

Carben-Reaktionen, XII¹⁾**Ein neuer Zugang zum Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System durch Acetat-Pyrolyse**

Reinhard W. Hoffmann*, Reinhard Schüttler und Ingo H. Loof

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

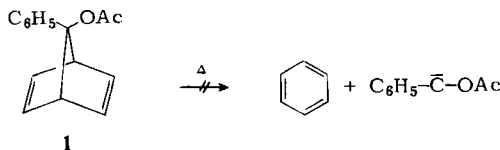
Eingegangen am 27. Dezember 1976

Gasphasenthermolysen (450°C) von 7-Acetoxy-7-phenylbicyclo[2.2.1]heptadien (**1**), von 4-Acetoxy-2-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (**19**) oder von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien (**15**) führte unter Eliminierung von Essigsäure zu Fluoren. Markierungsversuche stehen mit der Bildung von Diphenylcarben als Zwischenstufe im Einklang.

Carbene Reactions, XII¹⁾**A New Entry to the Diphenyl Carbene/Phenylcycloheptatrienylidene System by Acetate Pyrolysis**

Gas phase thermolyses (450°C) of 7-acetoxy-7-phenylbicyclo[2.2.1]heptadiene (**1**), of 4-acetoxy-2-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene (**19**), and of acetoxy(phenyl)cycloheptatriene (**15**) led to acetic acid and fluorene. Labelling experiments are consistent with the formation of diphenylcarbene as an intermediate in these reactions.

Im folgenden berichten wir über das thermische Verhalten von 7-Acetoxy-7-phenylbicyclo[2.2.1]heptadien (**1**), das wir mit der Zielsetzung untersuchten, durch Cycloeliminierung²⁾ zum Acetoxy(phenyl)carben zu gelangen.



Anstelle dieser Reaktion beobachteten wir eine Spaltung des Moleküls in Fluoren und Essigsäure.

Synthese und Thermolyse von 7-Acetoxy-7-phenylnorbornadien (1**)**

Quadricyclanon (**2**)³⁾ wurde nach Breazeale^{4,5)} in **3** übergeführt. Durch Anionisierung mit Butyllithium und anschließende Acetylierung gewann man nahezu quantitativ **4**,

¹⁾ XI. Mittel: W. Lilienblum und R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 110, 3405 (1977), vorstehend.

²⁾ R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 529 (1971).

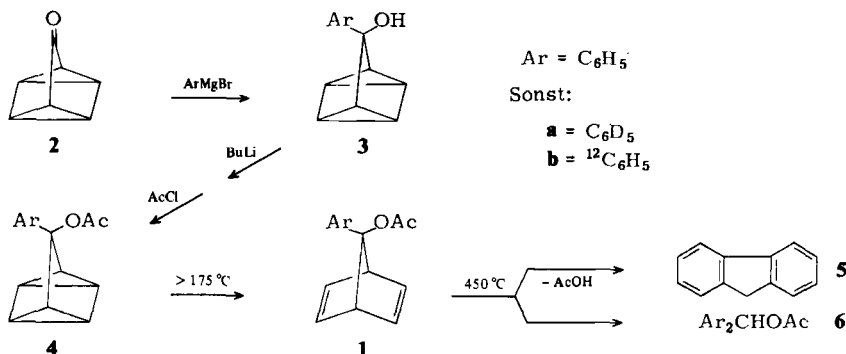
³⁾ R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969).

⁴⁾ A. F. Breazeale, Ph. D.-Thesis, University of Washington 1964.

⁵⁾ R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 94, 2347 (1972).

das durch eintägige Einwirkung von Palladium(II)-chlorid teilweise zu **1** isomerisiert wurde.

Daneben zeigte das NMR-Spektrum bereits die Bildung anderer Produkte an. Deswegen untersuchten wir die thermische Isomerisierung⁶⁾ von **4** zu **1**: Sie setzte bei 175°C ein; bei höherer Temperatur (200°C) konkurrierte bereits der thermische Zerfall von **1**, so daß **4** und **1** laut NMR-Spektrum nach 40 min verschwunden waren. Das erhoffte Pyrolyseprodukt, Benzol, konnte dabei jedoch nicht nachgewiesen werden. Diese Labilität von **1** könnte darin begründet sein, daß es in kondensierter Phase zum 7-Phenyl-norbornadien-7-yl-Kation⁵⁾ ionisiert, das dann Folgereaktionen eingeht.



Um diesen Komplikationen aus dem Wege zu gehen, thermolysierten wir **1** in der Gasphase, wobei unmittelbar **4** eingesetzt wurde, da dieses sich ohnehin oberhalb von 175°C rasch zu **1** isomerisiert.

4 wurde bei 10^{-4} Torr während 6 h durch ein auf 400–450°C geheiztes Rohr sublimiert. In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage fand man wiederum kein Benzol, dafür aber Fluoren (**5**) (74%), Essigsäure (ca. 50%) und Benzhydrylacetat (**6**) (17%).

