

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 1 · SEITE 1 – 402

Dieses Heft wurde am 11. Januar 1982 ausgegeben.

Einige Reaktionen des 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octans

*Manfred Christl** und *Monika Lechner*

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

Eingegangen am 3. April 1981

Die Titelverbindung **2**, die durch Addition von Dibromcarben an Homobenzvalen (**7**) leicht dargestellt werden kann, geht bei der Reaktion mit Methyllithium in 5-Ethynyl-1,3-cyclohexadien (**9**) über. Dessen Konstitution wurde anhand seiner Umsetzungsprodukte **10** und **12** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion bzw. 2,3,5,6-Tetramethylbenzonnitriloxid gesichert. Mit Hilfe von deuteriertem und ¹²C-markiertem **2** ließ sich die Neuordnung der Kohlenstoffatome bei der Umlagerung feststellen und so der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus erhärten. Beim Erhitzen von **2** bleibt der Dibromcyclopropanring intakt, und es bildet sich Dibrom-*trans*-bismobenzol (**20**); mit Bortrifluorid-Ether wird dieser Prozeß schon bei Raumtemperatur ausgelöst. Sowohl **2** als auch **20** gehen mit Natrium in flüssigem Ammoniak in die bekannten Stammkohlenwasserstoffe **8** bzw. **21** über.

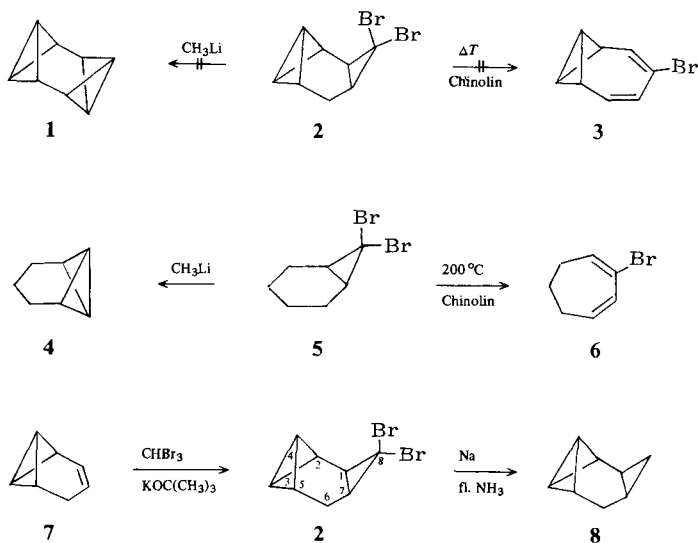
Some Reactions of 8,8-Dibromotetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octane¹⁾

The title compound **2**, easily prepared by addition of dibromocarbene to homobenzvalene (**7**), forms 5-ethynyl-1,3-cyclohexadiene (**9**) on treatment with methyllithium. Its structure was proved through the additions to 4-phenyl-1,2,4-triazolinedione and 2,3,5,6-tetramethylbenzonnitrile oxide, leading to **10** and **12** respectively. ²H and ¹²C labeled **2** were used to determine the reorganization of the carbon atoms. The results support the proposed reaction mechanism. On heating of **2** the dibromocyclopropane moiety remains intact and dibromo-*trans*-bismobenzene (**20**) is formed, with boron trifluoride-ether **2** rearranges to **20** already at room temperature. Sodium in liquid ammonia debrominates **2** as well as **20** to produce the known parent hydrocarbons **8** and **21** respectively.

Chem. Ber. **115**, 1 – 13 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982
0009 – 2940/82/0101 – 0001 \$ 02.50/0

Zur Darstellung von **1**, einem bisher unbekanntem $(\text{CH})_8$ -Kohlenwasserstoff, und **3**, dem Bromderivat eines ebenfalls unbekanntem $(\text{CH})_8$ -Kohlenwasserstoffs erachten wir 8,8-Dibromtricyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (**2**) als vielversprechende Vorstufe. **2** kann als Derivat des 7,7-Dibromnorcarans (**5**) aufgefaßt werden. Letzteres erbringt mit Methylithium Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**)² und geht beim Erhitzen in Chinolin in 2-Brom-1,3-cycloheptadien (**6**)³ über. Dies sind die Modellreaktionen für die beabsichtigten Umwandlungen **2** → **1** und **2** → **3**. Es sei vorausgeschickt, daß sich unsere Hoffnungen nicht erfüllen. Wir berichten hier über die Ausweichreaktionen von **2**.



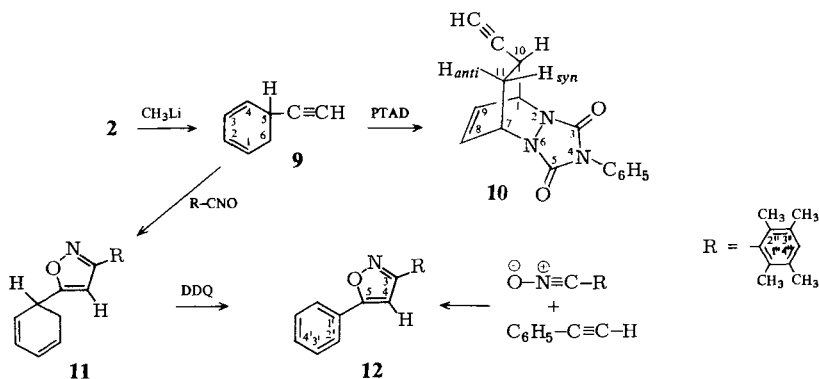
Durch Addition von Dibromcarben an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**7**), das aus Benzvalen in präparativ nützlichen Mengen zugänglich ist⁴), entsteht **2** mit 68% Ausbeute. Seine Umsetzung mit Natrium in flüssigem Ammoniak liefert mit 52% Ausbeute den Stammkohlenwasserstoff **8**.

Die Struktur von **2** und **8** folgt eindeutig aus den ¹³C-NMR-Spektren⁵), in denen die Absorptionen der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfatome C-3 und C-4 die typische Lage bei hohem Feld aufweisen und über die charakteristisch großen direkten ¹³C – H-Kopplungen verfügen. Paquette und Taylor^{6,7}) stellten **8** aus 3-Norcaren durch Anlage von Dibromcarben und Umsetzung des Produkts mit Methylithium dar.

