

2,6-Dicyan-1,5-tetramethylensemibullvalene¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Andreas Mayer^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

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 23. Januar 1989

Key Words: Semibullvalenes, 1,5-bridged and dimeric / [4.3.3]Propellanes / Vinyl sulfides and sulfones / Nitriles, γ -brominated α,β -unsaturated / IR spectra, temperature-dependent

[4.3.3]Propellan-8,11-dion (**10**) reagiert mit Thiophenolen in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid/Triethylamin zu gleichen Mengen der Bis(vinylsulfide) C_2/C_5 -**11** (Ausb. 87–93%), die unter Trifluoressigsäure-Katalyse zu einem 3:2-Gemisch äquilibriert werden. Oxidation von C_2/C_5 -**11** mit Natriumperborat-tetrahydrat in Essigsäure ergibt mit 81–93% Ausbeute die Bis(vinylsulfone) C_2/C_5 -**12**. Die 4-Chlorsulfone C_2/C_5 -**12b** liefern mit Kaliumcyanid auf Aluminiumoxid in siedendem 2-Methyl-2-butanol ein Gemisch der α,β -ungesättigten Dinitrile **14–17** und **19**, die chromatographisch getrennt werden. Dabei werden auch die Zwischenstufen **13** und **18** isoliert. Das Hauptprodukt **14** wird mit *N*-Bromsuccinimid zu einem Gemisch von *exo*-**20**, *endo*-**20**, *exo,exo*-**21**, *exo,endo*-**21**, *endo,endo*-**21** und **22** bromiert, das chromatographisch getrennt wird. Die Konfiguration der γ -Bromdinitrile *exo*-**20** und *endo,endo*-**21** wird durch Röntgenstrukturbestimmung geklärt. Das γ,γ' -Dibromdinitril *endo,endo*-**21** reagiert nur sehr träge mit Zink/Kupfer oder Lithiumpulver und mit Tetracarbonylnickel zu einem neuartigen Semibullvalen-Dimeren, für das eine der regioisomeren Strukturen **26** und **27** vorgeschlagen wird. Beide γ -Bromdinitrile *exo*-**20** und *endo*-**20** werden von Kalium-*tert*-butylat in Ether/*tert*-Butylalkohol zu dem Dicyansemibullvalen **1c** dehydrobromiert (Ausb. 38%). Das aus **14** mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid erhaltene Gemisch der γ -Bromdinitrile wird auf die gleiche Weise dehydrobromiert und liefert 10% **1c** und 28% Bromdicyansemibullvalen **32** (bez. auf **14**), die chromatographisch getrennt werden. Erwartungsgemäß ist das Dicyansemibullvalen **1c** thermisch stabiler als **1a** (bis ca. 440 K), dem die Tetramethylen-Brücke fehlt. Die Nitril-IR-Banden von **1c** verändern sich zwischen 293 und 437 K reversibel, was mit der extrem hohen Geschwindigkeit (10^{11} s^{-1}) der entarteten Cope-Umlagerung zusammenhängen scheint.

Das 2,6-Dicyansemibullvalen **1a** zeigt in Lösung und im festen Zustand interessante spektroskopische Eigenschaften, die von der Temperatur abhängen und bei höherer Temperatur stärker hervortreten²⁾. Um sie untersuchen zu können, benötigten wir ein *thermisch stabileres* 2,6-Dicyansemibullvalen. Wir haben daher das 1,5-überbrückte 2,6-Dicyansemibullvalen **1c** synthetisiert, worüber wir hier berichten. Die IR-Banden der Cyangruppen von **1c** zeigen im Bereich von 296–437 K eine Temperaturabhängigkeit, die

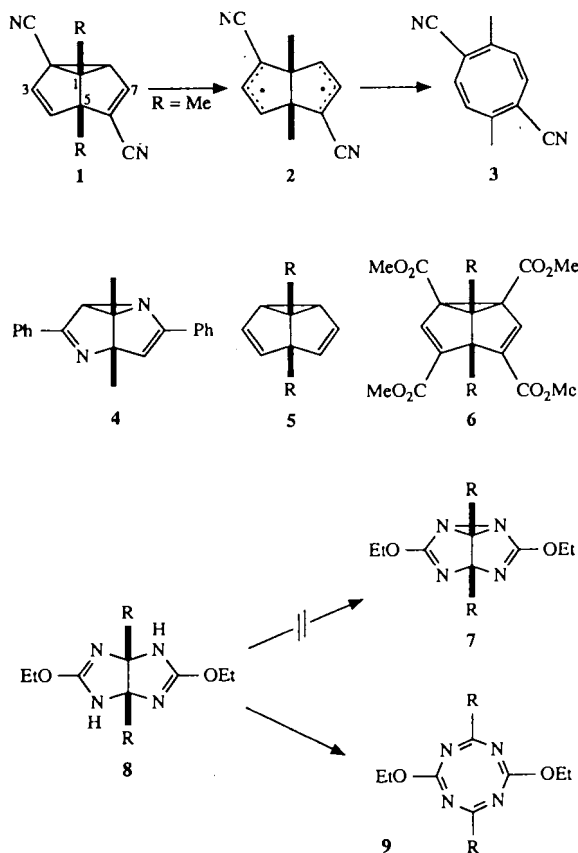
2,6-Dicyano-1,5-tetramethylensemibullvalenes

The [4.3.3]Propellane-8,11-dione (**10**) reacts with thiophenols in the presence of titanium tetrachloride/triethylamine to afford equal amounts of the vinyl sulfides C_2/C_5 -**11** (yield 87–93%). Equilibration of the 1:1 mixture of C_2/C_5 -**11** is catalyzed by trifluoroacetic acid and produces a 3:2 ratio of C_2 - and C_5 -**11**. Sodium perborate tetrahydrate in acetic acid oxidizes the vinyl sulfides C_2/C_5 -**11** to the vinyl sulfones C_2/C_5 -**12** in 81–93% yield. Potassium cyanide on aluminum oxide in boiling 2-methyl-2-butanol converts the 4-chlorosulfones C_2/C_5 -**12b** into a mixture of the α,β -unsaturated dinitriles **14–17** and **19**, which are separated through chromatography. The intermediates **13** and **18** are isolated in the same way. The major product **14** is brominated by *N*-bromosuccinimide to afford a mixture of *exo*-**20**, *endo*-**20**, *exo,exo*-**21**, *exo,endo*-**21**, *endo,endo*-**21**, and **22**, which are separated through chromatography. The configurations of the γ -bromodinitriles *exo*-**20** and *endo,endo*-**21** are established by X-ray diffraction analyses. The γ,γ' -dibromodinitrile *endo,endo*-**21** is very reluctant towards the zinc/copper couple as well as powdered lithium. The reaction with tetracarbonylnickel affords a novel semibullvalene dimer for which one of the regioisomeric structures **26** and **27** is proposed. Both γ -bromodinitriles *exo*-**20** and *endo*-**20** are dehydrobrominated by potassium *tert*-butoxide in ether/*tert*-butyl alcohol yielding 38% of dicyanosemibullvalene **1c**, which closely resembles the non-bridged dicyanosemibullvalene **1a**. In the same way the mixture of γ -bromodinitriles, obtained by bromination of **14** with two mol of *N*-bromosuccinimide, produces 10% of **1c** and 28% of bromodicyanosemibullvalene **32** (based on **14**) after chromatography. As anticipated, **1c** is thermally more stable (up to about 440 K) than **1a** lacking the tetramethylene bridge. The IR bands of the nitril groups of **1c** undergo a reversible change in the temperature range between 293 and 437 K. This temperature dependence of the IR spectrum appears to be related to the extremely high rate (10^{11} s^{-1}) of the degenerate Cope rearrangement.

vielleicht auf beginnende Koaleszenz infolge extrem schneller Cope-Umlagerung zurückgeführt werden kann.

Der Stabilitätsbereich von Semibullvalenen wird durch ihre thermische Isomerisierung zu Cyclooctatetraenen begrenzt, die via Diradikale vom Typ **2** als Zwischenstufen verläuft. Diese Umlagerung wurde zur Synthese substituierter 1,3,5,7-Cyclooctatetraene genutzt^{3–6)}. Sie verhindert aber die Untersuchung von Semibullvalenen bei höheren Temperaturen. Das gilt besonders für Semibullvalene mit

extrem niedriger Cope-Aktivierungsbarriere: Während für das unsubstituierte Semibullvalen (**5**, R = H) die Aktivierungsbarriere ΔG_{403}^\ddagger der Isomerisierung zu 1,3,5,7-Cyclooctatetraen $160 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$ beträgt⁷⁾, ist sie bei dem 2,6-Dicyansemibullvalen **1a** (\rightarrow **3**) um 25 kJmol^{-1} niedriger⁸⁾. Das 2,6-Diazasemibullvalen **4** isomerisiert bereits bei 90°C ⁹⁾, das Tetrakis(methoxycarbonyl)semibullvalen **6a** schon bei Raumtemperatur¹⁰⁾. Versuche zur Synthese des 2,4,6,8-Tetraazasemibullvalens **7a** aus **8a** ergaben schließlich nur das 1,3,5,7-Tetrazocin **9a**, das formal als Isomerisierungsprodukt von **7a** betrachtet werden kann¹¹⁾.



	2 R		2 R
1a, 5a – 9a	2 Me	5d – 9d	$[\text{CH}_2]_5$
6b – 9b	$[\text{CH}_2]_3$	5e, 6e	$[\text{CH}_2]_6$
1c, 5c – 9c	$[\text{CH}_2]_4$	5f	$[\text{CH}_2]_{10}$

Zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Semibullvalenen bietet sich an, ihre Brückenkopf-Kohlenstoffatome C-1 und C-5 durch eine Brücke zu verklammern. Sie sollte die Ringöffnung der Diradikale vom Typ **2** erschweren oder ganz verhindern, da dabei hoch gespannte 1,5-überbrückte 1,3,5,7-Cyclooctatetraene (Anti-Bredt-Olefine¹²⁾) entstehen müßten. Diese naheliegende Strategie hat sich bereits bewährt, wie die Semibullvalentetraester **6b – e** zeigen¹³⁾. Zwar isomerisieren Semibullvalene mit längeren Brücken (**5d – f**) bei der Vakuum-Blitzpyrolyse (770 K) noch zu 1,5-überbrückten 1,3,5,7-Cyclooctatetraenen, doch sinken die Ausbeuten stark mit abnehmender Brückenlänge⁶⁾. Dagegen ließ

sich nicht einmal mit einer Trimethylen-Brücke die Bildung des Tetraazasemibullvalens **7b** aus **8b** erzwingen und die Öffnung der zentralen Bindung zu dem extrem gespannten 1,5-überbrückten 1,3,5,7-Tetrazocin **9b** verhindern¹⁴⁾.

Tab. 1. Isomerenverhältnisse, Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel und IR-Daten einiger [4.3.3]Propellan-Derivate

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	*)	IR [cm ⁻¹] (KBr)			
				=C-H	C≡N	C=C	SO ₂
<i>C</i> ₂ / <i>C</i> ₈ - 11a	1:1	87	01	3070		1600 ^{b)}	
	3:2			3055		1585	
<i>C</i> ₂ / <i>C</i> ₈ - 11b	1:1	93					
	3:2	89-93	A	3085		1600	
				3050		1575	1515
<i>C</i> ₂ / <i>C</i> ₈ - 12a	1:1	81	184-187	B	3070	1615	1320
						1605	1305
						1585	1160
<i>C</i> ₂ / <i>C</i> ₈ - 12b	1:1	81-93	235-238	C	3090	1610	1320
	3:2		241-245	B	3060	1575	1155
	20:1	263-265	B	3090	1615	1320	
				3070	1580	1155	
13	1	142-143	A	3095	2215	1615	1320
				3070		1585	1155
14	50	133-134	D	3065	2215	1610	
15	7	103-104	D	3070	2220	1610	
16	1	117-119	E	3090	2220	1615	1600
				3070		1600	
17	11	150 ^{c)} /10 ⁻²		3060	2220	1610 ^{b)}	1600
18	1	124-126	A	3085	2215	1615	1315
				3020		1600	1305
						1580	1155
19	16	69-70	D	3075	2220	1610	1600
				3060		1600	
<i>exo</i> - 20	19-50	154-156 ^{d)}	D	3080	2220	1615	
<i>endo</i> - 20	4-14	122-123 ^{d)}	F	3075	2225	1610	1605
<i>exo,exo</i> - 21	4-15	170-172 ^{d)}	D	3090	2225	1615	
				3080			
<i>exo,endo</i> - 21	3-15	143-145 ^{d)}	D	3085	2225	1610	
<i>endo,endo</i> - 21	11-30	208-209 ^{d)}	G	3085	2225	1620	
22	1-7	202-204 ^{d)}	G	3085	2230	1620	1610
				3075			
23	3	127-133 ^{d)}	*)			2245 ^{f)}	
						2225	
1c	9 ^{e)}	93 ^{b)}	*)	3075	2235	1570	
				3055	2220 ^{l)}		
32	28 ^{e)}	141-143 ^{d)}	H	3065	2235	1570	
				3050	2210		

*) Lösungsmittel A = Ethanol, B = Ethanol/Trichlormethan (20:1), C = Ethanol/Trichlormethan (5:1), D = Petrolether (50–70°C)/Essigester (3:1), E = Toluol, F = Dichlormethan, G = Trichlormethan, H = Methanol. — ^{b)} Film/NaCl. — ^{c)} Siedepunkt (Badtemp./Torr). — ^{d)} Zersetzung. — ^{e)} Nach präparativer Mitteldruckchromatographie. — ^{f)} In Trichlormethan. — ^{g)} In zwei Schritten aus **14**. — ^{h)} Differentialthermoanalyse (endothermer Prozeß). — ⁱ⁾ In Diethylen glycol-dimethylether, 0,1-mm-KBr-Küvette: 2230, 2215 cm⁻¹.

