

Eine neuartige Cyclisierungsreaktion von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzolen mit Methyllithium

Jürgen Höhn und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 7. Juni 1982

Aus den CBr_2 -Bis-Addukten **7**, **8** und **10** werden mit MeLi bei -78°C die Dicyclopropanaphthaline **17**–**19** erhalten. Dabei bildet sich aus *meso*-**7** stereoselektiv *syn*-**17** und aus *d,l*-**7** nur *anti*-**17**. Die Reaktion kann über die Zwischenstufen **A** oder **B** verlaufen. Die carbenoide Ringöffnung zum Allen, die bei **7**, **8** und **10** erst bei -40°C eintritt, führt bei **9** auch bei -78°C ausschließlich zu **14**.

A Novel Cyclization of 1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)benzenes with Methyllithium

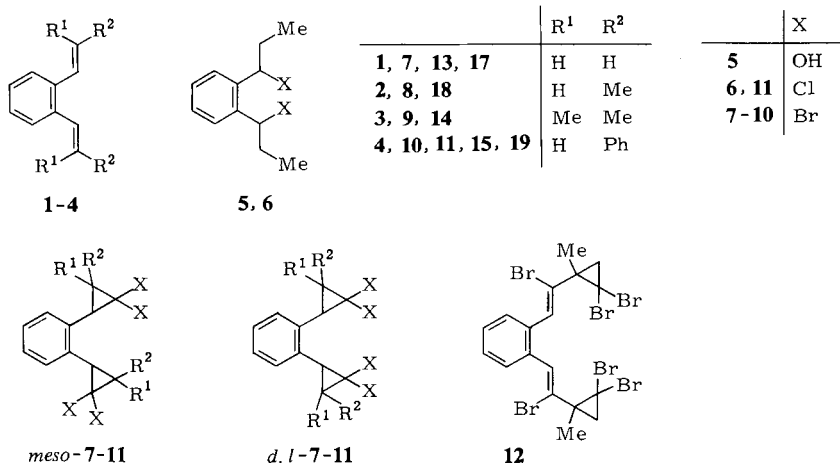
The CBr_2 bis adducts **7**, **8**, and **10** react with MeLi at -78°C to give the dicyclopropanaphthalenes **17**–**19**. Thus, from *meso*-**7** *syn*-**17**, and from *d,l*-**7** *anti*-**17** are formed stereoselectively. The reaction may proceed *via* the intermediates **A** or **B**. The carbenoid ring cleavage to the allene, which is detectable with **7**, **8**, and **10** only above -40°C , proceeds with **9** even at -78°C to yield **14** exclusively.

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschrieben wir die Reaktion sterisch gehinderter Diolefine mit CCl_2 , bei der eine klare Abhängigkeit der Reaktionsprodukte vom Grad der Hinderung zu erkennen ist. Dabei war die selektive Bildung der *meso*-Bis-Addukte als erste Einschränkung besonders interessant. In der vorliegenden Arbeit wollten wir ausgehend von verschiedenen hochsubstituierten *o*-Divinylbenzolen die Addition von Dihalogenacarbonen zu den diastereomeren Bis-Addukten untersuchen, wobei dazu in der Literatur^{2–4)} einige Ergebnisse vorlagen, die jedoch noch keine Aussagen gestatten. Als Dihalogenacarbonen haben wir hauptsächlich CBr_2 verwendet, um dann durch Umsetzung der CBr_2 -Bis-Addukte mit Methyllithium²⁾ die Bildungsweise der Allene innerhalb dieser Reihe zu überprüfen.

