

2,4,6,8-Tetraphenylbarbaralan – ein orangeroter, thermochromer Kohlenwasserstoff ohne Chromophor^[1,2]

Helmut Quast^{*a}, Katja Knoll^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

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

Eingegangen am 10. Dezember 1992

Key Words: Bicyclo[3.3.1]nonane, derivatives of / 2-Oxatwistane, derivative of / 2-Oxatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decane, derivative of / Phenyllithium-cerium(III) chloride reagent / 1,2-Addition to carbonyl groups / Transannular reaction / Dipotassium tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonadienediide by deprotonation with butylpotassium / Barbaralane, 2,4,6,8-tetraphenyl-, by oxidation of dipotassium tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonadienediide with 1,2-dibromoethane / Thermochromism

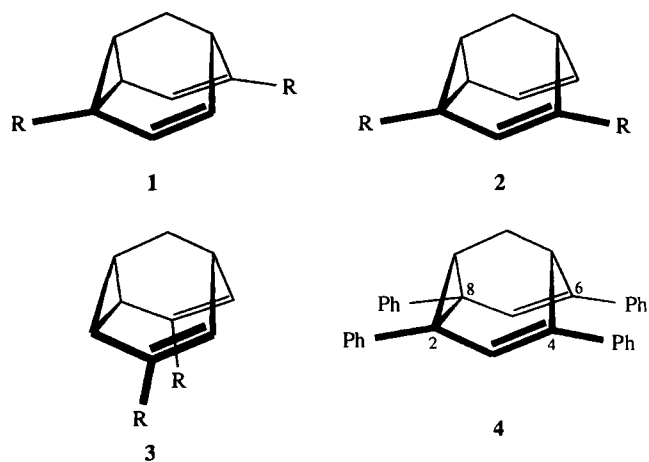
2,4,6,8-Tetraphenylbarbaralane – an Orange-Red, Thermochromic Hydrocarbon Devoid of a Chromophore^[1,2]

The diphenylbicyclo[3.3.1]nonanedione **6** adds phenylcerium(III) dichloride to afford a high yield of the triphenyl-2-oxatwistanol **8**. In contrast, phenyllithium yields a mixture of triphenylhydroxyketone *exo*-**7**, tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonanediol **9**, and **8**. The latter is dehydrated by sulfuric acid in acetic acid to produce the triphenylbicyclo[3.3.1]nonenone **10** in almost quantitative yield. Addition of phenylcerium(III) dichloride to **10** affords a 3:2 mixture of the tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonenols *exo*- and *endo*-**11** which may be separated by chromatography. Dehydration of the mixture yields quantitatively the tetraphenyldiene **12**. On treatment with an excess of butylpotassium in pentane, **12** is converted to the deep violet, crystalline dipotassium salt **17** which may be purified by reprecipitation from its tetrahydrofuran solution with pentane. When the solution of **17** in tetrahydrofuran is slowly added to an excess of 1,2-dibromoethane at -60°C , the dianion is immediately oxidized to produce the tetraphenylbarbaralane **4** which is isolated in 30% yield as orange-red crystals after chromatography. – The structures of the new compounds

are based on spectroscopic evidence and X-ray diffraction analyses of **4**, **8**, *exo*-**11**, and **12**. The conformations in solution are inferred on the basis of vicinal proton coupling constants and a comparison with coupling constants calculated with the aid of the Karplus equation from torsional angles obtained by X-ray diffraction analyses. The conformation of *exo*-**11** in solution closely resembles that present in the crystal. – While the barbaralane **4** exists as a pair of very rapidly rearranging degenerate valence tautomers in solution, the degeneracy is lifted in the crystal lattice. As a result, the crystal consists of two rapidly rearranging but non-equivalent valence tautomers in a ratio of 9:1 as estimated from the apparent atomic distance C2–C8 of **4** and the C2–C8 bond length of the model barbaralane **18**. – The orange-red colour of **4** in the crystal and in solution results from a pronounced shoulder in the UV/Vis spectrum at 430 nm, the intensity of which strongly depends on the temperature. Thus, **4** is the first barbaralane which exhibits colour though it is lacking a classical long-wavelength chromophore.

In grundlegenden Arbeiten haben von Eggers Doering und Roth vor 30 Jahren Moleküle mit schneller, entarteter Cope-Umlagerung konzipiert und beschrieben, und zwar 3,4-Homotropiliden und Barbaralon. Sie waren die ersten Beispiele „für den neuen Substanztyp mit fluktuierender Struktur“, nämlich „organische Moleküle, die man durch den Mittelwert zweier gleicher Strukturen beschreiben muß“^[3]. Seitdem wurden viele solche Verbindungen untersucht, insbesondere Barbaralan (**1a**)^[4,5], Bullvalen^[5] und Semibullvalen^[6] und Derivate. Durch Variation der Substituenten wurden schließlich Semibullvalene erhalten mit Geschwindigkeiten ihrer entarteten Cope-Umlagerung an der oberen Grenze der ¹³C-NMR-Zeitskala^[7] bis in den Bereich der IR-Zeitskala^[8]. Solche Semibullvalene zeigten darüber hinaus weitere höchst ungewöhnliche Eigenschaften, nämlich Farbigkeit in Abwesenheit eines langwelligen Chromophors und reversible Thermochromie^[9]. Diese wurden in den

drei Reihen disubstituierter Barbaralane mit entarteter Cope-Umlagerung **1e**^[10], **f**, **g**^[11], **2c**, **h**^[12] und **3b**, **e**, **h**^[13], **3c**^[14], **3g**^[11] bisher *nicht* gefunden oder waren nur sehr schwach ausgeprägt, wie im Falle des 2,6-Diphenylbarbaralans (**1c**)^[15]. Es war daher die Frage, ob sie nur ein Charakteristikum bestimmter Semibullvalene sind oder ganz allgemein fluktuierenden Systemen mit *extrem schneller* entarteter Cope-Umlagerung zukommen. Weil Cyan^[7] und Phenyl-Gruppen^[15] an den Enden der Allylteile die Cope-Umlagerung stark beschleunigen, war es naheliegend, diese Frage an Hand des 2,6-Dicyan-4,8-diphenylbarbaralans^[16] und des Tetraphenylbarbaralans **4** zu beantworten. Solche vierfach substituierten Barbaralane sind bisher unbekannt. Wir berichten daher hier über die Synthese und Struktur der Titelverbindung **4**. Sie ist tatsächlich ein orangeroter, thermochromer Kohlenwasserstoff ohne langwelligen Chromophor.



	R		R
1a	H	1e, 3e	CN
3b	Me	1f	CO ₂ Me
1c – 3c	Ph	1g, 3g	SO ₂ Ph
1d	C≡C-Ph	2h, 3h	Br

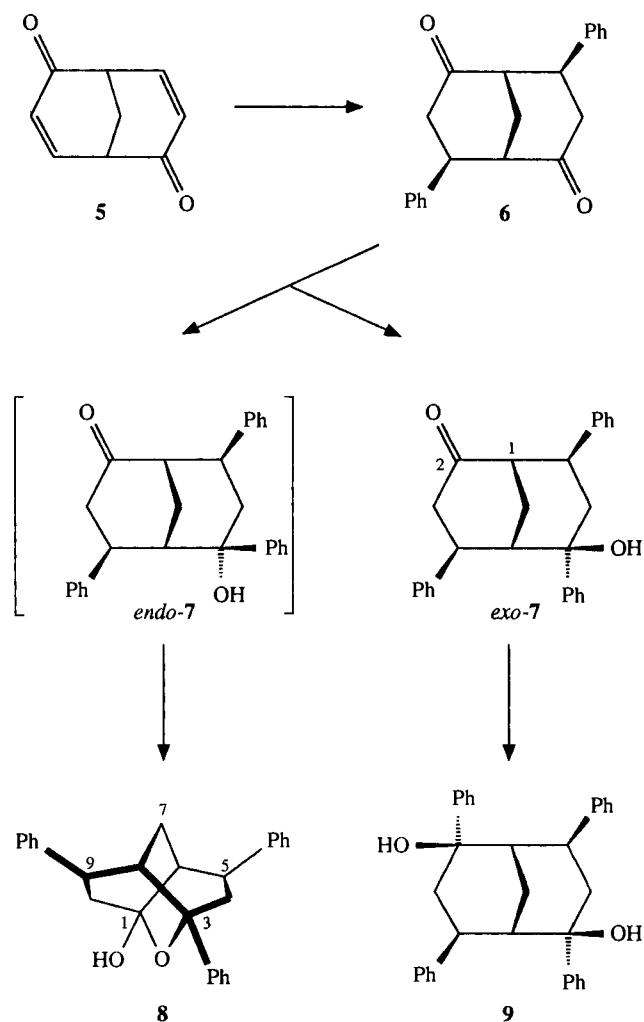
Von allen Barbaralan-Synthesen besitzt die Cyclisierung substituierter Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene den breitesten Anwendungsbereich^[15]. In dem aus dem Meerwein-Ester^[17] erhältlichen Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion^[17,18] steht nämlich eine gut zugängliche Ausgangsverbindung zur Verfügung, die die nucleophile Einführung von Substituenten an C-2 und C-6 – und nach formaler Dehydrierung zum ungesättigten Dion **5**^[19] – auch an C-4 und C-8 des Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüsts erlaubt.