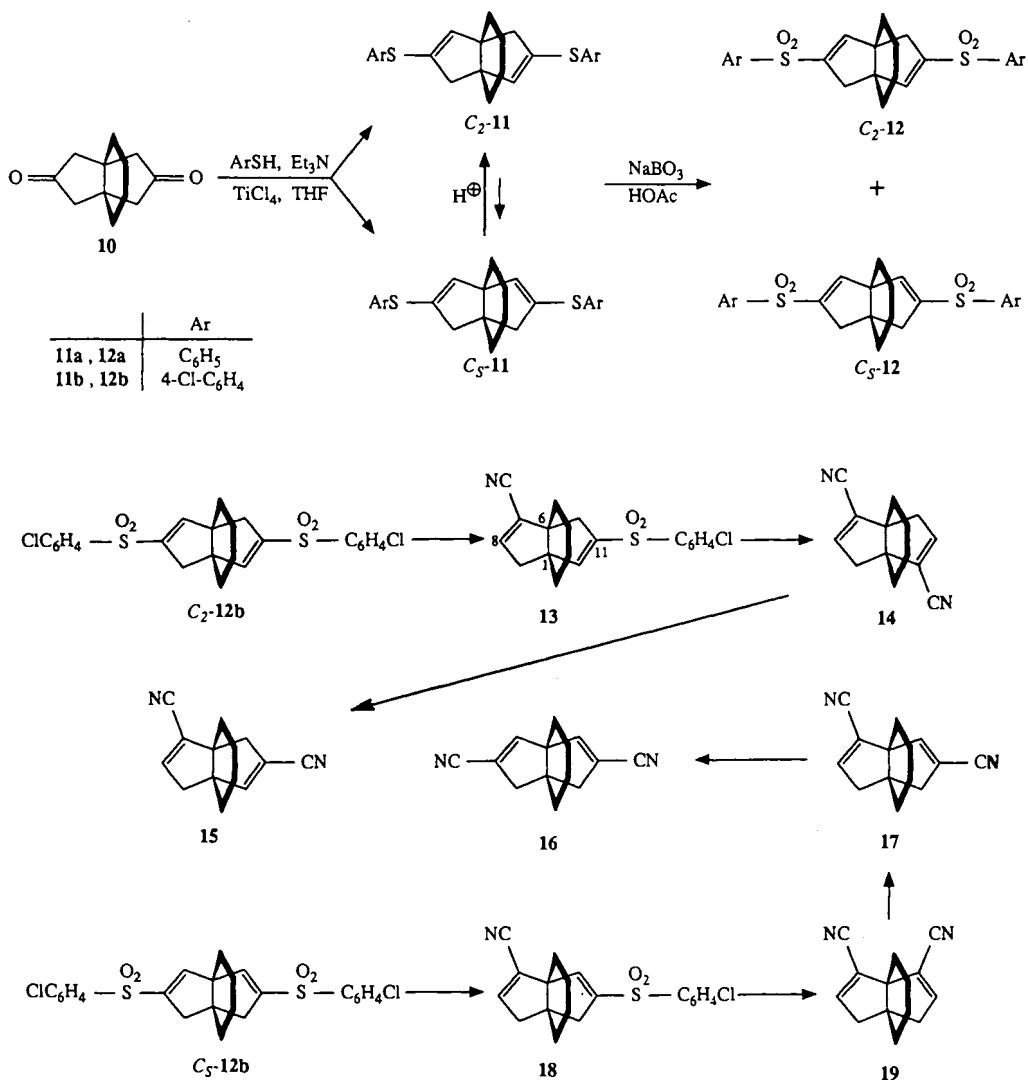
[4.3.3]Propelladiendicarbonitrile

Alle 1,5-überbrückten Semibullvalene (**5c**¹⁵, **5d–f**⁶, **6b–e**¹³) wurden aus [*n*.3.3]Propellan-Derivaten synthetisiert, die durch Weiss-Reaktion¹⁶ cyclischer 1,2-Diketone mit β -Oxoglutar säure-dimethylester erhalten wurden. Es lag daher nahe, auch die Synthese des 1,5-überbrückten 2,6-Dicyansemibullvalens **1c** mit dem gut zugänglichen [4.3.3]Propellandion **10**¹⁷) zu beginnen. Für seine Überführung in das ungesättigte Dinitril **14** hatten wir bereits anhand des 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3,7-dions eine Strategie entwickelt, die in der Umpolung zu einem Bis(vinylsulfon) (**10** \rightarrow **C₂-12**), dessen nucleophiler Hydrocyanierung und anschließender Sulfinsäure-Eliminierung besteht¹⁸.

Nach der Methode von Mukaiyama und Saigo¹⁹) erhielten wir aus dem [4.3.3]Propellandion **10** und Thiophenolen in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid und Triethylamin mit hohen Ausbeuten etwa gleiche Mengen der regioisomeren Bis(vinylsulfide) **C₂-** und **C₅-11** (Tab. 1), die sich bei der Chromatographie (HPLC) und in ihrer thermodynamischen Stabilität nur geringfügig unterscheiden. Durch säurekatalysierte Äquilibrierung mit Trifluoressigsäure/Trifluoacet-

anhydrid¹⁸) wurde nämlich nur ein Verhältnis **C₂/C₅-11** von 3:2 erreicht. Das Gemisch der Bis(vinylsulfide) wurde daher unmittelbar mit Natriumperborat-tetrahydrat in Essigsäure²⁰) zu den Bis(vinylsulfonen) **C₂/C₅-12** oxidiert, die in hoher Reinheit als weiße, hochschmelzende Pulver mit unverändertem Regioisomerenverhältnis anfielen (Tab. 1).

Da in der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Reihe die **C₂/C₅-12b** entsprechenden Bis(4-chlorphenylvinylsulfone) bei der Umsetzung mit Cyanid etwas bessere Ausbeuten als die Bis(phenylvinylsulfone) ergeben hatten¹⁸), wurden nur die Bis(4-chlorphenylvinylsulfone) **C₂/C₅-12b** weiter umgesetzt. Mit dem bewährten Reagenz Kaliumcyanid auf Aluminiumoxid entstanden daraus in siedendem 2-Methyl-2-butanol primär die Nitrilsulfone **13** und **18** und danach als Hauptprodukte die Dinitrile **14** und **19** (HPLC). Diese bildeten aber teilweise durch Addition/Eliminierung von Cyanwasserstoff isomere Dinitrile, von denen **15–17** neben **14** und **19** chromatographisch isoliert wurden (Tab. 1). Wie in der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Reihe¹⁸) reagierten die Verbindungen mit benachbarten Doppelbindungen (**C₅-12b** \rightarrow **18** \rightarrow **19** \rightarrow **17** \rightarrow **16**) rascher als ihre Isomeren mit gegenüberliegenden Doppelbindungen (**C₂-12b** \rightarrow **13** \rightarrow **14** \rightarrow **15**).

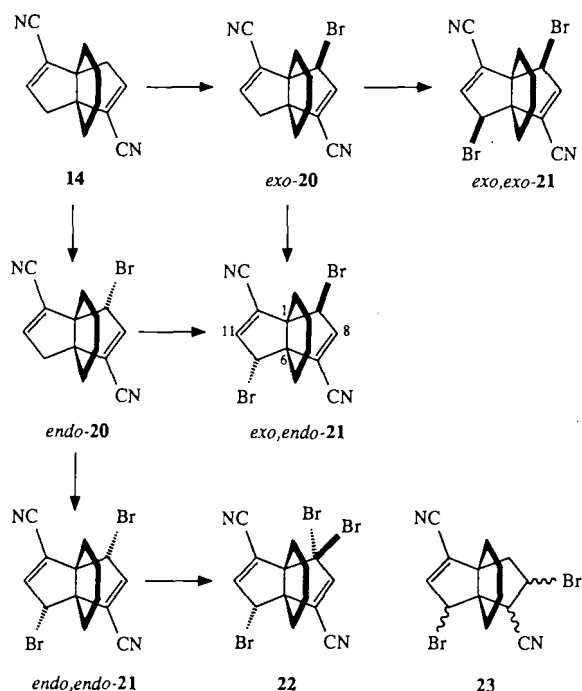


Daher wurde nach unvollständigen Umsetzungen das Bis(vinylsulfon) C_2 -**12b** hoch angereichert erhalten. Im Gegensatz zu den regioisomeren Bis(vinylsulfiden) C_2/C_s -**11** und Bis(vinylsulfonen) C_2/C_s -**12** unterschieden sich die ungesättigten Dinitrile deutlich bei der Chromatographie an Kieselgel, so daß sie dadurch im präparativen Maßstab getrennt werden konnten. Da die Retentionszeiten mit der Polarität in der Reihe $14 < 16 < 17 < 15 \ll 19$ zunahmen, wurde das gewünschte Dinitril **14** zuerst eluiert und war daher leicht zu isolieren. Damit konnte diese entscheidende Zwischenstufe in nur drei Schritten aus dem [4.3.3]Propellandion **10** mit akzeptabler Ausbeute hergestellt werden.

In der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Reihe war die Bromierung des **14** entsprechenden ungesättigten Dinitrils mit *N*-Bromsuccinimid vollständig *exo*-selektiv und quantitativ zum γ,γ' -Dibromdinitril verlaufen^{8,18}). Unter den gleichen Bedingungen bildeten sich aus **14** sofort zwei Bromdinitrile, *exo*-**20** und *endo*-**20**, und im weiteren Verlauf drei Dibromdinitrile *exo,exo*-**21**, *exo,endo*-**21** und *endo,endo*-**21** (das Hauptprodukt) und schließlich ein Tribromdinitril **22** (Tab. 1).

Bei der Verfolgung der Umsetzung durch HPLC ließ sich aus der Zeitabhängigkeit der Signale erkennen, ob sie von einem Mono-, Di- oder Tribromdinitril stammten (Abb. 1). Die Produkte mit hoher Retentionszeit, **22** und besonders *endo,endo*-**21**, waren leicht durch Blitzchromatographie an Kieselgel abzutrennen. Die anderen Komponenten wurden gemeinsam eluiert und durch präparative Mitteldruck- oder Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie getrennt. Das war besonders schwierig bei *endo*-**20** und *exo,endo*-**21**, die am

besten auf einer präparativen C18-Umkehrphasen-Säule zu trennen waren.



Die bromierten Dinitrile entstanden in allen Lösungsmitteln (Tetrachlormethan, Dichlormethan²¹, Ameisensäuremethylester²¹). Versuche, einen definierten Bromierungsgrad durch Variation der Menge *N*-Bromsuccinimid zu erreichen, hatten keinen Erfolg. Zwar erhielt man mit 1.7 mol

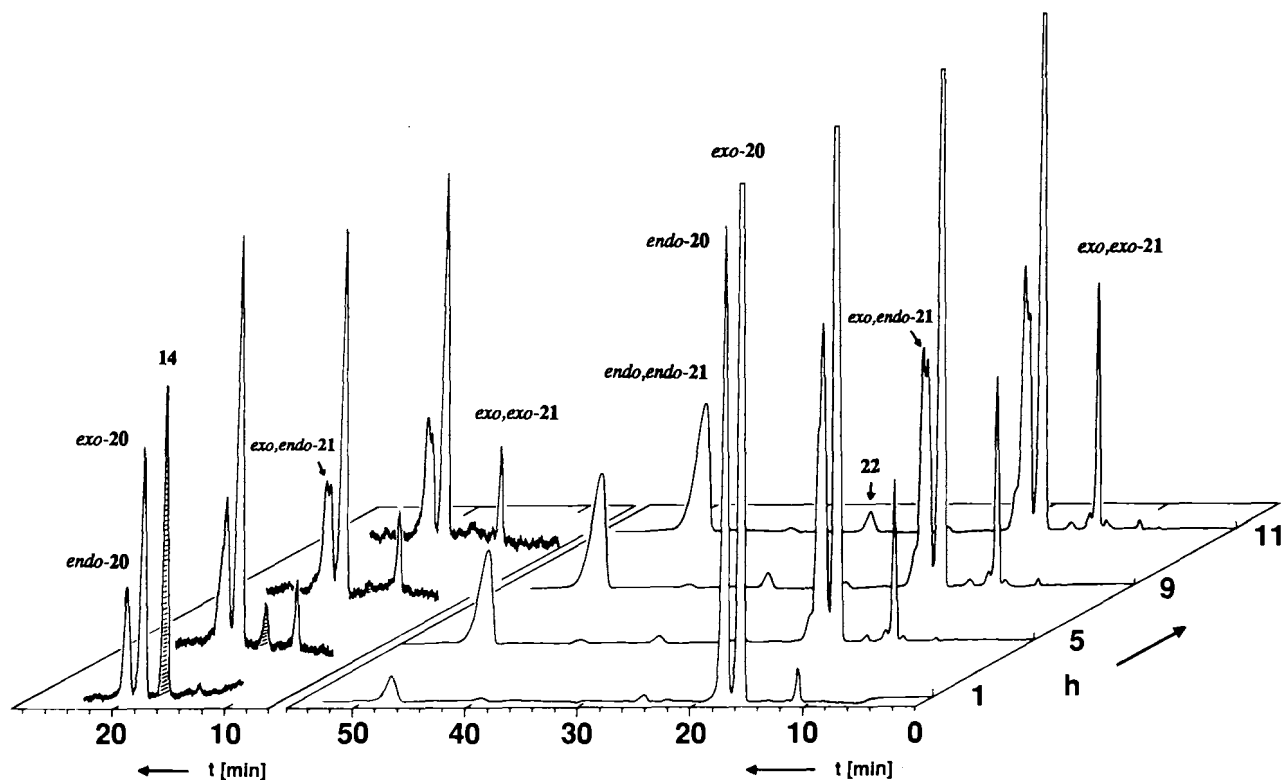


Abb. 1. HPLC-Chromatogramme der durch Bromierung des Dinitrils **14** mit *N*-Bromsuccinimid in Dichlormethan nach 1 – 11 h erhaltenen Gemische. Links: Differentialrefraktometer-Signale. Das Signal von **14** ist schraffiert. Rechts: UV-Detektor-Signale (254 nm)

N-Bromsuccinimid durch vorzeitigen Abbruch der Reaktion ca. 50% *exo*-**20** neben ca. 11% *endo*-**20**, doch mußte nicht umgesetztes Dinitril **14** abgetrennt werden. Mit zwei mol und mehr *N*-Bromsuccinimid und längerer Reaktionsdauer sank der Anteil an *exo*- und *endo*-**20** stark, die Umsetzung zu den Dibromverbindungen **21** blieb aber unvollständig. Selbst mit vier mol und mehr *N*-Bromsuccinimid waren noch geringe Mengen **14** nachweisbar. Gleichzeitig tauchten unbekannte Produkte auf, und die Stoffbilanz verschlechterte sich rapide. *N*-Chlorsuccinimid²²⁾ oder 1,2-Dibromtetrachlorethan²³⁾ führten nur zu geringen Umsätzen und – wie *N*-Bromsuccinimid – zu komplexen Gemischen. Mit Brom unter Belichten entstanden in allen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,2-Trichlortrifluorethan, Kohlenstoffdisulfid) bei +20 oder –30°C die gleichen Produkte wie mit *N*-Bromsuccinimid und außerdem durch radikalische Addition von Bromwasserstoff an eine Doppelbindung das Dibromdinitril **23**, dessen Konfiguration nicht geklärt wurde.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die in der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Reihe beobachtete *exo*-Selektivität durch den sterischen Einfluß der Tetramethylen-Brücke von **14** verlorenght. Diese schirmt die ihr zugewandte *exo*-Seite des

intermediären Allylradikals wirksamer ab als die ungesättigte kürzere Brücke die *endo*-Seite. Das Auftreten von mehr *exo*- (*exo*-**20**) als *endo*-Bromdinitril (*endo*-**20**) zu Beginn liegt daran, daß dieses schneller weiterreagiert als das *exo*-Epimere (Abb. 1). Die Bromierung der entsprechenden ungesättigten Dinitrile der [3.3.3]Propellan-Reihe mit *N*-Bromsuccinimid führte zu ganz ähnlichen Resultaten²⁴⁾.

