

Carbene, 17¹⁾

Die thermische Isomerisierung von 8-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienen

Gerhard Maas* und Manfred Regitz

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstraße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 18. August 1977

Die 8-*endo*-Arylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene **7a–e** – durch Cycloaddition entsprechender Carbene (**9a–e**) an 1,3,5-Cycloheptatrien synthetisiert – isomerisieren bei etwa 130°C zu den benzokondensierten Tricyclen **12a–e**. Bromaddition (Bildung von **13**), ¹H-NMR-spektroskopische Daten sowie die exemplarische Röntgenstrukturanalyse von **12b** bestätigen die Umlagerungsreaktion. Sie kann als Carbo-Claisen-Umlagerung mit anschließender 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung (**7** → **19** → **12**) gedeutet werden. Ob die Isomerisierung **7** → **19** synchron oder über das Diradikal **20** abläuft, kann vorerst nicht definitiv entschieden werden, jedoch scheint der Zweistufenmechanismus wahrscheinlicher zu sein. – Das 8-*exo*-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien **8a** geht erst bei 180°C Epimerisierung an C-8 sowie Fragmentierung zu Benzol und **14** ein, wobei offenbar die Zwischenstufen **21**, **22** und **23** durchlaufen werden. Diese Reaktion ist nicht an die Anwesenheit eines Phenylrestes an C-8 gebunden.

Carbenes, 17¹⁾

Thermal Isomerization of 8-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienes

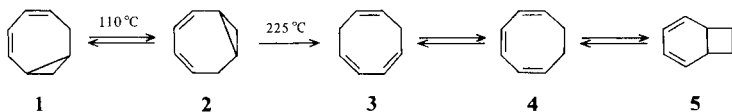
The 8-*endo*-aryl bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienes **7a–e** – synthesized by cycloaddition reaction of the corresponding carbenes (**9a–e**) to 1,3,5-cycloheptatriene – isomerize at about 130°C to the benzo-condensed tricycles **12a–e**. Addition of bromine (formation of **13**), ¹H NMR spectroscopic data as well as the exemplary X-ray crystal structure analysis of **12b** confirm the rearrangement reaction. The reaction may be interpreted as a Carbo-Claisen-rearrangement followed by an 1,5-homodienyl hydrogen shift (**7** → **19** → **12**). Whether the isomerization **7** → **19** follows the synchronous way or takes the route *via* the diradical **20** cannot be decided for the present time, but the two-step mechanism seems to be more likely. – The 8-*endo*-phenyl bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene **8a** epimerizes at C-8 and fragments into benzene and **14** not below 180°C, **21**, **22**, and **23** apparently being the intermediates. This reaction does not depend on the presence of a phenyl group at C-8.

Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**2**) ist, soweit bis heute bekannt, zu zwei thermischen Valenzisomerisierungen befähigt. Bei 110°C findet eine Butadienylcyclopropan-Umlagerung statt (**2** ⇌ **1**)²⁾, die im unmarkierten bzw. unsubstituierten System entartet

¹⁾ 16. Mittel.: G. Maas und M. Regitz, Angew. Chem. **89**, 763 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 711 (1977).

²⁾ W. Grimme und W. von E. Doering, Chem. Ber. **106**, 1765 (1973).

ist und daher lange Zeit verborgen blieb. Im Bereich von 225°C dagegen beobachtet man eine rasche Valenzisomerisierung zu dem Dreikomponentensystem 1,3,6-Cyclooctatrien \rightleftharpoons 1,3,5-Cyclooctatrien \rightleftharpoons Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**3** \rightleftharpoons **4** \rightleftharpoons **5**)³⁾, deren einleitender Schritt als 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung interpretiert werden kann.



Betrachtet man nur den Vinylcyclopropanteil von **2**, so bietet sich auch die homolytische Dreiringsspaltung einschließlich Folgereaktionen als Alternative an. In geeignet substituierten Vinylcyclopropanen dokumentiert sich diese Reaktion zunächst in der *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring, gefolgt von der Umlagerung zu Cyclopenten. Diese erfordert recht drastische Reaktionsbedingungen^{4,5)} ($E_a = 49.7 \text{ kcal mol}^{-1}$)⁴⁾, kann aber durch Substituenten, die die intermediär auftretenden diradikalischen Zwischenstufen stabilisieren, merklich beschleunigt werden^{6,7)}. So liegt die Aktivierungsenergie für die Cyclopenten-Umlagerung von *trans*-2-Phenyl-1-vinylcyclopropan um 9 kcal mol^{-1} niedriger als im Grundsystem; ihre Geschwindigkeit ist bei 238°C noch um den Faktor 100 langsamer als die der *cis/trans*-Isomerisierung am Cyclopropanring^{7a)}.

Wir berichten nun im folgenden über eine neue Umlagerung am Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-System (**2**), an der 8-ständige Phenylgruppen unmittelbar beteiligt sind und vergleichen dieses Verhalten mit dem anderer Substituenten.

Synthese der Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene

In der 8-Position mono- oder disubstituierte Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene sind durch Addition von Carbenen oder Carbenoiden an 1,3,5-Cycloheptatrien zugänglich^{3,8)}. Zur Erzeugung von Carbenen dienten uns die Diazoverbindungen **6a–h**; das bisher unbekannt **6f** wurde durch Bamford-Stevens-Reaktion⁹⁾ erhalten.

Die Photolyse ($\lambda > 280 \text{ nm}$) der Diazoalkane **6a–g** sowie die Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierte Thermolyse von **6h** in 1,3,5-Cycloheptatrien liefert die Carbene **9a–h**¹⁰⁾, die sich glatt an das Olefin addieren. Bei ungleicher Substitution, $R^1 \neq R^2$, entstehen die *endo/exo*-Isomeren **7** und **8** nebeneinander mit jeweils sehr hohem Anteil an **7**. Lediglich im Falle von **6c** entsteht, wohl aus sterischen Gründen, ausschließlich

³⁾ W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).

⁴⁾ C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.* **66**, 1671 (1962).

⁵⁾ M. R. Willcott und V. H. Cargle, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 723 (1967).

⁶⁾ Zusammenfassungen: ^{6a)} S. Sarel, J. Youell und M. Sarel-Imber, *Angew. Chem.* **80**, 592 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 577 (1968). – ^{6b)} C. D. Gutsche und D. Redmore, *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*, 1. Aufl., S. 163, Academic Press, New York 1968.

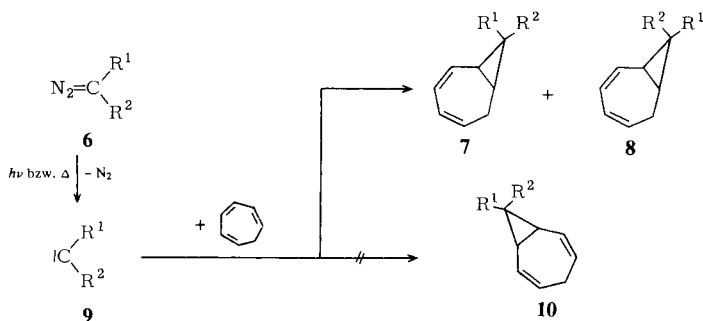
^{7a)} J. M. Simpson und H. G. Richey, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2545. – ^{7b)} H. G. Richey und D. W. Shull, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 575.

^{8a)} F. Korte, K.-H. Büchel und F. F. Wiese, *Liebigs Ann. Chem.* **664**, 114 (1963). – ^{8b)} P. J. von Vuuren, R. J. Fletterick, J. Meinwald und R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4394 (1971). – ^{8c)} B. Decock-Le Révérend und M. Durand, *C. R. Acad. Sci., Sér. C* **280**, 209 (1975). – ^{8d)} F. Scheidt und W. Kirmse, *Chem. Ber.* **109**, 1856 (1976).

⁹⁾ Neueste Zusammenfassung: M. Regitz, *Diazoalkane*, 1. Aufl., S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.

¹⁰⁾ Zur Cyclopropanierung von Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Phosphorylcarbene s. M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1975).

das *endo*-Phenyl-Isomere **7c**. Bis auf **7f/8f** konnten alle *endo/exo*-Isomerengemische säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Für **7f/8f** gelingt die Trennung aufgrund der Tatsache (s. später), daß nur **7f** ein Diels-Alder-Addukt mit Maleinsäureanhydrid liefert. Dem so erhaltenen **8f** ist allerdings noch eine unbekannte, offenbar isomere Verbindung im Verhältnis 41 : 59 beigemischt, da sie die elementare Zusammensetzung nicht verfälscht. Die gleiche Verbindung unbekannter Konstitution ist andererseits **7f** beigemischt, das man beim Erhitzen des Isomerengemisches auf etwa 180°C erhält, da sich unter diesen Bedingungen die Umwandlung **8f** → **7f** vollzieht. Einige weitere Photolyseprodukte, die für die vorliegende Zielsetzung ohne Belang sind, werden im experimentellen Teil beschrieben.



6-10	a	b	c	d	e	f
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
R ²	PO(OCH ₃) ₂	PO(OCH ₃) ₂	PO(C ₆ H ₅) ₂	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,6)
	g	h				
	CO ₂ CH ₃	H				
	CO ₂ CH ₃	PO(OCH ₃) ₂				

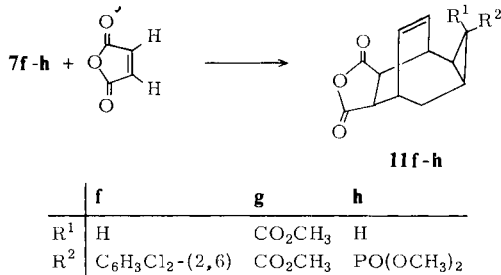
Substituierte Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene („Homotropilidene“) (**10**) konnten bei der Cyclopropanierung von 1,3,5-Cycloheptatrien mit **9a–h** in keinem Fall nachgewiesen werden. Merkwürdigerweise war es bisher nur möglich, diese auf dem Carben- bzw. Carbenoidweg mit Diazomethan³⁾ und substituierten Diazocyclopentadienen¹¹⁾ zu synthetisieren.

Einen ersten Hinweis auf die Konstitution der 1:1-Addukte gibt das ¹H-NMR-Spektrum. Das unsymmetrische Aufspaltungsmuster für die olefinischen sowie die Cyclopropanprotonen harmoniert nur mit den Cyclopropanierungsprodukten **7** und **8**, während für **10** ein Spektrum höherer Symmetrie zu erwarten ist¹¹⁾. Zur chemischen Unterscheidung von **7/8** einerseits und **10** andererseits sollte sich normalerweise die Diels-Alder-Reaktion eignen. Die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid versagt jedoch mit **7a–e** sowie mit **8b, c, f** und **h** (**8a** und **d** wurden nicht untersucht); lediglich die 1,3-Diene **7f–h** gehen die [4 + 2]-Cycloaddition zu **11f–h** ein. Setzt man – unter Berücksichtigung der Alder'schen *endo*-Regel¹²⁾, **11** als wahrscheinlichste Struktur der Cycloaddukte

¹¹⁾ H. Dürr, R. Sergio und G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. **740**, 63 (1973).

