

Chem. Ber. 119, 141–155 (1986)

Neue Homobenzvalen-Derivate (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene)

Manfred Christl, Clemens Herzog, Dieter Brückner und Reinhard Lang*Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 3. Mai 1985

4,5-Dichlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**7b**) ging mit Natrium/*tert*-Butylalkohol in unsubstituierten Homobenzvalen (**1**) über, das damit in drei Schritten aus Benzvalen mit 45% Ausbeute erhältlich ist. [1,7-D₂]Homobenzvalen (**1a**) bildete sich mit hoher Ausbeute aus **1** in [D₆]Dimethylsulfoxid/Kalium-*tert*-butoxid. Die Einwirkung verschiedener Nucleophile auf 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**7a**) lieferte die 4-Bromhomobenzvalene **8–16** mit folgenden 5-Substituenten: OH, OCH₃, SC₆H₅, N(CH₃)₂, F, CH₃, CH₂C₆H₅, C₆H₅ und 1-Naphthyl. Anstelle des entsprechenden Allylnitrils wurde sein Umlagerungsprodukt **32** isoliert. Die 7,7-Dihalogenotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane **6a** und **b** erbrachten bei der Hydrolyse die Allylalkohole **8** bzw. **26**. Verschiedene Methoden kamen zum Einsatz, um aus den 4-Bromhomobenzvalenen **8–11** und **13–16** die in 4-Stellung unsubstituierten Homobenzvalen-Derivate **17–24** zu bereiten. — In den ¹³C-NMR-Spektren der Homobenzvalene erwiesen sich die γ -Effekte der 5-Substituenten als ungewöhnlich groß.

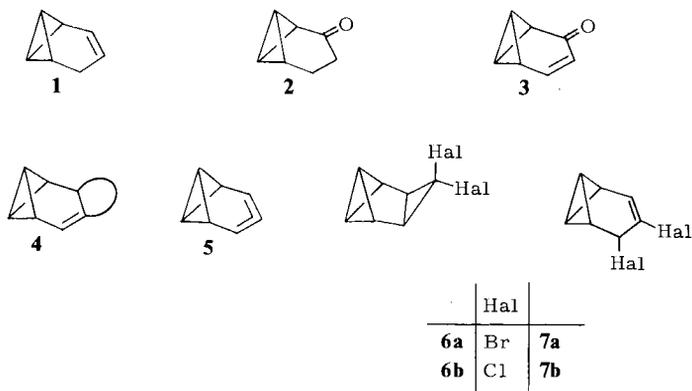
New Homobenzvalene Derivatives (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enes)

By means of sodium/*tert*-butyl alcohol 4,5-dichlorotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene (**7b**) was transformed to unsubstituted homobenzvalene (**1**), which can thus be obtained in three steps from benzvalene with 45% yield. [1,7-D₂]Homobenzvalene (**1a**) was prepared in high yield from **1** in [D₆]dimethyl sulfoxide/potassium *tert*-butoxide. Treatment of 4,5-dibromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene (**7a**) with a series of nucleophiles gave 4-bromohomobenzvalenes **8–16** with the following 5-substituents: OH, OCH₃, SC₆H₅, N(CH₃)₂, F, CH₃, CH₂C₆H₅, C₆H₅, and 1-naphthyl. Instead of the corresponding allylcarbonitrile the rearranged product **32** was isolated. On hydrolysis the 7,7-dihalotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanes **6a** and **b** were converted into the allyl alcohols **8** and **26**, respectively. Different methods were employed to prepare the homobenzvalene derivatives **17–24** unsubstituted in the 4-position from the corresponding 4-bromo compounds **8–11** and **13–16**. — In the ¹³C NMR spectra of the homobenzvalenes the γ -effects of the 5-substituents turned out to be unprecedentedly large.

Seit der erstmaligen Darstellung von Homobenzvalen (**1**) durch Klumpp und Vrieliink¹⁾ wurden mehrere Wege zu diesem tricyclischen System entdeckt. Die 1972 publizierte¹⁾ Umsetzung von 7,7-Dibrom-3-norcareen mit Methylithium liefert nur eine bescheidene Ausbeute an **1**. Jedoch eignet sich dieses Verfahren nach Paquette et al. vorzüglich zur Bereitung verschiedener Mono- und Dimethyl-Derivate²⁾ sowie von 1-Abkömmlingen, an deren Bicyclo[1.1.0]butan-System ein weiterer Ring oder ein weiteres Ringsystem anelliert ist³⁾.

Das auf photochemischem Weg zugängliche Keton **2**⁴⁾ wurde über das Diethylphosphat seines Enols mit mäßigem Erfolg in **1** umgewandelt^{2a)}. Murata et al.⁵⁾ wandten das *Ipaktschi-*

Verfahren⁴⁾ zur Synthese einer Reihe von 2-Derivaten an und führten diese in Enone des Typs 3 über. *Prinzbach* et al. erhielten 3 als Thermolyseprodukt von Quadricyclanon^{6a,b)} und analog dazu Verbindungen mit einer Dicyanmethyl-, einer Cyan(methoxycarbonyl)methylen-^{6a)} und einer Formylmethylengruppe^{6c)} anstelle des Sauerstoffatoms in 3. Auch ein disubstituiertes Derivat von 3 wurde auf diese Weise dargestellt⁷⁾. Durch konventionelle Reaktionen geht 3 in den Allylkohol 17^{6b)} sowie verwandte tertiäre Allylkohole über⁸⁾. Weiterhin diente 3 und der zugehörige vinyloge Aldehyd als Baustein bei der Synthese cyclisch gekreuzt-konjugierter Bindungssysteme⁹⁾.

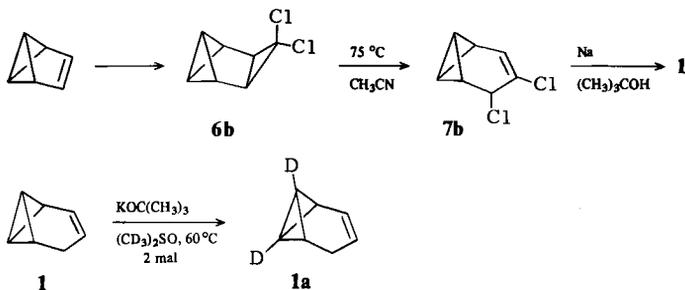


Azulvalen (4 mit Cyclopentadien als anelliertem Ring) und eines seiner Methoxy-Derivate wurden ausgehend von einer Verbindung des Typs 3 bereit^{5b)}. Andere anellierte Homobenzvalene 4 entstehen bei der Reaktion des Dibromcarben-Addukts 6a des Benzvalens mit Methylolithium in Gegenwart aktivierter Olefine, welche das gespannte cyclische Allen 5 abfangen¹⁰⁾. Dihalogencarben-Addukte des Benzvalens^{11a,b)} (6a, b sowie die *endo*-Chlor-*exo*-fluor-Verbindung) mit *endo*-ständigem Brom- oder Chloratom lagern beim Erhitzen in 4,5-Dihalogenhomobenzvalene (7a, b sowie 5-Chlor-4-fluorhomobenzvalen) um^{11c)}, und die Reduktion dieser Verbindungen mit LiAlH₄ erbringt 4-Brom-, 4-Chlor- bzw. 4-Fluorhomobenzvalen^{11c)}. Aus 4-Brom- und 4-Chlorhomobenzvalen geht durch Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak der Stammkohlenwasserstoff (1) hervor^{11a,c)}, der eine interessante Reaktivität zeigt^{2c,11a,c,12)} und ein beachtliches Synthesepotential aufweist, wie die Darstellung von Octavalen und 4-Bromoctavalen demonstriert¹³⁾.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Verbesserung unserer Synthese von 1^{11c)} sowie die Darstellung einer Reihe substituierter Homobenzvalene aus den Dihalogen-Derivaten 7.

