – bei Vernachlässigung von Anisotropieeffekten der Cyangruppen in **11** oder **12** – zur Erklärung der relativ tiefen Lage des Vierringprotons in **8** eine gewisse  $\pi$ -Elektronendelokalisation diskutieren<sup>7)</sup>.



Es ist bekannt, daß bei Enoläthern das zum Sauerstoff  $\beta$ -ständige olefinische Proton nach höherem Feld verschoben wird<sup>8)</sup>. So gesehen darf man für die beiden Cyclobutenylprotonen des unbekanntenen **1** eine Lage um  $\tau < 3.1$  erwarten.

Die Darstellung von **1** bzw. von 9-Alkyl-bicyclo[6.2.0]decapentaenen ist somit wünschenswert.

### A. Reaktion von **7** mit Methyllithium

Bei der Behandlung von 10.10-Difluor-9.9-dichlor-bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6) (**6**)<sup>9)</sup> mit Methyllithium bei  $-20$  bis  $-10^\circ$  in Äther entstehen zu ca. 30% das farblose, flüssige und thermolabile 10-Fluor-9-chlor-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9) (**5**)<sup>9)</sup> und zu ca. 3% das rote, kristalline 9-Chlor-10-methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**14**)<sup>10)</sup>. Mit der Enthalo-genierung konkurriert in bescheidenem Maße die Dehydrohalogenierung, denn für die Bildung von **14** kommt als einleitender Schritt nur eine HX-Abspaltung in Frage (X = Cl oder F).

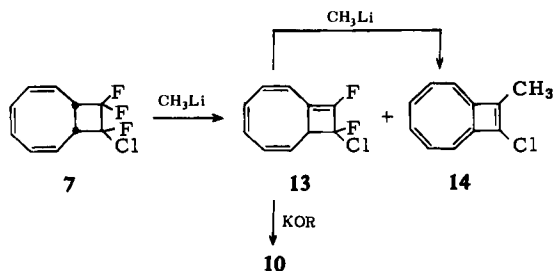
Dagegen erfolgt bei der Umsetzung von 9.10.10-Trifluor-9-chlor-bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6) (**7**)<sup>11)</sup> mit Methyllithium unter gleichen Reaktionsbedingungen Dehydrohalogenierung. Man erhält eine braunrote Reaktionslösung, die sich säulenchromatographisch in eine gelbe und eine rote Fraktion auftrennen läßt. Die gelbe Fraktion wird durch präparative Gaschromatographie, die rote durch fraktionierende Destillation und durch Umkristallisation gereinigt. So lassen sich 18% gelbes, flüssiges 9.10-Difluor-10-chlor-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.8) (**13**) und 6% rotes, kristallines **14** isolieren.

<sup>8)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Vol. II, 919 (1966), Pergamon Press, Oxford London Edinburgh New York Paris Frankfurt.

<sup>9)</sup> G. Schröder und Th. Martini, Angew. Chem. **79**, 820 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 806 (1967).

<sup>10)</sup> E. Machens, Teil der Dissertation, Univ. Karlsruhe 1971.

<sup>11)</sup> Th. Martini, Teil der Dissertation, Univ. Karlsruhe 1968.



## B. Daten und Eigenschaften von 13

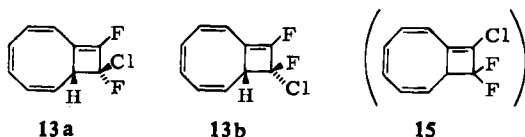
Das analytische Gaschromatogramm der bei der Säulenchromatographie anfallenden gelben, flüssigen Fraktion zeigt drei z. T. uneinheitliche Banden im Verhältnis von ca. 5 : 20 : 75. Es war uns nicht möglich, die in sehr geringer Konzentration vorliegende Komponente rein zu erhalten. Als Ausgangsprodukt **7** erweist sich die Bande mit der mittleren Retentionszeit. Die Bande mit der längsten Retentionszeit ist von einer Seitenbande flankiert. Sie entspricht somit einem Komponentenpaar. Durch mehrmalige präparative gaschromatographische Trennung konnte eine Komponente des Paares von ursprünglich 73 auf 93% angereichert werden. Diese Probe diente der C,H-Analyse, der Bestimmung des Molekulargewichtes und der spektroskopischen Daten.

Die massenspektroskopische Analyse mit vorgeschaltetem Gaschromatographen liefert für beide Komponenten Spektren, deren Habitus sich nur durch einige Intensitäten unterscheidet. Molekulargewicht sowie die C,H,Cl,F-Analyse ergeben für die 93%-Komponente die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClF}_2$ .