¹²⁾ K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1955).

voraus, so fällt sofort die sterische Hinderung zwischen dem *endo*-ständigen Substituenten R^1 und der räumlich benachbarten Doppelbindung auf. Wie ein Molekülmodell zeigt, kann diese Wechselwirkung nur für kleine Substituenten R^1 (z.B. H) oder solche mit großer innerer konformativer Beweglichkeit (z.B. CO_2CH_3) klein gehalten werden. Diese Überlegung unterstützt zugleich die zuvor gemachte Aussage, daß die *exo*-Isomeren **7f** und **h** sehr wohl die Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid eingehen, nicht aber die *endo*-Isomeren **8f** und **h**.



Eine weitere stereochemische Überlegung stützt die Konfigurationszuordnung an C-8 von **7** bzw. **8**. Die Cyclopropanierung wird bevorzugt denjenigen Bicyclus liefern, in dem der sterisch aufwendigere Substituent R^2 die *exo*-Position einnimmt. Tatsächlich ist dann auch in allen untersuchten Fällen das **7**:**8**-Verhältnis ≥ 2 . Schließlich bestätigen auch Röntgenstrukturanalysen von **7a**¹³⁾ und **8a**¹⁴⁾, die im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Einfluß von Dreiringssubstituenten auf das Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewicht¹⁵⁾ durchgeführt wurden, die getroffene Konfigurationszuordnung.

Einige charakteristische Unterschiede der ^1H -NMR-Spektren von **7** und **8** verdienen Beachtung. Die Signale der diastereotopen Phosphonester- CH_3 -Gruppen erscheinen bei **7** als Dublett ($^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz), während sie in **8** als doppeltes Dublett ($^3J_{\text{P,H}}$, jeweils 10.8–11.2 Hz) registriert werden. Die chemische Verschiebung ist in beiden Isomeren annähernd gleich. In den *8-endo*-arylsubstituierten Bicyclen **7** ist das Multiplett der olefinischen Protonen bis zu 0.25 ppm nach höherem Feld verschoben als in den *exo*-Isomeren **8**, was sich mit dem Anisotropie-Effekt der *endo*-ständigen Arylgruppe leicht erklären läßt. Im Gegensatz zum Norcaradien-7,7-dicarbonsäure-dimethylester¹⁶⁾, wo das bei höherem Feld erscheinende Signal der *endo*-Ester-Methylgruppe zugeordnet werden konnte, erscheinen die Methylprotonen der *endo*-ständigen Estergruppe für das Isomerenpaar **7d**/**8d** bei tieferem Feld ($\delta = 3.63$) als die *exo*-Esterprotonen ($\delta = 3.55$); die Absorption der letzteren dagegen deckt sich mit der im vergleichbaren 7-Phenyl-norcaradien-7-*exo*-carbonsäure-methylester¹⁷⁾. Offenbar befinden sich die *endo*-Estermethylprotonen von **8d** – anders als in den Norcaradienen – nicht mehr im diamagnetischen Anisotropiebereich des Doppelbindungssystems. Aufgrund dieser Beobachtung scheint es gerechtfertigt, auch in **7g** (Methylsignale bei $\delta = 3.71$ und 3.75) das Signal bei tieferem Feld der *endo*-Estergruppe zuzuordnen.

¹³⁾ G. Maas, Cryst. Struct. Commun. **5**, 107 (1976).

¹⁴⁾ R. Hoge und G. Maas, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 3339 (1976).

¹⁵⁾ G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 2039 (1976).

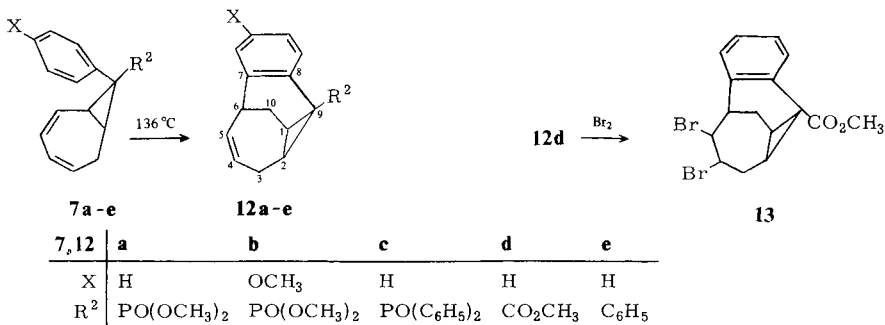
¹⁶⁾ M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969).

¹⁷⁾ H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. **106**, 3685 (1973).

Den engen strukturellen Zusammenhang zwischen den Bicyclenreihen **7** und **8** erkennt man auch an der Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung ineinander. Unter den Photolysebedingungen ihrer Synthese ist dies für **7a, d** und **8a, d** erfolgreich erprobt, wobei neben einem hohen polymeren Anteil jeweils ein Gemisch beider Isomeren entstand, in dem **7** überwog. Hierbei handelt es sich um weitere Beispiele der photochemischen *cis/trans*-Isomerisierung arylsubstituierter Cyclopropane¹⁸⁾, für die man biradikalische Zwischenstufen annimmt. Für **7c** dagegen läßt sich selbst nach 46 h Bestrahlung weder ¹H-NMR-spektroskopisch noch durch Dünnschichtchromatographie die *exo/endo*-Isomerisierung nachweisen. Auch die nicht phenylsubstituierten Isomeren **7h** und **8h** sind – durchaus erwartet – unter den Photolysebedingungen an C-8 konfigurationsstabil.

Thermische Isomerisierung der Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene

Erhitzt man die *endo*-arylsubstituierten Bicyclen **7a–e** in Xylol auf 136°C, so entsteht in bis zu 93proz. Ausbeute¹⁹⁾ jeweils eine Verbindung, die laut ¹H-NMR-Spektrum nur noch zwei olefinische Protonen enthält sowie ein aromatisches Proton weniger als das Edukt und rasch Brom addiert. Im Einklang mit diesen Ergebnissen sowie einer exemplarischen Röntgenstrukturanalyse (s. später) handelt es sich um die benzokondensierten Tricyclen **12a–e**. Dem im Falle von **12d** isolierten Bromaddukt kommt somit die Konstitution **13** zu.



Den Verbindungen **12a, b, d** und **e** ist im IR-Spektrum (KBr) eine Absorptionsbande bei 2925–2930 cm⁻¹ gemeinsam, die intensiver als alle anderen Absorptionen im CH-Valenzschwingungsbereich ist (s. auch Tab. 1). Charakteristisch sind auch die Signale der beiden olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃), die jeweils als doppelte Dubletts bei δ = 5.3–5.4 und 5.9–6.0 erscheinen (s. Tab. 1). Entkopplungsexperimente an **12b** ermöglichen eine teilweise Zuordnung der Resonanzsignale.

^{18a)} G. W. Griffin, E. J. O'Connell und H. A. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1001 (1963). –

^{18b)} H. E. Zimmerman, S. S. Hixson und E. F. McBride, ebenda **92**, 2000 (1970). – ^{18c)} E. V. Valyocsick und P. Sigal, J. Org. Chem. **36**, 66 (1971). – ^{18d)} S. S. Hixson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5293 (1971). – ^{18e)} K. Salisbury, ebenda **94**, 3707 (1972). – ^{18f)} P. A. Mazzocchi und R. S. Lustig, J. Org. Chem. **38**, 4091 (1973). – ^{18g)} S. S. Hixson und J. Borovsky, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2840 (1976).

¹⁹⁾ Diese Angabe bezieht sich auf Versuche im NMR-Röhrchen und Integrationsvergleich mit einem zugesetzten Standard.

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten der Tricyclen **12a–e**

Tri-cy-cus	IR (KBr, cm ⁻¹)	CH ₂ -3,10/ CH-1,2	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ, J in Hz)			Sonstige Signale (Aufspaltung)
			6-H	4-, 5-H ^{a)}		
12a	3030, 3005, 2963, 2925, 2855 (CH/CH ₂), 1655, 1607 (C=C), 1255 (PO), 1063, 1038, 1028 cm ⁻¹ (POC)	1.70–2.95	3.28–3.55 ^{b)}	5.39, 5.98		3.65, 3.79 (jeweils d, ³ J _{p,H} = 10.8, OCH ₃), 6.85–7.30 (m, 3H-aromat.), 7.80–8.10 (m, 1H-aromat.)
12b	3040, 2955, 2930, 2915, 2850 (CH/CH ₂), 1616, 1578 (C=C), 1266, 1246 (PO), 1035 cm ⁻¹ (POC)	1.70–2.95	3.20–3.60 ^{b)}	5.40, 5.95		3.65, 3.80 (jeweils d, ³ J _{p,H} = 10.5, OCH ₃ -Ester), 3.76 (s, OCH ₃ -Aryl), 6.53 (m, 1H-aromat.), 6.77 (dd, J = 8.6 bzw. 2.8, 1H-aromat.), 7.88 (d, J = 8.6, 1H-aromat.)
12c	^{c)}	1.75–2.90	3.40–3.70	5.46, 5.99		6.9–8.1 (m, 14H-aromat.)
12d	3035, 3015, 2960, 2925 (CH/CH ₂), 1716 (CO), 1604 cm ⁻¹ (C=C)	1.70–2.90	3.20–3.60	5.32, 5.94		3.72 (s, OCH ₃), 6.85–7.35 (m, 3H-aromat.), 7.47–7.81 (m, 1H-aromat.)
12e	3022, 2955, 2925 (CH/CH ₂), 1663, 1602 cm ⁻¹ (C=C)	1.65–3.04	3.3–3.7	5.44–6.02		6.70–7.40 (m, 9H-aromat.)

^{a)} Jeweils dd.

^{b)} Teilweise überlagert durch CH₃-Ester.

^{c)} Da die Reaktion **7c** → **12c** nur ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde, liegt kein IR-Spektrum vor.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten nach dem Programm LAOCN III im Fünfspinsystem 3-H^{endo}/3-H^{exo}/4-H/5-H/6-H gemäß **12b**

Proton	δ	J (Hz) mit 3-H ^{exo}	4-H	5-H	6-H
3-H ^{endo}	2.26 ^{a)}	–18.0 ^{b)}	0.0	–3.3	1.0 ^{b)}
3-H ^{exo}	2.57 ^{a)}		8.0	0.8	1.0 ^{b)}
4-H	5.41			9.9	3.1
5-H	5.94				11.6
6-H	3.41 ^{a)}				

^{a)} Nicht verfeinert.