Durch 1,4-Addition des Phenylcuprat-Reagenz aus Phenyllithium, Kupfer(I)-cyanid und Bortrifluorid–Diethylether an das Diendion **5** erhält man mit hoher Ausbeute das stereochemisch einheitliche *exo,exo*-Diphenyldion **6**^[16]. Während sich Phenyllithium ausschließlich von der *exo*-Seite her an Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion addiert und glatt das *endo,endo*-Diol ergibt^[15,20], verläuft die gleiche Umsetzung mit dem Diphenyldion **6** nicht mehr stereochemisch einheitlich. Man erhielt vielmehr ein Gemisch aus einem Hydroxyketon, einem C₂-symmetrischen Diol und einem gesättigten tertiären Alkohol mit nur drei Phenyl-Gruppen. Außerdem enthielt das Gemisch noch geringe Mengen nicht umgesetztes Diphenyldion **6** und zwei weitere, nicht identifizierte Verbindungen. Durch Chromatographie wurden die Hauptkomponenten getrennt und als farblose Kristalle isoliert. Der von einem gesättigten Gerüst abgeleitete tertiäre Alkohol mit drei Phenyl-Gruppen war das einzige und mit hoher Ausbeute gebildete Produkt, nachdem das Diphenyldion **6** mit Phenylcer(III)-dichlorid^[21,22] an Stelle von Phenyllithium umgesetzt worden war (Tab. 1).

Die analytischen (Tab. 11), ¹H- (Tab. 9) und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 10) zeigten, daß das Hydroxyketon und der unsymmetrische gesättigte, tertiäre Alkohol Isomere und durch Umsetzung von **6** mit nur *einem* Mol Phenylmetall-Reagenz entstanden waren, während sich im

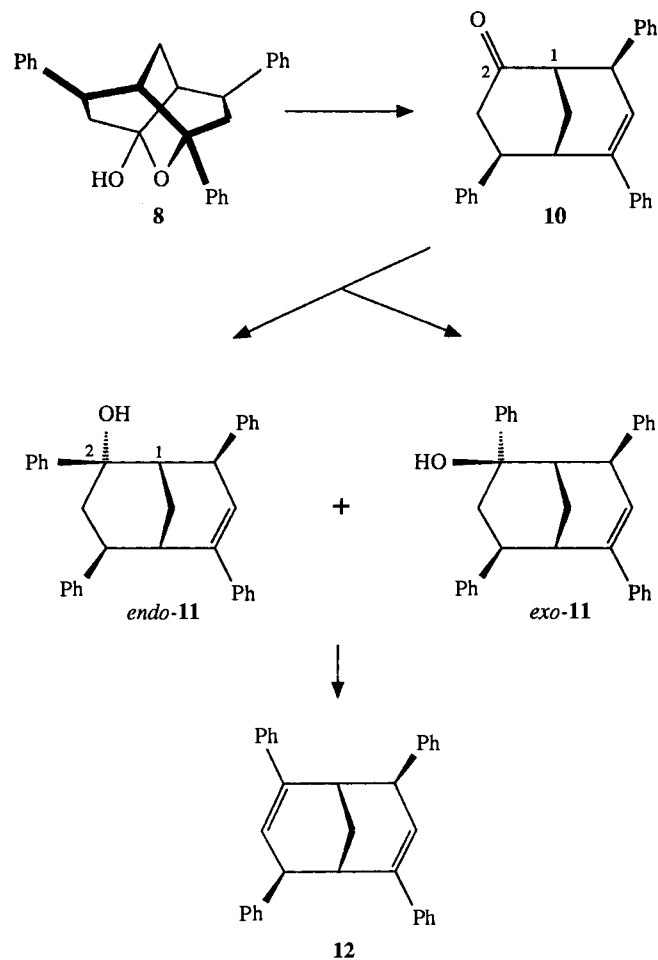
H. Quast, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering

Falle des C₂-symmetrischen Diols das Reagenz *zweimal* addiert hatte. Die spektroskopischen Ergebnisse bewiesen ferner die zu erwartende Konstitution des Hydroxyketons (*exo*-7) und des C₂-symmetrischen Tetraphenyldiols (**9**). Da der unsymmetrische gesättigte, tertiäre Alkohol keine Carbonylgruppe mehr besaß, lag der Verdacht nahe, daß sich ein cyclisches Halbacetal gebildet hatte und somit die 2-Oxatwistan-Struktur **8** vorlag^[23]. Dafür sprachen auch die ¹³C-NMR-Spektren. Sie wurde schließlich durch eine Röntgenbeugungs-Analyse bewiesen (siehe unten).



Zwar ließ sich das Tetraphenyldiol **9** glatt zum gewünschten Tetraphenyldien **12** dehydratisieren, doch war dieser Weg sehr unergiebig, weil **9** nur in geringen Mengen gebildet wurde und nur chromatographisch isoliert werden konnte. Das 2-Oxatwistan **8** wurde mit Schwefelsäure in Essigsäure^[24] nahezu quantitativ zum Triphenylenon **10** dehydratisiert. Dieses addierte Phenylcer(III)-dichlorid und ergab mit hoher Ausbeute ein Gemisch zweier diastereomerer Tetraphenylobicyclo[3.3.1]non-6-en-2-ole *exo*- und *endo*-**11**, das chromatographisch getrennt werden konnte. Beide wurden mit Schwefelsäure in Essigsäure fast quantitativ zum Tetraphenyldien **12** dehydratisiert, das damit in vier Schritten mit einer Gesamtausbeute von 73% aus dem Diphenyldion **6** erhalten wurde.

Auch in der Bicyclo[3.3.0]octan-Reihe hat es sich kürzlich herausgestellt, daß 1,5-Dimethyl-2,6-dione genau wie das Diphenyldion **6** nur schwer an *beiden* Carbonyl-Gruppen mit Phenyl-^[22] und (Phenylethynyl)cer(III)-dichlorid^[25] reagieren und man daher die Gruppen unter Umgehung hoch substituierter Zwischenstufen *nacheinander* einführen muß.



Röntgen-Strukturbestimmung von **8**, *exo*-11 und **12**

Der Cyclohexen-Ring von Bicyclo[3.3.1]nonanen besitzt eine verzerrte Briefumschlag-Konformation^[26]. Bicyclo[3.3.1]nonane können in einer abgeflachten Sessel-Sessel-, einer Sessel-Boot- oder einer Boot-Boot-Konformation, bei unsymmetrischer Substitution in zwei verschiedenen Sessel-Boot-Konformationen vorliegen. Daher war die Ermittlung der Konfiguration und Konformation der hier beschriebenen Alkohole allein auf der Basis der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren schwierig. Aus diesem Grund wurden von *exo*-11 und zum Vergleich auch von **12** Röntgenbeugungs-Analysen durchgeführt. Auch Konstitution und Konfiguration des 2-Oxatwistans **8** wurden auf diese Weise gesichert. Die experimentellen Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analysen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bisher ist nur der Grundkörper der 2-Oxatwistane bekannt. Er wurde durch Dehydratisierung von *endo,endo*-Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-diol erhalten^[23]. Untersuchungen zur Struktur des 2-Oxatwistans wurden noch nicht durch-