Röntgenstrukturbestimmungen

Aus den analytischen und spektroskopischen Daten, insbesondere den NMR-Spektren (siehe unten), der bromierten

Tab. 3. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des 9-Brom[4.3.3]propella-7,10-dien-7,10-dicarbonitrils *exo*-**20**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
Br(90)	-52(1)	1869(1)	3589(1)	66(1)
C(1)	637(3)	1985(4)	7325(5)	34(1)
C(2)	-281(3)	1466(4)	7866(6)	43(1)
C(3)	-1097(3)	2273(4)	7665(7)	56(2)
C(4)	-913(3)	3465(4)	8513(7)	56(2)
C(5)	-120(3)	4052(4)	7600(6)	45(2)
C(6)	751(3)	3334(3)	7754(5)	34(1)
C(7)	1414(3)	3689(4)	6309(6)	39(1)
C(8)	1511(3)	2901(4)	5032(6)	44(2)
C(9)	943(3)	1859(4)	5368(5)	41(1)
C(10)	1377(3)	1476(4)	8518(6)	36(1)
C(11)	1661(3)	2220(4)	9764(6)	44(2)
C(12)	1204(3)	3377(4)	9598(6)	44(2)
C(70)	1852(3)	4818(4)	6400(7)	52(2)
N(71)	2182(3)	5706(4)	6531(7)	79(2)
C(100)	1670(3)	278(4)	8339(6)	46(2)
N(101)	1908(3)	-663(4)	8166(6)	67(2)

Tab. 2. Kristallographische Daten der bromierten [4.3.3]Propella-7,10-dien-7,10-dicarbonitrile *exo*-**20** und *endo,endo*-**21** sowie experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturbestimmungen

	<i>exo</i> - 20	<i>endo,endo</i> - 21
Summenformel	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ Br	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Br ₂
Molmasse	289.17	368.07
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /a (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
a [pm]	1478.7(4)	823.5(3)
b [pm]	1135.7(4)	2583.8(6)
c [pm]	749.0(3)	710.0(3)
β [°]	90.52(3)	112.8(3)
V [pm ³ · 10 ⁻⁶]	1257.7(8)	1392.6(9)
Z	4	4
d(ber.) [g · cm ⁻³]	1.527	1.755
Diffraktometer	Synthex-P 3	Synthex-P 3
Strahlung	MoK α	MoK α
Monochromator	Graphit	Graphit
Kristallgröße [mm]	0.15 · 0.25 · 0.1	0.55 · 1.25 · 0.5
Meßmethode	ω -Scan	ω -Scan
Meßbereich θ [°]	1.75 – 27.5	1.75 – 27.5
h	0 – 19	0 – 10
k	0 – 14	0 – 33
l	$\bar{5}$ – 9	$\bar{9}$ – 9
Zahl gem. Reflexe	2814	3492
Zahl unabh. Reflexe	2611	3199
beob. Refl. F>3 σ (F)	2034	2234
lin. Abs. Koeff. [cm ⁻¹]	32.13	57.48
Abs.-Korrektur	ψ -Scan	ψ -Scan
Verhältn. Param./F ₀	0.076	0.073
R, R _w	0.053, 0.048	0.059, 0.048
Programm	SHELXTL	SHELXTL

Tab. 4. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} (definiert wie in Tab. 3) [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des 9,12-Dibrom[4.3.3]propella-7,10-dien-7,10-dicarbonitrils *endo,endo*-**21**

	x	y	z	U
Br(12)	9656(1)	2042(1)	7440(1)	66(1)
Br(90)	9014(1)	446(1)	6354(1)	67(1)
C(1)	6656(7)	974(2)	8064(8)	36(2)
C(2)	5230(8)	748(2)	8741(9)	48(3)
C(3)	3770(8)	1141(3)	8513(10)	57(3)
C(4)	4521(9)	1674(3)	9393(11)	62(3)
C(5)	6504(8)	1664(2)	10625(9)	51(3)
C(6)	7518(7)	1472(2)	9340(8)	37(2)
C(7)	9330(7)	1292(2)	10658(9)	42(2)
C(8)	9649(7)	810(2)	10293(9)	48(3)
C(9)	8185(7)	583(2)	8568(9)	43(3)
C(10)	5874(7)	1167(2)	5920(8)	37(2)
C(11)	6232(8)	1659(2)	5737(9)	46(3)
C(12)	7382(7)	1887(2)	7671(9)	43(3)
C(70)	10535(7)	1608(2)	12243(9)	49(3)
N(71)	11486(7)	1870(2)	13511(9)	70(3)
C(100)	4778(8)	837(2)	4260(9)	46(3)
N(101)	3951(7)	572(2)	3011(8)	62(3)

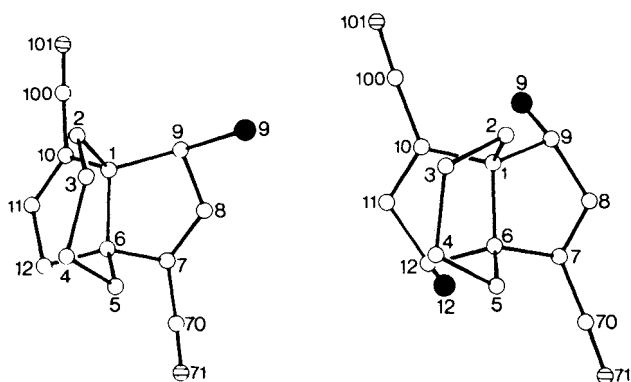


Abb. 2. Stereographische Projektionen mit der Benennung der Atome der bromierten [4.3.3]Propella-7,10-dien-7,10-dicarbonitrile *exo*-20 (links) und *endo,endo*-21 (rechts). Stickstoffatome sind schraffiert, Bromatome schwarz

Tab. 5. Chemische Verschiebungen in den 50- oder 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren einiger [4.3.3]Propellan-Derivate in [D]₂Trichlormethan. Wenn Kohlenstoffatome symmetrieäquivalent sind oder schnell durch Cope-Umlagerung ausgetauscht werden (1c), steht ihre chemische Verschiebung nur beim Kohlenstoffatom mit der niedrigsten Nummer. Kursiv gedruckte ähnliche Werte können vertauscht sein

Verb.	C-1	C-6	C-8	C-11	C-7	C-9	C-10	C-12	(CH ₂) ₄	CN	<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -C	<i>m</i> -C	<i>p</i> -C
[4.3.3]Propella-7,10-diene														
<i>C</i> ₂ -11a ^{a)}	56.4		132.8		141.0	44.4			19.8	32.1	134.7 ^{b)}	128.9	131.0	126.8
<i>C</i> ₂ -11b ^{a)}	56.5		133.1		141.3	44.4			19.8	32.1	132.68 ^{b)}	129.1	132.4	133.3 ^{b)}
<i>C</i> ₂ -12a ^{a)}	57.1		141.7		148.9	38.3			18.9	30.5	138.9	127.5	129.1	133.4
<i>C</i> ₂ -12b	57.4		141.8		149.5	38.5			19.2	30.8	140.5	129.7	129.3	137.6
13 ^{c)}	58.6	56.4	144.7	141.4	123.5	41.1	149.5	38.2	19.1	30.6	114.8	140.5	129.7	129.2
	(58.5	56.1	144.2	142.1	123.6	40.7	149.4	38.5	19.0	19.1	114.9	140.1	129.7	129.5
									(30.2	30.8)				
14	57.5		144.4		123.5	40.4			19.1	30.9	115.2			
15 ^{c)}	57.4	56.9	144.7	111.7	123.7	41.2	155.6	41.4	19.1	30.7	115.2			
	(57.1	56.4	143.9	111.9	123.7	41.5	154.8	40.9	18.9	19.0	115.1			
									(30.3	30.5	116.0)			
<i>exo</i> -20	59.3	57.6	143.4	144.3	125.1	57.6	122.4	39.8	19.5	20.2	114.2			
									29.6	32.0	114.5			
<i>endo</i> -20	62.6	59.0	145.0	148.8	123.5	58.1	120.4	44.3	18.7	19.4	114.0			
									29.8	32.0	115.0 ^{d)}			
<i>exo,exo</i> -21	58.9		143.1		123.6	56.9			21.2	31.9	113.6			
<i>exo,endo</i> -21	62.5	62.3	145.7	148.9	121.6	55.7	121.8	57.5	19.2	19.3	113.3			
									29.9	30.9	113.8			
<i>endo,endo</i> -21	62.5		145.6		122.4	56.6			16.5	30.1	114.0			
22	67.0	62.2	149.3	145.1	118.2	68.8	123.0	55.5	14.1	16.1	112.9			
									30.1	30.7	113.6			
[4.3.3]Propella-7,11-diene														
<i>C</i> ₅ -11a ^{a)}	50.5	63.0	133.9		135.4	47.6			20.3	21.3	134.2 ^{b)}	128.9	131.7	127.1
									32.2	32.7				
<i>C</i> ₅ -11b ^{a)}	51.0	63.0	134.5		135.6	47.6			20.3	21.2	132.73 ^{b)}	129.1	133.0	133.4 ^{b)}
									32.3	32.7				
<i>C</i> ₅ -12a ^{a)}	53.2	62.8	144.6		143.1	41.9			19.8	20.2	139.0	127.6	129.1	133.4
									30.7	31.4				
<i>C</i> ₅ -12b ^{a)}	53.5	63.1	144.7		143.7	42.2			20.1	20.5	140.5	129.7	129.4	137.7
									31.0	31.8				
16	51.3	64.2	114.6		149.8	45.9			20.0	20.5	115.9			
									31.0	31.7				
17	51.2	64.3	148.5	114.3	118.4	45.4	45.5	149.6	19.6	20.5	115.1			
									30.1	31.8	115.9			
18	52.3	63.7	148.7	144.1	118.4	45.7	41.5	143.1	19.6	20.4	114.9	140.5	129.7	129.4
									30.0	31.9				
19	51.6	63.6	148.0		118.4	44.6			19.4	20.4	114.6			
									29.7	31.7				
Dicyantetramethylensembullvalene														
1c	64.7		127.2		84.1	99.8			18.7	23.2	116.4			
32	66.7	64.6	120.8	136.8	43.6	130.1	125.1	57.2	18.0	18.2	114.0			
									22.2	22.5	117.0 ^{e)}			

^{a)} Die Werte stammen von Isomerengemischen mit verschiedenem Verhältnis *C*₂/*C*₅-11 bzw. *C*₂/*C*₅-12. — ^{b)} Entsprechende Werte können auch zwischen *C*₂- und *C*₅-Isomer vertauscht sein. — ^{c)} In Klammern stehen die in [D₆]Benzol gemessenen Werte. — ^{d)} Die Nitril-Signale sind sehr breit. — ^{e)} 2-CN, vgl. Lit.⁸⁾

Dinitrile **20**–**23** war die Konstitution, nicht aber ohne weiteres die Konfiguration abzuleiten. Nur im Falle eines der drei γ,γ' -Dibromdinitrile **21** bewies die NMR-spektroskopisch nachgewiesene Unsymmetrie die *exo,endo*-Konfiguration *exo,endo-21*. Zur Ermittlung der Konfiguration der Bromdinitrile **20** und der beiden symmetrischen Dibromdinitrile **21** dienten Röntgenstrukturbestimmungen von je einem Diastereomeren. Das untersuchte Bromdinitril besaß die *exo*-Konfiguration *exo-20*, das Dibromdinitril die *endo*-

Konfiguration *endo,endo-21*. Beide kristallisierten als Racemat, monoklin und in der gleichen Raumgruppe mit vier Molekülen in der Elementarzelle, die Enantiomerenpaare sind. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen sind in Tab. 2–4 und Abb. 2 enthalten.

Der Cyclohexanring des Bromdinitrils *exo-20* bevorzugt im Kristall die erwartete Sessel-Konformation mit dem größeren Abstand von Bromatom und benachbarter Methylengruppe (C-2). Dagegen liegt der Cyclohexanring des Di-

Tab. 6. Chemische Verschiebungen [ppm] und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den 200- oder 400-MHz-¹H-NMR-Spektren einiger [4.3.3]Propellan-Derivate in [D]Trichlormethan. Wenn Protonen symmetrieäquivalent sind oder schnell durch Cope-Umlagerung ausgetauscht werden (**1c**), stehen ihre Werte nur beim Proton mit der niedrigsten Nummer. Wenn in Spektren von Isomerenmischungen (*C*₂/*C*₃-**11a**; *C*₂/*C*₃-**11b**; *C*₂/*C*₃-**12a**; *C*₂/*C*₃-**12b**) die Multipletts der Aromatenprotonen oder Tetramethylen-Brücken nicht zugeordnet werden konnten, sind die Werte nur einmal angegeben

Verb.	(CH ₂) ₄	9-H ₂		8-H			12-H ₂		10-H			o-H	m-H	p-H
		H _A	H _B	H _X	² J _{AB}	³ J _{AX}	³ J _{BX}	H _A	H _B	H _X	² J _{AB}			
13 ^{a)}	0.62–1.46 (1.25–1.80)	1.73 2.52	1.77 2.58	5.63 6.449	18.9 18.9	3.1 3.1	2.2 2.2	2.37 2.59 ^{c)}	2.59 6.455	6.27 6.455	16.5	2.4 1.6 ^{d)}	1.3 7.64	7.01 ^{b)} 7.51
14	1.20–2.03	2.62	2.72	6.53	19.0	2.3	3.1							
15	1.24–2.04	2.53	2.62	6.52	19.0	3.1	2.3	2.71	2.76	6.33	16.8	2.5	1.4	
16 ^{a)}	0.70–0.80 (1.32–1.63)							1.58 2.51	1.65 2.55	5.27 6.37	16.2 16.3	2.0 2.0	1.8 1.9	
17 ^{a)}	0.60–1.50 (1.10–1.90)	1.52 ^{c)} 2.43	5.80 6.66			2.7 ^{e)} 2.7		1.74 2.46	1.85 2.57	5.63 6.44	16.1 16.2	1.8 1.9	2.0 2.0	
18	1.20–1.90	2.29	2.37	6.65	18.5	2.5	2.9	2.40	2.50	6.52	16.0	1.6	1.9	7.82 7.55 ^{b)}
19	1.35–1.87	2.44	2.48	6.70	18.5	2.7	2.8							
								9-H ₂	7-H					
<i>C</i> ₂ - 11a	1.20–1.75							2.29	2.45	5.51	15.9	1.1	2.4	7.20–7.27–7.35– 7.25 7.31 7.40
<i>C</i> ₃ - 11a								2.25	2.28	5.49	15.7	1.6	1.8	
<i>C</i> ₂ - 11b ^{a)}	0.90–1.40 (1.20–1.75)							2.130 2.25	2.30 2.44	5.37 5.51	16.0 16.0	1.0 1.1	2.4 2.4	6.85–7.05– 7.00 7.15
<i>C</i> ₃ - 11b ^{a)}								2.131 (2.23 ^{c)}	2.19 5.47	5.37 5.47	15.7	1.6 1.7 ^{d)}	1.8	
<i>C</i> ₂ - 12a	1.05–1.90							2.44	2.63	6.32	16.2	1.1	2.4	7.78–7.50–7.61– 7.81 7.58 7.68
<i>C</i> ₃ - 12a								2.20	2.35	6.50	16.0	2.0	1.6	
<i>C</i> ₂ - 12b	1.10–1.90							2.45	2.63	6.33	16.1	1.2	2.6	7.74 7.54 ^{f)}
<i>C</i> ₃ - 12b								2.20	2.37	6.49	16.0	1.9	1.6	7.70–7.40– 7.80 7.60
		9-H	8-H			³ J _{B,9}		12-H	11-H	² J _{AB}	³ J _{AX}	³ J _{BX}		
<i>endo-20</i>	1.25–2.08	4.77	6.64			2.6		2.49	2.79	6.78	18.9	3.1	2.4	
<i>exo,exo-21</i>	1.25–2.50	5.15	6.56			2.6								
<i>exo,endo-21</i>	1.22–2.09	5.23 ^{g)}	6.76			2.0		4.83		6.66		2.3		
<i>endo,endo-21</i>	1.53–2.05	4.79	6.71			2.8								
22	1.40–2.20		6.96					4.85		6.66		2.8		
1c	1.40–1.88	4.73	5.78			4.0								
32	1.42–1.91		5.68					3.47		6.31		3.0		

