

Einige Diels-Alder-Additionen des Benzvalens

Manfred Christl*, Hans-Joachim Lüddecke¹⁾, Anton Nagyrevi-Neppel²⁾ und Gertrud Freitag

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 31. Januar 1977

Zwei 1,2,4,5-Tetrazine, ein 4,5-Dihydropyridazin, zwei *ortho*-Benzochinone und Hexachlorcyclopentadien liefern als elektronenarme Diene glatt mit der elektronenreichen Doppelbindung des Benzvalens die erwarteten Addukte (**5a**, **b**, **7**, **9a**, **b**, **16a**). Die Umwandlung von **9b** und **16a** macht das neue C₁₀H₁₀-Isomere Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (**11b**) bzw. das neue C₁₁H₁₂-Isomere Pentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]undec-9-en (**16b**) bequem zugänglich. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen werden anhand ihrer ¹³C-NMR-Spektren gesichert, die ein eindeutiges Kriterium für die Analyse derartiger, das Bicyclo[1.1.0]butan-System enthaltender Polycyclen bieten.

Some Diels-Alder Additions of Benzvalene

Being electron-deficient dienes, two 1,2,4,5-tetrazines, one 4,5-dihydropyridazine, two *ortho*-benzoquinones and hexachlorocyclopentadiene add readily to the electron-rich double bond of benzvalene to form the expected products (**5a**, **b**, **7**, **9a**, **b**, **16a**). Transformation of **9b** and **16a** renders the new C₁₀H₁₀ isomer tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-diene (**11b**) and the new C₁₁H₁₂ isomer pentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]undec-9-ene (**16b**) respectively easily accessible. The structures of the new compounds are proved by their ¹³C NMR spectra, which offer an unambiguous criterion for the analysis of such polycycles including the bicyclo[1.1.0]butane system.

Wie im Norbornen (**1**) ist auch die Doppelbindung im Benzvalen³⁾ (**2**) Bestandteil eines gespannten Fünfrings und zu vielen Additionsreaktionen fähig. Stufenweise verlaufende Anlagerungen elektrophiler Partner gehen bei **1** und **2**⁴⁾ häufig mit Gerüstumlagerungen einher, während im Falle synchroner Additionen an die 2-Doppelbindung wie derjenigen von Wasserstoff mit Dimin⁵⁾, von Dihalogencarbenen^{6,7)}, Dichlorketen⁸⁾, 1,3-Dipolen⁶⁾ und einem Tetrazin⁶⁾ das Bicyclo[1.1.0]butan-System erhalten bleibt. Die vorliegende Arbeit gibt erweiterte Auskunft über die Eignung von **2** als Dienophil bei Diels-Alder-Additionen.

¹⁾ Forschungspraktikant, Univ. München, März bis Mai 1973.

²⁾ Forschungspraktikant, Univ. München, November 1973 bis Januar 1974.

³⁾ Leicht zugänglich nach: T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3782 (1971); T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan, Org. Synth. **53**, 157 (1973).

⁴⁾ R. J. Roth und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4770 (1972); T. J. Katz und N. Acton, ebenda **95**, 2738 (1973); T. J. Katz und K. C. Nicolaou, ebenda **96**, 1948 (1974).

⁵⁾ M. Christl und G. Brüntrup, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).

⁶⁾ M. Christl, Angew. Chem. **85**, 666 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 660 (1973).

⁷⁾ M. Christl und G. Brüntrup, Angew. Chem. **86**, 197 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 208 (1974).

⁸⁾ G. E. Gream, L. R. Smith und J. Meinwald, J. Org. Chem. **39**, 4361 (1974); L. R. Smith, G. E. Gream und J. Meinwald, ebenda **42**, 927 (1977).

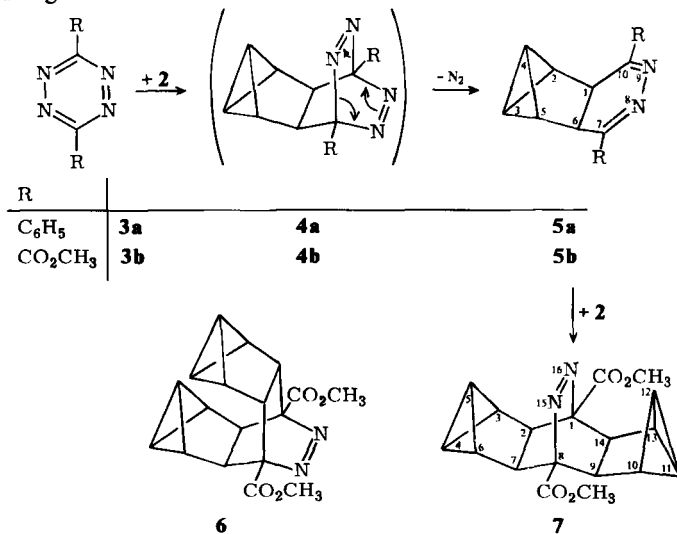


Da Benzvalen (**2**) in reinem Zustand detoniert³⁾ und in etherischer Lösung bei Raumtemperatur in einigen Tagen in Benzol übergeht, darf es bei Umsetzungen nicht erhitzt werden.

A. 1,2,4,5-Tetrazine

Sie sind bei Diels-Alder-Additionen⁹⁾ als Dienkomponenten besonders reaktiv. 3,6-Diphenyl- (**3a**) und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (**3b**) liefern mit Norbornen (**1**) hohe Ausbeuten der erwarteten Produkte^{10, 11)}.

Bei der Behandlung von **3a** mit etherischer Benzvalenlösung (**2**) verschwanden unter Gasentwicklung die violetten Kristalle, und ein gelber Niederschlag fiel aus. Aufgrund der Elementaranalyse des mit 93% Rohausbeute erhaltenen Produkts liegt die erwartete Bruttoformel von **5a** vor. Das Dienophil **2** lagert sich an das Dien **3a** unter Bildung des 1:1-Addukts **4a**, das in einer Diels-Alder-Cycloreversion ein Molekül Stickstoff verliert und **5a** hervorbringt. Die *c_s*-Symmetrie offenbart sich im ¹H-NMR-Spektrum in den Signalen der aliphatischen Wasserstoffe. Von 1-, 6-H und 2-, 5-H stammen die Banden bei δ 3.28 und 2.50, während 3-H und 4-H ein AB-System mit den chemischen Verschiebungen 2.23 und 1.88 sowie der Kopplung $J_{3,4} = 9.7$ Hz zeigen. In Übereinstimmung mit den Verhältnissen am Bicyclo[1.1.0]butan¹²⁾ und am Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan⁵⁾ (**18**) fallen die weiteren Kopplungen klein aus und äußern sich in Linienverbreiterungen und angedeuteter Feinstruktur.



⁹⁾ Aufsatz über präparative Aspekte: J. Sauer, Angew. Chem. **78**, 233 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 211 (1966).

¹⁰⁾ J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. **1966**, 4979.

¹¹⁾ W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **1970**, 1623.

¹²⁾ K. Wüthrich, S. Meiboom und L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **52**, 230 (1970).

3b ergab mit **2** in 87 proz. Rohausbeute den Tetracyclus **5b**, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Konstitution stützt. Als entscheidend erwies sich das 1:1-Verhältnis der Protonen der Methoxygruppen zu denen des Tricyclohexansystems. Für die c_2 -Symmetrie spricht das Auftreten nur eines Methoxysingulets ($\delta = 4.05$). Die weiteren Signale sind denen von **5a** ähnlich.

