

## Addition von $\text{CCl}_2$ an sterisch gehinderte Diolefine

Jürgen Höhn<sup>a</sup>, Joachim Pickardt<sup>b</sup> und Peter Weyerstahl<sup>a\*</sup>

Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und

Institut für Anorganische und Analytische Chemie<sup>b</sup>, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 7. Juni 1982

Bei der Reaktion der Diolefine **1–3**, **7**, **9**, **12**, **14–16** und **21** mit  $\text{CCl}_2$  unter Phasentransfer ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von der sterischen Hinderung des Ausgangsolefins bzw. des Mono-Addukts. Die nur wenig gehinderten Vertreter **1–3** liefern fast quantitativ die Bis-Addukte **4–6**, jedoch nahezu ausschließlich in der *meso*-Form. **7** und **21** bilden **8** und **22** als Folgeprodukte der jeweiligen Mono-Addukte. Aus **9**, **12**, **15** und **16** werden überwiegend die Mono-Addukte **10**, **13**, **17** und **18** isoliert, das Bis-Addukt **11** besteht hauptsächlich, **19** nur aus der *meso*-Form. Das stark sterisch gehinderte **14** reagiert nicht mehr. Im Vergleich zur Epoxidierung von Diolefinen zeigt die Addition von  $\text{CCl}_2$  eine viel stärkere Stereoselektivität. – Von *meso*-**11** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

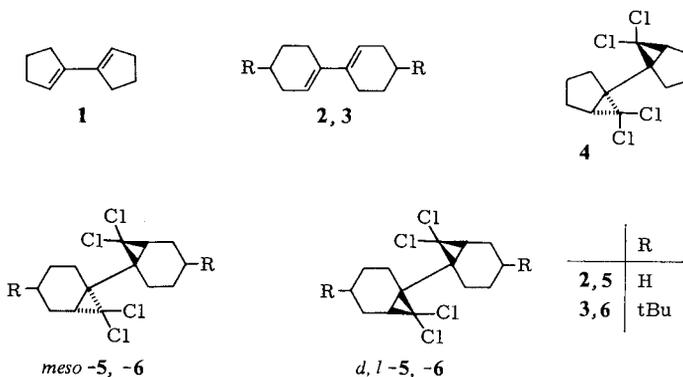
### Addition of $\text{CCl}_2$ to Sterically Hindered Diolefins

Reaction of diolefins **1–3**, **7**, **9**, **12**, **14–16**, and **21** with  $\text{CCl}_2$ , using conditions of phase transfer, reveals a direct dependence of the reaction products on the steric hindrance of the starting olefin and the mono adduct, resp. The less hindered **1–3** yield almost quantitatively the bis adducts **4–6**, however, exclusively the *meso*-form. **7** and **21** yield **8** and **22** as subsequent products of the mono adducts. From **9**, **12**, **15**, and **16** predominantly the mono adducts **10**, **13**, **17**, and **18** were isolated, the bis adduct **11** consists mainly, **19** only of the *meso*-isomer. The highly sterically hindered **14** does not react at all. In comparison to epoxidation of diolefins the addition of  $\text{CCl}_2$  exhibits a much greater stereoselectivity. – An X-ray analysis of *meso*-**11** was performed.

Vor einiger Zeit beschrieben wir die Trennung und Zuordnung diastereomerer  $\text{CCl}_2$ -Bis-Addukte an Diolefine<sup>1)</sup>. Dabei konnte gezeigt werden, daß bei völlig unbehinderten Dienen wie Butadien oder (*E,E*)-2,4-Hexadien *meso*- und *d,l*-Bis-Addukt etwa im Verhältnis 1:1 gebildet werden, Substitution, besonders in 2- oder 3-Stellung des Dien-Systems, jedoch die Bildung der *d,l*-Form behindert, so daß die *meso*-Form überwiegt. Zur Zuordnung eignen sich die hochaufgelösten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, sofern beide Diastereomere erhältlich sind. Die Bestimmung des Dipolmoments, nach wie vor die verläßlichste Methode, gestattet eine Zuordnung auch dann, wenn nur eine Form vorliegt.

Es ist bekannt, daß die Ausbeuten bei der  $\text{CCl}_2$ -Addition an Olefine mit steigender Substitution der Doppelbindung durch Alkyl- oder Arylgruppen zunehmen. Sterische Hinderung durch voluminöse Substituenten führt jedoch zum Sinken der Ausbeute bis hin zum Ausbleiben jeglicher Reaktion<sup>2)</sup>. Wir wollten nun hochsubstituierte und anderweitig sterisch gehinderte Diolefine mit  $\text{CCl}_2$  unter Phasentransfer-Bedingungen umset-

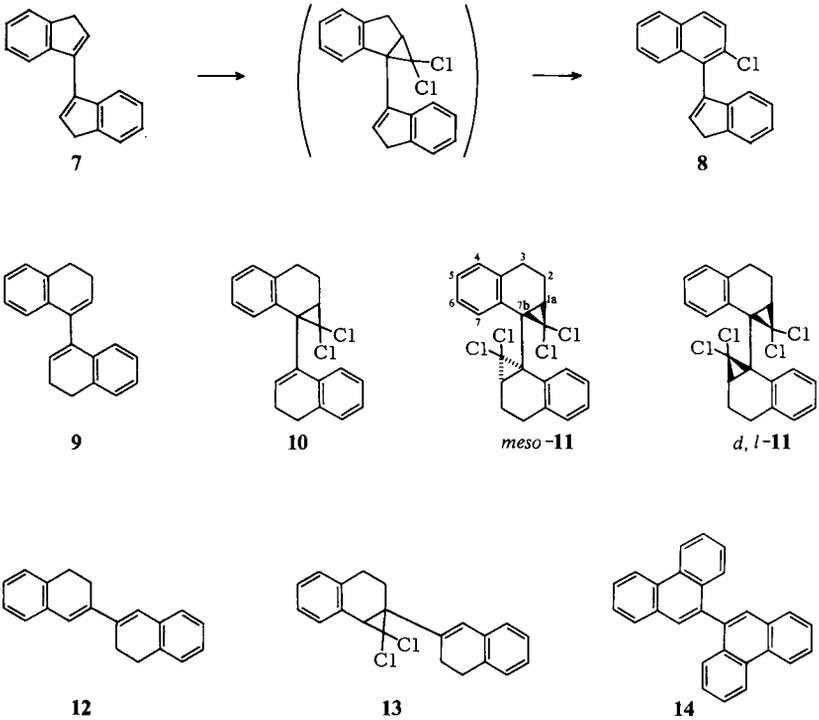
zen und prüfen, ob Bis- oder nur Mono-Addition eintritt und im Falle der Bis-Addition die Diastereomeren untersuchen.