^{a)} In [D₆]Benzol; in Klammern stehen die in [D]Trichlormethan gemessenen Werte. – ^{b)} AA'XX'-Spinsystem, o-H: AA'; m-H: XX'; ³J_{AX} = 8.6, ⁴J_{AA'} = 2.0, ⁴J_{XX'} = 2.5, ⁵J_{AXX'} < 0.1 Hz. – ^{c)} Näherungsweise A₂X-Spektrum, da |(δ_A – δ_B)/²J_{AB}| ≈ 0.1. – ^{d)} $\frac{1}{2} |^4J_{AX} + ^4J_{BX}|$. – ^{e)} $\frac{1}{2} |^3J_{AX} + ^3J_{BX}|$. – ^{f)} AA'XX'-Spinsystem, o-H: AA'; m-H: XX'; ³J_{AX} = 8.8, ⁴J_{AA'} = 2.1, ⁴J_{XX'} = 2.4, ⁵J_{AXX'} < 0.1 Hz. – ^{g)} CHBr-Gruppe mit dem Bromatom in *exo*-Stellung.

bromdinitrils *endo,endo*-**21**, das laut NMR-Spektrum in Lösung C_2 -symmetrisch ist, im Kristall überraschend in der Boot-Konformation vor.

NMR-Spektren

Wie bei den analogen Verbindungen der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-^{8,18} und [3.3.3]Propellan-Reihe²⁴ war an der Zahl der ^{13}C -NMR-Signale unmittelbar die Symmetrie der Moleküle abzulesen (C_1 , C_2 oder C_s) (Tab. 5). Die Lage der Doppelbindungen unsymmetrischer Verbindungen ließ sich anhand der ^{13}C -NMR-Verschiebungsdifferenz ihrer Brückenkopf-Kohlenstoffatome ermitteln, die bei 7,10-Dienen weniger als drei, bei 7,11-Dienen über zehn ppm beträgt. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen ähnelten sehr denen in der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Reihe^{8,18}. Nur die Signale der Allylkohlenstoffatome waren durch den γ -Effekt²⁵ der mittleren Brücken-Methylengruppen um 1.6–3.0 ppm zu höherem Feld verschoben.

Die Strukturen aller [4.3.3]Propellan-Derivate waren mit den 1H -NMR-Spektren (Tab. 6, 7) in Einklang. Diese glichen in wesentlichen Zügen den Spektren analoger Verbindungen der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-^{8,18} und [3.3.3]Propellan-Reihe²⁴. Wie bei einigen unsymmetrischen 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dienen¹⁸ ließ sich im 1H -NMR-Spektrum des Bromdinitrils *exo*-**20** (Tab. 7) eine 5J -Zickzack-Kopplung von 0.8 Hz zwischen dem *endo*-Proton der CHBr-Gruppe (9-H) und dem *exo*-Methylenproton des gegenüberliegenden Cyclopentenrings (12- H_{exo}) beobachten. Damit konnte das Allylprotonen-Signal bei höherem Feld diesem Proton zugeordnet werden. Da auch bei den Bromdinitrilen **20** und Dibromdinitrilen **21** sowie analogen [3.3.3]Propellandinitrilen²⁴ *exo*-Protonen von CHBr-Gruppen bei höherem Feld als *endo*-Protonen absorbieren, scheint diese Beziehung zwischen Konfiguration und chemischer Verschiebung allgemein für 1,5-Dimethyl- und 1,5-überbrückte Bicyclo[3.3.0]octadien-Derivate zu gelten.

Im 1H -NMR-Spektrum des Bromdinitrils *exo*-**20** ließ sich noch eine weitere Fernkopplung auflösen, und zwar die zwischen den beiden Olefinprotonen ($^6J_{8,11} = 0.5$ Hz). Solche Kopplungen kennt man von starren Polycyclen, bei denen eine Zickzack-Anordnung der sechs σ -Bindungen zwischen den gekoppelten Protonen besteht²⁶. Da diese Fernkopp-

lung in den 1H -NMR-Spektren des *endo*-Epimeren *endo*-**20** und des Tribromdinitrils **22** nicht beobachtet wurde, scheint für ihr Auftreten eine bestimmte Konformation notwendig zu sein, die durch die Wechselwirkung von Bromatom und Tetramethylen-Brücke fixiert wird (vgl. Abb. 2).

Da das Tribromdinitril **22** keine für eine Röntgenstrukturbestimmung geeigneten Kristalle bildete, beruht die angegebene *endo*-Konfiguration des Bromatoms seiner CHBr-Gruppe auf deren chemischer Verschiebung im 1H -NMR-Spektrum. Andere CHBr-Gruppen mit gesicherter *endo*-Konfiguration absorbieren nämlich im gleichen Bereich (*endo*-**20**, *exo,endo*-**21**, *endo,endo*-**21**: 4.77–4.83 ppm), während die CHBr-Signale der *exo*-Brom-Epimeren bei tieferem Feld erscheinen (*exo*-**20**, *exo,endo*-**21**, *exo,exo*-**21**: 5.15–5.23 ppm).

2,6-Dicyan-1,5-tetramethylensemibullvalene

Die cyclisierende Debromierung von 4,8-Dibrombicyclo[3.3.0]octa-2,6-dienen ist eine erprobte Methode für Semibullvalene. Ursprünglich wurde dazu Lithiumamalgam verwendet^{15,27}, doch fanden wir, daß Zink/Kupfer besser geeignet ist⁸. Nachdem beide Reagenzien und auch andere versagt hatten, führten Paquette und Trova die reduktive Cyclisierung allylbromierter [*n*.3.3]Propelladiene ($n = 4, 5, 6, 10$) zu 1,5-überbrückten Semibullvalenen **5c–f** mit Tetracarbonylnickel in Dimethylformamid durch⁶.

Da von den drei Dibromdinitrilen **21** das *exo,exo*- und das *exo,endo*-Diastereomere nur in geringer Menge vorlagen, wurden Versuche zur reduktiven Cyclisierung nur mit dem Diastereomeren *endo,endo*-**21** durchgeführt. Zink/Kupfer in siedendem Ether gab auch nach mehreren Stunden im Ultraschallbad nur Spuren Dicyansemibullvalen **1c** (HPLC). Lithiumpulver erzielte unter den gleichen Bedingungen einen etwas höheren, aber längst keinen vollständigen Umsatz. Das Dicyansemibullvalen **1c** wurde nur mit 16% Ausbeute als Rohprodukt erhalten. Mit Blei(II)-bromid/Aluminium²⁸ in Dimethylformamid entstand ein komplexes Gemisch, das aber kein **1c** enthält. Die Reaktionsfähigkeit des Dibromdinitrils *endo,endo*-**21** gegenüber Zink/Kupfer, das ähnliche *exo,exo*-Dibromdinitrile der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Reihe sehr glatt debromiert^{8,29}, spricht dafür, daß für die Bildung des Cyclopropanrings mindestens ein Bromatom in *exo*-Stellung stehen muß. Die Cyclisierung zum Semibullvalen benötigt somit ähnliche stereochemische Voraussetzungen wie 1,3-Eliminierungen, die nach dem W- oder Semi-W-Mechanismus verlaufen³⁰.

Auch Tetracarbonylnickel in Dimethylformamid⁶ reagierte mit dem Dibromdinitril *endo,endo*-**21** zu einem Gemisch von zwei Hauptprodukten und mindestens sieben weiteren Komponenten (HPLC), aus dem aber chromatographisch 5% Dicyansemibullvalen **1c** und eine farblose, bei 226–227°C schmelzende Verbindung mit auffallend langer Retentionszeit isoliert werden konnten. Die exakte Masse des Molekül-Ions der farblosen Verbindung, das das weitaus stärkste Signal im Massenspektrum ausmachte, führte zu der Summenformel $C_{28}H_{24}N_4$, die einem Dimeren des Dicyansemibullvalens **1c** entsprach. Laut IR-Spektrum waren konjugierte und nicht konjugierte Nitrilgruppen sowie

Tab. 7. Chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonale)^{a)} und Absolutwerte der Kopplungskonstanten (Hz, übrige Werte) in dem 200-MHz- 1H -NMR-Spektrum des *exo*-Brom[4.3.3]propelladiendinitrils *exo*-**20** ([D]Trichlormethan)

	8-H	9-H	11-H	12- H_{exo}	12- H_{endo}
8-H	6.640	2.8	0.5		
9-H		5.178		0.8	
11-H			6.503	3.1	2.3
12- H_{exo}				2.681	19.5
12- H_{endo}					2.779

^{a)} Multipletts der Protonen der Tetramethylen-Brücke: 1.20–1.43 (1H), 1.45–1.60 (3H), 1.72–1.90 (2H), 2.02–2.10 (1H), 2.40–2.48 (1H).

C=C-Doppelbindungen vorhanden. Von den 28 Signalen des ^{13}C -NMR-Spektrums stammten acht zwischen 15 und 28 ppm von CH_2 -Gruppen, was für zwei intakte, unsymmetrische Tetramethylen-Brücken sprach. Vier der fünf Signale quartärer Kohlenstoffatome zwischen 60 und 70 ppm konnten den dazugehörigen Brückenkopf-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Ein quartäres Kohlenstoffatom absorbierte bei auffallend hohem Feld (33 ppm) und war daher als Cyclopropan-Kohlenstoffatom mit einer Nitrilgruppe anzusprechen. Vier Signale tertiärer Kohlenstoffatome traten im Bereich von 47–74 ppm auf. Die zehn Signale zwischen 110 und 150 ppm ließen auf die Anwesenheit von je zwei nicht äquivalenten unkonjugierten Nitrilgruppen, tertiären Olefin-Kohlenstoffatomen und ($-\text{CH}=\overset{\text{C}}{\text{CN}}$)-Gruppen schließen.

Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum wurde mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten analysiert. Neben den komplexen Multipletts der Tetramethylen-Brücken zeigte es ein AB- ($J = 5.6$ Hz) und ein AX-Spektrum ($J = 3.0$ Hz), die von den isolierten Gruppen ($-\text{CH}=\text{CH}-$) und ($-\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CN}$) stammten, sowie ein ABCX-Spektrum mit den in Tab. 8 zusammengefaßten Parametern. Diese sprachen für das Vorliegen der Teilstruktur **24** und gaben damit einen Hinweis auf die Art der Verknüpfung der beiden [4.3.3]-Propellan-Systeme.

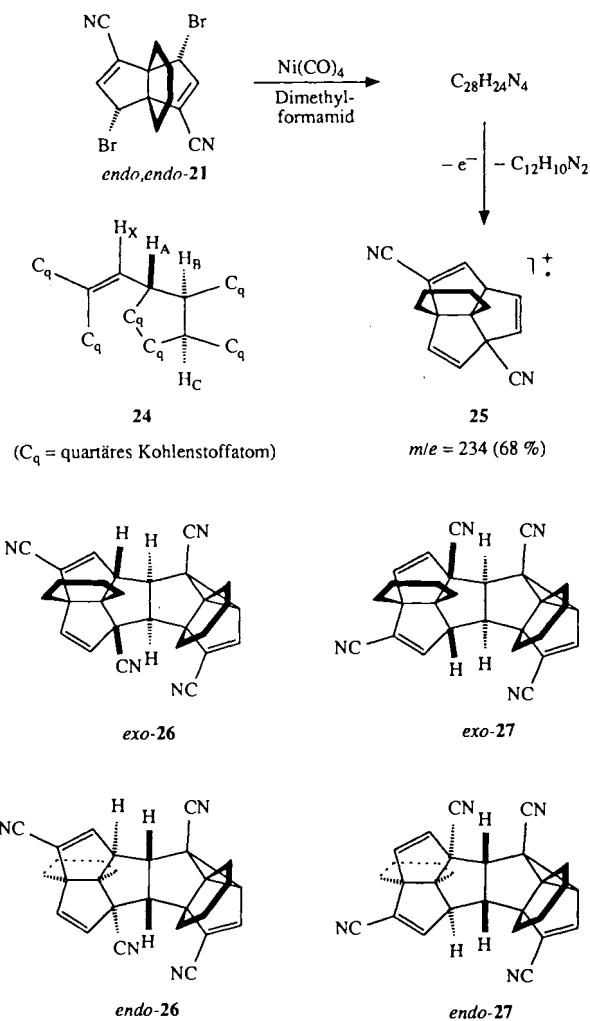
Tab. 8. Chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonale) und Absolutbeträge der Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) des ABCX-Teilspektrums von **26** oder **27** (400 MHz, [D]Trichlormethan)

	H_A	H_B	H_C	H_X
H_A	3.342	2.3	-	2.6
H_B		3.362	11.0	-
H_C			3.391	-
H_X				6.254

Die Spektren des formalen Dimeren des Dicyansemibullvalens **1c** und ihr Vergleich mit denen der Dicyansemibullvalene **1c** und **32** sowie der [4.3.3]Propellan-Derivate (Tab. 5, 6) führten schließlich zu den regioisomeren Konstitutionen **26** oder **27**, die beide in einer *exo*- und *endo*-Konfiguration vorliegen können. Diese ist jedoch nach Modellbetrachtungen sterisch weniger günstig als die *exo*-Konfiguration. Die Strukturvorschläge **26** und **27** waren auch mit dem Massenspektrum in Einklang. Neben den Fragmenten $\text{M}^+ - \text{H}$ (22%), $\text{M}^+ - \text{HCN}$ (50%) und $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ (26%) beobachtete man nämlich als häufigstes Bruchstück ein Radikal-Kation mit $m/z = 234$ (68%), das von einem „unsymmetrischen“ Zerfall des Molekül-Ions herrührt und sich vermutlich von dem Trichinacen **25** ableitet.

