

Gerhard Schröder\*, Uwe Prange\* und Jean F. M. Oth\*\*

## In 7- oder 8-Stellung monosubstituierte Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen<sup>1)</sup>

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

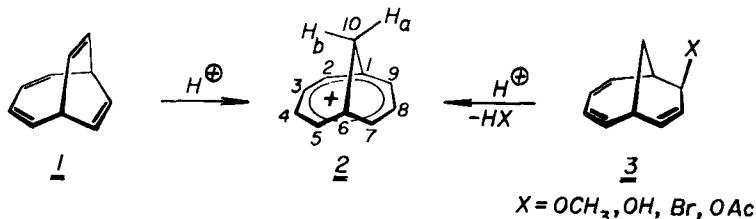
(Eingegangen am 21. Januar 1972)

Die Synthese der disubstituierten Bicyclo[4.3.1]decatriene **14**–**17** und **20** wird beschrieben. Mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  erhält man daraus die in 7- oder 8-Stellung monosubstituierten Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen **7a**, **9a**, **7b**, **9b** und **7c**, deren  $\pi$ -Elektronenstruktur diskutiert wird.

### At 7- or 8-Position Monosubstituted Bicyclo[4.3.1]decatrienyl Cations<sup>1)</sup>

The synthesis of the disubstituted bicyclo[4.3.1]decatrienes **14**–**17** and **20** is described. Upon reaction with  $\text{FSO}_3\text{H}$  monosubstituted (7- or 8-position) bicyclo[4.3.1]decatrienyl cations **7a**, **9a**, **7b**, **9b** and **7c** are generated, the  $\pi$ -electron structure of which is discussed.

Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen (**2**) können auf zwei Wegen direkt dargestellt werden: 1. Behandlung von Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**1**) mit  $\text{FSO}_3\text{H}$ <sup>2,3)</sup>; 2. Einwirkung von  $\text{FSO}_3\text{H}$  auf solche Bicyclo[4.3.1]decatriene (**3**), deren Substituenten X in 9-Stellung leicht als HX austreten<sup>2,4)</sup>.



Substituenten in 10-Position von **2** scheinen laut NMR-Spektrum die  $\pi$ -Elektronen-delokalisation nicht merklich zu beeinflussen<sup>4)</sup>. Was aber tun Substituenten am  $\pi$ -Perimeter von **2** (z. B. in 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9-Position)? Diese Frage kann über die chemische Verschiebung typischer Protonen solcher Kationen, z. B. die der beiden Methylenprotonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  beantwortet werden. Wie frühere Untersuchungen zeigten<sup>2–4)</sup>, werden die Methylenprotonen durch den diamagnetischen Ringstrom in **2** um ca. 1.5 ppm nach höherem Feld verschoben.

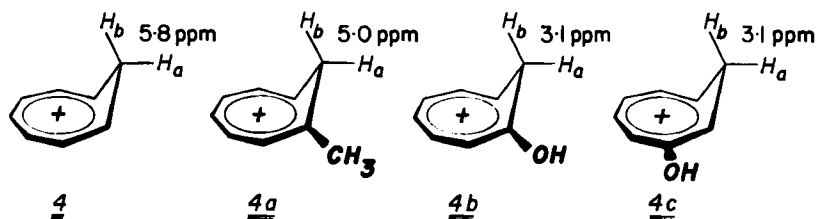
<sup>1)</sup> XV. Mitteil. über Annulene. XIV. Mitteil.: G. Schröder, R. Neuberg und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **84**, 36 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 51 (1972).

<sup>2)</sup> G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman und J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3251.

<sup>3)</sup> M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6346 (1970).

<sup>4)</sup> G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **104**, 3406 (1971).

Beim Monohomotropylum-Ion (**4**) ist der Einfluß einiger Substituenten auf die  $\pi$ -Elektronenstruktur untersucht worden. Der einfachste Weg zu **4** führt über die Addition eines elektrophilen Agens (z. B.  $H^{\oplus}$ ) an Cyclooctatetraen als Substrat<sup>5)</sup>. Durch den im Magnetfeld induzierten diamagnetischen Ringstrom wird in **4** das *endo*-Proton ( $H_b$ ) der Methylen-Gruppe stark abgeschirmt, es erscheint bei hohem Feld ( $\tau$  10.67); das *exo*-Proton ( $H_a$ ) wird entblößt, es erscheint bei tiefem Feld ( $\tau$  4.90)<sup>5a-5d)</sup>. Der Unterschied zwischen *endo*- und *exo*-Proton kann als Maß für die Stärke des Ringstromes gelten; er beträgt bei **4** 5.8 ppm. Beim 1-Methyl- (**4a**)<sup>5a)</sup>, 1-Hydroxy- (**4b**)<sup>5c)</sup> und 2-Hydroxy-homotropylum-Ion (**4c**)<sup>6)</sup> sinkt diese Differenz auf 5.0 (**4a**) und weiter auf 3.1 ppm (**4b** und **4c**). Offensichtlich hat bei **4b** und **4c** die Resonanzstruktur erhöhten Anteil, bei der die positive Ladung am Sauerstoff lokalisiert ist.