Die Bicycloalkenyle **1**–**3** ergeben mit über 90% Ausbeute  $\text{CCl}_2$ -Bis-Addukte, wobei **1** und **2** ausschließlich die kristallisierten *meso*-Produkte **4** und **5** bilden. Dipolmomente von 1.00 bzw. 0.89 D beweisen die Konfiguration eindeutig. Da auch die empfindlichste Methode zum Nachweis kleinster Mengen eines zweiten Diastereomeren, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte bzw. Mutterlaugen<sup>1)</sup>, nur ein Isomeres anzeigt, besteht somit eine sehr hohe Stereoselektivität dieser Reaktion. Zum Vergleich sei angeführt, daß die Epoxidierung von **1** ein Diastereomeregemisch von 68% *meso*- und 32% *d,l*-Bisepoxid ergibt<sup>3)</sup>. Der Dichlorcyclopropanring hat also einen sehr stark lenkenden Einfluß auf die Angriffsrichtung eines zweiten  $\text{CCl}_2$ . Bei der Reaktion des bisher noch unbekanntes **3** wird das kristallisierte *meso*-**6** als Hauptprodukt gebildet (Dipolmoment 1.14 D), in den Mutterlaugen finden sich jedoch (nach  $^{13}\text{C}$ -NMR) geringe Mengen des nicht isolierbaren *d,l*-**6**.

Die Anellierung durch je einen Benzolring wie in **7** setzt die Reaktivität gegenüber  $\text{CCl}_2$  deutlich herab. So konnte kein Bis-Addukt bzw. dessen Folgeprodukt isoliert werden. Lediglich das Folgeprodukt<sup>4)</sup> **8** des Mono-Addukts wurde in bescheidener Ausbeute gebildet.

Besonders interessant ist der Vergleich der drei Ausgangsprodukte **9**, **12** und **14**. Bei normalen Reaktionsbedingungen wird aus **9** nur das Mono-Addukt **10** gebildet, nach fünftägigem Erhitzen unter Rückfluß können neben 75% **10** auch etwa 20% Bis-Addukt isoliert werden, die ihrerseits durch Chromatographie in *meso*- und *d,l*-**11** (etwa 20:1) aufgetrennt werden. Rückgewonnenes **10** wurde mit Vorteil wieder in die Reaktion eingesetzt, um genügend *d,l*-**11** zur Dipolmomentmessung zu erhalten. *meso*- und *d,l*-**11** zeigen sehr interessante spektroskopische Daten. In *meso*-**11** ist das axiale Proton an C-3 mit  $\delta = 3.27$  stark tieffeldverschoben, was sich durch eine Hauptkonformation des Sechsrings mit einer räumlichen Nähe des *endo*-ständigen Chlor-Atoms erklärt. Dies wird durch die kleinen vicinalen Kopplungskonstanten von 4.5 und 2.5 Hz des Protons an C-1a mit denen an C-2 bestätigt, da sich im Dreiding-Modell Interplanarwinkel von etwa 50° bis 70° ergeben. Im Gegensatz dazu herrscht in *d,l*-**11** eine Konformation vor, bei der das 1a-H mit dem äquatorialen 2-H einen Winkel von 20°, mit

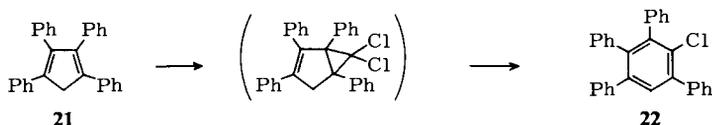
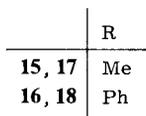
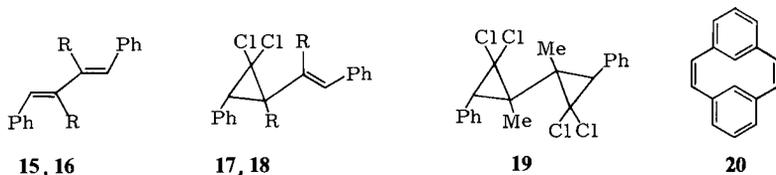


dem axialen 2-H einen solchen von  $140^\circ$  bildet, wie die Kopplungskonstanten von 9.5 bzw. 6.5 Hz zeigen. Auch die Konformationen, die durch Rotation um die 7b–7b'-Bindung entstehen, scheinen in Lösung ziemlich festgelegt zu sein. So stehen in *meso*-11 die Cyclopropanringe weitgehend in *anti*-Stellung, was durch deutliche Hochfeldverschiebung des Protons 1a-H ( $\delta = 2.09$ ), bedingt durch eine Lage über dem jeweils anderen Benzolkern, und die Tieffeldverschiebung des aromatischen Protons an C-7 ( $\delta = 7.93$ ) durch die räumliche Nähe zu einem *exo*-ständigen Chlor-Atom, angezeigt wird. Dagegen stehen in *d, l*-11, durch die sterische Hinderung der 7-H und der *exo*-Chlor-Atome bedingt, die Dreiringe fast *syn* zueinander. Die daraus folgende räumliche Nähe von *exo*-Chlor-Atom und 1a-H ergibt eine Tieffeldverschiebung zu  $\delta = 2.88$  für letzteres. Gleichzeitig liegen die beiden Benzolringe teilweise übereinander und erfahren so durch gegenseitige Abschirmung eine Hochfeldverschiebung bis etwa  $\delta = 6.9$ .