Das IR-Spektrum zeigt bei 1700/cm eine scharfe Bande, die wir der Valenzschwingung einer substituierten Cyclobutendoppelbindung zuordnen<sup>12)</sup>. Im UV-Spektrum in n-Hexan finden wir drei Maxima bei 220 (20000), 227 (22200) und 310 nm (3500).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) enthüllt drei Bandengruppen:  $\tau$  3.88 (schmales m, 4 H),  $\tau$  4.18 (schmales m, 2 H) und  $\tau$  5.98 (d,  $J = 12.5$  Hz mit Feinstruktur, 1 H).

Mit Methyllithium reagiert **13** unter den gleichen Bedingungen, wie für **7** beschrieben, zu **14** (~3%). In Gegenwart von Kalium-tert.-butylat bildet sich glatt **10** (~50%). Diese beiden Reaktionen beweisen für **13** das Bicyclo[6.2.0]-Gerüst. Die bisherigen Informationen lassen als Strukturen außer **13a** und **13b** noch **15** als möglich erscheinen.



Einen wesentlichen Beitrag, um zwischen **13a/13b** einerseits und **15** andererseits zu unterscheiden, liefert das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$  und mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerem

<sup>12)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

Standard,  $\delta = 0$  ppm). Zentriert um  $\delta = 108.0$  ppm erscheint ein scharfes Dublett ( $J = 12.5$  Hz), dessen Kopplungskonstante der des tertiären allylständigen Protons im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  entspricht; bei höherem Feld,  $\delta = 121.1$  ppm, findet sich ein scharfes Singulett. Das Intensitätsverhältnis ist 1 : 1. Die beiden Resonanzsignale ordnen wir zwei Fluoratomen unterschiedlicher chemischer Umgebung zu. Da in **15** wegen der geminalen Anordnung der beiden Fluoratome ein AB-Spektrum zu erwarten ist, der Durchschnittswert der Kopplungskonstanten geminaler Fluoratome in Tetrafluorocyclobutanen ca. 210 Hz beträgt<sup>8)</sup> und dieser Wert wesentlich kleiner ist als der gefundene Abstand zwischen den beiden F-Resonanzsignalen ( $\Delta = 612$  Hz), eliminiert das  $^{19}\text{F-Spektrum 15}$  als Strukturmöglichkeit.

Nicht im Widerspruch mit den spektroskopischen Daten stehen dagegen die Formulierungen **13a** und **13b**. Das Dublett geht unserer Meinung nach auf eine „cross-ring“-Kopplung<sup>13)</sup> zurück (F am  $\text{sp}^2\text{-C-Atom}$  und H). Da in der Regel Fluor am  $\text{sp}^2\text{-C-Atom}$  — relativ zum äußeren Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$  — bei tieferem Feld erscheint als Fluor am  $\text{sp}^3\text{-C-Atom}$ , glauben wir, daß die Aufspaltung nicht auf die Kopplung zwischen H und dem vicinalen Fluor am  $\text{sp}^3\text{-C-Atom}$  in **13** zurückgeht.

Ob die mitgeteilten spektroskopischen Daten **13a** und **13b** zukommen, läßt sich nicht entscheiden. Da bei der Reaktion zwischen **7** und  $\text{CH}_3\text{Li}$  ein Gemisch strukturell sehr ähnlicher Verbindungen anfällt (vide supra), vermuten wir, daß im ursprünglichen Reaktionsgemisch **13a** und **13b** vorliegen.

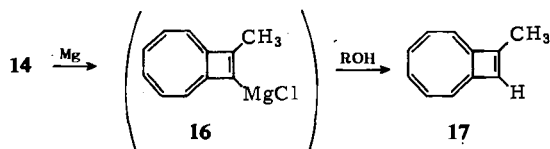
### C. Daten und Eigenschaften von 14

**14** ist eine rote, kristalline Verbindung vom Schmp.  $53-54^\circ$ . Das UV-Spektrum (in n-Hexan) zeigt mehrere Maxima und Schultern:  $\lambda_{\text{max}} = 270$  ( $\epsilon = 47500$ ), 277.5 (55000), 372 (570), 394 (650) und 417 nm (640);  $\lambda_{\text{sh}} = 435$  (520), 460 (440) und 495 nm (250).

Das NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) ist sehr einfach. Es besitzt nur zwei Banden und zwar um  $\tau 3.86$  (pseudo-s, 6 H) und  $\tau 7.58$  (s, 3 H). Molekulargewicht, C,H-Analyse sowie der Vergleich der UV- und NMR-Spektren dieser Verbindung mit denen von **8-10**<sup>7)</sup> sichern die Struktur als 9-Chlor-10-methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**14**).

#### 17 durch Reduktion von 14

**14** bildet mit Magnesiumpulver/Dibromäthan glatt die Grignard-Verbindung **16**, die nicht isoliert, sondern gleich mit Äthanol zersetzt wird. Nach Säulenchromatographie erhält man das rote, flüssige 9-Methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**17**) ( $\sim 30\%$ ), das ebenso wie **14** außergewöhnlich luftempfindlich, thermisch jedoch recht stabil ist.



