

Bicyclofulvene, I

Darstellung von Methylenbicyclo[2.2.1]heptadien und Methylenbicyclo[4.2.1]nonatrien*Reinhard W. Hoffmann**, Hans Kurz, Manfred T. Reetz und Reinhard SchüttlerFachbereich Chemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

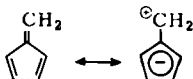
Eingegangen am 1. Juli 1974

Die Titelverbindungen **3** und **7** wurden dargestellt, da in ihnen die semicyclische Doppelbindung wegen einer bicyclofulvenartigen Wechselwirkung der drei π -Systeme polarisiert sein kann. Um eine derartige Polarität zu bestimmen, wurden zum Vergleich eine Reihe von Methylenbicyclo[2.2.1]heptan- und Methylenbicyclo[4.2.1]nonan-Derivaten mit abnehmender Zahl von Doppelbindungen dargestellt.

Bicyclofulvenes, I**Synthesis of Methylenbicyclo[2.2.1]heptadiene and Methylenbicyclo[4.2.1]nonatriene**

The title compounds **3** and **7** have been synthesized because their semicyclic double bond could be polarized by a bicyclofulvene type interaction of the three π -systems. In order to detect such polarization a series of methylenbicyclo[2.2.1]heptane and methylenbicyclo[4.2.1]nonane derivatives of lesser unsaturation have been prepared for comparison.

Pentafulven besitzt wie der Aromat Benzol sechs π -Elektronen. Wegen der gekreuzten Anordnung einer Doppelbindung sind die Elektronen des Fulvens so polarisiert, daß der Carbocyclus ein aromatisches π -Elektronensextett auszubilden trachtet.

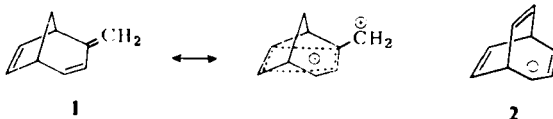


Eine umgekehrte Polarisierung wäre bei einem ebenen Heptafulven möglich¹⁾, in dem die Elektronen des Carbocyclus den Status des aromatischen Tropyliumions anstreben. Diese mehr als nur formale Beziehung zwischen Fulven und Aromat sollte auch noch gelten, wenn man zu homoaromatischen Systemen²⁾ übergeht: d. h. daß

1) P. Garratt und P. Vollhardt, Aromatizität, Kap. 6; G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973. Jüngste Untersuchungen zeigten, daß eine derartige Polarisierung wegen sterischer Spannung nicht zum Zuge kommt: R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, Angew. Chem. 86, 595 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 551 (1974).

2) S. Winstein, Chem. Soc. Special Publ. 21, 5 (1967); Quart. Rev. (London) 23, 141 (1969); S. Winstein, G. Moshuk, R. Rieke und M. Ogliaruso, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2624 (1973), dort weitere Literatur.

z. B. im Bishomofulven³⁾ **1** die semicyclische Doppelbindung so polarisiert ist, daß das π -Elektronensystem sich dem des Bishomocyclopentadienylanions⁴⁾ angleicht.



Die Wechselwirkung dreier formal isolierter π -Systeme durch den Raum, wie z. B. in **2**^{5,6)} kann zur Stabilisierung oder Destabilisierung des Gesamtsystems führen, wie dies im Konzept der Bicycloaromatizität⁷⁾ bzw. Antibicycloaromatizität dargestellt ist. Reizvolle Fragen entstehen bei der Gegenüberstellung dieses Konzeptes mit der chemischen Realität. Gegenwärtig konzentriert sich das Interesse auf die Frage, ob beim Übergang von bishomoaromatischen zu bicycloaromatischen Systemen überhaupt eine nennenswerte zusätzliche Stabilisierung resultiert, die den Namen Bicycloaromatizität rechtfertigt^{5,6)}.

Auch bei der longicyclischen Wechselwirkung von π -Systemen, wie sie für Bicycloaromaten diskutiert wird, kann wieder eine Doppelbindung fulven-artig gekreuzt angeordnet sein, wobei im einfachsten Fall das Methylenbornadien (**3**) zu betrachten wäre. Sofern dessen π -Elektronensysteme den nach diesem Konzept durch Bicycloaromatizität stabilisierten⁷⁾ Zustand des Norbornadienyl-Kations anstreben, sollte in **3** als einem Bicyclofulven eine Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung resultieren.



