

Synthese und Struktur von 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen und 2,6-Dicyanbarbaralanen¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Yvonne Görlach^a, Josef Stawitz^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. Oktober 1983

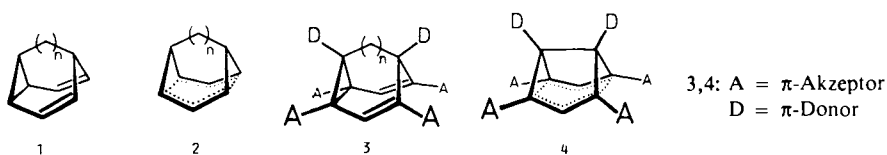
Zinkiodid-katalysierte Addition von Trimethylsilylcyanid an Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (**5**) ergibt das sterisch einheitliche *O*-silylierte Cyanhydrin **9**, das mit Trichlorphosphanoxid in Pyridin zum ungesättigten Dinitril **7c** umgesetzt wird. Je nach *N*-Bromsuccinimid-Menge entsteht bei der Bromierung des Dinitrils **7c** ein Gemisch aus Monobrom- (**10**) und Dibromdinitril **7d** oder reines Dibromdinitril **7d**. Das Monobromdinitril **10** wird durch eine konzertierte Dehydrobromierung mit Natriummethanolat in Methanol in das 2,6-Dicyanbarbaralan (**8c**) übergeführt. Dieses bildet sich fast quantitativ durch Debromierung des Dibromdinitrils **7d** mit Zink/Kupfer, während die Dehydrobromierung von **7d** mit Natriummethanolat in Methanol 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralan (**12**) ergibt. Alle Reaktionen verlaufen sehr glatt und mit hohen Ausbeuten. Durch Röntgenstrukturbestimmung der Dinitrile **7c**, **d** und **10** sowie des 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralans (**12**) wurden die *exo*-Konfiguration der Bromatome von **7d** und **10** und erstmals geometrische Parameter von Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen und einem Barbaralan ermittelt.

Synthesis and Structure of 2,6-Dicyanobicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienes and 2,6-Dicyanobarbaralanes¹⁾

The zinc iodide-catalyzed addition of trimethylsilyl cyanide to bicyclo[3.3.1]nonane-2,6-dione (**5**) yields the sterically defined *O*-silylated cyanohydrin **9**. Trichlorophosphane oxide in pyridine converts the latter to the unsaturated dinitrile **7c**. Depending on the amount of *N*-bromosuccinimide used, the bromination of the dinitrile **7c** affords either a mixture of the monobromo- (**10**) and the dibromodinitrile **7d** or pure dibromodinitrile **7d**. With sodium methoxide in methanol the monobromodinitrile **10** is converted *via* a concerted dehydrobromination to 2,6-dicyanobarbaralane (**8c**). The latter is formed almost quantitatively on debromination of the dibromodinitrile **7d** with zinc/copper reagent, while sodium methoxide yields the 4-bromo-2,6-dicyanobarbaralane (**12**). All reactions proceed smoothly in high yields. X-ray analyses reveal the *exo*-configuration of the bromine atoms in **7d** and **10**. X-ray structural parameters for bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienes (i. e. **7c**, **d** and **10**) and a barbaralane (i. e. **12**) have for the first time become available.

Während nach *Winstein*²⁾ im Grundzustand homoaromatischer Moleküle und Ionen³⁾ eine stabilisierende transannulare konjugative Wechselwirkung von $(4n + 2)$ π -Elektronen besteht, die aus einem System oder mehreren Teilsystemen mit jeweils *gerader Elektronenzahl* stammen ("closed-shell"-Systeme), läßt sich der Übergangszustand **2** der entarteten Cope-Umlagerung von

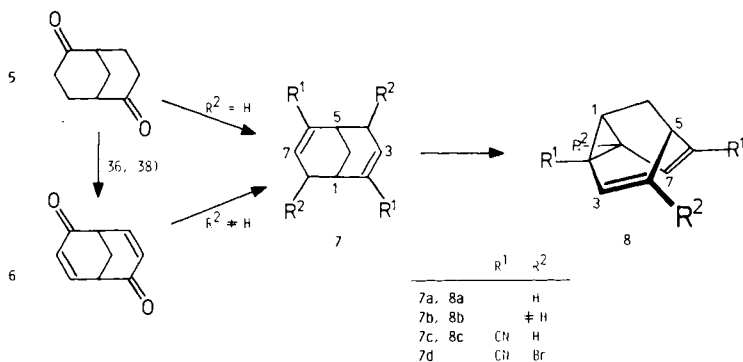
Verbindungen des Typs **1** als homoaromatisches System betrachten, das durch transannulare konjugative Wechselwirkung zweier Teile mit *ungerader Elektronenzahl* ("open-shell"-Systeme), nämlich zweier Allylradikale, zustande kommt. Die Analyse von Substituenteneinflüssen auf die Cope-Umlagerung des Semibullvalens (**1**, $n = 0$) führte *Hoffmann*⁴⁾ und *Dewar*⁵⁾ zu der Vorhersage, daß bei einem Semibullvalen mit Elektronenakzeptor-Substituenten (A) an den Enden des Allylteils (C-2,4,6,8) und Elektronendonoren (D) an den Brückenköpfen C-1,5 das delokalisierte System **4** nicht mehr den Übergangszustand der entarteten Cope-Umlagerung von **3**, $n = 0$, sondern den Grundzustand repräsentiert. Damit wurde ein neuartiges Bauprinzip für nicht-klassische, bishomoaromatische Moleküle formuliert. Dieser Entwurf, der die formale Umwandlung eines Übergangszustandes **2**, $n = 0$, in einen Grundzustand **4** durch Absenken der Cope-Aktivierungsbarriere mit Hilfe von Substituenten impliziert, ist eine Herausforderung der synthetischen organischen Chemie. Erste experimentelle Hinweise auf die qualitative Richtigkeit der Theorie von *Hoffmann*⁴⁾ und *Dewar*⁵⁾ lieferte das 2,6-Dicyanbarbaralan **8c**⁶⁾, über dessen Synthese wir hier unter anderem berichten⁷⁾.



Da Semibullvalen (**1**, $n = 0$) eine so kleine Cope-Aktivierungsbarriere besitzt ($E_a = 21.3 \pm 0.8$, $\Delta H^\ddagger = 20.1 \pm 0.8$, $\Delta G_{130}^\ddagger = 23.0 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -22.6 \pm 12.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), daß eine Absenkung durch Substituenten in einen NMR-spektroskopisch kaum noch quantitativ erfassbaren Geschwindigkeitsbereich führt⁹⁾, wandten wir uns zunächst dem Barbaralan (**1**, $n = 1$) zu, um Substituenteneinflüsse auf die Cope-Umlagerung zu bestimmen. Die Cope-Umlagerung des unsubstituierten Barbaralans (**1**, $n = 1$) verläuft nämlich erheblich langsamer ($E_a = 36.0 \pm 0.8$ ¹⁰⁾; $E_a = 31.9 \pm 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 12.71 \pm 0.10$, $\Delta H^\ddagger = 30.3 \pm 0.4$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 32.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -6.5 \pm 1.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ¹¹⁾) als die des Semibullvalens (**1**, $n = 0$). Zwar ist die entartete Cope-Umlagerung zahlreicher Barbaralane¹⁰⁻¹⁶⁾ und 9-Heterobarbaralane¹⁷⁾ schon untersucht worden, jedoch kein Derivat mit einem Substitutionsmuster, das eine Prüfung der Theorie von *Hoffmann*⁴⁾ und *Dewar*⁵⁾ erlaubte. Für diesen Zweck sollten Cyangruppen wegen ihrer vorteilhaften elektronischen und sterischen Eigenschaften als Substituenten gut geeignet sein.