Darstellung der Bis-Addukte **7**–**11**

Die *o*-Divinylbenzole **1**⁵⁾, **3**⁶⁾ und **4**⁷⁾ sind bekannt. Zur Synthese von **2** eignet sich die Wittig-Reaktion⁸⁾ nicht gut, da ein nicht trennbares (*E,E*)-, (*E,Z*)- und (*Z,Z*)-Gemisch entsteht, in dem das gewünschte (*E,E*)-Isomere nur zu etwa 20% enthalten ist. Die beschriebene Isomerisierung mit KOtBu ⁹⁾ führt nach unseren Ergebnissen auch nicht zu einer wesentlichen Anreicherung, vielmehr tritt dabei leicht Cyclisierung zu 6,7-Dihydro-6-methyl-5*H*-benzo[*a*]cyclohepten („6-Methyl-1,2-benzocyclohepta-1,3-dien“⁹⁾) ein. Wir haben daher durch doppelte Grignard-Reaktion aus Phthaldialdehyd das Diol **5** und daraus mit PCl_5 die Chlorverbindung **6** dargestellt. Durch Eliminierung mit

KOtBu wurde daraus **2** mit einem (*E,E*)-Anteil von 85% erhalten. Dabei muß ein Überschuß KOtBu vermieden werden, da sonst schlechtere Ergebnisse, vor allem durch die erwähnte Cyclisierung, erzielt werden.



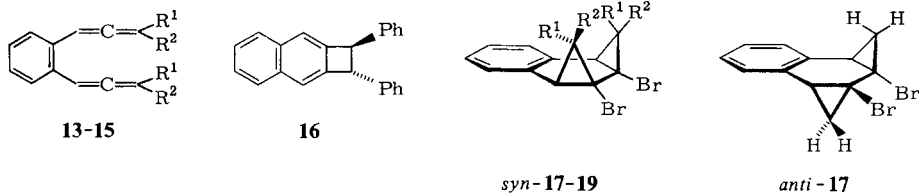
Die Reaktion der Diene **1-4** mit CBr_2 wurde in CH_2Cl_2 nach der Phasentransfer-Methode durchgeführt, wobei in allen Fällen glatt die Bis-Addukte **7-10** isoliert wurden. Bei der Umsetzung von **3** dürfen für eine maximale Ausbeute 20°C als Reaktionstemperatur nicht überschritten werden, da bei der sonst üblichen Rückflußtemperatur von 42°C Ringöffnung, bedingt durch die Trisubstitution¹⁰⁾, eintritt und neben viel polymerem Material das Folgeprodukt **12** entsteht. Die Reaktion von **4** mit CCl_2 nach voranstehend beschriebener Vorschrift¹⁾ ergibt **11**.

In allen Fällen werden beide Diastereomeren gebildet, wobei wie zu erwarten die *meso*-Form stets überwiegt. Aus den Integralen der Rohprodukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man entnehmen, daß in **7-9** *meso*- und *d, l*-Form etwa im Verhältnis 2:1 vorliegen, bei **10** und **11** ist das Verhältnis 5:1. Durch Chromatographie und Kristallisation gelingt es bei **7**¹¹⁾, **10** und **11** beide Diastereomeren rein zu erhalten, wobei wegen der schwierigen Trennung die *d, l*-Isomeren stets nur in kleinen Mengen zu isolieren waren. Bei **8** und **9** bereitet zwar die Isolierung der *meso*-Form keine Schwierigkeiten, aber auch durch wiederholte Abreicherung und Chromatographie konnten nur Mutterlaugen mit 80–85% *d, l*-Isomeren erhalten werden. So wurden die im folgenden beschriebenen Umsetzungen im wesentlichen nur mit den *meso*-Verbindungen durchgeführt.

Reaktion von **7-10** mit Methylithium

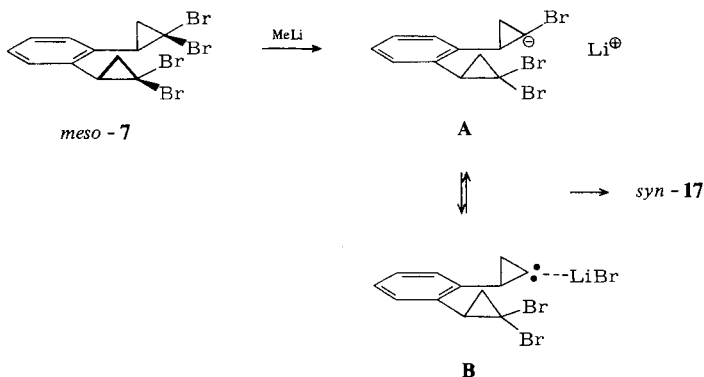
Die Umsetzung von *meso*-**7** mit Methylithium bei -35°C liefert, wie bereits beschrieben³⁾, das Bis-Allen **13** als Hauptprodukt. Dabei tritt nach zweifachem Brom/Lithium-Austausch und Abspaltung von Lithiumbromid die bekannte carbenoide Ringöffnung ein, die zum Allen führt¹²⁾.