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte sowie IR- und UV-spektroskopische Daten phenylsubstituierter Bicyclo[3.3.1]nonane, des Tetraphenylbarbaralans **4** und des 2-Oxatwistans **8**. Zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel stehen in Klammern

Verb.	Vorstufe	Reagenz	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]		UV ^[a] λ _{max} [nm] (lg ε)
					O-H (CCl ₄) ^[b]	C=C (KBr)	
8	6	PhCeCl ₂ , THF	87	161 – 163 (Essigester)	3590		
<i>exo</i> -7, 8 , 9 (4 : 3 : 1) ^[c]	6	PhLi, THF/Et ₂ O					
<i>exo</i> -7			40	235 – 236 (Essigester)	3590	1600	1704(C=O)
9			15	158 – 160 (Essigester)	3580		
10	8	H ₂ SO ₄ , HOAc	96	132 – 133 (Methanol)		1600	244 (4.22) (C=O)
<i>exo</i> -11, <i>endo</i> -11 (3 : 2)	10	PhCeCl ₂ , THF	89				
<i>exo</i> -11			49	183 – 184 (Methanol)	3590	1600	248 (4.18)
<i>endo</i> -11			40	155 – 156 [d]	3630	1600	250 (3.92)
12	11	H ₂ SO ₄ , HOAc	98	184 – 185 (Methanol)		1600	247 (4.62)
17	12	KOtBu, BuLi, Pentan					
4	17	C ₂ H ₄ Br ₂ , THF	30 ^[f]	145 – 147 (Essigester)		1595	265 (4.60) 430 (Sch.) (2.54)

^[a] Lösungsmittel Hexan. — ^[b] In verdünnter Lösung gemessen (10-mm-Infrasil-Quarz-Küvette). — ^[c] Das Gemisch enthielt noch geringe Mengen von **6** und zwei nicht identifizierte Verbindungen (HPLC). — ^[d] Aus Petrolether/Essigester (4 : 1) umkristallisiert. — ^[e] Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. — ^[f] Bezogen auf **12**.

geführt. Die Röntgenbeugungs-Analyse bestätigte die 2-Oxatwistan-Struktur **8** für den gesättigten Alkohol mit drei Phenyl-Gruppen (Abb. 1), der folglich aus dem intermediären *endo*-Hydroxyketon *endo*-7 entstanden sein muß. Daher ordnen wir dem isomeren Hydroxyketon die *exo*-Konfiguration *exo*-7 zu.

Die Röntgenbeugungs-Analyse des höher schmelzenden der beiden diastereomeren Tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonenole **11** wies diesem die Konfiguration *exo*-11 zu (Abb. 2). Der Cyclohexanol-Ring von *exo*-11 liegt als abgeflachter Sessel vor, der Cyclohexen-Ring in der Briefumschlag-Konformation^[26], was am besten aus Interplanar-Winkeln zu erkennen ist.

Tab. 2. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse von **4**, **8**, *exo*-**11** und **12**. Atomparameter siehe Tab. 5–8

Verbindung	4	8	<i>exo</i> - 11	12
Summenformel	C ₃₃ H ₂₆	C ₂₇ H ₂₆ O ₂	C ₃₃ H ₃₀ O	C ₃₃ H ₂₈
Molmasse	422.57	382.50	442.60	424.58
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /a
<i>a</i> [pm]	2662.3(7)	1919.2(6)	1200.7(3)	2414.0(7)
<i>b</i> [pm]	1062.2(2)	1054.9(4)	1642.2(4)	1331.3(5)
<i>c</i> [pm]	1964.9(2)	1016.8(3)	637.3(1)	732.2(2)
α [°]			94.65(2)	
β [°]	119.17(2)	92.41(2)	99.62(2)	90.42(2)
γ [°]			78.61(2)	
<i>V</i> [pm ³] $\cdot 10^{-6}$	4852(2)	2057(1)	1213.0(5)	2353(1)
<i>Z</i>	8	4	2	4
<i>d</i> (berechnet) [g cm ⁻³]	1.157	1.235	1.212	1.198
Kristallgröße [mm]	0.3 x 1.75 x 0.2	0.4 x 0.4 x 0.3	0.25 x 1.3 x 0.1	0.5 x 0.75 x 0.4
Meßbereich (<i>h</i>)	0 – 34	0 – 24	–15 – 15	0 – 31
(<i>k</i>)	0 – 13	0 – 13	–21 – 21	0 – 17
(<i>l</i>)	–25 – 22	–13 – 13	0 – 8	–9 – 9
Zahl der gemessenen Reflexe	5987	5146	5574	7042
davon Symmetrie-unabhängig	5576	4738	5574	5442
beobachtete Reflexe $F > 3\sigma(F)$	3711	3325	4086	4253
linearer Absorptions-Koeff. [mm ⁻¹]	0.06	0.07	0.07	0.06
Absorptions-Korrektur	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan
Verhältnis $F_{\text{obs}}/\text{Parameter}$	12.41	12.55	13.10	14.27
<i>R</i>	0.066	0.063	0.064	0.049
<i>R_w</i>	0.056	0.052	0.057	0.040
Diff. Four. $\Delta\rho_{\text{max}}$ [[*] eÅ ⁻³]	0.30	0.23	0.26	0.18
$\Delta\rho_{\text{min}}$ [^{**}]	0.26	0.19	0.20	0.15

[^{*}] Maximale und [^{**}] minimale Rest-Elektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese.

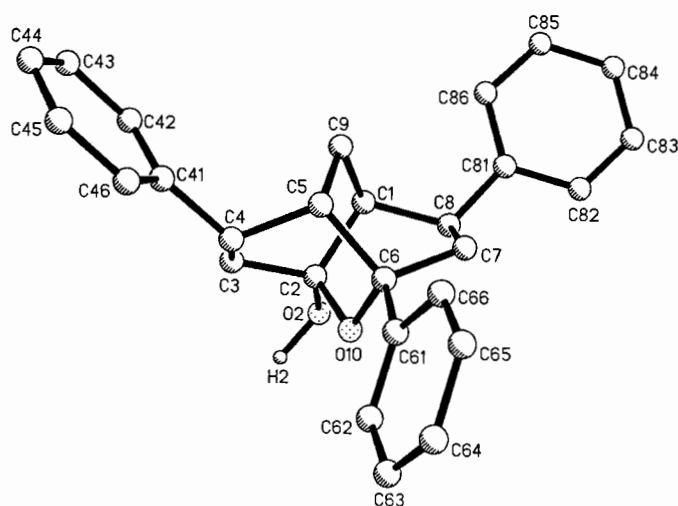


Abb. 1. Stereographische Projektion des 2-Oxatwistans **8**. Sauerstoff-Atome sind punktiert. Die Benennung der Atome entspricht der der Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate *exo*-**11**, **12** und des Barbaralans **4**, nicht der Numerierung des Oxatwistan-Gerüsts nach Nomenklatur-Regeln

Die Struktur des Tetraphenyldiens **12** wurde durch die Röntgenbeugungs-Analyse bestätigt (Abb. 3), die zugleich Struktur-Parameter eines weiteren Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens lieferte^[27], welche mit denen des Tetraphenylbarbaralans **4** (siehe unten) verglichen werden können. Den Interplanar-Winkeln ist zu entnehmen, daß beide Cyclohexen-Ringe fast die ideale Briefumschlag-Konformation besitzen.

NMR-Spektren und Konformation der Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate *exo*-**7**, **9**, *exo*-**11** und *endo*-**11**

Die Konfiguration der hier beschriebenen Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate beruht auf der Röntgen-Strukturbestimmung eines (*exo*-**11**) von zwei Diastereomeren (*exo*- und *endo*-**11**), der völlig verschiedenen Reaktionsweise von Diastereomeren (*exo*-**7**→**9**; *endo*-**7**→**8**) und schließlich der Konfiguration der Vorstufen (**8**→**10**; *exo*-**11**, *endo*-**11**→**12**). Die NMR-Spektren erlaubten Rückschlüsse auf die in Lösung überwiegender Konformationen.