Insofern kann die Polarität der semicyclischen Doppelbindung im Methylenbornadien **3** und anderen Methylenbicycloalkapolyenen als Test für das Konzept der Bicycloaromatizität herangezogen werden. Deswegen haben wir **3** und eine Anzahl dazugehöriger Vergleichssubstanzen dargestellt, worüber wir hier berichten. In weiteren Mitteilungen dieser Reihe soll über die PE-spektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung derartiger π -Systeme sowie über die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Polarität der semicyclischen Doppelbindung berichtet werden. Die Frage, ob beim Übergang von einem „Bishomofulven“ zu einem „Bicyclofulven“ überhaupt nennenswerte Unterschiede in der chemischen Reaktivität auftreten, wird gegenwärtig untersucht.

³⁾ M. Sakai, J. C. S. Chem. Commun. **1974**, 6.

⁴⁾ S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J. M. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3656 (1967); J. M. Brown, Chem. Commun. **1967**, 638; J. M. Brown und J. L. Ocolowitz, J. Chem. Soc. B **1968**, 411.

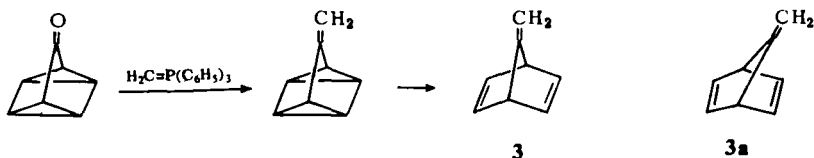
⁵⁾ J. B. Grutzner und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2200 (1972), dort weitere Literatur.

⁶⁾ M. V. Moncur und J. B. Grutzner, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6449 (1973); M. J. Goldstein und S. Natowsky, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6451 (1973).

⁷⁾ M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971); s. aber H. E. Zimmerman, Accounts Chem. Res. **4**, 272 (1971).

Methylenbicyclo[2.2.1]heptadien (3)

In der Literatur sind eine Reihe von Derivaten des Methylenbicyclo[2.2.1]heptadiens beschrieben^{8,9)}, an denen sich jedoch die Polarität der semicyclischen Doppelbindung nicht, oder nur schlecht erkennen und untersuchen läßt. Besser dazu geeignet erschien das unsubstituierte Methylenbornadien (3), das wir¹⁰⁾ ausgehend von Quadricyclanon auf folgendem Wege synthetisierten:



Eine gleichartige Reaktionsfolge wurde kürzlich auch von *Paquette*¹¹⁾ beschrieben.

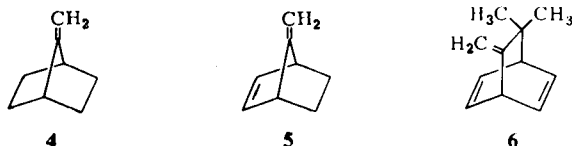
Nun könnte 3 die angegebene C_{2v} -Geometrie besitzen¹²⁾, oder aber, um die π -Elektronen-Wechselwirkung einseitig zu maximieren, in der C_s -Geometrie¹³⁾ 3a wie das 7-Norbornadienyl-Kation¹³⁾ vorliegen. Da letzteres temperaturabhängige NMR-Spektren zeigt, das ^1H -NMR-Spektrum von 3 aber beim Abkühlen der Probe auf -100°C unverändert blieb, vermuten wir, daß 3 C_{2v} -Geometrie besitzt.

Aus dem Photoelektronenspektrum von 3 war die Wechselwirkung aller drei π -Teilsysteme klar ersichtlich^{10,14)}, so daß die Voraussetzungen für eine Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung in 3 gegeben sind. Insofern war im ^1H -NMR-Spektrum die Lage der olefinischen CH_2 -Gruppe bei $\tau = 6.48$ auffällig, die nicht allein durch das Bicyclo[2.2.1]heptan-Skelett bedingt ist, da die Signale der olefinischen CH_2 -Gruppe in 4 und anderen Vergleichsverbindungen¹⁵⁾ normal zwischen $\tau = 5.3$ und 5.55 liegen. Bemerkenswerterweise erschienen auch die entsprechenden Signale des Heptafulvens in diesem Normalbereich¹⁶⁾. Die um ≈ 1 ppm zu höherem Feld –