A. Umsetzung von **2** mit Methylithium

Statt des erhofften **1** bildet sich beim Behandeln von **2** mit etherischem Methylithium ein anderes C_8H_8 -Isomeres mit 39% Ausbeute, nämlich 5-Ethynyl-1,3-cyclohexadien (**9**). Diese Verbindung entsteht auch aus Methylithium und *trans*-4,4,8,8-Tetrabromtricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan^{8,9}), dem 2:1-Addukt aus Dibromcarben und 1,4-Cyclohexadien, wobei wahrscheinlich **2** als Zwischenstufe durchlaufen wird. Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** muß das Dublett bei δ 1.97 dem acetylenischen Proton mit seiner 2.6-

Hz-Kopplung mit 5-H zugeordnet werden. Aufgrund der ¹H-NMR-Daten handelt es sich bei einer der beiden Verunreinigungen um Phenylacetylen, das bei der Aufarbeitung durch Luftsauerstoff aus **9** entstanden sein dürfte.



Zur weiteren Charakterisierung von **9** stellten wir die Derivate **10** und **12** her. 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (PTAD) wird von **9** in Essigester sofort entfärbt. Dem in quantitativer Ausbeute erhaltenen Addukt ordnen wir die Konfiguration **10** zu, wobei für die Orientierung der Ethynylgruppe lediglich die plausible Annahme spricht, daß sich das Dienophil von der sterisch günstigeren Seite her anlagern sollte. Das ¹H-NMR-Spektrum kann dies trotz des deutlichen Unterschieds zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden 11-H ($\Delta\delta$ 0.92 ppm) nicht bestätigen, läßt aber die Analyse des Vierspinsystems der Protonen der Ethynylethanobrücke nach erster Ordnung zu. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die größere der beiden Vicinalkopplungen (9.1 und 4.0 Hz) wegen des günstigeren Interplanarwinkels zur *cis*-Wechselwirkung gehört. In charakteristischer Weise absorbiert das Ethynylproton als 2.6-Hz-Dublett bei δ 2.10.

Sowohl 1,3-Cyclohexadien¹⁰ als auch monosubstituierte Acetylene¹¹ nehmen Nitriloxide auf unter Bildung von Isoxazolen bzw. Isoxazolen. Um ein Addukt an die Dreifachbindung zu erhalten, setzten wir **9** mit 2,3,5,6-Tetramethylbenzonitriloxid um. Ohne nach einem eventuell entstandenen Addukt an eine Doppelbindung von **9** zu suchen, behandelten wir das Rohprodukt mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) und isolierten nach chromatographischer Aufarbeitung 3-Duryl-5-phenylisoxazol (**12**) mit 34% Ausbeute. Damit ist **11** als primäres Anlagerungsprodukt gesichert. Die Reaktion von Phenylacetylen mit dem Nitriloxid erbringt **12** auf unabhängigem Wege. Seine Konstitution folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1), in dem das scharfe Singulett bei δ 6.45 das Isoxazol-4-H identifiziert¹²). Die Methylgruppen des Durylrests liefern Singulets bei δ 2.17 und 2.28, während sein 4-H-Signal bei 7.04 wegen der Fernkopplungen zu den benachbarten Methylprotonen auffallend verbreitert ist. Charakteristisch für eine konjugierte Phenylgruppe absorbieren ihre fünf Protonen in Form zweier Multipletts.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **12** (Abb. 2) findet man die erwarteten 13 Linien. Aufgrund von off-resonance-entkoppeltem Spektrum und der publizierten Parameter einiger Isoxazole¹³⁻¹⁵ lassen sich folgende Zuordnungen treffen.

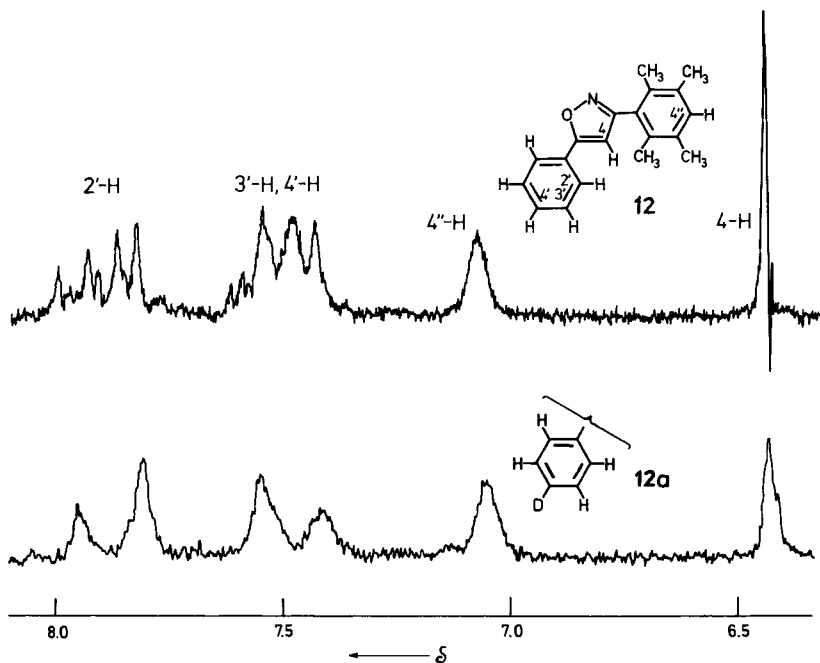


Abb. 1. Aromatenbereich des ¹H-NMR-Spektrums von 3-Duryl-5-phenylisoxazol (**12**, oben) und 3-Duryl-5-[4-D]phenylisoxazol (**12a**, unten, schlechtere Feldhomogenität) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

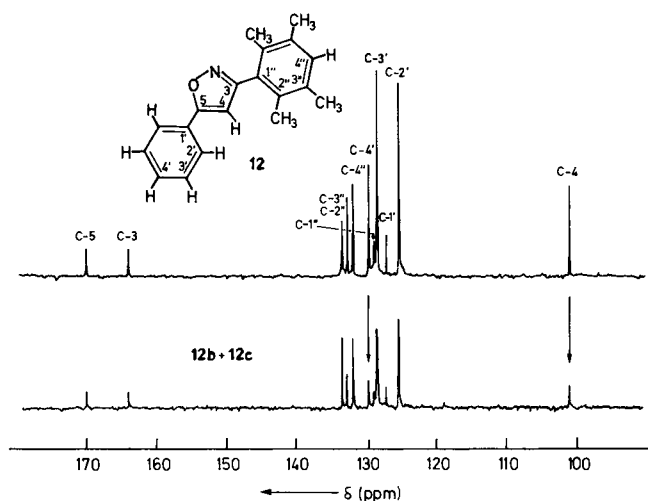
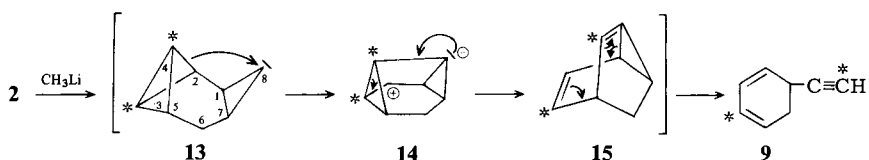