Die in 7- bzw. 8-Stellung substituierten Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen **7a**, **9a**, **7b**, **9b**, **7c** und **22** lassen sich, ausgehend von den Bicyclo[4.3.1]decatrien-Derivaten **14**–**17**, **20** und **21**, relativ leicht darstellen (vide infra).

### Synthese von **14**–**17** und **20**

Für die Synthese **14**–**17** bieten sich die durch Umlagerung substituierter Bullvalene in Gegenwart von  $HgBr_2$  zugänglichen 7-Brom- (**5a**)<sup>7)</sup>, 7-Methoxycarbonyl- (**5b**)<sup>7)</sup> und 7-Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraene (**5c**) an. Analog der Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2**,<sup>3)</sup> bringen **5a**–**5c** bei  $-78^\circ$  in  $SO_2/CH_2Cl_2$  mit  $FSO_3H$  substituierte Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen hervor. Da diese Umlagerungsreaktionen nicht einheitlich verlaufen und auch Polymerenbildung zeigen, werden die substituierten Kationen **2** mit  $CH_3OH/NaHCO_3$  abgefangen. Die anfallenden Gemische werden gereinigt und wenn möglich in ihre Komponenten zerlegt.

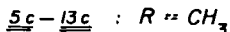
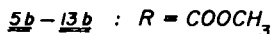
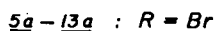
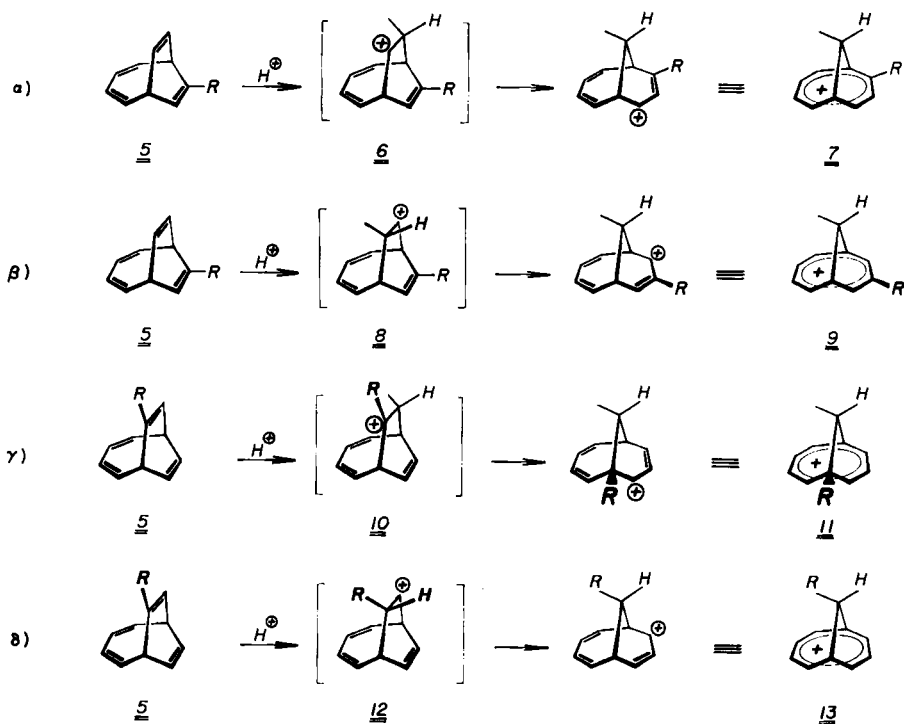
Unter Berücksichtigung der mechanistischen Vorstellung für die unter Umlagerung ablaufende elektrophile Addition an Bicyclo[4.2.2]decatetraen<sup>4)</sup> gibt es für das Proton aus  $FSO_3H$  vier Möglichkeiten – wie die Kationen **6**, **8**, **10** und **12** in Abbild. 1 lehren – in 7-Stellung substituierte Bicyclo[4.2.2]decatetraene (**5**) anzugreifen.

Die Reaktionswege  $\alpha$ )– $\delta$ ) führen zu den positionsisomeren Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen **7**, **9**, **11** und **13**.

5) <sup>5a)</sup> S. Winstein in Aromaticity, Special Publication Nr. 21, 1 (1967); <sup>5b)</sup> J. L. Rosenberg, J. E. Mahler und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2842 (1962); <sup>5c)</sup> S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter und E. C. Friedrich, ebenda **87**, 3267 (1965); <sup>5d)</sup> C. E. Keller und R. Pettit, ebenda **88**, 604 (1966); <sup>5e)</sup> M. Brookhart, M. Ogliaruso und S. Winstein, ebenda **89**, 1965 (1967); <sup>5f)</sup> G. Boche, W. Hecht, H. Huber und R. Huisgen, ebenda **89**, 3344 (1967); <sup>5g)</sup> L. A. Paquette, J. R. Malpass und T. J. Barton, ebenda **91**, 4714 (1969).

6) J. D. Holmes und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2531 (1963).