Wir fanden nun, daß bei -78°C und Reaktionszeiten von 1–2 Stunden **13** nur noch in geringen Mengen gebildet wird, dafür jedoch neben unumgesetztem Ausgangsmate-



rial das Cyclisierungsprodukt *syn*-17 als Hauptprodukt isoliert werden kann. Die analoge Reaktion mit *d,l*-7 ergibt neben etwas 13 in völlig gleicher Weise *anti*-17. Die Zuordnung gründet sich vor allem auf die ¹H-NMR-Werte der Cyclopropanprotonen. Im Falle der sich gegenseitig abschirmenden Protonen von *syn*-17 sind die Signale mit $\delta = 1.36$ (*endo*-H) und 1.93 (*exo*-H) gegenüber den entsprechenden von 2.08 und 2.31 für *anti*-17 stark hochfeldverschoben.

Der Reaktionsablauf kann wie folgt gedeutet werden: Der auch bei noch weit tieferen Temperaturen als -78°C rasch ablaufende Brom/Lithium-Austausch¹³⁾ führt zu einem bei dieser Temperatur stabilen Zwischenprodukt **A**, das mit dem Lithiumbromid/Carben-Komplex **B** im Gleichgewicht steht¹⁴⁾. Erst bei etwa -60 bis -40°C zerfällt dieser unter Ringöffnung zum Allen.



In unserem Falle vermag **A** \rightleftharpoons **B** durch die räumlich günstige Anordnung in genügend langer Reaktionszeit bei -78°C intramolekular unter Bildung von *syn*-17 zu reagieren. Die Frage, ob die Gleichgewichtsform **A** oder **B** verantwortlich ist für die Bildung von *syn*-17, ist nicht entschieden. Eine Einschlebung des Carbenkomplexes **B** in eine C-Br-Bindung erscheint gegenüber einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution von **A** nicht zuletzt aus sterischen Gründen wahrscheinlicher. Aus diesem Mechanismus folgt zwangsläufig, daß *d,l*-7 zu *anti*-17 führen muß.

Besonders glatt verlief die Reaktion mit *meso*-8, wobei *syn*-18 als relativ stabile Verbindung mit über 70% Ausbeute erhalten wurde. Ganz im Gegensatz dazu bilden sowohl *meso*- als auch *d,l*-9 auch bei -78°C ausschließlich das Allen¹⁴⁾. Das Ausbleiben einer Cyclisierung von *meso*-9 zu einem *syn*-Dicyclopropanaphthalin ist verständlich, da die beiden *endo*-ständigen Methylgruppen sich zu stark behindern würden. Dies wäre aber beim *anti*-Produkt nicht der Fall, so daß *d,l*-9 cyclisieren könnte. Die

ungewöhnlich rasche carbenoide Ringöffnung von *d,l*-**9** zu **14** bei -78°C deutet darauf hin, daß die beiden Methylgruppen auf den Reaktionsübergangszustand der Ringöffnung stabilisierend wirken.

Auch die Phenylgruppen in *meso*-**10** begünstigen bei der Reaktion mit Methylolithium die Ringöffnung. So werden selbst bei -78°C neben etwas Ausgangsmaterial etwa 10% des Allens **15** gebildet, das allerdings nicht direkt, sondern in Form des Folgeprodukts **16**¹⁵ isoliert wird. Als Hauptprodukt kann aber das recht instabile *syn*-**19** gewonnen werden. Aus Ansätzen bei verschiedenen Temperaturen ist zu entnehmen, daß bei etwa -40°C die Bildung von *syn*-**19** völlig unterbleibt und nur noch **16** isolierbar ist.