Eine korrekte Elementaranalyse von **5b** wurde nicht erhalten, was auf zwei Ursachen zurückgeht. Einmal war die Substanz nicht unverändert umkristallisierbar. Zum zweiten konnte zwecks quantitativer Umsetzung von **3b** kein 2-Überschuß verwendet werden, weil sich dieser in einer weiteren Diels-Alder-Addition mit **5b** zu **7** vereinigte.

Präparativ gewann man den Octacyclus **7** durch Einwirkung von **2** auf **3b** in 69 proz. Ausbeute. Dabei entstand aus der zunächst roten Suspension rasch eine gelbe, in der **5b** vorlag und deren Farbe im Verlauf von 20 h verblaßte. Das UV-Spektrum von **7** zeigt durch die Bande bei $\lambda = 373$ nm mit $\epsilon = 75$ den *cis*-Azochromophor an. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verhalten sich die Absorptionen der Methoxygruppen zu denen der Tricyclohexansysteme erwartungsgemäß wie 1:2. Darüber hinaus signalisiert das Auftreten der Banden von nur fünf Protonensorten zwei Symmetrieebenen für das Molekül. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Kap. E) steht im Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution.

Die analytischen Daten lassen aber eine Unterscheidung von der Alternativstruktur **6** nicht zu, da sie zwar eine andere Konfiguration aber die gleiche Symmetrie besitzt. Bezüglich des zentralen Cyclohexanrings in der Bootform sind die Tricyclohexansysteme in **7** *exo,exo*- und in **6** *endo,endo*-anelliert. Die weiterhin mögliche Konfiguration mit *exo,endo*-Anellierung scheidet aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften aus. Gegen **6** spricht sowohl die Aldersche *endo*-Regel¹³⁾ als auch die sterische Behinderung beider Kohlenwasserstoffreste, die bereits den Weg zu **6** energiereicher machen sollte. Bei der Norbornenaddition an **3b** wurde anhand dort verfügbarer NMR-Argumente die zu **7** analoge Struktur gesichert¹¹⁾.

B. *ortho*-Benzochinone

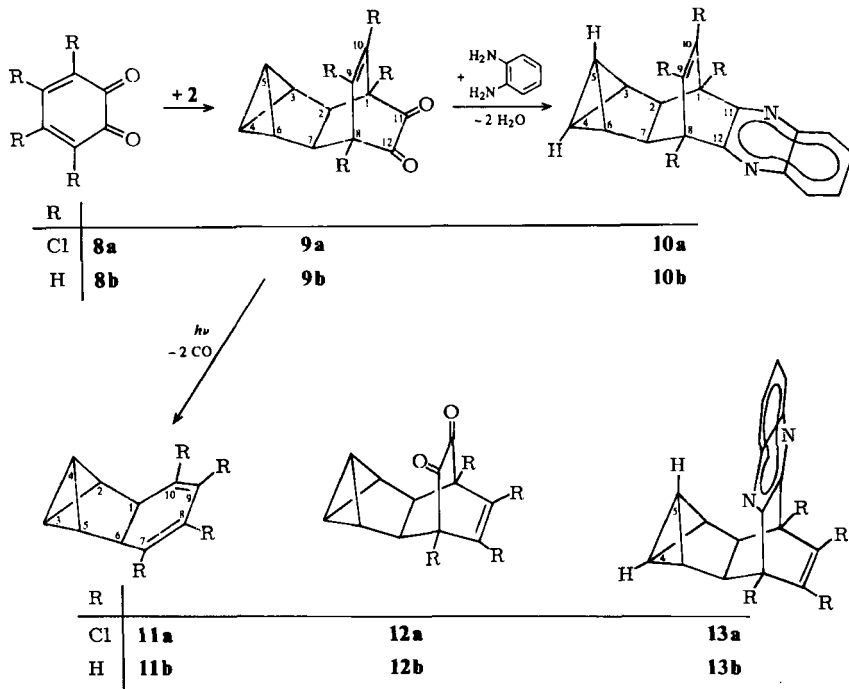
Bei diesen Verbindungen können nach Horner und Merz¹⁴⁾ in Abhängigkeit von der Natur des Dienophils sowohl das Allkohlenstoffdiensystem des Sechsrings als auch das Heterodien der α -Diketogruppierung als 4π -Elektronenkomponente wirken^{9,14)}.

Etherisches **2** reagierte mit Tetrachlor-*o*-chinon (**8a**) sofort unter Farbaufhellung, und man isolierte mit 90% Ausbeute den Pentacyclus **9a**. Bereits seine gelbe Farbe weist auf das α -Diketostrukturelement hin. Im UV/VIS-Spektrum liegt die farbgebende Bande bei $\lambda = 445$ nm mit der charakteristisch niedrigen molaren Extinktion von 130, während starke Banden im IR-Spektrum bei 1742 und 1762 cm^{-1} ebenfalls für CO-Gruppen sprechen. Mit Ausnahme der Tatsache, daß nur Absorptionen aliphatischer Wasserstoffe vorhanden sind, enthält das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Informationen. Anders das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Kap. E), das nicht nur die sieben Kohlenstofftypen anhand der Linienzahl charakterisiert, sondern diese schon aufgrund der chemischen Verschiebung in

¹³⁾ Aufsatz über mechanistische Aspekte bei der Diels-Alder-Addition: J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16 (1967).

¹⁴⁾ L. Horner und H. Merz, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 89 (1950).

Carbonyl-, Olefin-, chlosubstituierte und unsubstituierte aliphatische Kohlenstoffe einteilt. Nimmt man die ^{13}C -H-Kopplungskonstanten noch hinzu, so geben sich die Bicyclobutan-Brückenkopfkohlenstoffe C-4 und C-5 an den Werten von 224.8 und 223.5 Hz, C-3, -6 als Cyclopropankohlenstoffe an 173.9 Hz und C-2, -7 als Cyclopentankohlenstoffe an 145.8 Hz zu erkennen.



Die spektroskopischen Daten unterscheiden jedoch nicht zwischen **9a** und seinem Isomeren **12a**. Aus der leicht verlaufenden Chinoxalinbildung¹⁴⁾ der *o*-Chinonaddukte mit α -Diketogruppierung bei der Umsetzung mit *o*-Phenyldiamin leitet sich ein Kriterium her, das derartige Fragen zu lösen vermag^{15,16)}, und mit dessen Hilfe auch die Strukturzuordnung der 1-Addukte von **8a** getroffen werden konnte¹⁶⁾. Angewandt auf das 2-Addukt besagt dies, daß im Chinoxalin **10a** der Ringstrom des kondensierten Aromaten die NMR-Absorption von 4-H und 5-H praktisch nicht beeinflussen sollte. In **13a** dagegen befindet sich 5-H im Bereich verstärkter Abschirmung durch den Aromaten, was mit einer erheblichen Hochfeldverschiebung seiner Absorption einhergehen sollte. Das Chinoxalinderivat wurde aus dem 2-Addukt mit 80% Ausbeute dargestellt. Sein NMR-Spektrum zeigt die Absorptionen von 4-H und 5-H als Multipllett bei $\delta = 2.0-2.6$, die damit an der gleichen Stelle erscheinen wie die des Ausgangsdiketons. Für das vorliegende 2-Addukt und sein Chinoxalinderivat können daher die Konstitutionen **9a** bzw. **10a** als bewiesen gelten.