Abb. 2. Aromatenbereich des ¹³C-NMR-Spektrums von 3-Duryl-5-phenylisoxazol (**12**, oben) und des **12b/12c**-Gemischs (unten) bei 22.63 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Mit δ 164.0 und 169.9 bei tiefstem Feld absorbieren wegen ihrer elektronegativen Substituenten C-3 bzw. C-5 des Isoxazolrings, C-4 dagegen mit 101.2 bei relativ hohem Feld, was sich aus seiner Natur als β -Kohlenstoff in einem Enoether-Strukturelement herleitet, der bekanntlich über eine hohe Elektronendichte verfügt. Die Zuweisung im Phenyl- und Durylrest ist insofern unsicher, als zwischen den Signalen der sehr ähnlichen Partner der Paare C-1'/C-1'' (127.7, 129.4), C-2'/C-3' (125.9, 129.0), C-2''/C-3'' (133.2, 133.9), C-4'/C-4'' (130.1, 132.4) und 2''-CH₃/3''-CH₃ (16.8, 20.0) nicht eindeutig unterschieden werden kann.

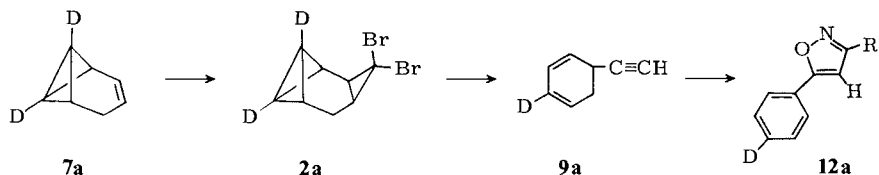
Wie hat man sich nun die Bildung von **9** vorzustellen? Setzt man das intermediäre Auftreten des Cyclopropylidens **13** voraus, das durch Methyllithium über Brom-Lithium-Austausch und α -Eliminierung von Lithiumbromid aus **2** entsteht, so bietet sich wegen der räumlichen Nähe der Angriff des Carbenkohlenstoffs auf C-4 unter Aufbau einer Doppelbindung an, wobei die Bindungen C-2–C-4 und C-3–C-4 brechen müßten und zwischen C-2 und C-3 eine zweite Doppelbindung entstehen sollte. Formal wäre dies eine Carbencycloreversion kombiniert mit dem Aufbau einer Doppelbindung zwischen zwei Carbenzentren. Diese Bindungsumordnung müßte das hochgespannte Brückenkopfolefin **15** hervorbringen.



Paquette und *Taylor*⁹⁾ schlugen zwischen **13** und **15** die weitere Zwischenstufe **14** vor. Die Bildung dieses Zwitterions durch elektrophilen Angriff des Carbenzentrums von **13** auf C-4 liegt wegen der Cyclopropylstabilisierung des kationischen Zentrums durchaus im Bereich des energetisch Möglichen. So läuft die Wechselwirkung des Cyclopropylidens mit dem relativ nucleophilen Bicyclo[1.1.0]butan-System in **13** der Insertion des Carbenzentrums in die *syn*-6-H-Bindung, die **1** ergeben müßte, vollständig den Rang ab. **15** entpuppt sich als das intramolekulare Diels-Alder-Addukt von **9**. Die Cycloreversion im Sinne der Pfeile beschließt daher das Umlagerungsgeschehen zwanglos.

Sicherlich sind andere Mechanismen zur Umwandlung von **2** in **9** denkbar. Wir haben daher die einfach auszuführende Markierbarkeit von Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfpositionen genutzt, um festzulegen, wo in **9** die CH-Einheiten der 3- und 4-Stellung von **2** landen. In Formel **13** sind die Positionen 3 und 4 mit Sternchen versehen. Folgt man diesen über **14** und **15** nach **9**, so müßten die Marken am äußeren acetylenischen Kohlenstoff und an C-2 auftauchen. Im Isoxazol **12** wäre es dann C-4 und C-4', die *para*-Position im Phenylring. Das kristallisierte, stabile **12** genießt als Untersuchungsobjekt gegenüber dem flüssigen, oxidablen **9** den Vorzug, daß es leicht gereinigt werden kann und seine NMR-Spektren genügend eindeutig analysierbar sind.

Die Markierung mit Deuterium erfolgte ausgehend von [1,7-D₂]Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-hept-3-en (**7a**)⁴⁾, der Vorstufe für **2a**. Trifft oben skizzierter Mechanismus zu, so darf man im Produkt **9a** nur noch ein Deuteriumatom erwarten, da jenes am Acetylen-C-Atom durch Methyllithium während der Reaktion abgelöst und bei der anschließenden