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



Abbild. 1. Die 4 möglichen Reaktionswege  $\alpha$ )– $\delta$ ) für eine unter Umlagerung ablaufende Proton-Addition an 7-substituierte Bicyclo[4.2.2]decatetraene (5)

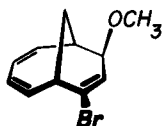
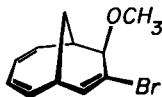
#### Umlagerung von 7-Brom-bicyclo[4.2.2]decatetraen (5a)

Bei der Umsetzung von 5a<sup>7)</sup> mit FSO<sub>3</sub>H in SO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78° entsteht eine rotbraune Lösung, die mit einer Suspension von NaHCO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH behandelt wird. Durch präparative Dünnschichtchromatographie erhält man ein Isomergemisch aus 7-Brom-9-*exo*-methoxy- (14)<sup>8)</sup> und 8-Brom-9-*exo*-methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (15)<sup>8)</sup> im Verhältnis von ca. 7 : 3, das sich nicht weiter auftrennen läßt. Die Vorläufer von 14 und 15 sind 7a bzw. 9a.

Die NMR- und UV-Spektren des Gemisches 14/15 sind in Tab. 1 zusammengestellt. Diese Daten entsprechen denen von anderen Bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.7). Da das NMR-Spektrum von 14/15 weniger übersichtlich ist, sei es im Text kurz

<sup>8)</sup> In Analogie zur Entstehung von 7-*exo*-Methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (3)<sup>9)</sup> formulieren wir für 14–17 eine *exo*-Position der Methoxygruppe.

<sup>9)</sup> M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke und G. Schröder, Tetrahedron Letters [London] 1971, 1579.

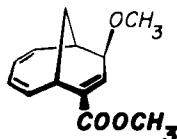
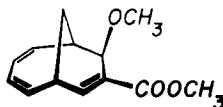
1415

erläutert. Es zeigt Absorptionsbanden um  $\tau$  3.78 (d eines d,  $J = 5.0$  Hz,  $J = 1.0$  Hz; 0.7 H),  $\tau$  4.18 (m; 4, 3 H),  $\tau$  6.53 und 6.67 (je ein s; ca. 0.9 H und 2.1 H), mehrere Multipletts zwischen  $\tau$  6.5 bis 8.55 (insgesamt ca. 5 H) mit Schwerpunkten um  $\tau$  6.5, 7.12, 7.65 und 8.4. **15** kann aufgrund von NMR-Signalen — insbesondere durch die Lage der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe bei  $\tau$  6.53 identifiziert werden, da *Fus*<sup>10</sup> **15** (im Gemisch mit einer anderen Komponenten) bereits auf anderem Wege darstellen konnte.

Beim Studium der paramagnetischen Verschiebungseffekte<sup>9,11</sup> des Isomeren-Gemisches **14/15** in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandion),  $\text{Eu}(\text{thd})_3$ , erkennt man, daß das a priori bei tieferem Feld erscheinende Signal der Methoxygruppe bei  $\tau$  6.53 weniger stark verschoben wird als das bei  $\tau$  6.67. Wir ordnen das Signal bei  $\tau$  6.53 **15** zu, da die Komplexbildung bei **15** durch das zur  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe nachbarständige Brom behindert werden sollte. **14** gibt sich insbesondere durch das Signal bei  $\tau$  3.78 zu erkennen, das wir dem 8-H zuordnen. Bedingt durch die beiden benachbarten Substituenten Br und  $\text{CH}_3\text{O}$  wird es von den anderen olefinischen Protonen deutlich abgesetzt. 8-H koppelt übrigens mit 9-H ( $J = 5.0$  Hz), wie NMR-Studien in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  zeigen.

#### Umlagerung von 7-Methoxycarbonyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen (**5b**)

**5b** wird bei  $-78^\circ$  in  $\text{SO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  umgesetzt. Anschließend erfolgt Zugabe einer Suspension von  $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ . Durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Äther = 4:1) lassen sich 7-Methoxycarbonyl-9-*exo*-methoxy- (**16**)<sup>8</sup> (34%) und 8-Methoxycarbonyl-9-*exo*-methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (**17**)<sup>8</sup> (37%) rein erhalten. Die Vorläufer von **16** und **17** sind **7b** und **9b**.

1617

Die NMR- und UV-Spektren von **16** und **17** finden sich in Tab. 1. Sie zeigen auffallende Analogie zu anderen substituierten Bicyclo[4.3.1]decatrienen<sup>4</sup>.

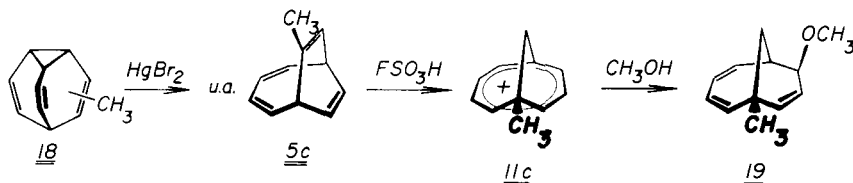
Bei der Proton-Addition an **5a** und **5b** werden die Reaktionswege  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) bevorzugt (Abbild. 1).