12 ist offenbar noch weniger reaktiv als 9. So wurde auch das Mono-Addukt 13 in guter Ausbeute erst nach 48 Stunden gebildet. Ein Bis-Addukt war in keinem Falle nachweisbar, nicht einmal massenspektroskopisch, auch nicht wenn 13 erneut in die Reaktion eingesetzt wurde. Das Biphenanthryl 14 schließlich ergibt auch unter drastischsten Bedingungen keine Spur irgendeines Reaktionsproduktes.

Die beiden in 2,3-Stellung substituierten 1,4-Diphenylbutadiene 15 und 16 eignen sich ebenfalls gut, um den sterischen Einfluß zu beobachten. 15 bildet zwar hauptsächlich auch nur das Mono-Addukt 17, aber unter etwas schärferen Bedingungen werden

fast 50% Bis-Addukt **19** erhalten, wobei wiederum ausschließlich die *meso*-Form (1.42 D) gebildet wird. Das stärker gehinderte **16** ist nicht mehr in der Lage, ein Bis-Addukt zu bilden. Es kann lediglich **18** isoliert werden.



Interessante Wechselwirkungen der Ringe, auch besondere spektroskopische Daten, hatten wir uns von dem Bis-Addukt des Metacyclophans **20** erhofft. Leider ist **20** trotz schonendster Reaktionsbedingungen zu empfindlich. Es bildet Produktgemische nicht reproduzierbarer Zusammensetzung, aus denen trotz mehrfacher Chromatographie kein  $\text{CCl}_2$ -Addukt isolierbar war.

Das Tetraphenylcyclopentadien **21** schließlich ist eine gute Vergleichssubstanz zum Cyclopentadien, das mit überschüssigem  $\text{CCl}_2$  nach der Phasentransfer-Methode ein stabiles Bis-Addukt in guten Ausbeuten lieferte<sup>1,5</sup>. **21** ist viel empfindlicher als Cyclopentadien und ergibt neben viel polymerem Material lediglich das aromatisierte Mono-Addukt **22**. Die sterisch erschwerte Addition an **21** und die Bildung eines besonders stabilisierten Kations bei der Ringöffnung verhindern gemeinsam die Bildung eines Bis-Addukts.

## Diskussion

In noch weit höherem Maße als bei der Bildung von  $\text{CCl}_2$ -Addukten an Monoolefine sind sterische Faktoren bei der zweimaligen Reaktion von  $\text{CCl}_2$  an Diolefine maßgebend. Dabei können vier Fälle mit zunehmender sterischer Hinderung klar unterschieden werden: Bildung von *meso*- und *d,l*-Bis-Addukt; Bildung von lediglich *meso*-Bis-Addukt; Bildung von Mono-Addukt; keine Reaktion. Besonders der zweite Fall ist interessant, da hierbei die Stereoselektivität des Angriffs des zweiten Dichlorcarben-Moleküls sichtbar wird. Die Zuordnung zur *meso*-Reihe kann in allen Fällen zweifelsfrei durch die Dipolmomente erfolgen. Zudem erlaubt die Röntgenstrukturanalyse von *meso*-**11** Analogieschlüsse.

### Röntgenstrukturanalyse von *meso*-11<sup>\*)</sup>

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, die Gitterkonstanten betragen  $a = 1973.3(9)$ ,  $b = 1408.3(7)$  und  $c = 1387.6(8)$  pm, die Raumgruppe ist  $Pcab$  (Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe  $Pbca$ , Nr. 61),  $Z = 8$  Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) für die Nichtwasserstoffatome mit Standardabweichungen und äquivalente Temperaturfaktoren  $B_{eq}$   
 $B_{eq} = \frac{1}{3}(B_{11} + B_{22} + B_{33})$

ATOM	X	Y	Z	$B_{eq}$
Cl (1)	4426(1)	1982(1)	1229(1)	3,76( 9)
Cl (2)	2982(1)	2252(1)	1438(1)	4,18(18)
Cl (3)	2139(1)	3763(1)	4059(1)	4,29(18)
Cl (4)	2435(1)	4609(1)	2228(1)	4,65(18)
C (1)	3684(3)	2715(5)	1681(4)	3,26(37)
C (2)	3879(3)	3770(4)	1495(5)	3,11(36)
C (3)	4510(3)	4236(5)	1087(5)	3,57(37)
C (4)	4882(4)	4796(5)	1811(5)	3,68(38)
C (5)	5128(3)	4884(4)	2545(5)	2,86(35)
C (6)	4669(3)	3345(5)	2839(4)	2,35(32)
C (7)	3969(3)	3376(4)	2473(5)	2,77(33)
C (8)	4936(3)	2597(5)	3405(4)	2,79(34)
C (9)	5594(4)	2666(5)	3727(5)	4,18(41)
C (10)	6828(4)	3362(7)	3480(6)	4,72(47)
C (11)	5785(4)	4099(5)	2980(5)	3,91(42)
C (12)	2985(3)	4117(5)	3285(5)	3,11(34)
C (13)	7419(3)	4562(4)	3696(5)	2,78(34)
C (14)	3517(3)	4748(4)	4779(5)	2,48(38)
C (15)	4810(3)	4885(5)	5190(5)	3,13(36)
C (16)	3752(3)	3814(5)	5883(5)	2,58(34)
C (17)	3473(3)	2781(4)	4183(5)	2,87(32)
C (18)	3444(3)	3536(4)	3325(4)	2,28(33)
C (19)	3213(3)	1872(5)	3523(5)	2,66(34)
C (20)	3236(3)	1187(5)	4554(5)	3,16(37)
C (21)	3516(3)	1394(5)	5387(5)	3,48(40)
C (22)	3767(4)	2387(5)	5724(5)	3,48(38)