¹⁵⁾ E. E. Nunn, W. S. Wilson und R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 175.

¹⁶⁾ W. Friedrichsen und R. Epbinder, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2059.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Umsetzungen substituierter *o*-Chinone, besonders des Tetrachlorderivats **8a**, sind erfolgreiche Diels-Alder-Additionen der unsubstituierten Stammverbindung **8b**, in denen sich diese als Dien verhält, recht selten. Obwohl gemäß der NMR-Kontrolle die Anlagerung von **2** an **8b** deutlich langsamer verlief als an **8a**, isolierte man nach 18 h bei Raumtemperatur doch 58% des Addukts **9b**. In seinem ¹H-NMR-Spektrum gesellen sich jetzt zu den Signalen des Tricyclohexansystems auch die Banden von 1-, 8-H und 9-, 10-H als Multipletts bei $\delta = 3.47$ bzw. 6.12. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 1) beseitigt letzte Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution. Man beachte die für die Zuordnung entscheidenden Feinstrukturunterschiede (vgl. Kap. E). Die Konfigurationszuweisung beruht wieder auf dem ¹H-NMR-Spektrum des zugehörigen Chinoxalins **10b**, in dem die chemischen Verschiebungen von 4-H und 5-H praktisch nicht von den entsprechenden Werten in **9b** abweichen. **12b** und **13b** scheiden daher als Alternativen aus, was die Gültigkeit der Alderschen *endo*-Regel¹³⁾ unterstreicht.

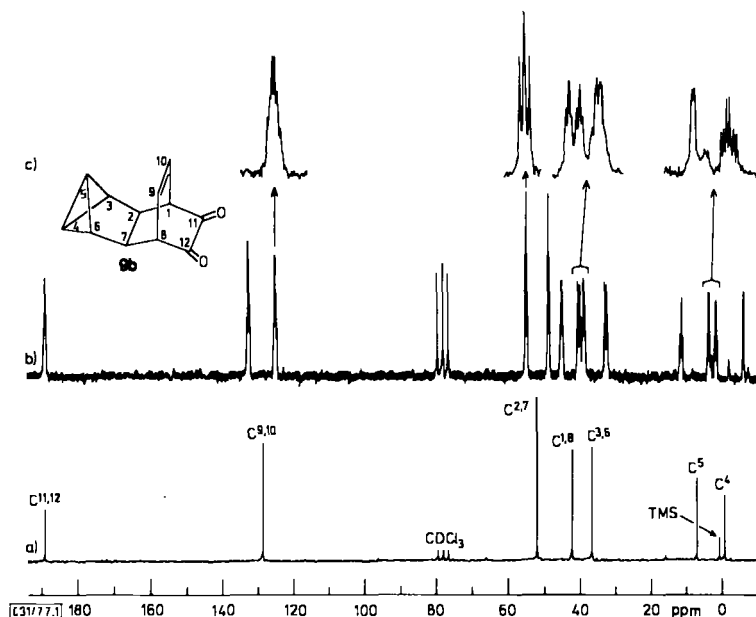


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum von Pentacyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]dodeca-9-en-11,12-dion (**9b**) bei 22.64 MHz in CDCl₃: a) Breitbandenkoppelt, b) protonengekoppelt, c) auf das Fünffache gedehnte Ausschnitte aus b)

Die Frage, ob neben **9a** und **9b** in geringer Menge auch **12a** und **12b** sowie Benzodioxenderivate entstehen, zu deren Bildung die α -Diketogruppierung als Dien zu fungieren hätte, wurde nicht untersucht.

Diels-Alder-Addukte von *o*-Chinonen mit α -Diketostruktur spalten beim Belichten zwei Moleküle Kohlenmonoxid ab¹⁶⁻¹⁸⁾. Die Anwendung dieser Reaktion überführte **9a** und **9b** mit 99 bzw. 37% Ausbeute in die Tetracyclen **11a** und **11b**. **11a** weist sich

¹⁷⁾ D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Chem. Commun. **1968**, 1702.

¹⁸⁾ J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar und A. C. Udding, Tetrahedron Lett. **1969**, 125.

durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, -das denen der verwandten Heterocyclen **5a** und **5b** ähnlich ist, als Derivat des Tricyclohexans **18** aus. Neben den schmalen Multipletts für 1-, 6-H und 2-, 5-H zeigen 3-H und 4-H das erwartete AB-Spektrum mit $J_{3,4} = 9.0\text{ Hz}$, in dem jede Linie durch die Kopplungen mit 2-, 5-H (1.6 und 1.9 Hz) und 1-, 6-H (0.75 und 1.15 Hz) zum Tripeltriplett aufgespalten ist. Weniger informativ ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11b**. Sowohl in CDCl_3 als auch in C_6D_6 treten nur vier etwas verbreiterte Singulets mit angedeuteter Feinstruktur auf, die über das korrekte Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen hinaus keine weiteren Parameter preisgeben. Im Gegensatz dazu erbringt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11b** (Abb. 2), wie auch das von **11a**, anhand von Linienzahl, chemischen Verschiebungen und $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungskonstanten den eindeutigen Strukturbeweis (Kap. E).

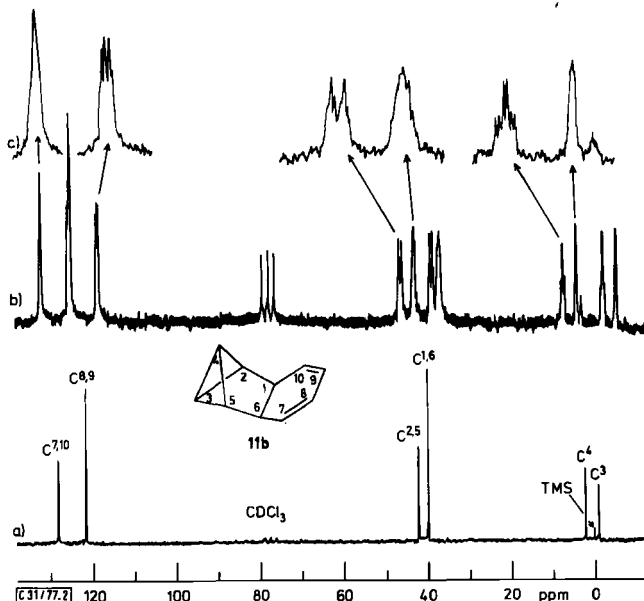


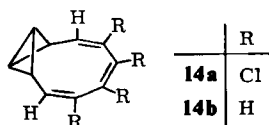
Abb. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (**11b**) bei 22.64 MHz in CDCl_3 : a) Breitbandentkoppelt, b) protonengekoppelt, c) auf das Fünffache gedehnte Ausschnitte aus b)

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (**11b**) ist ein neues Mitglied der interessanten Familie der $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ -Kohlenwasserstoffe. Es kann, wie hier beschrieben, ebenso wie sein Tetrachlorderivat **11a** aus Benzvalen (**2**) bequem in zwei Schritten dargestellt werden. Kürzlich sind zwei hochsubstituierte Derivate von **11b** bekannt geworden, nämlich das 1,6-Bis(methoxycarbonyl)-2,3,4,5-tetramethyl-Derivat¹⁹⁾ und das 1,2,3,4,5,6-Hexakis(trifluormethyl)-Derivat. Letzteres wurde von zwei Arbeitsgruppen ausgehend vom Per(trifluormethyl)benzvalen über das Butadien-²⁰⁾ bzw. Cyclobutadien-Addukt²¹⁾ bereitet. Das Ringsystem von **5a** und **b** stellt ein Diazaderivat von **11b** dar, von dem auch der Octamethylabkömmling¹⁹⁾ schon beschrieben ist.