<sup>10</sup> E. Vogel, W. R. Roth und M. Fus, Privatmitteilung, Dissertation M. Fus, Univ. Köln 1968.

<sup>11</sup> C. C. Hinckley, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5160 (1969); J. K. M. Sanders und D. H. Williams, Chem. Commun. **1970**, 422; R. R. Fraser und Y. Y. Wigfield, ebenda **1970**, 1471; P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis und E. Wenkert, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5734, 5737 (1970); J. Briggs, F. A. Hart und G. P. Moss, Chem. Commun. **1970**, 1506.

## Umlagerung von 7-Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen (5c)

Methylbullvalen (**18**)<sup>12,13</sup> lagert sich analog anderen monosubstituierten Bullvalenen<sup>7)</sup> in Gegenwart von  $\text{HgBr}_2$  glatt um in Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraene. Die Hauptkomponente (ca. 50%) läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch präparative Gaschromatographie abtrennen und aufgrund ihrer NMR- und UV-Spektren als 7-Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen (**5c**) identifizieren;  $\tau$  3.6 bis 4.3 (m; 4H);  $\tau$  4.50 (symm. m; 2H);  $\tau$  4.72 (d; 1H);  $\tau$  6.93 (m; 2H);  $\tau$  8.26 (d,  $J = 1.5$  Hz; 3H); UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 260$  (3400), 270 (3200),  $\lambda_{\text{sh}} = 280$  nm (2100).

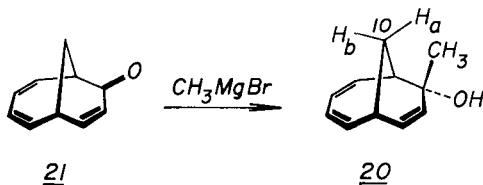


**5c** wird bei  $-78^\circ$  in  $\text{SO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  umgesetzt. Anschließend erfolgt Zugabe einer Suspension von  $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ . Durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/Äther = 4 : 1) erhält man 7-Methoxy-1-methyl-bicyclo[4.3.1]decatrien (**19**) (ca. 15%)<sup>14</sup>. Der Vorläufer von **19** ist **11c**, ein in 1- und *nicht* in 7- oder 8-Stellung monosubstituiertes Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kation. **11c** – und damit auch **19** – sollen daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

Bei der Proton-Addition an **5c** wird der Reaktionsweg  $\gamma$  bevorzugt (Abbild. 1). Umlagerungen, die dem Reaktionsweg  $\delta$ ) folgen, sind uns bislang nicht begegnet.

## Darstellung von 9-endo-Hydroxy-9-methyl-bicyclo[4.3.1]decatrien (20)

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für **7c** ist **20**. Bicyclo[4.3.1]decatrienon (**21**)<sup>4,10,15</sup> reagiert mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  zu **20** (60%). Die NMR- und UV-Spektren finden sich wiederum in Tab. I und sind denen des 9-endo-Hydroxy-bicyclo[4.3.1]decatriens<sup>4,15</sup> ähnlich. Mit Hilfe von  $\text{Eu}(\text{thd})_3$ <sup>9,11</sup> läßt sich die Stereochemie an C-9 festlegen.



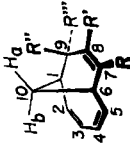
<sup>12</sup>) J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttele und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **745**, 112 (1971).

<sup>13</sup>) Gegenüber l. c.<sup>12</sup>) konnte die Darstellung wesentlich verbessert werden.

<sup>14</sup>) Mit  $\text{HBr}$  entsteht aus **5c** bei einer Ausbeute von 94% ein Gemisch aus 7-Brom-1-methyl-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.8) (89%) und 9-Brom-1-methyl-bicyclo[4.3.1]decatrien-(2.4.7) (11%). Beide dürften sich durch nucleophilen Angriff auf **11c** gebildet haben. Mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaHCO}_3$  erhält man daraus **19**; J. Richter, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1971, und Teil der geplanten Dissertation, Univ. Karlsruhe 1973.

<sup>15</sup>) P. Seidl, M. Roberts und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **93**, 4089 (1971).

Tab. I. NMR- und UV-Daten der Verbindungen 14/15, 16, 17, 20, 21. Die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in  $\text{CCl}_4$  und mit TMS als innerem Standard gemessen; die Bandenpositionen sind in  $\tau$ -Werten angegeben und beziehen sich auf die Absorptionszentren