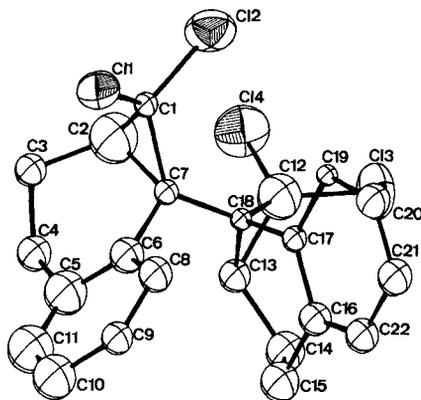


Abb. 1. Struktur des Moleküls in kristallisiertem *meso*-11 (die Cl-Atome sind mit anisotropen, die C-Atome mit äquivalenten Temperaturfaktoren eingezeichnet, die H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50238, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> wurden unter Verwendung monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) die Intensitäten von 2830 Reflexen mit  $2\Theta \leq 45^\circ$  gemessen. 1856 Reflexe mit Intensitäten  $I \geq 2\sigma(I)$  wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Es wurde eine Lorentz- und Polarisations-, jedoch keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELX 76<sup>6)</sup>) ermittelt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen der H-Atome wurden rechnerisch ermittelt und die H-Atome mit festen Temperaturfaktoren ( $B = 8.0 \text{ \AA}^2$ ) dem Strukturmodell hinzugefügt, jedoch nicht verfeinert. Der endgültige R-Wert betrug 0.076.

In Tab. 1 sind die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome und die äquivalenten Temperaturfaktoren angegeben. Die Struktur des Moleküls ist in Abb. 1 dargestellt. In Tab. 2 sind die Bindungslängen und in Tab. 3 die Bindungswinkel im Molekül zusammengestellt.

Tab. 2. Bindungslängen mit Standardabweichungen

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
C1(1)-C(1)	175.9(7)	C(7)-C(18)	159(1)
C1(2)-C(1)	176.6(7)	C(8)-C(9)	137(1)
C1(3)-C(12)	177.0(7)	C(9)-C(10)	140(1)
C1(4)-C(12)	177.5(7)	C(10)-C(11)	139(1)
C(11)-C(2)	150(1)	C(12)-C(13)	148(1)
C(11)-C(7)	156(1)	C(12)-C(18)	151(1)
C(2)-C(3)	154(1)	C(13)-C(14)	154(1)
C(2)-C(7)	153(1)	C(13)-C(18)	154(1)
C(3)-C(4)	155(1)	C(14)-C(15)	154(1)
C(4)-C(5)	159(1)	C(15)-C(16)	151(1)
C(5)-C(6)	140(1)	C(16)-C(17)	140(1)
C(5)-C(11)	140(1)	C(16)-C(22)	141(1)
C(6)-C(7)	151(1)	C(17)-C(18)	152(1)
C(6)-C(8)	140(1)	C(17)-C(19)	140(1)
		C(19)-C(20)	140(1)
		C(20)-C(21)	139(1)
		C(21)-C(22)	140(1)

Tab. 3. Bindungswinkel mit Standardabweichungen

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C1(1)-C(1)-C1(2)	111.1(4)	C(6)-C(8)-C(9)	120.3(6)
C1(3)-C(12)-C1(4)	108.0(4)	C(8)-C(9)-C(10)	119.7(7)
C1(1)-C(1)-C(2)	122.5(5)	C(9)-C(10)-C(11)	120.6(7)
C1(1)-C(1)-C(7)	118.1(5)	C(10)-C(11)-C(5)	120.2(7)
C1(2)-C(1)-C(2)	116.1(5)	C(13)-C(12)-C(18)	61.9(4)
C1(2)-C(1)-C(7)	120.8(5)	C(12)-C(13)-C(14)	123.5(6)
C1(3)-C(12)-C(13)	119.7(5)	C(12)-C(13)-C(18)	59.9(4)
C1(3)-C(12)-C(18)	116.6(5)	C(13)-C(14)-C(15)	109.1(5)
C1(4)-C(12)-C(13)	119.0(5)	C(14)-C(15)-C(16)	110.6(5)
C1(4)-C(12)-C(18)	125.7(5)	C(15)-C(16)-C(17)	120.2(6)
C(2)-C(1)-C(7)	59.9(4)	C(15)-C(16)-C(22)	121.5(6)
C(1)-C(2)-C(3)	123.7(5)	C(16)-C(17)-C(18)	118.9(5)
C(1)-C(2)-C(7)	61.9(4)	C(16)-C(17)-C(19)	121.1(6)
C(2)-C(3)-C(4)	108.0(5)	C(7)-C(18)-C(12)	126.6(5)
C(3)-C(4)-C(5)	107.2(5)	C(7)-C(18)-C(13)	113.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(5)	C(12)-C(18)-C(13)	50.2(4)
C(4)-C(5)-C(11)	121.4(6)	C(17)-C(19)-C(20)	119.2(6)
C(5)-C(6)-C(7)	117.0(5)	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(6)
C(5)-C(6)-C(8)	120.5(6)	C(20)-C(21)-C(22)	119.4(6)
C(1)-C(7)-C(2)	58.2(4)	C(16)-C(22)-C(21)	121.0(6)
C(2)-C(7)-C(6)	115.4(5)		
C(6)-C(7)-C(18)	111.7(5)		