¹⁹⁾ G. Maier, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974).

²⁰⁾ Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa und M. Honda, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3819.

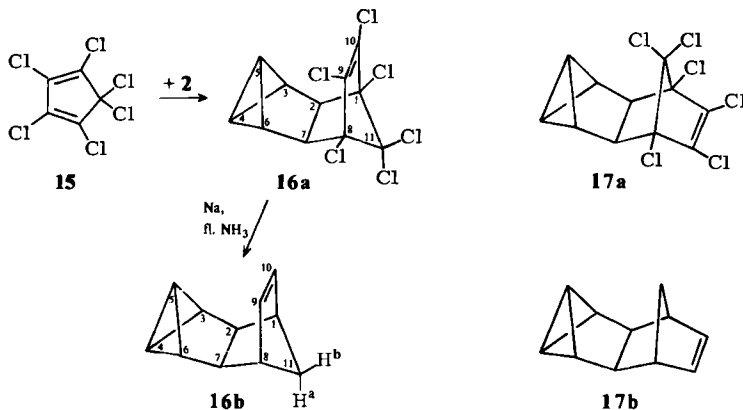
²¹⁾ R. N. Warrener, E. E. Nunn und M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2639.



Als 1,3-Cyclohexadiene sollten **11a** und **b** fähig sein, in thermisch erlaubter Reaktion die Sechsringe disrotatorisch zu den Hexatrienderivaten **14a** bzw. **b** zu öffnen. Einen Hinweis auf die Existenz einer solchen Valenztautomerie erwartete man von der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **11a**. Die Signale von 3-H und 4-H sollten koaleszieren, falls **14a** auftritt, da über diese Zwischenstufe 3-H und 4-H ihre Identität austauschen könnten. Tatsächlich veränderte sich jedoch das ^1H -NMR-Spektrum von **11a** in Diphenylether bis 200°C nicht, so daß wenigstens bis zu dieser Temperatur besagte electrocyclische Ringöffnung nicht mit nennenswerter Geschwindigkeit stattfindet.

C. Hexachlorcyclopentadien

Unter den zahlreichen Olefinen, die mit diesem Dien (**15**) umgesetzt wurden²²⁾, befindet sich auch Norbornen (**1**), das bei Temperaturen über 100°C in guten Ausbeuten ein 1:1-Addukt liefert. Benzvalen (**2**) dagegen erbrachte schon bei Raumtemperatur nach 22 h in 72proz. Ausbeute das Produkt **16a**. Sein ^1H -NMR-Spektrum weist nur zwei breite Banden im Bereich aliphatischer Protonen auf. Für das *endo*-Isomere **16a** spricht im Gegensatz zur *exo*-Verbindung **17a** die Aldersche *endo*-Regel¹³⁾.



Die reduktive Dechlorierung zum unsubstituierten Kohlenwasserstoff, der sich nicht direkt aus Cyclopentadien und **2** darstellen ließ, gelang in einem Schritt mit Natrium in flüssigem Ammoniak mit 31% Ausbeute. Unter der Annahme, daß sich bei dieser Reaktion die Konfiguration nicht ändert, sollte **16b** – ein neues $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ -Isomeres – das Produkt sein. Das ^1H -NMR-Spektrum gibt das Verhältnis der Zahl der olefinischen zur Zahl der aliphatischen Protonen korrekt wieder. Überdies lassen Entkopplungsexperimente im gut aufgelösten 90-MHz-Spektrum die genaue Zuordnung einiger Parameter zu, so z. B. diejenigen des zur Doppelbindung *anti*-ständigen 11a-H wegen

²²⁾ Zusammenfassung über Reaktionen des Hexachlorcyclopentadiens: H. E. Ungnade und E. T. Mc Bee, Chem. Rev. **58**, 249 (1958).

seiner charakteristischen Long-range-Kopplung²³⁾ zu 9-, 10-H. Einstrahlung bei $\delta = 5.89$ überführt das Doppeltriplettriolett bei 1.36 in ein Doppeltriolett mit der 1.6-Hz-Kopplung zu 1-, 8-H, die gelöscht wird, wenn man bei 2.59 entkoppelt. Mit Hilfe des ¹³C-NMR-Spektrums (Kap. E) läßt sich tatsächlich nicht nur die Gesamtstruktur **16b** untermauern, sondern auch ihre Natur als *endo,endo'*-disubstituiertes Norbornen gegenüber der *exo,exo'*-Alternative **17b** wahrscheinlich machen.

D. Diskussion der Reaktivität des Benzvalens

Obwohl kinetische Messungen ausstehen, läßt sich qualitativ feststellen, daß Benzvalen (**2**) in den erfolgreichen Umsetzungen mindestens gleich schnell reagiert wie Norbornen (**1**), eher noch etwas schneller. Beide Olefine enthalten eine dialkylierte CC-Doppelbindung und können daher als elektronenreich gelten. Deshalb ist es kein Zufall, daß die verwendeten Diene ausnahmslos elektronenarm sind, die oben beschriebenen Diels-Alder-Additionen also unter die Kategorie derer mit inversem Elektronenbedarf¹³⁾ fallen.

Als konzertierte [$\pi_4s + \pi_2s$]-Cycloaddition²⁴⁾ unterliegt die Diels-Alder-Reaktion der Orbitalkontrolle, die durch die HOMO-LUMO-Wechselwirkung zum Ausdruck gebracht werden kann. Bei obigem Reaktionstyp mit inversem Elektronenbedarf bestimmt die Beziehung zwischen dem LUMO des Diens und dem HOMO des Dienophils die Reaktivität²⁵⁾. Gleiches Dien vorausgesetzt, heißt dies, daß jenes Dienophil schneller addiert, welches das energiereichere HOMO besitzt, weil letzteres näher an das Dien-LUMO heranrückt und so die Wechselwirkung verbessert. Das Ionisationspotential des Benzvalens, das als Maß für die Lage des HOMO's gilt, wurde kürzlich photoelektronenspektroskopisch zu 8.55 eV bestimmt²⁶⁾. Es ist also um 0.42 eV kleiner als das des Norbornens (8.97 eV)²⁷⁾. Dies läßt in Übereinstimmung mit obigen qualitativen Befunden vermuten, daß bei Umsetzungen mit elektronenarmen Reaktionspartnern das Benzvalen dem Norbornen überlegen ist.

E. ¹³C-NMR-Spektren

Im Schema 1 sind ¹³C-chemische Verschiebungen und die über eine Bindung reichenden ¹³C-H-Kopplungskonstanten einiger der oben besprochenen Verbindungen und dazugehöriger Modellsubstanzen angegeben. Die durch Diels-Alder-Additionen an das Benzvalen erhaltenen Verbindungen besitzen alle noch das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexangerüst, was den Vergleich mit den Daten der Stammverbindung **18**⁵⁾ rechtfertigt. Den Positionen 1 und 6 in **18** entsprechende Kohlenstoffe in **7, 9a, 9b, 11a, 11b** und **16b** weichen sowohl mit ihren chemischen Verschiebungen als auch mit ihren Kopplungskonstanten nur wenig von den Werten in **18** selbst ab. Damit bestätigt sich das Ergebnis einer kürzlich publizierten ¹³C-NMR-Studie²⁸⁾ über Bicyclo[n.1.0]-Kohlenwasserstoffe, daß Bi-

²³⁾ Vgl. E. I. Snyder und B. Franzus, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1166 (1964).