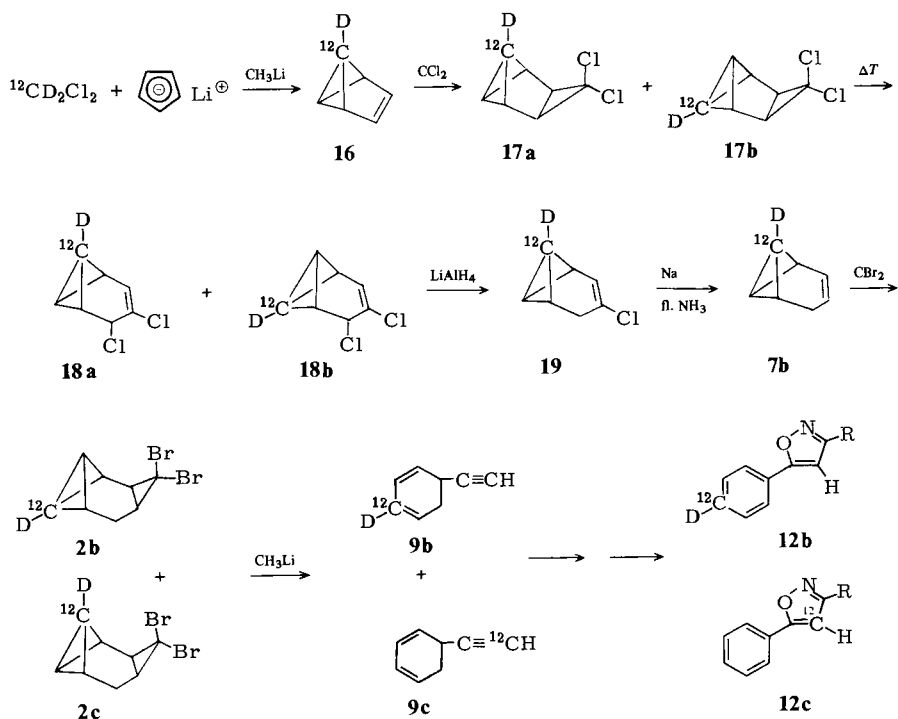


Hydrolyse ein Proton angelagert werden sollte. Tatsächlich fanden wir im Isoxazol **12a** anhand des Massenspektrums auch nur ein Deuterium. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1) beweist, daß es die 4'-Position einnimmt. Nur wenn es dort sitzt, resultiert anstelle der unsymmetrischen Multipletts bei δ 7.3 – 7.6 und 7.7 – 8.0 im Falle von **12** das beobachtete AA'BB'-System. Die im Vergleich zum Tieffeldast etwas größere Linienbreite des Hochfeldteils rührt von der Kopplung der dort absorbierenden 3-,5-H mit 4-D.

Durch den Verlust des einen Deuteriumatoms wird die Beweiskraft dieses Experiments gemindert, wenngleich obiges mechanistisches Schema diesen Befund fordert. Wir haben daher die Kohlenstoffatome der 3- und 4-Position von **2** markiert. Wie in Schema 1 gezeigt, gingen wir von ^{13}C -freiem $[\text{D}_2]$ Dichlormethan aus (nichtdeutiertes ^{12}C Dichlormethan stand nicht zur Verfügung) und synthetisierten [1-D]Benzvalen (**16**), dessen 1-Position praktisch kein ^{13}C -Isotop enthielt. Daraus erhielten wir über die Stufen **17a/17b**, **18a/18b** und **19** gemäß unserer 7-Synthese⁴⁾ [1- ^{12}C ,1-D]Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**7b**). Werden sekundäre Isotopeneffekte vernachlässigt, so sollte die Addition von Dibromcarben an die Doppelbindung von **7b** gleichberechtigt *syn* und *anti* zur Markierung erfolgt sein. Das 1:1-Gemisch der Isotopomeren **2b** und **2c** müßte dann bei der Behandlung mit Methylithium ein 1:1-Gemisch aus **9b** und **9c** geliefert haben. In **9b** müßten beide Marken in der 2-Stellung auftauchen. **9c** sollte die Kohlenstoffmarke in der äußeren Acetylenposition tragen und über kein Deuterium mehr verfügen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit dieser Erwartung überein, denn das Integral der olefinischen Signale bezeugt 3.5 Protonen, wie für **9b** und **9c** im Verhältnis 1:1 erforderlich.

Zur Feststellung der Position der Kohlenstoffmarken wurden die Isoxazole bereitet, wobei ein 1:1-Gemisch aus **12b** und **12c** entstanden sein müßte, d. h. eine Substanz, deren ^{13}C -Anteil in der Isoxazol-4-Position (C-4) und in der *para*-Stellung des Phenylrings (C-4') nur die Hälfte des natürlichen ^{13}C -Gehalts beträgt. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2) bestätigt diese Voraussage. Es fällt sofort auf, daß die Linien bei δ 101.2 (C-4) und 130.1 am meisten an Intensität verloren haben. Damit muß die beim natürlichen Isoxazol **12** nicht sicher zuweisbare Linie bei 130.1 C-4' angehören, denn für das Signal des *para*-Kohlenstoffs im Durylrest (C-4'') besteht kein Grund für eine Intensitätseinbuße. In Abb. 2 irritiert jedoch, daß unten im Vergleich zu oben auch andere Signale ihre Höhe zum Teil erheblich verändert haben, obwohl unter identischen Bedingungen gemessen worden war. Dazu gehören die Durylrest-Absorptionen bei δ 133.2 und die Banden von C-2' und C-3' bei 125.9 bzw. 129.0. Die geringe Höhe der letzteren ist anhand des Isotopeneffekts des Deuteriumatoms in **12b** leicht begründbar. Damit können sich die C-2'- und C-3'-Signale von **12b** und **12c** in ihrer Lage geringfügig unterscheiden, was ihre reduzierte Höhe, aber auch die beobachtete größere Linienbreite zur Folge haben sollte. Ein besser als in Abb. 2, unten, aufgelöstes Spektrum

Schema 1



zeigt die δ 129.0-Absorption in der Tat als deutlich getrenntes Linienpaar mit $\Delta\delta = 0.13$ ppm. Diese Signale dürften somit von C-3' stammen, denn dort ist wegen des geringen Abstandes zum Deuterium im Vergleich zu C-2' der größere Isotopeneffekt zu erwarten.

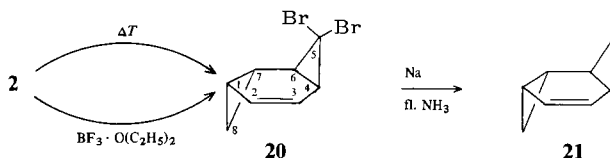
Integration der ^{13}C -NMR-Signale, jeweils bezogen auf CH_3 , ergab für C-4 und C-4' des markierten Produkts ($\mathbf{12b} + \mathbf{12c}$) eine Intensität von 46 bzw. 44% der unmarkierten Verbindung $\mathbf{12}$. Die anderen Positionen weisen Werte von 77–123% auf, was den Streubereich der Methode anzeigt. Damit steht fest, daß die Markierung gleichverteilt in der 4- und 4'-Stellung gelandet ist.

Oben dargelegter Reaktionsmechanismus mit den Zwischenstufen $\mathbf{13} - \mathbf{15}$ gibt also die durch dieses Markierungsexperiment bewiesene Umordnung des Kohlenstoffgerüsts korrekt wieder. Nach Erscheinen unserer Kurzmitteilung¹⁾ haben *Paquette* und *Taylor*⁹⁾ Methylderivate von $\mathbf{2}$ mit Methylolithium umgesetzt und durch Isolierung der erwarteten Methylderivate von $\mathbf{9}$ diesen Mechanismus erhärtet.