Synthese von 2,6-Dicyanbarbaralanen

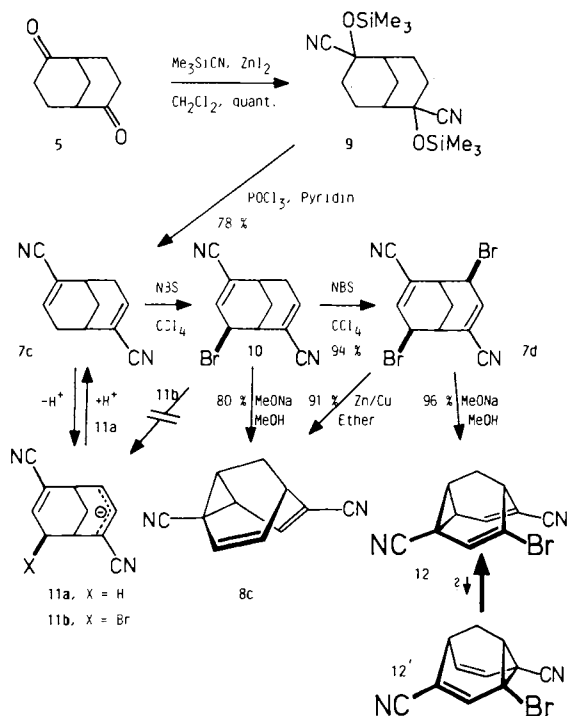
Das Barbaralan-Gerüst wurde nach sehr verschiedenen Methoden aufgebaut: Intramolekulare Carben- oder Carbenoid-Addition an Cycloheptatriene^{10,18,19)} oder Cyclohexene²⁰⁾, intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition eines 7-Allenyl-1,3,5-cycloheptatriens²¹⁾, Homoeliminierung aus Triasteran-Derivaten²²⁻²⁴⁾, Photoisomerisierung von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-2,8-dien²⁵⁾, Di- π -methan-Umlagerung von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen²⁶⁻²⁸⁾, 2,7-Ringschluß von Bicyclo[3.2.2]nonan-Derivaten²⁹⁻³¹⁾ und 2,8-Ringschluß von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten^{16,32-35)}. Von diesen Methoden kam die zuletzt genannte am ehesten für eine *systematische* Synthese 2,6- (**8a**) und 2,4,6,8-substituierter Barbaralane **8b**³⁶⁾ in Frage. So wurde bereits 1965 durch Dehydrobromierung eines 3,4-Dibrombicyclo[3.3.1]nonadiens ein Barbaralan erhalten³²⁾. Seitdem hatte sich diese Eliminierung auch in anderen Fällen bewährt^{16,34,35)}. Ein besonderer Vorteil der Synthese von Barbaralanen **8** aus Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen **7** liegt darin, daß in *Meerweins* Diketon³⁷⁾ **5** eine leicht zugängliche und flexible Vorstufe zur Verfügung steht, die sich auch einfach in das ungesättigte Diketon **6**, die Vorstufe für 2,4,6,8-tetrasubstituierte Barbaralane, überführen läßt^{36,38)}.



Durch Umsetzung des Diketons **5** mit einem geringen Überschuß Trimethylsilylcyanid in Gegenwart von Zinkiodid³⁹ erhielten wir glatt das Bis(*O*-trimethylsilylcyanhydrin) **9** (Tab. 1), das laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 4, 5) stereochemisch einheitlich war und aufgrund der Tatsache, daß nur sieben ¹³C-NMR-Signale vorhanden waren, symmetrisch sein mußte. Die Überführung des geschützten Cyanhydrins **9** in das ungesättigte Dinitril **7c** gelang durch Desilylierung mit konzentrierter Salzsäure in Methanol und anschließende Dehydratisierung des rohen Bis(cyanhydrins) mit überschüssigem Trichlorphosphanoxid in Pyridin⁷. Einfacher und mit besserer Ausbeute verlief die unmittelbare Umsetzung von **9** mit Trichlorphosphanoxid in Pyridin nach *Oda*⁴⁰, wenn man das entstehende Chlortrimethylsilan abdestillierte. Damit erhielt man glatt das sublimierbare, gut kristallisierende ungesättigte Dinitril **7c**. Dessen Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan ließ sich jedoch *nicht* auf der Stufe des Monobromdinitrils **10** aufhalten, da dieses wegen der geringen Wechselwirkung zwischen seiner bromierten und der nicht bromierten Molekülhälfte ähnlich rasch bromiert wurde wie das Dinitril **7c**. Durch präparative Schichtchromatographie konnten jedoch Monobromdinitril **10** und Dibromdinitril **7d** getrennt werden. Dieses entstand erwartungsgemäß glatt aus **7c** mit überschüssigem *N*-Bromsuccinimid. Beide Bromdinitrile **10** und **7d** bestanden laut ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 5) nur aus einem Diastereomeren. Da im ¹³C-NMR-Spektrum des Dibromdinitrils **7d** wie bei dem nicht bromierten Dinitril **7c** nur sechs Signale beobachtet wurden, mußte **7d** C₂-symmetrisch sein. Danach konnten die beiden Bromatome des Dibromdinitrils **7d** nur die *endo,endo*-Stellung oder die wegen des Platzbedarfs der Bromatome wahrscheinlichere *exo,exo*-Stellung einnehmen. Zur Klärung der Stellung der Bromatome in **7d** und **10** und zum Vergleich der Strukturparameter der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonadiene mit denen entsprechender Barbaralane wurden Röntgenstrukturbestimmungen von **7c**, **d** und **10** durchgeführt (siehe unten).

Basen, die sich bei der Dehydrohalogenierung von halogenierten Bicyclo[3.3.1]-nonadienen zu Barbaralanen bereits bewährt hatten, sind Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid³², Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran^{16,34}, Natriumamid in Tetrahydrofuran³⁴ und Natriummethanolat in Methanol³⁵. Mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran reagierte das Monobromdinitril **10** bei Raumtemperatur jedoch momentan unter Bildung schwarzer Zersetzungsprodukte. Dagegen entstand mit der rela-

tiv schwachen Base Natriummethanolat in Methanol sehr rasch und glatt das Dicyanbarbaralan **8c** und ebenso aus dem Dibromdinitril **7d** das Bromdicyanbarbaralan **12** (Tab. 1).



Führte man die Dehydrobromierung von **10** mit Natrium[D_3]methanolat in [D_4]Methanol durch, enthielt das Dicyanbarbaralan **8c** zur Überraschung *kein* Deuterium. Dagegen beobachtete man bei dem unbromierten Dinitril **7c** unter diesen Bedingungen raschen H/D-Austausch an den Methylengruppen in γ -Stellung der Cyangruppen. Diese Versuche zeigten, daß zwar das Anion **11a**, nicht aber das Anion **11b** existenzfähig ist, zumindest nicht lange genug, um vom Solvens [D_4]Methanol deuteriert zu werden. Anstelle eines Carbanion-Mechanismus via **11b** ist daher eine konzentrierte Dehydrobromierung des Monobromdinitrils **10** zum Dicyanbarbaralan **8c** wahrscheinlich. Ob dabei der Ring zwischen C-2 und C-8 oder zwischen C-4 und C-6 geschlossen wird, ist wegen der raschen Cope-Umlagerung prinzipiell nicht zu entscheiden. Dagegen sollte die Frage experimentell zu beantworten sein, welches der diastereotopen 8-Protonen eliminiert wird. Da in Cyclohexanonen mit fixierter Konformation ein axiales α -Proton aus stereoelektronischen Gründen eine größere kinetische Acidität als das diastereotope äquatoriale α -Proton besitzt⁴¹⁾, dürfte aus den gleichen Gründen auch das *exo*-Proton der γ -Methylengruppe der Dinitrile **7c** und **10** kinetisch acider als das *endo*-Proton sein. Wie die Röntgenstrukturanalyse von **10** zeigt, ist die räumliche Anordnung der C-8-H_{exo}-Bindung, der C-4-Brom-Bindung und der π -Orbitale jeder der beiden Doppelbindungen für eine konzentrierte Dehydrobromierung unter Ringschluß bestens

geeignet. Die glatte Dehydrobromierung des *exo,exo*-Dibromdinitrils **7d** zum Bromdicyanbarbaralan **12** zeigt jedoch, daß beim Ringschluß auch ein *endo-γ*-Proton von der Base abstrahiert werden kann.