²⁴⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

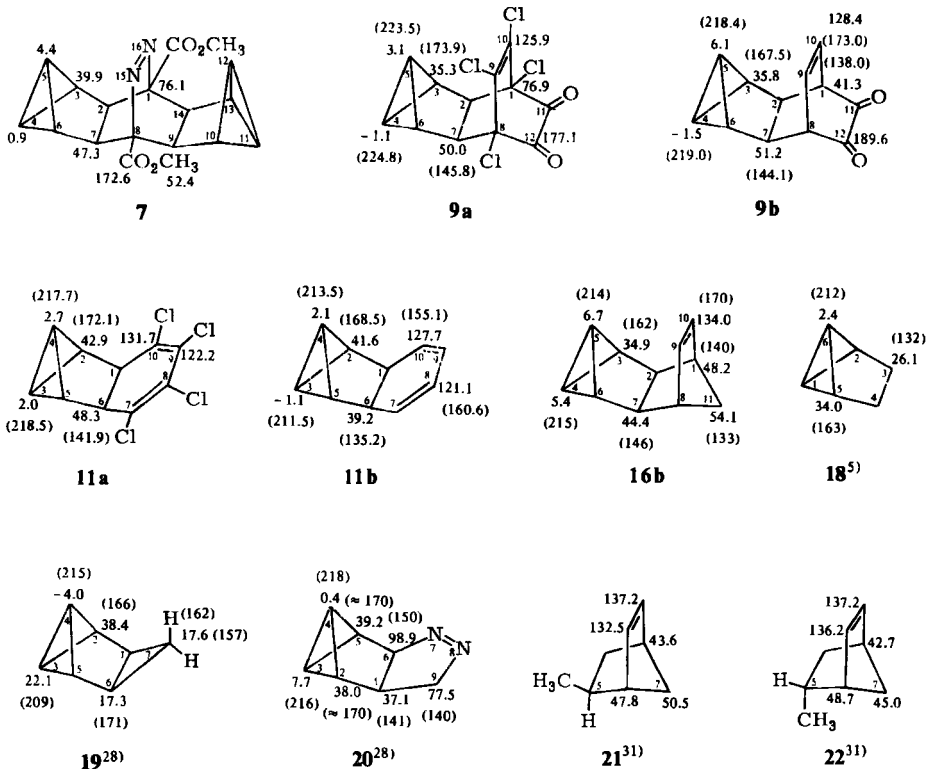
²⁵⁾ R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2721.

²⁶⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller, Tetrahedron **32**, 2769 (1976); P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, T. B. Peel und G. D. Willet, J. Am. Chem. Soc. **99**, 943 (1977).

²⁷⁾ P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta **52**, 1745 (1969).

²⁸⁾ M. Christl, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).

cyclo[1.1.0]butane anhand dieser besonders charakteristischen Parameter der Brückenkopfkohlenstoffe eindeutig identifiziert werden können. Auch die zu C-2, -5 in **18** analogen Kohlenstoffe in den polycyclischen Derivaten weisen recht konstante chemische Verschiebungen von 34,9–42,9 ppm und für Cyclopropankohlenstoffe typische Kopplungskonstanten von 162–174 Hz auf.



Schema 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (in ppm feldabwärts von Tetramethylsilan) und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (in Hertz) von einigen polycyclischen, das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan-Gerüst enthaltenden Systemen und Vergleichssubstanzen

Wegen der Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebungen erschien es zunächst nicht möglich, C-3 und C-4 in **11a** und **11b** sowie C-4 und C-5 in **9a**, **9b** und **16b** spezifisch zuzuordnen. Jedoch ergab sich anhand der Feinstruktur im protonengekoppelten Spektrum ein eindeutiges Unterscheidungskriterium. Im Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**19**) zeigen C-3 und C-4 wegen des richtungsabhängigen Effekts des 1,6-anellierten Cyclopropanrings eine Differenz ihrer chemischen Verschiebungen von 26,1 ppm, was die sichere Zuordnung gestattet²⁸). Das protonengekoppelte Spektrum von **19**²⁸) weist darüber hinaus für die Signale von C-3 und C-4 unterschiedliche Feinstrukturen auf. Die Triplettaufspaltung bei C-3 deutet auf zwei Long-range-Kopplungen mit je 4,1 Hz, von denen eine durch Vergleich mit 7-Halogenderivaten von **19**²⁹) 7-*exo*-H und die andere

²⁹) M. Christl, unveröffentlichte Ergebnisse.

4-H zugeschrieben werden muß. C-4 dagegen verfügt über mehrere weitreichende Kopplungen, wie an den breiteren, weniger gut aufgelösten Signalen erkennbar ist²⁸⁾. Mit Vergrößerung des 1,6-anellierten Rings schrumpft die C-3/C-4-Verschiebungsdifferenz zusammen, bei **20** beträgt sie nur noch 7.3 ppm²⁸⁾. Im protonengekoppelten Spektrum von **20** findet sich jedoch noch die gleiche Feinstrukturcharakteristik wie bei **19**: Die schmalen Linien des 216-Hz-Dubletts von C-3 verbergen nur geringfügige Long-range-Kopplungen, während das 218-Hz-Dublett von C-4 noch die Feinstruktur eines Doppeltripletts mit einer Kopplungskonstante von ca. 4 Hz und zwei gleichen Kopplungskonstanten von ca. 8 Hz beinhaltet. Genau dieses Aufspaltungsmuster findet man nun für die Bicyclobutan-Brückenkopfkohlenstoffe C-3 und C-4 in **11a** und **b** sowie C-4 und C-5 in **9a, b** und **16b**. Man darf daher als gesichert ansehen, daß jeweils der bezüglich des 1,6- bzw. 2,7-anellierten Systems *anti*-ständige Kohlenstoff – C-3 in **11a** und **b** bzw. C-4 in **9a, b** und **16b** – die kleineren, nicht aufgelösten Long-range-Kopplungen tätigt, also die schmalen Signale besitzt. In den Abb. 1 und 2 ist dies an den Beispielen **9b** und **11b** demonstriert.

Daraus leitet sich für **9a, b**, **11a, b** und **16b** die interessante Konsequenz ab, daß von den beiden Bicyclobutan-Brückenkopfkohlenstoffen nicht mehr derjenige bei höherem Feld absorbiert, der *syn*-ständig zum 1,6- bzw. 2,7-anellierten System fixiert ist, der sterisch bedingte γ -Effekt hier also keine Zuordnungshilfe mehr bietet. In allen Fällen enthält das anellierte Gerüst einen Sechsring, so daß ein richtungsabhängiger elektronischer Effekt wie bei **19** und möglicherweise **20**²⁸⁾ bereits entfallen dürfte. Andererseits könnte der normale γ -Effekt von C-7, -10 auf C-4 in **11a** und **b** bzw. von C-1, -8 auf C-5 in **9a, b** und **16b** durch sterisch bedingte gegenläufige δ -Substituenteneinflüsse³⁰⁾ von C-8, -9 bzw. C-9, -10 überdeckt werden. Obwohl von **7** ein protonengekoppeltes Spektrum nicht vorliegt, darf in Analogie zu den ähnlichen Systemen **9a** und **b** das Bicyclobutan-Brückenkopfkohlenstoff-Signal bei höherem Feld den *anti*-ständigen C-4, -11 zugewiesen werden.