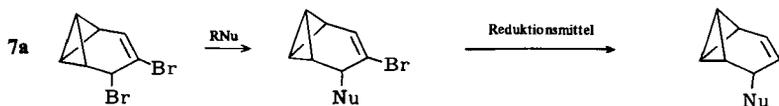
A. Synthesen

Die thermisch induzierte Umlagerung 6b → 7b hatten wir in Tetrachlormethan bei 95°C ausgeführt^{11c)}. Aufgrund der ionischen Zwischenstufe war die Beschleunigung der Reaktion durch ein polareres Lösungsmittel abzusehen. Tatsächlich ließ sich durch Acetonitril bei etwa gleicher Versuchsdauer die Temperatur auf 75°C senken. Die Übertragung einer Literaturvorschrift¹⁴⁾ gestattete die Umwandlung von 7b in 1 mit Natrium und *tert*-Butylalkohol in einem Schritt mit besserer Ausbeute als bei früheren^{11c)} zweistufigen Verfahren. Damit ist Homobenzvalen (1) in drei Schritten aus Benzvalen mit einer Gesamtausbeute von 45% zugänglich.



Auch die Darstellung von [1,7-D₂]Homobenzvalen (**1a**) haben wir verbessert. Das alte Verfahren^{11c)} – Behandlung von **1** mit *n*-Butyllithium, gefolgt von der Reaktion mit D₂O und Wiederholung der Prozedur – leidet unter einer geringen Ausbeute (37%). Wir fanden jetzt, daß der H/D-Austausch in [D₆]Dimethylsulfid/Kalium-*tert*-butoxid mit 92% Ausbeute und einem Deuterierungsgrad von 95% ausgeführt werden kann.

Die gut zugänglichen Verbindungen **7a, b** nützten wir, um im Austausch des allylständigen Halogenatoms durch Nucleophile substituierte Homobenzvalene zu synthetisieren.

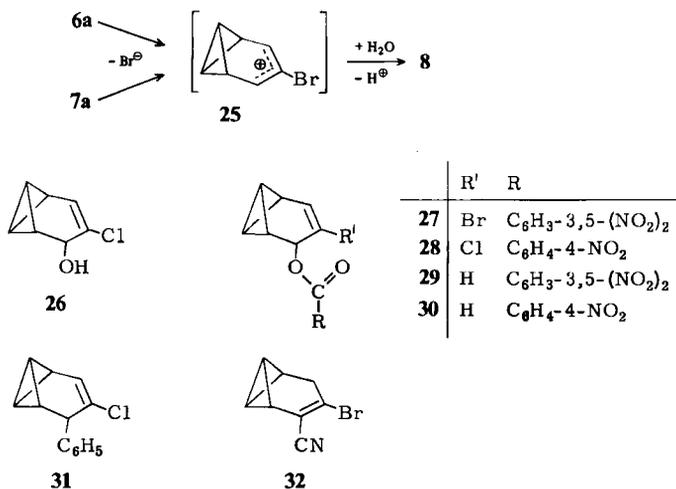


Nu	RNu	(Ausb.)		Red.-Mittel	(Ausb.)	
		Nr.	%		Nr.	%
OH	H ₂ O/N(C ₂ H ₅) ₃	8	(66)	Na, fl. NH ₃	17	(53)
OCH ₃	NaOCH ₃	9	(95)	1. (CH ₃) ₃ CLi, 2. H ₂ O	18	(64)
SC ₆ H ₅	NaSC ₆ H ₅	10	(56)	1. (CH ₃) ₃ CLi, 2. H ₂ O	19	(66)
N(CH ₃) ₂	HN(CH ₃) ₂	11	(88)	Na, (CH ₃) ₃ COH	20	(78)
F	(C ₄ H ₉) ₄ N [⊕] F [⊖]	12	(35)			
CH ₃	LiCH ₃	13	(36)	Na, (CH ₃) ₃ COH	21	(28)
CH ₂ C ₆ H ₅	BrMgCH ₂ C ₆ H ₅	14	(61)	Na, (CH ₃) ₃ COH	22	(68)
C ₆ H ₅	BrMgC ₆ H ₅	15	(51)	Na, (CH ₃) ₃ COH	23	(80)
1-Naphthyl	BrMg(1-Naphthyl)	16	(38)	1. (CH ₃) ₃ CLi, 2. H ₂ O	24	(60)

Im Gemisch aus Aceton (oder Tetrahydrofuran), Wasser und Triethylamin ging **7a** bei 20°C in den Alkohol **8** über, der mit ähnlicher Ausbeute (64%) auch aus dem tetracyclischen Dibromid **6a** unter den gleichen Bedingungen erhalten wurde¹⁵⁾. Die Polarität des Solvens läßt S_N1-Prozesse mit dem 4-Bromtricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation (**25**) als Zwischenstufe vermuten. Triethylamin ist erforderlich, da die Acidifizierung des Mediums zur Zerstörung des Bicyclo-[1.1.0]butan-Systems führen würde.

Schärferen Bedingungen, nämlich des Erhitzens auf 60°C im obigen Solvensgemisch, bedurfte die Umwandlung von **6b** in den Chloralkohol **26**. Durch Stan-

dardmethoden wurden **8** und **26** in das 3,5-Dinitrobenzoat **27**¹⁵⁾ bzw. das 4-Nitrobenzoat **28** übergeführt.



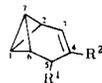
Den Methylether **9** stellten wir aus **7a** und Natriummethoxid her¹⁵⁾. Er bildete sich mit sehr guter Ausbeute auch aus **6a** und **7a** im Methanol/Triethylamin-Gemisch. Möglicherweise enthielt **9** bei den letzten Reaktionen einige Prozent 2-Brom-*syn*-7-methoxynorbornadien, was einen Verlauf über das Kation **25** anzeigen würde¹⁵⁾.

Ähnlich wie **9** wurde der Phenylthioether **10** aus **7a** und Natriumthiophenolat erhalten. Das tertiäre Amin **11** ging aus der Reaktion von **7a** mit Dimethylamin hervor, und Tetrabutylammoniumfluorid wandelte **7a** in das Allylfluorid **12** um. Grignard-Verbindungen und Lithiumorganyle erbrachten die erwarteten Produkte **13**–**16**. Analog zu **15** entstand die Chlorverbindung **31** durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit **7b**. Die Behandlung von **7a** mit Tetraethylammoniumcyanid lieferte **32** und nicht das primäre Substitutionsprodukt, weil dieses, wie andere Allylnitrile¹⁶⁾, rasch der Basen-katalysierten [1,3]-H-Verschiebung zum α,β -ungesättigten Nitril unterlag.

Den Mechanismus dieser Substitutionsreaktionen haben wir nicht untersucht. Wegen der Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts wäre eine Unterscheidung zwischen den Alternativen $\text{S}_{\text{N}}2$ - oder $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Verlauf, die bei den starken Nucleophilen am wahrscheinlichsten sind, schwierig.

Für den Ersatz eines Bromatoms an einer olefinischen Doppelbindung durch ein Wasserstoffatom stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhielten wir den unsubstituierten Allylalkohol **17** aus **8**¹⁵⁾. Dagegen versagte dieses Reagenz bei den Versuchen der entsprechenden Umwandlung des Methylethers **9** und des Phenylthioethers **10**. Das Phenyl-Derivat **23** bildete sich zwar unter diesen Bedingungen aus **15**, jedoch war die Ausbeute wesentlich kleiner als bei Verwendung von Natrium und *tert*-Butylalkohol in

Tab. 1. ¹H-NMR-Parameter von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen in CDCl₃
 a) Chemische Verschiebungen (δ-Werte, dqi = Dublett von Quintetts)