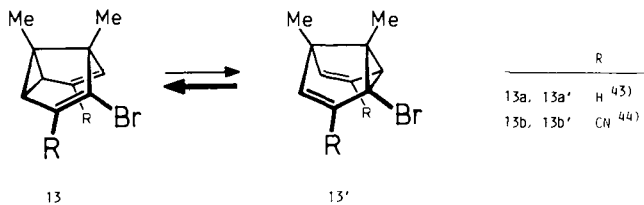
Die chromatographische Trennung der Bromdinitrile **7d** und **10** konnten wir bei der Synthese des Dicyanbarbaralans **8c** leicht umgehen, indem wir bis zum Dibromdinitril **7d** bromierten und dieses mit Zink/Kupfer⁴²⁾ in Ether debromierten. Damit ist das Dicyanbarbaralan **8c** in wenigen Schritten und mit hoher Ausbeute aus *Meerweins* Diketone **5**³⁷⁾ sehr bequem herzustellen. Mit *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan entstand aus dem Dibromdinitril **7d** bei tiefer Temperatur ein Gemisch aus Dicyanbarbaralan **8c** und dem Bromdicyanbarbaralan **12** (86:14, GC).

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Frequenzen der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **7c**, **d**, **9** und **10** sowie der 2,6-Dicyanbarbaralane **8c** und **12**

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]		
			C≡N	C=C	
9	100 (Petrolether 50–70°C)	96–98	2220		(KBr)
7c	78 (subl. bei 130°C/10 ⁻⁵ Torr)	189–190	2210	1631	(KBr)
10	51 ^{a)} (CCl ₄)	154–155	2220	1630	(KBr)
7d	22 ^{b)} (CCl ₄ /CHCl ₃ 2:1) 94 ^{c)} (AcOEt)	216–217	2225	1623	(KBr)
8c ^{d)}	80 ^{e)} , 75 ^{f)} , 91 ^{g)} (Ether)	98–100	2238.8	1625.4	(CHCl ₃)
			2216.6	1610.6	
			2239.7	1625.8	(C ₂ Cl ₄)
			2216.8	1610.4	
12	96 (AcOEt)	163–164	2240	1618	(KBr)
			2215	1606	

a) Mit einem mol *N*-Bromsuccinimid neben 22% Dibromdinitril **7d** erhalten. – b) Mit einem mol *N*-Bromsuccinimid neben 51% Monobromdinitril **10** erhalten. – c) Mit 2.2 mol *N*-Bromsuccinimid erhalten. – d) UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.072), 238 nm (3.911). – e) Aus **10**. – f) Aus **7d** mit *tert*-Butyllithium; **8c**: **12** = 86:14 (GC). – g) Aus **7d** mit Zink/Kupfer.

Die 2,6-Dicyanbarbaralane **8c** und **12** sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen. **8c** kann im Ölpumpenvakuum bei 85–90°C ohne Zersetzung sublimiert werden. Die Struktur der Dicyanbarbaralane **8c** und **12** bestätigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die von **12** vollständig analysiert wurden⁶⁾. Da die chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum des Bromdicyanbarbaralans **12** im Bereich von 183–293 K nicht von der Temperatur abhängen, ist ein Gleichgewicht zwischen **12** und dem Isomeren **12'** auszuschließen. Dieses ist demnach soviel weniger stabil als **12**, daß es im untersuchten Temperaturbereich ¹³C-NMR-spektroskopisch nicht mehr erfaßt werden kann. Im Gegensatz dazu liegen in der Semibullvalenreihe nennenswerte Mengen der instabileren Bromsemibullvalene **13'** im Gleichgewicht mit den überwiegenden Isomeren **13** vor^{43,44)}.



Von besonderem Interesse war das IR-Spektrum des 2,6-Dicyanbarbaralans (**8c**). Man erwartet nämlich für klassische, nicht-delokalisierte Moleküle vom Typ **3**, $A = \text{CN}$, zwei Nitrilbanden, die von den konjugierten bzw. unkonjugierten Nitrilgruppen stammen, für ein nicht-klassisches, bishomoaromatisches Molekül vom Typ **4**, $A = \text{CN}$, dagegen nur *eine* Nitrilbande. Der Abstand seiner Nitrilgruppen dürfte sicher zu groß für Kopplungen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenzen sein. So fanden wir zum Beispiel in den IR-Spektren der delokalisierten Modellverbindungen Terephthalsäuredinitril [$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N}) = 2234.8 \text{ cm}^{-1}$ (Chloroform)] und sogar Phthalsäuredinitril [$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N}) = 2236.5 \text{ cm}^{-1}$ (Chloroform)] auch bei hoher Auflösung keine Anzeichen einer Aufspaltung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden. Daher ist die Zahl der beobachteten $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenzen ein Kriterium zur Unterscheidung nicht-klassischer (**4**, $A = \text{CN}$) und klassischer Systeme **3**, $A = \text{CN}$, wenn deren mittlere Lebensdauer größer ist als $1/2\pi\Delta\nu$ ⁴⁵⁾, wobei $\Delta\nu = c \cdot \Delta\tilde{\nu}$ ($c =$ Lichtgeschwindigkeit) die Differenz der Frequenzen [in Hz] der konjugierten und unkonjugierten Nitrilgruppen ist. Dieses Kriterium erfordert nur einen minimalen experimentellen Aufwand und basiert auf einer extrem „schnellen“ Zeitskala, die noch die

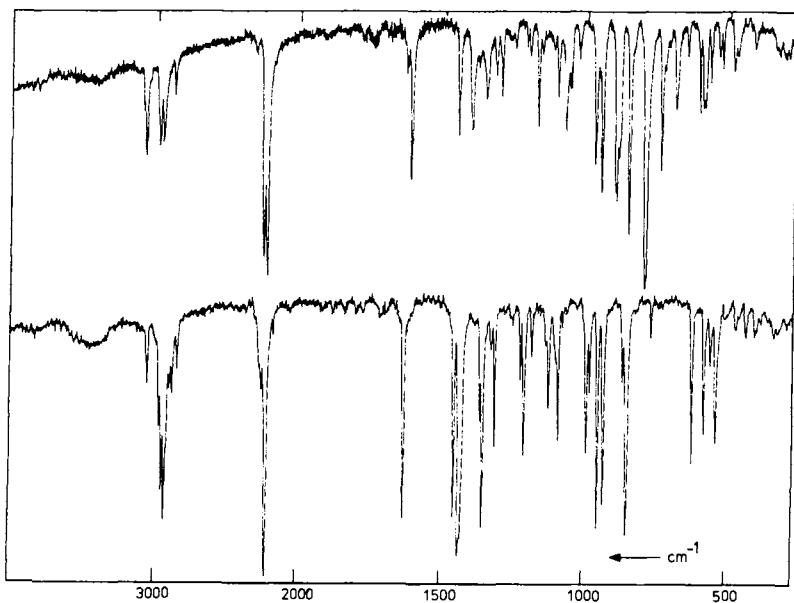


Abb. 1. IR-Spektrum des 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens (**7c**, unten) und des 2,6-Dicyanbarbaralans (**8c**, oben) in KBr

Beobachtung einer Spezies erlaubt, wenn diese nur noch durch eine winzige Aktivierungsbarriere von wenigen $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von einer energiegleichen, isomeren getrennt ist. Zum Beispiel wäre bei einer Differenz der Wellenzahlen von $\Delta\tilde{\nu} = 20 \text{ cm}^{-1}$ die Mindestlebensdauer für eine getrennte Beobachtung $\tau_{\text{min}} = 2.65 \cdot 10^{-13} \text{ s}$, was einer Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{300}^{\ddagger} = 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht. Bei derart niedrigen Energieschwellen und entsprechend kleinen Abstandsänderungen der Atome können bereits Tunneleffekte ins Spiel⁴⁶⁾ kommen.