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: in  $\text{CDCl}_3$ , Varian EM-390, Bruker WH-270 und WH-400 (TMS als innerer Standard). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: in  $\text{CDCl}_3$ , Varian CFT-20; von den in großer Zahl auftretenden und nur selten exakt zuzuordnenden  $\delta$ -Werten für olefinische bzw. aromatische C-Atome werden nur die besonders charakteristischen angegeben. – Massenspektren: Varian MAT-711, 70 eV; alle  $\text{CCl}_2$ -Mono- bzw. Bis-Addukte zeigen die für die entsprechende Anzahl von Cl-Atomen typische Isotopenverteilung. Außer dem meist schwachen Molpeak werden die entsprechenden Fragmente M – Cl, – HCl, – 2 Cl usw. registriert. – Dipolmomente: Dipolmeter WTW-01, in Benzol bei 20°C. – Schmp.: Büchi SMP-20. – Sdpp.: Luftbadtemp. bei Kugel-

rohrdestillation (KRD). – SC: Kieselgel. – DC: Merck Alufolie Kieselgel 60 F<sub>254</sub>. – PDC: Merck PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>. – Bei allen Aufarbeitungen wurde die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

### Darstellung der Diene

*1,1'-Bi-1-cyclopentenyl* (1) und *1,1'-Bi-1-cyclohexenyl* (2) werden durch reduktive Dimerisierung der Ketone und anschließende Dehydratisierung der Pinakole nach Lit.<sup>7)</sup> dargestellt. Analog werden aus 77.0 g (0.50 mol) 4-*tert*-Butyl-1-cyclohexanon, 10.8 g (0.40 mol) Aluminium-Grieß und 3.4 g HgCl<sub>2</sub> in 50 ml Benzol 60.8 g (78%) 4,4'-*Di-tert-butyl-1,1'-bicyclohexyl-1,1'-diol* erhalten, Schmp. 164 °C (Lit.<sup>8)</sup>: 161.5–162 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ = 0.88 (s; tBu). – Daraus werden in 300 ml absol. Pyridin mit 60 ml POCl<sub>3</sub> bei 0 °C, dann 6 h bei 100 °C, 24.9 g (46%) 4,4'-*Di-tert-butyl-1,1'-bi-1-cyclohexenyl* (3) erhalten, Schmp. 153 °C (aus Benzin). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ = 0.90 (s; tBu), 1.15–1.40 (m; CH<sub>2</sub>), 1.65–2.40 (m; CH<sub>2</sub>), 5.66 (mc; HC=).

*3,3'-Bi-1-H-indenyl* (7), nach Lit.<sup>9)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ = 3.50 (s, br; CH<sub>2</sub>), 6.66 (s, br; 2-H), 7.05–7.6 (m; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 38.4 (t; C-1), 120.8 (d; C-2).

*3,3',4,4'-Tetrahydro-1,1'-binaphthyl* (9), nach Lit.<sup>10)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ = 2.25–2.55 (m; 3-H), 2.93 (t, *J* = 7 Hz; 4-H), 6.10 (t, *J* = 4 Hz; 2-H), 6.85–7.2 (m; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 23.4 (t; C-3), 28.4 (t; C-4).

*3,3',4,4'-Tetrahydro-2,2'-binaphthyl* (12), nach Lit.<sup>11)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz): δ = 2.71 (t, *J* = 8 Hz; 3-H), 2.94 (t, *J* = 8 Hz; 4-H), 6.76 (s; 1-H), 7.11–7.24 (m; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 24.5 (t; C-3), 28.2 (t; C-4).

*9,9'-Biphenanthryl* (14), nach Lit.<sup>12)</sup>.

*(E,E)-2,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-1,3-butadien* (15), nach Lit.<sup>13)</sup>.

*(E,E)-1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien* (16), nach Lit.<sup>14)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ = 6.33 (s; 1-H), 6.7–7.4 (m; Ph).

*2,2-Metacyclophan-1,9-dien* (20), nach Lit.<sup>15)</sup>.

*1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien* (21), nach Lit.<sup>16)</sup>.

### Reaktion der Diene mit CCl<sub>2</sub>

*Allgemeine Vorschrift:* Die Lösungen von 0.1 mol Dien in 30 ml CHCl<sub>3</sub> werden zu einem stark gerührten, auf 60 °C erhitzten Gemisch von 60 ml CHCl<sub>3</sub>, 100 ml 50proz. Natronlauge und 0.2 g Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEAC) getropft. Danach wird unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird nach Zugabe von 400 ml Wasser 3mal mit je 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Das Rohprodukt wird wie im einzelnen beschrieben weiterverarbeitet. – Die Ansätze können bei wertvollen Dienen auch ohne weitere Änderung auf ein Zehntel verkleinert werden.

*Reaktion von 1:* Aus 13.4 g 1 werden nach 1 h 28.0 g (93%) *meso-6,6',6'-Tetrachlor-1,1'-bi(bicyclo[3.1.0]hexyl)* (4) erhalten. Reinigung durch KRD, Sdp. 90 °C/0.05 Torr, und Umkristallisation aus Benzin, Schmp. 59–60 °C. – Dipolmoment: 1.00 D. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.47 (dd, *J* = 5.5 und 1.5 Hz; 5-H), 1.61 (mc; 2H), 1.84 (mc; 2H), 2.08 (ddd, *J* = 14, 10 und 5 Hz; 2-H), 2.23 (ddd, *J* = 13, 10 und 8 Hz; 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 25.1 (t; C-3), 28.1 (t; C-4), 33.5 (t; C-2), 43.9 (d; C-5), 47.3 (s; C-1), 70.5 (s; C-6).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub> (300.1) Ber. C 48.04 H 4.70 Gef. C 48.28 H 4.83