In Übereinstimmung mit der zweifachen c_2 -Symmetrie zeigt das Spektrum von **7** sieben Linien, unter denen die vier der beiden Tricyclohexansysteme und die zwei der Methoxycarbonylgruppen eine typische Lage einnehmen. Für C-1, -8 bewirkt die Azogruppierung als α -Substituent eine Tieffeldverschiebung des Signals nach 76.1 ppm. **9a, b** und **16b** besitzen nur je eine Symmetrieebene, so daß die sieben Linien in jedem Spektrum der Erwartung entsprechen. Die Zuordnung von C-3, -6 gelingt eindeutig aufgrund der charakteristischen Cyclopropan-¹³C-H-Kopplungskonstante. Zur Unterscheidung von C-2, -7 und C-1, -8 eignet sich die Feinstruktur dieser Banden. In **9a** zeigt C-2, -7, wegen der Chloratome an C-1, -8 nicht verwechselbar, neben der großen Aufspaltung durch die Kopplung über eine Bindung noch ein Triplett mit einem Linienabstand von 5.2 Hz. Ein solches Muster mit Triplettlinienabstand 6.2 Hz beobachtet man im Spektrum von **9b** (Abb. 1) an der Bande bei 51.2 ppm, während das Signal mit der weniger deutlichen, eher zu einem Quadruplett tendierenden Feinstruktur bei 41.3 ppm C-1, -8 zugeordnet werden muß. Die Verhältnisse in **16b** liegen ähnlich, jedoch ist wegen der schlechteren Qualität des Spektrums die Feinstruktur weniger deutlich.

³⁰⁾ S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, J. Magn. Reson. **10**, 227 (1973); J. G. Batchelor, ebenda **18**, 212 (1975).

Die auf chemischem Wege nicht geklärte Frage der *exo*- oder *endo*-Anellierung des Tricyclohexan- an das Norbornensystem in **16b** läßt sich durch Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren von 5-*endo*- und 5-*exo*-Methylnorbornen (**21** und **22**) lösen. Die *exo*-Methylgruppe in **22** verschiebt die Resonanz von C-7 gegenüber Norbornen um 3.8 ppm nach höherem, die Resonanzen der olefinischen Kohlenstoffe C-2 und C-3 um 0.7 bzw. 1.7 ppm nach tieferem Feld³¹⁾. Die Signale des *endo*-Isomeren **21** offenbaren gegenläufige Effekte ($\Delta\delta$ C-3 = -3.0, C-7 = 1.7 ppm), wobei C-2 mit $\Delta\delta$ = 1.7 ppm wohl wegen des δ -Effekts der Methylgruppe³⁰⁾ aus der Reihe tanzt³¹⁾. Verglichen mit Norbornen erscheint nun in **16b** das Signal der Methylenbrücke (C-11) um 5.3 ppm bei tieferem und das der Vinylenbrücke um 1.5 ppm bei höherem Feld, womit seine Natur als *endo,endo'*-disubstituiertes Norbornen naheliegt.

Die olefinischen Kohlenstoffsignale in **11a** und **b** können nur versuchsweise zugeordnet werden. Als auffallend klein erweist sich der Bruttosubstituenteneffekt aller vier Chloratome, lediglich das Signal von C-1, -6 rückt um 9.1 ppm nach tieferem Feld. Beim Vergleich von **9a** mit **9b** zeigt sich an den Absorptionen der olefinischen Kohlenstoffe C-9, -10 mit -2.5 ppm ebenfalls nur ein kleiner Substituenteneffekt, dagegen wird die Bande von C-1, -8 um 35.6 ppm nach tieferem Feld verschoben. An den Carbonylkohlenstoffsignalen beobachtet man einen Feldaufwärtseffekt um 12.5 ppm. Der gleichzeitige Ersatz von jeweils vier Wasserstoffen durch Chlor läßt bezüglich des Substituenteneffekts eines Chloratoms keine Aussage zu.

Die ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung sind fast überall größer als in der Muttersubstanz **18**, jedoch fällt bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen **16b** und **11b** die Erhöhung recht klein aus. Größere Effekte in **9a, b** und **11a** gehen wohl auf die Heterosubstituenten zurück. Folgende Long-range- ^{13}C -H-Kopplungskonstanten können mit einiger Sicherheit zugeordnet werden: **9a**: $^2J_{\text{C-5, 4-H}} = 3.3$ Hz, $^2J_{\text{C-5, 3(6)-H}} = 7.5$ Hz; **9b**: $^2J_{\text{C-5, 4-H}} = 3.8$ Hz, $^2J_{\text{C-5, 3(6)-H}} = 7.8$ Hz; **20**: $^2J_{\text{C-4, 3-H}} \approx 4$ Hz, $^2J_{\text{C-4, 2(5)-H}} \approx 8$ Hz; **11a**: $^2J_{\text{C-4, 3-H}} = 4.0$ Hz, $^2J_{\text{C-4, 2(5)-H}} = 8.0$ Hz; **11b**: $^2J_{\text{C-4, 3-H}} = 4.0$ Hz, $^2J_{\text{C-4, 2(5)-H}} = 8.5$ Hz.

Wir danken Herrn Dr. W. Buchner für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die freundliche Förderung.

Experimenteller Teil

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Puls-Fourier-Transformverfahren an einem Bruker WH-90-Gerät aufgenommen. Als Referenzsignal diente entweder die Absorption von internem Tetramethylsilan oder ein Lösungsmittelsignal, von dem aus dann auf die TMS-Skala umgerechnet wurde. Die Reproduzierbarkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen beträgt 0.1 ppm, während die Kopplungskonstanten je nach der Angabe im Schema 1 entweder auf 1 Hz oder 0.1 Hz genau sein dürften.

7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (**5a**): 500 mg (2.13 mmol) 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin³²⁾ (**3a**) wurden bei Raumtemp. mit 10 ml etherischem Benzvalen³⁾ (**2**) (3.70 mmol) versetzt und 1 h gerührt. Dabei lösten sich die violetten Kristalle unter Gasentwicklung

³¹⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 61, Wiley-Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1972.

³²⁾ Das Dihydrotetrazin wurde nach M. O. Abdehl-Rahman, M. A. Kira und M. N. Tolba, Tetrahedron Lett. 1968, 3871, dargestellt und gemäß Lit.³³⁾ dehydriert.

³³⁾ J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. 98, 1435 (1965).

allmählich auf, und ein gelber Niederschlag fiel aus, der abgesaugt und mit Ether gewaschen wurde: 570 mg (93%) **5a** mit Schmp. 137–141°C, nach Umlösen aus Cyclohexan/Methylenchlorid gelbe Kristalle mit Schmp. 169–173°C.

IR (KBr): C_6H_5 und $C=N$ 1589, 1571, 1537; intensive Banden bei 693, 699, 746, 761 cm^{-1} (u. a. C_6H_5 -Wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) 302s (7400), 314 (8400), 325s (7800), 339 nm s (6400). – 1H -NMR ($CDCl_3$): 1-, 6-H und 2-, 5-H br. s $\delta = 3.28$ und m 2.50, 3-H und 4-H br. AB-System 2.23 und 1.88 mit $J_{3,4} = 9.7$ Hz, 2 C_6H_5 m 7.2–7.7 (6 H) und m 7.9–8.3 (4 H).