Während das 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonadien **7c** nur eine Nitrilbande zeigte, beobachtete man im IR-Spektrum des 2,6-Dicyanbarbaralans (**8c**) sowohl im festen Zustand (Abb. 1) als auch in Lösung (Tab. 1) erwartungsgemäß die Banden der konjugierten und der unkonjugierten Nitrilgruppe. Dem 2,6-Dicyanbarbaralan (**8c**) kommt daher ebensowenig wie 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen⁹⁾ eine delokalisierte nicht-klassische Struktur zu, wie sie für 2,6-Dicyansemibullvalen von Dewar^{5b)} diskutiert wurde.

Röntgenstrukturbestimmung der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonane **7c, d, 10** und des 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralans (**12**)

Zur Sicherung der Konfiguration der Bromdinitrile **7d** und **10** und zum Vergleich der Strukturparameter wurden Röntgenstrukturanalysen der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonadiene **7c, d** und **10** durchgeführt. Da noch keine experimentellen Strukturparameter von Barbaralanen mitgeteilt wurden⁴⁷⁾, haben wir das Bromdicyanbarbaralan **12** in die Untersuchung einbezogen. Leider gelang das nicht im Falle des Dicyanbarbaralans **8c**, da keine geeigneten Kristalle zu erhalten waren.

Tab. 2. Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **7c, d** und **10** sowie des 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralans (**12**). Atomparameter siehe Tab. 3

Verbindung	7c	10	7d	12
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrN}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrN}_2$
Kristallklasse	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	Pccn (56)	$P2_1/c$ (14)	Pccn (56)	$P2_1/n$ (14)
Gitterkonstanten	713.4(3) 1165.4(3) 1096.1(3)	1219.5(6) 791.1(3) 1180.4(3)	784.1(2) 1321.5(3) 1093.7(5)	942.8(2) 1536.6(4) 702.7(1)
β [°] (Standardabweichungen)		113.78(3)		95.85(2)
Moleküle/Elementarzelle	4	4	4	4
$d_{\text{ber.}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1.246	1.587	1.920	1.612
Atombezeichnung Abstände [pm] Winkel [°]	Abb. 2	Abb. 3	Abb. 4	Abb. 5

Die Röntgenstrukturbestimmungen bestätigten die Strukturen der Dicyanbicyclo[3.3.1]nonadiene **7c, d** und **10** sowie des Barbaralans **12** und bewiesen die *exo*-Konfiguration der Bromatome von **7d** und **10**. Wie die Abb. 3 und 4 zeigen, sind die Bromatome in der *exo*-Stellung prädestiniert zur baseninduzierten Dehydrobromierung und zur Debromierung unter Ringschluß zum Barbaralan-Gerüst. Damit wird plausibel, daß die Dehydrobromierung von **7c** und vermutlich auch die Debromierung von **7d**

konzentriert verlaufen (s. oben). Obschon noch keine Vergleichsdaten von anderen Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen vorliegen, entsprechen die C–C-Abstände des Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-Gerüsts von **7c**, **d** und **10** etwa der Erwartung. Alle C–C-Bindungen der Brückenköpfe sind 151–154 pm lang. Die Länge der anderen sp²C–sp³C-Einfachbindungen (C3–C4, C7–C8) beträgt nur 148–150 pm gegenüber einem Durchschnittswert von 151 pm⁴⁸⁾. Die Bromatome üben keinen wesentlichen Einfluß auf den Abstand benachbarter CC-Bindungen aus.

Tab. 3. Ortsparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{\text{(equiv)}}$ in Å² (Standardabweichungen) der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **7c**, **d** und **10** sowie des 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralans (**12**). Die isotropen Temperaturkoeffizienten $U_{\text{(equiv)}}$ wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet

7c						7d					
Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$	Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$
C(1)	8(e)	0.3159(5)	3.1524(3)	0.5190(3)	0.052(1)	Br	8(e)	-0.1266(1)	0.3779(1)	0.5345(1)	0.053(1)
C(2)	8(e)	0.1635(4)	3.1244(3)	0.4279(3)	0.048(1)	C(1)	8(e)	0.2657(10)	0.1558(5)	0.5007(5)	0.031(2)
C(3)	8(e)	0.0237(4)	3.1947(3)	0.4005(3)	0.053(1)	C(2)	8(e)	0.1176(10)	0.1546(5)	0.4121(6)	0.036(2)
C(4)	8(e)	0.0051(5)	3.3114(3)	0.4542(3)	0.060(1)	C(3)	8(e)	0.0272(9)	0.2365(6)	0.3804(6)	0.037(2)
C(9)	4(c)	1/4	1/4	0.5995(4)	0.062(2)	C(4)	8(e)	0.4328(8)	0.1600(5)	0.4276(6)	0.034(2)
C	8(e)	0.1794(5)	3.0162(3)	0.3655(3)	0.057(1)	C(9)	4(c)	1/4	1/4	0.5843(9)	0.036(3)
N	8(e)	0.1989(5)	-3.0696(3)	0.3168(3)	0.082(1)	C	8(e)	0.0720(9)	0.0574(6)	0.3605(7)	0.042(3)
						N	8(e)	0.0371(10)	-0.0194(5)	0.3225(7)	0.066(3)

10					12				
Atom	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$	Atom	x	y	z	$U_{\text{(equiv)}}$
Br	0.8262(1)	-0.0794(1)	0.4539(1)	0.064(1)	Br	0.4773(1)	0.9200(1)	0.3024(1)	0.071(1)
C(1)	0.6229(5)	0.3597(7)	0.2906(5)	0.046(3)	C(1)	0.2053(6)	0.8808(4)	-0.3020(8)	0.045(2)
C(2)	0.6171(5)	0.2103(7)	0.2072(5)	0.040(2)	C(2)	0.1848(6)	0.9593(4)	-0.1803(8)	0.041(2)
C(3)	0.7052(5)	0.0971(6)	0.2317(4)	0.038(2)	C(3)	0.2835(7)	0.9733(4)	-0.0062(8)	0.045(2)
C(4)	0.8196(5)	0.1102(6)	0.3427(5)	0.039(2)	C(4)	0.3595(6)	0.9073(4)	0.0713(7)	0.040(2)
C(5)	0.8335(5)	0.2785(7)	0.4082(5)	0.041(2)	C(5)	0.3405(6)	0.8178(4)	-0.0118(8)	0.040(2)
C(6)	0.8630(5)	0.4123(7)	0.3329(5)	0.045(2)	C(6)	0.2005(6)	0.7873(4)	0.0524(8)	0.041(2)
C(7)	0.7833(6)	0.5231(7)	0.2600(6)	0.053(3)	C(7)	0.0786(6)	0.8192(4)	-0.0330(9)	0.045(2)
C(8)	0.6551(6)	0.5215(8)	0.2402(6)	0.057(3)	C(8)	0.0797(6)	0.8785(4)	-0.1954(8)	0.044(2)
C(9)	0.7172(5)	0.3267(7)	0.4205(5)	0.046(3)	C(9)	0.3272(7)	0.8227(4)	-0.2305(9)	0.050(2)
C(20)	0.5136(5)	0.2019(7)	0.0915(5)	0.044(3)	C(20)	0.1280(7)	0.0368(4)	-0.2772(9)	0.054(2)
N(20)	0.4315(5)	0.1982(7)	0.0013(5)	0.064(3)	N(20)	0.0848(8)	0.0972(4)	-0.3529(9)	0.077(3)
C(60)	0.9835(6)	0.4133(8)	0.3394(5)	0.051(3)	C(60)	0.2038(6)	0.7312(4)	0.2165(9)	0.051(2)
N(60)	0.0784(5)	0.4098(8)	0.3451(5)	0.074(3)	N(60)	0.2097(6)	0.6874(4)	0.3458(9)	0.076(3)

Beim Ringschluß des Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens **7d** zum Barbaralan **12** findet man naturgemäß die größten Veränderungen bei den beteiligten Kohlenstoffatomen selbst und in der Nachbarschaft des neugebildeten Cyclopropanrings. Die von diesem ausgehenden Bindungen (C1–C9, C2–C3, C7–C8) sind gegenüber vergleichbaren Einfachbindungen verkürzt. Ferner wird der nichtbindende Abstand C4...C6 von 246–250 pm bei den Bicyclo[3.3.1]nonadienen **7c**, **d** und **10** beim Ringschluß zum Barbaralan **12** auf 237 pm komprimiert. Dagegen variiert die Länge der C=C-Doppelbindungen aller untersuchten Verbindungen nur von 132.5–134 pm.