Verbindung	NMR-Spektren										UV-Spektren	
	2-H bis 5-H	1-H	6-H	10-H <sub>a</sub>	10-H <sub>b</sub>	R	R'	R''	R'''	$\lambda$ in nm ( $\epsilon$ -Werte)		
14, R = Br, R' = R'' = H, R''' = OCH <sub>3</sub>	4.2 (m)	6.7-7.1		7.65 (m)	8.4 (m)	4.2 (m)	3.78 (d, d)	6.67 (s)	6.5 (m)	$\lambda_{sh} = 260$ (4500) $\lambda_{max} = 251$ (5900) $\lambda_{sh} = 244$ (5300) in Äther		
15, R = R'' = H, R' = Br, R''' = OCH <sub>3</sub>	4.2 (m)	6.6 (m)	7.1 (m)	7.8 (d, m) $J = 14$ Hz	8.4 (d)	6.27 (s)	3.01 (d) $J = 5.5$ Hz $J = 1.7$ Hz	6.6 (s)	6.42 (d, d) $J = 5.5$ Hz	$\lambda_{max} = 247$ (4700) in Cyclohexan		
16, R = COOCH <sub>3</sub> , R' = R'' = H, R''' = OCH <sub>3</sub>	4.2 (m)	6.7 (m)	7.1 (m)	7.7 (d, m) $J = 14$ Hz	8.5 (d)	3.36 (d, d) $J = 5.0$ Hz $J = 1.4$ Hz	6.3 (s)	6.6 (s)	6.08 (d, d)	$\lambda_{sh} = 259$ (4400) $\lambda_{max} = 248$ (5650) in Cyclohexan		
17, R = R'' = H, R' = COOCH <sub>3</sub> , R''' = OCH <sub>3</sub>	4.1 (m)	7.45 (m)	6.92 (m)	7.8 (d, m) $J = 14$ Hz	8.4 (d)	4.9 AB-Quartett $J = 10$ Hz	4.55	8.75 (s)	8.3 (s)*	$\lambda_{max} = 253$ (5000) in Äther		
20, R = R' = H, R'' = CH <sub>3</sub> , R''' = OH	3.9 (m)	6.55 (m)		7.7 (d, m) $J = 13.5$ Hz	8.3 (d)	3.3 AB-Quartett $J = 10$ Hz	3.9			$\lambda_{max} = 266$ (5200) $\lambda_{max} = 257$ (6300) $\lambda_{max} = 217$ (19000) $\lambda_{max} = 212$ (18700) in Cyclohexan <sup>10)</sup>		

\*): Signal ist konzentrationsabhängig.

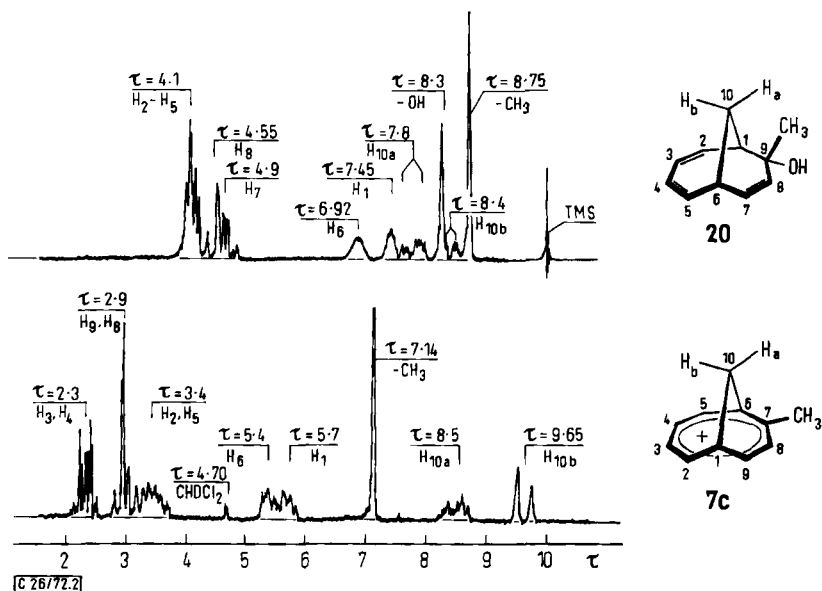
<sup>10)</sup> Die NMR-Daten von 21 wurden von uns bestimmt und weichen geringfügig von den in l. c. 4) angegebenen Werten ab, die sich auf l. c. 10) beziehen.

Nur die *endo*-Position der OH-Gruppe erklärt, warum z. B. die Protonen 10-H<sub>a</sub> und 10-H<sub>b</sub> bei steigender Eu(thd)<sub>3</sub>-Konzentration in etwa um gleiche Beträge nach tieferem Feld verschoben werden.

### Synthese und $\pi$ -Elektronenstruktur der in 7- und 8-Stellung substituierten Bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kationen 7a, 9a, 7b, 9b, 7c, 22

Bei der Behandlung von 14–17, 20 und 21 bei  $-78^\circ$  in SO<sub>2</sub>ClF/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit FSO<sub>3</sub>H erhielten wir in Analogie zur Reaktion 3  $\rightarrow$  2 die folgenden NMR-spektroskopisch charakterisierten (s. Tab. 2 und Abbild. 3) überbrückten Kationen: Gemisch aus 7-Brom- (7a) und 8-Brom- (9a), 7-Methoxycarbonyl- (7b), 8-Methoxycarbonyl- (9b), 7-Methyl- (7c) und 7-Hydroxy-bicyclo[4.3.1]decatrienyl-Kation (22).