**Reaktion von 2:** Aus 16.2 g **2** werden nach 1 h 31.3 g (95%) *meso-7,7,7',7'-Tetrachlor-1,1'-bi(bicyclo[4.1.0]heptyl)* (**5**) erhalten. Reinigung durch KRD, Sdp.  $95^\circ\text{C}/0.05$  Torr, und Umkristallisation aus Benzin, Schmp.  $70-72^\circ\text{C}$ . – Dipolmoment: 0.89 D. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 1.41$  (mc; 8H), 1.59 (mc; 2H), 1.74 (mc; 2H), 1.90 (mc; 2H), 2.11 (mc; 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18.6$ , 18.8 (2t; C-3, -4), 20.3 (t; C-5), 24.6 (t; C-2), 30.9 (d; C-6), 36.1 (s; C-1), 70.1 (s; C-7).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_4$  (328.1) Ber. C 51.25 H 5.55 Gef. C 51.07 H 5.42

**Reaktion von 3:** Aus 2.74 g (0.01 mol) **3** werden nach 1 h 4.00 g (91%) *4,4'-Di-tert-butyl-7,7,7',7'-tetrachlor-1,1'-bi(bicyclo[4.1.0]heptyl)* (**6**) erhalten. Umkristallisation aus Benzin ergibt reines *meso-6*, Schmp.  $202^\circ\text{C}$ . – Dipolmoment: 1.14 D. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 0.80$  (s; tBu), 1.27–1.56 (m; 10H), 1.97 (mc; 4H), 2.36 (ddd,  $J = 15, 5$  und  $2.5$  Hz;  $2\text{-H}_{eq}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.8$  (t; C-3), 21.7 (t; C-2), 26.8 (t; C-5), 27.0 (q;  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 32.5 (s;  $\text{CMe}_3$ ), 33.6 (d; C-4), 36.9 (s; C-1), 39.9 (d; C-6), 70.4 (s; C-7).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cl}_4$  (440.3) Ber. C 60.01 H 7.78 Gef. C 59.88 H 7.59

In der Mutterlauge wird durch wiederholtes Auskristallisieren von *meso-6* schließlich *d,l-6* angereichert. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.9$ , 20.2 (t; C-3), 21.4, 22.2 (t; C-2), 25.9, 26.2 (t; C-5), 27.3 (q;  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 32.1 (s;  $\text{CMe}_3$ ), 33.1 (d; C-4), 35.4, 36.6 (s; C-1), 39.5, 40.3 (d; C-6), 69.7 (s; C-7).

**Reaktion von 7:** Aus 2.30 g (0.01 mol) **7** werden unter  $\text{N}_2$  im Dunkeln nach 1 h 2.7 g Rohprodukt erhalten. Nach SC werden 0.11 g (4%) *2-Chlor-1-(1H-inden-3-yl)naphthalin* (**8**) isoliert, Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.04$  Torr (KRD). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 3.74$  (d,  $J = 2$  Hz;  $1\text{-H}$ ), 6.65 (t,  $J = 2$  Hz;  $2\text{-H}$ ), 6.90 (dd,  $J = 7$  und  $1$  Hz;  $4\text{-H}$ ), 7.20, 7.26, 7.38, 7.49 (4 ddd,  $J = 8, 7$  und  $1.5$  Hz; Ar-H), 7.59 (d,  $J = 9$  Hz; 3-H), 7.61 (d,  $J = 7$  Hz; Ar-H), 7.71 (dd,  $J = 8$  und  $1.5$  Hz; Ar-H), 7.82 (d,  $J = 9$  Hz; 4-H), 7.88 (d, br,  $J = 8$  Hz; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 38.7$  (t; C-1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{Cl}$  (276.8) Ber. C 82.46 H 4.73 Gef. C 82.09 H 4.58

**Reaktion von 9:** Aus 25.8 g **9** werden nach 5 d 41.9 g Rohprodukt erhalten, Trennung durch SC mit Benzin.

1. Fraktion: 0.38 g (1%) *d,l-1,1,1',1'-Tetrachlor-1a,1a',2,2',3,3',7b,7b'-octahydro-1H,1'H-7b,7b'-bi(cyclopropa[a]naphthyl)* (*d,l-11*), Schmp.  $222^\circ\text{C}$  (aus Ether). – Dipolmoment: 3.6 D. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 1.50$  [dddd,  $J(2_{ax}2_{eq}) = J(2_{ax}3_{ax}) = 13.5$ ,  $J(2_{ax}1a) = 6.5$ ,  $J(2_{ax}3_{eq}) = 4$  Hz;  $2\text{-H}_{ax}$ ], 1.96 [ddd,  $J(3_{ax}3_{eq}) = 14$ ,  $J(3_{ax}2_{ax}) = 13.5$ ,  $J(3_{ax}2_{eq}) = 4$  Hz;  $3\text{-H}_{ax}$ ], 2.27 [ddd,  $J(3_{eq}3_{ax}) = 14$ ,  $J(3_{eq}2_{ax}) = 4$ ,  $J(3_{eq}2_{eq}) = 2.5$  Hz;  $3\text{-H}_{eq}$ ], 2.35 [dddd,  $J(2_{eq}2_{ax}) = 13.5$ ,  $J(2_{eq}1a) = 9.5$ ,  $J(2_{eq}3_{ax}) = 4$ ,  $J(2_{eq}3_{eq}) = 2.5$  Hz;  $2\text{-H}_{eq}$ ], 2.88 [dd,  $J(1a2_{eq}) = 9.5$ ,  $J(1a2_{ax}) = 6.5$  Hz;  $1a\text{-H}$ ], 6.9–7.2 (m; 4-, 5-, 6-, 7-H). – Einstrahlung bei 1.50 ( $2\text{-H}_{ax}$ ):  $\rightarrow 3\text{-H}_{eq}$  als dd ( $J = 14$  und  $2.5$  Hz),  $\rightarrow 2\text{-H}_{eq}$  als ddd ( $J = 9.5$ , 4 und  $2.5$  Hz),  $\rightarrow 1a\text{-H}$  als d ( $J = 9$  Hz); bei 2.88 ( $1a\text{-H}$ ):  $\rightarrow 2\text{-H}_{ax}$  als ddd ( $J = 13.5$ ,  $13.5$  und  $4$  Hz),  $\rightarrow 2\text{-H}_{eq}$  als ddd ( $J = 13.5$ , 4 und  $2.5$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.5$  (t; C-2), 28.6 (t; C-3), 32.9 (d; C-1a), 40.0 (s; C-7b), 72.1 (s; C-1).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_4$  (424.2) Ber. C 62.29 H 4.28 Gef. C 61.97 H 4.15