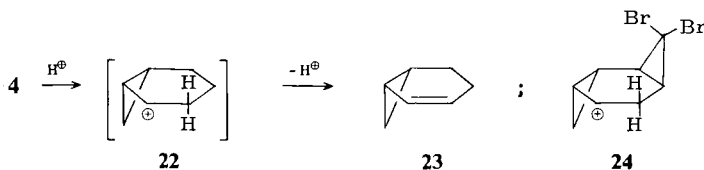
B. Thermolyse von $\mathbf{2}$

Taylor und *Paquette*¹⁶⁾ berichteten kürzlich über die Thermolyse von $\mathbf{2}$ und einer Reihe seiner Methylderivate, wobei Dibrom-*trans*-bishomobenzol ($\mathbf{20}$) bzw. seine Methylabkömmlinge isoliert worden waren. Wir haben unabhängig davon derartige Expe-

rimente mit **2** ausgeführt und das gleiche Ergebnis erhalten¹⁷⁾. Beabsichtigt war die Ringerweiterung von **2** unter Erhaltung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems und Bildung des Octavalenabkömmlings **3**. Die Modellverbindung **5** benötigt zur analogen Reaktion eine Temperatur von 200 °C in Chinolin³⁾. Derartige Bedingungen würde **3** angesichts der Thermolabilität von **7**¹⁸⁾ wohl nicht überstehen. Es kommt aber erst gar nicht zu seiner Bildung. Erhitzen von **2** in Chinolin auf 100–120 °C, auch unter Zusatz der stärkeren Base 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, Verwendung polarerer Lösungsmittel – der erste Schritt in Richtung **3** wäre eine Heterolyse – oder Zusatz von Silbersalzen zur Erleichterung der Abdissoziation eines Bromidions, erbrachte neben unverändertem **2** nur **20** als einziges identifizierbares Produkt.



*Taylor und Paquette*¹⁶⁾ interpretieren die Umlagerung **2** → **20** als Aufeinanderfolge mehrerer pericyclischer Reaktionen, wobei sie als einleitenden Schritt die gewöhnliche Bicyclo[1.1.0]butan-Butadien-Isomerisierung vorschlagen. Wir teilen diese Ansicht nicht und behaupten, daß ein säurekatalysierter Prozeß vorliegt. Der Stammkohlenwasserstoff **8** zerfällt erst bei 210 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 6 h¹⁷⁾ und liefert als Primärprodukt *trans*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en¹⁾. Es ist kein Grund erkennbar, warum im Vergleich dazu die beiden Bromatome von **2** nicht nur die Aktivierungsenergie erheblich erniedrigen, sondern auch einen anderen produktbestimmenden Schritt bevorzugen sollten, obwohl der Dibromcyclopropanring intakt bleibt. Andererseits haben wir **20** aus **2** auch durch Behandlung mit Bortrifluorid-Ether bei Raumtemperatur erhalten. Auf **8** angewandt, bringen diese Bedingungen die analoge Umwandlung in **21** hervor, wie die amerikanischen Autoren⁶⁾ selbst zeigten. Dieser Reaktionstyp ist nicht neu. Er geht auf *Moore* und Mitarbeiter²⁾ zurück, die aus Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**) unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid 2-Norcaren (**23**) darstellten. Das durch Anlagerung eines Protons an ein Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfkohlenstoffatom aus **4** hervorgehende Cyclopropylcarbinylkation **22** sollte die Zwischenstufe sein¹⁹⁾.



Daß ein Zusatz an Epichlorhydrin oder die Verwendung von Tetramethylethylendiamin als Lösungsmittel bei der **2**-Thermolyse zum Zweck der Bindung von Säurespuren zu gleichen Ergebnissen führte¹⁶⁾, ist nicht überraschend, da diese Substanzen Säuren ja nicht entfernen, sondern sie nur in schwächere Säuren umwandeln. Wir haben gezeigt,

daß die Thermolyse von **4** bei 200 °C in Tetramethylethylendiamin überwiegend **23**, das Produkt einer Säurekatalyse, erbringt¹⁸). Erst wenn man protonenaktive Verbindungen durch Vorbehandeln der Thermolyseprobe mit Lithiumaluminiumhydrid rigoros ausschließt, bildet sich kein **23** mehr, sondern nur noch Bicyclo[3.2.0]hept-6-en mit mehr als 90% Ausbeute¹⁷). Beim bromhaltigen Kohlenwasserstoff **2** nützt ein derartiges Vorgehen nichts, da bei seiner Thermolyse unvermeidlich Bromwasserstoffspuren auftreten, die Säure also eingebaut ist. Als ersten Schritt des Übergangs **2** → **20** schlagen wir daher in Analogie zur Bildung von **22** aus **4** die Anlagerung eines Protons zu **24** vor, das ein überzähliges Proton auf ein weiteres 2-Molekül überträgt, wobei die Doppelbindung von **20** erzeugt wird.

20 ist auf unabhängigem Wege synthetisierbar²⁰). Seine Umwandlung in den bekannten Stammkohlenwasserstoff **21**^{6,21–23}) erzielten wir mit Natrium in flüssigem Ammoniak; Natrium in *tert*-Butylalkohol liefert jedoch eine bessere Ausbeute²⁰).

Tab. 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen (δ-Werte), Multiplizitäten und ¹³C-H-Kopplungskonstanten (in Hz, in Klammern) von *trans*-Bishomobenzolen

Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
21 ^{a)}	10.7 ^{b)} (d, 154)	124.6 (d, 159)	124.6 (d, 159)	10.7 ^{b)} (d, 154)	19.8 (t, 156)	15.5 ^{b)} (d, 154)	15.5 ^{b)} (d, 154)	19.8 (t, 156)
20 ^{†)}	12.1 ^{c)} (d)	131.1 ^{d)} (d, 163)	118.1 ^{d)} (d, 162)	27.9 ^{e)} (d)	38.9 (s)	32.6 ^{e)} (d)	14.0 ^{c)} (d)	18.2 (t)

a) Lösungsmittel CDCl₃/CCl₄. – b–e) Zuordnung austauschbar. – †) Lösungsmittel CDCl₃.

Tab. 1 enthält ¹³C-NMR-Daten von **20** und **21**. Besonders bemerkenswert sind der α-Substituenteneffekt der beiden Bromatome von nur Δδ = 19.1 ppm, dem die entsprechenden Differenzen zwischen Norcaran und **5** (34.3 ppm)²⁴) und zwischen **2** und **8** (27.2 ppm)⁵) gegenüberstehen, und die Polarisation der Doppelbindung in **20**, wobei im Vergleich zu **21** die Absorption eines Olefin-C-Atoms um 6.5 ppm nach hohem und die des zweiten um den gleichen Betrag nach tiefem Feld verschoben ist.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Herr Prof. Dr. J. Firl, Technische Universität München, übernahm dankenswerter Weise die Messung der ¹³C-NMR-Spektren von **12** und **12b/12c**.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A 60, HA 60 IL, T 60, EM 360, EM 390. – ¹³C-NMR: Bruker HX-90 und WH-90. – MS: Varian MAT CH 7. – IR: Perkin-Elmer 157 G. – Gaschromatographie: Perkin Elmer FD 20. – Molmassenbestimmung: Mechrolab Dampfdruckosmometer.