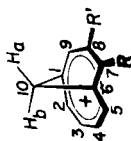
Um die tabellarisch (s. Tab. 1 und 2) zusammengefaßten NMR-spektroskopischen Daten an einem Beispiel zu veranschaulichen, sind für die Verbindung 20 und das dazugehörige Kation 7c die NMR-Spektren in Abbild. 2 wiedergegeben.



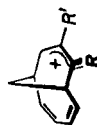
Abbild. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 60 MHz von 20 (bei 30° in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard) und von 7c (bei  $-45^\circ$  in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>ClF/FSO<sub>3</sub>H)

Die von uns eingangs gestellte Frage lautete: Wie beeinflussen Substituenten am  $\pi$ -Perimeter die  $\pi$ -Elektronendelokalisation in 2? Als Maß oder Sonde für den Grad der  $\pi$ -Elektronendelokalisation im Kation benutzen wir die mittlere Verschiebung  $\Delta$  (in ppm) der beiden Methylenprotonen nach höherem Feld relativ zur jeweiligen Ausgangsverbindung (s. Abbild. 2 und 3 sowie Tab. 3). Beim unsubstituierten Kation 2 beträgt diese Differenz ca. 1.5 ppm<sup>2,3</sup>. Daraus und aus anderen charakteristischen Verschiebungen (z. B. Protonen 1, 6 oder 3, 4) hat man auf das Vorliegen eines delokalisierten  $\pi$ -Systems in 2 geschlossen<sup>2,3</sup>.

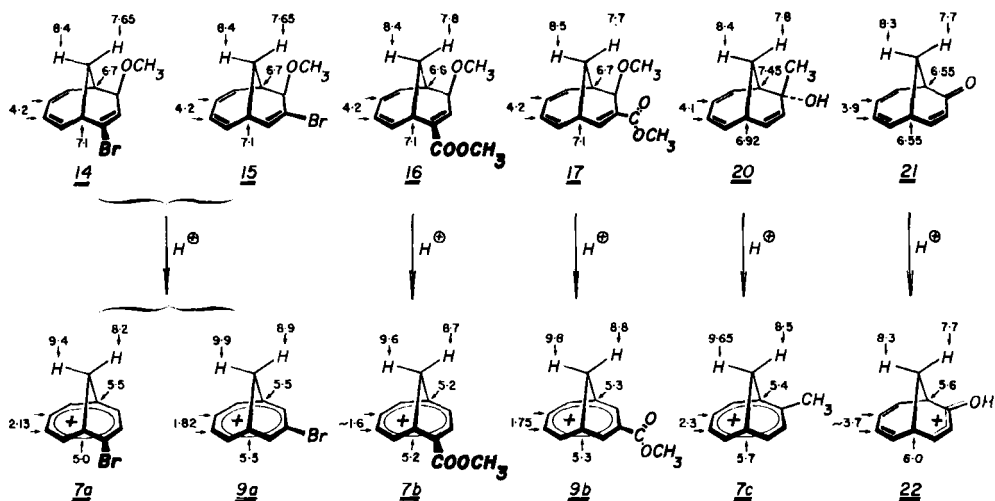
Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen 7a/9a, 7b, 9b, 7c und 22 bei 60 MHz und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\tau$  4.70) als innerem Standard. Die Bandenpositionen sind in  $\tau$ -Werten angegeben



Verbindung	3-H, 4-H	2-H, 5-H	9-H	NMR-Spektren				R	R'
				1-H, 6-H	10-H <sub>a</sub>	10-H <sub>b</sub>			
7a, R = Br, R' = H	2.13 AA'-Teil	um 3.2 und 3.6 (m)	3.2 und/oder 3.6	5.5 (q) 5.0 (t)	8.2 (d, m)	9.4 (d)		2.45 (d)	
9a, R = H, R' = Br	1.82 AA'-Teil v. AA'/BB'-m			5.5 (q)	8.9 (d, m)	9.9 (d)	s. 9-H		
7b, R = COOCH <sub>3</sub> , R' = H	um 1.6 (m)	3.65 (m)	um 2.5 (m)	5.2 (m)	8.7 (m)	9.6 (d)	6.0 (s)	um 2.5 (m)	
9b, R = H, R' = COOCH <sub>3</sub>	1.75 AA'-Teil v. AA'/BB'-m	3.0 (m)	2.7 (d)	5.3 (m)	8.8 (d, m)	9.8 (d)	2.7 (d)	6.0 (s)	
7c, R = CH <sub>3</sub> , R' = H	2.3 AA'-Teil v. AA'/BB'-m	3.4 (m)	2.9 (m)	5.7 (m) 5.4 (t)	8.5 (d, m)	9.65 (d)	7.14 (m)	2.9 (m)	
22, R = OH, R' = H <sup>(10)</sup>	3.2-4.2 (m)	3.2-4.2 (m)	2.25 (d, d)	6.0 (q) 5.6 (t)	7.7 (d, m)	8.3 (d)		3.0 (d)	







Abbild. 3. Vergleich einiger Protonenresonanzsignale ( $\tau$ -Werte) monosubstituierter Bicyclo[4.3.1]decaatrienyl-Kationen mit denen der entsprechenden Ausgangsverbindungen

Bei **7a**, **9a**, **7b**, **9b** und **7c** beträgt die Verschiebung der Methylenprotonen ca. 1 ppm. Brom-, Methoxycarbonyl- und Methylsubstituenten in 7- bzw. 8-Position stören anscheinend etwas die  $\pi$ -Elektronendelokalisation in **2**, verhindern sie aber nicht.