^{b)} Geschätzte und nicht verfeinerte Werte.

Mit Hilfe des Programms LAOCN III²⁰⁾ wurde sodann das Fünfspinsystem 3-H^{endo}, 3-H^{exo}, 4-, 5-, 6-H behandelt, wobei jedoch nur die Parameter verfeinert wurden, die mit 4- und 5-H assoziiert sind. Dies lieferte einen Satz von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (s. Tab. 2), der das Aufspaltungsmuster der olefinischen Protonen, abgesehen von Linienverbreiterungen durch unberücksichtigte Fernkopplungen, zufriedenstellend wiedergibt.

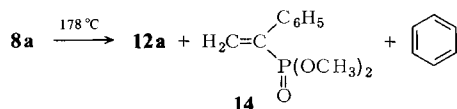
²⁰⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).

Die Zuordnung von 3-H^{endo} und 3-H^{exo} ergibt sich dabei aus dem röntgenographisch bestimmten Torsionswinkel H(6)–C(6)–C(7)–H(7) (s. die Numerierung in Abb. 1), der für das *endo*-Proton 90°, für das *exo*-Proton jedoch 29° beträgt; nach der *Karplus-Conroy-Beziehung*²¹⁾ ist somit nur für 3-H^{exo} eine vicinale Kopplung mit 4-H zu erwarten.

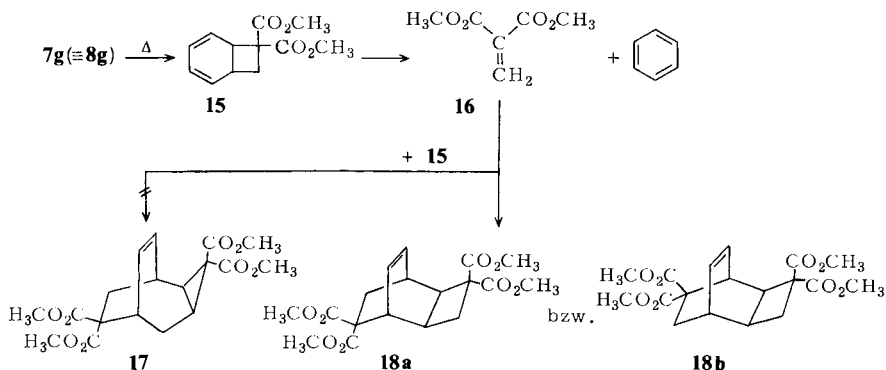
Die Isomerisierung **7a** → **12a** wurde im Temperaturbereich von 119.2–146.8°C ¹H-NMR-spektroskopisch in [D₅]Benzonitril verfolgt; sie verläuft nach 1. Ordnung und läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung $k = (6.4 \pm 3.5) \cdot 10^{11} \exp[(-29.3 \pm 0.4)/RT]$ beschreiben. ΔS^\ddagger ergibt sich zu $-7.1 \pm 0.9 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für eine mittlere Temperatur von 133.0°C (mit einem Durchlässigkeitsfaktor von 1; angegebene Fehler sind Standardabweichungen). Die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierungen **7a** → **12a** und **7b** → **12b** sind bei 139.1°C identisch.

Ergänzend zu den Untersuchungen über die thermische Isomerisierung der *endo*-phenylsubstituierten Bicyclen **7a–e** wurde exemplarisch das *exo*-phenylsubstituierte **8a** sowie **7g** (≡ **8g**) untersucht, das keinen Phenylrest mehr in der 8-Stellung besitzt.

Unter den Reaktionsbedingungen der Isomerisierung **7a** → **12a** bleibt **8a** unverändert. Erhitzt man jedoch 14 h in Benzonitril auf 178°C, so entsteht in 51proz. Ausbeute ein 1 : 2-Gemisch aus **12a** und einer Verbindung, die durch ¹H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe¹⁵⁾ als **14** identifiziert werden konnte. Deren Bildung wird durch das gleichzeitige Entstehen von Benzol untermauert.



Prinzipiell analog zerfällt der Dicarbonsäureester **7g** (≡ **8g**), wenn auch der primär erwartete Ethylen-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (**16**) nicht isoliert werden kann. Dies beruht darauf, daß dieser Diels-Alder-Reaktion mit **15** unter der Bildung des Adduktes **18a** bzw. **b** eingeht. Dien-Komponente ist demnach nicht das Edukt **7g** (≡ **8g**) (Bildung von **17**), sondern der als dessen Isomerisierungsprodukt anzunehmende Bicyclus **15**, auf dessen Bildung später eingegangen wird (s. auch Schema 1).

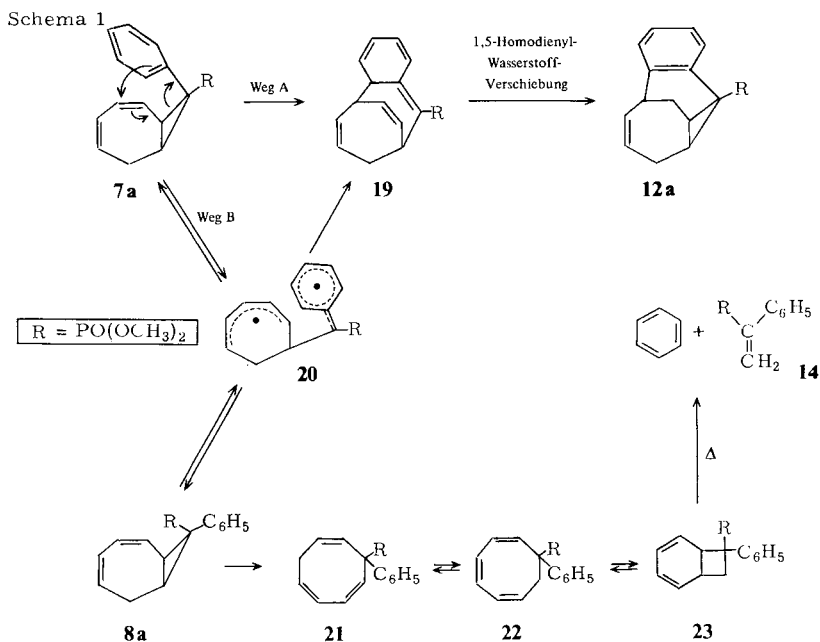


²¹⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 113, Thieme, Stuttgart 1973.

Einen starken Hinweis auf die Konstitution des Diels-Alder-Adduktes liefert das Massenspektrum (70 eV). Basispeak ist $m/e = 78$, während das dem Tropylium-Ion entsprechende Fragment $m/e = 91$ nur mit einer relativen Intensität von 9% vertreten ist. Diese bevorzugte Fragmentierung wird für **18a** bzw. **b** problemlos durch die Abspaltung zweier $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ -Reste erklärt. Dagegen zeigt das mit **17** strukturkonforme Diels-Alder-Addukt **11g** das Tropylium-Ion als Basispeak, während der bei **18a** bzw. **b** hauptsächlich beobachteten Abspaltung des Dienophils nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Entsprechendes gilt auch für **11f** und **h**.

Mechanistische Betrachtungen

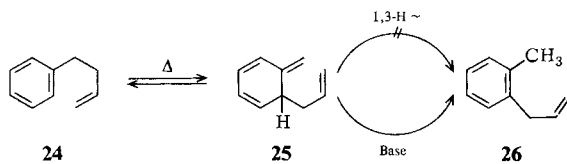
Die Diskussion des Reaktionsablaufes der zuvor besprochenen Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen (Übersicht s. Schema 1) wird stellvertretend am Isomerenpaar **7a/8a** geführt.



Im Anschluß an die zuletzt beschriebenen Fragmentierungsreaktionen darf man feststellen, daß sich der Bicyclus **8a** [und auch **7g** (\equiv **8g**)] prinzipiell wie das unsubstituierte Stammsystem³⁾ verhält. 1,5-Homodieneyl- und „normale“ 1,5-Wasserstoffverschiebung sowie electrocyclische Reaktion sind für die Bildung der Valenzisomeren **21**, **22** und **23** verantwortlich. Von letzterem geht dann die Bildung von Benzol und **14** aus. Die deutlich geringere Reaktionstemperatur im Vergleich zum Stammsystem ist sowohl einer Beschleunigung der einleitenden H-Verschiebung als auch der Erniedrigung der Aktivierungsenergie für den Fragmentierungsschritt von **23** zuzuschreiben, da das ¹H-NMR-Spektrum von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**5**) bis 180°C unverändert bleibt

und die „Olefinabspaltung“ erst oberhalb 225°C einsetzt³⁾. Deren Begünstigung durch Substituenten am Vierring von **23** ist bekannt²²⁾.

Die Isomerisierung **7a** → **12a** verläuft vermutlich über die bisher nicht faßbare Zwischenstufe **19**, die durch 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung unter Rückbildung des aromatischen Systems und des Cyclopropanringes in **12a** übergeht. Beispiele dafür, daß diese Umlagerungsreaktion prinzipiell auch von einem 1,4-Dien ausgehen kann, d. h. in umgekehrter Richtung abläuft, sind an anderen cyclischen Systemen bekannt²³⁾. Der Primärschritt **7a** → **19** entspricht der Cope-Umlagerung eines 1,5-Hexadiens, dessen eine Doppelbindung einem aromatischen System angehört. Nach einer solchen, als „Carbo-Claisen-Umlagerung“ bezeichneten Isomerisierung hat bereits Cope²⁴⁾ ergebnislos gesucht. Vermutlich gibt es für 4-Phenyl-1-buten (**24**) eine derartige Reaktion, deren Ablauf aber erst nach Basenzusatz sichtbar wird²⁵⁾: Das eigentliche Produkt der „Carbo-Claisen-Umlagerung“, nämlich **25**, kann sich thermisch nur durch Rückreaktion zu **24** stabilisieren, da die 1,3-Wasserstoffverschiebung zu **26** verboten ist; erst in Gegenwart starker Basen (Carbanion-Mechanismus) vollzieht sich auch der zweite Schritt dieser Reaktion (**25** → **26**).



Im vorliegenden Fall hingegen bietet sich mit der 1,5-Homodienyl-Wasserstoffverschiebung von **19** eine thermisch erlaubte Reaktion an, zumal die für den Übergangszustand anzunehmende sesselähnliche Konformation des mittleren Ringes in **19** bereits fixiert ist (s. auch Abb. 1).