- 8) H. Prinzbach und J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2201 (1970); G. Kaupp und H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 52 (1969); H. Prinzbach, H. J. Herr und W. Regel, *Angew. Chem.* **84**, 113 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 131 (1972); H. Prinzbach und H. Sauter, *Angew. Chem.* **84**, 115 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 133 (1972); H. Prinzbach und H. J. Herr, *Angew. Chem.* **84**, 117 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 135 (1972); H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, *Chem. Ber.* **106**, 1822 (1973); H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **28**, 319 (1971); H. Sauter, H. G. Hörster und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **85**, 1106 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 991 (1973).
- 9) H. D. Martin und D. Forster, *Angew. Chem.* **84**, 65 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 54 (1972); J. Ipaktschi, *Habilitationschrift*, Univ. Heidelberg 1972.
- 10) Vgl. Kurzzmittel.: R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 533 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 513 (1972).
- 11) L. A. Paquette und M. J. Broadhurst, *J. Org. Chem.* **38**, 1893 (1973).
- 12) Vgl. das isoelektronische 7-Methoxynorbornadienyl-Kation; R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 141, nach den dort entwickelten Vorstellungen sollte $3C_{2v}$ -Geometrie haben, da in 3^+ CH_2^{\oplus} ein noch besserer Donor als OCH_3 ist.
- 13) P. R. Story, L. C. Snyder, D. C. Douglass, E. W. Anderson und R. L. Kornegay, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3630 (1963); G. A. Olah und A. M. White, ebenda **91**, 6883 (1969); M. J. S. Dewar und W. W. Schoeller, *Tetrahedron* **27**, 4401 (1971).
- 14) E. Heilbronner, XXIIIrd International Congress of Pure Appl. Chem. **7**, 9 (1971); *Isr. J. Chem.* **10**, 143 (1972); E. Heilbronner und H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972).
- 15) R. R. Sauers und J. A. Whittle, *J. Org. Chem.* **34**, 3579 (1969); E. Baggolini, H. P. Hamlow und K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4906 (1970).
- 16) H. E. Zimmerman und L. R. Sousa, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 834 (1973); M. Neuenschwander und W. K. Schenk, *Chimia* **26**, 195 (1972).

zwischen die für Enoläther ($\tau = 5.8-6.2$)¹⁷⁾ und Ketenacetale ($\tau = 7.0$)¹⁸⁾ typischen Bereiche – verschobene Signallage bei **3** gibt einen deutlichen Hinweis auf die erwartete Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung. Damit im Einklang steht das zu 0.7 D bestimmte Dipolmoment. Da die Bestimmung von Dipolmomenten dieser Größenordnung mit erheblichen Fehlern behaftet ist und auch Aussagen aus den ¹H-NMR-Spektren aufgrund von Anisotropie-Einflüssen¹⁹⁾ verfälscht sein können, wurde die Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung in **3** zusätzlich mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektren gesichert¹⁰⁾, die empfindlicher auf Ladungsunterschiede ansprechen.

Zur Diskussion der eingangs gestellten Frage benötigten wir als Vergleichsverbindungen **4**, aber auch **5**, das sich im Falle einer Wechselwirkung der beiden Doppelbindungen wie ein Bishomotriafulven verhalten sollte.

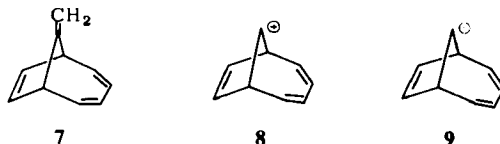


Ebenso wurde **6**, in dem zwischen den π -Systemen relativ zu **3** ein weiteres C-Atom vorhanden ist, in die Untersuchung einbezogen. Diese Substanzen wurden jeweils aus den bekannten Ketonen^{20, 21)} durch Wittig-Reaktion²²⁾ bereit.

Die Ausbeuten der Olefine lagen bei kleinen Ansätzen nach gaschromatographischer Reinigung zwischen 20 und 50%. In den ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** erschienen die Signale der olefinischen CH₂-Gruppe bei $\tau = 5.83$, bzw. 5.20 und 5.47, so daß bei **5** vielleicht auf eine geringe, bei **6** auf keine besondere Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung geschlossen werden kann.

Methylenbicyclo[4.2.1]nonatrien (**7**)

Für das verglichen mit **3** um eine C=C-Doppelbindung reichere System, Methylenbicyclo[4.2.1]nonatrien (**7**), gibt die Theorie keine klare Voraussage über die zu erwartende Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung, da sowohl das Kation **8**, wie das Anion **9** bei Vernachlässigung sterischer Gegebenheiten durch bicycloaromatische Wechselwirkungen stabilisiert sein sollten⁷⁾.



¹⁷⁾ J. Feeney, A. Ledwith und L. H. Sutcliffe, J. Chem. Soc. **1962**, 202.

¹⁸⁾ W. C. Kuryla und D. G. Leis, J. Org. Chem. **29**, 2773 (1964).

¹⁹⁾ M. Z. Haq, J. Org. Chem. **37**, 3015 (1972).