Nr.	R ¹	R ²	1-H	7-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	R ¹
8 ^{a)}	OH	Br	1.9	————— m	2.6	6.36 d	—	4.08 d	2.70 m	2.00 s
26 ^{a)}	OH	Cl	1.9	————— m	2.6	6.15 d	—	4.05 dd	2.73 m	1.93 d
17 ^{a)}	OH	H	1.9	————— m	2.6	6.07 ddd	5.32 dddd	4.03 m	2.64 m	1.86 m
9	OCH ₃	Br	2.0	————— m	2.6	6.50 d	—	3.85 d	2.63 m	3.39 s
18	OCH ₃	H	2.0	————— m	2.4	6.09 ddd	5.32 dddd	3.74 ddd	2.63 m	3.39 s
27 ^{a)}	ODNB ^{b)}	Br	2.2	————— m	2.8	6.58 d	—	5.62 d	2.82 m	9.19 s
28 ^{a)}	ONB ^{c)}	Cl	2.2	————— m	2.7	6.36 d	—	5.58 d	2.90 m	8.27 s
29 ^{a)}	ODNB ^{b)}	H	2.1	————— m	2.7	6.29 dd	5.34 m	5.47 m	2.77 m	9.17 s
30 ^{a)}	ONB ^{c)}	H	2.26 dt	2.51 dt	2.36 ddtd	6.27 ddd	5.36 dddd	5.46 ≈td	2.78 ≈dqi	8.29 m
10	SC ₆ H ₅	Br	1.86 m	2.12–2.18 m	2.22 ddtd	6.33 dd	—	3.63 dd	2.77 dq	2.43 s
19	SC ₆ H ₅	H	1.94 dt	2.15 dt	2.22 ddtd	5.99 ddd	5.31 dddd	3.73 ddd	2.70 dq	2.35 s
11	N(CH ₃) ₂	Br	2.08 t	2.15 dt	2.22 ≈tt	6.40 dd	—	3.20 dd	2.55 dq	2.43 s
20	N(CH ₃) ₂	H	1.98 t	2.15 dt	2.18 m	6.01 ddd	5.25 dddd	3.05 ddd	2.47 ≈dqi	2.35 s
12	F	Br	2.38 dt	2.61 dtd	2.34 dtd	6.52 dd	—	4.86 dd	2.76 ≈dqi	—
13 ^{d)}	CH ₃	Br	1.50 dt	1.64 dt	1.81 ≈tt	6.04 dd	—	2.22 ddq	2.02 dq	1.09 d
21 ^{d)}	CH ₃	H	1.52 dt	1.69 dt	1.99 ddtd	5.82 ddd	5.13 dddd	2.07 qddd	2.13 ≈dqi	0.95 d
14	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	1.80 dt	1.91 dt	2.19 ddt	6.23 dd	—	2.49 m	2.26 m	2.35 s
22	CH ₂ C ₆ H ₅	H	1.74 dt	1.85 dt	2.19 ddtd	5.87 ddd	5.12 dddd	2.27–2.34 m	2.14 dq	2.35 s
15 ^{d)}	C ₆ H ₅	Br	1.46 dt	1.62 dt	1.84 dtd	6.25 dd	—	3.38 dd	2.14 dq	2.35 s
31	C ₆ H ₅	Cl	1.92 dt	2.05 dt	2.42 ddt	6.16 dd	—	3.43 dd	2.53 dq	7.13 s
23	C ₆ H ₅	H	1.83 dt	1.97 dt	2.30 ddtd	6.09 ddd	5.26 dddd	3.30 ≈td	2.50 ≈dqi	2.35 s
16	Naphth.	Br	1.83 dt	2.13 dt	2.40 ddt	6.55 dd	—	4.46 ≈t	2.66 dq	2.35 s
24	Naphth.	H	1.82 dt	2.03 dt	2.37 ddtd	6.13 ddd	5.38 dddd	4.16 ≈q	2.68 ≈dqi	2.35 s

^{a)} Die Bezifferung stimmt nicht mit dem systematischen Namen überein. — ^{b)} ODNB = O-CO-C₆H₃-3,5-(NO₂)₂. — ^{c)} ONB = O-CO-C₆H₄-4-NO₂. — ^{d)} m 7.29 (3H), m 7.56 (2H). — ^{e)} m 7.21 (*p*-H), m 7.27 (*m*-H), m 7.45 (*o*-H). — ^{f)} Lösungsmittel C₆D₆. — ^{g)} m 2.48 und m 3.32 (CH₂), m 7.22–7.30 (C₆H₅). — ^{h)} dd 2.59 und dd 2.63 (CH₂), m 7.10–7.30 (C₆H₅). — ⁱ⁾ m 7.06–7.28 (C₆H₅). — ^{j)} m 7.10–7.40 (C₆H₅). — ^{k)} m 7.43–7.53 (4H), br.d 7.76 (8.0 Hz, 1H), br.d 7.86 (8.0 Hz, 1H), br.d 8.06 (8.5 Hz, 1H) (1-Naphthyl). — ^{l)} m 7.41–7.51 (4H), br.d 7.70 (8.0 Hz, 1H), br.d 7.83 (8.0 Hz, 1H), br.d 8.13 (8.3 Hz, 1H) (1-Naphthyl).

Tab. 1 (Fortsetzung)
 b) Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz)

Nr.	$J_{1,2}^a)$	$J_{1,7}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,6}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$
8^{b)}	c)	c)	4.8	—	c)	—	d)	—	—	2.7
26^{b,e)}	c)	c)	5.0	—	c)	—	d)	—	—	3.0
17^{b)}	c)	c)	4.4	0.9	c)	9.8	1.1	3.3	1.9	c)
9	c)	c)	5.0	—	c)	—	d)	—	—	2.7
18	c)	c)	4.7	0.9	c)	9.7	1.2	3.2	1.8	2.8
27	c)	c)	5.2	—	c)	—	d)	—	—	2.8
28	c)	c)	5.0	—	c)	—	d)	—	—	2.8
29	c)	c)	4.5	c)	c)	9.0	d)	c)	c)	c)
30	2.6	10.3	5.0	1.0	4.0	9.8	1.0	3.1	2.0	3.1
10	2.6	c)	5.3	—	4.6	—	1.2	—	—	2.6
19	2.6	10.5	5.0	1.1	4.2	9.8	1.6	3.3	2.0	2.6
11	2.7	c)	5.1	—	4.8	—	1.5	—	—	2.7
20	2.7	c)	4.8	1.1	4.7	9.9	1.8	3.1	2.0	2.6
12^{d)}	2.5	10.2	5.2	—	4.8	—	d)	—	—	3.1
13^{a)}	2.7	10.5	5.3	—	5.0	—	1.3	—	—	2.7
21^{a)}	2.6	10.6	4.8	1.2	4.8	9.6	1.9	3.2	2.0	2.3
14^{b)}	2.6	10.5	5.3	—	5.0	—	1.0	—	—	c)
22ⁱ⁾	2.7	10.5	4.9	1.2	4.8	9.7	1.8	3.3	2.0	c)
15	2.5	10.5	5.3	—	5.0	—	1.5	—	—	2.5
31	2.5	10.5	5.1	—	4.8	—	1.4	—	—	2.4
23	2.7	10.2	4.8	1.2	4.2	9.2	1.9	3.2	1.9	2.7
16	2.5	10.3	5.3	—	5.0	—	1.5	—	—	2.5
24	2.6	10.5	4.9	1.0	4.4	9.7	2.1	3.2	1.9	2.3

a) $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7}$. — b) Siehe Fußnote a) in Tab. 1a. — c) Nicht ermittelt. — d) Nicht aufgelöst. — e) $J_{5,OH} = 7.0$ Hz. — f) $J_{3,F} = 2.3$, $J_{5,F} = 51.8$, $J_{6,F} = 2.8$, $J_{7,F} = 1.4$ Hz. — g) $J_{5,CH_3} = 7.0$ Hz. — h) Die Kopplungskonstanten von 5-H zu CH_2 und J_{gem} von CH_2 wurden wegen Wechselwirkungen höherer Ordnung nicht ermittelt. — i) Kopplungskonstanten von 5-H zu CH_2 : 7.5 Hz; J_{gem} von CH_2 : 13.0 Hz.

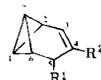
Ether. Anhand dieses Reduktionsmittels stellten wir auch die Homobenzvalene **20–22** mit einer Dimethylamino-, Methyl- bzw. Benzylgruppe dar, kamen aber beim Einsatz von **9**, **10** und **16** nicht zum Ziel. Im Falle von **9** und **10** wurden wahrscheinlich auch die Methoxy- bzw. die Phenylthiogruppe substituiert, während der Naphthalenteil von **16** eine partielle Hydrierung erlitt. Als Methode der Wahl zur Bereitung von **18**, **19** und **24** stellte sich der Brom-Lithium-Austausch in **9**, **10** bzw. **16** mit *tert*-Butyllithium bei -78°C , gefolgt von der Hydrolyse bei der gleichen Temperatur, heraus.