Fluoren (**5**) ist das stabile Endprodukt der vom Diphenylcarben (**10**) oder Phenylcycloheptatrienylyden (**12**) in der Gasphase ausgehenden Carben-Carben-Umlagerungen⁷⁾. Insofern weist die Bildung von Fluoren auf das Auftreten von **10** bei der Thermolyse von **1** hin. Bei den zitierten⁷⁾ Untersuchungen wurden allerdings in wechselnden Mengen dimere Folgeprodukte von **10** und **12** erhalten, die bei unseren Versuchen allenfalls in Spuren gebildet wurden. Dies schließt aber ein Auftreten von **10** bzw. **12** bei der Thermolyse von **4** nicht aus, da hier die gesamte Reaktion in homogener Phase und in sehr viel höherer Verdünnung ablief.

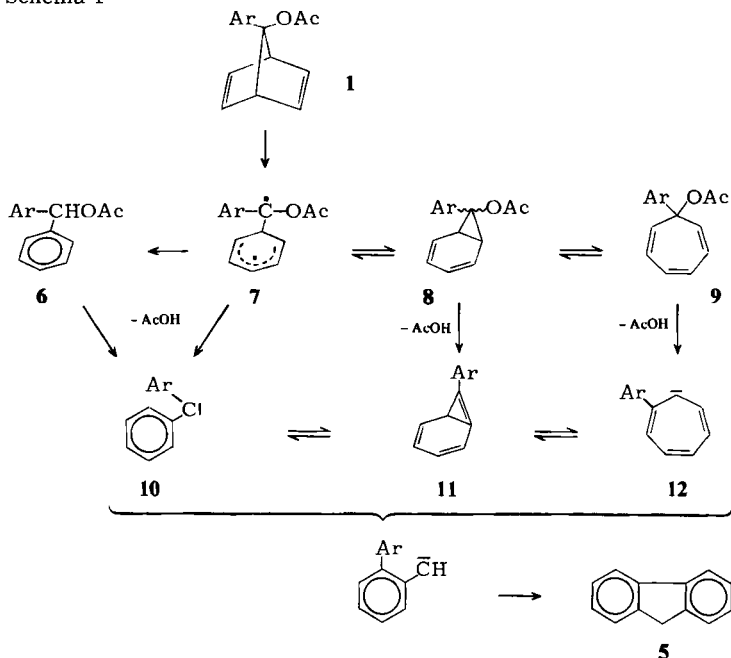
Geht man davon aus, daß bei der Gasphasen-Thermolyse von **1** tatsächlich das Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienylyden-System freigesetzt wird, dann stellt sich die Frage, in welcher Sequenz sich die Skelett-Umwandlung und die Abspaltung von Essigsäure vollzieht. Eine Diskussion ist anhand des nachstehenden Schemas möglich.

⁶⁾ Vgl. H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. **106**, 3824 (1973); für Literaturhinweise s. S. 3838.

⁷⁾ C. Wentrup, Top. Curr. Chem. **62**, 173 (1976); W. M. Jones, R. C. Joines, J. A. Myers, T. Mitsuhashi, K. E. Krajca, E. E. Waali, T. L. Davies und A. B. Turner, J. Am. Chem. Soc. **95**, 826 (1973); s. Lit.⁸⁾, dort weitere Literatur.

⁸⁾ Vgl. die Isomerisierung von 7-Phenylnorbornadien zu Diphenylmethan; W. D. Crow und M. N. Paddon-Row, Aust. J. Chem. **26**, 1705 (1973).

Schema 1



Die einfachste Deutung wäre die, daß **1** bei den hohen Temperaturen zu Benzhydrylacetat (**6**) isomerisiert⁸⁾, worauf die Isolierung von **6** hinweist, und daß dieses dann eine α -Eliminierung⁹⁾ von Essigsäure zu **10** erleidet. Denn die Bildung von Tetraphenylethylen beim Erhitzen von **6**¹⁰⁾ deutet darauf hin, daß eine thermische Eliminierung von Essigsäure aus **6** zu **10** möglich ist. Ein Kontrollversuch zeigte jedoch, daß **6** unter den hier benutzten Reaktionsbedingungen stabil ist. Sofern keine chemische Aktivierung¹¹⁾ gegeben ist, liegt **6** also nicht auf dem Reaktionsweg von **1** nach **10** \rightleftharpoons **12**.

7-Aryl- oder 7-Alkoxy-norbornadiene isomerisieren oberhalb von 150°C zu 7-substituierten Cycloheptatrienen¹²⁾. Somit dürfte auch **1** sich leicht in **9** umwandeln. Eine β -Eliminierung von Essigsäure¹³⁾ aus **9** sollte zu einem Cycloallen führen, das dann durch Konformationsänderung¹⁴⁾ in das isomere Carben **12** übergeht. Aber auch die Zwischenstufen **7** und **8** der Umlagerung **1** \rightarrow **9** könnten jeweils durch β -Eliminierung von Essigsäure zu **10** bzw. **11** und damit dem Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-

⁸⁾ G. Crank und F. W. Eastwood, Aust. J. Chem. **17**, 1392 (1964); H. Kwart und D. P. Hoster, Chem. Commun. **1967**, 1155; H. Kwart und H. G. Ling, ebenda **1969**, 302; A. P. M. van der VEEK und F. H. van Putten, Tetrahedron Lett. **1970**, 3951; P. C. Oele und R. Louw, ebenda **1972**, 3623; R. E. Lehr und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. D **1971**, 666; W. S. Trahanovsky und M. G. Park, J. Org. Chem. **39**, 1448 (1974); R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. Mc Mullen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 328.