Für die Entstehung von **19** aus **7a** sind zwei Wege denkbar. Weg A entspricht einem Synchronmechanismus, wie er für die Cope-Umlagerung im engeren Sinne heute allgemein akzeptiert ist. Wird dabei ein wannenförmiger Übergangszustand wie etwa in *cis*-Divinylcyclopropanen durchlaufen²⁶⁾, so muß **7a** aus der transoiden Sesselform **27**, die es im kristallinen Zustand einnimmt¹³⁾ und die auch in Lösung die energieärmste Konformation darstellen dürfte, in eine andere übergehen, die insbesondere C-3 näher an den Phenylring bringt. Dieser muß sich darüber hinaus um ca. 40–50° aus seiner ursprünglichen, zum Siebenring parallelen Lage herausdrehen, wobei es laut Molekülmodell von einer starken Behinderung zwischen dem *endo*-Proton an C-6 und einem *o*-Wasserstoff des Phenylringes kommt.

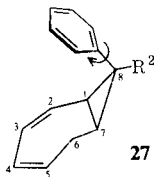
²²⁾ J. G. Alkinson, D. E. Ayer, G. Büchi und E. W. Robb, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2257 (1963).

²³⁾ ^{23a)} D. S. Gloss, R. S. Boikess und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **1966**, 999. — ^{23b)} J. K. Grandall und R. J. Watkins, ebenda **1967**, 1717.

²⁴⁾ ^{24a)} A. C. Cope, L. Field, D. W. H. MacDowell und M. R. Wright, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2547 (1956). — ^{24b)} A. C. Cope, J. E. Meili und D. W. H. MacDowell, ebenda **78**, 2551 (1956).

²⁵⁾ W. von E. Doering und R. A. Bragole, Tetrahedron **22**, 385 (1966).

²⁶⁾ ^{26a)} G. Maier, Valenzisomerisierungen, 1. Aufl., S. 54, Verlag Chemie, Weinheim 1972. — ^{26b)} H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, Chem. Ber. **108**, 3141 (1975).



Eine mechanistische Alternative besteht in der homolytischen Spaltung des Dreiringes von **7a** zum Diradikal **20** (Weg B). Dieses könnte durch Bindungsknüpfung zwischen der *o*-Position des Benzolkernes und C-4 des Siebenringes ebenfalls in **19** übergehen. Leider können nun die für **7a** → **12a** ermittelten Arrhenius-Parameter nicht zur Unterscheidung der beiden Wege herangezogen werden, weil eine komplexe Reaktion vorliegt, deren einzelne Reaktionsschritte nicht getrennt studiert werden können. Die Richtigkeit der Reaktionsfolge **7a/8a** → **19** → **12a** vorausgesetzt, kann man zwar davon ausgehen, daß die Isomerisierung der nicht faßbaren Zwischenstufe **19** schnell ist gegenüber den zu ihr führenden Reaktionsschritten; jedoch ist nicht abzuschätzen, ob die Summe der Energiedifferenz zwischen **7a/8a** und **19** plus der Aktivierungsenergie für **19** → **12a** größer oder kleiner ist als die Aktivierungsenergie für **7a** → **19**. Unklar bleibt auch, ob die Aktivierungsenergie für **7a** → **19** nur von **7a** → **20** bestimmt wird oder aber einen darüber hinausgehenden Beitrag von **20** → **19** enthält, sofern Weg B beschritten wird.

Es fällt auf, daß die für **7a** → **12a** gefundene Aktivierungsenergie von $\approx 30 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich kleiner ist, als man bezüglich des Substituenteneinflusses auf die homolytische Ringöffnung von Vinylcyclopropanen erwarten kann²⁷⁾. Mit Radikalstabilisierungsenergien von $12\text{--}13 \text{ kcal mol}^{-1}$ für C_6H_5 ²⁸⁾ und $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für CO_2R ²⁹⁾ (dieser Rest sollte in etwa mit der $\text{PO}(\text{OR})_2$ -Gruppe vergleichbar sein) und unter der Annahme, daß sich die zweite ganz, die erste nur zu 75% auswirkt²⁹⁾, sollte die für das Vinylcyclopropan selbst ermittelte Aktivierungsenergie von $49.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf ca. 35 kcal mol^{-1} gesenkt werden. Die darüber hinausgehende Erniedrigung hat man dann sicher dem Verlust an Ringspannung im Übergangszustand zuzuschreiben, die beträchtlich ist, sofern es erlaubt ist, die Molekülgeometrie des kristallinen Zustandes von **7a** und **8a** auch auf das Molekül in Lösung zu übertragen.

Für das 8,8-diphenylsubstituierte System **7e** (\equiv **8e**) ist die Reaktionszeit der Isomerisierung zu **12e** bei sonst gleichen Bedingungen nur halb so groß wie für die anderen hier untersuchten Systeme. Dies paßt nun ebenfalls in das Konzept der diradikalischen Zwischenstufe **20**, deren Radikalzentrum an C-8 durch C_6H_5 stärker stabilisiert wird als durch die anderen Substituenten R^2 ³⁰⁾. Daß die Isomerisierung **7a** → **12a** bei einer

²⁷⁾ Bezüglich des Substituenteneinflusses auf die Geschwindigkeit der Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung oder der meistens noch schneller ablaufenden *cis/trans*-Isomerisierung des Vinylcyclopropanes siehe H. M. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. **69**, 103 (1969), sowie Lit. ^{6, 7)}.

²⁸⁾ ^{28a)} A. S. Rodgers, M. C. R. Wu und L. Kuitu, J. Phys. Chem. **76**, 918 (1972). — ^{28b)} K. W. Egger und A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta **56**, 1537 (1973).

²⁹⁾ R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen und H. Schmid, Chimia **30**, 416 (1976).

³⁰⁾ \pm M-Substituenten an den Positionen 3 und 4 eines 1,5-Hexadiens stabilisieren auch den Übergangszustand der synchronen Reaktion, s. Lit.²⁹⁾. Bei geeigneter Substitution tritt jedoch auch hier Konkurrenz auf zwischen Synchronreaktion und homolytischer Spaltung der Bindung C(3)–C(4); siehe die Diskussion in G. Maier, Valenzisomerisierungen, 1. Aufl., S. 46, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

um 40–50°C tieferen Temperatur erfolgt als die Epimerisierung an C-8 (**8a** → **7a**), kann nicht als Beweis für einen synchronen Ablauf gewertet werden. Der Übergang von **8a** nach **20** erfordert ja eine Rotation um die ursprüngliche C-7/C-8-Bindung, wobei C-8 zwei voluminöse Substituenten trägt. Eine exakte kinetische Studie der *cis/trans*-Isomerisierung von optisch aktivem 1,2-Diphenylcyclopropan-1-carbonester³¹⁾ zeigte, daß die Rotation um die C₆H₅/H-substituierte Bindung des intermediären Diradikals 13.3 mal schneller erfolgt als um die C₆H₅/CO₂CH₃-substituierte Bindung. In unserem Fall dürfte die Aktivierungsenergie dieser Rotation noch höher liegen, weil sterische Wechselwirkungen insbesondere mit dem *endo*-ständigen H-Atom an C-6 des nicht planaren Siebenrings auftreten können. Einen qualitativen Hinweis auf die Berechtigung dieser Vorstellung liefert die Beobachtung, daß **8f** unter den gleichen Bedingungen, die für die Isomerisierung **8a** → **7a** vorlagen, viel schneller zu **7f** isomerisiert, obwohl die Radikalstabilisierungsenergie des 2,6-Dichlorphenylrestes schätzungsweise nicht größer ist als die der in **7a/8a** vorhandenen C-8-Substituenten^{32)*}.

Röntgenstrukturanalyse von **12b**

Die Struktur von **12b** wurde mit 759 Reflexen ($F_o > 4\sigma(F_o)$) bis zu einem *R*-Wert von 0.030 verfeinert. Abschließende Parameter der „schweren“ Atome stehen in Tab. 3, die der Wasserstoffatome in Tab. 4. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot³³⁾ des Moleküls sowie die Numerierung der Atome. Bindungslängen und -winkel stehen in Tab. 5.

Wie nicht anders zu erwarten, führt die dem Bicyclo[5.1.0]octen-System durch die Benzobrücke aufgezwungene wannenähnliche Konformation zu signifikanten Abweichungen der Molekülgeometrie von den Normalwerten. Besonders auffällig bezüglich der Bindungslängen ist dabei der Abstand C(5)–C(6) mit 130.7 pm (ca. 2–3 pm kleiner als die normale Doppelbindung). Dagegen entspricht die Situation im Cyclopropanring – eine kürzere Bindung zwischen C(8) und C(14), die beide Kohlenstoffsubstituenten mit sp³-hybridisierten C-Atomen besitzen (149.4 pm), und zwei längere Bindungen, ausgehend vom π-Akzeptor-substituierten Atom C(1) (152.7 und 152.9 pm) – den nun schon aus vielen Cyclopropanderivaten bekannten Verhältnissen, wofür Hoffmann³⁴⁾ eine theoretische Erklärung geliefert hat. Anders aber als in **7a**¹³⁾ und **8a**¹⁴⁾

*¹⁾ *Ann. b. d. Korrektur (1. 2. 78)*: Inzwischen hat sich ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung des Diradikals **20** an der Isomerisierung **7** → **12** ergeben. Die mit **7a–e** vergleichbaren 1-Phenyl-2-vinylcyclopropane zeigen bei thermischer Belastung je nach Substituent R entweder eine radikalisch verlaufende Vinylcyclopropan → Cyclopenten-Isomerisierung, deren Geschwindigkeit lösungsmittelunabhängig ist, oder eine heterolytische Öffnung des Dreirings samt Folgereaktion, deren Geschwindigkeit mit der Lösungsmittelpolarität steigt. Da die Isomerisierungsgeschwindigkeit **7a** → **12a** in Benzol und Benzonitril gleich groß ist, liegt der Schluß auf eine homolytische Dreiringöffnung in **7a** nahe: G. Maas, noch unveröffentlichte Versuche.

³¹⁾ A. B. Chmurny und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4237 (1973).

³²⁾ Mit Dissoziationsenergien von 49.6 kcal mol⁻¹ für *o*-ClC₆H₄CH₂Br und 51 kcal mol⁻¹ für C₆H₅CH₂Br ergibt sich – Additivität für ein zweites *ortho*-ständiges Chloratom vorausgesetzt – für den 2,6-Dichlorphenylrest eine gegenüber C₆H₅ um ≈ 3 kcal mol⁻¹ erhöhte Radikalstabilisierungsenergie. Die Dissoziationsenergien sind entnommen: W. J. Wedenejew, L. W. Gurwitsch, W. H. Kondratjew, W. A. Medwedew und E. L. Frankewitsch, Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten, S. 121, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.

³³⁾ C. K. Johnson, ORTEP. – Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1965.

³⁴⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907.