Der Methylether **18** wurde durch die Williamson-Synthese auch aus dem Alkohol **17** mit Natriumhydrid/Methyliodid erhalten. Mit Hilfe der Standardmethodik kamen wir ausgehend von **17** zu seinem 3,5-Dinitrobenzoat (**29**) und seinem 4-Nitrobenzoat (**30**). Die Hydrolysen von **27** und **29**, die das Kation **25** bzw. sein unsubstituiertes Analogon erzeugen¹⁵⁾, sowie die Freisetzung des letzteren aus **17** in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}^{8)}$ waren Gegenstand von Kurzmitteilungen.

B. NMR-Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ Daten der neuen Homobenzvalene finden sich in Tab. 1. Zuordnungsschwierigkeiten traten bei der Unterscheidung innerhalb der Paare 1-H/7-H, 2-H/6-H und 3-H/4-H auf, wurden jedoch in den letzten beiden Fällen mit Hilfe der Kopplungskonstanten überwunden. Wo ein Hochfeldspektrum nicht zur Verfügung stand (erste acht Einträge), setzte man voraus, daß 6-H bei tieferem Feld absorbiert als 2-H, was in allen hochaufgelösten Spektren gilt. Die Signale von 1-H und 7-H konnten lediglich bei der Fluorverbindung **12** eindeutig unterschieden werden, und zwar anhand der plausiblen Annahme, daß nur 7-H mit dem F-Atom koppelt (1.4 Hz), weil die Bindungsanordnung zwischen diesen Kernen einem W-Pfad nahekommt. Dagegen ist eine Kopplung zwischen dem F-Atom und dem anderen Bicyclo[4.1.0]butan-Brückenkopf-H-Atom nicht aufgelöst. Das Signal des letzteren ist somit 1-H zuzuordnen, zwischen dem und dem F-Atom ausschließlich synclinal orientierte Bindungen vermitteln. Die Reihenfolge dieser Signale von **12** übertrugen wir versuchsweise auf die anderen Verbindungen und wiesen dort, wo zwei Doppeltripletts auftraten, die Hochfeldabsorption jeweils 1-H zu.

Tab. 2. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen in CDCl_3 . Bei Verbindung **12** sind auch ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung sowie ^{13}C -F-Konstanten (jeweils in Hz) angegeben



Nr.	R ¹	R ²	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
28	ONB ^{a)}	Cl	7.0	34.2	131.9	123.1	69.3	40.9	15.6
30	ONB ^{b)}	H	6.7	32.8	135.0	118.5	66.6	39.7	15.6
10	SC ₆ H ₅ ^{c)}	Br	4.7	34.7	134.0	116.2	49.3	43.3	10.0
19	SC ₆ H ₅ ^{d)}	H	3.8	32.8	131.0	120.9	41.3 ^{e)}	41.6 ^{e)}	10.1
11	N(CH ₃) ₂ ^{f)}	Br	5.7	35.4	134.0	118.3	60.3	36.3	8.3
20	N(CH ₃) ₂ ^{g)}	H	4.7	33.4	131.9	120.2	54.2	37.2	8.2
12	F	Br	8.5	34.9	136.8	113.2	85.4	41.1	18.0
	$^1J_{^{13}\text{C-H}}$		215	162	165	—	159	164	213
	$J_{^{13}\text{C-F}}$		h)	h)	h)	17.8	173.5	28.0	10.1
21^{h)}	CH ₃ ⁱ⁾	H	1.9	33.6	127.8 ^{e)}	126.7 ^{e)}	27.0	43.6	6.5
15ⁱ⁾	C ₆ H ₅ ^{k)}	Br	3.4	35.5	130.7	119.0	46.8 ^{e)}	45.9 ^{e)}	7.6
31	C ₆ H ₅ ^{l)}	Cl	3.4	34.7	l)	127.7	45.4 ^{e)}	45.2 ^{e)}	7.3
23	C ₆ H ₅ ^{m)}	H	2.3	33.1	128.0	123.7	38.0	43.8	6.4
16	Naphth. ⁿ⁾	Br	3.2	35.8	131.6	118.4	41.0	45.5	8.2
24	Naphth. ^{o)}	H	2.6	33.5 ^{e)}	o)	o)	33.0 ^{e)}	43.4	7.1

^{a)} 123.5 (C-3'), 131.0 (C-2'), 135.6 (C-1'), 150.7 (C-4'), 164.6 (C=O). — ^{b)} 123.5 (C-3'), 130.8 (C-2'), 136.2 (C-1'), 150.6 (C-4'), 164.7 (C=O). — ^{c)} 127.9 (*p*-C), 128.6 (*m*-C), 132.4 (*ipso*-C), 134.3 (*o*-C). —

^{d)} 126.8 (*p*-C), 128.7 (*m*-C), 132.2 (*o*-C), 134.7 (*ipso*-C). — ^{e)} Diese Signale sind austauschbar. — ^{f)} 40.5 (CH₃). — ^{g)} 41.0 (CH₃). — ^{h)} Nicht aufgelöst. — ⁱ⁾ Lösungsmittel C₆D₆. — ^{j)} 20.6 (CH₃). —

^{k)} 127.1 (*p*-C), 128.5 (*o*-, *m*-C), 142.8 (*ipso*-C). — ^{l)} 126.3 und 127.0 (C-3, *p*-C), 128.3 und 128.5 (*o*-, *m*-C), 142.1 (*ipso*-C). — ^{m)} 126.2 (*p*-C), 128.0 und 128.3 (*o*-, *m*-C), 145.0 (*ipso*-C). — ⁿ⁾ 122.5, 125.3, 125.4, 125.8, 126.1, 127.2, 129.1 (jeweils *d*, C-2'-C-4', C-5'-C-8'); 131.7, 134.0, 138.0 (jeweils *s*, C-1', C-4a', C-8a'). — ^{o)} 123.2, 123.7, 125.3, 125.4, 125.75, 125.81, 126.7, 128.5, 128.9 (jeweils *d*, C-3, C-4, C-2'-C-4', C-5'-C-8'); 131.6, 134.0, 140.7 (jeweils *s*, C-1', C-4a', C-8a').

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2 angegeben, soweit sie nicht schon früher publiziert wurden¹⁷⁾. Damals fehlte die rigorose Unterscheidung der Signale von C-1 und C-7. Sie gelang jetzt anhand der Fluorverbindung **12** auf der Grundlage der Kar-

plus-Conroy-Beziehung. Die Tieffeldabsorption enthält eine 10.1-Hz-Kopplung zum F-Atom, während beim Hochfeldsignal eine vom F-Atom herrührende Aufspaltung nicht aufgelöst ist, was nur mit der antiperiplanaren bzw. der synclinalen Anordnung der betreffenden C-Atome (C-7 bzw. C-1) relativ zum F-Atom im Einklang steht.

Tab. 3. Effekte von 5-Substituenten auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen (in ppm)

5-Substituent	Nr.	α -Effekt C-5	β -Effekte C-4	C-6	C-1	γ -Effekte C-7	C-3	δ -Effekt C-2
F	12	53.0	-1.9	3.6	5.5	15.0	7.7	-0.3
Cl	7b	26.4	-0.4	7.9	3.8	14.1	6.3	-0.4
	a)	27.2	-3.3	8.3	3.9	14.0	5.9	-0.5
Br	7a	19.6	0.5	8.3	3.9	15.5	6.1	-0.2
OH	17	38.6	2.8	6.9	3.2	12.8	3.0	-0.4
	8	33.9	4.0	6.4	3.2	12.3	4.4	0.2
ONB	30	44.3	-2.0	3.3	4.3	13.2	6.3	-0.7
	28	38.8	-2.4	3.9	4.0	12.6	7.1	-0.3
OCH ₃	18	46.8	-0.1	3.4	3.7	11.1	4.1	-0.3
	9	40.9	1.1	2.8	3.7	10.4	5.9	0.0
SC ₆ H ₅	19	19.0 ^{b)}	0.4	5.2 ^{b)}	1.4	7.7	2.3	-0.7
	10	16.9	1.1	5.8	1.7	7.0	4.9	-0.5
N(CH ₃) ₂	20	31.9	-0.3	0.8	2.3	5.8	3.2	-0.1
	11	27.9	3.2	-1.2	2.7	5.3	4.9	0.2
CH ₃	21	4.7	6.2 ^{c)}	7.2	-0.5	4.1	-0.9 ^{e)}	0.1
	13	2.7	7.6	7.0	-0.3	3.7	0.3	0.4
C ₆ H ₅	23	15.7	3.2	7.4	-0.1	4.0	-0.7	-0.4
	15	14.4 ^{d)}	3.9	8.4 ^{d)}	0.4	4.6	1.6	0.3
	31	14.9 ^{e)}	2.2	8.2 ^{e)}	0.4	4.3	^{f)}	0.2
1-Naphthyl	24	10.7 ^{g)}	^{h)}	7.0	0.2	4.7	^{h)}	0.0 ^{g)}
	16	8.6	3.3	8.0	0.2	5.2	2.5	0.6

a) 5-Chlor-4-fluortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en^{11c)}. — b) Bzw. 19.3 und 4.9. — c) Bzw. 7.3 und -2.0. — d) Bzw. 13.5 und 9.3. — e) Bzw. 14.7 und 8.4. — f) 1.5 oder 2.2. — g) Bzw. 11.2 und -0.5. — h) Wegen mehrerer Möglichkeiten unsicher.