¹⁰⁾ R. F. Bacon, Am. Chem. J. **33**, 68 (1905), und zwar S. 90.

¹¹⁾ C. Wenstrup, Tetrahedron **30**, 1301 (1974).

¹²⁾ R. K. Lustgarten und H. G. Richey jr., J. Am. Chem. Soc. **96**, 6393 (1974).

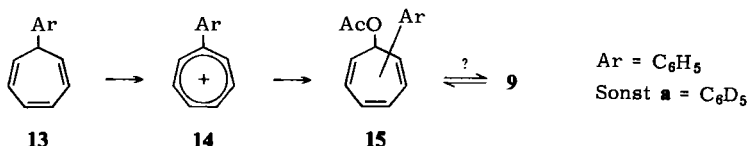
¹³⁾ C. H. DePuy und R. W. King, Chem. Rev. **60**, 431 (1960).

¹⁴⁾ W. M. Jones, Angew. Chem. **84**, 306 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 325 (1972); P. W. Dillon und G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. **96**, 779 (1974); R. L. Tynes, W. M. Jones, Y. Öhrn und J. R. Sabin, ebenda **96**, 3765 (1974).

System führen. Einen weiteren Einblick in die Zusammenhänge sollte die Thermolyse von **9** ergeben.

Synthese und Thermolyse von Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien (**15**)

Bei der Addition von Acetat an das Phenyltropylium-Ion (**14**) könnte das 7-Acetoxy-7-phenylcycloheptatrien (**9**)¹⁵⁾ oder wahrscheinlicher, ein Isomerengemisch¹⁶⁾ **15** resultieren. Da die direkte Oxidation von **13** über **14** zu **15** mit Bleitetraacetat nicht gelang, wurde **13** mit Hilfe von Trityl-tetrafluoroborat zu **14** dehydriert¹⁷⁾ und durch Einwirkung von Kaliumacetat in **15** übergeführt. Dessen Destillation verlief wegen der beträchtlichen Polymerisationsneigung verlustreich.



Laut ¹H-NMR-Spektrum ist **15** ein Isomerengemisch, in dem die 7-Acetoxy-x-phenylcycloheptatriene mit >80% überwiegen. Der geringe oder minimale Anteil an **9** macht Thermolyseversuche nicht sinnlos, da sich die Isomeren von **15** durch bisher an diesem System zwar nicht nachgewiesene, aber zu erwartende¹⁶⁾ [1,5]- oder [3,3]-sigmatrope Acetoxy-Verschiebungen sowie [1,5]-H-Verschiebungen mit **9** ins Gleichgewicht setzen dürften.

Bei der Gasphasen-Thermolyse des rohen **15** polymerisierten ca. 40% des Ausgangsmaterials im Verdampfungsgefäß. Der verdampfbare Anteil wurde in hoher Ausbeute zu Fluoren und Essigsäure gespalten. Benzhydriacetat (**6**) entstand nicht.

Synthese und Thermolyse von 4-Acetoxy-2-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (**19**)

Eine übersichtlichere Reaktion wäre dann zu erwarten, wenn man **9** direkt in der Gasphase erzeugt. Wir glaubten, daß dies durch Thermolyse von **18** gelingen könnte, da Bicyclo[3.2.0]heptadiene glatt zu Cycloheptatrienen isomerisieren¹⁸⁾.

Bei der Addition von Phenylmagnesiumbromid an Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-on (**16**)^{5, 19)} entstand mit ca. 90% Ausbeute ein Alkohol **17**, dessen ¹H-NMR-Spektrum dem des Adduktes⁵⁾ von Methylmagnesiumbromid an **16** entsprach. Insofern dürfte der Phenylrest in **17** *exo*-ständig sein. Beim Versuch, den öligen Alkohol durch Chromatographie an Kieselgel zu reinigen, spaltete sich Wasser unter Bildung der Ether **20** ab. In den ¹H-NMR-Spektren des rohen **20** erkennt man, daß zwei diastereomere Formen im Verhältnis 3:2 vorliegen, von denen die überwiegende Komponente kristallin ge-

¹⁵⁾ Vgl. R. W. Hoffmann, K. R. Eicken, H. J. Luthardt und B. Dittrich, Chem. Ber. **103**, 1547 (1970).

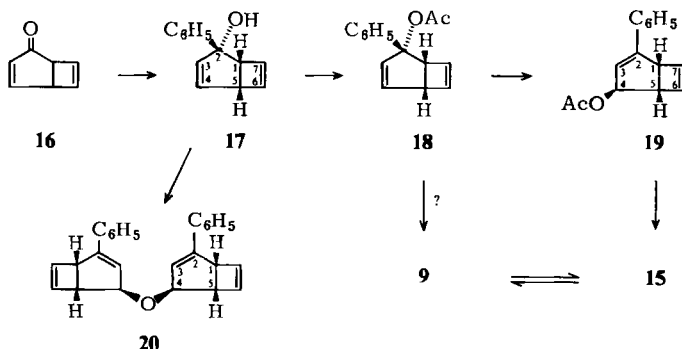
¹⁶⁾ W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **58**, 1099 (1975).

¹⁷⁾ J. W. Wilt und D. Piskiewicz, Chem. Ind. (London) **1963**, 1761; K. Okamoto, K. Komatsu, O. Murai, O. Sagaguchi und Y. Matsui, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 1785 (1973); K. Okamoto, K. Komatsu und O. Sagaguchi, ebenda **47**, 2431 (1974).