Die Ring-Protonen der Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate bilden komplizierte Spin-Systeme, deren Multipletts – ins-

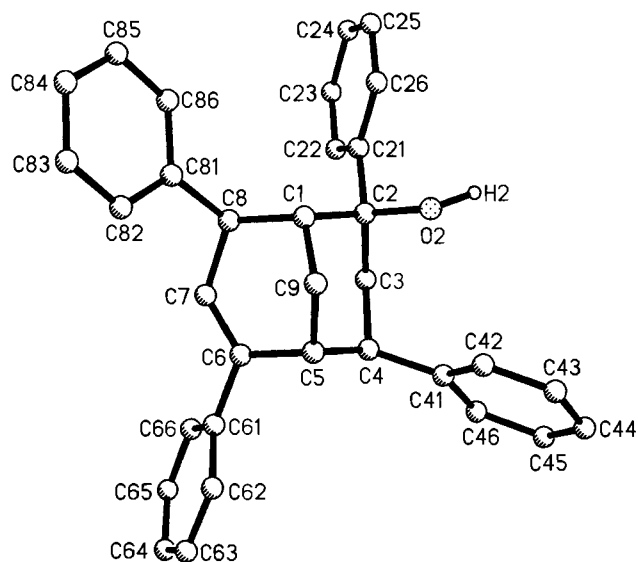


Abb. 2. Stereographische Projektion des Tetraphenylbicyclo[3.3.1]-non-6-en-2-ols *exo*-**11** mit der Benennung der Atome (oben); das Sauerstoff-Atom ist punktiert. Projektionsformel mit Interplanar-Winkeln (unten)

besondere wegen zahlreicher weitreichender Kopplungen – nur schwer vollständig zu analysieren sind. Die unmittelbar oder nach selektiver Entkopplung abgelesenen Aufspaltungen wurden daher näherungsweise als Absolutwerte der Kopplungskonstanten angenommen. Außer Entkopplungs-Experimenten dienten $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektren dem Erkennen der Kopplungs-Partner. Die chemischen Verschiebungen und Signal-Aufspaltungen in den Protonen-Spektren sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Die Zuordnung der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren gelang zumeist auf Grund der chemischen Verschiebungen und mit Hilfe von DEPT-Spektren. Problematisch war dagegen die Unterscheidung des Signals von C-7 der Bicyclo[3.3.1]nonen-Derivate **10**, *exo*-**11**, *endo*-**11** und **12** von den Signalen der *para*-Kohlenstoff-Atome der Phenyl-Gruppen. Das gleiche galt für das Paar Methylen-Gruppen C-3/C-7 von *exo*-**7** und die Methin-Gruppen-Paare C-1/C-5 und C-4/C-8 von *exo*-**7**, **10** sowie *exo*- und *endo*-**11**. Von allen Verbindungen wurden daher $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektren aufgenommen, auf denen die in Tab. 10 angegebenen Zuordnungen basieren. Hilfreich war außerdem in diesen Fällen die

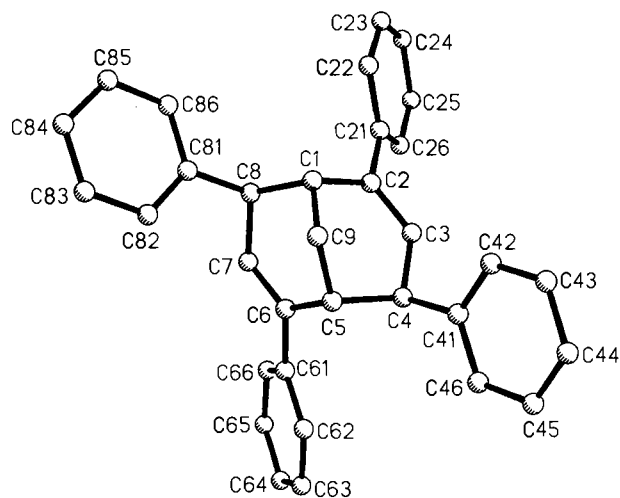
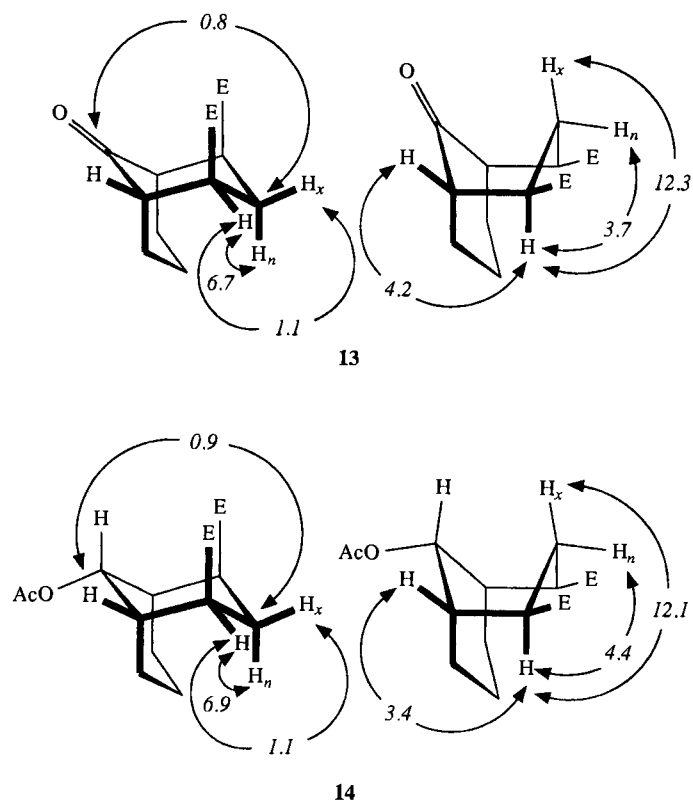


Abb. 3. Stereographische Projektion des Tetraphenylbicyclo[3.3.1]-nona-2,6-diens **12** mit der Benennung der Atome (oben). Projektionsformel mit Interplanar-Winkeln (unten)

Tatsache, daß man sich die unsymmetrischen Verbindungen *exo*-**7**, **10** sowie *exo*- und *endo*-**11** zusammengesetzt denken kann aus zwei Hälften, die sich von den C_2 -symmetrischen Verbindungen **6**, **9** und **12** ableiten lassen, deren ^{13}C -Signale leichter zuzuordnen sind.

Aussage über die Konformation und Gleichgewichte zwischen Konformationen von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten erhält man durch Analyse der vicinalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten^[26,28], die von dem Torsionswinkel und den beiden internen (H–C–C)-Winkeln abhängen^[29], und der γ -*gauche*-Effekte auf die chemischen Verschiebungen in ^{13}C -NMR-Spektren^[30,31]. Kürzlich haben Camps et al.^[28] mit Hilfe des Molekül-Mechanik-Programms MM2 die Torsionswinkel zweier Konformationen der Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4-dicarbonsäureester **13** und **14** ermittelt und daraus mit Hilfe der Gleichung von Altona et al.^[32] die vicinalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten errechnet. Diese werden zum Vergleich mit den experimentell bestimmten vicinalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der hier beschriebenen Verbindungen herangezogen.

Die Konformation und Torsionswinkel von **6** und *exo*-**11** im Kristall sind durch die Röntgen-Strukturbestimmungen gegeben, ebenso die Torsionswinkel des starren 2-Oxatwistans **8**. Daraus wurden mit Hilfe der Gleichung von Karplus ($^3J = 7 - \cos\varphi + 5\cos 2\varphi$)^[33] vicinale $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopp-



Berechnete vicinale $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von zwei Konformationen der Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4-dicarbonsäureester **13** und **14** (E = CO_2Me)^[28]

lungskonstanten errechnet (Tab. 3). Die befriedigende Übereinstimmung der für das 2-Oxatwistan **8** errechneten mit den gemessenen Werten zeigt, daß allein die Torsionswinkel entscheidend sind, andere Faktoren wie die internen (H–C–C)-Winkel, die (C–C)-Bindungslänge und die Elektronegativität der Substituenten^[29] höchstens eine untergeordnete Rolle spielen. Daher kann man mit Hilfe der Torsionswinkel, die durch Röntgenbeugungs-Analysen bestimmt wurden, prüfen, wieweit die Konformationen in festem Zustand und in Lösung übereinstimmen. Der Vergleich zeigt (Tab. 3), daß für **6** und *exo*-**11** eine weitgehende Übereinstimmung gegeben ist, wie bereits früher bei Tetraaryl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanen gefunden worden war^[30].