Als besonders bemerkenswert erweisen sich die Effekte der 5-Substituenten, die die Tab. 3 enthält und durch Differenzbildung zwischen den Werten eines 5-substituierten Homobenzvalens und den entsprechenden Werten des unsubstituierten Homobenzvalens (1), seines 3-Brom-Derivats bzw. seines 3-Chlor-Derivats¹⁷⁾ errechnet wurden. Um ein möglichst vollständiges Bild zu erstellen, nahmen wir die früher tabellierten Effekte¹⁷⁾ mit in Tab. 3 auf. Von der Größenordnung her ganz ungewöhnlich sind die Einflüsse auf die γ -ständigen C-Atome C-1, C-3 und C-7, die bei Heterosubstituenten ausnahmslos eine Entschirmung bewirken. Dies ist im Falle von C-1 umso erstaunlicher, als es sich um einen γ -gauche-Effekt handelt. Kohlenstoffsubstituenten (CH₃, C₆H₅, 1-Naphthyl) üben auf C-1 und C-3 nur kleine Einflüsse aus, verschieben das C-7-Signal aber signifikant nach tieferem Feld. Mögliche Ursachen für diese γ -anti-Effekte und jene der Heterosubstituenten, die durch sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten und C-7 keine Beeinträchtigung erfahren, sind diskutiert worden¹⁸⁾. Im wesentlichen kommen induktive Eigenschaften der Substituenten zum Tragen, jedoch gilt eine strenge Korrelation nicht, wie der größere Effekt von Brom (15.5 ppm) gegenüber Fluor (15.0 ppm) oder Chlor (14.0, 14.1 ppm) und der der Phenylthio-

(7.0, 7.7 ppm) gegenüber dem der Dimethylaminogruppe (5.3, 5.8 ppm) zeigen, wobei der letztere nur wenig größer ausfällt als der der Methylgruppe (3.7, 4.1 ppm). Auch lineare elektrische-Feld-Effekte scheinen eine Rolle zu spielen^{18b,19}.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß ungewöhnlich große *abschirmende* γ -*anti*-Effekte in Cyclobutanen und Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexanen beobachtet wurden²⁰.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung sowie der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG*, Wesseling, für Spenden von Dimethylether, dem Lösungsmittel bei der Benzvalen-Darstellung.

Experimenteller Teil

Geräte: Lit.^{13b}).

Mit Ausnahme jener von **32** finden sich die ¹H-NMR-Daten der neuen Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene in Tab. 1 und die ¹³C-NMR-Daten in Tab. 2 bzw. Lit.¹⁷.

A. Homobenzvalen (**1**) und [1,7-D₂]Homobenzvalen (**1a**)

4,5-Dichlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (7b): Aus 50.3 g (644 mmol) Benzvalen²¹) nach Lit.^{11b}) dargestelltes **6b** wurde nach einmaliger Destillation, bei der man auf die Abtrennung des Insertionsprodukts von Dichlorcarben in Diethylether keinen Wert legte, in 350 ml absol. Acetonitril unter Stickstoff 3 d bei 75°C (Ölbad) gerührt. Die dunkelbraune Lösung wurde im Rotationsverdampfer bei 35–40°C eingengt. Aus dem Rückstand destillierten über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) bei 25–30°C/0.3 Torr [1-(Dichlormethyl)ethyl]ethyl-ether, *syn*-2,7-Dichlornorbornen (Thermolyseprodukt von **7b**) und nicht umgelagertes **6b** ab. Nach Entfernung der Kolonne gingen bei 42–45°C/0.3 Torr 77.0 g (74%, bezogen auf Benzvalen, Lit.^{11c}) 64% reines **7b** über.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (Homobenzvalen, 1): Unter Stickstoff erhitze man eine Suspension von 105 g (4.56 mol) feingeschnittenem Natrium in 700 ml absol. Ether zum Sieden und tropfte unter Rühren innerhalb von 4 h eine Lösung von 77.0 g (478 mmol) **7b** und 335 ml (3.55 mol) absol. *tert*-Butylalkohol in 150 ml absol. Ether zu. Man rührte und kochte weitere 15 h unter Rückfluß, wobei dann, wenn das Gemisch zu viskos zu werden drohte, weiterer Ether zugesetzt wurde. Unter Kühlung mit einem Eisbad gab man vorsichtig 700 ml Wasser zu, um alle Festsubstanzen, auch nicht umgesetztes Natrium, in Lösung zu bringen. Die resultierende gelbe Lösung extrahierte man mit 500 ml *n*-Pentan, die dabei sich abscheidende Wasserphase dreimal mit je 100 ml *n*-Pentan. Die vereinigten Pentanphasen extrahierte man zehnmal mit je 800 ml Wasser, trocknete sie über K₂CO₃, filtrierte und fügte spatelweise ca. 35 g Natriumhydrid (80proz. in Paraffinöl) zu. Von dieser Suspension wurden Pentan und Ether bei Normaldruck über eine Füllkörperkolonne (1 m, Raschigringe) abdestilliert. Letzte Solvensreste kondensierte man unter Kühlung im Eisbad im 20-Torr-Vakuum in eine auf –78°C gekühlte Falle, wobei auch 0.8 g **1** mit übergingen, wie man NMR-analytisch mit Mesitylen als internem Standard feststellte. Aus dem Rückstand kondensierten dann bei 20°C/0.01 Torr 26.0 g reines **1** in eine auf –78°C gekühlte Falle. Gesamtausbeute: 26.8 g (61%, bezogen auf **7b**; 45%, bezogen auf Benzvalen).

[1,7-D₂]Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (1a): 8.5 g (92.2 mmol) **1** wurden zu 5.0 g (44.6 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 15 ml (210 mmol) (CD₃)₂SO gegeben. Die schwarze Suspension wurde 5 h bei 60°C gerührt. Nach dem Kühlen auf 0°C kondensierte man flüchtiges zunächst bei 20 Torr, dann bei 0.1 Torr und schließlich bei 20°C/0.01 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage und erhielt 8.3 g **1** mit ca. 80% Deuterium in den Positionen 1

und 7. Dieses Produkt wurde erneut mit 15 ml $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ und 5.0 g Kalium-*tert*-butoxid wie oben behandelt, woraus sich 8.0 g (92%) **1a** (Deuterierungsgrad 95%) ergaben.