8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (2): Das Gemisch aus 1.00 g (10.8 mmol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**7**)⁴), 1.75 g (15.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 30 ml Pentan wurde unter Rühren bei –20 °C innerhalb von 30 min tropfenweise mit 3.90 g (15.4 mmol) Bromoform versetzt. Anschließend rührte man 4 h im Eisbad, versetzte vorsichtig mit Wasser, trennte die Phasen, extrahierte mit Pentan, trocknete die vereinigten Pentanphasen mit Na₂SO₄/K₂CO₃ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 50–60 °C (Bad)/0.001 Torr 1.96 g (68%) **2** als farblose Flüssigkeit. – MS (20 eV): *m/e* 266, 264, 262 (1.3, 2.6, 1.1% M⁺); 201, 199,

197 (11, 22, 11, $M^+ - C_5H_5$); 185, 183 (8, 10, $M^+ - Br$); 104 (100, $M^+ - 2 Br$); 103 (24); 78 (24); 77 (12). – 1H -NMR (C_2Cl_4): $\delta = 2.73, 2.20$ (jeweils m, 2-H, 5-H); 1.97 (Doppelmultiplett 3-H oder 4-H mit $J_{3,4} = 10.3$ Hz); 1.2–1.7 (m, 1-H, 4-H oder 3-H, 6-H₂, 7-H). – ^{13}C -NMR: Lit.⁵.

$C_8H_8Br_2$ (264.0) Ber. C 36.43 H 3.06

Gef. C 36.21 H 3.02 Molmasse 268 (osmometr. in Aceton)

[3,4-*D*₂]-8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (**2a**): Gemäß der Vorschrift für **2** aus [1,7-*D*₂]Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**7a**)⁴. Im Vergleich zu **2** fehlt im 1H -NMR-Spektrum von **2a** das Doppelmultiplett bei δ 1.97, während das Integral des Multipletts bei 1.2–1.7 ein Proton weniger anzeigt und die Multipletts bei 2.75 und 2.20 sich verengt haben.

Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (**8**): Zu 2.0 g (87 mmol) Natrium in 50 ml auf $-70^\circ C$ gekühltem Ammoniak tropfte man unter Rühren innerhalb von 30 min 4.00 g (15.1 mmol) **2** in 20 ml absol. Ether. Bei $-70^\circ C$ rührte man noch 2 h, fügte portionsweise 6.0 g (112 mmol) NH_4Cl zu und ließ dann auf Raumtemp. kommen. Dabei verdampftes NH_3 leitete man, um eventuell mitgerissenes Produkt aufzufangen, durch eine auf $-25^\circ C$ gekühlte Falle. Nach vorsichtiger Hydrolyse behandelte man Kolben- und Falleninhalte mit Ether, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase noch einmal mit Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen über K_2CO_3 und destillierte das Solvens über eine 40-cm-Vigreuxkolonne ab. Aus dem Rückstand destillierten über eine 8-cm-Vigreuxkolonne bei $29-32^\circ C/16$ Torr 0.84 g (52%) **8** als farblose Flüssigkeit. Das 1H -NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturangaben^{6,7} für auf unabhängigem Weg gewonnenes **8** überein. – ^{13}C -NMR: Lit.⁵.

5-Ethynyl-1,3-cyclohexadien (**9**): Zu 4.81 g (18.2 mmol) **2** in 30 ml absol. Ether tropfte man unter Kühlung auf $0^\circ C$ und Rühren innerhalb von 20 min 25 ml 1.3 N etherisches Methylolithium (32.5 mmol). Man ließ weitere 30 min bei $0^\circ C$ rühren, hydrolysierte dann vorsichtig, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase mit Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na_2CO_3/Na_2SO_4 und destillierte das Solvens über eine 40-cm-Vigreuxkolonne ab. Etherreste entfernte man bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum. Aus dem Rückstand destillierten bei $30-35^\circ C/12$ Torr 0.80 g einer farblosen Flüssigkeit, die laut 1H -NMR-Spektrum und Gaschromatogramm (Säule 20% Silikonöl SE 30 auf Chromosorb P) aus drei Komponenten bestand. Unter der Annahme gleicher Flächenfaktoren im Gaschromatogramm lagen vor: 87% **9** (kürzeste Retentionszeit), 5% Phenylacetylen (mittlere Retentionszeit) und 8% einer unbekanntes Komponente (längste Retentionszeit). Ausb. an **9** und Phenylacetylen ca. 39%. – 1H -NMR (C_2Cl_4): **9**: $\delta = 5.5-6.1$ (m, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 3.25 (m, 5-H), 2.15–2.50 (m, 6-H₂), 1.97 (d, Ethinyl-H, $J_{5,Ethinyl-H} = 2.6$ Hz); Phenylacetylen: $\delta = 7.1-7.6$ (m), 2.96 (s); unbekanntes Komponente: $\delta = 2.75$ (m), 1.07 (m).

[2-*D*]-5-Ethynyl-1,3-cyclohexadien (**9a**): Darstellung analog **9** aus **2a**. Im 1H -NMR-Spektrum ist im Vergleich zu **9** das Multiplett bei $\delta = 5.5-6.1$ in der Form verändert und sein Integral zeigt nur drei Protonen an. Die bei **9** beobachteten Verunreinigungen traten nicht auf.

10-Ethynyl-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3,5-dion (**10**): Bei der Vereinigung der Lösungen von 150 mg (1.25 mmol) rohem **9** und 220 mg (1.25 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion in je 10 ml Essigsäure-ethylester verschwand die rote Dienophilfarbe sofort. Verdampfen des Solvens i. Vak. erbrachte in quantitativer Ausbeute **10** als farblose Kristalle mit Schmp. $160-170^\circ C$, nach Umlösen aus Methanol mit Schmp. $181-183^\circ C$. – IR (KBr): 3260 ($\equiv C-H$), 2120 ($C\equiv C$, schwach), 1770 und 1710 (Urazol) cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.40$ (s, C_6H_5), 6.35–6.80 (m, 8-H, 9-H), 4.75–5.20 (m, 1-H, 7-H), 3.28 (ddt, 10-H, $J_{10,11syn} = 9.1$, $J_{10,11anti} = 4.0$, $J_{1,10} = J_{10,Ethinyl-H} = 2.6$ Hz), 2.58 (ddd, 11-H_{syn}, $J_{7,11syn} = 3.1$, $J_{11,11} = 13.0$ Hz), 2.10 (d, Ethinyl-H), 1.66 (ddd, 11-H_{anti}, $J_{7,11anti} = 2.7$ Hz).