Im Falle des Diphenyldions **6** ist bemerkenswert, daß im Kristall zwei formal gleiche Molekül-Hälften in verschiedenen Konformationen vorliegen^[16]. Wenn das auch in Lösung zutrifft, erwartet man wegen der schnellen Ring-Inversion auf beiden Seiten Durchschnittswerte der Kopplungskonstanten beider Konformationen. Tatsächlich findet man einen Satz von Kopplungskonstanten, der weder mit einer Sessel- noch mit einer Boot-Konformation, sondern mit einem 1:1-Gleichgewicht zwischen beiden im Einklang steht (Tab. 3).

Obschon die Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4-dicarbonsäureester **13** und **14** ein ganz anderes Substitutionsmuster als die hier beschriebenen Verbindungen besitzen, lassen sich durch Vergleich der für **13** und **14** berechneten Kopplungskonstanten mit den in Tab. 3 angegebenen Werten die Konfor-

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

mationen für *exo*-**7**, **9**, **10** sowie *exo*- und *endo*-**11** ableiten. Danach liegen der Cyclohexanon-Ring von *exo*-**7** und beide Cyclohexanol-Ringe von **9** in einer Boot-Konformation vor. Die Cyclohexanol-Ringe von *exo*-**7** sowie von *exo*- und *endo*-**11** und der Cyclohexanon-Ring von **10** bevorzugen dagegen eine Sessel-Konformation. Die Cyclohexen-Ringe von **10** sowie von *exo*- und *endo*-**11** besitzen die gleiche Konformation, und zwar eine Briefumschlag-Konformation, wie die Röntgen-Strukturbestimmung von *exo*-**11** beweist. Die Sessel-Boot-Konformation von *exo*-**7** wird bestätigt durch die Hochfeldverschiebung des Signals des Kohlenstoff-Atoms C-7 infolge des γ -*gauche*-Effekts von C-4^[31].

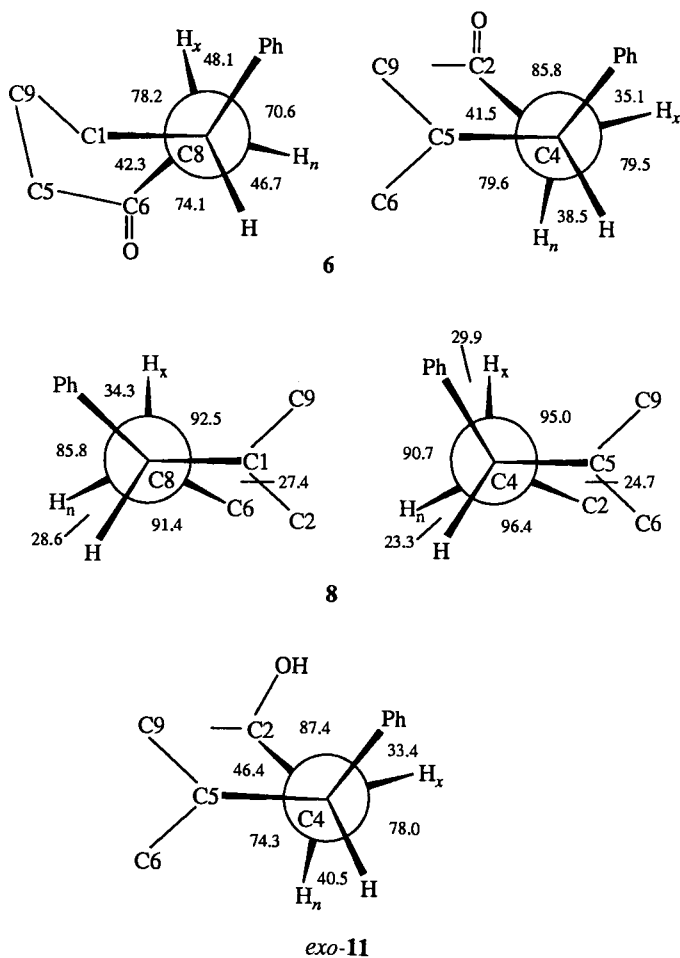


Abb. 4. Newman-Projektion und durch Röntgenbeugungs-Analyse bestimmte Torsionswinkel H–C–C–H [$^\circ$] der Bindungen zwischen Benzyl-Kohlenstoff-Atomen und Methylene-Gruppen der Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **6**^[16] (C8–C7, oben links; C4–C3, oben rechts) und *exo*-**11** (C4–C3, unten) sowie des 2-Oxatwistans **8** (C8–C7, Mitte links; C4–C3, Mitte rechts)

Synthese des Tetraphenylbarbaralans **4**

Die bisherigen Methoden der Cyclisierung substituierter Bicyclo[3.3.1]nonadiene zu Barbaralanen verwenden die Dehydrobromierung von Allylbromiden durch starke Basen oder die Debromierung von entsprechenden γ,γ' -Dibrom-Verbindungen mit Zink/Kupfer^[15]. Im Falle des 2,6-Dicyanbarbaralans (**1e**) gelang eine Chlorierung und anschließende Dehydrochlorierung in *einem* Schritt mit Hexachlorethan

Tab. 3. Experimentell bestimmte und aus Torsionswinkeln errechnete vicinale $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (*kursiv*)^[33] sowie Konformationen einiger Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate und des 2-Oxatwistans **8**

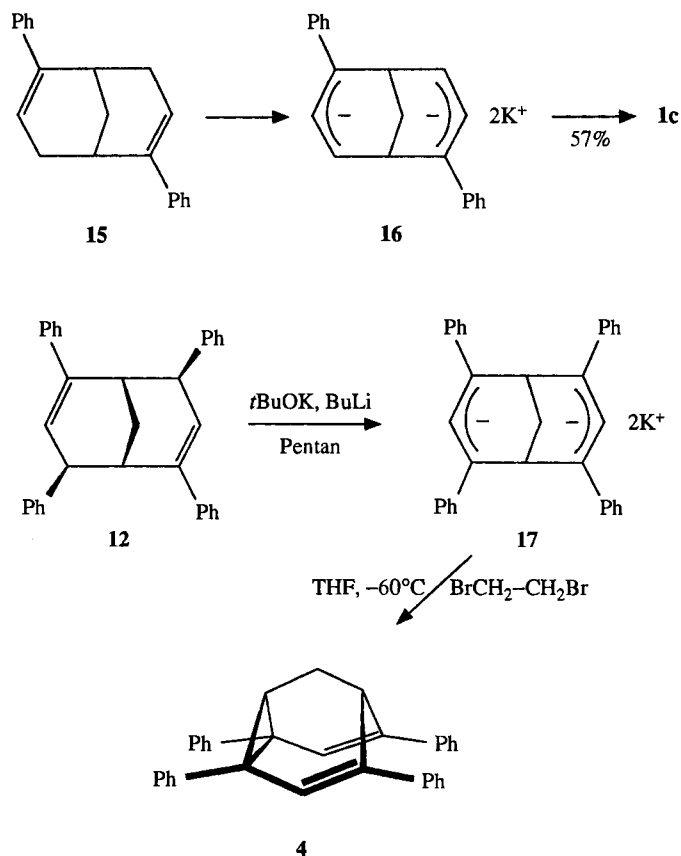
Verb.	$J_{3x,4n}$	$J_{3n,4n}$	$J_{4n,5}$ ^[a]	Konfor- mation	$J_{7x,8n}$	$J_{7n,8n}$	$J_{1,8n}$ ^[a]	Konfor- mation
6 ^[16]	7.2	6.6	2.4					
	2.1	7.3	2.5 (73.1)	Sessel	12.3	6.0	4.1 (114.6)	Boot
	7.2	6.65	3.3 ^[b]					
8	8.9	8.9	< 0.3	[c]	8.9	8.9	< 0.3	[c]
	9.3	9.5	2.5 (73.9)		10.1	8.8	2.6 (72.1)	
<i>exo</i> - 7	12.8	[d]	[d]	Boot	< 0.7	6.6	< 0.7	Sessel
9	12.8	4.6	4.5	Boot				
					$J_{7,8n}$			
10	2.9	7.7	1.3	Sessel	4.4	< 0.3		Briefum- schlag
<i>exo</i> - 11	1.1	6.5	< 0.3	Sessel	4.1	< 0.3		Briefum- schlag
	2.2	7.0	2.3 (76.0)					
<i>endo</i> - 11	4.3	6.9	1.3	Sessel	4.2	< 0.3		Briefum- schlag

^[a] Die Torsionswinkel (4-H)–C4–C5–(5-H) und (1-H)–C1–C8–(8-H) [°] stehen in Klammern. – ^[b] Berechnete Durchschnittswerte der Kopplungskonstanten der Sessel- und Boot-Konformation. – ^[c] Starres 2-Oxatwistan-Gerüst. – ^[d] Wegen Überlagerung von Signalen nicht zu bestimmen.

und konzentrierter Natronlauge unter Phasentransfer-Katalyse^[34].