Diese Reaktionen von **7** – **10** mit Methylolithium zeigen, daß der bei tiefen Temperaturen hinreichend stabile Carbenkomplex, der sich nach einem raschen Brom/Lithium-Austausch bildet, unter sterisch günstigen Voraussetzungen andere Reaktionen als die bekannte Ringöffnung eingehen kann.

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

Experimenteller Teil

Apparative Ausrüstung und allgemeine Bemerkungen s. vorstehende Mitteilung¹⁾. – Bei den Massenspektren gilt sinngemäß das gleiche, bezogen auf Br-Isotope. – SC: Kieselgel, mit 1% Wasser desaktiviert.

Darstellung der Diene

1,2-Divinylbenzol (**1**), nach Lit.⁵⁾. – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 5.28$ (dd, $J = 10.5$ und 1.5 Hz, 2- H_{cis}), 5.53 (dd, $J = 18$ und 1.5 Hz; 2- H_{trans}), 6.95 (dd, $J = 18$ und 10.5 Hz; 1-H), 7.1 – 7.4 (m, Ph). – ¹³C-NMR: $\delta = 116.2$ (t; C-2), 134.9 (d, C-1).

(*E,E*)-1,2-Bis(1-propenyl)benzol (**2**)

1,2-Bis(1-hydroxypropenyl)benzol (**5**): Durch Grignard-Reaktion aus 6.24 g (40 mmol) Ethyliodid, 0.96 g (40 mmol) Mg und 1.34 g (100 mmol) Phthaldialdehyd in 20 ml Ether, 1 h unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung werden 1.90 g (98%) als Diastereomeren-Gemisch erhalten, Schmp. 69 – 75°C (Lit.¹⁶⁾ 79°C). – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 0.85$ (t, $J = 7$ Hz; Me), 1.60 (mc; CH_2), 3.78 (s, br; OH), 4.53 bzw. 4.67 (2t, $J = 7$ Hz; CH), 7.05 – 7.35 (m; Ph). – ¹³C-NMR: $\delta = 10.7$ (q; C-3), 30.5 , 31.3 (2t; C-2), 70.3 , 72.8 (d; C-1).

1,2-Bis(1-chlorpropenyl)benzol (**6**): Zu 1.60 g (8.2 mmol) **5** werden langsam 3.50 g PCl_5 gegeben, wobei die Temp. 50°C nicht übersteigen soll. Nach 30 min Stehenlassen wird mit Wasser/ CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Nach Einengen werden 1.60 g (83%) als Diastereomeren-Gemisch isoliert, Sdp. $100^{\circ}\text{C}/8$ Torr (KRD). – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 1.10$ (t, $J = 7$ Hz; Me), 2.15 (mc; CH_2), 5.10 (t, $J = 7$ Hz; CH), 7.1 – 7.5 (m; Ph). – ¹³C-NMR: $\delta = 12.0$ (q; C-3), 32.1 , 32.8 (2t; C-2), 59.9 , 61.2 (d; C-1).

HCl-Eliminierung aus 6: 1.16 g (5.0 mmol) **6** werden mit 1.01 g (9.0 mmol) KOTBu in 20 ml DMSO 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit Wasser/Benzin aufgearbeitet. Nach Destillation (KRD) verbleiben 0.46 g (58%) Isomeren-Gemisch mit 85% **2** (nach ¹H-NMR), Sdp. $80^{\circ}\text{C}/5$ Torr (Lit.⁹⁾ 80 – $90^{\circ}\text{C}/11$ Torr). – ¹H-NMR: übereinstimmend mit Lit.⁹⁾

1,2-Bis(2-methyl-1-propenyl)benzol (**3**), nach Lit.⁶⁾. – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 1.68$ (s; Me), 1.90 (s; Me), 6.12 (s, br; 1-H), 7.05 (s; Ph). – ¹³C-NMR: $\delta = 19.3$ (q; Me), 26.3 (q; Me).

(*E,E*)-1,2-Distyrylbenzol (4), nach Lit.⁷⁾ Das entstehende (*E,Z*)/(*E,E*)-Gemisch wird 30 min in Benzin mit etwas Iod unter Rückfluß erhitzt und ergibt reines 4.