<sup>13)</sup> C. M. Sharts und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 79, 1008 (1957).

Das UV-Spektrum (in *n*-Hexan) ist dem von **14** analog:  $\lambda_{\max} = 267$  ( $\epsilon = 24000$ ), 274 (25000), 365 (490) und 380 nm (520);  $\lambda_{\text{sh}} = 410$  (500), 430 (420), 455 (310) und 485 nm (180).

Das NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) zeigt Banden bei  $\tau$  2.34 (angedeutetes q, 1 H),  $\tau$  3.88 (pseudo-s, 6 H) und  $\tau$  7.52 (d,  $J = 1$  Hz, 3 H).

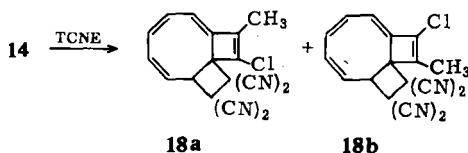
#### Zur $\pi$ -Elektronenstruktur von **17**

Ist **17** ein Polyolefin, so absorbieren die Achtringprotonen „normal“ ( $\tau$  3.88). Auffallend ist dagegen die relativ tiefe Absorptionslage der Methylgruppe ( $\tau$  7.52) und des Cyclobutenylprotons ( $\tau$  2.34) in **17**. So erscheinen die  $\text{CH}_3$ -Gruppe im 1-Methyl-dimethylencyclobuten<sup>14</sup>) bei  $\tau$  8.12 (d,  $J = 1$  Hz) und das Cyclobutenylproton in dieser Verbindung sowie im Bicyclo[6.2.0]decatrien-(1.7.9)<sup>15</sup>) bei  $\tau$  3.30 bzw.  $\tau$  3.40. Die Verschiebung der Methylgruppe und des Cyclobutenylprotons in **17** um ca. 0.6 ppm bzw. ca. 1 ppm nach tieferem Feld gegenüber den Vergleichsverbindungen kann ein Hinweis auf eine gewisse  $\pi$ -Elektronendelokalisation sein. Im Widerspruch dazu steht allerdings die Absorption der Achtringprotonen ( $\tau$  3.8).

<sup>13</sup>C-NMR-Messungen sind geplant. Wir erhoffen uns davon zusätzliche und eindeutigere Informationen über die  $\pi$ -Elektronenstruktur von **1** und seinen Derivaten.

#### Umsetzung von **14** mit Tetracyanäthylen (TCNE)

Analog **8**, **9** und **10** reagiert auch **14** in Benzol oder Acetonitril mit TCNE zu einem farblosen kristallinen Monoaddukt ( $\sim 50\%$ ), das laut Dünnschichtchromatogramm einheitlich zu sein scheint. Das UV-Spektrum in Äthanol zeigt ausgeprägte Konjugation an,  $\lambda_{\max} = 300$  nm ( $\epsilon = 11000$ ),  $\lambda_{\text{sh}} = 307$  nm (10600). Im NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) finden wir Absorptionen zentriert um  $\tau$  3.93 (m, 5 H),  $\tau$  5.95 (m, 1 H) sowie  $\tau$  7.75 und 8.04 (je 1 s, zusammen 3 H im Verhältnis 0.45 : 0.55).



Gemäß den beiden Singulets bei  $\tau$  7.75 und 8.04 handelt es sich um ein Isomeren-gemisch. Weder Umkristallisation noch Chromatographie führten zu einer Trennung.

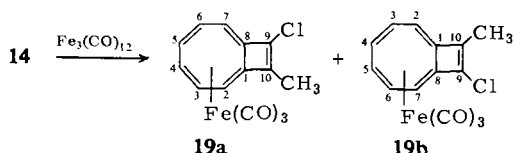
Wie UV- und NMR-Spektrum beweisen, haben **14** und TCNE im Sinne einer 2 + 2 (und nicht 2 + 4)-Cycloaddition reagiert. Dabei entstehen **18a** und **18b**. Der Anisotropieeffekt der Cyangruppen dürfte im wesentlichen den Absorptionsunterschied der Methylgruppe in **18a** und **18b** erklären. Das Signal bei  $\tau$  7.75 ist anomal<sup>14</sup>) und kommt **18b** zu aufgrund – wie wir meinen – einer ausgeprägteren räumlichen Wechselwirkung zwischen Methyl- und Cyangruppen gegenüber **18a**.

<sup>14</sup>) W. D. Huntsman und H. J. Wristers, J. Amer. chem. Soc. **89**, 342 (1967).