Da die Kristalle des Dimeren nur diffuse Röntgenbeugungsreflexe ergaben und die Substanzmenge sowie die Löslichkeit für weiterführende NMR-Experimente zu gering waren, verzichteten wir auf eine vollständige Aufklärung der Struktur. Beide Strukturen **26** und **27** können als Produkt

einer neuartigen Cycloaddition von zwei Molekülen Dicyansemibullvalen **1c** betrachtet werden, die in konzentrierter Weise symmetrieverboten ist. Analoge Cycloaddukte von Semibullvalenen mit Triplett-Sauerstoff^{13,31} und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁵ entstehen über radikalische bzw. ionische Zwischenstufen. Der Bildungsmechanismus von **26** oder **27**, insbesondere die Rolle des Nickels, soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

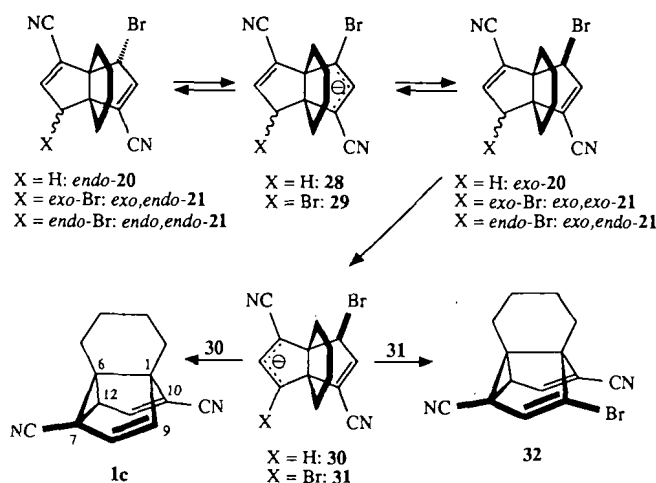


Außer durch Debromierung, zum Beispiel mit Zink/Kupfer, können Semibullvalene auch durch Dehydrobromierung mit starken Basen aus allylbromierten Bicyclo[3.3.0]octadienen gewonnen werden. Allerdings wurde diese Methode bisher nur für die Synthese von 4-Bromsemibullvalenen aus 4,8-Dibrombicyclo[3.3.0]octa-2,6-dienen benutzt^{8,29,32}, da die für symmetrisch substituierte Semibullvalene notwendigen Monobrom-Vorstufen nur schwierig zu erhalten sind. Angesichts der Hindernisse bei der reduktiven Cyclisierung der Dibromdinitrile **20** (\rightarrow **1c**) und **21** (\rightarrow **32**) mit starken Basen als Methode der Wahl, vor allem, weil zu erwarten war, daß diese eine *endo* \rightarrow *exo*-Epimerisierung an dem γ -Kohlenstoffatom katalysieren und damit das Problem mit der *endo*-Konfiguration der Bromatome lösen würden.

Tatsächlich reagierte sowohl *exo*-**20** als auch *endo*-**20** mit Kalium-*tert*-butylat in Ether/*tert*-Butylalkohol bei 0°C zum Dicyansemibullvalen **1c**, das als einziges Produkt durch HPLC nachweisbar war und mit 38% Ausbeute als hellgelbes Pulver isoliert wurde. Setzte man auf die gleiche Weise das Gemisch der Bromdinitrile **20**–**22** um, das durch Bromierung des Dinitrils **14** mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid entstanden war, so isolierte man durch Blitzchromatographie 35% (10% bez. auf **14**) Dicyansemibullvalen **1c** und 46% (28% bez. auf **14**) Bromdicyansemibullvalen **32** als farblose Kristalle. HPLC-Kontrolle zeigte, daß die drei diastereomeren Dibromdinitrile **21** schon nach fünf Minuten reagiert hatten, während die beiden Bromdinitrile **20** dafür fünf Stunden benötigten. Das bestätigt die Erwartung, daß die γ -CHBr-Gruppen wesentlich acider sind als die γ -CH₂-Gruppen, eine basekatalysierte *exo* \rightleftharpoons *endo*-Epimerisierung also viel rascher als die cyclisierende Dehydrobromierung der Bromdinitrile **20** abläuft. Das Tribromdinitril **22** konnte ebenfalls nach wenigen Minuten nicht mehr nachgewiesen werden. Es bildete eine unbekannte Verbindung mit kurzer Retentionszeit (Dibromdicyantetramethylensemibullvalen?). Das unbekannte Produkt nahm aber im weiteren Verlauf wieder ab und war nach fünf Stunden nur noch in Spuren nachweisbar. Daß die Konfigurationsprobleme beim Ringschluß durch Dehydrobromierung und die aufwendige Trennung der bromierten Dinitrile **20**–**22** wegfallen, macht die entscheidenden Vorteile dieser Arbeitsweise aus. Allerdings enthält das auf diese Weise gewonnene Dicyansemibullvalen **1c** noch ca. 5% Dinitril **14**, das durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel nur schwierig abgetrennt werden kann („Recycling“ oder „Peak-Shaving“)³³. Bei der HPLC an Kieselgel mit Petrolether (50–70°C)/Essigester (95:5) war nämlich der Trennfaktor $t_R(\mathbf{1c})/t_R(\mathbf{14})$ nur 1.036, an einer C18-Umkehrphasen-Säule mit Methanol/Wasser (50:50) war $t_R(\mathbf{14})/t_R(\mathbf{1c}) = 1.098$. Versuchte man, durch einen Überschuß *N*-Bromsuccinimid eine vollständige Bromierung von **14** zu erreichen, so war der Anteil an Bromdinitrilen **20** so gering, daß bei der Dehydrobromierung fast kein Dicyansemibullvalen **1c** entstand. Die mäßigen Ausbeuten an beiden Dicyansemibullvalenen **1c** und **32** sind vermutlich auf eine begrenzte Stabilität in dem stark basischen Reaktionsmedium zurückzuführen. Eine sorgfältige Verfolgung der Umsetzung durch HPLC ist daher erforderlich, um die notwendige, lange Reaktionsdauer der Bromdinitrile **20** nicht zu überschreiten. Ferner müssen Herstellung und Aufarbeitung unter striktem Ausschluß von Luftsauerstoff geschehen, da damit, wie im Falle des Dicyansemibullvalens **1a**⁸, unbekannte Produkte entstehen.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der überbrückten Dicyansemibullvalene **1c** und **32** (Tab. 5, 6) waren bis auf die Signale der Tetramethylen-Brücken fast deckungsgleich mit den NMR-Spektren der entsprechenden 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene [**1a** und **1a** (Br anstelle von 4-H)]⁸. Während sich **1c** in Lösung extrem schnell entartet umlagert, liegt im Falle des überbrückten Bromdicyansemibullvalens nur das Valenztautomere **32** vor. Das Dicyansemibullvalen **1c** bildet bei Raumtemperatur ein zitronengelbes Pulver, das sich wie kristallines **1a** beim Abkühlen reversibel

H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering



entfärbt. Auch das in Lösung gemessene UV-Spektrum (Abb. 3) ähnelt weitgehend dem von **1a** und zeigt wie dieses im nahen UV-Bereich eine reversible Thermochromie^{2a}, die u. a. durch Absorption eines schwingungsangeregten Zustands erklärt werden kann³⁴.

Das Dicyandimethylsemibullvalen **1a** isomerisierte bei 130°C mit einer Halbwertszeit von 6.5 h zum Cyclooctatetraen **3**⁸ und zeigte bei der Differentialthermoanalyse kurz oberhalb des Schmelzpunkts (endothermer Prozeß bei 157–158°C) einen stark exothermen Vorgang, der vermutlich durch diese Isomerisierung hervorgerufen wird¹⁸. Im Gegensatz dazu gab die Differentialthermoanalyse von **1c** keinen Hinweis auf eine exotherme Umlagerung. Außer einem endothermen Prozeß bei 93°C (Schmelzen) wurden bis 197°C keine weiteren Vorgänge beobachtet. Das ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von **1c** in [D₆]Benzol blieb bei 150°C stundenlang unverändert. Erst bei 170°C erfolgte langsam undefinierte Zersetzung, durch die sich die Lösung dunkelbraun färbte und schwarze Partikel abschied. Doch selbst nach 15 Stunden bei 180°C konnte **1c** noch nachgewiesen werden.

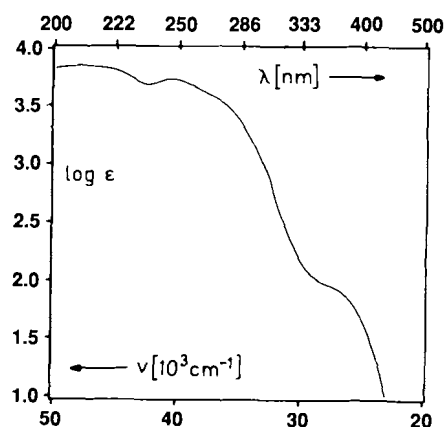


Abb. 3. UV-Spektrum des Dicyantetramethylensemibullvalens **1c** in Acetonitril bei 295 K

Temperaturabhängigkeit der Nitril-IR-Banden des Dicyansemibullvalens **1c**

Die Geschwindigkeit extrem schneller, entarteter Cope-Umlagerungen von Semibullvalenen ist selbst bei sehr tiefen

Temperaturen (unter 120 K) noch zu groß für eine präzise Bestimmung aus der Temperaturabhängigkeit von ^{13}C -NMR-Spektren. Die Aktivierungsparameter der Cope-Umlagerung des 1,5-Dimethylsemibullvalens [$\Delta H^\ddagger = (18.5 \pm 0.5) \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = (-5.7 \pm 3.4) \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$] konnten auf diese Weise noch ermittelt werden³⁵. Im Falle des Dicyandimethylsemibullvalens **1a** war aber nur noch eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten $k = (3 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_{115}^\ddagger = 13 \text{ kJmol}^{-1}$) aus der bei 115 K beginnenden Signalverbreiterung ($W_{\text{exch.}} = 35 \pm 10 \text{ Hz}$, $\Delta\nu(\text{C-2,C-6}) \approx 8300 \text{ Hz}$) möglich⁸. Von diesem ΔG^\ddagger -Wert ausgehend, kann man mit Hilfe der Aktivierungsentropie des Dimethylsemibullvalens, $\Delta S^\ddagger = -6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die dem Mittelwert der Aktivierungsentropien mehrerer Semibullvalene entspricht³⁵, auf höhere Temperaturen extrapolieren. So erhält man für die entartete Cope-Umlagerung des Dicyansemibullvalens **1a** bei 500 K $\Delta G_{500}^\ddagger = 15.3 \text{ kJmol}^{-1}$ und $k_{500} \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Geschwindigkeitskonstanten dieser Größenordnung reichen an den Bereich der IR-Zeitskala heran, der durch den Abstand der IR-Frequenzen [Hz] zweier Gruppen bestimmt ist, die durch die entartete Umlagerung ausgetauscht werden. Der Frequenzabstand der beiden Nitrilbanden von **1a** ($\tilde{\nu} = 2218.0$ und 2230.5 cm^{-1} , in Tetrachlorethen gemessen)⁸ beträgt $\Delta\nu = 3.75 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$. Nimmt man die Gültigkeit des von der dynamischen NMR-Spektroskopie geläufigen Zusammenhangs $k_c = \pi \cdot \Delta\nu/$

$\sqrt{2}$ zwischen Frequenzabstand $\Delta\nu$ und Geschwindigkeitskonstanten k_c bei der Koaleszenztemperatur an³⁶, so erwartet man bei $k_c = 8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, also etwas oberhalb 500 K, Koaleszenz der Nitrilbanden von **1a** im IR-Spektrum.

Tatsächlich zeigt das IR-Spektrum einer Lösung von **1a** in Tetrachlorethen bei 400 K eine deutliche, reversible Verringerung der Aufspaltung der Nitrilbanden. Da die Isomerisierung von **1a** zum Cyclooctatetraen **3** Messungen bei höherer Temperatur sinnlos macht, wurden IR-Spektren des thermisch stabileren **1c** und, zum Vergleich, von 2,6-Dicyanbarbaralan (**33**) bei höheren Temperaturen aufgenommen (Abb. 4). Da **33** eine wesentlich höhere Cope-Aktivierungsbarriere als **1a** (und **1c**) besitzt ($k_{500} \approx 4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$)³⁷ und zudem noch einen größeren Frequenzabstand für seine Nitril-IR-Banden ($\Delta\nu = 6.75 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$, $k_c = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$)³⁸ aufweist, erwartet man im untersuchten Temperaturbereich *temperaturunabhängige* IR-Spektren von **33**, die auch tatsächlich beobachtet werden. Ganz anders dagegen die IR-Spektren des Dicyansemibullvalens **1c**, in denen die Aufspaltung der Nitrilbanden mit steigender Temperatur fast völlig verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Unsymmetrie des Kurvenzugs zu, und zwar dadurch, daß sich das Intensitätsverhältnis beider Banden zugunsten der Bande niedrigerer Frequenz verändert. Alle Veränderungen wurden durch Abkühlen vollständig rückgängig gemacht. Zwar entspricht die gefundene Temperaturabhängigkeit des IR-Spektrums von **1c** nicht dem Idealfall zweier koaleszierender IR-Banden³⁶, doch hängt der beobachtete Effekt wahrscheinlich mit der extrem hohen Geschwindigkeit der entarteten Cope-Umlagerung von **1c** zusammen, wie der Vergleich mit 2,6-Dicyanbarbaralan (**33**) nahelegt. Ob vielleicht noch andere Phänomene eine Rolle spielen, müssen zukünftige Untersuchungen klären.

Wir danken Frau E. Ruckdeschel für einige Hochfeld-NMR-Spektren, Frau R. Schedl für die Differentialthermoanalysen und Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrien schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. A. M. dankt besonders dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.³⁹. — Ausbeuten, Isomerenverhältnisse, physikalische und IR-spektroskopische Daten: Tab. 1; ^{13}C -NMR: Tab. 5; ^1H -NMR: Tab. 6–8, 12; Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen: Tab. 9; MS: Tab. 10.

Petrolether (PE) wurde über eine 2.5-m-Füllkörperkolonne mit V4A-Maschendrahtlingen destilliert und hatte einen Siedebereich von 30–50°C oder 50–70°C. *Essigester* (EE) wurde über Diphosphorpentoxid destilliert.

Präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC): Lit.³⁹. — *Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie* (HPLC): Gradienten-Flüssigkeitschromatograph LC 21 mit Datensystem LC 41, UV-Detektor LC 313 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der Fa. Bruker-Franzen Analytik und Differentialrefraktometer ERC-7512 der Fa. Erma oder Chromatograph M 6000 A mit UV-Detektor 440 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und Differentialrefraktometer R 401 der Fa. Waters. Das Dinitril **14** konnte nicht mit dem UV-Detektor, sondern nur mit dem Dif-

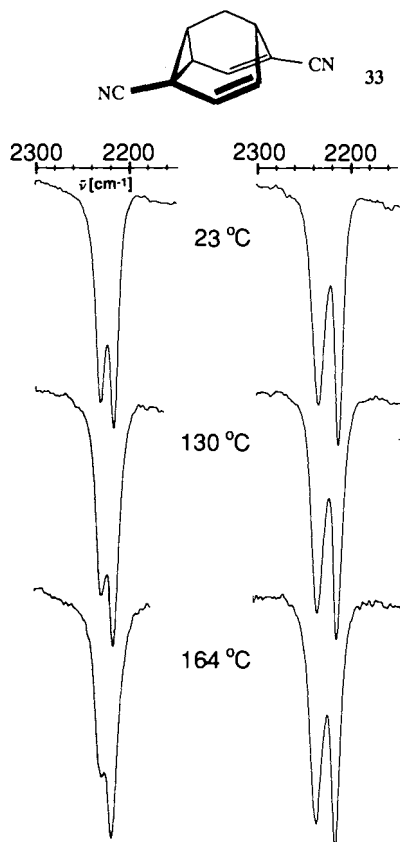


Abb. 4. IR-Banden von Lösungen des Dicyansemibullvalens **1c** (links) und 2,6-Dicyanbarbaralans (**33**, rechts) in Diethylenglycol-dimethylether bei verschiedenen Temperaturen. Die Spaltbreite beträgt 3 cm^{-1} , die Schichtdicke der KBr-Küvette 0.1 mm

ferentialrefraktometer nachgewiesen werden. (250 × 4.6)-mm-Hyperchrome-NC-Säule mit Polygosil C-18, 5 µm (Säule A), gekoppelt mit (250 × 4.6)-mm-Hyperchrome-NC-Säule mit Nucleosil C-18, 5 µm (Säule B), beide von der Fa. Bischoff: 0.7 ml/min Methanol/Wasser (90:10), Retentionszeit t_R [min]: C_2 -11a 67, C_3 -11a 71. — Säule A, 1.0 ml/min Methanol/Wasser (65:35), t_R : *endo*-20 7.2, *exo,endo*-21 11.3. — 1.0 ml/min Methanol/Wasser, 5 min 40:60, *endo*-20 20.9, *endo*-20 21.7, *exo,endo*-21 22.0, *exo,exo*-21 24.6. — Säule B, 1.0 ml/min Methanol/Wasser (50:50), t_R : 1c 20.4, 14 22.4. — (250 × 4.0)-mm-Stahlsäule der Fa. Knauer mit LiChrosorb Si60, 5 µm, 0.2 ml/min PE/EE (99.5:0.5), t_R : C_2 -11b 21.5, C_3 -11b 22.0. — 1.0 ml/min PE/EE (95:5), t_R : 14 28, 1c 29, *endo*-20 33.5, *exo,endo*-21 41.5. — 0.6 ml/min PE/EE (90:10), t_R : 14 21.5, 1c 21.8. — 1.0 ml/min PE/EE (90:10), t_R : *exo,exo*-21 12.0, 14 15.5, 1c 15.5, *exo*-20 16.2, *endo*-20 17.0, *exo,endo*-21 17.6, 16 19.5, 17 22.5, 32 25, 23 26, 22 30, 15 34, *endo,endo*-21 45, 26/27 65. — 1.0 ml/min PE/EE (80:20), t_R : 14 7.8, 16 8.6, 17 10.3, 15 14.4, 18 16.2, 13 21.6, 19 22.4, C_5 -12b 30.0, C_2 -12b 32.5, C_3 -12a 72.0, C_2 -12a 75.0.

Massenspektren: Exakte Massenbestimmung durch Peak-Matching am Spektrometer 8200 der Fa. Finnigan MAT, Referenzsubstanz Perfluorkerosin. — **UV-Spektren:** Spektrometer 330 der Fa. Perkin-Elmer. — **IR-Spektren:** Spektrometer 1420 der Fa. Perkin-Elmer, Spaltbreite 3 cm⁻¹ bei 2200–2300 cm⁻¹. — **Hochtempe-**

H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering

ratur-IR-Spektren in Diethylenglycol-dimethylether wurden mit einer 0.1-mm-KBr-Küvette mit Heizmantel (Fa. Beckman) aufgenommen, deren Temperatur mit einem Meßgerät 4001 mit NiCr-Ni-Thermoelement (Fa. Mawitherm) gemessen wurde. — **Differentialthermoanalysen** wurden mit einem Thermal-Analyser 990 der Fa. DuPont am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.

Tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodecan-8,11-dion (10) wurde im mol-Maßstab nach Lit.^{17a,b} mit 44–45% Ausbeute hergestellt (Lit. 41%^{17a}, 50%^{17b}), bei 120–130°C/2 · 10⁻² Torr sublimiert (→ Schmp. 198–200°C) und aus PE (50–70°C) umkristallisiert (→ Schmp. 208–210°C) (Lit. 174°C^{17a}, 173–174°C^{17b}, 198–200°C^{17c}). ¹H- und ¹³C-NMR: Lit.^{17c}.

8,11-Bis(phenylthio)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien (C₂-11a) und *8,11-Bis(phenylthio)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien (C₃-11a)*: Unter Stickstoff und Eiskühlung tropfte man bei 10–15°C zu einer Lösung von 38.5 g (200 mmol) 10 in 500 ml trockenem Tetrahydrofuran langsam 44 ml (400 mmol) Titan(IV)-chlorid. Zu der orangefarbenen Suspension wurde unter *kräftigem* Rühren eine Lösung von 111 ml (800 mmol) Triethylamin und 44 ml (430 mmol) Thiophenol in 150 ml Tetrahydrofuran *sehr langsam* (8 h) bei 20–25°C getropft. Dabei bildete sich an der Eintropfstelle eine tiefrote Zone, die sofort wieder verschwand. Man rührte noch 11 h und hydrolysierte unter Eiskühlung mit 400 ml ges. wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung. Man gab 400 ml Cyclohexan zu und dekantierte von dem voluminösen, klebrigen, weißen Rückstand, der zweimal mit je 200 ml Cyclohexan gewaschen wurde. Man extrahierte mit 200 ml Cyclohexan, wusch dreimal mit je 800 ml ges. wäßriger Kaliumcarbonat- und Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und Wasser, trocknete mit Kaliumcarbonat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 72.4 g (96%) gelbbraunes Öl, das aus gleichen Mengen C_2 - und C_3 -11a bestand (400-MHz-¹H-NMR). Nach Blitzchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) von 3.0 g erhielt man 2.72 g (91%) blaßgelbes Öl. — MS: m/z (%) = 376 (15) [M⁺], 267 (33) [M⁺ – C₆H₅S], 226 (16), [M⁺ – C₆H₅S – C₃H₅], 218 (61), 185 (12), 157 (11) [M⁺ – C₆H₅SH – C₆H₅S], 154 (13), 109 (100) [C₆H₅S], 91 (21), 77 (23).

Äquilibrierung C_2 -11a ⇌ C_3 -11a: Zu einer Lösung von 1.28 g (3.4 mmol) chromatographiertem C_2 / C_3 -11a in 5 ml Tetrachlormethan gab man 96 µl (0.68 mmol) Trifluoressigsäure und 25 µl (0.33 mmol) Trifluoressigsäure und nach 48 h unter Rühren 1 g Kaliumcarbonat und 10 ml ges. wäßrige Kaliumcarbonat-Lösung. Man wusch mit Wasser, trocknete mit Kaliumcarbonat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 1.19 g (93%) blaßgelbes Öl mit einem Verhältnis C_2 / C_3 -11a = 3:2 (HPLC, 400-MHz-¹H-NMR).

8,11-Bis(4-chlorphenylthio)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien (C₂-11b) und *8,11-Bis(4-chlorphenylthio)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien (C₃-11b)*: Nach der Vorschrift für C_2 / C_3 -11a erhielt man aus 38.5 g (200 mmol) 10 und 62.2 g (430 mmol) 4-Chlorthiophenol 83.2–85.5 g (93–96%) blaßgelbe Kristalle, die aus gleichen Mengen C_2 - und C_3 -11b bestanden (400-MHz-¹H-NMR, HPLC). Aus Ethanol kristallisierten 71.3–74.8 g (80–84%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 89–93°C und einem Verhältnis C_2 / C_3 -11b = 3:2 (400-MHz-¹H-NMR), das sich bei der säurekatalysierten Äquilibrierung nicht änderte. Kristallisation des Rohproduktes aus PE reicherte C_3 -11b geringfügig an. — MS: m/z (%) = 448, 446, 444 (6, 23, 32) [M⁺], 303, 301 (38, 100) [M⁺ – ClC₆H₄S], 262, 260 (7, 15) [M⁺ – ClC₆H₄S – C₃H₅], 247, 245 (4, 10) [M⁺ – ClC₆H₄SH – C₆H₇], 158 (27) [M⁺ – 2 ClC₆H₄S], 157 (56) [M⁺ – ClC₆H₄SH – ClC₆H₄S], 143 (17) [ClC₆H₄S], 91 (27).

8,11-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien (C₂-12a) und *8,11-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-*

Tab. 9. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen einiger [4.3.3]Propellan-Derivate

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse			
			C	H	Cl	S
11a ^{a)}	C ₂₄ H ₂₄ S ₂	376.6	Ber. 76.55	6.42		17.03
			Gef. 76.38	6.48		17.06
11b ^{a)}	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₂ S ₂	445.5	Ber. 64.71	4.97	15.92	14.39
			Gef. 64.90	4.80	15.86	14.32
12a ^{a)}	C ₂₄ H ₂₄ O ₄ S ₂	440.6	Ber. 65.43	5.49		14.55
			Gef. 65.28	5.47		14.55
12b ^{a)}	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₂ O ₄ S ₂	509.5	Ber. 56.58	4.35	13.92	12.59
			Gef. 56.73	4.39	14.06	12.32
13	C ₁₉ H ₁₈ ClNO ₂ S	359.9	Ber. 63.41	5.04		3.89
			Gef. 63.22	4.97		3.82
18			Gef. 63.56	5.21		4.05
14	C ₁₄ H ₁₄ N ₂	210.3	Ber. 79.97	6.71	13.32	
			Gef. 80.22	6.85	13.43	
15			Gef. 80.16	6.88	13.15	
16			Gef. 80.09	7.00	13.21	
17			Gef. 79.56	6.96	13.17	
19			Gef. 80.07	6.76	13.42	
<i>exo</i> -20 ^{b)}	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₂	289.2	Ber. 58.15	4.53	9.69	
			Gef. 58.04	4.40	9.55	
<i>endo</i> -20			Gef. 58.01	4.65	9.52	
<i>exo,exo</i> -21	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₂	368.1	Ber. 45.69	3.29	7.61	
			Gef. 45.44	3.12	7.59	
<i>exo,endo</i> -21			Gef. 45.35	3.09	7.37	
<i>endo,endo</i> -21			Gef. 45.83	3.31	7.75	
22	C ₁₄ H ₁₁ Br ₃ N ₂	447.0	Ber. 37.62	2.48	6.27	
			Gef. 37.46	2.30	6.00	
1c	C ₁₄ H ₁₂ N ₂	208.3	Ber. 80.74	5.81	13.45	
			Gef. 80.65	6.04	13.38	
32	C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂	287.2	Ber. 58.56	3.86	9.76	
			Gef. 58.21	3.98	9.63	

^{a)} Als Isomerengemisch. — ^{b)} Br: Ber. 27.63; Gef. 27.89.

Tab. 10. Massenzahlen (m/z) und relative Intensitäten der Molekül-Ionen ($m/z = 210$) und ausgewählter Fragmente in den 70-eV-Massenspektren der [4.3.3]Propellandiendicarbonitrile **14–17** und **19**

Verb.	M*	209	195	184	183	182	181	169	168	167	158	157	156	155	154	144	143	142	141	140	130	129	128	127	117	116	115	114	103
14	100	39	23	5	32	51	32	24	75	33	7	6	14	19	30	18	11	20	54	40	7	9	20	24	17	27	21	13	11
15	100	34	21	4	21	36	23	18	46	25	24	14	14	16	26	32	17	23	42	37	6	11	18	25	21	40	21	13	14
16	99	36	17	4	18	28	16	18	39	19	40	16	17	26	100	39	28	26	24	33	13	17	22	45	17	41	18	10	21
17	93	39	19	7	34	58	27	23	45	27	23	24	22	34	100	73	26	29	34	42	17	21	29	43	34	54	25	14	25
19	100	39	22	6	38	68	31	27	64	30	5	9	24	36	66	21	13	23	40	37	11	22	28	35	22	36	24	13	15

dien (**C₅-12a**): Zu einer auf 55 °C thermostatisierten Lösung von 37.7 g (100 mmol) **C₂/C₅-11a** (1:1) in 500 ml Essigsäure gab man unter Rühren in 30 min portionsweise 92.3 g (600 mmol) Natriumperborat-tetrahydrat. Man rührte 4 h, kühlte auf 20–25 °C, verdünnte mit 0.5 l Wasser, wusch den Niederschlag mit Wasser neutral, trocknete i. Vak. mit Kaliumhydroxid und erhielt 35.7 g (81%) weißes Pulver mit Schmp. 175–185 °C, das aus gleichen Mengen **C₂**- und **C₅-12a** bestand (¹H-NMR). Das Rohprodukt war für die Umsetzung mit Kaliumcyanid genügend rein. Aus Ethanol/Trichlormethan (20:1) kristallisierten farblose Nadeln mit Schmp. 184–187 °C, die geringfügig an **C₂-11a** angereichert waren. – MS: m/z (%) = 440 (26) [M^+], 315 (8), 299 (35) [$M^+ - C_6H_5SO_2$], 298 (31) [$M^+ - C_6H_5SO_2H$], 273 (9), 174 (13), 173 (23), 158 (27) [$M^+ - 2 C_6H_5SO_2$], 157 (100) [$M^+ - C_6H_5SO_2H - C_6H_5SO_2$], 129 (34), 125 (46), 91 (25), 77 (74).

8,11-Bis(4-chlorphenylsulfonyl)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien (C₂-12b) und **8,11-Bis(4-chlorphenylsulfonyl)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien (C₅-12b)**

a) Nach vorstehender Vorschrift erhielt man aus 84.6 g (190 mmol) **C₂/C₅-11b** (1:1) und 175.4 g (1.14 mol) Natriumperborat-tetrahydrat in 2.5 l Essigsäure nach 9 h bei 55 °C 78.4–90.0 g (81–93%) weißes Pulver mit Schmp. 230–240 °C, das aus gleichen Mengen **C₂**- und **C₅-12b** bestand (¹H-NMR). Aus Ethanol/Trichlormethan (20:1) kristallisierten farblose Nadeln mit Schmp. 241–245 °C und einem Verhältnis **C₂/C₅-12b** = 3:2 (¹H-NMR). – MS: m/z (%) = 512, 510, 508 (2, 6, 8) [M^+], 351, 349 (2, 6), 335, 333 (10, 26) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2$], 334, 332 (14, 25) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H$], 309, 307 (2, 5), 233 (5), 174 (10), 173 (21), 157 (100) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H - ClC_6H_4SO_2$], 129 (38), 115 (29), 91 (22).

b) Aus unvollständigen Umsetzungen von **C₂/C₅-12b** (1:1) mit Kaliumcyanid/Aluminiumoxid isolierte man durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan **C₂-12b** als weißes Pulver mit Schmp. 263–265 °C und ≥ 95% Reinheit (200-MHz-¹H-NMR).