Tab. 3. Mittlere Verschiebung  $\Delta$  (in ppm) der beiden Methylenprotonen einiger Bicyclo[4.3.1]-decaatrienyl-Kationen nach höherem Feld relativ zur jeweiligen Ausgangsverbindung

Kation	$\Delta$ in ppm
<b>22, 3)</b>	1.5
<b>7a</b>	0.8
<b>9a</b>	1.4
<b>7b</b>	1.0
<b>9b</b>	1.2
<b>7c</b>	0.9
<b>22</b>	0

Auffallend ist, daß das protonierte Keton **22** keine Verschiebung der Methylenprotonen gegenüber **21** zeigt. Offensichtlich ist die positive Ladung jetzt nicht mehr cyclisch delokalisiert, sondern nur über  $O-C_7-C_8-C_9$  verteilt, ein Befund, der früher schon von *Vogel*, *Roth* und *Fus*<sup>10)</sup> bei Protonierungsversuchen von **21** mit konz. Schwefelsäure erhoben worden war.

Grundsätzlich stimmen unsere Resultate mit den Untersuchungen an den monosubstituierten Homotropylum-Ionen **4a**–**4c**<sup>5)</sup> überein.

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

## Beschreibung der Versuche

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

**7-Brom-9-exo-methoxy- (14) und 8-Brom-9-exo methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (15):** 2 ccm  $FSO_3H$  und je 5 ccm  $SO_2$  und  $CH_2Cl_2$  werden unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß vorgelegt. Unter Rühren (Magnetrührer) läßt man bei  $-78^\circ$  eine Lösung von 400 mg **5a** in 5 ccm  $CH_2Cl_2$  zutropfen. Man rührt noch eine halbe Stde. und gibt dann die Lösung in eine Suspension von 10 g  $NaHCO_3$  in 50 ccm  $CH_3OH$ . Man gibt anschließend soviel Wasser zu, bis überschüss.  $NaHCO_3$  gelöst ist, extrahiert fünfmal mit je 50 ccm Äther, wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser und trocknet über  $K_2CO_3$ . Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in einer Kurzwegapparatur (Ölbad  $70^\circ$ , 0.01 Torr) destilliert. Man erhält 350 mg einer farblosen Flüssigkeit, die durch Säulenchromatographie ( $SiO_2$ , Pentan/Äther 4 : 1) und präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt wird. 250 mg (54%) destilliertes, flüssiges Komponentengemisch **14/15** (im NMR-Spektrum beträgt das Intensitätsverhältnis der Signale der Methylgruppe in **14** und **15** 7 : 3).

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

Gef. C 54.55 H 5.35 Mol.-Gew. 242 und 240 (Massenspekt.)

**7-Methoxycarbonyl-9-exo-methoxy- (16) und 8-Methoxycarbonyl-9-exo-methoxy-bicyclo[4.3.1]decatrien (17):** Ca. 2 ccm  $FSO_3H$  und je 5 ccm  $SO_2$  und  $CH_2Cl_2$  werden unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluß vorgelegt. Bei  $-78^\circ$  läßt man dann unter Rühren (Magnetrührer) eine Lösung von 500 mg **5b** in 5 ccm  $CH_2Cl_2$  zutropfen und arbeitet wie für **14/15** beschrieben weiter. Das destillierte farblose Rohprodukt (Ölbad ca.  $70^\circ$ , 0.01 Torr; ca. 500 mg) wird durch Säulenchromatographie ( $SiO_2$ , Pentan/Äther 4 : 1) in zwei Komponenten zerlegt, die anschließend destilliert werden; 200 mg (34%) **16** und 220 mg (37%) **17**.

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

**16:** Gef. C 70.75 H 7.33

**17:** Gef. C 70.81 H 7.41

Mol.-Gew. 220 (Massenspekt.)