B. Nucleophile Substitutionen

4-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**8**)

a) Aus **7a**: 12.4 g (49.6 mmol) **7a**^{1(c)} wurden bei 20°C spatelweise in ein Gemisch von 165 ml Tetrahydrofuran, 165 ml Wasser und 23 ml Triethylamin eingerührt. Nach 3 h weiteren Rührens setzte man Wasser und Ether zum schwarzen Reaktionsgemisch, bis sich nach Schütteln zwei Phasen trennten. Die wäßrige Phase extrahierte man mehrfach mit Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na_2SO_4 , engte i. Vak. ein und destillierte aus dem Rückstand bei 50–100°C (Bad)/0.001 Torr 6.11 g (66%) sofort kristallisierendes, gelbliches **8**, nach Umlösen aus Cyclohexan oder Petrolether (50–60°C) farblose Nadeln mit Schmp. 62–65°C. Anstelle von Tetrahydrofuran und Triethylamin wurden mit gleichem Resultat auch Aceton und Diisopropylamin eingesetzt.

b) Aus **6a**: 10.0 g (40.0 mmol) **6a**^{1(b)} wurden in 50 ml Aceton, 30 ml Wasser und 7 ml Triethylamin gelöst und 18 h bei 20°C gerührt. Man versetzte das schwarze Reaktionsgemisch mit 50 ml Ether und 15 g NaOH in 50 ml Wasser um die Filtrierbarkeit zu verbessern. Dann filtrierte man den schwarzen Niederschlag ab, gab soviel Ether zu, daß sich nach Schütteln die Phasen trennten (hartnäckige Emulsion!) und extrahierte die wäßrige Phase mit so vielen 100-ml-Portionen Ether, daß insgesamt 1 l Ether verbraucht wurde. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie unter a). Weiteres **8** erhielt man aus dem schwarzen Feststoff nach Trocknen und Behandlung mit Ether im Soxhlet-Extraktor. Gesamtausbeute an **8** nach Destillation: 4.8 g (64%). – IR (KBr): 3280 (breit, O–H), 1627 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): m/e = 188, 186 (1, 1%, M^+), 77 (100).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$ (187.0) Ber. C 44.95 H 3.77 Br 42.72 Gef. C 44.52 H 3.94 Br 42.72

3,5-Dinitrobenzoat **27** von **8**: Zur eisgekühlten Lösung von 1.45 g (7.8 mmol) **8** in 29 ml Pyridin fügte man 2.28 g (9.9 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, rührte 5 h im Eisbad und goß auf 60 g Eis, worauf sich ein braunes, bald kristallisierendes Öl abschied. Aus dem Rohprodukt (1.69 g) gewann man durch Umlösen aus Dichlormethan/Hexan 1.01 g (37%) gelbliches **27** mit Schmp. 122–124°C. – IR (KBr): 1710 (C=O), 1622 (C=C), 1538 cm^{-1} (aromat. C=C). – MS (70 eV): m/e = 382, 380 (0.4, 0.4%, M^+), 195 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_6$ (381.2) Ber. C 44.12 H 2.38 N 7.35 Gef. C 43.77 H 2.42 N 6.96

4-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (**26**): 1.00 g (6.21 mmol) **6b** wurden in 12 ml Aceton, 7 ml Wasser und 2 ml Triethylamin 24 h unter Rückfluß gekocht. Man setzte dem schwarzen Gemisch Wasser und Ether bis zur Bildung zweier Phasen zu, extrahierte die Wasserphase sorgfältig mit Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit MgSO_4 , engte i. Vak. ein und erhielt durch Destillation bei 50–70°C (Bad)/0.3 Torr ein gelbliches, teilweise kristallisierendes Öl. Nach Zugabe von wenig Hexan und Kühlen auf –20°C isolierte man 270 mg (30%) **26** als farblose Kristalle mit Schmp. 46–49°C. – IR (KBr): 3345, 3265 (jeweils breit, O–H), 1628 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): m/e = 144, 142 (0.8, 2.2%, M^+), 77 (100).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}$ (142.6) Ber. C 58.96 H 4.95 Gef. C 58.11 H 4.81

4-Nitrobenzoat **28** von **26**: Entsprechen der Vorschrift für **27** ergab sich aus **26** und 4-Nitrobenzoylchlorid mit 73% Ausb. gelbliches **28** mit Schmp. 108–110°C. – IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/e = 291 (0.1%, M^+), 150 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNO}_4$ (291.7) Ber. C 57.65 H 3.46 N 4.80 Gef. C 57.00 H 3.69 N 4.60

4-Brom-5-methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (9)

a) Aus **7a** mit NaOCH₃: Unter Rühren tropfte man innerhalb von 30 min 10.0 g (40.0 mmol) **7a** in 40 ml absol. Ether zur auf -15 bis -20°C gekühlten Lösung von 10.0 g (435 mmol) Natrium in 140 ml Methanol. Man ließ bei 20°C 20 h rühren, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete, löste diesen durch Zugabe von Wasser auf, extrahierte mit Ether, trocknete den Extrakt mit Na₂SO₄, engte i. Vak. ein und erhielt aus dem Rückstand durch Destillation bei 44–45°C/0.04 Torr 7.65 g (95%) **9** als farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1632 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 202, 200 (1.5, 1.5%, M⁺), 77 (100).

C₈H₉BrO (201.1) Ber. C 47.79 H 4.51 Gef. C 47.86 H 4.57

b) Aus **7a** mit Methanol/Triethylamin: Man kochte 500 mg (2.0 mmol) **7a** in 20 ml Methanol und 1 ml Triethylamin 2.5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fügte man Wasser zu und arbeitete wie bei a) auf; Ausb. 320 mg (80%) **9**.

c) Aus **6a** mit Methanol/Triethylamin: 1.46 g (5.8 mmol) **6a** beließ man bei 20°C 12 d im Gemisch aus 20 ml Methanol und 2 ml Triethylamin; Aufarbeitung wie bei b), Ausb. 1.1 g (94%) **9**.

Die ¹H-NMR-Spektren des nach b) und c) gewonnenen **9** schließen nicht aus, daß einige Prozent 2-Brom-syn-7-methoxynorbornadien mitentstanden waren.

4-Brom-5-(phenylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (10): Zur Suspension von 2.67 g (20.2 mmol) Natriumthiophenolat in 20 ml Methanol tropfte man unter Rühren bei 20°C innerhalb von 20 min 5.00 g (20.0 mmol) **7a** in 10 ml absol. Ether, rührte weitere 14 h, setzte dann ausreichend Wasser zu, um den entstandenen Niederschlag zu lösen, extrahierte mit Ether, trocknete die Etherphase über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Das zurückbleibende braune Öl wurde mit Petrolether (30–50°C) durch basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) filtriert, wobei Aufhellung der Farbe eintrat. Noch vorhandene Verunreinigungen trennte man durch Schichtchromatographie [Chromatotron, Merck Aluminiumoxid 60 PF₂₄₅₊₃₆₆ (Typ E) + Gips, Petrolether] ab und erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels 3.10 g (56%) **10** als gelbliches Öl, das sich beim Versuch der Destillation zersetzte. – IR (Film): 1638 (C=C), 1587 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 280, 278 (1.6, 1.6%, M⁺), 56 (100).

C₁₃H₁₁BrS (279.2) Ber. C 55.92 H 3.97 Gef. C 56.60 H 4.34

4-Brom-5-(dimethylamino)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (11): Zu 34.2 g (760 mmol) Dimethylamin tropfte man bei 0°C unter Rühren 5.00 g (20.0 mmol) **7a** in 20 ml Dichlormethan innerhalb von 30 min, rührte weitere 18 h bei 0°C, ließ dann überschüssiges Dimethylamin abdampfen, fügte bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 25 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 35–40°C (Bad)/0.001 Torr 3.79 g (88%) **11** als gelbliche Flüssigkeit. – IR (Film): 1640 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 215, 213 (15, 15%, M⁺), 42 (100).

C₉H₁₂BrN (214.1) Ber. C 50.49 H 5.65 N 6.54 Br 37.32

Gef. C 50.56 H 5.69 N 6.26 Br 37.09

Analog zu obiger Vorschrift wurde 4-Brom-5-(diethylamino)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en dargestellt.

4-Brom-5-fluortriacyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (12): 4.92 g (15.6 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-Trihydrat wurden in 10 ml absol. Tetrahydrofuran 15 h mit 2 g Molekularsieb (Typ 4 Å) gerührt²²⁾. Man filtrierte das Molekularsieb ab, tropfte das Filtrat bei 20°C innerhalb von 30 min zu 3.80 g (15.2 mmol) **7a** in 10 ml absol. Tetrahydrofuran, in dem ca. 50 mg Na₂CO₃ suspendiert waren, rührte das Gemisch 3 d, fügte dann 30 ml Wasser und

soviel Ether zu, daß sich zwei Phasen bildeten, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase dreimal mit jeweils 20 ml Petrolether (30–50°C), trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 44–45°C/0.7 Torr 1.01 g (35%) **12** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1643 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): $m/e = 190, 188$ (6, 6%, M^+), 109 (100).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{BrF}$ (189.0) Ber. C 44.48 H 3.20 Gef. C 44.37 H 3.42

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 7 mit metallorganischen Reagenzien: Unter Stickstoff legte man 20 mmol **7** in 20 ml absol. Ether vor und tropfte unter Rühren bei 0°C innerhalb von 30 min 30 mmol einer Grignard-Verbindung in 15 ml Ether oder 24 mmol des entsprechenden Lithiumorganyls in 40 ml Ether zu. Man rührte weitere 2 h bei 0°C, hydrolysierte vorsichtig, brachte im Falle der Grignard-Verbindungen einen Niederschlag mit NH_4Cl in Lösung, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase mit Ether oder Petrolether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 , engte i. Vak. ein und destillierte mit Ausnahme des Naphthalin-Derivats **16** das Produkt aus dem Rückstand.