Im Zusammenhang mit dem Substituenteneffekt der Cyangruppe sind die Abstände im Cyclopropanring von besonderem Interesse. In Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen⁴⁹⁾ und experimentellen Befunden beim Cyancyclopropan (H₂C–CH₂: 150.0; H₂C–CHCN: 152.9 pm⁵⁰⁾) ist die der Cyangruppe gegenüberliegende Cyclopropanbindung bei **12** stark verkürzt (C1–C8 = 146.4 pm) gegenüber den HC–CCN-

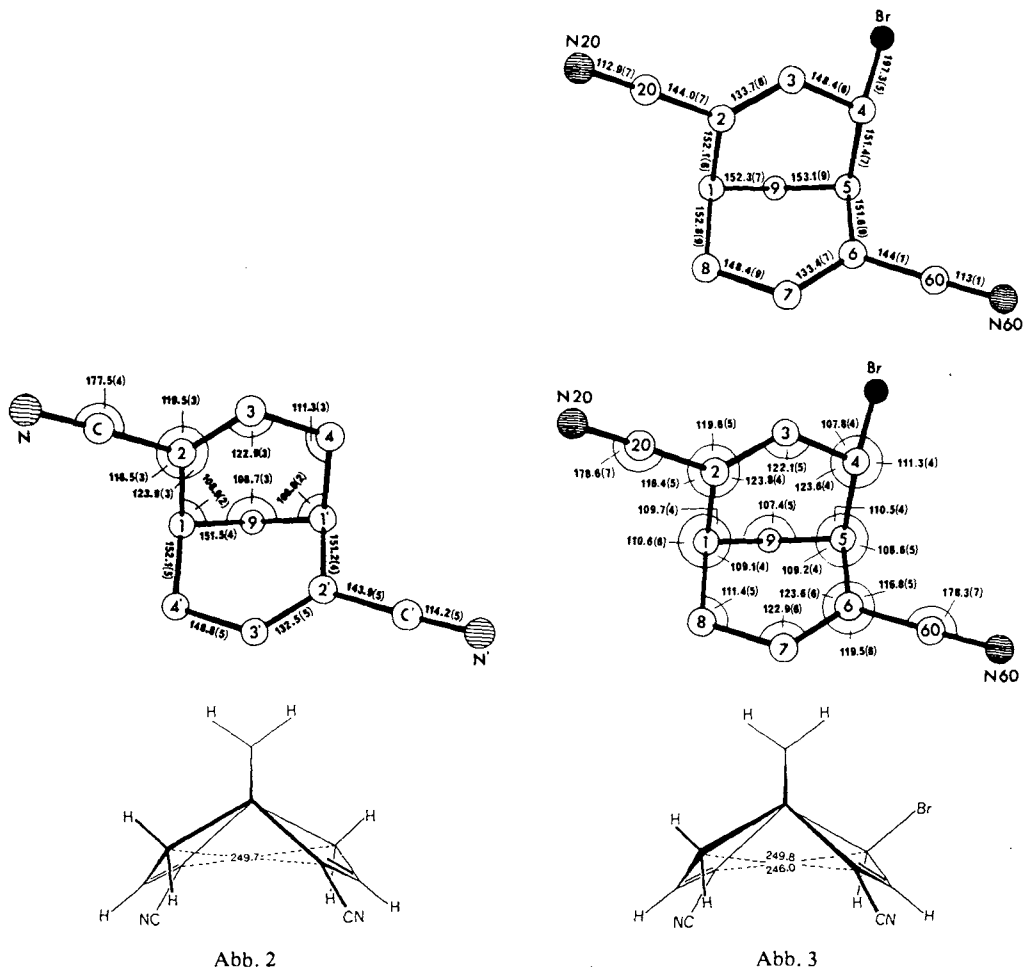


Abb. 2

Abb. 3

Abb. 2. 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**7c**) mit der Benennung der Atome, den wichtigsten Bindungsabständen [pm] und -winkeln (oben) sowie Ansicht mit Blick in Richtung der Achse C1 ... C5 (unten)

Abb. 3. 4-Brom-2,6-dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**10**) mit der Benennung der Atome, den wichtigsten Bindungsabständen [pm] (oben) und -winkeln (Mitte) sowie Ansicht mit Blick in Richtung der Achse C1 ... C5 (unten)

Abständen (C1 – C2 = 150.3, C2 – C8 = 158.5 pm). Der große Längenunterschied der beiden HC – CCN-Bindungen des Cyclopropanrings ist in erster Linie auf den Effekt der beiden "cisoid bisected"-fixierten Vinylgruppen zurückzuführen. "Bisected" orientierte Vinylgruppen an Cyclopropanen verkürzen nämlich die gegenüberliegende Ringbindung um 2–3 ppm und dehnen entsprechend die angrenzenden Ringbindungen⁵¹⁾. Außer durch die Substituenteneffekte könnten die geometrischen Parameter des Cyclopropanrings von **12** auch noch durch die Spannung des Barbaralan-Gerüsts beeinflusst sein⁵²⁾.

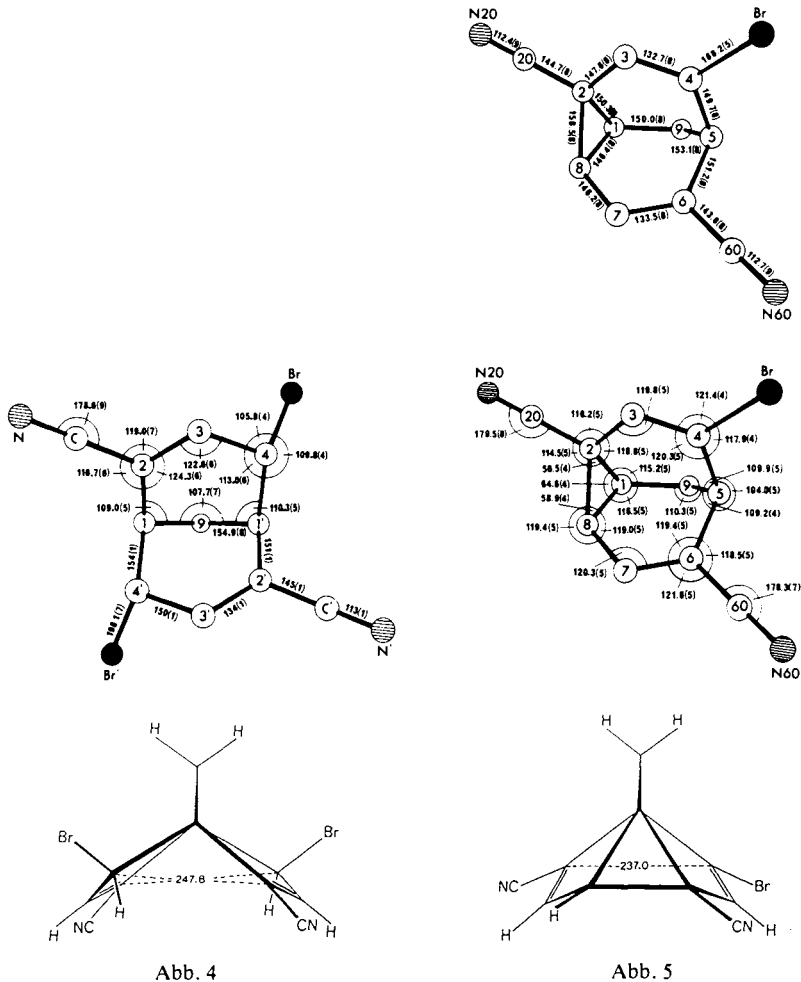


Abb. 4. 4,8-Dibrom-2,6-dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**7d**) mit der Benennung der Atome, den wichtigsten Bindungsabständen [pm] und -winkeln (oben) sowie Ansicht mit Blick in Richtung der Achse C1 ... C5 (unten)