Eine neue Bildungsweise des Barbaralans (**1a**) beschrieben vor einiger Zeit Trinks und Müllen^[20]. In Versuchen in NMR-Probenrohren wurde aus Bicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2,6-diydillithium, hergestellt durch Reduktion von **1a** mit Lithium, durch Oxidation mit Sauerstoff wieder **1a** als Hauptprodukt erhalten neben anderen, nicht identifizierten Verbindungen^[35]. Die gleiche Reduktions-Reoxidations-Sequenz führte jedoch im Falle des 2,6-Diphenylbarbaralans (**1c**) zu Polymerisation^[20].

Versuche zur Halogenierung des Tetraphenyldiens **12** mit *N*-Chlor- oder *N*-Bromsuccinimid unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Initiatoren, Belichtung) und Verfolgung der Reaktion durch HPLC führten zu komplexen Gemischen nicht identifizierter, sehr zersetzlicher Produkte, aus denen auch durch Chromatographie keine definierten Verbindungen zu erhalten waren. Für die im Falle des 2,6-Dicyanbarbaralans (**1e**) erfolgreiche „Eintopf-Cyclisierung“ mit Hexachlorethan, konzentrierter Natronlauge und Tetrabutylammonium-hydroxid als Phasentransfer-Katalysator war die Acidität des Tetraphenyldiens **12** offenbar zu gering. Denn nach sieben Tagen wurde **12** unverändert zurückgewonnen.



Kürzlich gelang eine zweifache Deprotonierung des Diphenyldiens **15** mit der Lochmann-Schlosser-Basis^[36] zum Bicyclo[3.3.1]nonadienyldikalium **16**. Dieses wurde in Tetrahydrofuran bei tiefer Temperatur durch 1,2-Dibromethan zu 2,6-Diphenylbarbaralan (**1c**) oxidiert, das im präparativen Maßstab mit einer Ausbeute von 57% (bezogen auf **15**) isoliert wurde^[37]. Mit dieser neuen Methode gelang auch die Cyclisierung des Tetraphenyldiens **12**. Rührte man es mit einem Überschuß Kalium-*tert*-butylat/Butyllithium in Pentan, erhielt man das Dikalium-Salz **17** als schwarzviolettes, feinkristallines Pulver^[38]. Es kann durch Umfällen aus Tetrahydrofuran mit Pentan gereinigt werden. Beim Zutropfen seiner auf -60°C gekühlten, tief violetten Lösung in Tetrahydrofuran zu einer ebenfalls gekühlten Tetrahydrofuran-Lösung von überschüssigem 1,2-Dibromethan beobachtete man augenblicklich einen Farbumschlag nach orange-gelb, der die Bildung des Tetraphenylbarbaralans **4** anzeigte. Durch Aufarbeitung unter Argon und Blitzchromatographie wurde dieses mit 30% Ausbeute in Form orangeroter, bei $147-149^\circ\text{C}$ schmelzender Kristalle isoliert. Die Kristalle sind nicht luftempfindlich; ihre orangerote Lösung wird aber beim Stehen an der Luft langsam entfärbt, wahrscheinlich durch Bildung cyclischer Peroxide^[39].

Die Struktur des Tetraphenylbarbaralans **4** wird durch Elementaranalyse (Tab. 11) und Massenspektrum, in dem der Peak des Molekül-Ions zugleich den Basis-Peak darstellt, sowie die ^1H - (Tab. 9) und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 10) bewiesen. Diese sind nur vereinbar mit zwei äquivalenten Valenz-Tautomeren, die sich sehr schnell bezüglich der

NMR-Zeitskalen durch entartete Cope-Umlagerung ineinander umwandeln. Der Bereich langsamen Austauschs, gekennzeichnet durch Signalverbreiterungen und -aufspaltungen, wurde beim Abkühlen noch nicht annähernd erreicht. Die Cope-Umlagerung von **4** verläuft daher sicher schneller als die des 2,6-Diphenyl- (**1c**)^[15] und des 2,6-Dicyanbarbaralans (**1e**)^[40].

Röntgen-Strukturbestimmung des Tetraphenylbarbaralans **4**

Von Barbaralanan mit entarteter Cope-Umlagerung sind bisher noch keine Struktur-Parameter bekannt^[41]. Deswegen und zum Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgen-Strukturbestimmungen von Semibullvalenen^[42] war die Röntgenbeugungs-Analyse von **4** von besonderem Interesse. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Wegen der verschiedenen Stellungen der Phenyl-Ringe zum Barbaralan-Gerüst ist dieses im Kristall nicht C_s -sym-

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

metrisch, sondern leicht verzerrt. Seine in Tab. 4 angegebenen Bindungsabstände ähneln sehr denen des 4-Brom-2,6-dicyanbarbaralans (**18**), das im Kristall und in Lösung in nur *einer* valenztautomeren Form vorliegt^[10]. Das spricht dafür, daß auch **4** im Kristall überwiegend als nur *ein* Valenz-Tautomer existiert. Die (C2–C8)-Bindung von **4** ist jedoch scheinbar um 8 pm länger als in **18**. Für die Semi-bullvalen-Reihe wurde kürzlich gezeigt, daß (C2–C8)-Abstände, die länger als 158 pm sind, Durchschnittswerte von zwei Valenz-Tautomeren darstellen, deren Entartung im Kristall aufgehoben ist^[42]. Das gleiche dürfte auch für das Tetraphenylbarbaralan **4** zutreffen. Nimmt man an, daß ein hypothetisches, nicht-umlagerndes Valenz-Tautomer von **4** die gleichen Abstände wie das Bromdicyanbarbaralan **18** besitzt, dann ergibt sich aus dem experimentellen Abstand C2–C8 von 166.5(4) pm, daß im Kristall die beiden nicht-äquivalenten Valenz-Tautomere im Verhältnis 9:1 vorliegen.

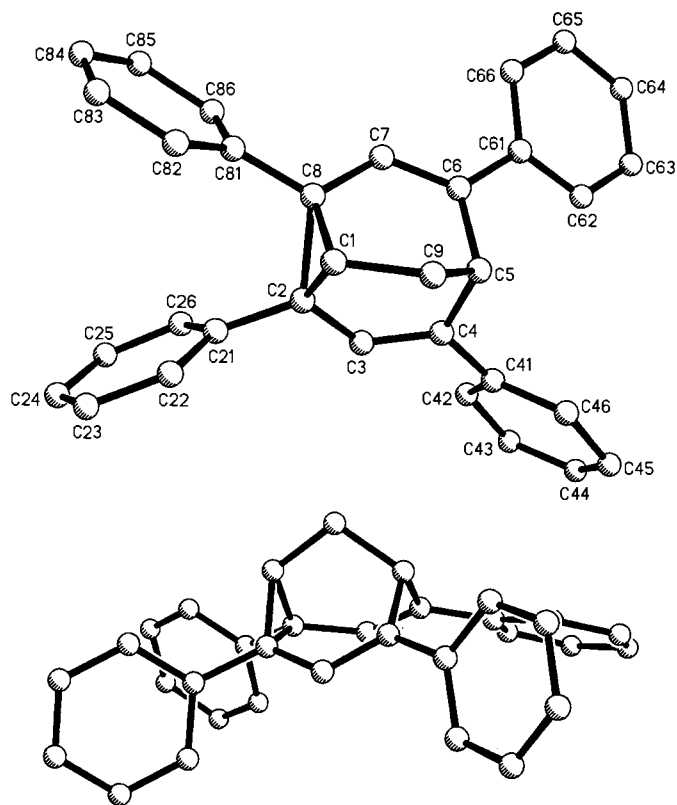
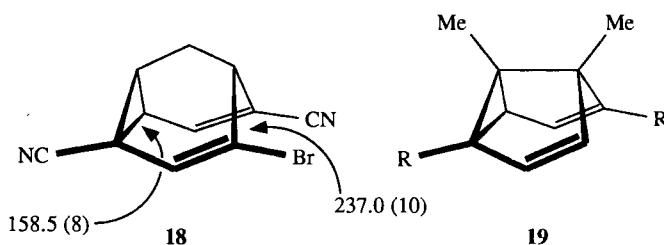