¹⁸⁾ M. R. Willcott und E. Goerland, Tetrahedron Lett. **1966**, 6341.

¹⁹⁾ P. R. Story und S. R. Fahrenheit, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1623, (1965).

wonnen wurde. Es bleibt offen, bei welchem der Isomeren es sich um die racemische oder die *meso*-Form handelt.



Daß eine der Doppelbindungen in **20** konjugiert ist, folgte aus dem UV-Spektrum, das mit λ_{max} 263 nm ($\lg \epsilon = 4.48$) einen leicht bathochrom verschobenen Phenylcyclopenten-Chromophor zeigt²⁰). Entsprechend wies **20** im Gegensatz zu **17** nur noch drei verschiedene olefinische Signale im ¹H-NMR-Spektrum auf. Ebenso war das OH-Signal von **17** ($\tau = 7.6$) bzw. die OH-Bande im IR verschwunden. Da in **20** weder das ¹H-NMR-Signal von 4-H ($\tau = 5.34$) noch von 5-H (6.47) eine Halbwertsbreite > 8 Hz besaß²¹), vermuten wir eine *exo*-Anordnung der Etherbrücke, die auch aus sterischen Gründen am wahrscheinlichsten ist.

Wegen der leichten Umwandlung in **20** wurde der Alkohol **17** nicht weiter gereinigt, sondern unmittelbar mit Butyllithium anionisiert und mit Acetylchlorid behandelt. Im Gegensatz zur Acetylierung von **3** erreichte der Umsatz auch nach mehrstündigem Erhitzen in THF nur ca. 50%, was sicherlich auf die sterische Hinderung der *endo*-ständigen Hydroxyl-Gruppe zurückzuführen ist.

Infolgedessen mußte das Produkt chromatographiert werden, wobei sich der restliche Alkohol **17** in **20** umwandelte und aus dem primär erhaltenen Acetat **18** das Acetat **19** gebildet wurde.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **19** entsprach dem von **20**, lediglich das Signal von 4-H war wegen der Acetylgruppe zu tieferem Feld (von $\tau = 5.34$ zu 4.36) verschoben. Dieses Signal hatte eine Halbwertsbreite von 8 Hz, ebenso erschien das Signal von 5-H als scharfes Multipllett bei $\tau = 6.56$ von 7 Hz Halbwertsbreite, ein Zeichen dafür, daß die Acetat-Gruppe an C-4 *exo*-ständig angeordnet ist. Weiterhin zeigte **19** einen typischen 1-Phenyl-1-cyclopenten-Chromophor²⁰): λ_{max} 255 nm ($\lg \epsilon = 4.2$).

Da **18** nicht in Substanz erhältlich war, setzten wir das isomere **19** zur Gasphasen-Thermolyse (450°C) ein, die Essigsäure und 70–90% Fluoren ergab. Dies weist erneut auf die Bildung des Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienylen-Systems hin, wobei die Sequenz von Skelett-Umlagerung und Essigsäure-Eliminierung offen ist²²).

²⁰) W. H. Tallent, J. Org. Chem. **21**, 862 (1956); 1-Phenyl-1-cyclopenten: λ_{max} 255 nm ($\lg \epsilon = 4.03$).

²¹) In 4-*endo*-substituierten Derivaten des Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diens erscheint 4-H als d mit $J = 10$ Hz⁵⁾; vgl. auch D. Wendisch und W. Metzner, Chem. Ber. **101**, 4106 (1968).

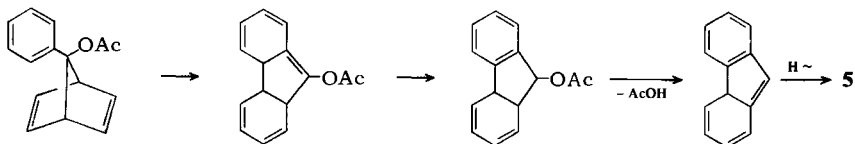
²²) Eine β -Eliminierung von Essigsäure aus **19** zu 4-Phenylbicyclo[3.2.0]hepta-1,3,6-trien, einem bicyclischen Isomeren von **12**, wäre denkbar.

Wiederum entstand bei der Thermolyse von **19** kein Benzhydrylacetat (**6**). Diese Verbindung muß demnach bei der Thermolyse von **1** durch direkte Isomerisierung entstanden sein und ist nicht das Produkt einer Addition von Essigsäure an Diphenylcarben (**10**).

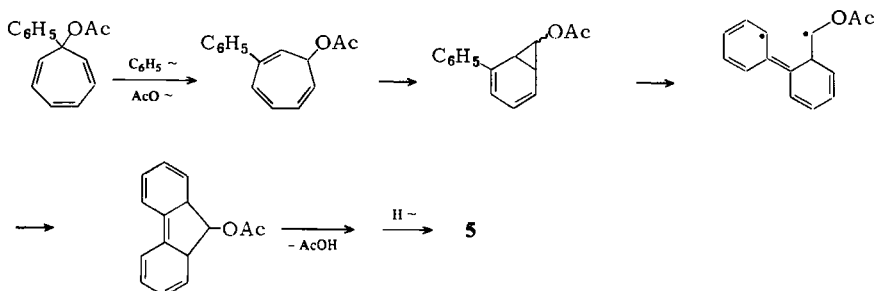
Zum Mechanismus der Fluoren-Bildung

Die eingangs aufgestellte These, daß das Fluoren bei den untersuchten Acetat-Thermolysen über Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden entstanden sei, ist zunächst unbewiesen. Bei der Diskussion dieser Ergebnisse mit Kollegen wurden eine Reihe mechanistischer Alternativen formuliert, die eine Bildung von Diphenylcarben umgehen, z.B. die folgenden Sequenzen:

Schema 2



Schema 3



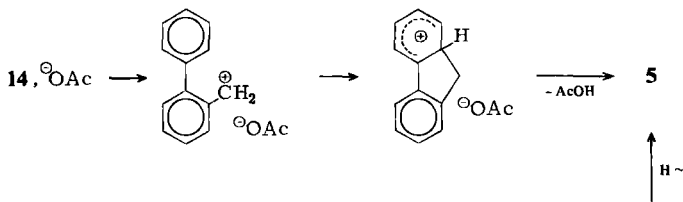
Angesichts der Tatsache, daß sowohl aus **1** als auch aus **9** durch Heterolyse der Kohlenstoff-Acetat-Bindung stabile Carbenium-Ionen (z.B. **14**) entstehen können, wäre auch eine Reaktion über Ionenpaare zu diskutieren, in denen die kationische Komponente Umlagerungen erleidet. Ionische Prozesse wurden bei der Acetat-Pyrolyse wiederholt formuliert²³⁾ und treten bevorzugt bei Reaktionen im geheizten Strömungsrohr auf²⁴⁾. Aus dieser Sicht könnte **19** zum Bicyclo[3.2.0]heptadienyl-Kation ionisieren, das sich dann über das 7-Phenylbicyclo[2.2.1]heptadienyl- zum Phenyltropylium-Ion **14** umlagert. Dessen Deprotonierung durch das Acetat-Gegenion auf dieser Stufe²⁵⁾ würde über **12** in das Schema 1 einmünden. Alternativ wären ausgehend von **14** auch die nachfolgenden Bildungsweisen des Fluorens denkbar:

²³⁾ A. Maccoll, *Adv. Phys. Org. Chem.* **3**, 91 (1965); G. G. Smith und F. W. Kelly, *Progr. Phys. Org. Chem.* **8**, 75 (1971).

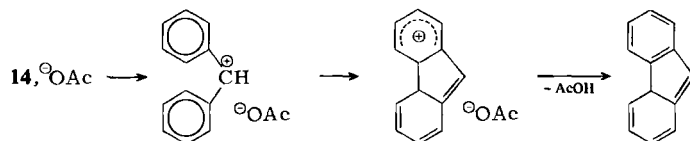
²⁴⁾ R. W. Thies und L. E. Schick, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 456 (1974); D. H. Wertz und J. N. Allinger, *J. Org. Chem.* **42**, 698 (1977).

²⁵⁾ Eine Umlagerung zum Benzhydrylkation und dessen Deprotonierung würde über **10** in Schema 1 einmünden.

Schema 4



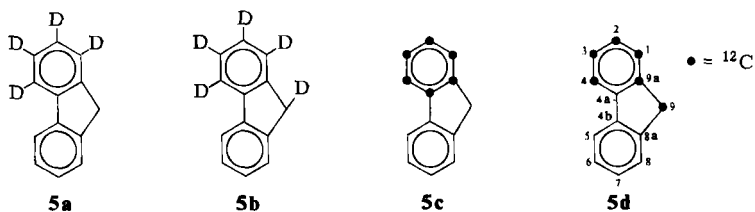
Schema 5



Die nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß sich diese mechanistischen Alternativen mit Hilfe der markierten Ausgangsmaterialien **4a**, **4b** und **9a** unterscheiden lassen. Deren Darstellung gelang ausgehend von C_6D_5Br bzw. $^{12}C_6H_6$ ohne besondere Probleme.

Tab.: Zu erwartende Markierungsverteilung bei der Fluoren-Bildung

Mechanismus	D-Markierung	^{12}C -Markierung
Schema 1 ²⁶⁾	5b	(5c + 5d) (1:1)
Schema 2	5b	5c
Schema 3	5a + 5b	5c
Schema 4	5a	5c
Schema 5	5a + 5b	5c



Bei der Thermolyse von **4a** entstand laut Massenspektrum (14 eV) nur pentadeuteriertes Fluoren **5b**. Dieses enthielt ein D-Atom an C-9, wie das 1H -NMR-Spektrum zeigte. Das entstandene Benzhydrylacetat (**6**) war ebenfalls pentadeuteriert. Bei der Thermolyse von **9a** entstand ebenfalls nur **5b**.

Bei der ^{12}C -Markierung sollte **5c** relative Signalintensitäten im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen, die sich deutlich von der des natürlichen Fluorens unterscheiden; nicht so eine

²⁶⁾ Zur Entstehung dieser Markierungsverteilung s. *W. J. Baron, M. Jones jr. und P. P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4739 (1970); *J. A. Myers, R. C. Joines und W. M. Jones, ebenda* **92**, 4740 (1970).