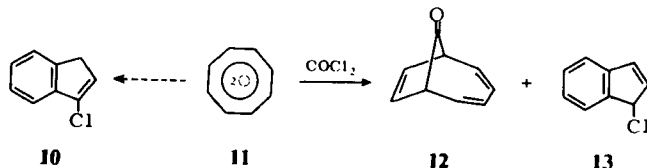
²⁰⁾ P. G. Gassman und P. G. Pape, J. Org. Chem. **29**, 160 (1964).

²¹⁾ R. T. Luißbrand, Calif. State College, Hayward, Calif., persönl. Mitteil.

²²⁾ Vgl. P. G. Gassman und J. M. Pascone, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7801 (1973); D. E. Sunko, I. Stele und M. Tomić, Tetrahedron Lett. **1972**, 1827.

Modelle zeigen jedoch, daß der Fünfring in **7** weitgehend eben sein dürfte. Damit kann zwar die semicyclische Doppelbindung noch mit den π -Orbitalen des Butadien-Teilsystems überlappen, während mit den π -Orbitalen der En-Brücke keine Wechselwirkung durch den Raum möglich erscheint, sondern wenn überhaupt, dann durch das σ -Bindungsgerüst wie photoelektronenspektroskopische Untersuchungen vermuten lassen²³). Umso lohnender erschien eine Untersuchung der Verbindung **7** und der von ihr abgeleiteten Substanzen mit jeweils zwei π -Teilsystemen.

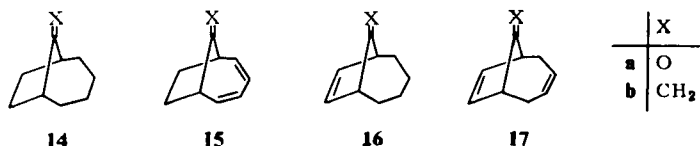
Als Vorstufe zur Synthese von **7** wurde das Keton **12** aus Dilithium-cyclooctatetraendiid und Phosgen in Ausbeuten unter 10% gewonnen²⁴). Bei Einsatz von Dikalium-cyclooctatetraendiid erhielten wir als Hauptprodukt bis zu 33% an 1-Chlorinden (**13**), während *Sakai*²⁵) unter Verwendung von Dilithium-cyclooctatetraendiid 3-Chlorinden (**10**) erhalten hatte.



Die Struktur von **13** wurde mittels einer unabhängigen Synthese durch Chlorierung von (1-Indenyl)triphenylzinn bestätigt.

Die Umwandlung von **11** in **12** gelang nicht durch Einwirkung von Kohlenoxid²⁶), *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-methylester²⁷) und nur in geringer Ausbeute mit Chlor-kohlensäure-äthylester²⁸). Als ergiebiger erwies sich die Umsetzung von **11** mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid nach *Shechter*²⁹). Das so gewonnene **12** wurde durch Wittig-Reaktion in Äther in **7**^{30,31}) (44%) übergeführt.

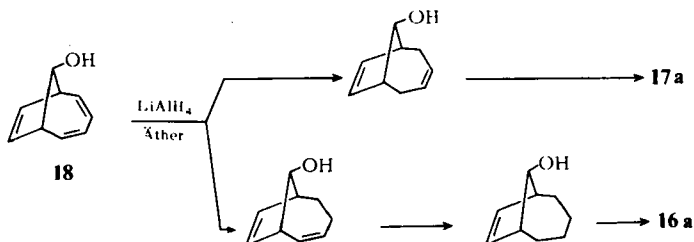
Zur ¹³C-NMR-spektroskopischen und photoelektronenspektroskopischen Untersuchung der Wechselwirkung der π -Teilsysteme benötigten wir als Modellsubstanzen 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonan (**14b**) und die davon abgeleiteten Derivate mit einer bzw. zwei weiteren Doppelbindungen.



- ²³) *A. Schweig, W. Schäfer* und *H. Schmidt*, in Vorbereitung; *M. J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner* und *V. Hornung*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 294 (1973), dort weitere Literatur.
- ²⁴) Für einen anderen Zugangsweg s.: *L. A. Paquette, R. H. Meisinger* und *R. E. Wingard, jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2230 (1973); **94**, 2155 (1972).
- ²⁵) *M. Sakai, R. F. Childs* und *S. Winstein*, *J. Org. Chem.* **37**, 2517 (1972).
- ²⁶) Vgl. *M. Ryang* und *S. Tsutsumi*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1121 (1962).
- ²⁷) Vgl. *U. Michael* und *A. Hörnfeldt*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5219.
- ²⁸) Vgl. *T. A. Antkowiak* und *H. Shechter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5361 (1972).
- ²⁹) *T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press* und *H. Shechter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5366 (1972).
- ³⁰) Vgl. Kurzmittel.: *M. T. Reetz, R. W. Hoffmann, W. Schäfer* und *A. Schweig*, *Angew. Chem.* **85**, 45 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 81 (1973).
- ³¹) **7** wurde inzwischen auch von *Paquette*¹¹) und *Shechter* dargestellt, der in DMSO 77% Ausbeute erreichte: *D. C. Sanders* und *H. Shechter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6858 (1973).