2. Fraktion: 25.0 g (75%) *1,1-Dichlor-7b-(3,4-dihydro-1-naphthyl)-1a,2,3,7b-tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin* (**10**), Sdp.  $150^\circ\text{C}/0.02$  Torr (KRD). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 2.1-2.5$  (m; 5H), 2.6–3.0 (m; 4H), 6.37 (t,  $J = 4$  Hz;  $2\text{-H}$ ), 7.1–7.6 (m; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.6$  (t; C-2), 23.3 (t; C-3'), 27.0, 27.9 (t; C-3, -4'), 36.2 (d; C-1a), 38.0 (s; C-7b), 71.3 (s; C-1).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$  (341.3) Ber. C 73.91 H 5.32 Gef. C 73.75 H 5.19

3. Fraktion: 8.4 g (20%) *meso-1,1,1',1'-Tetrachlor-1a,1a',2,2',3,3',7b,7b'-octahydro-1H,1'H-7b,7b'-bi(cyclopropa[a]naphthyl)* (*meso-11*), Schmp.  $208^\circ\text{C}$  (Zers., aus Ether). – Dipolmoment: 1.90 D. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 1.86$  [dddd,  $J(2_{ax}2_{eq}) = 14$ ,  $J(2_{ax}3_{ax}) = 13.5$ ,  $J(2_{ax}3_{eq}) = 8$ ,

$J(2_{ax}1a) = 4.5$  Hz;  $2-H_{ax}$ ], 2.09 [dd,  $J(1a2_{ax}) = 4.5$ ,  $J(1a2_{eq}) = 2.5$  Hz;  $1a-H$ ], 2.48 [ddd,  $J(2_{eq}2_{ax}) = 14$ ,  $J(2_{eq}3_{ax}) = 8$ ,  $J(2_{eq}1a) = 2.5$  Hz;  $2-H_{eq}$ ], 2.70 [dd,  $J(3_{eq}3_{ax}) = 17$ ,  $J(3_{eq}2_{ax}) = 8$  Hz;  $3-H_{eq}$ ], 3.27 [ddd,  $J(3_{ax}3_{eq}) = 17$ ,  $J(3_{ax}2_{ax}) = 13.5$ ,  $J(3_{ax}2_{eq}) = 8$  Hz;  $3-H_{ax}$ ], 7.24 (dd,  $J = 7$  und  $2.5$  Hz;  $4-H$ ), 7.35 (m;  $5-$ ,  $6-H$ ), 7.93 (dd,  $J = 6.5$  und  $2.5$  Hz;  $7-H$ ). – Einstrahlung bei 1.86 ( $2-H_{ax}$ ):  $\rightarrow 3-H_{eq}$  als dd ( $J = 17$  und  $4.5$  Hz),  $\rightarrow 3-H_{ax}$  als dd ( $J = 17$  und  $8$  Hz); bei 3.27 ( $3-H_{ax}$ ):  $\rightarrow 2-H_{ax}$  als ddd ( $J = 14$ ,  $8$  und  $4.5$  Hz),  $\rightarrow 2-H_{eq}$  als dd ( $J = 14$  und  $2.5$  Hz). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 16.5$  (t; C-2), 26.1 (t; C-3), 38.3 (d; C-1a), 41.6 (s; C-7b), 69.6 (s; C-1).

Gef. C 62.03 H 4.17

**Reaktion von 12:** Aus 2.6 g (0.01 mol) **12** werden nach 48 h 3.6 g Rohprodukt erhalten. Reinigung durch SC mit Benzin. Ausb. 3.0 g (88%) *1,1-Dichlor-1a-(3,4-dihydro-2-naphthyl)-1a,2,3,7b-tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin (13)*, ölig, zersetzt sich bei  $160^\circ C/0.04$  Torr. –  $^1H$ -NMR (270 MHz):  $\delta = 1.86$  (ddd,  $J = 14$ ,  $6$  und  $4$  Hz;  $1H$ ), 2.05 (ddd,  $J = 14$ ,  $11$  und  $5$  Hz;  $1H$ ), 2.24–2.34 (m;  $3H$ ), 2.47 (dd,  $J = 11$  und  $5$  Hz;  $1H$ ), 2.57 (dt,  $J = 15.5$  und  $7$  Hz;  $1H$ ), 2.75 (s;  $7b-H$ ), 2.83 (ddd,  $J = 15.5$ ,  $11.5$  und  $7.5$  Hz;  $1H$ ), 6.18 (s;  $1'-H$ ), 6.9–7.2 (m; Ar-H). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 26.0$ , 26.7, 27.0, 28.1 (4t; C-2, -3, -3', -4'), 35.5 (d; C-7b), 41.5 (s; C-1a), 71.0 (s; C-1).