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.4) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.18 H 5.37 N 10.02

8,9-Diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]dodeca-7,9-dien-7,10-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**): 1.00 g (5.05 mmol) 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester³³⁾ (**3b**) wurden bei Raumtemp. portionsweise mit einem kleinen Überschuß von etherischem **2** (ca. 5.10 mmol in 14 ml Ether) versetzt und solange gerührt, bis die roten Kristalle des Tetrazins verschwunden waren (15–30 min). Nach Absaugen und Waschen mit Ether erhielt man 1.10 g (87%) **5b** mit Schmp. 104–108°C.

1H -NMR ($CDCl_3$): 1-, 6-H und 2-, 5-H br. s $\delta = 3.14$ und m 2.85, 3-H und 4-H br. AB-System 2.48 und 2.00 mit $J_{3,4} = 9.5$ Hz, 2 OCH_3 s 4.05.

15,16-Diazaoctacyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}.0^{9,14}.0^{10,12}.0^{11,13}]hexadeca-15-en-1,8-dicarbonsäure-dimethylester (**7**): 9.90 g (50.0 mmol) **3b** wurden bei Raumtemp. mit 250 ml etherischem **2** (ca. 110 mmol) 20 h gerührt. Die roten Tetrazinkristalle wichen dabei innerhalb von 4 h einer gelben Suspension (**5b**), die sich im weiteren Verlauf entfärbte. Am Ende der Reaktion wurde der farblose Niederschlag abgesaugt und mit Ether gewaschen: 12.82 g **7**, nach Umlösen aus Aceton 11.31 g (69%) mit Schmp. 211–212°C (Zers.).

IR (KBr): $C=O$ 1732; weitere intensive Banden bei 1270, 1133, 1107 und 760 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} 373 nm, ϵ 75. – 1H -NMR ($CDCl_3$): 2-, 7-, 9-, 14-H und 3-, 6-, 10-, 13-H br. s $\delta = 2.44$ und br. s 1.84, 4-, 11-H und 5-, 12-H m 1.89 und m 1.67 mit $J_{4,5} \approx 9.0$ Hz, 2 OCH_3 s 3.96. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): s. Schema 1.

$C_{18}H_{18}N_2O_4$ (326.4) Ber. C 66.24 H 5.56 N 8.58

Gef. C 66.04 H 5.70 N 8.88 Molmasse 327 (osmometr. in Benzol)

1,8,9,10-Tetrachlorpentacyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]dodeca-9-en-11,12-dion (**9a**): Zu 14.70 g (59.8 mmol) Tetrachlor-*o*-chinon (**8a**) tropfte man unter Kühlung mit Wasser und Rühren solange etherisches **2**, bis der penetrante **2**-Geruch bestehen blieb und die Farbe des Reaktionsgemisches von Rot nach Gelb umgeschlagen war; dies dauerte nur wenige Minuten. Nach Absaugen und Waschen mit Ether erhielt man 12.08 g, aus der Mutterlauge weitere 0.68 g **9a** (zusammen 65%) als gelbe Kristalle mit Schmp. 190–198°C, nach Umfällen aus Methylenchlorid/Hexan 198 bis 200°C. Die inverse Arbeitsweise, d. h. Zugabe von festem **8a** zum etherischen **2**, lieferte 90% Ausbeute.

IR (Nujol): $C=O$ 1742, 1762 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) 445 (130), 310 s (250), 290 s (770), 280 nm s (940). – MS (70 eV): m/e 326, 324, 322 (0.06, 0.11, 0.09%, M^+), 233 (16), 231 (17), 198 (19), 196 (30), 160 (15), 78 (44), 52 (100, $C_4H_4^+$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): 2-, 7-H und 3-, 6-H br. s $\delta = 2.70$ und m 2.47, 4-H und 5-H m 2.23 und m 2.45 mit $J_{4,5} \approx 9.2$ Hz. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): s. Schema 1.

$C_{12}H_6Cl_4O_2$ (324.0) Ber. C 44.49 H 1.87 Cl 43.77 Gef. C 44.32 H 2.11 Cl 44.18

Pentacyclo[6.2.2.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]dodeca-9-en-11,12-dion (**9b**): 6.17 g (57.1 mmol) rohes *o*-Benzochinon³⁴⁾ (**8b**) wurden mit 70 ml etherischem **2** (58.0 mmol) versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Es bildete sich eine dunkle Suspension. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigte nach 5 min

³⁴⁾ L. Horner und W. Dürckheimer, Z. Naturforsch., Teil B **14**, 741 (1959); Farbwerke Hoechst AG (Erf. L. Horner und W. Dürckheimer), D.A.S. 1126852 (18. Okt. 1958) [C. A. **57**, 8504 (1962)].

praktisch noch keinen Umsatz an, nach 3 h jedoch war die Reaktion zu mehr als der Hälfte abgelaufen. Man ließ weitere 15 h rühren und saugte dann 2.92 g eines grünbraunen Festkörpers ab, der laut NMR-Analyse 0.91 g reines **9b** enthielt. Das Filtrat wurde mit 20 ml n-Hexan versetzt und auf -70°C gekühlt. Dabei schieden sich 4.42 g gelbbraune Kristalle ab, die nach dem Waschen mit einem kalten 1:1-Ether/Hexan-Gemisch und Trocknen Schmp. $115-120^{\circ}\text{C}$ zeigten. Aus dem Mutterlaugenrückstand wurden durch Destillation bei $80-100^{\circ}\text{C}$ (Bad)/ $5 \cdot 10^{-5}$ Torr weitere 0.85 g **9b** als gelbe, rasch kristallisierende Flüssigkeit gewonnen. Ausb. 6.18 g (58%). Man nahm das Rohprodukt in absol. Ether auf, filtrierte und engte bei Raumtemp. soweit ein, daß sich die Hauptmenge in gelben Prismen mit Schmp. $118-121^{\circ}\text{C}$ (*Zers.*) abschied. Die Substanz kann, allerdings verlustreich, bei $80-90^{\circ}\text{C}$ (Bad)/ $5 \cdot 10^{-5}$ Torr sublimiert werden.

IR (KBr): $\text{C}=\text{O}$ 1723, 1739 cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) 462 (93), 213 nm s (3400). — MS (70 eV): m/e 186 (9%, M^+), 158 (8, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 130 (14, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 129 (19), 128 (8), 115 (11), 52 (100, C_4H_4^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2-, 7-H und 3-, 6-H br. s $\delta = 2.42$ und br. s 2.11, 4-H und 5-H m 2.12 und 1.77 mit $J_{4,5} \approx 9.0$ Hz, 1-, 8-H m 3.47, 9-, 10-H m 6.12. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): s. Abb. 1 und Schema 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.31 H 5.59

Chinoxalin 10a aus 9a: 1.00 g (3.1 mmol) **9a** und 0.33 g (3.1 mmol) *o*-Phenylendiamin wurden in 50 ml Benzol 1 h am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man von einem dunklen Niederschlag ab und engte das gelbe Filtrat i. Vak. ein. Der kristalline Rückstand lieferte nach Umlösen aus Methanol/Methylenchlorid 0.98 g (80%) **10a** als fast farblose Kristalle mit Schmp. $220-226^{\circ}\text{C}$; nach weiterem Umlösen Schmp. $225-229^{\circ}\text{C}$.