Tab. 3. Abschließende Atomparameter ($\times 10^4$) für **12b**. Die Standardabweichungen stehen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + \dots + B_{23}klb^*c^*)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
P	4568(1)	1577(1)	5000	47(1)	38(1)	64 (2)	4(1)	15 (3)	- 4 (2)
O(1)	4776(3)	482(2)	5174(5)	75(3)	45(2)	98 (5)	2(4)	25 (8)	-16 (7)
O(2)	5735(3)	2061(2)	4922(5)	53(2)	54(2)	82 (5)	-14(4)	25 (8)	-10 (6)
O(3)	3899(3)	1724(3)	3650(4)	61(3)	69(3)	80 (5)	12(4)	3 (7)	- 2 (6)
O(4)	538(3)	- 67(2)	9231(4)	63(3)	56(2)	104 (5)	-24(4)	21 (7)	- 2 (6)
C(1)	4038(4)	2028(3)	6680(6)	52(4)	32(3)	66 (7)	- 6(5)	- 1 (9)	- 5 (8)
C(2)	3088(4)	1490(3)	7348(5)	40(3)	25(3)	70 (7)	- 5(5)	9 (9)	1 (7)
C(3)	2845(4)	1547(3)	8883(6)	50(4)	40(3)	66 (7)	- 6(6)	31 (9)	- 5 (8)
C(4)	3458(4)	2198(3)	9905(7)	50(4)	49(3)	77 (7)	-29(6)	- 3(12)	-16 (9)
C(5)	2888(4)	3152(4)	10014(8)	73(4)	49(3)	111 (8)	-29(6)	33(14)	-24(11)
C(6)	2709(5)	3743(4)	8923(7)	75(5)	44(3)	117 (9)	-12(6)	40(12)	-54(10)
C(7)	2974(5)	3619(4)	7290(7)	62(4)	43(3)	119 (9)	16(6)	9(11)	-20 (9)
C(8)	4022(4)	3102(4)	6839(6)	62(4)	37(3)	78 (8)	-14(6)	2(10)	- 5 (8)
C(9)	2434(4)	416(4)	6437(6)	49(4)	41(3)	93 (8)	- 4(6)	10(10)	-11 (9)
C(10)	1582(4)	385(3)	7022(6)	55(4)	34(3)	81 (8)	1(6)	- 1(10)	- 5 (8)
C(11)	1361(4)	433(3)	8529(6)	43(4)	32(3)	92 (8)	- 7(5)	17(10)	29 (8)
C(12)	1990(4)	1002(3)	9449(5)	49(4)	36(3)	64 (7)	- 7(6)	5 (8)	- 6 (7)
C(13)	4647(5)	2316(4)	9418(6)	58(5)	65(4)	72 (8)	-15(7)	- 3(10)	- 4 (9)
C(14)	4788(4)	2536(4)	7777(6)	42(4)	44(3)	81 (7)	-11(6)	12(10)	-14 (9)
C(15)	6425(5)	1936(5)	3623(7)	74(5)	81(4)	94 (9)	- 4(8)	110(11)	-32(10)
C(16)	5332(5)	125(4)	6486(8)	98(6)	54(4)	137(10)	24(8)	-39(13)	38(10)
C(17)	- 94(4)	-691(4)	8337(8)	64(4)	59(4)	138(10)	-49(7)	7(12)	- 7(10)

[C 285/77]

Tab. 4. Lageparameter ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome in **12b**. Die Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	B [10^4 pm^2]	Atom	x/a	y/b	z/c	B [10^4 pm^2]
H(4)	344(5)	185(4)	1093(7)	3.20	H(14)	558(5)	260(4)	752(7)	2.95
H(5)	251(5)	335(4)	1111(7)	3.99	H(15.1)	601(5)	217(4)	265(8)	4.34
H(6)	231(5)	438(4)	911(7)	3.62	H(15.2)	668(5)	131(4)	354(7)	4.34
H(7.1)	306(5)	425(4)	690(7)	3.51	H(15.3)	707(5)	249(4)	372(7)	4.34
H(7.2)	238(5)	329(4)	666(7)	3.51	H(16.1)	620(5)	11(4)	636(7)	3.38
H(8)	439(5)	346(4)	594(7)	2.96	H(16.2)	527(4)	34(4)	766(8)	3.58
H(9)	260(4)	89(3)	527(7)	3.03	H(16.3)	526(5)	-46(4)	655(8)	3.58
H(10)	116(4)	- 4(4)	635(7)	2.81	H(17.1)	-75(5)	-92(4)	908(8)	3.40
H(12)	183(4)	103(4)	1080(6)	2.45	H(17.2)	-44(4)	-34(4)	743(8)	3.40
H(13.1)	510(5)	169(4)	969(8)	3.99	H(17.3)	31(5)	-119(4)	796(8)	3.40
H(13.2)	497(4)	292(4)	1007(9)	3.99					[C 285/77]

Tab. 5. Bindungslängen und -winkel in **12b**. Die Standardabweichungen stehen in Klammern

Bindungslängen [pm]			Bindungswinkel [°]		
C(15) - O(2)	145.2(8)	C(16) - O(1)	119.9(4)	C(13) - C(4)	111.6(5)
C(16) - O(1)	145.2(8)	C(15) - O(2)	120.5(4)	C(5) - C(4)	110.9(4)
P - O(1)	158.0(4)	O(1) - P	106.5(2)	C(4) - C(3)	121.8(4)
P - O(2)	158.6(4)	O(1) - P	108.0(2)	C(4) - C(3)	119.4(5)
P - O(3)	147.8(4)	O(2) - P	113.7(2)	C(12) - C(3)	118.8(5)
P - C(1)	176.2(5)	O(3) - P	116.6(2)	C(3) - C(12)	121.3(5)
C(1) - C(2)	151.4(7)	O(2) - P	102.3(2)	C(12) - C(11)	120.2(5)
C(2) - C(3)	141.2(7)	O(1) - P	109.3(2)	C(12) - C(10)	115.4(5)
C(3) - C(4)	150.2(7)	P - C(1)	116.1(3)	C(10) - C(11)	124.3(4)
C(4) - C(5)	152.4(7)	P - C(1)	120.2(3)	C(11) - O(4)	117.1(4)
C(5) - C(6)	130.7(9)	P - C(1)	116.5(4)	C(11) - C(9)	119.4(5)
C(6) - C(7)	151.2(9)	C(8) - C(1)	117.0(4)	C(10) - C(9)	121.4(5)
C(7) - C(8)	153.0(8)	C(14) - C(1)	116.3(4)	C(9) - C(2)	118.9(4)
C(8) - C(1)	152.9(7)	C(14) - C(1)	117.0(4)	C(9) - C(2)	119.8(4)
C(8) - C(14)	149.4(8)	C(14) - C(8)	58.5(3)	C(3) - C(2)	121.3(4)
C(1) - C(14)	152.7(7)	C(14) - C(8)	60.7(3)	C(3) - C(2)	118.9(4)
C(13) - C(13)	151.6(8)	C(8) - C(14)	60.8(3)		
C(13) - C(4)	152.9(7)	C(1) - C(8)	120.8(4)		
C(2) - C(9)	140.4(7)	C(14) - C(8)	129.2(5)		
C(9) - C(10)	138.9(7)	C(8) - C(7)	119.5(5)		
C(11) - C(12)	138.3(8)	C(7) - C(6)	128.0(5)		
C(12) - C(3)	139.7(7)	C(6) - C(5)	126.7(6)		
C(11) - O(4)	138.2(6)	C(5) - C(4)	110.9(4)		
O(4) - C(17)	142.4(8)	C(4) - C(13)	114.1(4)		
		C(13) - C(14)	126.0(5)		
		C(13) - C(14)	117.6(4)		

[C 285/77]

ist hier der Phenylring der wirksame Akzeptorsubstituent, während die P=O-Gruppe zumindest im Kristall nicht die für eine wirksame Überlappung mit den Molekülorbitalen des Dreirings notwendige bisektische Konformation einnimmt.

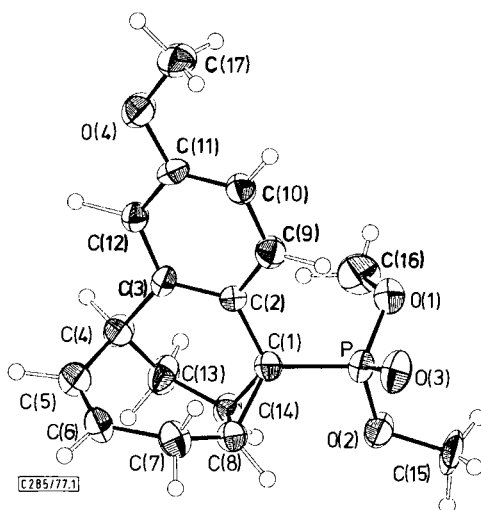


Abb. 1. ORTEP-Plot von **12b** sowie Numerierung der Atome. Die Schwingungsellipsoide geben eine 50proz. Wahrscheinlichkeit wieder

Alle Bindungswinkel im Siebenring C(14)–C(8) sind bemerkenswert größer als normal, abgesehen vom fast ideal konfigurierten Bindungstetraeder an C(4). Hier sind es besonders die Winkel an den Brückenatomen C(8) und C(14), die mit 129.2 und 126.0° weitaus größer sind als die anderen exocyclischen Winkel am Dreiring (116–121°) oder als die entsprechenden Winkel in **7a** und **8a** (119.4–121.7°).

Was die Torsionswinkel angeht, ist die ideale *cis*-Konfiguration an der Doppelbindung [C(4)–C(5)–C(6)–C(7) = 2.6°] und am Dreiring [C(13)–C(14)–C(8)–C(7) = 2.6°] ziemlich exakt erfüllt. Am auffälligsten ist hier die starke Abweichung von einer gestaffelten Konformation um die C(7)–C(8)-Bindung, die sich in einem Interplanarwinkel von 11° für C(6)–C(7)–C(8)–C(14) dokumentiert.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Liebig-Stipendium für G. M. 1974–1976) und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung. Prof. Dr. K. Fischer, Fachrichtung 17.3 Kristallographie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, hat es uns ermöglicht, die experimentellen Arbeiten zur Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, wofür wir ihm sehr herzlich danken.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Photolysen wurden mit einer Philips HPK-125-W-Hochdrucklampe in frisch destilliertem Cycloheptatrien durchgeführt; überschüssiges Cycloheptatrien wurde nach Beendigung der Photolyse bei 15 bis 23°C/0.05–0.01 Torr abdestilliert. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden an Kieselgel Woelm 0.2–0.5 mm durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman IR 20A; Massenspektren:

Varian MAT 311; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian NV 14 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz) mit Tetramethylsilan als innerem Standard; für die NMR-spektroskopisch beobachteten thermischen Isomerisierungen wurde 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan („Cyclosilan“) als interner Standard verwendet. Die Elementaranalysen wurden nach Merz und Pfab³⁵⁾ durchgeführt.