Darstellung der CBr₂-Bis-Addukte 7–10

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol Dien in 5 ml CH₂Cl₂ werden unter starkem Rühren zu einem auf 40 °C gehaltenen Gemisch von 6 ml 50proz. Natronlauge, 10.0 g (40 mmol) CHBr₃, 5 ml CH₂Cl₂ und 0.05 g BTEAC getropft und wie angegeben unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird 3mal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert, mit Wasser gewaschen, eingengt und wie angegeben weiterverarbeitet.

Reaktion von 1: Aus 3.0 g (23 mmol) **1** werden nach 24 h 5.1 g Rohprodukt erhalten. Reinigung durch SC mit Benzin und Umkristallisation aus Ether ergibt 2.7 g (25%) *meso*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (*meso*-7), Schmp. 153 °C (Lit.¹¹⁾ 153–154 °C). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.19 (dd, *J* = 8.5 und 7.5 Hz; 3-H_{trans}), 2.25 (dd, *J* = 10.5 und 7.5 Hz; 3-H_{cis}), 3.27 (dd, *J* = 10.5 und 8.5 Hz; 1-H), 7.08, 7.31 (AA'BB'-Spektrum, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 26.8 (t; C-3), 27.3 (s; C-2), 34.5 (d, C-1).

Aus der Mutterlauge werden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ether 0.6 g (5.5%) *d,l*-7 isoliert, Schmp. 78 °C (Lit.¹¹⁾ 73–75 °C). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.09 (dd, *J* = 8.5 und 7.5 Hz; 3-H_{trans}), 2.30 (dd, *J* = 10.5 und 7.5 Hz; 3-H_{cis}), 3.09 (dd, *J* = 10.5 und 8.5 Hz; 1-H), 7.16, 7.32 (AA'BB'-Spektrum, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 28.0 (t; C-3), 28.6 (s; C-2), 34.2 (d; C-1).

Reaktion von 2: Aus 1.58 g (10 mmol) **2** werden nach 24 h 4.9 g Rohprodukt erhalten. Nach Reinigung durch SC mit Benzin verbleiben 4.4 g (88%) 1,2-Bis(2,2-dibrom-1-3-methyl-*r*-1-cyclopropyl)benzol (**8**) als *meso*-/*d,l*-Gemisch. Zweimalige Kristallisation aus Ether ergibt 1.6 g reines *meso*-**8**, Schmp. 131 °C. – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.55 (d, *J* = 6.5 Hz; Me), 2.10 (dq, *J* = 8.5 und 6.5 Hz; 3-H), 2.72 (d, *J* = 8.5 Hz; 1-H), 7.09, 7.29 (AA'BB'-Spektrum, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 17.4 (q; Me), 29.7 (d; C-3), 38.1 (s; C-2), 40.6 (d; C-1).

C₁₄H₁₄Br₄ (501.9) Ber. C 33.50 H 2.81 Gef. C 33.22 H 2.69

In der Mutterlauge wurde *d,l*-**8** angereichert. – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.53 (d, *J* = 6.5 Hz; Me), 2.03 (dq, *J* = 8.5 und 6.5 Hz; 3-H), 2.55 (d, *J* = 8.5 Hz; 1-H), 7.13, 7.30 (AA'BB'-Spektrum, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 17.8 (q; Me), 30.9 (d; C-3), 39.2 (s; C-2), 40.5 (d; C-1).

Reaktion von 3: a) bei 20 °C: Aus 1.86 g (10 mmol) **3** werden nach 24 h bei 20 °C 4.8 g Rohprodukt erhalten. Nach Reinigung durch SC mit Benzin verbleiben 4.2 g (79%) 1,2-Bis(2,2-dibrom-3,3-dimethylcyclopropyl)benzol (**9**) als *meso*-/*d,l*-Gemisch. Umkristallisation aus Ether ergibt 2.5 g reines *meso*-**9**, Schmp. 137 °C (Zers.¹⁷⁾. – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.45 (s; Me), 1.70 (s; Me), 2.95 (s; 1-H), 7.1–7.4 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 22.2 (q; Me), 28.8 (q; Me), 30.9 (s; C-3), 42.2 (d; C-1), 47.3 (s; C-2).