4-Brom-5-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (13)

a) Aus CH_3MgI und **7a**: 39% Ausb., farblose Flüssigkeit, allerdings etwas verunreinigt.

b) Aus CH_3Li und **7a**: 36% Ausb., farblose Flüssigkeit, Sdp. 40–60°C (Bad)/0.6 Torr. — MS (70 eV): $m/e = 186, 184$ (0.6, 0.6%, M^+), 105 (100).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ (185.1) Ber. C 51.92 H 4.90 Gef. C 52.50 H 4.83

5-Benzyl-4-bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (14) aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ und 7a: Die destillative Aufarbeitung erbrachte bis 60°C (Bad)/0.001 Torr 1,2-Diphenylethan und bei 65–90°C (Bad)/0.001 Torr **14** als gelbliche Flüssigkeit (ca. 61% Ausb.), deren geringfügiger Gehalt an 1,2-Diphenylethan die korrekte Elementaranalyse verhinderte. — IR (Film): 1645 (C=C), 1610 cm^{-1} (aromat. C=C).

4-Brom-5-phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (15)

a) Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und **7a**: Die Destillation bei 40–70°C (Bad)/0.001 Torr erbrachte 60% eines gelblichen teilkristallinen Produkts, dessen Tieftemperaturkristallisation aus Hexan mit 51% Ausb. reines **15** mit Schmp. 73–74°C lieferte. — IR (CCl_4): 1640 (C=C), 1602 cm^{-1} (aromat. C=C). — MS (70 eV): $m/e = 248, 246$ (1.2, 1.2%, M^+), 167 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Br}$ (247.1) Ber. C 63.18 H 4.49 Br 32.34 Gef. C 63.37 H 4.43 Br 32.52

b) Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ und **7a**: Nach Destillation 24% Rohprodukt gleicher Reinheit wie bei a).

4-Brom-5-(1-naphthyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (16) aus 1-Naphthylmagnesiumbromid und 7a: Das Grignard-Reagenz wurde gemäß Lit.²³⁾ bereitet, zur Beschleunigung allerdings im Ultraschallbad, und mit Benzol in Lösung gebracht. Zur Aufarbeitung wurden Naphthalin und 1-Bromnaphthalin bis 80°C (Bad)/0.001 Torr abdestilliert. Den schwarzen Rückstand nahm man in 20 ml Cyclohexan auf, filtrierte die Lösung durch bas. Al_2O_3 [Akt.-Stufe III, 10 × 2 cm, Petrolether (50–70°C)], engte i. Vak. ein und erhielt nach Lösen des gelben Öls in Ether/Pentan (1:2) bei –30°C mit 38% Ausb. kristallines **16** mit Schmp. 90–91°C; die Mutterlauge enthielt noch 19% **16**. — IR (KBr): 1645 (C=C), 1600 cm^{-1} (aromat. C=C). — MS (70 eV): $m/e = 298, 296$ (10, 10%, M^+), 217 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Br}$ (297.2) Ber. C 68.70 H 4.41 Gef. C 69.12 H 4.48

4-Chlor-5-phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (31) aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und 7b: Reaktionszeit bei 0°C 8 h; nach Destillation bei 30–40°C (Bad)/0.001 Torr 44% Rohprodukt, durch Tieftemperaturkristallisation aus Hexan 36% Reinprodukt mit Schmp. 35–36°C. — IR

(CCl₄): 1648 (C=C), 1602 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 204, 202 (6, 16%, M⁺), 167 (100).

C₁₃H₁₁Cl (202.7) Ber. C 77.04 H 5.47 Cl 17.49 Gef. C 76.99 H 5.66 Cl 18.04

4-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-3-carbonitril (32): Unter Stickstoff und Rühren tropfte man 3.14 g (20.0 mmol) Tetraethylammoniumcyanid in 10 ml Dichlormethan innerhalb von 10 min zu 5.00 g (20.0 mmol) auf 0°C gekühltem **7a** in 5 ml Dichlormethan, rührte weitere 30 min bei 0°C, engte dann i. Vak. ein, extrahierte den Rückstand mit Ether, verdampfte den Ether i. Vak. und nahm das zurückbleibende braune, zähe Öl in 10 ml Hexan auf, wobei sofort 2.10 g (54%) hellbraunes **32** auskristallisierten, Schmp. 60–61°C. – IR (CCl₄): 2225 (C≡N), 1633 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 197, 195 (2, 2%, M⁺), 116 (100). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.36 (t, J_{1,2} = J_{1,6} = 2.6 Hz; 1,7-H), 1.65 (≈ dq_{int}, J_{2,6} = 4.6, J_{5,6} = 2.4 Hz; 6-H), 1.90 (d; 5-H₂), 2.02 (dt; 2-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 3.21 (d, C-1,7), 32.30 (t, C-5), 36.22 und 37.84 (jeweils d, C-2, C-6), 115.59 und 117.41 (jeweils s, C-3, CN), 130.27 (s, C-4).

C₈H₆BrN (196.1) Ber. C 49.01 H 3.08 N 7.14 Gef. C 49.30 H 3.01 N 6.98

C. Reduktion der Bromverbindungen

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-ol (17): Zu 6.0 g (260 mmol) Natrium in 300 ml flüssigem Ammoniak tropfte man bei Kühlung mit Methanol/Trockeneis innerhalb von 30 min 6.11 g (32.7 mmol) **8** in 15 ml absol. Ether und setzte unter weiterer Kühlung das Rühren 2 h fort. Man neutralisierte mit 14 g (260 mmol) NH₄Cl, ließ unter Verdampfung des Ammoniaks auf 20°C kommen, gab Wasser zu, extrahierte mehrfach mit Ether, trocknete die Etherlösung mit K₂CO₃, engte i. Vak. ein und destillierte aus dem Rückstand bei 75–78°C/15 Torr (Sdp. Lit.^{6b}) 57°C/2 Torr) 1.87 g (53%) farbloses **17**, das bei –15°C kristallisierte und bei 16–19°C wieder schmolz. – IR (Film): 3320 cm⁻¹ (breit, O–H). – MS (70 eV): *m/e* = 108 (12%, M⁺), 79 (100).

C₇H₈O (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.89 H 7.68

3,5-Dinitrobenzoat 29 von 17: Entsprechend der Vorschrift für **27** ergaben sich 79% Roh- und 59% gelbliches Reinprodukt **29** mit Schmp. 94°C. – IR (KBr): 1703 (C=O), 1621 (C=C), 1538 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 302 (3%, M⁺), 79 (100).

C₁₄H₁₀N₂O₆ (302.3) Ber. C 56.63 H 3.33 N 9.27 Gef. C 56.14 H 3.34 N 8.82

4-Nitrobenzoat 30 von 17: Darstellung analog zur Vorschrift für **27**, **28**, Ausb. 65%, Schmp. 98–99°C. – IR (KBr): 1709 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 257 (0.6%, M⁺), 150 (100%).

C₁₄H₁₁NO₄ (257.3) Ber. C 65.37 H 4.31 N 5.45 Gef. C 65.03 H 4.38 N 5.51

Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von 4-Bromhomobenzvalenen mit Na, (CH₃)₃COH: Unter Stickstoff legte man 75 mmol fein geschnittenes Natrium in 90 ml siedendem Ether vor, tropfte innerhalb 1 h 20 mmol der Bromverbindung (**11**, **13–15**) und 75 mmol *tert*-Butylalkohol in 10 ml Ether zu, kochte 72 h unter Rückfluß, setzte nach dem Abkühlen vorsichtig soviel Wasser zu, daß sich der entstandene Niederschlag und nicht umgesetztes Na vollständig lösten, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase mit Petrolether (30–50°C), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na₂CO₃ und arbeitete destillativ auf.