Diazoverbindungen

Bis auf **6f** sind alle anderen Diazoalkane bekannt; dieses wurde durch Bamford-Stevens-Reaktion erhalten.

2,6-Dichlorbenzaldehyd-tosylhydrazon: Zu 35.0 g (0.2 mol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd und 37.2 g (0.2 mol) Tosylhydrazin³⁶⁾ in 400 ml Ethanol gibt man 20 ml konz. Salzsäure und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, saugt ab und kristallisiert aus Aceton um, wobei man 43.5 g (63%) farbloses Tosylhydrazon vom Zers.-P. 186 °C erhält. — IR (KBr): 3200 (NH), 1329, 1170, 1160 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 2.38$ (s, CH_3), 8.06 (s, CH-Azomethin).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (343.2) Ber. C 48.99 H 3.52 N 8.16 Gef. C 48.5 H 3.57 N 8.20

(2,6-Dichlorphenyl)diazomethan (**6f**): Die Lösung von 17.0 g (49.5 mmol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd-tosylhydrazon und 7.0 g Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser wird mit 100 ml Ether überschichtet und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Die ether. Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und bei 0 °C i. Vak. eingedampft, wobei man 7.9 g (86%) orangefarbenes öliges **6f** erhält, das ohne weitere Reinigung weiterverwendet wird. Einengen der ether. Phase bei ca. 60 °C Badtemp. führte zu einer explosionsartigen Zersetzung der Diazoverbindung. — IR (CHCl_3): 2078 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.20$ (s, CH-Diazomethyl).

Photolysen und Thermolysen von **6a–h** in Cycloheptatrien

Photolyse von 6a: 11.32 g (50 mmol) **6a**³⁷⁾ werden in 180 ml Cycloheptatrien 22 h bestrahlt. Das überschüssige Cycloheptatrien wird abdestilliert, der ölige Rückstand in 30 ml Ether aufgenommen und bei 0 °C gekühlt, wobei man 2.50 g *8-endo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-exo-phosphonsäure-dimethylester* (**7a**) erhält. Aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 121 °C. — IR (KBr): 3038, 3025, 2962, 2858 (CH), 1602 ($\text{C}=\text{C}$), 1253 ($\text{P}=\text{O}$), 1068, 1035, 1028 cm^{-1} (POC-Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6–2.85$ (m, CH-aliph.), 3.62 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.5$ Hz, OCH_3), 5.5–6.35 (m, CH-olefin.), 7.28 (m, CH-aromat.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ (290.3) Ber. C 66.20 H 6.60 Gef. C 66.3 H 6.65

Das Filtrat wird an 360 g Kieselgel mit 3100 ml Essigester und 800 ml Essigester/Methanol (9:1) aufgetrennt, wobei man nacheinander erhält:

a) 1.5 g eines gelben Öls, das zum überwiegenden Teil aus unumgesetztem **6a** besteht. IR-Vergleich mit authent. Probe³⁷⁾;

b) ein blaßgelbes Öl, aus dem man durch Tieftemperaturkristallisation aus Ether 0.54 g (4%) farblosen *8-exo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-endo-phosphonsäure-dimethylester* (**8a**) vom Schmp. 129 °C erhält. — IR (KBr): 3017, 2955, 2855 (CH), 1598 ($\text{C}=\text{C}$), 1274, 1230 ($\text{P}=\text{O}$), 1075, 1029, 1013 cm^{-1} (POC-Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.85–2.82$ (m, CH-aliph., 3H), 2.98–3.50 (CH-aliph., 1H, teilweise von OCH_3 überlagert), 3.60, 3.62 (jeweils d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.8$ Hz, OCH_3), 5.60–6.60 (m, CH-olefin.), 7.09–7.54 (m, CH-aromat.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ (290.3) Ber. C 66.20 H 6.60 Gef. C 66.6 H 6.63

c) weitere 1.31 g **7a**; Gesamtausb. 3.81 g (26%).

³⁵⁾ W. Merz und W. Pfab, *Microchem. J.* **10**, 346 (1966).

³⁶⁾ Käufliches Produkt der EGA-Chemie, Steinheim.

³⁷⁾ H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972).

Photolyse von 6b: 14.5 g (56.6 mmol) **6b**³⁷⁾ in 200 ml Cycloheptatrien werden 13.5 h bestrahlt. Das überschüssige Cycloheptatrien wird abdestilliert, der ölige Rückstand in Ether/Petrolether (30–75°C) (1:1) aufgenommen und bei –25°C gekühlt, wobei man 5.72 g farblosen *8-endo-(4-Methoxyphenyl)bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-exo-phosphonsäure-dimethylester (7b)* erhält. Aus Ether/Petrolether (30–75°C) (1:1) farblose Kristalle vom Schmp. 103°C. – IR (KBr): 3017, 2965, 2920, 2855 (CH), 1612 (C=C), 1248 (P=O), 1062, 1040, 1022 cm⁻¹ (POC-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.80 (m, CH-aliph.), 3.66 (d, ³J_{P,H} = 10.5 Hz, OCH₃-Phosphonester), 3.81 (s, OCH₃-Phenyl), 5.60–6.40 (m, CH-olefin.), 6.84–7.35 (m, CH-aromat.).

C₁₇H₂₁O₄P (320.3) Ber. C 63.74 H 6.61 Gef. C 63.7 H 6.57

Filtrat und Mutterlauge von umkristallisiertem **7b** werden an 380 g Kieselgel mit 3000 ml Chloroform/Ether (7:3) aufgetrennt, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.22 g (1%) ölicher *8-exo-(4-Methoxyphenyl)bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-endo-phosphonsäure-dimethylester (8b)*. Aus Ether blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 94°C. – IR (KBr): 3025, 2955, 2942 (CH), 1612 (C=C), 1255, 1239 (P=O), 1058, 1030 (breit, POC-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85–2.80 (m, CH-aliph.), 3.60, 3.63 (jeweils d, ³J_{P,H} = 11.2 Hz, OCH₃-Phosphonester), 3.75 (s, OCH₃-Phenyl), 5.65–6.60 (CH-olefin.), 6.65–7.40 (CH-aromat.).

C₁₇H₂₁O₄P (320.3) Ber. C 63.74 H 6.61 Gef. C 63.8 H 6.61

b) weitere 2.15 g **7b**; Gesamtausb. 7.87 g (43%).

Photolyse von 6c: 6.90 g (21.6 mmol) **6c**³⁸⁾ in 180 ml Cycloheptatrien und 250 ml Tetrachlorkohlenstoff (zur vollständigen Lösung von **6c**) werden bei 40°C 7.5 h bestrahlt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand an 420 g Kieselgel mit 1500 ml Essigester chromatographiert, wobei man 1.13 g (14%) *8-exo-Diphenylphosphoryl-8-endo-phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (7c)* erhält. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 169°C. – IR (KBr): 3055, 3015, 2945 (CH), 1734, 1592 (C=C), 1445, 1436 (P–Phenyl), 1191 cm⁻¹ (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 bis 2.95 (m, CH-aliph.), 5.35–6.30 (m, CH-olefin.), 6.50–7.80 (m, CH-aromat.).

C₂₆H₂₃OP (382.4) Ber. C 81.66 H 6.06 Gef. C 81.0 H 6.07

Photolyse von 6d: 8.80 g (50 mmol) **6d**³⁹⁾ in 180 ml Cycloheptatrien werden 11.5 h bestrahlt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Cycloheptatriens wird der Kristallbrei mit 30 ml Ether versetzt und einige h bei –25°C belassen, wobei man 4.34 g *8-endo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-exo-carbonsäure-methylester (7d)* erhält. Aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 118°C. – IR (KBr): 3030, 2955 (CH), 1718 (CO), 1605 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50–2.80 (m, CH-aliph.), 3.55 (s, OCH₃), 5.20–6.35 (m, CH-olefin.), 7.10–7.40 (m, CH-aromat.).

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.2 H 6.76

Das Filtrat wird eingengt und an 400 g Kieselgel mit 3200 ml Benzol chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.22 g einer nicht identifizierten Flüssigkeit.

b) 0.30 g (3%) nicht umgesetztes **6d**.

c) 0.04 g (0.3%) *8-exo-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-endo-carbonsäure-methylester (8d)*. Aus Ether/Petrolether (30–75°C) (1:2) farblose Kristalle vom Schmp. 40°C. – IR (KBr): 2957, 2930 (CH), 1730, 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.80 (m, CH-aliph.), 3.63 (s, OCH₃), 5.70–6.60 (m, CH-olefin.), 7.20–7.40 (m, CH-aromat.).

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.2 H 6.57

d) weitere 0.61 g **7d**; Gesamtausb. 4.95 g (41%).

³⁸⁾ M. Regitz und W. Anshütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969). – Höhere Ausbeuten erhält man nach H. Eckes, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1974.

³⁹⁾ M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968): analog zu dem dort beschriebenen Ethylester.

Photolyse von 6e: 13.54 g (69.8 mmol) **6e**⁴⁰⁾ in 200 ml Cycloheptatrien werden 10 h bestrahlt. Man destilliert überschüssiges Cycloheptatrien ab und nimmt das Rohprodukt in Ether auf, wobei 2.90 g (25%) *1,1,2,2-Tetraphenylethan* ungelöst bleiben (Schmp. 213°C; Lit.⁴¹⁾ 211°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.75 (s, CH-aliph.), 6.85–7.35 (m, CH-aromat.).

Das Filtrat wird an 380 g Kieselgel mit 3400 ml Petrolether 30–75°C und 1200 ml Benzol/Petrolether (30–75°C) (1:1) chromatographiert, wobei man ein farbloses Öl erhält, das beim Aufnehmen in Ether/Petrolether 30–75°C (1:1) kristallisiert. Ausb. 3.87 g (21%) *7-(Diphenylmethyl)-1,3,5-cycloheptatrien* als farblose Kristalle vom Schmp. 73°C. – IR (KBr): 3005 (CH), 1598, 1585 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (dt, das durch Homoallylkopplung noch weiter aufgespalten wird; *J*_{7-H,H-Benzyl} = 12.0 Hz, *J*_{1(6)-H,7-H} = 5.5 Hz, 7-H), 4.19 (d, *J* = 12.0 Hz, Benzyl-H), 5.15 (m, 1-H, 6-H), 6.10 (m, 2-H, 5-H), 6.66 (m, 3-H, 4-H), 7.19 (m, CH-aromat.).