Abb. 5. Stereographische Projektion des Tetraphenylbarbaralans **4** mit der Benennung der Atome (oben) und Seitenansicht (unten)

Tab. 4. Bindungsabstände [pm] (Standardabweichung) und nicht-bindender Abstand C4...C6 des tricyclischen Gerüsts des Tetraphenylbarbaralans **4**

C1 – C2	149.6(3)	C1 – C8	149.3(4)
C2 – C3	146.1(3)	C7 – C8	146.4(3)
C3 – C4	133.9(3)	C6 – C7	134.2(3)
C4 – C5	151.7(4)	C5 – C6	150.7(4)
C1 – C9	151.1(3)	C5 – C9	154.4(3)
C2 – C8	166.5(4)	C4...C6	241.2(5)



	R	λ_{\max} [nm]
19a	CN	360 (Sch.)
19b	CO ₂ Me	355 (Sch.)
19c	C≡C-Ph	450

UV/Vis-Spektrum und reversible Thermochromie des Tetraphenylbarbaralans **4**

Die überraschende reversible Thermochromie des bei Raumtemperatur gelben 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalens (**19a**) wurde seinerzeit als Hinweis auf ein delokalisiertes, homoaromatisches Isomer interpretiert, dem die langwellige Lichtabsorption zugeschrieben wurde^[9]. Da das Energieniveau der gelben Hochtemperatur-Spezies nur um ca. 11 kJ/mol, entsprechend ca. 900 cm^{-1} , über dem der farblosen Tieftemperatur-Spezies liegt, ist ein anderes Bild angebracht und eine andere Interpretation plausibler. Wahrscheinlich rührt die langwellige Lichtabsorption von einem Übergang aus einem schwingungsangeregten Niveau des elektronischen Grundzustands her. Die Besetzung dieses Niveaus hängt nach der Boltzmann-Verteilung von der Temperatur ab. Wegen des sehr steilen Verlaufs der Potential-Hyperfläche des elektronisch angeregten Zustands erfolgt ein solcher Übergang bei viel niedrigeren Wellenzahlen als der Übergang aus dem Schwingungs-Grundzustand (Abb. 6)^[15].

Auch das Tetraphenylbarbaralan **4** zeigt bei Raumtemperatur eine langwellige Lichtabsorption mit einem kleinen Extinktionskoeffizienten (Tab. 1; Abb. 7), ebenso wie **19a**,

der kürzlich beschriebene Semibullvalendicarbonsäureester **19b**^[43] und das Bis(phenylethynyl)semibullvalen **19c**^[44]. Das intensive UV-Maximum von **4** liegt um 18 nm längerwellig als das des Tetraphenyldiens **12** und fast an der gleichen Stelle wie die UV-Absorption des 2,6-Diphenylbarbaralans (**1c**, $\lambda_{\text{max}} = 271 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 4.243$, in Hexan)^[15]. Diese Absorption von **4** ist zweifelsohne auf den Chromophor zurückzuführen, der aus den beiden mit dem Cyclopropan-Ring verknüpften Styryl-Einheiten besteht. Während die beiden zusätzlichen Phenyl-Gruppen von **4** die Lage der Absorption im UV-Bereich gegenüber **1c** kaum beeinflussen, bewirken sie eine drastische Zunahme der Lichtabsorption im sichtbaren Bereich.

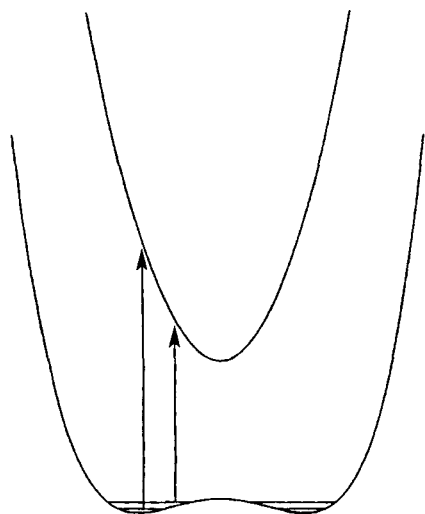


Abb. 6. Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge aus dem Schwingungs-Grundzustand und einem schwingungsangeregten Niveau eines flachen Doppelminimum-Systems

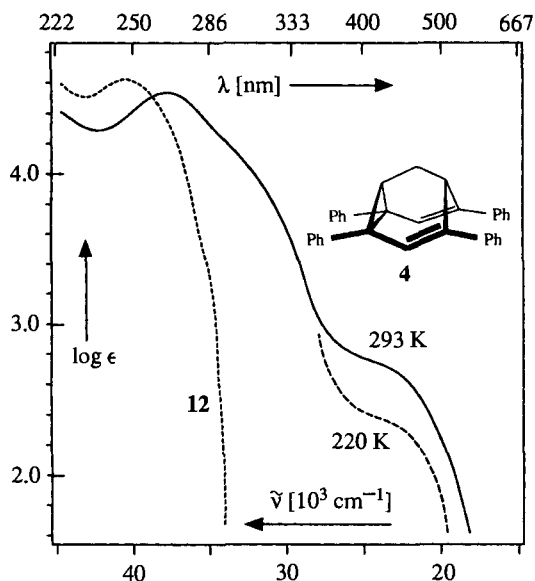


Abb. 7. UV/Vis-Spektren von Lösungen des Tetraphenylbarbaralans **4** in Ethanol/Ether/2-Methylbutan (2:5:5) bei 220 und 293 K sowie des Tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonadiens **12** in Hexan bei Raumtemperatur

Die orangeroten Kristalle von **4** verblassen beim Abkühlen auf -78°C und werden gelb. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sind sie fast farblos. Das gleiche Phänomen zeigen die UV/Vis-Spektren von Lösungen (Abb. 7). Die Änderungen der Farbe der Kristalle und der Lichtabsorption der Lösungen sind reversibel. 2,6-Dicyan-4,8-diphenylbarbaralan, das ebenfalls orangerot ist, hat die gleichen Eigenschaften^[16]. Die Ergebnisse zeigen, daß die ungewöhnliche Farbigekeit in Abwesenheit eines langwelligen Chromophors und das Phänomen der reversiblen Thermochromie *nicht* auf Semibullvalene beschränkt sind, sondern auch Barbaralane mit extrem schneller entarteter Cope-Umlagerung und somit vielleicht allen Systemen dieses Typs mit einem sehr flachen Doppelminimum-Potential zukommen. Dadurch zeigen die „Nachfahren“ der von Eggers Doering konzipierten Moleküle mit fluktuierender Struktur einen neuen Aspekt, der theoretisch^[45] und vielleicht auch für Anwendungen interessant ist.

Eine quantitative Untersuchung der Thermochromie und Versuche zur Charakterisierung der orangeroten Hochtemperatur-Spezies mit weiteren spektroskopischen Methoden sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. Sander, Braunschweig, für einige UV/Vis-Spektren, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dr. D. Scheutzwow und Frau E. Ruckdeschel für die Messung der 400-MHz-¹H-NMR-Spektren und die Durchführung der COSY- und Doppelresonanz-Experimente. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR und UV/Vis: Tab. 1. – ¹H-NMR: Tab. 9. – ¹³C-NMR: Tab. 10. – Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen: Tab. 11. – Schmelzpunkte: In zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, oder mit einem Kofler-Mikroheiztisch der Fa. Reichert, Wien, bestimmt. – IR: Perkin-Elmer 1420. – UV/Vis: Hitachi U 3200 ($[\epsilon] = [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$). – UV/Vis von **4** in Ethanol/Ether/2-Methylbutan (2:5:5) bei 293 und 220 K: Hewlett-Packard HP 8452 Dioden-Array-UV/Vis-Spektrometer, Kryostat Oxford Instruments DN 1714 mit Temperatur-Regler ITC4. Die Lösungen wurden dreimal bei 10^{-3} Torr entgast. Die Änderung der Konzentration infolge der Volumen-Kontraktion beim Abkühlen wurde mit Hilfe von Literaturangaben ($V_{77\text{K}}/V_{293\text{K}} = 0.778$ ^[46]) und lineare Interpolation des Volumens auf 220 K ($V_{220\text{K}}/V_{293\text{K}} = 0.925$) berücksichtigt nach $E_{220\text{K, kor.}} = 0.925 \cdot E_{220\text{K, exp.}}$. – ¹H-NMR: Bruker AC 250 (0.305 Hz/Pkt.) und WM 400 (0.110 Hz/Pkt.). Die Signale von *exo*-**7**, **9**, **10**, *exo*- und *endo*-**11** wurden mit Hilfe von ¹H,¹H-COSY-Experimenten zugeordnet; die Kopplungskonstanten ermittelte man durch Doppelresonanz-Experimente. Zur Auflösung kleiner Fernkopplungen und sehr nahe benachbarter Signale wurde eine Lorentz-Gauss-Transformation durchgeführt. – ¹³C-NMR: Bruker AC 250. Die Signale wurden mit Hilfe von DEPT-Spektren und ¹³C,¹H-COSY-Experimenten (*exo*-**7**, **9**, **10**, *exo*-**11**, *endo*-**11**, **12**) zugeordnet. – MS (70 eV): Finnigan MAT 8200.