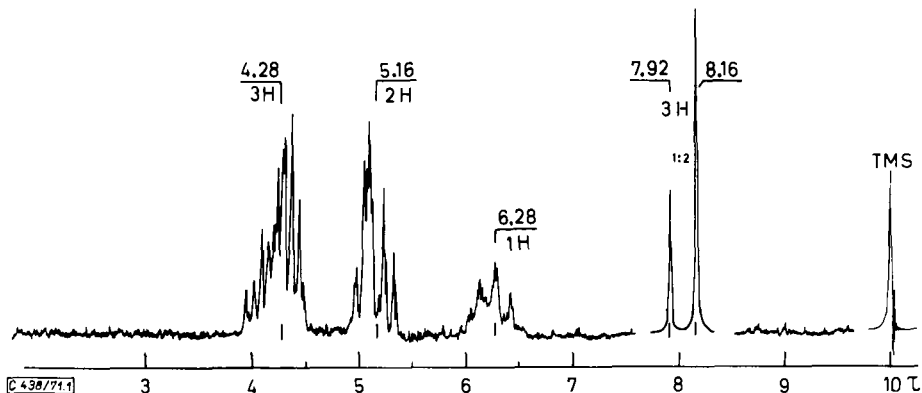
<sup>15</sup>) S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo und R. T. Seidner, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4804 (1967).

### Reaktion von **14** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Erfolgt der Einbau von Eisentricarbonyl am Cyclobutadiensystem, das im Doppelbindungsisomeren von **14** erscheint, oder an einem 1,3-Diensystem des Achtringes von **14**? Das bei der Reaktion zwischen **14** und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in *n*-Heptan anfallende Reaktionsprodukt wird vorteilhaft durch Trockensäulenchromatographie aufgetrennt. Die Hauptfraktion zeigt auf der Dünnschichtplatte zwei dicht beieinander liegende Flecke, die zwei Komponenten entsprechen. Wiederholte Chromatographie an einer Trockensäule führte lediglich zur Anreicherung. Es liegt schließlich ein an einer Komponente angereichertes kristallines, orange-rotes Gemisch zweier positionsisomere Eisentricarbonyl-Komplexe **19a** und **19b** vor.



Im IR-Spektrum erscheinen zwei außerordentlich starke, für die  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen charakteristische Schwingungen<sup>16)</sup> bei 2050 und 1975/cm. Das UV-Spektrum (in Äthanol) zeigt  $\lambda_{\text{max}} = 241 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 35000$ ) und  $\lambda_{\text{sh}} = 320$  (6000) sowie 415 nm (2200). Das NMR-Spektrum (Abbild.) ist letztlich strukturbeweisend.



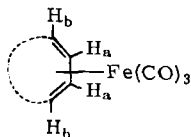
Abbild. NMR-Spektrum eines Gemisches aus 1.2.3.4- (**19a**) und 5.6.7.8-Tetrahapto-9-chlor-10-methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**19b**) in  $\text{CS}_2$  mit TMS als innerem Standard

Bei  $\tau$  8.16 und 7.92 erscheinen zwei Singulets (zusammen 3 H), die Protonen zweier Methylgruppen mit verschiedener chemischer Umgebung entsprechen. Das Intensitätsverhältnis dieser Signale hängt von der Anreicherung der Probe ab und schwankt zwischen 2 : 1 und 3 : 1. Ferner finden wir bei  $\tau$  4.28, 5.16 und 6.28 drei komplexe Multipletts, deren Flächen sich wie 3 : 2 : 1 verhalten.

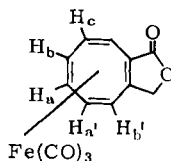
Zahl, Lage und relative Intensitäten der Resonanzsignale sowie die Asymmetrie des gesamten NMR-Spektrums stehen nur mit **19a** und **19b** im Einklang.

<sup>16)</sup> K. Noack, *Helv. chim. Acta* **45**, 1847 (1962).

Die Protonen von 1,3-Dien-eisentricarbonylkomplexen (**20**) erscheinen im NMR-Spektrum im allgemeinen in zwei getrennten Bereichen, wobei die „inneren“ Protonen  $H_a$  bei tieferem, die „äußeren“ Protonen  $H_b$  jedoch bei höherem Feld absorbieren. Bei zwölf cyclischen 1,3-Dien-eisentricarbonylkomplexen liegen die Werte für  $H_a$  und  $H_b$  zwischen  $\tau$  4.4–5.3 bzw.  $\tau$  5.4–7.3<sup>17)</sup>.