MS (70 eV): m/e 394, 396, 398 (M^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2-, 7-H und 3-, 6-H br. s $\delta = 2.73$ und br. s 2.40, 4-H und 5-H m 2.0–2.6, C_6H_4 AA'BB'-System 7.6–8.0 und 8.0–8.4.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2$ (396.1) Ber. C 54.58 H 2.54 N 7.07 Gef. C 54.70 H 2.88 N 6.88

Chinoxalin 10b aus 9b: Nach der Vorschrift für **10a** wurden aus 420 mg (2.2 mmol) **9b** 580 mg (100%) rohes und durch Umlösen aus Methanol 360 mg (63%) reines **10b** als bräunliche Nadeln mit Schmp. 144°C erhalten.

MS (70 eV): m/e 258 (32%, M^+), 257 (38), 193 (39), 180 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), 78 (35, C_6H_6^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2-, 7-H und 3-, 6-H br. s $\delta = 2.36$ und br. s 2.06, 4-H und 5-H m 2.13 und m 1.73 mit $J_{4,5} \approx 9.0$ Hz, 1-, 8-H m 4.05, 9-, 10-H m 6.38, C_6H_4 AA'BB'-Spektrum 7.4–7.8 und 7.8–8.2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (258.3) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.84 Gef. C 83.35 H 5.67 N 10.38

7,8,9,10-Tetrachlortetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (11a): 5.00 g (15.4 mmol) **9a** wurden in 250 ml Benzol in einem Pyrexgefäß durch einen 350-nm-Strahler mit einer Hg-Niederdrucklampe (Gränzel-Reaktor 400) belichtet, bis die Gasentwicklung aufhörte (34 h). Nach dem Abdampfen des Benzols hinterblieben 4.10 g (99%) braunes kristallines **11a**, das durch Filtration seiner Hexanlösung durch 50 g Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III entfärbt wurde und nach Tieftemperaturkristallisation aus Hexan bei $85-87^{\circ}\text{C}$ schmolz; Sdp. $80-90^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr.

IR (KBr): $\nu_{\text{C-H}}$ 3140, 3122, 3059, 2925; $\text{C}=\text{C}$ 1635 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) 306 (4070), 292 (6670), 281 (6120), 270 (4560), 259 (3530), 240 nm (3870). — MS (70 eV): m/e 270, 268, 266 (1.3, 2.7, 2.4%, M^+); 233, 232, 231, 230 (1.8, 1.6, 1.8, 2.1, $\text{M}^+ - \text{Cl}$); 218, 216, 214 (1.1, 2.1, 1.6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4^+$); 198, 196 (6, 11, $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$); 52 (100, C_4H_4^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-, 6-H und 2-, 5-H m $\delta = 2.91$ und m 2.67, 3-H und 4-H dtt 2.17 und dtt 2.00 mit $J_{3,4} = 9.0$ Hz, $J_{2,3}$ und $J_{2,4} = 1.6$ und 1.9 Hz sowie $J_{1,3}$ und $J_{1,4} = 0.75$ und 1.15 Hz, wobei die Kopplungskonstanten einem in $[\text{D}_8]$ Toluol aufgenommenen 90-MHz-Spektrum entstammen. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): s. Schema 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ (268.0) Ber. C 44.82 H 2.27 Cl 52.92 Gef. C 44.83 H 2.43 Cl 53.42

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (11b): 1.34 g (7.2 mmol) **9b** wurden in 250 ml Benzol belichtet wie bei **11a** beschrieben. Nach 55 h war die Gasentwicklung beendet. Einengen und Destillieren erbrachte 350 mg (37%) **11b** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 71–73°C/14 Torr.

IR (Film): C–H 3020, 2875, C=C 1588; weitere intensive Banden bei 1378, 1370, 1112, 1083, 953, 807, 770, 752, 676 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) 283 (2060), 272 (3820), 262 (3940), 259 (3030), 245 s (2050), 220 nm s (2630). – MS (70 eV): *m/e* 130 (19%, M⁺), 129 (43), 128 (30), 127 (14), 115 (23), 102 (5), 91 (8), 77 (11), 63 (8), 52 (100, C₄H₄⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃): 1-, 6-H und 2-, 5-H br. s δ = 2.59 und m 2.23, 3-H und 4-H m 1.87, 7-, 10-H und 8-, 9-H br. s 5.63. – ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Abb. 2 und Schema 1.

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.42 H 8.03

1,8,9,10,11,11-Hexachlorpentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]undec-9-en (16a): 32.0 g (117 mmol) Hexachlorcyclopentadien (**15**) wurden in 210 ml etherischem **2** (111 mmol) aufgelöst. Nach 22 h bei Raumtemp. zeigte ein NMR-Spektrum der Lösung den vollständigen Umsatz des Benzvalens an. Man engte im Rotationsverdampfer ein, löste den Rückstand in möglichst wenig n-Hexan und kühlte auf –70°C. Die abgeschiedenen, farblosen Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Hexan gewaschen und getrocknet: 26.0 g **16a** mit Schmp. 120–123°C bei raschem Aufheizen. Aus dem Mutterlaugenrückstand destillierte bei 85–90°C (Bad)/0.01 Torr überschüssiges **15** ab, während weiteres **16a** bei 100–125°C (Bad)/0.01 Torr übergang, das nach Umlösen 2.0 g wog. Gesamtausb. 28 g (72%).

IR (KBr): C=C 1603 cm⁻¹. – MS (20 eV): *m/e* 352, 350 (2.9, 3.0%, M⁺), 315 (30), 279 (52), 277 (35), 239 (30), 237 (23), 100 (100), 52 (100, C₄H₄⁺). – ¹H-NMR (CCl₄): br. s δ = 3.00 (2H), m 2.1–2.3 (4H).

C₁₁H₆Cl₆ (350.9) Ber. C 37.65 H 1.71 Gef. C 37.84 H 1.75

Pentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]undec-9-en (16b): Zu 11.5 g (500 mmol) Natrium kondensierte man 170 ml flüssiges Ammoniak, tropfte dann unter Rühren bei –70°C 12.0 g (34.2 mmol) **16a** in 50 ml absol. Ether innerhalb von 30 min zu, rührte 2 h bei –70°C und neutralisierte bei –70°C mit 26.8 g (500 mmol) Ammoniumchlorid. Man ließ auf Raumtemp. kommen, wobei das Ammoniak verdampfte, nahm den Rückstand mit Pentan und Wasser auf, trennte die Pentanphase ab, trocknete über CaCl₂ und engte i. Vak. ein. Bei 69–70°C/12 Torr destillierten dann 1.53 g (31%) **16b** als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): C–H 3025, 2960, 2925, 2865; weitere intensive Banden bei 1448, 1393, 1340, 1313, 1295, 1253, 1235, 1228, 1107, 927, 912, 905, 847, 791, 757, 719 cm⁻¹. – MS (20 eV): *m/e* 144 (17%, M⁺), 143 (11), 129 (36), 79 (72), 78 (70, C₆H₆⁺), 66 (100, C₅H₅⁺). – ¹H-NMR (C₆D₆): 2-, 7-H und 3-, 6-H br. s δ = 2.39 und br. s 1.75, 4-H und 5-H m 1.5–2.0, 1-, 8-H m 2.59, 9-, 10-H m 5.89, 11a-H m 1.36, 11b-H m 1.60, *J*_{1,11a} = 1.6 Hz, *J*_{1,11b} = 1.9 Hz, *J*_{9,11a} = 0.8 Hz, *J*_{11a,11b} = 8.0 Hz. – ¹³C-NMR (C₆D₆): s. Schema 1.

C₁₁H₁₂ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 92.02 H 8.36