In der Mutterlauge wurde *d,l*-**9** bis auf etwa 85% angereichert. – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.30, 1.74 (2s; 2 Me), 2.80 (s; 1-H), 7.2–7.6 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 22.2, 28.7 (2q; 2 Me), 30.7 (s; C-3), 42.5 (d; C-1), 46.5 (s; C-2).

b) bei 42 °C: Wie vorstehend, jedoch 6 h bei 42 °C. Man erhält 3.4 g harziges Rohprodukt, aus dem durch SC mit Benzin 0.5 g (7%) 1,2-Bis(*Z*)-2-brom-2-(2,2-dibrom-1-methylcyclopropyl)ethenylbenzol (**12**) isoliert werden kann, Schmp. 129 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.71 (s; Me), 1.87 (d, *J* = 8 Hz; 3'-H), 2.23 (d, *J* = 8 Hz; 3-H), 6.76 (s; 1-H), 7.32, 7.52 (AA'BB'-Spektrum; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 24.8 (q; Me), 35.7 (t; C-3'), 36.3 (s; C-2'), 38.9 (s; C-1').

C₁₈H₁₄Br₆ (709.7) Ber. C 30.46 H 1.99 Gef. C 30.17 H 1.83

Reaktion von 4: Aus 2.80 g (10 mmol) **4** werden nach 18 h 5.3 g Rohprodukt erhalten. Nach Reinigung durch SC mit Benzin/1% Ether und Umkristallisation aus Benzin werden 4.5 g (72%) *meso*-1,2-Bis(2,2-dibrom-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropyl)benzol (**10**) erhalten, Schmp. 168 °C. – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 3.47, 3.66 (AB-Spektrum, *J* = 8.5 Hz; 1', 3'-H), 7.2–7.5 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 36.2 (s; C-2'), 36.6, 39.8 (2 d; C-1', -3').

C₂₄H₁₈Br₄ (626.0) Ber. C 46.05 H 2.90 Gef. C 45.85 H 2.71

Die Mutterlauge wird durch präparative DC an Kieselgel mit Benzin/1% Ether aufgetrennt. – 1. Fraktion: 0.1 g *meso*-**10**. – 2. Fraktion: 0.4 g (6%) *d,l*-**10**, Schmp. 158 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 3.40, 3.46 (AB-Spektrum, *J* = 8.5 Hz; 1', 3'-H), 7.3–7.5 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 37.4 (s; C-2'), 38.6, 41.0 (2 d; C-1', -3').

Gef. C 45.93 H 2.67

*1,2-Bis(2,2-dichlor-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropyl)benzol* (**11**): Nach der allgemeinen Vorschrift in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ werden aus 2.80 g (10 mmol) **4** nach 1 h 4.2 g Rohprodukt erhalten. Reinigung durch SC mit Benzin/2% Ether ergibt 4.0 g *meso*-/*d,l*-**11**-Gemisch. Nach Umkristallisation aus Benzin werden 3.15 g (70%) *meso*-**11** isoliert, Schmp. 148–149 °C. – Dipolmoment: 2.40 D. – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 3.40, 3.60 (AB-Spektrum, *J* = 8.5 Hz; 1', 3'-H), 7.25–7.5 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 38.2, 39.2 (2 d; C-1', -3'), 65.2 (s; C-2').

C₂₄H₁₈Cl₄ (448.2) Ber. C 64.31 H 4.05 Gef. C 64.15 H 3.98

Die Mutterlauge wird durch präparative DC an Kieselgel mit Benzin aufgetrennt. – 1. Fraktion: 0.11 g *meso*-**11**. – 2. Fraktion: 0.43 g (10%) *d,l*-**11**, Schmp. 145–146 °C (aus Benzin). – Dipolmoment: 3.50 D. – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 3.36, 3.41 (AB-Spektrum, *J* = 8.5 Hz; 1', 3'-H), 7.25–7.5 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 38.4, 40.0 (2 d; C-1', -3'), 65.8 (s; C-2').