20



21

Zum komplexierten Dien nachbarständige olefinische Protonen  $H_c$  absorbieren relativ zu  $H_a$  und  $H_b$  bei tieferem Feld; im Fall von **21** wurde gefunden:  $H_a H_{a'}$  =  $\tau$  4.45,  $H_b H_{b'}$  =  $\tau$  5.45,  $H_c$  =  $\tau$  4.05<sup>18)</sup>. Das Multipllett bei  $\tau$  4.28 ordnen wir den drei  $H_c$ -Protonen in **19a** (d. h. 5-H–7-H) und **19b** (d. h. 2-H–4-H) zu, während die Multiplletts zentriert um  $\tau$  5.16 und  $\tau$  6.28 zwei „inneren“  $H_a$ -Protonen (2-H, 3-H bzw. 6-H, 7-H) und einem „äußeren“  $H_b$ -Proton (4-H bzw. 5-H) von **19a** bzw. **19b** entsprechen.

Eine Komplexierung zwischen Eisentricarbonyl und dem Cyclobutadiensystem im Doppelbindungsisomeren von **14** ist nicht eingetreten. Das NMR-Spektrum hätte wesentlich einfacher ausfallen müssen. Die gefundene deutliche Differenzierung zwischen  $H_a$ ,  $H_b$  und  $H_c$ -Protonen läge dann nicht vor. Ferner sollte für die Methylprotonen nur ein Signal zu erkennen sein.

Im Gegensatz zum  $COT-Fe(CO)_3$ <sup>19)</sup> und in Analogie zu einigen Eisentricarbonylkomplexen 1,2-disubstituierter Cyclooctatetraene, z. B. **21**<sup>18)</sup>, zeigt das Gemisch **19a/19b** temperaturunabhängige NMR-Spektren (Temperaturbereich 35–80°).

Der für die Dynamik von  $COT-Fe(CO)_3$  gültige Mechanismus, d. h. sukzessive 1,2-Verschiebungen der  $Fe(CO)_3$ -Gruppe entlang der Peripherie des Achtringes, die von Doppelbindungsisomerisierungen begleitet sind, wird durch sterische Effekte bei 1,2-disubstituierten Cyclooctatetraenen unterbunden<sup>19)</sup>. Bei einer Umlagerung **19a**  $\rightleftharpoons$  **19b** müßten gemäß diesen Vorstellungen auch Stellungsisomere mit einem Cyclobutadiensystem durchlaufen werden — sicherlich ein unüberwindliches Hindernis.

#### D. Versuche zur Darstellung von **1**

Im Hexafluor-Dewarbenzol werden durch  $NaBH_4$  zwei an einer Doppelbindung sitzende Fluoratome durch Wasserstoff substituiert<sup>20)</sup>. Unser Ziel war es, durch partielle reduktive Entfernung des Fluors in **5** 9-Chlor-bicyclo[6.2.0]decatetraen darzustellen, das mit KOR unter HCl-Eliminierung **1** hervorbringen sollte. **5** ist gegenüber  $NaBH_4$  in Äther oder Tetrahydrofuran bei 0° inert. Mit NaH in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMP) läßt sich eine gelbe, flüssige Verbindung isolieren (~10%), der wir aufgrund spektroskopischer Daten und der Annahme, daß die Reaktion mit minimaler Strukturveränderung verlaufen ist, die Konstitu-

<sup>17)</sup> R. Pettit und G. F. Emerson, *Advances organomet. Chem.* **1**, 12 (1964).

<sup>18)</sup> R. Grubbs, R. Breslow, R. Herber und S. J. Lippard, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6864 (1967).

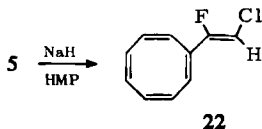
<sup>19)</sup> F. A. Cotton, A. Davison und A. Musco, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6796 (1967).

<sup>20)</sup> G. Camaggi und F. Gozzo, *J. chem. Soc. [London] C* **1969**, 489.



tion **22** zusprechen. Unter den Reaktionsbedingungen ist also eine Ringöffnung von **5** zum [*cis*-1-Fluor-2-chlor-vinyl]-cyclooctatetraen (**22**) eingetreten. Das UV-Spektrum zeigt  $\lambda_{\max} = 224$  ( $\epsilon = 1100$ ), 236 (1200) sowie  $\lambda_{\text{sh}} = 275$  nm (370) und entspricht im Habitus dem des Vinyl-cyclooctatetraens<sup>21)</sup>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) finden sich ein Pseudosingulett bei  $\tau$  4.3 mit einer kleinen Vorbanne bei  $\tau$  3.84 (zusammen 7 H) und ein Dublett zentriert um  $\tau$  4.57 ( $J = 24$  Hz, 1 H). Da im allgemeinen die Werte für  $J_{\text{FH-trans}} = 12$  bis 40 Hz und  $J_{\text{FH-cis}} = -3$  bis +20 Hz betragen<sup>22)</sup>, schließen wir aus der Kopplungskonstanten von 24 Hz auf eine *trans*-Anordnung von F und H im [1-Fluor-2-chlor-vinyl]-COT.