1:1-Mischung aus **5c** und **5d**, in deren Spektrum auch die Intensität des C-9-Signals wie die der anderen Signale abnimmt. Geht man von Material aus, dessen ^{13}C -Gehalt von 1.12 auf 0.1% abgereichert ist, so wäre in der **5c/5d**-Mischung eine Intensitätsabnahme des C-9-Signals auf 55% zu erwarten.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des nach der Thermolyse von **1b** erhaltenen Fluorens glich weitgehend dem des unmarkierten Fluorens. Durch Vergleich mit einem inneren Standard (CH_2 -Gruppe von Malonsäure-dimethylester) ließ sich aber erkennen, daß die Intensität des C-9-Signals im markierten Fluoren auf $52 \pm 5\%$ relativ zu der im unmarkierten Fluoren abgesunken war. Dieser Befund ist mit der Bildung einer 1:1-Mischung aus **5c** und **5d** im Einklang. Von all den hier diskutierten Mechanismen ist dies nur nach einer Reaktion über das Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System möglich²⁶⁾, die damit als gesichert gelten kann.

Der ^{12}C -Markierungsversuch belegt auch weitere Details der Diphenylcarben-Fluoren-Umlagerung: so verlangt das Schema²⁶⁾, daß der „Carben“-Kohlenstoff von **10** an C-4a im Fluoren erscheint, wie dies in **5d** angegeben ist. Demzufolge müßten in einer 1:1-Mischung aus **5c** und **5d** das Signal von C-4a, -4b mit 3/4, das von C-8a, -9a mit halber „natürlicher“ Intensität erscheinen. Korrigiert für den ^{13}C -Restgehalt der Markierung sollte sich im Vergleich zum natürlichen Fluoren das C-4a, -4b/C-8a, -9a-Signalverhältnis um den Faktor $0.77 : 0.55 = 1.4$ verändern. In Übereinstimmung damit fanden wir ein Anwachsen des Signalverhältnisses um den Faktor 1.33 ± 0.1 . Dies kann als weitere Bestätigung des wohl nicht mehr angezweiferten Verlaufs der Arylcarben-Umlagerung⁷⁾ angesehen werden.

Mit der Gasphasen-Thermolyse der Acetate **4**, **15** und **19** eröffnet sich ein neuer und ergiebiger Zugang zum Diphenylcarben/Phenylcycloheptatrienyliden-System. Die Arbeitsweise in homogener Phase bietet Vorteile gegenüber der bisher benützten heterogenen Blitz-Thermolyse vor allem dann, wenn man an eine Untersuchung einer chemischen Aktivierung von Umlagerungen¹¹⁾ denkt: Eine Carben-Erzeugung durch Acetat-Pyrolyse ist nicht auf die hier gezeigten Beispiele beschränkt. Auch aus anderen Acetaten, wie z.B. Norbornadien-7-yl-acetat, lassen sich Carbene durch Gasphasen-Thermolyse freisetzen, worüber später berichtet werden soll.

Unser Dank gilt dem *Verband der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte Unterstützung. Der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Zur Thermolyse diente a)²⁷⁾ ein senkrecht über dem Verdampfungsgefäß angebrachtes Duran-Glasrohr (190 × 28 mm), gefüllt mit Duran-Glasringen. Die oben austretenden Gase wurden über eine Brücke in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert; b) Ein waagerechtes mit Duran-Glasringen gefülltes Duran-Glasrohr (150 × 18 mm) mit angeschmolzenem Verdampfungsgefäß und Abgang zur Kühlfalle. Bei der Thermolyse von **4** stimmten die Ergebnisse in beiden Apparaturen überein.

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. Zur Chromatographie diente Kieselgel Merck 0.2/0.5 mm. Gaschromatographie: Perkin-Elmer 900 und F 21; IR: Perkin-Elmer 157, 457;

²⁷⁾ Anordnung wie bei *R. W. Hoffmann* und *R. Schüttler*, *Chem. Ber.* **108**, 844 (1975).

UV: Beckman Acta III; $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, XL 100; $^{13}\text{C-NMR}$: Varian CFT 20; MS: Varian 711.

Markierte Substanzen: C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ Merck; $^{12}\text{C}_6\text{H}_6$, 99,9% ^{12}C , Amersham-Buchler.

1. *3-Acetoxy-3-phenyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (4)*: 790 mg (4.3 mmol) $3^{4,5}$, unter Stickstoff in 10 ml wasserfreiem THF gelöst, wurden mit 2 ml (4.3 mmol) einer 2.15 M n-Butyllithium-Lösung in Petrolether versetzt. Zu der orangefarbenen Lösung wurde nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren 335 mg (4.3 mmol) Acetylchlorid in 5 ml THF zugetropft. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde auf 0°C abgekühlt, mit 10 ml Wasser hydrolysiert und 4 mal mit je 6 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels blieben 1.00 g eines gelben Öls zurück, das langsam kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) Schmp. $75-77^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3070, 3040, 1730, 1370, 1230–1260, 1025, 765, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.4-2.9$ (m, 5H), 8.0 (s, 3H), 8.0–8.3 (m, 6H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.97 H 6.17

2. *7-Acetoxy-7-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (1)*

a) *Übergangsmetall-katalysiert*: 100 mg **4** in 5 ml Methylenchlorid wurden mit einer Spatelspitze Palladium(II)-chlorid einen Tag gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) aufgenommen, filtriert, und die Lösung vom Lösungsmittel befreit. Das NMR-Spektrum (CCl_4) des Rückstandes zeigte neben den Signalen von **4** und denen von Zersetzungsprodukten, die Signale von **1**: $\tau = 2.3$ (m, 5H), 2.9 (t, 2H), 3.2 (t, 2H), 5.45 (p, 2H), 8.20 (s, 3H).

b) *Thermisch*: Ca. 20 mg **4** wurden unter Stickstoff in ein NMR-Rohr eingeschmolzen und 1 h auf 175°C erhitzt. Nach dem Öffnen wurde CCl_4 zugegeben: das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, daß sich etwa $\frac{1}{5}$ des Materials in **1** umgelagert hatte.