Gef. C 64.07 H 3.91

Reaktion von 7–10 mit Methylolithium

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.5 mmol CBr₂-Bisaddukt **7–10** in 25 ml Ether werden unter N₂ bei –78 °C 1.0 ml einer 1.3 M Lösung von MeLi in Ether (1.25 mmol) unter Rühren eingetropft und 80 min bei –78 °C gerührt. Danach werden langsam 5 ml Eiswasser zugegeben, die Etherphase wird vom Eis dekantiert. Nach Einengen i. Vak. aus einem Eiswasserbad wird wie beschrieben weitergearbeitet.

Reaktion von meso-7: Aus 0.95 g (2.0 mmol) *meso*-**7** werden 0.31 g Rohprodukt erhalten, aus dem durch SC mit Benzin/1% Ether 195 mg (31%) *syn*-1a,1b-Dibrom-1a,1b,2a,6b-tetrahydro-1H,2H-dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (*syn*-**17**) isoliert werden, Sdp. 60 °C/0.3 Torr (KRD), Schmp. 70 °C (aus CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.36 (dd, *J* = 6 und 6.5 Hz; 1-H_{endo}), 1.93 (dd, *J* = 6 und 10 Hz; 1-H_{exo}), 2.79 (dd, *J* = 6.5 und 10 Hz; 2a-H), 7.15–7.25 (m; Ar-H). – ¹³C-NMR: δ = 31.7 (t; C-1, -2), 33.1 (d; C-2a, -6b), 43.4 (s; C-1a, -1b).

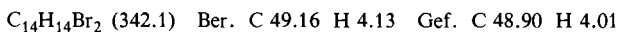
C₁₂H₁₀Br₂ (314.0) Ber. C 45.90 H 3.21 Gef. C 45.71 H 3.15

Als Kopf-Fraktion werden 45 mg eines Gemisches erhalten, das neben *syn*-**17** etwa 15% *1,2-Bis(1,2-propadienyl)benzol* (**13**) enthält. ¹H-NMR (90 MHz) übereinstimmend mit Lit.³⁾

Reaktion von *d,l*-7: Aus 0.14 g (0.30 mmol) *d,l*-**7** werden 75 mg Rohprodukt erhalten, aus dem durch SC mit Benzin 28 mg (30%) *anti*-**17** isoliert werden, Sdp. 60 °C/0.5 Torr (KRD), Schmp. 65 °C (aus CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.08 (dd, *J* = 7.5 und 8.5 Hz; 1-H_{endo}), 2.31 (dd, *J* = 7.2 und 10.5 Hz; 1-H_{exo}), 3.09 (dd, *J* = 8.5 und 10.5 Hz; 2a-H), 7.15, 7.33 (AA'BB'-Spektrum; Ar-H). – ¹³C-NMR: δ = 28.1 (t; C-1, -2), 29.7 (s; C-1a, -1b), 34.3 (d; C-2a, -6b).

Gef. C 45.66 H 3.18

Reaktion von meso-8: Aus 0.25 g (0.5 mmol) *meso-8* werden 0.16 g Rohprodukt erhalten, aus dem durch SC mit Benzin 0.12 g (70%) *syn-1a,1b-Dibrom-1a,1b,2a,6b-tetrahydro-exo-1,exo-2-dimethyl-1H,2H-dicyclopropa[a,c]naphthalin (syn-18)* isoliert werden, Sdp. 70°C/0.2 Torr (KRD). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.22 (qui, J = 6.5 Hz; 1-H), 1.42 (d, J = 6.5 Hz; Me), 2.30 (d, J = 6.5 Hz; 2a-H), 7.12–7.18 (m; Ar-H). Einstrahlung bei 2.30: → 1.22 (q, J = 6.5 Hz), bei 1.42: → 1.22 (d, J = 6.5 Hz). – ¹³C-NMR: δ = 17.5 (q; Me), 35.7 (d; C-1, -2), 39.8 (d; C-2a, -6b), 54.4 (s; C-1a, -1b).