Unsere Untersuchungen wurden von dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* und den *Farbwerken Hoechst* gefördert, denen wir vielmals danken.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR 8- oder Leitz-Gerät, die UV-Spektren mit einem Beckman DK-2-Gerät aufgenommen; die NMR-Spektren mit einem Varian A 60 bzw. A 56/60a Gerät gemessen. Für die analytischen gaschromatographischen Untersuchungen diente ein Perkin-Elmer Fraktometer F-6. Die präparativen Trennungen erfolgten am Perkin-Elmer Gaschromatographen F 21 oder Varian Aerographen A 90 P 3. Die Massenspektren wurden mittels eines Varian MAT-CH-5 Gerätes gewonnen.

*9.10.10-Trifluor-9-chlor-cis-bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6)* (**7**)<sup>11)</sup>: In eine Ampulle, welche maximal bis zu 75% gefüllt werden darf, gibt man 80 g frisch destilliertes COT und kondensiert bei ca.  $-70^\circ$  130 g *Trifluorchloräthylen* ein. Nach dem Abschmelzen wird in einem Stahlbombenrohr 72 Stdn. auf  $115^\circ$  erhitzt. Die Ampulle wird erneut abgekühlt, vorsichtig geöffnet und nach Zugabe einiger Siedesteinchen langsam erwärmt. Das entweichende, überschüssige Trifluorchloräthylen wird zurückgewonnen. Restliches Trifluorchloräthylen wird i. Vak. der Wasserstrahlpumpe, nicht umgesetztes COT und Dimere des Trifluorchloräthylens an der Ölpumpe bei einer Badtemp. bis ca.  $50^\circ$  abgezogen. Bei der Destillation des braunroten Rückstandes gehen 13 g (ca. 20%, bez. auf umgesetztes COT) farbloses, flüssiges **7** über,  $\text{Sdp}_{0.04} 35-36^\circ$ ,  $n_D^{20} 1.4828$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClF}_3$  (220.5) Ber. C 54.42 H 3.62 Gef. C 54.47 H 3.83

UV (in *n*-Hexan):  $\lambda_{\max} = 243$  nm ( $\epsilon = 1800$ ).

NMR (in CCl<sub>4</sub>, TMS<sub>int</sub>):  $\tau$  4.02 (m, 6 H),  $\tau$  6.44 (m, 3 H).

Ein analytisches Gaschromatogramm des Destillats zeigt zwei dicht beieinander liegende Banden im Verhältnis 65:35. Bei der gaschromatographischen Trennung läßt sich die Hauptkomponente rein erhalten, die andere nur anreichern. Die NMR-Spektren dieser beiden Proben sind ähnlich. Wir vermuten, daß es sich um Positionsisomere handelt, die sich in der

<sup>21)</sup> L. E. Craig und C. E. Larrabee, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1191 (1951); A. C. Cope und S. W. Fenton, ebenda **73**, 1195 (1951).

<sup>22)</sup> H. Suhr in *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, S. 292, Springer Verlag, Berlin 1965.

Konfiguration am C-9 unterscheiden. Die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringsysteme in 7 leiten wir u. a. aus dem UV-Spektrum ab. Bei der Bestrahlung von 7 entsteht u. a. 9.10.10-Trifluor-9-chlor-*trans*-bicyclo[6.2.0]decatrien-(2.4.6), UV-Spektrum in Cyclohexan:  $\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4800$ )<sup>10</sup>. Die *cis*-Anellierung bei der zu 7 analogen Verbindung 6 konnte übrigens auch auf chemischem Wege sichergestellt werden<sup>9,11</sup>.

Für die folgenden Reaktionen wurde durch Destillation gereinigtes Cycloaddukt 7 eingesetzt.

**Reaktion von 7 mit Methylithium:** 10 g 7 werden in 40 ccm absol. Äther gelöst und tropfenweise bei  $-60^\circ$  zu einer Lösung von Methylithium in 250 ccm absol. Äther — dargestellt aus 25.3 g Methyljodid und 2.5 g Lithium — gegeben. Beim Temperaturanstieg auf  $-20$  bis  $-10^\circ$  tritt eine intensiv braunrote Färbung der Reaktionsmischung ein. Man rührt noch eine Sde. bei  $-10^\circ$  und zersetzt dann vorsichtig mit ca. 50 ccm Wasser. Die äther. Phase wird zwei bis drei Mal mit je 160 ccm eiskaltem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Äthers im Rotationsverdampfer verbleiben 8.6 g einer tiefroten Flüssigkeit. Das Rohprodukt wird bei  $-10^\circ$  säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Petroläther Sdp.  $40^\circ$ ) in zwei Hauptfraktionen aufgetrennt. 1. *Frakt.*: 3.36 g einer gelben Flüssigkeit, die laut analytischem Gaschromatogramm ca. 75% 13 enthält; 2. *Frakt.*: 1.8 g einer roten Flüssigkeit.