5-(Dimethylamino)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (20) aus 11: Ausb. 78%, farblose Flüssigkeit, Sdp. 40°C (Bad)/0.2 Torr. – MS (70 eV): *m/e* = 135 (34%, M⁺), 91 (100).

C₉H₁₃N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 80.14 H 9.32 N 10.30

5-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (21) aus 13: Zur Extraktion wurde anstelle von Petrolether *n*-Pentan verwendet. Nach dem Trocknen gab man zur Entfernung von *tert*-Butylalkohol bis zum Ende der Gasentwicklung Natriumhydrid (80proz. in Paraffinöl) zu und destillierte die Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck ab. Lösungsmittelreste dampfte man unter Kühlung des Kolbens auf 0°C bei 15 Torr ab, und das reine **21** kondensierte man bei 20–30°C (Bad)/15 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage. Ausb. 28%, farblose Flüssigkeit. – IR (CCl₄): 1643 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 106 (29%, M⁺), 91 (100).

C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.72 H 9.32

5-Benzyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (22) aus 14: Ausb. 68%, farblose Flüssigkeit, Sdp. 65–70°C (Bad)/0.1 Torr, laut ¹H-NMR-Spektrum mit ca. 2% 1,2-Diphenylethan (mit **14** eingeschleppt) verunreinigt. – IR (Film): 1640 (C=C), 1602 cm⁻¹ (aromat. C=C).

5-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (23) aus 15

a) *Mit Na, (CH₃)₃COH:* Ausb. 80%, farblose Flüssigkeit, Sdp. 40–42°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1640 (C=C), 1600 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 168 (71%, M⁺), 167 (100).

C₁₃H₁₂ (168.2) Ber. C 92.81 H 7.19 Gef. C 92.28 H 7.23

b) *Mit Na, fl. NH₃:* Verfahren wie bei der Darstellung von **17**, Ausb. 31%.

Allgemeine Vorschrift für die Reaktion von 4-Bromhomobenzvalenen mit tert-Butyllithium und die anschließende Hydrolyse: Unter Stickstoff legte man 5.0 mmol eines 4-Bromhomobenzvalens (**9**, **10**, **16**) in 20 ml absol. Ether vor, kühlte auf –78°C, tropfte 10.0 mmol *tert*-Butyllithium (5.0 ml, 1.2 N in *n*-Pentan) unter Rühren innerhalb von 30 min zu, rührte weitere 2 h bei –78°C, hydrolysierte bei –78°C, trennte nach Aufwärmen die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, engte i. Vak. ein und destillierte das Produkt aus dem Rückstand.

5-Methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (18)

a) *Aus 9 mit tert-Butyllithium:* Ausb. 64%.

b) *Aus 17 durch Williamson-Synthese:* Unter Stickstoff rührte man innerhalb von 5 min 400 mg (14.3 mmol) NaH (86proz. in Paraffinöl) portionsweise in eine eisgekühlte Lösung von 1.00 g (9.3 mmol) **17** und 1.56 g (11.0 mmol) Methyljodid in 10 ml absol. Tetrahydrofuran ein (Gasentwicklung!), setzte das Rühren 2 h bei 20°C fort, verdünnte mit 20 ml Ether, hydrolysierte vorsichtig, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, destillierte die Lösungsmittel über eine kurze Vigreux-Kolonnen ab und erhielt durch Destillation bei 56–58°C/13 Torr 900 mg (80%) **18** als farblose Flüssigkeit.

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 79.13 H 8.73

5-(Phenylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (19): Ausb. 66%, farbloses, viskoses Öl, Sdp. 60–70°C (Bad)/0.001 Torr. – IR (Film): 1640 (C=C), 1583 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 200 (9%, M⁺), 91 (100).

C₁₃H₁₂S (200.3) Ber. C 77.95 H 6.04 Gef. C 77.86 H 6.21

5-(1-Naphthyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (24): Ausb. 60%, farbloses, viskoses Öl, Sdp. 80–85°C (Bad)/0.001 Torr. – IR (Film): 1642 (C=C), 1600 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 218 (100%, M⁺).

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.68 H 6.77

- ¹⁾ G. W. Klumpp und J. J. Vrielink, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 539.
- ²⁾ ^{2a)} R. T. Taylor und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2741. — ^{2b)} L. A. Paquette und R. T. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5708 (1977). — ^{2c)} P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43**, 2391 (1978); A. R. Browne und L. A. Paquette, ebenda **43**, 4522 (1978). — ^{2d)} R. T. Taylor und L. A. Paquette, *Org. Synth.* **61**, 39 (1983).
- ³⁾ L. A. Paquette, A. R. Browne und E. Chamot, *Angew. Chem.* **91**, 581 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 546 (1979); L. A. Paquette, E. Chamot und A. R. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 637 (1980); L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot und J. F. Blount, ebenda **102**, 643 (1980).
- ⁴⁾ J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **105**, 1996 (1972).
- ⁵⁾ ^{5a)} Y. Sugihara, N. Morokoshi und I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3887; *Chem. Lett.* **1979**, 745; Y. Sugihara, T. Sugimura und I. Murata, ebenda **1980**, 1103; Y. Sugihara, A. Yamato und I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3257 (1981). — ^{5b)} Y. Sugihara, T. Sugimura und I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6738 (1981); **106**, 7268 (1984).
- ⁶⁾ ^{6a)} H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4677. — ^{6b)} H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2129. — ^{6c)} H. Babsch und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 645.
- ⁷⁾ H. P. Figeys, M. Destrebecq und G. Van Lommen, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2369 (1980).
- ⁸⁾ H. Volz, J.-H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch und M. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1247.
- ⁹⁾ H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **114**, 1679 (1981); O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe und H. Prinzbach, ebenda **117**, 2027 (1984).
- ¹⁰⁾ M. Christl, R. Lang und M. Lechner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 980.
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. Christl und G. Brüntrup, *Angew. Chem.* **86**, 197 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 208 (1974). — ^{11b)} M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111**, 2307 (1978). — ^{11c)} M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111**, 2320 (1978).
- ¹²⁾ M. Christl, R. Lang, R. Herbert und G. Freitag, *Angew. Chem.* **92**, 465 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 457 (1980); M. Christl und M. Lechner, *Chem. Ber.* **115**, 1 (1982); M. Christl, R. Lang, C. Herzog, R. Stangl, K. Peters, E.-M. Peters und H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **97**, 595 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 611 (1985); R. Lang, Dissertation, Univ. Würzburg 1983.
- ¹³⁾ ^{13a)} M. Christl und R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4494 (1982). — ^{13b)} M. Christl, R. Lang und C. Herzog, *Tetrahedron*, im Druck.
- ¹⁴⁾ R. P. Johnson, A. Exarchou, C. W. Jefford und R. C. Hahn, *J. Org. Chem.* **42**, 3758 (1977).
- ¹⁵⁾ Kurzmitteilung: M. Christl und G. Freitag, *Angew. Chem.* **88**, 508 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 493 (1976).
- ¹⁶⁾ H. Kobler, K.-H. Schuster und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1946.
- ¹⁷⁾ M. Christl und W. Buchner, *Org. Magn. Reson.* **11**, 461 (1978).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} H. Duddeck und M. R. Islam, *Org. Magn. Reson.* **16**, 32 (1981). — ^{18b)} H. Duddeck und M. R. Islam, *Org. Magn. Reson.* **21**, 727 (1983), und zit. Lit.
- ¹⁹⁾ H.-J. Schneider und V. Hoppen, *J. Org. Chem.* **43**, 3866 (1978), und zit. Lit.
- ²⁰⁾ M. Christl, H. Leininger und B. Mattauch, *Spectrosc. Int. J.* **2**, 184 (1983), und zit. Lit.
- ²¹⁾ Zur Benzvalen-Bereitungen benützten wir bromidfreies Methyllithium von CHEMETALL, Frankfurt/Main.
- ²²⁾ Trockenverfahren nach H. Gerlach und P. Künzler, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2503 (1978).
- ²³⁾ H. Gilman, N. B. St. John und F. Schulze, *Org. Synth., Coll. Vol.* **2**, 425 (1948).

[93/85]