Abb. 5. 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralan (**12**) mit der Benennung der Atome, den wichtigsten Bindungsabständen [pm] (oben) und -winkeln (Mitte) sowie Ansicht mit Blick in Richtung der Achse C1 ... C5 (unten)

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren, Frau R. Schedl, Institut für Anorganische Chemie, für die Differentialthermoanalyse von **8c**, Herrn Dr. W. Schenk, Institut für Anorganische Chemie, für die Präzisionsmessung der C≡N-Frequenzen und Herrn Dr. W. Buchner für die ¹³C-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte IR 20 A und Acculab 4 der Fa. Beckman, Eichung mit Polystyrol. Die auf 0.1 cm^{-1} angegebenen IR-Frequenzen wurden mit dem Spektrometer 233 der Fa. Perkin Elmer gemessen und mit Kohlenmonoxid kalibriert. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer EM 390 der Fa. Varian. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Spektrometer WH 90 der Fa. Bruker-Physik AG. – 70-eV-Massenspektren: Spektrometer CH 7 der Fa. Varian-MAT. – UV-Spektren: Spektrometer Cary 17 der Fa. Varian. – Gaschromatographie (GC): Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian; ($1.5 \text{ m} \times 1/8''$)-Stahlsäule mit 10% SE 30 auf Volaspher A 2 (Fa. Merck), $0.18 - 0.25 \text{ mm}$, $35 \text{ ml N}_2/\text{min}$, Säulentemp. $150 - 200^\circ\text{C}$, $6^\circ\text{C}/\text{min}$, Injektor- und Detektortemp. 210°C . Die gaschromatographisch bestimmten Verhältnisse wurden aus den Peakflächen ohne Berücksichtigung der Brennwerte errechnet. – Präparative Schichtchromatographie (PSC): ($100 \times 20 \text{ cm}$)-Glasplatten mit Kieselgel 60 PF₂₅₄₋₃₆₆ der Fa. Merck. Laufmittel: Diethylether/Tetrachlormethan (50:50). – Der Schmelzpunkt von **7c** wurde nach Kofler mit einem Gerät der Fa. Reichert, Wien, bestimmt (korr.). Die Schmelzpunkte unterhalb von 200°C wurden im zugeschmolzenen Röhrchen mit einem Gerät der Fa. Büchi bestimmt (unkorr.). – Differentialthermoanalyse von **8c**: Thermal Analyser 990 der Fa. DuPont; DSC-Zelle mit $2 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3} \text{ cal s}^{-1} \text{ inch}^{-1}$.

Reinigung von Argon s. Lit.⁵³⁾. Analysenreines Zinkiodid wurde bei $140^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$ über Kaliumhydroxid-Pulver getrocknet. Dichlormethan und Tetrachlormethan wurden über Diphosphorpentoxid getrocknet und destilliert. Benzol wurde durch azeotrope Destillation getrocknet und über Calciumhydrid destilliert. Methanol wurde mit Magnesiumspänen erhitzt und destilliert. Tetrahydrofuran und Diethylether wurden aus Umlaufapparaturen unter Argon über Natriumhydrid destilliert. Trichlorphosphanoxid wurde über eine mit Glasringen gefüllte 60-cm-Kolonnen destilliert. Pyridin wurde über gepulvertem Kaliumhydroxid getrocknet und über Calciumhydrid destilliert.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (**5**)^{37b)}. – Trimethylsilylcyanid⁵⁴⁾. – Zink/Kupfer⁴²⁾.

2,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dicarbonitril (**9**): In eine Mischung aus 118 g (1.19 mol) Trimethylsilylcyanid und 1.55 g (4.77 mmol) Zinkiodid trug man unter Rühren in kleinen Portionen 87.4 g (574 mmol) fein gepulvertes **5** so ein, daß die Temperatur nicht über 40°C stieg. Nach Zugabe von ca. 30 g **5** erstarrte die Mischung zu einem Kristallbrei, der sich nach Zugabe von 60 ml trockenem Dichlormethan wieder löste. Nach vollständiger Zugabe von **5** erhitzte man 0.5 h auf 40°C . Bei 0°C erhielt man blaßgelbe Kristalle mit Schmp. $92 - 96^\circ\text{C}$, die nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation farblose Kristalle ergaben. Weitere Angaben Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 5. – MS: $m/e = 350$ (10% , M^+), 335 (25 , $\text{M} - \text{Me}$), 323 (18 , $\text{M} - \text{HCN}$), 309 (25 , $\text{M} - \text{MeCN}$), 308 (90 , $\text{M} - \text{Me} - \text{HCN}$), 281 (56 , $\text{M} - \text{Me} - 2 \text{ HCN}$), 245 (29 , $\text{M} - \text{Me} - \text{Me}_3\text{SiOH}$), 233 (35 , $\text{M} - \text{HCN} - \text{Me}_3\text{SiOH}$), 218 (95 , $\text{M} - \text{Me} - \text{HCN} - \text{Me}_3\text{SiOH}$), 73 (100 , Me_3Si).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (350.6) Ber. C 58.24 H 8.63 N 7.99 Gef. C 57.85 H 8.61 N 8.04

Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (**7c**): Zu einer Lösung von 78.9 g (225 mmol) **9** in 260 ml trockenem Pyridin wurden unter Rühren 124 ml (1.36 mol) Trichlorphosphanoxid in 20 min getropft. Man erhitzte die Mischung 2.5 h unter Rückfluß, destillierte danach niedrigsiedende Bestandteile ab, bis die Innentemp. 114°C betrug, und erhitzte noch 2 h unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Pyridins und überschüssigen Trichlorphosphanoxids i. Vak. gab man zur dunklen Reaktionsmischung Eiswasser und wusch die abfiltrierten Kristalle mit 2 N NaOH und Wasser. Man erhielt 31.3 g (82%) hellbraune Kristalle mit Schmp. $184 - 188^\circ\text{C}$, die durch Sublimation farblose Kristalle ergaben. Weitere Angaben Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 5. – MS: $m/e = 170$ (86% , M^+), 169 (65 , $\text{M} - 1$), 143 (29 , $\text{M} - \text{HCN}$), 104 (77 ,

M – MeCH=CHCN), 91 (100). – UV (Acetonitril): Nur Endabsorption oberhalb 200 nm, $\lambda(\lg \epsilon) = 200$ (4.327).