Umsetzung der Bis(vinylsulfone) C₂/C₅-12b mit Kaliumcyanid/Aluminiumoxid: In einem 1-l-Zweihalskolben mit einem V2A-Stahlrührer (Fa. Juchheim, Bernkastel-Kues) und Rückflußkühler mit Trockenrohr wurden 30.6 g (60 mmol) **C₂/C₅-12b** (1:1) und 149 g Kaliumcyanid/Aluminiumoxid¹⁸⁾, entsprechend 15.6 g (240 mmol) Kaliumcyanid, in 700 ml trockenem 2-Methyl-2-butanol suspendiert und unter Rühren zum Sieden erhitzt, bis durch HPLC **C₂-12b** nicht mehr nachweisbar war (76 h). Man ließ die Mischung abkühlen, filtrierte und wusch den Rückstand fünfmal mit je 200 ml Dichlormethan. Das Filtrat wusch man dreimal mit je 800 ml 10proz. wäßriger Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der feste, dunkelbraune Rückstand (12–16 g) bestand aus mindestens 7 Komponenten (HPLC) und wurde durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit PE/EE (80:20) und anschließende MPLC³⁹⁾ an Kieselgel mit PE/EE (87:13) [0.3–0.4 g/Chromatogramm] getrennt. Man erhielt nacheinander:

a) 3.15 g (50%) **Tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (14)** als farblose Kristalle mit Schmp. 133–134 °C.

b) 63 mg (1%) **Tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien-8,11-dicarbonitril (16)** als blaßgelbes Pulver. Aus Toluol kristallisierten 55 mg farblose Nadeln mit Schmp. 117–119 °C.

c) 694 mg (11%) **Tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien-7,11-dicarbonitril (17)** als blaßgelbes Öl. Kurzwegdestillation bei 150 °C (Bad)/ $2 \cdot 10^{-2}$ Torr ergab ein farbloses Öl.

d) 442 mg (7%) **Tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,11-dicarbonitril (15)** als weißes Pulver mit Schmp. 103–104 °C.

e) 15 mg (0.1%) **11-(4-Chlorphenylsulfonyl)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien-7-carbonitril (18)** als weißes Pulver mit Schmp. 124–126 °C. Bei kürzerer Reaktionsdauer (36 h) isolierte man bis zu 432 mg (4%) **18**. – MS: m/z (%) = 361, 359 (39, 100) [M^+], 332 (3) [$M^+ - HCN$], 200 (19), 184 (95) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2$], 183 (72) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H$], 182 (31) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H - H$], 168 (28), 161 (16), 159 (44), 158 (49) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2 - CN$], 157 (28) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2 - HCN$], 156 (33) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H - HCN$], 155 (31), 142 (42), 128 (31), 117 (27), 116 (44), 115 (38), 113 (10), 111 (21), 91 (20), 77 (24).

f) 1.01 g (16%) **Tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,11-dien-7,12-dicarbonitril (19)** als weißes Pulver mit Schmp. 69–70 °C.

g) 20 mg (0.2%) **11-(4-Chlorphenylsulfonyl)tricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7-carbonitril (13)** als weißes Pulver mit Schmp. 142–143 °C. Nach nur 36 h Reaktionsdauer isolierte man bis zu 540 mg (5%) **13**. – MS: m/z (%) = 361, 359 (12, 32) [M^+], 332 (2) [$M^+ - HCN$], 200 (15), 184 (88) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2$], 183 (100) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H$], 182 (26) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H - H$], 168 (25), 161 (12), 159 (34), 158 (20) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2 - CN$], 157 (22) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2 - HCN$], 156 (25) [$M^+ - ClC_6H_4SO_2H - HCN$], 155 (28), 142 (40), 128 (18), 117 (18), 116 (31), 115 (38), 113 (8), 111 (18), 91 (17), 77 (21).

Bromierung des Dinitrils 14 mit N-Bromsuccinimid in Dichlormethan. Allgemeine Vorschrift (Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten: Tab. 11): Eine Lösung von **14** und **N-Bromsuccinimid** in 50 ml Dichlormethan wurde unter Belichten mit einer 250-W-Tageslichtlampe (Philips ML) zum Sieden erhitzt, bis **14** durch HPLC nicht mehr nachweisbar war. Man verdünnte die gelborange Lösung mit 50 ml Dichlormethan, extrahierte zweimal mit 100 ml 0.2 M NaOH, wusch mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt einen gelborangen, teilweise öligen Rückstand, der aus mindestens 6 Komponenten bestand (HPLC, Abb. 1) und zunächst durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit PE/EE (90:10) in 3 Fraktionen getrennt wurde. Die erste enthält **exo-20**, **endo-20**, **exo,exo-21** und **exo,endo-21**, die zweite **22** und die dritte **endo,endo-21**. Die erste Fraktion wurde durch MPLC³⁹⁾ an Kieselgel mit PE/EE (92:8, 20 ml/min) (**exo,exo-21/exo-20/endo-20** + **exo,endo-21**) und PE/EE (94:6, 45 ml/min) (**exo,exo-21/exo-20** + **endo-20/exo,endo-21**) getrennt. Man erhielt nacheinander:

a) 4–15% *exo-9,exo-12-Dibromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (exo,exo-21)*, blaßgelbes Pulver. Aus PE/EE (3:1) kristallisierten fast farblose Kristalle mit Schmp. 170–172°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 370, 368, 366 (0.2, 0.6, 0.3) [M⁺], 289, 287 (29, 30) [M⁺ – Br], 262, 260 (1, 1) [M⁺ – Br – HCN], 247, 245 (2, 2) [M⁺ – HBr – C₃H₅], 207 (100) [M⁺ – HBr – Br], 181 (16), 180 (47), 179 (34), 167 (15), 166 (40), 165 (25), 153 (22), 152 (30), 140 (24).

b) 19–52% *exo-9-Bromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (exo-20)*, blaßgelbes Pulver. Aus PE/EE (3:1) kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 154–156°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 290, 288 (0.4, 0.4) [M⁺], 209 (100) [M⁺ – Br], 182 (28) [M⁺ – Br – HCN], 181 (14), 168 (11) [M⁺ – Br – C₃H₅], 167 (29) [M⁺ – HBr – C₃H₅], 154 (20) [M⁺ – Br – C₄H₇], 140 (28), 127 (10).

c) Das Gemisch von *endo-20* und *exo,endo-21* konnte gut durch präparative HPLC an einer (250 × 20)-mm-Hyperchrome-Säule der Fa. Bischoff mit Polygosil C-18, 5 µm, getrennt werden. 18 ml/min Methanol/Wasser (60:40), t_R [min]: *endo-20* 12–14, *exo,endo-21* 16–18. 10–14% *endo-9-Bromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (endo-20)*, blaßgelbes Pulver. Aus Dichlormethan kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 122–123°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 290, 288 (0.3, 0.3) [M⁺], 209 (100) [M⁺ – Br], 182 (24) [M⁺ – Br – HCN], 181 (11), 168 (7) [M⁺ – Br – C₃H₅], 167 (26) [M⁺ – HBr – C₃H₅], 154 (14) [M⁺ – Br – C₄H₇], 140 (25), 127 (10).

d) 7–15% *exo-9,endo-12-Dibromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (exo,endo-21)*, blaßgelbes Pulver. Aus PE/EE (3:1) kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 143–145°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 370, 368, 366 (0.3, 0.5, 0.3) [M⁺], 289, 287 (24, 24) [M⁺ – Br], 262, 260 (2, 2) [M⁺ – Br – HCN], 247, 245 (3, 3) [M⁺ – HBr – C₃H₅], 207 (100) [M⁺ – HBr – Br], 181 (15), 180 (42), 179 (28), 167 (14), 166 (37), 165 (18), 153 (18), 152 (19), 140 (18).

e) 1–7% *9,9,endo-12-Tribromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (22)*, blaßgelbes Pulver. Aus Trichlormethan oder PE/EE (3:1) kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 202–204°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 369, 367, 365 (20, 41, 21) [M⁺ – Br], 342, 340, 338 (2, 3, 2) [M⁺ – Br – HCN], 288, 286 (30, 30) [M⁺ – 2 Br], 246, 244 (14, 14), 232 (16), 230 (13), 207 (100) [M⁺ – 3 Br], 206 (48), 205 (34), 180 (69), 179 (76), 165 (73), 153 (29), 152 (32), 151 (30).

f) 12–30% *endo-9,endo-12-Dibromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7,10-dien-7,10-dicarbonitril (endo,endo-21)*, blaßgelbes Pulver. Aus

Tab. 11. Ansatzgrößen, Reaktionszeiten und Ausbeuten bei der Bromierung des Dinitrils **14** mit *N*-Bromsuccinimid in Dichlormethan. Die Ausbeuten an *endo,endo-21* und **22** wurden nach Blitzchromatographie, die an *exo,exo-21* nach MPLC durch Wägen bestimmt. Die anderen Ausbeuten wurden durch HPLC an Kieselgel mit PE/EE (90:10) mit Hilfe des Differentialrefraktometers bestimmt, das mit den reinen Verbindungen kalibriert worden war

14 [mmol]	NBS [mmol]	Dauer [h]	<i>exo-20</i>	<i>endo-20</i>	<i>exo,exo-21</i>	<i>exo,endo-21</i>	<i>endo,endo-21</i>	22
10	17	2.3	52 ^{a)}	11	4	7	12	1
7	13	20	23	14	15	9	30	1
7	21	20	24	12	15	9	27	6
5	20	12	35	11	7	9	18	2

^{a)} Enthielt nach MPLC noch 2–3% Dinitril **14**.

Trichlormethan kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 208–209°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 368 (0.07) [M⁺], 289, 287 (23, 23) [M⁺ – Br], 262, 260 (1, 1) [M⁺ – Br – HCN], 247, 245 (2, 2) [M⁺ – HBr – C₃H₅], 208 (46) [M⁺ – 2 Br], 207 (100) [M⁺ – HBr – Br], 181 (15), 180 (42), 179 (26), 167 (13), 166 (37), 165 (18), 153 (17), 152 (20), 140 (17).

Bromierung des Dinitrils 14 mit Brom in Trichlormethan: Man löste 420 mg (2.0 mmol) **14** in 3 ml Trichlormethan und tropfte unter Belichten mit einer 250-W-Tageslichtlampe (Philips ML) langsam eine verdünnte Lösung von Brom in Trichlormethan zu. Nach jedem Tropfen wurde abgewartet, bis die Lösung wieder fast entfärbt war. Als **14** durch HPLC nicht mehr nachweisbar war, verdünnte man mit 5 ml Dichlormethan, extrahierte mit wäßriger Natriumhydrogensulfid-Lösung, wusch mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, filtrierte durch eine 5-cm-Schicht Kieselgel und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Man erhielt ein gelboranges Öl, das laut HPLC aus mindestens 7 Komponenten bestand und durch MPLC³⁹⁾ an Kieselgel (siehe oben) getrennt wurde. Neben den durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid gebildeten Verbindungen [54 mg (7%) *exo,exo-21*, 144 mg (25%) *exo-20*, 43 mg eines 1:1-Gemisches (HPLC) aus *endo-20* (4%) und *exo,endo-21* (3%), 4 mg (0.4%) **22**, 78 mg (11%) *endo,endo-21*] erhielt man 19 mg (3%) *9,11-Dibromtricyclo[4.3.3.0^{1,6}]dodeca-7-en-7,10-dicarbonitril (23)* als blaßbraunes Pulver mit Schmp. 127–133°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 291, 289 (88, 91) [M⁺ – Br], 264, 262 (10, 10) [M⁺ – Br – HCN], 237, 235 (1, 1), 210 (28) [M⁺ – 2 Br], 209 (100) [M⁺ – HBr – Br], 183 (18), 182 (51), 181 (17), 168 (12), 167 (18), 154 (19), 144 (32), 143 (20), 142 (28), 141 (18), 140 (29), 128 (18), 127 (18), 116 (46), 115 (29). – ¹³C-NMR (50-MHz, CDCl₃): δ = 18.1, 19.4, 27.7, 31.8 ([CH₂]₄), 41.8 (C-10), 45.3 (C-12), 49.4 (C-11), 56.8 (C-9), 57.0, 59.6 (C-1, C-6), 113.3, 116.9 (2 CN), 125.5 (C-7), 145.0 (C-8).

Tab. 12. Chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonale)^{a)} und Absolutwerte der Kopplungskonstanten (Hz, übrige Werte) in dem 200-MHz-¹H-NMR-Spektrum des *9,11-Dibrom[4.3.3]propell-7-en-7,10-dicarbonitrils 23*

	12-H _A	12-H _B	10-H	11-H
12-H _A	2.510	15.9		7.9
12-H _B		2.902		7.0
10-H			3.692	8.0
11-H				4.343

^{a)} 1.50–2.15 ([CH₂]₄); 5.099 (9-H, ³J_{8,9} = 2.0 Hz); 6.546 (8-H).

Tetracyclo[4.3.3.0^{1,6}.0^{7,12}]dodeca-8,10-dien-7,10-dicarbonitril (2,6-Dicyan-1,5-tetramethylensemibullvalen) (1c) und *9-Bromtetracyclo[4.3.3.0^{1,6}.0^{7,12}]dodeca-8,10-dien-7,10-dicarbonitril (4-Brom-2,6-dicyan-1,5-tetramethylensemibullvalen) (32)*: Man erhitzte eine Lösung von 1.26 g (6.0 mmol) **14** und 2.14 g (12.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 30 ml Dichlormethan 8 h unter Belichten und Rückfluß. Das Produkt bestand laut HPLC aus 19% *exo-20*, 10% *endo-20*, 15% *exo,exo-21*, 15% *exo,endo-21*, 30% *endo,endo-21*, 7% **22** und einer Spur nicht umgesetztem **14**. Alle organischen Lösungsmittel und wäßrigen Lösungen für die weitere Umsetzung wurden im Ultraschallbad i. Vak. entgast und mit Argon gesättigt. Man löste das Gemisch unter Argon in 200 ml Ether, kühlte auf 0°C und gab 27 ml einer 0.73 M Lösung von Kalium-*tert*-butylat (19.7 mmol) in *tert*-Butylalkohol zu. Die Lösung färbte sich in wenigen min dunkelbraun (HPLC-Kontrolle nach 5, 15, 70, 140, 240, 300 und 345

min). Nach vollständiger Umsetzung gab man 150 ml ges. wäßrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung, 150 ml Wasser und 50 ml Ether zu, extrahierte mit 200 ml Ether, wusch mit ges. wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und zweimal mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, filtrierte durch eine 8-cm-Schicht Kieselgel und destillierte das Lösungsmittel ab. Blitzchromatographie des festen, braunen Rückstands an Kieselgel mit PE/EE (90:10) ergab 123 mg (10% bez. auf **14**) gelbes Pulver, das aus **1c** und **14** im Verhältnis 92:8 bestand (200-MHz-¹H-NMR), und 480 mg (28% bez. auf **14**) **32** als blaßbraunes Pulver, das aus Methanol in fast farblosen Kristallen, Schmp. 141–143 °C (Zers.), kristallisierte. Das Semibullvalen **1c** wurde durch MPLC³⁹ an Kieselgel mit PE/EE [96:4, 20 ml/min, t_R (**14**) 116–120 min, t_R (**1c**) 120–126 min] („Peak-Shaving“ oder besser „Recycling“³³) vom Dinitril **14** getrennt.