C₂₀H₁₈ (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.7 H 7.01

Die Mutterlauge wird eingeengt und erneut an 280 g Kieselgel mit 800 ml Petrolether (30–75°C) und 1000 ml Benzol chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 1.44 g (8%) *8,8-Diphenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien* [**7e** (≡ **8e**)] als farbloses Öl, das bei versuchter Reinigung durch Kugelrohrdestillation bereits zu **12e** isomerisiert. Auf die Durchführung einer Elementaranalyse wurde daher verzichtet. – IR (CHCl₃): 3010, 2933 (CH), 1604 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60–2.65 (m, CH-aliph.), 5.20–6.50 (m, CH-olefin.), 6.80–7.40 (m, CH-aromat.).

b) weitere 0.32 g *7-(Diphenylmethyl)-1,3,5-cycloheptatrien*; Gesamtausb. 4.29 g (24%).

Photolyse von 6f: 7.88 g (42 mmol) **6f** in 160 ml Cycloheptatrien werden 3 h bestrahlt. Man destilliert überschüssiges Cycloheptatrien ab und chromatographiert an 380 g Kieselgel mit 4500 ml Petrolether (30–75°C), wobei man nacheinander erhält:

a) 3.4 g (32%) *8-exo/endo-(2,6-Dichlorphenyl)bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien* (**7f/8f**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 175°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.07 Torr, begleitet von einer nicht identifizierten Verunreinigung (¹H-NMR).

b) 0.09 g nicht identifizierte Kristalle.

c) 0.06 g (1%) *1,2-Bis(2,6-dichlorphenyl)ethylen*. Aus Pentan farblose Kristalle vom Schmp. 112°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.77 (s, CH-olefin.), 7.00–7.30 (m, CH-aromat.).

C₁₄H₈Cl₄ (318.0) Ber. C 52.87 H 2.54 Gef. C 53.3 H 2.60

Thermische Isomerisierung 8f → 7f: 1.0 g Isomerengemisch **7f/8f** wird 11 h auf 180°C erhitzt. Kugelrohrdestillation bei 155°C (Ofentemp.)/0.12 Torr liefert 0.70 g einer Flüssigkeit, aus der durch Säulenchromatographie (110 g Kieselgel, 450 ml Petrolether 30–75°C) 0.42 g farbloses **7f** vom Sdp. 165°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.12 Torr erhalten werden. Eine geringfügige Verunreinigung (¹H-NMR) kann nicht abgetrennt werden. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.50 (m, 7-H), 2.1 (m, 1-H), 2.44 (t, *J* = 6.0 Hz, 8-H), 2.65–3.05 (m, 6-H), 5.60–5.90 (m, CH-olefin., 3H), 6.42 (m, CH-olefin., 1H), 6.90–7.35 (m, CH-aromat.).

C₁₄H₁₂Cl₂ (251.2) Ber. C 66.95 H 4.82 Gef. C 67.8 H 4.95

Umsetzung von 7f/8f mit Maleinsäureanhydrid: 2.25 g (9.0 mmol) **7f/8f** werden mit 0.88 g (9.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Toluol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und verreibt den Rückstand mit 20 ml Ether, wobei man 1.50 g (48%) *3-(2,6-Dichlorphenyl)-tricyclo[4.2.2.0^{2,4}]dec-9-en-7,8-dicarbonensäureanhydrid* (**11f**) vom Schmp. 211°C erhält. – IR (KBr): 2920 (CH), 1840, 1769 cm⁻¹ (CO). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (9%, M⁺ – 1), 198 (35%), 163 (97%), 128 (63%), 127 (51%), 117 (72%), 91 (100%), 78 (16%),

⁴⁰⁾ H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenninger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1928 (1916).

⁴¹⁾ H. Biltz, Liebigs Ann. Chem. **296**, 219 (1897).

77 (17%). — Auf die Wiedergabe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird verzichtet, da Zuordnungen im Bereich aliphatischer Protonen nicht möglich sind.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (349.2) Ber. C 61.91 H 4.04 Gef. C 62.5 H 4.09

Das Filtrat wird eingengt und durch präp. SC (Kieselgel Merck PF₂₅₄/Petrolether 30–75°C) aufgetrennt. Die erste Fraktion wird 30 min bei 120°C (Ofentemp.)/0.05 Torr im Kugelrohr belassen, aber nicht destilliert (150–160°C), um die Isomerisierung **8f** → **7f** zu vermeiden. Man erhält 0.60 g (27%) farbloses Öl, das aus **8f** und der bereits im Ausgangsprodukt vorhandenen „Verunreinigung“ im Verhältnis 41 : 59 besteht ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Auf das Vorliegen eines Gemisches wird deshalb geschlossen, weil bei der thermischen Isomerisierung zu **7f** (s. vorstehender Versuch) einige Signale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums unverändert bleiben, die auch nicht zu **7f** gehören. Die Verunreinigung scheint ein Isomeres von **7f** bzw. **8f** zu sein, worauf die Elementaranalyse hindeutet.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (251.2) Ber. C 66.95 H 4.82 Gef. C 66.3 H 4.88

Photolyse von **6g**: 9.83 g (62 mmol) **6g**⁴²⁾ in 200 ml Cycloheptatrien werden 34 h bestrahlt. Man destilliert überschüssiges Cycloheptatrien ab und chromatographiert an 450 g Kieselgel mit 2300 ml Chloroform, wobei man nacheinander erhält:

a) 1.20 g eines aus mehreren Komponenten bestehenden Gemisches, das nicht aufgetrennt werden konnte.

b) 3.74 g (36%, bezogen auf eingesetzte Diazoverbindung) *Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8,8-dicarbonensäure-dimethylester* (**7g**). Tieftemperaturkristallisation aus Ether liefert farblose Kristalle vom Schmp. 44–45°C. — IR (CHCl₃): 3035, 3020, 2960 (CH), 1730 cm⁻¹ (breit, CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 1.90–2.80 (m, CH-aliph.), 3.71 (s, OCH₃-exo), 3.75 (s, OCH₃-endo), 5.70–6.40 (m, CH-olefin.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.34 Gef. C 64.9 H 6.48

c) 2.50 g (25%) nicht umgesetztes **6g**. IR-Vergleich mit authent. Probe⁴²⁾.

Diels-Alder-Addukt von **7g**: 1.75 g (7.9 mmol) **7g** werden mit 0.78 g (7.9 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Xylol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. beläßt man noch 4 h bei 80°C/0.07 Torr. Der Rückstand liefert aus Essigester/Ether 1.0 g (40%) farbloses 3,3-Bis(methoxycarbonyl)tricyclo[4.2.2.0^{2,4}]dec-9-en-7,8-dicarbonensäureanhydrid (**11g**) vom Schmp. 187°C. — IR (KBr): 1775, 1748, 1719 cm⁻¹ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 1.16 (m, 2H), 1.26 (dt, J = 10.0 bzw. 3.0 Hz, 1H), 2.85 (d, J = 10.0 Hz, 1H), 3.24 (m, 7-H/8-H), 3.56 (m, 1-H), 3.72 (s, OCH₃), 5.97 (dd, jeweils J = 4.0 Hz, CH-olefin.). — MS (70 eV): m/e = 320 (5%, M⁺), 261 (40%), 222 (12%), 221 (13%), 162 (85%), 131 (65%), 129 (48%), 91 (100%), 78 (16%), 77 (14%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (320.3) Ber. C 60.00 H 5.04 Gef. C 60.0 H 5.18

Thermolyse von **6h**: 9.53 g (63.5 mmol) **6h**⁴³⁾ in 100 ml Cycloheptatrien werden mit 120 mg Kupfer(II)-acetylacetonat 30 min auf 70°C erhitzt. Das überschüssige Cycloheptatrien wird abdestilliert und der Rückstand an 380 g Kieselgel mit 3500 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.42 g (3%) *Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-endo-phosphonsäure-dimethylester* (**8h**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 151°C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.07 Torr. — IR (Film): 3020, 2955, 2852 (CH), 1257 (PO), 1067, 1036 cm⁻¹ (breit, POC-Bereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 3.73, 3.75 (jeweils d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 11.2 Hz, OCH₃); auf die Wiedergabe der Signale der olefin. und aliph. Protonen wird verzichtet, da die Absorptionsbereiche der Multipletts nur sehr schwer festzulegen sind.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (214.2) Ber. C 56.07 H 7.06 Gef. C 56.0 H 7.11

⁴²⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

⁴³⁾ D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, J. Org. Chem. **36**, 1379 (1971).

b) 2.06 g (15%) *Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-exo-phosphonsäure-dimethylester* (**7h**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 135 °C (Ofentemp. bei der Kugelrohrdestillation)/0.07 Torr. — IR (Film): 3025, 2958, 2857 (CH), 1608 (C=C), 1250 (breit, PO), 1070–1010 cm⁻¹ (POC-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.73 (d, ³J_{P,H} = 10.5 Hz); auf die Wiedergabe der Signale der olefin. und aliph. Protonen wird verzichtet, da die Absorptionsbereiche der Multipletts nur sehr schwer festzulegen sind.

C₁₀H₁₅O₃P (214.2) Ber. C 56.07 H 7.06 Gef. C 56.3 H 7.03

Diels-Alder-Addukt von 7h: 0.21 g (1 mmol) **7h** werden mit 0.10 g (1 mmol) Maleinsäureanhydrid in 3 ml Xylol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den Rückstand in Ether auf, wobei man 0.12 g (39%) *3-(Dimethoxyphosphoryl)tricyclo[4.2.2.0^{2,4}]dec-9-en-7,8-dicarbonsäureanhydrid* (**11h**) erhält. Aus Essigester/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 148–150 °C. — IR (KBr): 1868, 1840, 1783 (CO), 1255 (breit, PO), 1060, 1050, 1035 cm⁻¹ (POC-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–2.00 (m, 3H), 2.00–2.22 (m, 1H), 2.60–3.10 (m, 1H), 3.30–3.90 (m, 3H), 3.71 (d, ³J_{P,H} = 10.7 Hz, OCH₃), 5.75–6.35 (m, CH-olefin.). — MS (70 eV): *m/e* = 312 (19%, M⁺), 240 (29%), 214 (63%), 163 (56%), 130 (100%), 129 (77%), 110 (71%), 91 (95%), 84 (65%), 78 (40%), 77 (32%).

C₁₄H₁₇O₆P (312.3) Ber. C 53.85 H 5.49 Gef. C 53.7 H 5.54

Unter analogen Bedingungen liefert **8h** auch nach 5 d kein Diels-Alder-Addukt.