**Modifizierte Darstellung von Methylbullvalen (18):** Zu 6.9 g Lithium in 200 ccm absol. Äther werden unter Stickstoff und Rühren langsam 68 g *Methyljodid* getropft. Nach beendeter Reaktion wird die  $CH_3Li$ -Lösung bei  $0^\circ$  unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 19.1 g Kupfer(I)-jodid in 50 ccm absol. Äther getropft. Zur Lösung des „Corey-Reagens“ ( $Cu(CH_3)_2Li$ )<sup>17)</sup> gibt man anschließend bei  $0^\circ$  tropfenweise 3.5 g *Brombullvalen*<sup>18)</sup> in 50 ccm absol. Äther. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Man rührt noch 12 Stdn. bei  $0^\circ$  und gießt anschließend die Reaktionsmischung in eine eiskalte Lösung aus 50 g  $NH_4Cl$  und 150 ccm Wasser. Nach Abtrennen der äther. Phase wird die wäßr. Phase noch dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge über  $Na_2SO_4$  getrocknet, der Äther über eine Vigreuxkolonne abdestilliert und der Rückstand in einer Kurzwegapparatur (Ölbad  $60^\circ$ , 0.01 Torr) destilliert. 2.23 g (92%) **18**, dessen NMR-, IR- und UV-Spektren denen von authent. Material<sup>12)</sup> entsprechen.

**7-Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen (5c):** 3.3 g **18** werden bei  $20^\circ$  mit 3.8 g frisch sublimiertem *Quecksilber(II)-bromid* in 300 ccm Äther unter Stickstoff 30 Stdn. gerührt. Danach wird  $HgBr_2$  mit überschüss., fein gepulvertem Natriumsulfid zerstört, filtriert und der Äther über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand wird in einer Kurzwegapparatur

<sup>17)</sup> E. J. Corey und G. H. Posner, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3911 (1967).

<sup>18)</sup> J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. **98**, 3385 (1965).

destilliert (Ölbad 60°, 0.01 Torr). Man erhält 2.2 g eines flüssigen, farblosen Substanzgemisches, das durch präparative Gaschromatographie (3 m-Carbowax-Säule, 110°, H<sub>2</sub>) in drei Fraktionen aufgetrennt werden kann. Jede Fraktion wird in einer Kurzwegapparatur destilliert (Ölbad 60°, 0.01 Torr); es sind farblose, leicht viskose Flüssigkeiten.

1. Frakt.: 814 mg (25%) **5c**.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39  
Gef. C 91.59 H 8.42  
Mol.-Gew. 144 (Massenspekt.)

2. Frakt.: 690 mg (21%) eines Gemisches aus 1-, 2- und 3-Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen<sup>19)</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39  
Gef. C 91.48 H 8.31  
Mol.-Gew. 144 (Massenspekt.)

3. Frakt.: 335 mg **18**.

*Reaktion von 7-Methyl-bicyclo[4.2.2]decatetraen (5c) mit FSO<sub>3</sub>H*: Zu 1 ccm FSO<sub>3</sub>H und je 2.5 ccm SO<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt man unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß und Rühren (Magnetrührer) bei -78° eine Lösung von 100 mg **5c** in 2.5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfen. Man rührt noch eine halbe Stde. und gibt dann die Lösung in eine Suspension von 4 g NaHCO<sub>3</sub> in 20 ccm CH<sub>3</sub>OH. Anschließend wird — wie bei **14/15** beschrieben — aufgearbeitet. Das destillierte Rohprodukt (Ölbad 70°, 0.01 Torr; ca. 40 mg) wird durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Äther 4 : 1) gereinigt. Ausb. ca. 20 mg; **19** wird durch Spektrenvergleich mit einer authent. Probe<sup>14)</sup> identifiziert.

*9-endo-Hydroxy-9-methyl-bicyclo[4.3.1]decatrien (20)*: 800 mg **21**<sup>4)</sup> in 20 ccm absol. Äther werden bei 20° zu einer Lösung von 10 mMol CH<sub>3</sub>MgJ in 50 ccm absol. Äther getropft. Man erhitzt 2 Stdn. zum Sieden, zersetzt mit wäbr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßrige dreimal mit je 50 ccm Äther, trocknet die vereinigten Ätherauszüge über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zieht den Äther am Rotationsverdampfer ab und unterwirft den destillierten Rückstand (Ölbad ca. 70°, 0.01 Torr) einer Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Äther 4 : 1). 550 mg (62%) **20**, Schmp. 44° (aus Pentan).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70  
Gef. C 81.23 H 8.63  
Mol.-Gew. 162 (Massenspekt.)

*Darstellung der Kationen 7a, 9a, 7b, 9b, 7c und 22*: Hierbei wird unter Benutzung einer Vakuumapparatur stets nach dem gleichen Schema verfahren. In einem NMR-Rohr legt man ca. 0.1 ccm FSO<sub>3</sub>H vor, kühlt auf -176°, evakuiert mehrmals, läßt auftauen und kondensiert sodann bei -176° ca. 0.1 ccm SO<sub>2</sub>ClF auf. Es wird mit Stickstoff entspannt und unter sorgfältiger Stickstoffspülung jeweils eine Lösung von ca. 60–80 mg **14/15**, **16**, **17**, **20** bzw. **21** in 0.1 ccm CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einpipettiert. Das NMR-Rohr wird bei -176° und 10<sup>-3</sup> Torr abgeschmolzen. Man läßt bei -75° auftauen und mißt die NMR-Spektren bei ca. -45°.

<sup>19)</sup> Teil der Dissertation U. Prange, Univ. Karlsruhe 1971, und Teil der geplanten Dissertation J. Richter, Univ. Karlsruhe 1973.