Deswegen wurde **12** katalytisch zum Bicyclo[4.2.1]nonan-9-on (**14a**) hydriert²⁹⁾ und durch Wittig-Reaktion in **14b** übergeführt.

Zur Darstellung von **15b** wurde **12** mit 1.2 Äquivalenten H₂ an Rh/C zu einem Gemisch aus **12**, **14a** und **15a** hydriert³²⁾, das unmittelbar der Wittig-Reaktion unterworfen wurde. Aus dem resultierenden 4:7:6-Gemisch aus **7**, **15b** und **14b** wurden 11 % (bezogen auf **12**) des gesuchten **15b** gaschromatographisch abgetrennt.



Zur Darstellung von **16b** wurde **18**^{25, 29)} mit Lithiumalanat nach Sakai^{25, 33)} in zwei Stufen reduziert. Die resultierenden Alkohole wurden ohne Trennung zum Gemisch der Ketone **16a** und **17a** oxidiert³³⁾. Nach Wittig-Reaktion lag ein 4:3-Gemisch von **16b** und **17b** vor, das gaschromatographisch getrennt wurde.

7, **14b**, **15b**, **16b** und **17b** zeigten die Signale der olefinischen CH₂-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum übereinstimmend im normalen Bereich von $\tau = 5.22-5.33$, während sie bei **13)** oder beim Pentafulven³⁴⁾ um 0.2 bzw. 1.1 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Die durch eine Wechselwirkung der π -Teilsysteme hervorgerufene Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung dürfte deswegen bei **7** und **15b** gering sein, läßt sich allerdings noch mit der empfindlicheren ¹³C-NMR-Spektroskopie erkennen^{30, 35)}.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung. Der Deutschen Shell-Chemie GmbH und der BASF-AG danken wir für essentielle Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. J. Müller, J. Zacket und A. Mbonimana.

Experimenteller Teil³⁶⁾

1. 3-Methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan: Zu 15 ml (ca. 35 mmol) n-Butyllithium in Hexan in 100 ml trockenem THF gab man unter Stickstoff 12.2 g (30 mmol) Methyltriphenylphosphonium-jodid, das nach Zugabe weiteren Butyllithiums in Lösung ging. Nach Zutropfen von 3.20 g (30 mmol) Quadricyclanon³⁷⁾ in 10 ml wasserfreiem THF schied sich ein dicker

³²⁾ Vgl. A. G. Anastassiou und R. P. Cellura, J. Org. Chem. **37**, 3126 (1972).

³³⁾ M. Sakai, Tetrahedron Lett. **1973**, 2297; A. G. Diaz, J. Fulcher, M. Sakai und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1264 (1974); wir danken Herrn Sakai für nähere experimentelle Angaben.

³⁴⁾ R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 847 (1973).

³⁵⁾ H. Kurz, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973.

³⁶⁾ Alle Umsetzungen mit Metallorganika wurden unter trockenem Stickstoff vorgenommen. Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

³⁷⁾ R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969).

Niederschlag ab, der nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß kristallin wurde. Nach Eingießen in 1 Liter Wasser wurde 12 h mit Petroläther (40–60°C) extrahiert. Die Extrakte wurden über eine 30-cm-Kolonnen auf ca. 50 ml eingeengt und der Rückstand i. Vak. in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert. Durch präparative gaschromatographische Trennung (1.6 m × 25 mm-Säule mit 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G, 85°C, 400 ml N₂/min) gewann man 1.60 g (ca. 50%) 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0².7.0^{4,6}]heptan vom Sdp. 143°C.

IR (Film): 3070, 1675, 1235, 870, 860, 795, 745 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.95 (s, 2H), 8.17 (d, 4H), 8.52 (t, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton/TMS) 156.6 (C-3), 100.6 (C-8), 25.6 (C-2), 18.9 (C-1).

C₈H₈ (104.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.34 H 7.61

2. *Methylenbicyclo[2.2.1]heptadien* (3): 1.05 g (10.1 mmol) 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0².7.0^{4,6}]heptan wurden in 8 ml CCl₄ mit 50 mg Norbornadien-palladium(II)-chlorid³⁸⁾ 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach Destillation in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage und gaschromatographischer Trennung (wie oben) gewann man 400 mg (38%) 3 vom Sdp. 119°C.