Photochemische Isomerisierungen

Bestrahlung von 7a, d und 8a, d: Jeweils 3 mmol **7a** bzw. **d** werden in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Stickstoff bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographisch getrennt. Aus **7a** (46 h Bestrahlung, Trennung an 140 g Kieselgel mit 700 ml Chloroform/Ether 6:4) erhält man 11% **8a** und 14% unverändertes **7a**, aus **7d** (27 h Bestrahlung, Trennung an 130 g Kieselgel mit 800 ml Benzol) 9% **8d** und 29% unverändertes **7d** neben viel polymerem Material, das am Start der Säule verbleibt.

Bestrahlt man **8a** bzw. **d** analog, so lassen sich die Isomeren **7a** bzw. **d** neben den Edukten dünnstichtchromatographisch nachweisen (auf eine quantitative Auswertung wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen an **8a** und **d** verzichtet).

Thermische Isomerisierungen

7,8-Benzotricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien-9-phosphonsäure-dimethylester (**12a**): 1.50 g **7a** werden 9.5 h in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Man dampft i. Vak. ein, behandelt den Rückstand mit Aktivkohle/Chloroform, filtriert, entfernt das Lösungsmittel erneut und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Ether/Petrolether (30–75 °C) (1:1) um. Ausb. 1.0 g (67%), farblose Kristalle vom Schmp. 69 °C.

C₁₆H₁₉O₃P (290.3) Ber. C 66.20 H 6.60 Gef. C 66.0 H 6.64

7,8-(5-Methoxybenzo)tricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien-9-phosphonsäure-dimethylester (**12b**): 3.0 g **7b** in 10 ml Xylol werden 9.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., chromatographiert den Rückstand an 130 g Kieselgel mit 800 ml Chloroform/Ether (7:3) und kristallisiert aus Ether um. Ausb. 1.02 g (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 115 °C.

C₁₇H₂₁O₄P (320.3) Ber. C 63.74 H 6.61 Gef. C 63.9 H 6.64

9-(Diphenylphosphoryl)-7,8-benzotricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien (**12c**): 50 mg **7c** in 0.5 ml [D₅]Benzonitril werden 9.5 h im NMR-Röhrchen auf 136 °C erhitzt und dabei die Entstehung von **12c** nachgewiesen. Auf dessen Isolierung wurde verzichtet, lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ wurde nach Entfernen des [D₅]Benzonitrils aufgenommen (Daten s. Tab. 2).

7,8-Benzotricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien-9-carbonsäure-methylester (12d): 0.96 g **7d** in 20 ml Xylol werden 9 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., trennt durch präp. SC (Kieselgel Merck PF₂₅₄/Benzol) und kristallisiert aus Ether um. Ausb. 0.29 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 74–75°C.

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.2 H 6.64

4,5-Dibrom-7,8-benzotricyclo[4.3.1.0^{2,9}]dec-7-en-9-carbonsäure-methylester (13): 0.12 g **12d** in 4 ml Chloroform werden solange mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Man dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Ether/Petroläther (30–75°C) (1:1) um. Ausb. 0.08 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 143°C. — IR (KBr): 2960, 2935, 2870 (CH), 1728, 1713 (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–2.90 (m, 1-/2-/3-/10-H), 3.60–3.80 (m, 6-H), 3.77 (s, OCH₃), 4.15–4.40 (m, CHBr), 7.15–7.75 (m, CH-aromat.).

C₁₆H₁₆Br₂O₂ (400.1) Ber. C 48.03 H 4.03 Gef. C 48.2 H 3.95

9-Phenyl-7,8-benzotricyclo[4.3.1.0^{2,9}]deca-4,7-dien (12e): 0.37 g **7e** in 7 ml Xylol werden 4 h unter Rückfluß erhitzt. Kugelrohrdestillation bei 190°C (Ofentemp.)/0.07 Torr liefert ein viskoses Öl, aus dem man bei Tieftemperaturkristallisation in Pentan 0.11 g (30%) farbloses **12e** vom Schmp. 61°C erhält.

C₂₀H₁₈ (258.4) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 92.7 H 6.97

Thermisches Verhalten von 8a: 0.95 g **8a** in 5 ml Benzonitril werden 14 h auf 178°C erhitzt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 160 g Kieselgel mit 350 ml Essigester chromatographiert. Man erhält 0.39 g eines Öls, das im wesentlichen aus zwei Komponenten besteht. Durch Sublimation kann eine davon bei 80°C/0.05 Torr am Kühlfinger stark angereichert werden; sie wird durch ihr ¹H-NMR- und IR-Spektrum als *1-Phenylvinylphosphonsäure-dimethylester (14)*¹⁵ identifiziert. Die andere Verbindung stellt **12a** dar (¹H-NMR-Vergleich). Durch Integrationsvergleich geeigneter ¹H-NMR-Signale wurde die Zusammensetzung des Zweikomponentengemisches bestimmt: **12a**:**14** = 1:2 (Ausb. 17 bzw. 34%).

Thermisches Verhalten von 7g (≡8g): 0.95 g **7g (≡8g)** werden in einer Mikrodestillationsapparatur 9.5 h auf 187°C erhitzt. In der Vorlage sammeln sich 0.03 g Benzol an (IR-Vergleich), weiteres bleibt im Destillationskolben. Nach Abkühlen versetzt man mit Ether, wobei 0.17 g (18%) *Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en-3,3,7,7-(bzw. -3,3,8,8)-tetracarbonsäure-tetramethylester (18a bzw. 18b)* erhalten werden. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 178°C. — IR (KBr): 2962 (CH), 1735 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.83 (dd, J = 13.8 und 4.0 Hz), 2.20–2.70 (m, 5H), 3.16 (m, 1H), 3.58 (m, teilweise verdeckt durch OCH₃, 1H), 3.66, 3.73 (jeweils s, OCH₃, jeweils 3H), 3.77 (s, OCH₃, 6H), 6.26 (m, CH-olefin.). — MS (70 eV): m/e = 365 (2%, M⁺ – 1), 190 (22%), 158 (18%), 155 (38%), 91 (9%), 78 (100%).

C₁₈H₂₂O₈ (366.4) Ber. C 59.01 H 6.05 Gef. C 58.9 H 6.21

Thermische Isomerisierung von 8f: In [D₅]Benzonitril gelöstes **8f** wird im NMR-Röhrchen 70 min auf 184°C erhitzt. Dabei findet innerhalb der ¹H-NMR-Nachweisgrenze vollständige Isomerisierung zu **7f** statt. Das vermutliche Isomere, von dem **8f** begleitet ist (s. bei der Photolyse von **6f**), bleibt dabei unverändert. Unter den gleichen Bedingungen verändert sich **7f** auch nach 6 h nicht.

Kinetik der Isomerisierung 7a → 12a: Für jeden Versuch wurden 0.130–0.160 g Substanz in 0.5 ml [D₅]Benzonitril mit Cyclosilan als internem Standard im NMR-Röhrchen erhitzt (Lauda-Thermostat K2 mit Regler Elektronik R20, Temperaturkonstanz ± 0.15°C). Die Zunahme an **12a** wurde durch Integration des bei tiefstem Feld (isoliert) erscheinenden aromatischen Protons und Bezug auf die Cyclosilan-Stufenhöhe (Aufnahme des Spektrums ungelockt am

Gerät EM 390) verfolgt. Folgende Geschwindigkeitskonstanten ergaben sich als Mittelwerte von je zwei Messungen: $k(392.3 \text{ K}) = 3.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k(404.1 \text{ K}) = 8.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k(412.3 \text{ K}) = 1.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k(420.0 \text{ K}) = 3.54 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Röntgenstrukturanalyse von 12b

Kristalldaten: Orthorhombische Kristalle mit den Gitterkonstanten $a = 1223.5(7)$, $b = 1416.8(8)$, $c = 898.3(8) \text{ pm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V_{EZ} = 1557 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $d_{\text{rön}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $Pna2_1 - C_{2v}^2$ mit $Z = 4$.

Intensitätsmessungen: Geeignete Kristalle wurden durch Sublimation bei $95^\circ\text{C}/0.001 \text{ Torr}$ und anschließende Kristallisation aus Ether erhalten. Auf einem Siemens AED wurden im Bereich $0 < \Theta < 48.30^\circ$ 901 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen [Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), Ni-Filter, $\Theta/2\Theta$ -scan, Fünfwertmessung, Scangeschwindigkeit $2.5^\circ/\text{min}$]. Drei Kontrollreflexe zeigten über die gesamte Meßzeit nur statistische Schwankungen. Bei der Datenreduktion wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt [$\mu(\text{Cu-}K_\alpha) = 17.0 \text{ cm}^{-1}$, Kantenlängen des nahezu bipyramidalen Kristalls $0.3 \cdot 0.45 \cdot 0.32 \text{ mm}$].

Lösung und Verfeinerung der Struktur: Zur Lösung des Phasenproblems wurde das Programmsystem MULTAN 74⁴⁴⁾ auf der Basis von 150 Werten $E > 1.30$ benutzt. Mit 3 ursprungsdefinierenden, zwei $\Sigma 1$ - und zwei zusätzlichen Reflexen, ergaben sich acht Lösungen, deren Gütekriterien nahezu übereinstimmten. Die erste E -Synthese zeigte eine Spiegelebene senkrecht zur z -Achse, welche gleichzeitig dem Phosphor-Bindungstetraeder einbeschrieben werden konnte [O(1), P, O(2) in der Spiegelebene, d. h. mit gleicher z -Koordinate]. Durch geeignete Zuordnung weiterer Peaks in einer weiteren Fourier- und zwei Differenz-Fourier-Synthesen konnte das Spiegelbild schließlich eliminiert werden. 4 Zyklen isotroper Verfeinerung zeigten, daß C(16) und C(17) falsch bestimmt waren. Richtige Positionen wurden einer ΔF -Synthese entnommen. Nach einem Blockdiagonal-Verfahren⁴⁵⁾ wurde die Struktur isotrop und anisotrop verfeinert (754 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; Gewichtssystem $w = 1$ für $F_o \leq 20.3$, sonst $\sqrt{w} = 20.3/F_o$). An geeigneter Stelle werden die Wasserstoffatome in einer ΔF -Synthese lokalisiert und ihre Ortsparameter in die Verfeinerung einbezogen. Als isotroper Temperaturfaktor wurde ihnen der ihres Bindungspartners aus dem letzten isotropen Zyklus zugewiesen. Die z -Koordinate des Phosphor wurde auf $z = 0.5$ fixiert, um eine Verschiebung des Ursprungs auf der z_1 -Achse zu vermeiden. Konvergenz war erreicht bei $R = 0.030$, $R_w = (\Sigma w \Delta^2 F / \Sigma w F_o^2)^{1/2} = 0.037$.

⁴⁴⁾ P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J.-P. Declercq, MULTAN 74, University of York (England) 1974.

⁴⁵⁾ M. W. Bartlett, BLKLS-A Crystallographic Block-diagonal Least-squares Program, ETH Zürich (Schweiz) 1972.