1c: MS: m/z (%) = 208 (59) [M^+], 207 (39) [$M^+ - H$], 193 (20) [$M^+ - CH_3$], 181 (29) [$M^+ - HCN$], 180 (68), 179 (45) [$M^+ - C_2H_4$], 167 (33) [$M^+ - C_3H_5$], 166 (100) [$M^+ - C_3H_6$], 165 (28) [$M^+ - C_3H_7$], 154 (27), 153 (37), 152 (42), 140 (44), [$M^+ - C_3H_5 - HCN$], 139 (23) [$M^+ - C_3H_6 - HCN$]. – UV (Acetonitril, Abb. 3): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 208 (3.853), 247 (3.745), 360 (1.961) Schulter; λ_{min} [nm] (lg ϵ) = 235 (3.696).

32: MS: m/z (%) = 288, 286 (19, 19) [M^+], 260, 258 (4, 4) [$M^+ - C_2H_4$], 246, 244 (16, 16) [$M^+ - C_3H_6$], 232, 230 (18, 15) [$M^+ - C_4H_8$], 207 (95) [$M^+ - Br$], 192, 190 (21, 19), 180 (96) [$M^+ - Br - HCN$], 179 (97) [$M^+ - HBr - HCN$], 178 (25), 166 (33) [$M^+ - Br - C_3H_5$], 165 (100) [$M^+ - HBr - C_3H_5$], 153 (43), 152 (39), 151 (38) [$M^+ - HBr - C_4H_7$], 140 (17), 138 (17).

Tetracyclo[4.3.3.0^{1,6}.0^{7,12}]dodeca-8,10-dien-7,10-dicarbonitril (2,6-Dicyan-1,5-tetramethylensemibullvalen) (1c)

a) Unter Argon wurden 549 mg (1.9 mmol) *exo-20* in einer Mischung aus 80 ml Ether und 20 ml *tert*-Butylalkohol gelöst. Bei 0 °C tropfte man 7.2 ml einer 0.73 M Lösung von Kalium-*tert*-butylat (5.3 mmol) in *tert*-Butylalkohol zu. Nach 3.5 h war die Umsetzung vollständig (HPLC). Wie im vorstehenden Versuch wurde unter Argon und mit Argon-gesättigten Lösungsmitteln und Lösungen aufgearbeitet. Man gab zu der braunen, trüben Mischung 30 ml ges. wäßrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung, 30 ml Wasser und 40 ml Ether, extrahierte mit Ether, wusch zweimal mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, filtrierte durch eine 5-cm-Schicht Kieselgel und destillierte das Lösungsmittel ab. Nach Sublimation bei 50 °C/4 · 10⁻⁵ Torr an einen auf -196 °C gekühlten Finger erhielt man 150 mg (38%) blaßgelbes Pulver mit Schmp. 69–75 °C, das sich beim Abkühlen auf -196 °C reversibel entfärbte und noch ca. 5% Dinitril **14** enthielt, das in *exo-20* vorhanden war und durch MPLC (siehe oben) abgetrennt wurde.

b) Man erhitzte 870 mg (2.36 mmol) *endo,endo-21* und 2.2 g Zink/Kupfer unter Argon in 400 ml trockenem Ether unter Rühren und Rückfluß 23 h, davon 6 h im Ultraschallbad. Da nur sehr wenig **1c** entstanden war (HPLC), filtrierte man unter Argon vom Zink/Kupfer ab, gab zu der Lösung ca. 0.5 g (72 mmol) Lithium-Pulver (als Paste in Paraffin) und erhitzte 28 h im Ultraschallbad zum Sieden. Man filtrierte durch eine 5-cm-Schicht Kieselgel, wusch dreimal mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Der gelbe, ölige Rückstand bestand aus *endo,endo-21* und wenig **1c** (HPLC). Durch MPLC³⁹ an Kieselgel mit PE/EE (85:15) isolierte man 80 mg (16%) gelbes Öl, das **1c** neben unbekanntem Verunreinigungen enthielt (¹H-NMR).

Reaktion von endo,endo-21 mit Tetracarbonylnickel: In einem mehrmals ausgeheizten und mit Argon belüfteten 100-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler (Dreiweghahn, Blasenähler) und Serumkappe wurden 728 mg (1.98 mmol) *endo,endo-21* in 20 ml trockenem Dimethylformamid gelöst. Man tropfte in 10 min 1.3 ml (10

mmol) Tetracarbonylnickel zu. Dabei entwickelte sich wenig Gas. Man rührte 6.5 h, wobei sich die Lösung grünbraun färbte, gab 40 ml trockenen Ether zu und destillierte ihn und das überschüssige Tetracarbonylnickel in eine auf -20 °C gekühlte Vorlage. Man arbeitete wie bei der Vorschrift für **1c** unter Argon und mit Argon-gesättigten Lösungsmitteln und Lösungen auf. Zum rotbraunen Rückstand gab man 40 ml Ether und 20 ml Wasser und filtrierte einen voluminösen, rotbraunen Niederschlag ab, der mit Ether und dann mit 0.1 N HCl ausgewaschen wurde, wobei er sich weitgehend löste. Die blaugrüne wäßrige Lösung extrahierte man mit Ether, wusch fünfmal mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt ein gelbbraunes Öl, das aus zwei Haupt- und mindestens 7 Nebenprodukten bestand (HPLC). MPLC³⁹ an Kieselgel mit PE/EE (85:15) ergab 19 mg (5%) **1c** als gelbes Pulver und 57 mg (14%) **26** oder **27** als farbloses Pulver, das nach Kristallisation aus Ether und Ethanol 26 mg farblose Kristalle mit Schmp. 226–227 °C lieferte. – IR (KBr) [cm^{-1}]: $\tilde{\nu}$ = 3080, 3050 (=CH), 2940, 2875 (C–H), 2235, 2220 (C≡N), 1635, 1625, 1605, 1600 (C=C). – MS: m/z (%) = 416 (100) [M^+], 415 (22) [$M^+ - H$], 389 (50) [$M^+ - HCN$], 388 (26), 234 (68), 233 (33), 208 (40), 207 (48), 206 (30), 193 (26), 192 (50), 182 (49), 180 (37), 179 (32), 166 (44), 154 (37), 140 (34), 127 (19), 116 (26). – ¹H-NMR (400-MHz, CDCl₃): δ = 1.20–2.20 (m, 2 [CH₂]₄); 2.65 (d, 1H, ³J = 3.0 Hz); ABCX-Spektrum: 3.342 (H_A, ³J_{AB} = 2.3, ³J_{AX} = 2.6, ⁴J_{AC} < 0.2 Hz), 3.362 (H_B, ³J_{BC} = 11.0, ⁴J_{BX} < 0.2 Hz), 3.391 (H_C), 6.254 (d, H_X); AB-Spektrum: 5.82 (H_A, ³J_{AB} = 5.6 Hz), 5.88 (H_B); 6.95 (d, 1H, ³J = 3.0 Hz). – ¹³C-NMR (50-MHz, CDCl₃): δ = 15.2, 16.2, 18.8, 19.9, 23.5, 26.0, 27.5, 27.6 (2 [CH₂]₄), 47.3, 52.8, 62.1, 74.0, 131.7, 136.3, 147.1, 148.1 (CH), 33.4, 60.7, 61.8, 62.5, 69.55, 69.59, 114.4, 115.2, 118.4, 118.9, 120.3, 123.0 (quart. C).}}}}}

C₂₈H₂₄N₄ Ber. 416.2001 Gef. 416.1999 (MS)

Röntgenstrukturanalysen der bromierten [4.3.3]Propella-2,6-dien-2,6-dicarbonitrile exo-20 und endo,endo-21: Die Verbindungen lagen in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) in einem Meßbereich Θ von 1.75–27.5° in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\Theta_{max} = 55^\circ$ wurde die angegebene Zahl (Tab. 2) beobachteter Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL⁴⁰) auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Die Struktur wurde 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 (Tab. 2). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt⁴¹).

CAS-Registry-Nummern

1c: 119657-46-4 / **10**: 21301-38-2 / (\pm)-C₂-**11a**: 119657-27-1 / (\pm)-C₂-**11a**: 119657-28-2 / (\pm)-C₂-**11b**: 119657-29-3 / (\pm)-C₂-**11b**: 119657-30-6 / (\pm)-C₂-**12a**: 119657-31-7 / (\pm)-C₂-**12a**: 119657-32-8 / (\pm)-C₂-**12b**: 119657-33-9 / (\pm)-C₂-**12b**: 119657-34-0 / (\pm)-**13**: 119657-41-9 / (\pm)-**14**: 119657-35-1 / (\pm)-**15**: 119657-38-4 / (\pm)-**16**: 119657-36-2 / (\pm)-**17**: 119657-37-3 / (\pm)-**18**: 119657-39-5 / (\pm)-**19**: 119657-40-8 / (\pm)-*exo-20*: 119657-43-1 / (\pm)-*endo-20*: 119718-91-1 / (\pm)-*exo,exo-21*: 119657-42-0 / (\pm)-*exo,endo-21*: 119718-92-2 / (\pm)-*endo,endo-21*: 119718-93-3 / (\pm)-**22**: 119657-44-2 / (\pm)-**23**: 119657-45-3 / **32**: 119657-47-5 / **26/27**: 119657-48-6 / PhSH: 108-98-5 / *p*-ClC₆H₄SH: 106-54-7

- ¹⁾ Die Ergebnisse sind der *Dissertation* von A. Mayer, Univ. Würzburg, 1988, entnommen.
- ^{2a)} H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **96** (1984) 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 631. — ^{2b)} L. M. Jackman, A. Benesi, A. Mayer, H. Quast, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1512.
- ³⁾ L. A. Paquette, R. K. Russell, R. E. Wingard, jr., *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1713.
- ⁴⁾ L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russell, M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5806.
- ⁵⁾ R. K. Russell, R. E. Wingard, jr., L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7483.
- ⁶⁾ L. A. Paquette, M. P. Trova, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2795.
- ⁷⁾ H.-D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5532. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{403}^\ddagger wurde aus den angegebenen Arrhenius-Parametern berechnet; J. Stapersma, I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **38** (1982) 2201.
- ⁸⁾ H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1154.
- ⁹⁾ C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1353.
- ¹⁰⁾ L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6249; L. S. Miller, *Ph. D. Thesis*, City University of New York, 1982 [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 194342a].
- ¹¹⁾ R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 543; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 812.
- ¹²⁾ G. Szeimies in *Reactive Intermediates* (R. A. Abramovitch, Ed.), 1. Aufl., Bd. 3, S. 299, Plenum Press, New York 1983.
- ¹³⁾ R. Iyengar, R. Piña, K. Grohmann, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2643.
- ¹⁴⁾ R. Gompper, H. Nöth, W. Rattay, M.-L. Schwarzensteiner, P. Spes, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1039; R. Gompper, H.-U. Wagner, *ibid.* **100** (1988) 1492 und **27** (1988) 1437.
- ¹⁵⁾ R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, *Tetrahedron* **37** (1981) 4437.
- ¹⁶⁾ Zusammenfassungen: M. Ramaiah, *Synthesis* **1984**, 529; S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss, *Org. Synth.* **64** (1985) 27; H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 162.
- ^{17a)} U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4885. — ^{17b)} R. W. Weber, J. M. Cook, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 189. — ^{17c)} A. Natrajan, J. D. Ferrara, W. J. Youngs, C. N. Suenik, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7477.
- ¹⁸⁾ H. Quast, A. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1155.
- ¹⁹⁾ T. Mukaiyama, K. Saigo, *Chem. Lett.* **1973**, 479.
- ²⁰⁾ A. McKillop, J. A. Tarbin, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1505; *Tetrahedron* **43** (1987) 1753.
- ²¹⁾ W. Offermann, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **92** (1980) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 464; *Synthesis* **1977**, 272.
- ²²⁾ G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 611.
- ²³⁾ L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 209, Wiley, New York 1967; E. S. Huyser, D. N. DeMott, *Chem. Ind.* **1963**, 1954.
- ²⁴⁾ H. Quast, H. Röscher, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 503.
- ²⁵⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 93, 100, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁶⁾ A. P. Marchand, *Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems* (Methods in Stereochemical Analysis, Vol. 1), 1. Aufl., S. 193, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- ²⁷⁾ R. Askani, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 447; R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, *ibid.* **1976**, 3891.
- ²⁸⁾ H. Tanaka, S. Yamashita, S. Torii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 1951.
- ²⁹⁾ H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1801.
- ³⁰⁾ A. Nickon, N. H. Werstiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3914, 3915, 3917; W. H. Saunders, jr., A. F. Cockerill, *Mechanisms of Elimination Reactions*, J. Wiley, New York 1973; M. Schlosser, G. Fouquet, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1162, 1171.
- ³¹⁾ R. Criegee, R. Askani, *Angew. Chem.* **80** (1968) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 537; R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1887.
- ³²⁾ R. Askani, H. Sönmez, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1751.
- ³³⁾ B. A. Bidlingmeyer (Ed.), *Preparative Liquid Chromatography*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1987.
- ³⁴⁾ H. Quast, E. Geißler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* **42** (1986) 1805.
- ³⁵⁾ D. Moskau, R. Aydin, W. Leber, H. Günther, H. Quast, H.-D. Martin, K. Hassenrück, K. Grohmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 925.
- ³⁶⁾ F.-W. Grevels, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, C. Krüger, K. Seevogel, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **99** (1987) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 885.
- ³⁷⁾ L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach, H. Quast, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1671.
- ³⁸⁾ H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2745.
- ³⁹⁾ H. Quast, T. Herkert, C. A. Klaubert, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 965; H. Quast, J. Christ, C. A. Klaubert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 131.
- ⁴⁰⁾ G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, unveröffentlicht.
- ⁴¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53424, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[18/89]