IR (Film): 3070, 3000, 1685, 1665, 1305, 850, 730, 720, 620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.30 (t, 4H), 6.25 (pentuplett, 2H), 6.48 (s, 2H). — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/TMS): 177.1 (C-7), 141.9 (C-2), 78.5 (C-8), 53.5 (C-1).

C₈H₈ (104.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.75 H 8.30

3. *7-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan* (4): In 100 ml trockenem THF wurde unter Stickstoff aus 8.0 g (20 mmol) Methyltriphenylphosphonium-jodid und 13 ml (20 mmol) n-Butyllithium in Petroläther das Ylid bereitet. Dazu tropfte man eine Lösung des aus 3.34 g (21.3 mmol) 7,7-Dimethoxynorbornan²⁰⁾ bereiteten Norbornan-7-ons in Petroläther. Das überschüssige Ylid wurde durch Zugabe von Aceton zerstört und nach 1 h mit wäbr. Ammoniumchlorid-lösung auf ca. 800 ml verdünnt. Nach kontinuierlicher Extraktion mit Petroläther für 12 h wurde das Lösungsmittel bis auf 30 ml abdestilliert und der Rückstand durch Eintropfen in einen heißen Kolben und Kondensation in einem mit Trockeneis gekühlten Kolben destilliert. Durch gaschromatographische Trennung (wie oben) gewann man 404 mg 4 vom Sdp. 118.5°C.

IR (Film): 2960, 2870, 1700, 1680, 1455, 885 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.55 (s, 2H), 7.75 (m, 2H), 8.2–9.0 (m, 8H). — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/TMS): 158.3 (C-7), 96.8 (C-8), 40.1 (C-1), 29.7 (C-2).

C₈H₁₂ (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.65 H 11.32

4. *7-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en* (5): Aus 20.4 g (57 mmol) Methyltriphenylphosphonium-bromid in 110 ml wasserfreiem THF und 50 mmol Phenyllithium in Äther wurde wie oben das Ylid bereitet und eine Lösung von 5.4 g (50 mmol) 2-Norbornen-7-on²⁰⁾ in 15 ml wasserfreiem THF zugetropft. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert und 5mal mit je 90 ml Petroläther extrahiert. Die Extrakte wurden 6mal mit insgesamt 450 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bis 75°C abdestilliert und der Rückstand bei 11 Torr destilliert. Das Destillat wurde gaschromatographisch (4.5 m × 8 mm-Säule mit 5% Carbowax auf Chromosorb G AW DMCS 45–60 mesh, 120°C, 1 kp/cm² N₂) gereinigt, wobei 1.2 g (23%) 5 vom Sdp. 115°C/760 Torr und n_D²⁰ 1.4817 erhalten wurden.

IR (Film): 3057, 2920, 2900, 2860, 1680, 1323, 1174, 1115, 910, 880–860, 848, 804, 780, 725–715, 684, 620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.9 (t, J = 2 Hz, 2H), 5.83 (s, =CH₂),

³⁸⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3178.

7.01 (m, 2H), 8.30 (m, C—H-*exo*), 8.97 (C—H-*endo*)³⁹⁾. — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/TMS): 162.9 (C-7), 134.9 (C-2, C-3), 90.1 (C-8), 45.2 (C-1, C-4), 24.8 (C-5, C-6).

C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.76 H 9.32

7,7-Dimethyl-8-methylenbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (6): 2.1 g (14 mmol) 8,8-Dimethylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-7-on²¹⁾ wurden wie oben mit dem aus 5.7 g (16 mmol) Methyltriphenylphosphonium-bromid und 14 mmol Phenyllithium gewonnenen Ylid umgesetzt. Bei der Destillation erhielt man 1.0 g (49%) bereits analysenreines 6 vom Schmp. 83–84°C.

IR (CDCl₃): 3195, 3000, 2920, 1720, 1655, 1475, 1370, 1355, 1258, 1165, 870 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.68 (t, J = 4 Hz, 4 =CH), 5.20 (s) und 5.47 (s) (=CH₂), 5.85–6.18 (m, CH), 6.62–6.86 (m, CH), 8.92 (s, 2 CH₃). — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/TMS): 155.9 (C-8), 134.6 (C-2, C-6), 131.7 (C-3, C-5), 103.3 (C-9), 51.7 (C-4), 50.4 (C-1), 42.9 (C-7), 31.7 (C-10, C-11).