3. *Thermolyse von 4*: 578 mg (2.55 mmol) **4** wurden innerhalb von 6 h bei 10^{-4} Torr in der Apparatur a) bei $450-460^\circ\text{C}$ thermolysiert. Nach dem Belüften mit Stickstoff wurde die in der Brücke abgeschiedene Festsubstanz mit CCl_4 in die Vorlage gespült. Die Ausbeute an Essigsäure wurde mit Tetrachlorethan als innerem Standard aus dem NMR-Spektrum bestimmt. Das Gaschromatogramm (1.8 m \times 0.6 cm-Säule mit 15% SE 30 auf Chromosorb W, 200°C , 35 ml N_2/min) zeigte die Peaks von Fluoren (**5**) und von Benzhydrylacetat (**6**). Die Produkte wurden gaschromatographisch abgetrennt (1.6 m \times 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 190°C , 300 ml N_2/min) und anhand von Vergleichsmaterial identifiziert. Zur Ausbeutebestimmung wurde das Kondensat einer weiteren Thermolyse durch präp. Schichtchromatographie (2 mm Kieselgel F 254 Merck) mit Petrolether/Ether (3:1) aufgetrennt, wobei 17% **6** und 74% **5** gewonnen wurden.

4. *Thermolyse von 4a*: **4a** wurde analog zu **4** ausgehend von $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ gewonnen. 500 mg (2.16 mmol) **4a** wurden wie oben in Apparatur b) thermolysiert, wobei 48 mg (9.6%) **6a** und 253 mg (68.9%) **5b** gewonnen wurden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5b** erschien 9-H bei $\tau = 6.2$ als t, $J_{\text{HD}} = 3.0\text{ Hz}$. Das Massenspektrum von **5b** bei 14 eV zeigte einen Markierungsgrad von $(95.2 \pm 0.2\%)$ [D_5]Fluoren und $(4.8 \pm 0.2\%)$ [D_4]Fluoren und entsprach hierin dem des eingesetzten $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$.

5. *Darstellung und Thermolyse von 4b*: 1.0 g (13 mmol) [^{12}C]Benzol und 30 mg Eisenpulver wurden bei 0°C über 8 h dreimal mit je 0.8 g (zusammen 15 mmol) Brom versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Natriumhydrogensulfid-Lösung gewann man durch Fraktionierung an einer Mikro-Wendelnut-Kolonnen (Fischer/Bad Godesberg) 1.1 g (54%) [^{12}C]Brombenzol. Dieses wurde nach Lit.^{4,5)} und wie oben in **4b** übergeführt.

256 mg (1.13 mmol) **4b** wurden wie unter 4. thermolysiert. Es wurden 110 mg (58.5%) Fluoren und 24 mg (9.4%) Benzhydrylacetat erhalten.

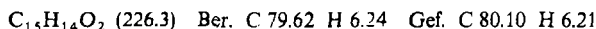
Das ^{13}C -NMR-Spektrum äquimolarer Mengen von unmarkiertem Fluoren und Malonsäure-dimethylester wurde in CD_3CN als Lösungsmittel aufgenommen. Unter Zuhilfenahme des unentkoppelten Spektrums wurden folgende Signalzuordnungen getroffen: (CDCl_3 umgerechnet auf TMS): $\delta = 36.8$ (C-9), 141.6 (C-8a, -9a), 143.1 (C-4a, -4b).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des markierten Fluorens wurde unter denselben Bedingungen aufgenommen und die Signalintensität von C-9 zu Malonester- CH_2 , sowie von C-4a, -4b zu C-8a, -9a verglichen. Das Intensitätsverhältnis von C-9 zu Malonester- CH_2 betrug beim unmarkierten Fluoren 1.0 und beim markierten 0.52 ± 0.05 . Das Intensitätsverhältnis von C-4a, -4b/C-8a, -9a wurde im unmarkierten Fluoren zu 0.75 und im markierten Fluoren zu 1.0 bestimmt.

6. *Thermolyse von 6*: 100 mg **6** wurden wie unter 3. beschrieben thermolysiert. Das NMR-Spektrum des Kondensats zeigte nur die Anwesenheit von **6**.

7. *Acetoxy(phenyl)cycloheptatrien (15)*: 4.0 g (40 mmol) Kaliumacetat wurden mit 50 ml Aceton und 5 ml Acetanhydrid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 4.1 g (16 mmol) **14**¹⁷⁾ wurde weitere 2 h erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, der Niederschlag zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen. Aus dem Filtrat gewann man durch Destillation 1.3 g (36%) **15** als gelbliches Öl vom Sdp. $122^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr.