C₁₁H₁₀N₂ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46 Gef. C 77.64 H 5.82 N 16.43

Tab. 4. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] in den 90-MHz-¹H-NMR-Spektren des 2,6-Dicyanbarbaralans **8c** und der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **7c, d, 9** und **10** in [D]Chloroform

Verb.	1-H 5-H	3-H 7-H	4-H 8-H	9-H	$J_{1,8}$ $J_{4,5}$	$J_{1,9}$ $J_{5,9}$	$J_{3,4}$ $J_{7,8}$	SiMe ₃
8c ^{a)}	2.95	6.14	4.50	1.32	7.3	2.6	8.2	
7c ^{b)}	2.85	6.62	2.52	1.90		3.2	3.7	
7d	3.08	6.65	4.60	2.34	1.7	3.2	5.2	
9			1.6 – 2.4 (m)					0.25
10 ^{c)}	0.84	5.93	4.22	1.49	?	3.6	5.1	
	2.52	5.70	1.86		1.9		3.8	

a) Vgl. die ¹H-NMR-Spektren des Barbaralans (**1**, n = 1)^{10,18,22,30)} und des 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralans (**12**)⁶⁾. – b) Vgl. das 220-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens⁵⁵⁾. – c) ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]Benzol. $J_{1,3} = J_{3,5} = 0.8$ Hz; $J_{1,7} = J_{5,7} = 0.7$ Hz; W-Kopplung $^4J_{4,9} = 1.3$ Hz.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen in den 23.636-MHz-¹³C-NMR-Spektren des 2,6-Dicyanbarbaralans **8c** und der 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **7c, d, 9** und **10** in [D]Chloroform. Die Zuordnungen wurden durch „Off-resonance“-entkoppelte Spektren gesichert

Verb.	C-1 C-5	C-2 C-6	C-3 C-7	C-4 C-8	C-9	CN	SiMe ₃
8c	28.3	66.9	126.9	78.8	15.5	119.3	
7c	28.7	115.9	142.4	30.7	26.3	118.3	
7d	37.1	113.7	141.5	40.9	17.8	116.6	
9	36.6	72.7	35.6	21.4	29.0	121.7	1.1
10	28.8	113.3	144.0 ^{a)}	41.9	22.0	117.2, 117.5	
	37.0	116.4	140.2 ^{a)}	30.6			

a) Die Zuordnung kann vertauscht sein.

exo-4-Brombicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (10) und exo,exo-4,8-Dibrombicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (7d): 7.17 g (42 mmol) **7c** wurden unter Rühren in 400 ml siedendem trockenem Tetrachlormethan teilweise gelöst. Man gab 7.49 g (42 mmol) *N*-Bromsuccinimid zu, erhitze die Suspension 1.5 h unter Rückfluß, filtrierte bei 20 – 25 °C das Succinimid ab und kühlte das Filtrat 1 d auf 0 °C. Man erhielt 8.34 g blaßgelbe, bei 100 °C/4 · 10⁻⁶ Torr sublimierbare Kristalle aus **10** und **7d** (70:30, ¹H-NMR in [D₆]Benzol) entsprechend einer Ausbeute von 73%, die durch PSC [300 mg/(100 × 20 cm)-Platte, Eluieren mit Dichlormethan] getrennt wurden. Weitere Angaben Tab. 1. – ¹H-NMR: Tab. 4. – ¹³C-NMR: Tab. 5. – **10**: MS: *m/e* = 248, 250 (1%, M⁺), 169 (100, M – Br), 142 (38, M – Br – HCN), 115 (25, M – Br – 2 HCN).

C₁₁H₉BrN₂ (249.1) Ber. C 53.04 H 3.64 Br 32.08 N 11.25
Gef. C 53.19 H 3.63 Br 32.07 N 11.42

7d: MS: $m/e = 326, 328, 330$ (2%, M^+), 247, 249 (49, $M - Br$), 168 (63, $M - 2 Br$), 167 (45, $M - Br - HBr$), 141 (100, $M - 2 Br - HCN$), 140 (61, $M - Br - HBr - HCN$).

$C_{11}H_8Br_2N_2$ (328.0) Ber. C 40.28 H 2.46 Br 48.72 N 8.54
Gef. C 40.12 H 2.48 Br 48.65 N 8.62

exo,exo-4,8-Dibrombicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (7d): 10.0 g (58.8 mmol) **7c** löste man unter Rühren in 1 l siedendem trockenem Tetrachlormethan, gab 23.0 g (129 mmol) *N*-Bromsuccinimid zu und erhitze 10 h unter Rückfluß. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste den blaßgelben, kristallinen Rückstand in 300 ml Dichlormethan, extrahierte die Lösung zweimal mit je 200 ml 2 *N* NaOH und einmal mit 150 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt 18.0 g (94%) farblose Kristalle mit Schmp. 215–217°C, die mit **7d** vom voranstehenden Versuch übereinstimmten. Weitere Angaben Tab. 1.

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (8c)

a) Zu einer Lösung von 0.50 g (2.08 mmol) **10** in 30 ml trockenem Methanol und 25 ml trockenem Benzol gab man unter Rühren 3.6 ml einer 0.64 *N* Lösung von Natriummethanolat (2.31 mmol) in Methanol, rührte 20 min, gab 70 ml Benzol zu und extrahierte dreimal mit je 25 ml Wasser. Nach Trocknen mit Natriumsulfat destillierte man das Lösungsmittel bis auf ca. 3–5 ml ab, gab zum Rückstand 5 ml Pentan und kühlte auf –25°C. Man erhielt 280 mg (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 91–93°C, die bei der Kristallisation aus Tetrachlormethan 269 mg (77%) farblose Kristalle mit Schmp. 93–94°C ergaben. Weitere Angaben Tab. 1. – ¹H-NMR: Tab. 4. – ¹³C-NMR: Tab. 5. – MS: $m/e = 168$ (76%, M^+), 141 (100, $M - HCN$), 140 (67), 114 (38, $M - 2 HCN$). – Differentialthermoanalyse (–100 bis +190°C): Schmp. 100°C, Zers. bei 160°C.

$C_{11}H_8N_2$ (168.2) Ber. C 78.56 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.31 H 4.89 N 16.39

b) Zu einer Lösung von 164 mg (0.50 mmol) **7d** in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran gab man bei –100°C unter Rühren und Argon langsam 0.33 ml einer 1.51 *M* Lösung von *tert*-Butyllithium (0.50 mmol) in Hexan. Dabei trat an der Eintropfstelle eine orangegelbe Farbe auf, die nach kurzer Zeit wieder verschwand. Man rührte noch 25 min bei –100°C, ließ die Lösung in 2 h auf 0°C erwärmen, gab 50 ml Diethylether zu und extrahierte mit 15 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und 10 ml Wasser. Man trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 67 mg farblose Kristalle aus **8c** und **12** (86:14, GC) entsprechend einer Ausbeute von 75%.

c) 2.00 g (6.10 mmol) **7d** wurden mit 2.00 g Zink/Kupfer in 250 ml trockenem Ether 2.5 h unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man die Mischung durch Kieselgur, extrahierte die klare, farblose Lösung dreimal mit je 100 ml Wasser und wusch die wäßrigen Phasen mit 100 ml Ether. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 1.00 g (97%) farblose Kristalle mit Schmp. 92–94°C, die bei 85–90°C/10^{–2} Torr sublimiert wurden.

4-Bromtricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (12): Zu einer Lösung von 5.00 g (15.2 mmol) **7d** in 215 ml trockenem Methanol und 540 ml trockenem Benzol gab man 12.6 ml einer 1.4 *N* Lösung von Natriummethanolat (17.5 mmol) in Methanol, rührte 30 min, gab 150 ml Benzol zu und extrahierte zweimal mit je 200 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 200 ml Wasser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt ein blaßgelbes Öl, das bei 0°C 3.69 g (98%) nahezu farblose Kristalle mit Schmp. 152–160°C ergab. Weitere Angaben Tab. 1. – ¹H-NMR, ¹³C-NMR

Lit.⁶⁾ – MS: $m/e = 246, 248$ (38%, M^+), 167 (44, $M - Br$), 166 (13, $M - HBr$), 141 (21), 140 (100, $M - Br - HCN$).

$C_{11}H_7BrN_2$ (247.1) Ber. C 53.47 H 2.86 Br 32.34 N 11.34

Gef. C 53.35 H 2.75 Br 32.56 N 11.21

Röntgenstrukturanalysen*)

Alle Verbindungen lagen in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P $\bar{1}$ -Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Mo- K_{α} , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $24.0 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensitäten gemessen. Im Bereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden die beobachteten Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechensystem SHELXTL auf der Rechenanlage Eclipse S/250 am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Alle Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R -Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Meßverfahren und Ergebnisse sind in Tab. 2, 6 aufgeführt, Atomlagen und Parameter in Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel und die Bezeichnung der Atome können den Abb. 2–5 entnommen werden.