$C_{21}H_{18}Cl_2$  (341.3) Ber. C 73.91 H 5.32 Gef. C 73.80 H 5.17

**Reaktion von 15:** Aus 2.3 g (0.01 mol) **15** werden nach 40 h 3.6 g Rohprodukt erhalten. Trennung durch SC mit Benzin.

1. Fraktion: 1.6 g (50%) *1,1-Dichlor-r-2-methyl-2-(1-methyl-2-phenylethenyl)-c-3-phenylcyclopropan (17)*, Sdp.  $100^\circ C/0.04$  Torr (KRD). –  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta = 1.32$  (s;  $2-Me$ ), 2.16 (s;  $1'-Me$ ), 3.19 (s;  $3H$ ), 6.58 (s;  $2'-H$ ), 7.15–7.40 (m; Ph). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 17.0$  (q;  $1'-Me$ ), 18.5 (q;  $2-Me$ ), 41.8 (d; C-3), 43.7 (s; C-2), 69.4 (s; C-1).

$C_{19}H_{18}Cl_2$  (317.3) Ber. C 71.93 H 5.72 Gef. C 71.76 H 5.68

2. Fraktion: 1.9 g (47%) *meso-2,2,2',2'-Tetrachlor-1,1'-dimethyl-3,3'-diphenyl-1,1'-bicyclopropyl (19)*, Schmp.  $171^\circ C$  (aus Benzin). – Dipolmoment: 1.42 D. –  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta = 1.57$  (s; Me), 2.72 (s;  $3-$ ,  $3'-H$ ), 7.15–7.45 (m; Ph). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 17.0$  (q; Me), 39.2 (s; C-1), 40.1 (d; C-3), 68.1 (s; C-2).

$C_{20}H_{18}Cl_4$  (400.2) Ber. C 60.03 H 4.53 Gef. C 59.81 H 5.39

**Reaktion von 16:** Aus 3.6 g (0.01 mol) **16** werden nach 14 h 4.0 g Rohprodukt erhalten. Trennung durch SC mit Benzin/2% Ether.

1. Fraktion: 1.7 g (47%) unumgesetztes **16**.

2. Fraktion: 2.0 g (45%) *1,1-Dichlor-r-2,c-3-diphenyl-2-(1,2-diphenylethenyl)cyclopropan (18)*, Schmp.  $116.5^\circ C$  (Zers.). –  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta = 3.42$  (s;  $3-H$ ), 6.7–7.3 (m;  $2'-H$  und Ph).

$C_{28}H_{22}Cl_2$  (429.4) Ber. C 78.32 H 5.16 Gef. C 78.19 H 5.06

**Reaktion von 20:** Aus 0.2 g (1 mmol) **20** werden nach 15 min unter  $N_2$  im Dunkeln 0.3 g eines Rohprodukts erhalten, das im DC mehr als 10 Flecken zeigt. Bei der versuchten Reinigung durch SC und PDC tritt weitere Zersetzung ein.

**Reaktion von 21:** Aus 3.7 g (0.01 mol) **21** werden nach 30 min 4.2 g öliges Rohprodukt erhalten, das bei Zugabe von wenig Ether teilweise kristallisiert. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus  $CHCl_3$  werden 0.4 g (10%) *2-Chlor-1,3,4,5-tetraphenylbenzol (22)* erhalten, Schmp.  $234^\circ C$ . –  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta = 6.75$ – $6.95$  (m;  $5H$ ), 7.1–7.2 (m;  $10H$ ), 7.35–7.65 (m;  $6H$ ). – MS:  $m/e = 416/418$  (100/36%,  $M^+$ ), 417/419 (35/11,  $M^+ + 1$ ), 381 (32,  $M - Cl$ ), 380 (29,  $M - HCl$ ), 339 (13,  $M - Ph$ ), 304 (15,  $M - Cl$ ,  $- Ph$ ), 303 (18,  $M - HCl$ ,  $- Ph$ ).

$C_{30}H_{21}Cl$  (417.0) Ber. C 86.42 H 5.08 Gef. C 86.33 H 5.14

- 1) *W. Kuhn, H. Marschall und P. Weyerstahl*, Chem. Ber. **110**, 1564 (1977).
- 2) 2a) *L. Anke, D. Reinhard und P. Weyerstahl*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 591. – 2b) *E. V. Dehmloew und A. Eulenberger*, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1112.
- 3) *F. Plénat, F. Pietrasanta, M. R. Darvich und H. Christol*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2227.
- 4) *W. E. Parham und H. E. Reiff*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1177 (1955).
- 5) *E. V. Dehmloew*, Tetrahedron **28**, 175 (1972).
- 6) *G. M. Sheldrick*, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England, 1976.
- 7) 7a) *E. B. Barnett und C. A. Lawrence*, J. Chem. Soc. **1935**, 1104. – 7b) *H. Christol, M. R. Darvich, F. Pietrasanta und F. Plénat*, C. R. Acad. Sci., Sér. C **278**, 883 (1974).
- 8) *G. D. Meakins, R. K. Percy, E. E. Richards und R. N. Young*, J. Chem. Soc. C **1968**, 1106.
- 9) *F. Straus, R. Kühnel und R. Haensel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1847 (1933).
- 10) *M. Crawford, R. A. M. Mackinnon und V. R. Supanekar*, J. Chem. Soc. **1959**, 2807.
- 11) *J. v. Braun und G. Kirschbaum*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 597 (1921).
- 12) *E. Schauenstein und E. Bürgermeister*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 205 (1943).
- 13) *F. Langer und F. Wessely*, Monatsh. Chem. **86**, 887 (1955).
- 14) *E. Bergmann, D. Winter und W. Schreiber*, Liebigs Ann. Chem. **500**, 122 (1933).
- 15) *R. H. Mitchell und V. Boekelheide*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1547 (1974).
- 16) *K. Ziegler und B. Schnell*, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

[178/82]