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.6-3.0$ (m, 5 arom. H), 3.1-3.5 (m), 3.6-4.2 (m), 4.25-4.8 (m), 5.0-5.3 (m), (6 Siebenring-H), 8.0-8.3 (3s, 3 H, CH_3CO).



8. *Thermolyse von 15*: 1.0 g **15** wurden innerhalb von 2-3 h thermolysiert, wie unter 4. beschrieben. Dabei verblieben 40% der Substanz polymer im Verdampfungsgefäß. Das Kondensat bestand neben geringen Mengen an Ausgangsmaterial im wesentlichen aus **5. 6** war abwesend.

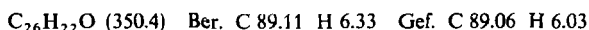
400 mg (1.7 mmol) analog dargestelltes **15a** wurden wie oben thermolysiert. Aus dem Kondensat wurden durch präp. Schichtchromatographie 84 mg (29%) **5b** abgetrennt, dessen ^1H -NMR-Spektrum und MS dem des unter 4. erhaltenen Produktes entsprach.

9. *2-exo-Phenylbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-ol (17)*: Aus 810 mg (33 mmol) Magnesium und 3.90 g (25 mmol) Brombenzol wurde in 10 ml Ether eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid bereitet. Dazu tropfte man eine Lösung von 2.0 g (19 mmol) **16**^{5, 19)} in 10 ml wasserfreiem Ether und erhitzte unter Rückfluß. Nach 30 min wurde mit 50 ml gesätt. wäfr. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und viermal mit je 10 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels blieben 3.2 g **17** als gelbes Öl zurück, vermutlich mit etwas Biphenyl verunreinigt (Intensität der aromatischen H im ^1H -NMR).

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.85$ (m, arom. H), 3.5 (d, $J = 3$ Hz, 6-H), 3.85 (d, $J = 3$ Hz, 7-H), 4.05 (dd, $J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 5$ Hz, 4-H), 4.6 (d, $J = 5$ Hz, 3-H), 6.4 (t, $J = 3$ Hz, 5H), 6.6 (d, $J = 3$ Hz, 1-H), 7.6 (breites s, OH).

10. *Bis(2-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-4-exo-yl)ether (20)*: Der unter 9. gewonnene Alkohol **17** wurde über 150 g Kieselgel mit Petrolether/Ether (1:1) chromatographiert, wobei 15 Fraktionen (100 ml) aufgefangen wurden. Alle enthielten in wechselndem Verhältnis die diastereomeren Ether **20**. Deshalb wurden die vereinigten Fraktionen vom Lösungsmittel befreit, worauf farblose Kristalle ausfielen; aus Ether/Petrolether 200 mg **20** vom Schmp. $139-140^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3040, 2940, 2840, 1495, 1450, 1035, 770, 695 cm^{-1} . - UV (CH_3OH): λ_{max} (lg ϵ) 263 (4.48); 290 nm (3.4). - ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 2.4-2.8$ (m, arom. H), 3.3 (d, $J = 3$ Hz, 7-H), 3.69 (d, $J = 3$ Hz, 6-H), 3.78 (t, $J = 2.5$ Hz, 3-H), 5.34 (m, 4-H), 5.77 (t, $J = 3$ Hz, 1-H), 6.47 (m, 5-H).



11. *4-exo-Acetoxy-2-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (19)*: Der aus 2.40 g (22.6 mmol) **16** bereitete rohe Alkohol **17** wurde, in 50 ml THF gelöst, über Molekularsieb getrocknet. Diese Lösung wurde in zwei Teilen mit je 11.5 mmol Butyllithium versetzt. Zu der roten Lösung wurden nach 15 min jeweils 1.04 g (13.3 mmol) Acetylchlorid in 7 ml THF getropft und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei 0°C hydrolysiert und sechsmal mit je 25 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels resultierte ein braunes Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum noch ca. 50% **17** enthielt. Die Ansätze wurden über 130 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (1 : 3) chromatographiert, wobei jeweils 100-ml-Fractionen aufgefangen wurden. Auf diese Weise gewann man 1.73 g (34%) rohes **19**, das erneut über 175 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (1 : 4.5) chromatographiert wurde: 1.18 g (23%) **19** als gelbes Öl, das aus wenig Petrolether bei 0°C kristallisiert wurde. Nach Sublimation (80–90°C/10 Torr) erhielt man 450 mg (9%) vom Schmp. 64–65°C.

IR (KBr): 3050, 2950, 1725, 1245, 775, 700 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) 255 (4.20); 290 nm (2.8). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.4–2.8 (m, arom. H), 3.36 (d, *J* = 3 Hz, 7-H), 3.69 (d, *J* = 3 Hz, 6-H), 3.84 (t, *J* = 3 Hz, 3-H), 4.36 (m, 4-H), 5.77 (t, *J* = 3 Hz, 1-H), 6.56 (m, 5-H).

C₁₅H₁₄O₂ (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Molmasse 226.0994

Gef. C 79.63 H 6.29 Molmasse 226.0989

12. *Thermolyse von 19*: 100 mg (0.44 mmol) **19** wurden über 4.5 h thermolysiert wie unter 3. beschrieben. Im Kondensat wurde die entstandene Essigsäure und das gebildete Fluoren mit Hilfe von Tetrachlorethan als innerem Standard NMR-spektroskopisch bestimmt.

[541/76]