Tab. 6. Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturbestimmungen der 2,6-Dicyanbicyclo-[3.3.1]nor-a-2,6-diene **7c**, **d** und **10** sowie des 2,6-Dicyanbarbaralans **12**

Verbindung	7c	10	7d	12
Kristallgröße (mm)	0.1x0.2x0.3	0.15x0.15x0.35	0.11x0.1x0.2	0.2x0.2x0.3
Anzahl gemessener Intensitäten	1266	2586	1535	2580
Anzahl beobachteter Reflexe	760	1526	645	1647
Anzahl der Strukturfiguren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	60	106	108	130
R (anisotrop)	0.084	0.065	0.065	0.055

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50546, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von Y. Görlach, Univ. Würzburg 1984, entnommen.
- 2) S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6524 (1959); S. Winstein und J. Sonnenberg, ebenda **83**, 3244 (1961).
- 3) Zusammenfassungen: S. Winstein, Chem. Soc. Spec. Publ. **1967**, No. 21, 5; Q. Rev. Chem. Soc. **23**, 141 (1969); P. M. Warner in Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry (T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito und I. Murata), 1. Aufl., Bd. 2, S. 283, Hirokawa, Tokyo 1977; L. A. Paquette, Angew. Chem. **90**, 114 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 106 (1978).
- 4) R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).
- 5) ^{5a)} M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7201 (1971). – ^{5b)} M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská und B. D. Náhlovský, J. Chem. Soc. D **1971**, 1377.

- 6) L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach und H. Quast, Chem. Ber. **117**, 1671 (1984).
- 7) Vorläufige Mitteilung: H. Quast, Y. Görlach und J. Stawitz, Angew. Chem. **93**, 96 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 93 (1981).
- 8) A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2887 (1974).
- 9) H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. v. d. Saal, Tetrahedron Lett. **23**, 3653 (1982); H. Quast, Y. Görlach, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar und A. J. Freyer, Tetrahedron Lett. **24**, 5595 (1983).
- 10) W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron **23**, 3943 (1967).
- 11) H. Günther und J. Runsink, unveröffentlicht. Wir danken Professor Günther, Universität Siegen, für diese Daten.
- 12) J. B. Lambert, Tetrahedron Lett. **1963**, 1901.
- 13) L. G. Greifenstein, J. B. Lambert, M. J. Broadhurst und L. A. Paquette, J. Org. Chem. **38**, 1210 (1973).
- 14) P. Ahlberg, J. B. Grutzner, D. L. Harris und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3478 (1970).
- 15) H. Kessler und W. Ott, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5014 (1976).
- 16) A. Busch und H. M. R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1976**, 2379.
- 17) A. G. Anastassiou, E. Reichmanis und J. C. Wetzel, Tetrahedron Lett. **1975**, 1651.
- 18) H. Tsuruta, K. Kurabayashi und T. Mukai, Tetrahedron Lett. **1967**, 3775.
- 19) J. C. Barborak, S. Chari und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).
- 20) H. Klusacek und H. Musso, Chem. Ber. **103**, 3066 (1970).
- 21) T. Toda, N. Shimazaki, H. Hotta, T. Hatakeyama und T. Mukai, Chem. Lett. **1983**, 523.
- 22) U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, Angew. Chem. **79**, 152 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 176 (1967).
- 23) H. Kessler und W. Ott, Tetrahedron Lett. **1974**, 1383; W. Ott, Dissertation, Univ. Frankfurt 1975.
- 24) U. Biethan, W. Fauth und H. Musso, Chem. Ber. **110**, 3636 (1977).
- 25) J. Daub und P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. **80**, 446 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 468 (1968).
- 26) L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. E. Wingard jr., J. Am. Chem. Soc. **94**, 2155 (1972).
- 27) T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5366 (1972).
- 28) H. Tsuruta, K. Kurabayashi und T. Mukai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2822 (1972); K. Kurabayashi und T. Mukai, Tetrahedron Lett. **1972**, 1049; H. Tsuruta, T. Kumagai und T. Mukai, Chem. Lett. **1972**, 981.
- 29) S. Abramson und A. Eisenstadt, Tetrahedron **36**, 105 (1980).
- 30) M. J. Goldstein und B. G. Odell, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6356 (1967); M. J. Goldstein, S. Tomoda, S.-I. Murahashi, K. Hino und I. Moritani, ebenda **97**, 3847 (1975).
- 31) V. Heil, B. F. G. Johnson, J. Lewis und D. J. Thompson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 270.
- 32) M. Fus, Diplomarbeit, Univ. Köln 1965, zitiert von G. Schröder und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 458 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 414 (1967).
- 33) J. M. Mellor, B. S. Pons und J. H. A. Stibbard, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 759, 761; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1981**, 3092, 3097.
- 34) C. W. Jefford, J.-C. Rossier und J. A. Zuber, Angew. Chem. **94**, 542 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 549 (1982).
- 35) J. G. Henkel und J. T. Hane, J. Org. Chem. **48**, 3858 (1983).
- 36) E. Schneider, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1983.
- 37) ^{37a)} H. Meerwein und W. Schürmann, Liebigs Ann. Chem. **398**, 196 (1913); H. Meerwein, J. Prakt. Chem. **104**, 161 (1922). – ^{37b)} H. Stetter, H. Held und A. Schulte-Oestrich, Chem. Ber. **95**, 1687 (1962). – ^{37c)} J. P. Schäfer und L. M. Honig, J. Org. Chem. **33**, 2655 (1968).
- 38) P. A. Knott und J. M. Mellor, J. Chem. Soc. C **1971**, 670.
- 39) D. A. Evans und L. K. Truesdale, Tetrahedron Lett. **1973**, 4929; P. G. Gassman und J. J. Talley, ebenda **1978**, 3773.
- 40) M. Oda, A. Yamamuro und T. Watabe, Chem. Lett. **1979**, 1427.
- 41) E. J. Corey und R. A. Sneen, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6269 (1956); G. B. Trimitsis und E. M. van Dam, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 610; J. M. Brown, E. N. Cain und M. C. McIvor, J. Chem. Soc. B **1971**, 730; N. H. Werstiuk, R. Taillefer und S. Banerjee, Can. J. Chem. **56**, 1140 (1978).

- 42) T. F. Corbin, R. C. Hahn und H. Shechter, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 5, 328 (1973).
- 43) R. Askani und H. Sönmez, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1751; R. Kirsten, Dissertation, Univ. Gießen 1978.
- 44) H. Quast und Y. Görlach, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5591 (1983).
- 45) Das folgt unmittelbar aus der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \cdot \tau \geq h/2\pi$ mit $\Delta E = h \cdot \Delta \nu$.
- 46) B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1700 (1983).
- 47) Nur von 9-Thiabarbaralan-9,9-dioxiden wurden Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt: G. G. Christoph, S. Hardwick, U. Jacobsson, Y.-B. Koh, R. Moerck und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1249. MINDO/2-optimierte Geometrie des Barbaralans (1, n = 1): H. Iwamura, K. Morio und T. L. Kunii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 841 (1972).
- 48) J. Hine, *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1975.
- 49) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.
- 50) M. D. Harmony, R. N. Nandi, J. V. Tietz, J.-I. Choe, S. J. Getty und S. W. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3947 (1983).
- 51) F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **B36**, 81 (1980).
- 52) Vgl. J. D. Dill, A. Greenberg und J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6814 (1979).
- 53) H. Quast und M. Heuschmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 967.
- 54) U. Hertenstein, S. Hüniq, H. Reichelt und R. Schaller, *Chem. Ber.* **115**, 261 (1982).
- 55) R. Bishop, W. Parker und I. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4345.

[347/83]