**9.10-Difluor-10-chlor-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.8) (13):** 6.65 g der destillierten (0.05 Torr, Ölbad ca.  $60^\circ$ ) gelben 1. Fraktion werden durch präparative Gaschromatographie (Carbowax PPG Säule, Säulentemperatur  $130^\circ$ ,  $\text{N}_2$  als Trägergas) in drei Fraktionen getrennt.

1. *Frakt.*: 0.11 g einer nicht identifizierten farblosen Flüssigkeit; 2. *Frakt.*: 1.5 g Cycloaddukt 7; 3. *Frakt.*: 2.92 g gelbes, flüssiges 13, das laut analytischem Gaschromatogramm aus zwei Komponenten, 13a und 13b (s. dazu Abschnitt B) besteht. Die Hauptkomponente (ca. 73%) konnte durch nochmalige präparative Gaschromatographie auf 93% angereichert werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClF}_2$  (200.6) Ber. C 59.87 H 3.52 Cl 17.67 F 18.94  
Gef. C 59.95 H 3.65 Cl 17.50 F 18.86

Mol.-Gew. 200 und 202 (Massenspektrum)

**9-Chlor-10-methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (14):** 1.8 g der roten, flüssigen 2. Fraktion (vidae supra) werden einer fraktionierenden Kurzwegdestillation unterworfen. Bei ca. 0.01 Torr/ $50^\circ$  Ölbadtemp. gehen zunächst ca. 800 mg einer roten Flüssigkeit über, die nicht einheitlich ist. Bei einer Ölbadtemp. von ca.  $85^\circ$  kondensieren am Kühlfinger ca. 420 mg rotes, kristallines 14, Schmp.  $53-54^\circ$  (aus Äthanol und nach Sublimation).

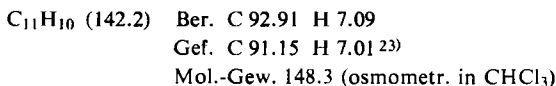
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}$  (176.6) Ber. C 74.79 H 5.13  
Gef. C 74.31 H 5.13  
Mol.-Gew. 178.1 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

**Umsetzung von 13 mit Methylithium:** Durchführung und Aufarbeitung der Reaktion erfolgen unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung von 7 mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  beschrieben.

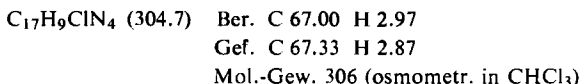
1.0 g 13 in 5 ccm absol. Äther werden bei  $-60^\circ$  tropfenweise zu einer Lösung von Methylithium in 25 ccm absol. Äther — dargestellt aus 4.5 g Methyljodid und 0.5 g Lithium — gegeben. Nach Aufarbeiten (vidae supra) bleiben 0.8 g flüssiges, dunkelrotes Rohprodukt zurück, das durch Säulenchromatographie getrennt wird; 1. *Frakt.*: 0.45 g gelbes flüssiges 13; 2. *Frakt.*: 40 mg rotes, kristallines 14; 3. *Frakt.*: 30 mg eines roten, flüssigen Substanzgemisches. Die 1. und 2. Fraktion wurden durch NMR- und IR-Spektrenvergleich mit authent. Material identifiziert.

Umsetzung von **13** mit Kalium-*tert.*-butylat: 1.5 g **13** in 30 ccm Pentan werden bei ca.  $-60^{\circ}$  mit einer Aufschlammung von Kalium-*tert.*-butylat (aus 1.5 g Kalium) in 100 ccm Äther vereinigt. Unter kräftigem Rühren läßt man die Temp. während ca. 2 Stdn. langsam auf  $20^{\circ}$  ansteigen. Man setzt ca. 100 ccm Wasser zu und extrahiert mehrmals mit ca. 50 ccm Pentan. Die vereinigten Extrakte werden mit ca. 50 ccm Wasser dreimal gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleibt ein zäher dunkelroter Rückstand, der aufgearbeitet wird, wie in l. c.<sup>7)</sup> beschrieben. Man erhält 1.05 g (ca. 50%) einer roten, luftempfindlichen Verbindung, die durch NMR- und IR-Spektrenvergleich als 9.10-Bis-*tert.*-butyloxy-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**10**) identifiziert wird.

9-Methyl-bicyclo[6.2.0]decapentaen-(1.3.5.7.9) (**17**): In ein 25-ccm-Kölbchen, in dem sich 0.2 g **14** und 0.2 g Mg-Späne befinden, werden an einer Vakuumapparatur bei  $-70^{\circ}$  0.2 g Dibromäthan und 5.5 ccm absol. Tetrahydrofuran einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei ca.  $40^{\circ}$  gerührt; es tritt Farbwechsel von Rot nach Grün ein. Man zersetzt mit 2 ccm Äthanol, gibt 10proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zu, extrahiert mit Pentan, wäscht neutral, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (alle Operationen nach Möglichkeit unter  $\text{N}_2$ ). Der Rückstand wird bei 0.01 Torr/ $60^{\circ}$  Ölbadtemp. destilliert, 0.05 g rotes, flüssiges **17**.