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279.3) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.04 Gef. C 68.93 H 4.93 N 14.97

5-Phenyl-3-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)isoxazol (12)

a) *Aus 9*: 100 mg (0.83 mmol) rohes **9** und 150 mg (0.85 mmol) 2,3,5,6-Tetramethylbenzonnitriloxid²⁵⁾ wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Man engte ein, nahm in 5 ml Benzol auf, fügte 200 mg (0.88 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon zu und kochte 1 h unter Rückfluß. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde an einer kurzen Säule mit neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Benzol/Ether (1:1) eluierte man 80 mg (34%) **12** als farblose Kristalle, die nach Umlösen aus Methanol bei 180–181 °C schmolzen. – MS (70 eV): $m/e = 277$ (49%, M^+), 172 (100, $M^+ - C_6H_5CO$), 105 (88, C_6H_5CO), 77 (93, $C_6H_5^+$). – ¹H-NMR: Abb. 1 und Text. – ¹³C-NMR: Abb. 2 und Text.

$C_{19}H_{19}NO$ (277.4) Ber. C 82.28 H 6.90 N 5.05 Gef. C 81.97 H 6.86 N 5.21

b) *Aus Phenylacetylen*: 1.00 g (9.80 mmol) Phenylacetylen und 1.00 g (5.71 mmol) 2,3,5,6-Tetramethylbenzonnitriloxid wurden in 10 ml Dichlormethan 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Einengen i. Vak. hinterblieben die farblosen Kristalle von **12** in quantitativer Ausbeute, schmolzen nach Umlösen aus Methanol bei 180–181 °C und waren in allen Belangen identisch mit dem Produkt aus a).

5-[4-¹²C]-D]Phenyl-3-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)isoxazol (12a): Darstellung entsprechend Weg a) für **12**, nur aus **9a**. Die Säulenchromatographie lieferte **12a** im Gemisch mit unbekanntem Komponenten, aus dem es mittels Dickschichtchromatographie (Kieselgel Merck PF₂₅₄₊₃₆₆, einmal mit Benzol entwickeln, Eluieren mit Dichlormethan) isoliert wurde. Nach Umlösen aus Methanol fielen unregelmäßige Kristalle an, die sich ab 120 °C in Nadeln mit Schmp. 168–177 °C umwandelten. – MS (70 eV): $m/e = 278$ (51%, M^+), 172 (100, $M^+ - C_6H_4DCO$), 106 (55, $C_6H_4DCO^+$), 78 (70, $C_6H_4D^+$). – ¹H-NMR: Abb. 1.

5-[4-¹²C,4-D]Phenyl-3-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)isoxazol (12b) und 5-Phenyl-3-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)[4-¹²C]isoxazol (12c)

a) *[1-¹²C,1-D]Benzvalen (16)*: Nach Lit.²⁶⁾ erhielt man aus 14.1 g (213 mmol) Cyclopentadien, 213 mmol Methylolithium, 20 ml (310 mmol) [D₂, ¹²C]Dichlormethan und weiteren 280 mmol Methylolithium 4.74 g (28%) **16**, gelöst in ca. 180 ml Ether. Im ¹H-NMR-Spektrum dieser Lösung ist die Intensität der Bande bei δ 3.74 im Vergleich zu nicht markiertem Benzvalen reduziert.

b) *7,7-Dichlor[4-¹²C,4-D]- (17a) und -[3-¹²C,3-D]tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (17b)*: Nach Lit.²⁷⁾ wurden 4.74 g (60.0 mmol) etherisches **16** mit 22.9 g (120 mmol) Trichloressigsäure-ethylester und 12.9 g (240 mmol) Natriummethylat umgesetzt, wobei 12.78 g eines Gemischs anfielen, das als Hauptkomponenten **17a** und **17b** (ca. 8.9 g, 90%), Trichloressigsäure-ethylester und das Etherinsertionsprodukt des Dichlorcarbens enthielt. Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) sind die bei der nicht markierten Substanz weiter aufgespaltenen Dubletts von 3- und 4-H bei δ 2.80 und 2.35 auf je ein breites Singulett mit der Intensität eines halben Protons reduziert, entsprechend einem 1:1-Gemisch aus **17a** und **17b**.

c) *4,5-Dichlor-[1-¹²C,1-D]- (18a) und -[7-¹²C,7-D]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (18b)*: Nach b) erhaltenes rohes **17a/17b** wurde gemäß Lit.⁴⁾ in CCl₄ thermolysiert, woraus 11.59 g rohes **18a/18b** hervorgingen. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Integral des Multipletts bei δ 2.1–2.8 im Vergleich zur nicht markierten Substanz das Fehlen eines Protons an.

d) *4-Chlor-[1-¹²C,1-D]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (19)*: Nach c) erhaltenes rohes **18a/18b** wurde gemäß Lit.⁴⁾ mit 6.0 g LiAlH₄ in 250 ml absol. Ether reduziert. Man isolierte 4.39 g **19**, entsprechend 57% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Benzvalen **16**. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das in der nicht markierten Substanz von 1-, 7-H herrührende Signal bei δ 1.84 das Integral für genau ein Proton.

e) $[1-^{12}\text{C}, 1\text{-D}]\text{Tricyclo}[4.1.0.0^{2,7}]\text{hept-3-en}$ (**7b**): Nach dem Verfahren für **7**⁴⁾ wurden 4.39 g (34.4 mmol) **19** mit 4.1 g (178 mmol) Natrium in 90 ml flüssigem Ammoniak entchloriert. Man befreite das bei der Aufarbeitung als Pentanlösung anfallende **7b** nicht vollständig vom Solvens, sondern engte nur bis auf ca. 30 ml ein und kondensierte Pentan und **7b** i. Vak. in eine auf -78°C gekühlte Vorlage über.

f) $8,8\text{-Dibrom}[3-^{12}\text{C}, 3\text{-D}]\text{-}$ (**2b**) und $\text{-}[4-^{12}\text{C}, 4\text{-D}]\text{tetracyclo}[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]\text{octan}$ (**2c**): Das nach e) erhaltene Kondensat wurde gemäß obiger Vorschrift für **2** mit 6.0 g (53.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 13.5 g (53 mmol) Bromoform umgesetzt. Man isolierte 3.96 g **2b/2c**, entsprechend 43% Ausbeute bezogen auf **19**.