C₁₁H₁₄ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.46 H 9.56

6. Dikalium-cyclooctatetraendiid und Phosgen: Aus 30 g (0.29 mol) Cyclooctatetraen und 23 g (0.58 mol) Kalium wurde in 700 ml absol. THF nach l. c.⁴⁰⁾ eine Lösung von Dikaliumcyclooctatetraendiid bereitet. Dazu tropfte man bei –78°C ca. 28 g (0.29 mol) Phosgen. Nach 2 h bei dieser Temp. und 2 h bei Raumtemp. versetzte man mit 1.5 Liter 10proz. wäbr. Ammoniumchloridlösung und extrahierte mit 1 Liter Äther. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat gewann man durch fraktionierte Destillation bei 98 bis 105°C/13 Torr 14 g (33%) 1-Chlorinden (13).

IR (Film): 1620, 1475 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.9 (m, 4H), 3.2 (d, leicht aufgespalten, 1H), 3.85 (d, leicht aufgespalten, 1H), 4.85 (m, 1H).

C₉H₇Cl (150.6) Ber. C 71.38 H 4.68

Gef. C 71.62 H 4.69 Mol.-Masse 150 (MS)

7. 1-Chlorinden (13) aus (1-Indenyl)triphenylzinn: Durch eine Lösung von 5.0 g (12 mmol) (1-Indenyl)triphenylzinn⁴¹⁾ in 80 ml Chloroform wurde unter Rühren bei –50°C so lange Chlor eingeleitet, bis die gelb-grüne Farbe des Chlors erhalten blieb. Nach dem Einengen versetzte man mit 25 ml Pentan, wobei nach 20 min bei 0°C Triphenylzinn-chlorid ausfiel, das abgetrennt wurde. Durch Einengen der Mutterlauge und Destillation erhielt man 1.4 g (79%) 13 vom Sdp. 98–105°C/13 Torr, das in den spektroskopischen Eigenschaften mit oben gewonnener Probe übereinstimmte.

8. Methylenbicyclo[4.2.1]nonatrien (7): Aus 11.3 g (26 mmol) Methyltriphenylphosphonium-jodid und n-Butyllithium in Äther bereitete man das Ylid, zu dem man eine Lösung von 3.4 g (26 mmol) des Ketons 12²⁹⁾ in 20 ml wasserfreiem Äther tropfte. Nach Verdünnen mit 100 ml wasserfreiem THF wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Versetzen mit 100 ml Wasser wurde filtriert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Spaltrohrkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch gereinigt (1 m × 6 mm-Säule mit 10% Apiezon L auf Chromosorb W, 100–120 mesh, 90°C, 40 ml H₂/min): 1.5 g (44%) 7 vom Schmp. 29–32°C.

³⁹⁾ P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964); P. v. R. Schleyer, D. Lenoir und J. Ipaktschi, Liebigs Ann. Chem. **750**, 28 (1971).

⁴⁰⁾ T. J. Katz, C. R. Nicholson und C. A. Reilly, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3832 (1966).

⁴¹⁾ H. Zimmer und H. W. Sparmann, Naturwissenschaften **40**, 220 (1953); H. Gilman und L. A. Gist jr., J. Org. Chem. **22**, 250 (1957).

IR (Film): 3080, 2980, 1675, 1580, 1380 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.80\text{--}4.36$ (m, 4H), 4.75 (s, 2H), 5.33 (s, 2H), 6.66 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol/TMS}$): 146.7 (C-9), 134.2, 123.9, 123.2 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-7, C-8), 105.0 (C-10), 49.8 (C-1, C-6). $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (130.2) Ber. C 92.30 H 7.69 Gef. C 92.04 H 7.57

9. *9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonan* (**14b**): Durch katalytische Hydrierung von 3.8 g (29 mmol) **12** in 100 ml Äthanol an 5% Pd/C gewann man nach zweimaliger Sublimation 2.9 g (73%) **14a** vom Schmp. $100\text{--}104^\circ\text{C}^{42}$. 2.00 g (140 mmol) dieses Ketons wurden wie für **7** beschrieben mit Triphenylphosphonium-methylid umgesetzt. Durch Gaschromatographie (s. oben) gewann man 730 mg (37%) **14b** vom Schmp. 42°C .