Cycloaddukte **18a/18b**: Zu einer Lösung von 0.3 g **14** in 20 ccm Benzol wird eine Lösung von 0.18 g TCNE in 20 ccm Benzol gegeben. Nach Verschwinden der rötlichen Farbe zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Äthanol auf und läßt bei  $0^{\circ}$  kristallisieren. 0.26 g **18a/18b**, farblose Kristalle, Schmp.  $215-217^{\circ}$ .



Bei der Reaktion zwischen **14** und TCNE in Acetonitril erhält man — allerdings mit schlechterer Ausbeute — ebenfalls ein Gemisch von **18a** und **18b**.

Eisentricarbonyl-Komplexe **19a/19b**: Zu 1.8 g pulverisiertem, in 50 ccm n-Heptan aufgeschlammtem  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  gibt man bei  $100^{\circ}$  tropfenweise eine Lösung von 1.0 g **14** in 30 ccm n-Heptan. Nach ca. 5 Stdn. — die Farbe hat sich von Dunkelgrün nach Braunrot verändert — läßt man abkühlen und filtriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels zähe, im Kühlschrank kristallisierende, dunkelrote Rückstand (1.6 g) wird durch Trockensäulenchromatographie gereinigt (Länge des Plastikschauches 80 cm, Durchmesser 2 cm; Trägermaterial Kieselgel). Eine Lösung des Rückstandes in 100 ccm Pentan wird mit 3 g  $\text{SiO}_2$  versetzt, das Lösungsmittel abgezogen und das trockene Gemisch auf die Trockensäule aufgetragen und mit Sand bedeckt. Man eluiert solange mit Pentan, bis die erste dunkelbraune Zone das untere Ende der Säule erreicht hat. Die drei auf der Säule erkennbaren Zonen werden herausgeschnitten und die organischen Bestandteile mit Äther extrahiert. Die jeweils nach Abziehen des Äthers anfallenden Rückstände werden destilliert bzw. sublimiert. Man erhält somit drei Fraktionen.

1. *Frakt.*: 0.2 g einer dunkelbraunen, flüssigen Substanz, die laut NMR-Spektrum nicht einheitlich ist; 2. *Frakt.*: 1.18 g gelbroter Kristalle; 3. *Frakt.*: 0.02 g einer blaßroten, flüssigen Substanz. Die 2. Fraktion zeigt auf der Dünnschichtplatte zwei dicht beieinander liegende Flecken, **19a/19b**. Wiederholte Trockensäulenchromatographie führt nicht zur Trennung,

<sup>23)</sup> Der schlechte C-Wert wird auf die extreme  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit von **17** zurückgeführt.

lediglich zur Anreicherung einer Komponenten; Anreicherung laut NMR von ursprünglich 2:1 auf 3:1. Die angereicherte Komponente wird aus  $\text{CS}_2$  umkristallisiert und sublimiert, 0.8 g **19a/19b**, Schmp. ca. 68–76°.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClFeO}_3$  (316.5) Ber. C 53.12 H 2.86

Gef. C 53.00 H 2.92

Mol.-Gew. 320 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

[*cis*-1-Fluor-2-chlor-vinyl]-cyclooctatetraen (**22**): 2.2 g **5** in 15 ccm trockenem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMP) werden unter Stickstoff und Rühren bei ca. 5° zu einer vorgelegten Suspension von 2 g *NaH* in 50 ccm HMP gegeben. Man rührt noch ca. 5 Stdn. bei 5–10°, zersetzt vorsichtig mit Wasser, extrahiert 3 mal mit je 25 ccm Äther/Pentan (1:1), wäscht 2 mal mit je 20 ccm Eiswasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zieht das Lösungsmittel bei 0° vorsichtig ab und destilliert den Rückstand bei 0.02 Torr/ca. 50–60° Ölbadtemp.; 0.8 g einer blaßgelben Flüssigkeit. Durch präparative Gaschromatographie erhält man außer ca. 0.1 g 1-Fluor- und ca. 0.5 g 1-Chlor-naphthalin, die beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte durch thermische Umlagerung aus dem labilen Ausgangsprodukt **5** entstanden sind<sup>9</sup>, als Mittelfraktion 0.13 g blaßgelbes **22**, das destilliert wird.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClF}$  (182.6) Ber. C 65.77 H 4.42 Gef. C 66.3 H 4.9

[438/71]