Reaktion von meso-9: Aus 0.21 g (0.4 mmol) *meso-9* werden 0.15 g Rohprodukt erhalten, aus dem durch SC mit Benzin neben 62 mg (30%) *meso-9* 52 mg (62%) *1,2-Bis(3-methyl-1,2-butadienyl)benzol (14)* isoliert werden. – ¹H-NMR (90 MHz) übereinstimmend mit Lit.⁴⁾. – ¹³C-NMR: δ = 20.3 (q; Me), 89.8 (d; C-1), 97.9 (s; C-3), 204.3 (s; C-2).

Reaktion von d,l-9: Aus 0.21 g (0.4 mmol) *d,l-9* werden analog 80 mg (95%) **14** erhalten.

Reaktion von meso-10: a) bei –40°C: Aus 0.31 g (0.5 mmol) *meso-10* werden 0.11 g Rohprodukt erhalten, aus dem nach Lösen in wenig CHCl₃ und Zugabe von Pentan 51 mg (33%) *trans-1,2-Dihydro-1,2-diphenylcyclobuta[b]naphthalin (16)* kristallisieren, Schmp. 157–158°C (Lit.¹⁸⁾ 158–159°C). – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 4.67 (s; 1-H), 7.25–7.90 (m; Ar-H). – ¹³C-NMR: δ = 58.4 (d; C-1, -2).

b) bei –78°C: Die Reaktion wie vorstehend, jedoch bei –78°C, ergibt 0.13 g eines Öls, das sich bei Raumtemp. rasch zersetzt. Die CDCl₃-Lösung zeigt neben kleinen Signalen für *meso-10* (etwa 15%) und **16** (etwa 10%) folgende für *syn-1a,1b-Dibrom-1a,1b,2a,6b-tetrahydro-1,2-diphenyl-1H,2H-dicyclopropa[a,c]naphthalin (19)* charakteristischen NMR-Werte: ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2.60 (d, J = 7.5 Hz; 1-H), 3.10 (d, J = 7.5 Hz; 2a-H), 7.2–7.4 (m; Ar-H). – ¹³C-NMR: δ = 37.3 (d; C-1, -2), 44.9 (d; C-2a, -6b), 52.6 (s; C-1a, -1b).

- ¹⁾ J. Höhn, J. Pickardt und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **116**, 798 (1983), vorstehend.
- ²⁾ L. Skattebøl, J. Org. Chem. **29**, 2951 (1964).
- ³⁾ C. M. Bowes, D. F. Montecalvo und F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. **1973**, 3181.
- ⁴⁾ S. Braverman, Y. Duar und D. Segev, Tetrahedron Lett. **1976**, 3181.
- ⁵⁾ G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).
- ⁶⁾ L. Ulrich, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **53**, 1323 (1970).
- ⁷⁾ C. E. Griffin, K. R. Martin und B. E. Douglas, J. Org. Chem. **27**, 1627 (1962).
- ⁸⁾ U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 260 (1959).
- ⁹⁾ H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **54**, 2313 (1971).
- ¹⁰⁾ L. Anke, D. Reinhard und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 591.
- ¹¹⁾ In Lit.³⁾ wird die Existenz zweier Diastereomere erwähnt, ohne daß Trennungsmethoden bzw. Zuordnung angegeben werden.
- ¹²⁾ ^{12a)} W. R. Moore und H. R. Ward, J. Org. Chem. **27**, 4179 (1962). – ^{12b)} L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. **17**, 1683 (1963).
- ¹³⁾ ^{13a)} T. Ishihara, K. Hayashi, T. Ando und H. Yamanaka, J. Org. Chem. **40**, 3264 (1975). – ^{13b)} Ch. Müller, F. Stier und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **110**, 124 (1977).
- ¹⁴⁾ G. Köbrich und W. Goyert, Tetrahedron **24**, 4327 (1968).
- ¹⁵⁾ H. A. Staab und B. Draeger, Chem. Ber. **105**, 2320 (1972).
- ¹⁶⁾ R. Deluchat, Ann. Chim. (Paris) [11] **1**, 181 (1934).
- ¹⁷⁾ In Lit.⁴⁾ wird die Darstellung von **9** ohne nähere Angaben erwähnt.
- ¹⁸⁾ M. P. Cava, B. Hwang und J. P. Van Meter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 4031 (1963).

[179/82]