g) $5\text{-Ethynyl-}[2-^{12}\text{C}, 2\text{-D}]\text{-}1,3\text{-cyclohexadien}$ (**9b**) und $5\text{-}([2-^{12}\text{C}]\text{Ethynyl})\text{-}1,3\text{-cyclohexadien}$ (**9c**): Nach der Vorschrift für **9** behandelte man das nach f) entstandene **2b/2c** mit 35 mmol Methyllithium und erhielt 560 mg (35%) **9b/9c** in ca. 0.5 ml Ether. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Ether) integrieren sich die Banden im olefinischen Bereich zu 3.5, die restlichen Banden zu 4.0 Protonen, was für ein 1:1-Gemisch aus **9b** und **9c** spricht.

h) *Umwandlung von 9b/9c in 12b/12c*: Gemäß der Vorschrift a) für **12** verfuhr man mit dem nach g) erhaltenen **9b/9c** und isolierte durch Chromatographie an 100 g Al_2O_3 (Akt. I) mit Benzol/Ether (4:1) 300 mg (22%) **12b/12c** mit Schmp. $165\text{--}179^\circ\text{C}$ nach Umlösen aus Methanol/Dichlormethan. Bezogen auf eingesetztes markiertes Benzvalen (**16**) beträgt die Ausbeute 1.9%. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Multiplet von 3-, 5-H und 4-H des Phenylrests das erwartete Integral für 2.5 Protonen. – $^{13}\text{C-NMR}$: Abb. 2.

trans-5,5-Dibromtricyclo[5.1.0.0^{4,6}]oct-2-en (**20**): 2.00 g (7.5 mmol) **2**, gelöst in 50 ml absol. Ether, wurden mit 1 ml Bortrifluorid-Ether versetzt und bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Man goß dann das Gemisch in Eiswasser, neutralisierte vorsichtig mit Na_2CO_3 , trennte die Etherphase ab, extrahierte die Wasserphase noch einmal mit Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei $60\text{--}100^\circ\text{C}$ (Bad)/0.05 Torr 1.43 g einer gelblichen Flüssigkeit, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben **20** als Hauptkomponente (ca. 85%, entsprechend 60% Ausbeute) Banden von Verunreinigungen bei δ 3.1–3.8 und feldaufwärts von 2.5 unter den Signalen von **20** erkennen läßt. $^1\text{H-NMR}$: Lit.²⁰⁾. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1.

Thermolyse von 2 in Chinolin: **2** wurde in der vierfachen Menge Chinolin auf $110\text{--}120^\circ\text{C}$ erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch stellte man anhand der Signale im olefinischen Bereich lediglich die Bildung von **20** fest. Führte man die Reaktion im 10-Torr-Vak. aus, so enthielt das langsam abdestillierende Chinolin lediglich **2** und **20**. Hinweise auf **3**, das im Vergleich zu **2** und **20** bei niedrigerer Temp. sieden müßte, wurden nicht gefunden.

trans-Tricyclo[5.1.0.0^{4,6}]oct-2-en (**21**): 1.43 g rohes **20** (ca. 4.6 mmol) wurde wie bei **8** beschrieben mit Natrium in flüssigem Ammoniak entbromiert. Nach Abdestillieren des Ethers wurden dessen letzte Reste bei Raumtemp. im 15-Torr-Vak. entfernt. Aus dem Rückstand kondensierten bei Raumtemp. und 0.01 Torr 110 mg (22%) **21** als farblose Flüssigkeit in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum übereinstimmend mit Literaturangaben²²⁾. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1.

- 1) Ein Teil dieser Ergebnisse ist Gegenstand einer Kurzmitteilung: *M. Christl* und *M. Lechner*, *Angew. Chem.* **87**, 815 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 765 (1975).
- 2) *W. R. Moore*, *H. R. Ward* und *R. F. Merritt*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961).
- 3) *D. G. Lindsay* und *C. B. Reese*, *Tetrahedron* **21**, 1673 (1965).
- 4) *M. Christl*, *G. Freitag* und *G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* **111**, 2320 (1978).
- 5) *M. Christl* und *W. Buchner*, *Org. Magn. Reson.* **11**, 461 (1978).
- 6) *R. T. Taylor* und *L. A. Paquette*, *Angew. Chem.* **87**, 488 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 496 (1975).
- 7) *L. A. Paquette* und *R. T. Taylor*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5708 (1977).
- 8) *G. Szeimies* und *K. Mannhardt*, unveröffentlichte Ergebnisse. Wir danken Prof. *G. Szeimies* für die Überlassung eines ¹H-NMR-Spektrums von **9**.
- 9) *L. A. Paquette* und *R. T. Taylor*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2745.
- 10) *G. F. Bettinetti* und *A. Gamba*, *Gazz. Chim. Ital.* **100**, 1144 (1970).
- 11) *C. Grundmann* und *P. Grünanger*, *The Nitrile Oxides*, Springer-Verlag, Berlin 1971.
- 12) Vgl. die ¹H-NMR-Spektren anderer Isoxazole: *K. Bast*, *M. Christl*, *R. Huisgen*, *W. Mack* und *R. Sustmann*, *Chem. Ber.* **106**, 3258 (1973); *R. Huisgen* und *M. Christl*, ebenda **106**, 3291 (1973).
- 13) *M. Christl*, *J. P. Warren*, *B. L. Hawkins* und *J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4392 (1973).
- 14) *G. L'abbé*, *G. Mathys* und *S. Toppet*, *J. Org. Chem.* **39**, 3449 (1974).
- 15) *J. Gainer*, *G. A. Howarth*, *W. Hoyle* und *S. M. Roberts*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 226 (1976).
- 16) *R. T. Taylor* und *L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5824 (1977).
- 17) *M. Christl*, *Habilitationschrift*, Univ. Würzburg 1977.
- 18) *M. Christl*, *U. Heinemann* und *W. Kristof*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975).
- 19) *K. B. Wiberg* und *G. Szeimies*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970).
- 20) *M. G. Banwell* und *B. Halton*, *Aust. J. Chem.* **33**, 2277 (1980).
- 21) *W. R. Roth* und *B. Peltzer*, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965).
- 22) *M. Engelhard* und *W. Lüttke*, *Angew. Chem.* **84**, 346 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 310 (1972).
- 23) *W. Spielmann*, *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **90**, 470 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 440 (1978).
- 24) *T. Ishihara*, *T. Ando*, *T. Muranaka* und *K. Saito*, *J. Org. Chem.* **42**, 666 (1977).
- 25) *C. Grundmann* und *J. M. Dean*, *J. Org. Chem.* **30**, 2809 (1965).
- 26) *T. J. Katz*, *R. J. Roth*, *N. Acton* und *E. J. Carnahan*, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973).
- 27) *M. Christl*, *G. Freitag* und *G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* **111**, 2307 (1978).

[131/81]