IR (KBr): 2950, 2895, 1650, 1460, 1450 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 5.28$ (s, 2H), 7.2–7.5 (m, 2H), 7.8–8.9 (m, 12H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol/TMS}$): 159.1 (C-9), 104.3 (C-10), 43.6 (C-1, C-6), 35.5 (C-7, C-8), 31.8 (C-2, C-5), 25.2 (C-3, C-4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.32 H 11.78

10. *9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien* (**15b**): 8.0 g (60 mmol) **12** wurden in 100 ml wasserfreiem THF mit 1500 ml (75 mmol) Wasserstoff über 3 g eines 5% Rh auf Kohle-Katalysators hydriert. Nach Abbruch der Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und wie unter 4. beschrieben mit einer Lösung von Triphenylphosphonium-methylid umgesetzt. Durch gaschromatographische Trennung (9 m \times 8 mm-Säule mit 5% Squalan auf Chromosorb G AW-DMCS 45–60 mesh, 130°C ; 3 kp/cm^2 N_2) erhielt man 700 mg (11%) **15b**, 500 mg (8.5%) **7** und geringe Mengen an **14b**.

15b: Sdp. 181°C ; n_D^{20} 1.5328. — IR (Film): 3012, 2924, 1660, 1589, 890, 882, 871, 720, 641 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 3.97\text{--}4.82$ (m, 4 =CH), 5.28 (s, = CH_2), 6.93–7.26 (m, 2 CH), 8.01 (m, 2 CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol/TMS}$): 150.5 (C-9), 134.8 (C-2, C-5), 123.1 (C-3, C-4), 104.4 (C-10), 45.9 (C-1, C-6), 38.7 (C-7, C-8).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.99 H 9.00

11. *9-Methylenbicyclo[4.2.1]non-7-en* (**16b**) und *9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien* (**17b**): Eine Suspension von 7.8 g (59 mmol) *9-syn*-Hydroxybicyclo[4.2.1]nonatrien (**18**) und 2.6 g (68 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 52 ml wasserfreiem Äther wurden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit Eis wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und nach Phasentrennung sechsmal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das durch Einengen gewonnene gelbliche Öl (7.3 g; 93%) von *syn-9*-Hydroxybicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien und *syn-9*-Hydroxybicyclo[4.2.1]nona-2,7-dien wurde in 250 ml wasserfreiem THF mit 2.4 g (63 mmol) Lithiumaluminiumhydrid 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man 6.3 g (86%) eines gelblichen Öls von *syn-9*-Hydroxybicyclo[4.2.1]non-7-en und *syn-9*-Hydroxybicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien. Zu dessen Lösung in 25 ml Äther tropfte man bei 25°C während 10 min eine Lösung von 4.6 g (16 mmol) Natriumdichromat in 3.5 ml konz. Schwefelsäure und 23 ml Wasser. Nach 2stdg. Nachrühren wurde 4 mal mit je 40 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden 2 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen erhielt man 4.6 g (73%) eines gelblichen Öls von Bicyclo[4.2.1]nona-7-en-9-on (**16a**) und Bicyclo[4.2.1]nona-3,7-dien-9-on (**17a**), das einmal bei $60^\circ\text{C}/0.1$ Torr destilliert wurde.

3.4 g dieses Keton-Gemisches wurden wie unter 4. beschrieben mit Triphenylphosphonium-methylid umgesetzt und aufgearbeitet. Durch gaschromatographische Trennung (18 m \times 4.65 mm-Säule mit 5% Polyphenyläther auf Chromosorb G AW-DMCS, 45–60 mesh; 130°C ; 2.6 kp/cm^2 N_2) gewann man 690 mg (20%) **16b** und 510 mg (15%) **17b**.

⁴² C. D. Gutsche und T. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4067 (1960).

16b: Schmp. 24–26°C; Sdp. 174°C. — IR (Film): 2905, 1665, 1439, 880, 869, 785 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.32 (s, 2 =CH), 5.23 (s, =CH₂), 6.83 (s, 2 CH), 8.45 (s, 4 CH₂). — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/TMS): 155.4 (C-9), 133.8 (C-7, C-8), 103.7 (C-10), 48.6 (C-1, C-6), 32.1 (C-2, C-5), 25.2 (C-3, C-4).

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.46 H 10.47

17b: Sdp. 178°C, *n*_D²⁰ 1.5169. — IR (Film): 3070, 3020, 2920, 2850, 1679, 1073, 888, 872, 798, 730, 688 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.28 [s, 2 =CH (7-H, 8-H)], 4.73 [t, *J* = 1 Hz, 2 =CH (3-H, 4-H)], 5.22 (s, =CH₂), 6.78 [s, 2 CH (1-H, 6-H)], 7.72 [m, 2 CH₂ (2-H, 5-H)]. — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol/TMS): 157.6 (C-9), 132.7 (C-7, C-8), 124.4 (C-3, C-4), 102.1 (C-10), 48.0 (C-1, C-6), 37.5 (C-2, C-5).

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.55 H 9.22

[256/74]