Blitzchromatographie: (40 × 4)cm-Glas-Säule mit Kieselgel 32–63 μm (ICN-Biomedicals), Petrolether (PE) (30–75°C)/Essigester (EE), 1.8 bar, UV-Detektor Knauer 87.00 ($\lambda = 254 \text{ nm}$). – Cyclische präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatogra-

phie^[47,48]: (70 × 7)cm-Glas-Säule mit Kieselgel LiChroprep Si60, 15–25 µm (Merck), UV-Detektor Knauer 87.00 (λ = 254 nm) und Differentialrefraktometer Bischoff 8110. – Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie: Waters M-6000A mit UV-Detektor 440 (λ = 254 nm) und Differentialrefraktometer R401, (250 × 4.6)mm-Stahl-Säule mit Kieselgel LiChrosorb Si60, 5 µm (Knauer); 1.5 ml/min PE (50–75°C)/EE (95:5), Retentionszeit t_R [min]: 3.2 (4), 5.7 (*exo*-11), 7.2 (10), 10.8 (*endo*-11); PE/EE (80:20), t_R : 2.8 (10), 3.8 (*exo*-7), 4.6 (8), 5.2 (6), 5.9 (9), 9.2 (5); Bruker-Franzen LC 21-C mit ChromScan UV-Detektor und UV-Detektor Knauer 87.00 (λ = 254 nm), (250 × 4.6)mm-Stahl-Säule mit Reversed-Phase-Kieselgel Europrep 60–C18, 10 µm (Knauer); 2 ml/min Methanol/Wasser (95:5), t_R : 4.7 (4), 8.9 (12). – Die Berechnung von Verhältnissen erfolgte ohne Berücksichtigung stoffspezifischer Korrekturfaktoren.

Tetrahydrofuran, Pentan, Ether und Benzol wurden aus Umlaufapparaturen unter Argon (99.998%) über Natriumhydrid destilliert. – *exo*-4,*exo*-8-Diphenylbicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (6)^[16], Cer(III)-chlorid^[22] und Phenyllithium^[49] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Lösungen von Phenyllithium wurden frisch bereitet.

rel-(1*S*,3*S*,5*S*,9*S*)-1-Hydroxy-3,5,9-triphenyl-2-oxatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan (8): Zu 6.6 g (25 mmol) Cer(III)-chlorid in einem Schlenk-Rohr gab man unter Argon 40 ml Tetrahydrofuran, rührte die graue Suspension 12 h und kühlte sie auf –78°C. Man löste 1.9 g (23 mmol) Phenyllithium bei –40°C in 20 ml Tetrahydrofuran und tropfte die gelbe Lösung in 15 min zur Cer(III)-chlorid-Suspension, wobei sich die Eintropfstelle rot färbte. Man rührte die orange-gefärbte, graue Suspension 1 h bei –78°C, tropfte in 0.5 h eine Lösung von 3.5 g (11.5 mmol) 6 in 30 ml Tetrahydrofuran zu

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

und rührte die Mischung 2 h bei –78°C bis zum vollständigen Umsatz (HPLC). Man entfernte das Kältebad, gab 100 ml gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zu, extrahierte mit Ether (3 × 50 ml), wusch mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid- (2 × 50 ml) und Natriumchlorid-Lösung (50 ml), trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 5.5 g braunes Öl. Blitzchromatographie mit PE/EE (80:20) und Kristallisation aus Essigester ergaben 3.8 g (87%) farblose Prismen mit Schmp. 161–163°C. – MS, m/z (%): 382 (20) [M^+], 364 (7) [$M^+ - H_2O$], 291 (27) [$M^+ - C_7H_7$], 263 (44), 233 (30), 209 (69), 105 (100).

exo-6-Hydroxy-*exo*-4,*endo*-6,*exo*-8-triphenylbicyclo[3.3.1]nonan-2-on (*exo*-7); *exo*-2,*exo*-6-Dihydroxy-*endo*-2,*exo*-4,*endo*-6,*exo*-8-tetraphenylbicyclo[3.3.1]nonan (9) und *rel*-(1*S*,3*S*,5*S*,9*S*)-1-Hydroxy-3,5,9-triphenyl-2-oxatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan (8): Man löste unter Argon bei –78°C 1.0 g (12 mmol) Phenyllithium in 10 ml Ether, tropfte in 10 min eine Lösung von 0.4 g (1.3 mmol) 6 in 15 ml Tetrahydrofuran zu, ließ die gelbe Lösung in 2 h auf 20–25°C erwärmen und verfolgte dabei die Umsetzung durch HPLC. Man gab 20 ml gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung und 20 ml Ether zu, extrahierte mit Ether (3 × 30 ml), wusch mit Wasser (3 × 30 ml), trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 0.6 g braunes Öl, das aus wenig 6 (ca. 5%), *exo*-7, 8 und 9 (4:3:1, HPLC) und zwei nicht identifizierten Verbindungen bestand. Das Öl wurde durch Blitzchromatographie mit PE/EE (90:10) in drei Fraktionen getrennt. Die zweite kristallisierte aus Essigester und ergab 0.19 g (40%) *exo*-7 als farblose Nadeln

Tab. 6. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 5) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichung) von *exo*-11

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	728(2)	2808(1)	3714(3)	42(1)
C(2)	846(2)	3437(1)	2113(3)	40(1)
O(2)	1425(1)	4032(1)	3416(3)	49(1)
C(3)	1596(2)	3001(1)	464(3)	44(1)
C(4)	2777(2)	2500(1)	1439(3)	45(1)
C(5)	2636(2)	1955(1)	3230(3)	44(1)
C(6)	2045(2)	1258(1)	2190(3)	45(1)
C(7)	906(2)	1350(1)	1945(3)	47(1)
C(8)	92(2)	2104(1)	2659(3)	43(1)
C(9)	1911(2)	2434(1)	4867(3)	44(1)
C(21)	-336(2)	3887(1)	1110(3)	42(1)
C(22)	-844(2)	3726(1)	-972(4)	52(1)
C(23)	-1931(2)	4153(2)	-1769(4)	60(1)
C(24)	-2529(2)	4749(1)	-514(5)	60(1)
C(25)	-2032(2)	4914(1)	1553(5)	60(1)
C(26)	-956(2)	4492(1)	2355(4)	52(1)
C(41)	3730(2)	3012(1)	1958(4)	47(1)
C(42)	4045(2)	3397(2)	3918(4)	62(1)
C(43)	4917(2)	3855(2)	4248(5)	72(1)
C(44)	5504(2)	3933(2)	2619(5)	74(1)
C(45)	5219(2)	3550(2)	667(5)	74(1)
C(46)	4343(2)	3095(2)	326(4)	62(1)
C(61)	2759(2)	504(1)	1286(4)	47(1)
C(62)	3756(2)	90(2)	2424(4)	62(1)
C(63)	4393(2)	-618(2)	1548(5)	75(1)
C(64)	4043(3)	-914(2)	-478(5)	76(1)
C(65)	3063(3)	-511(2)	-1627(5)	78(1)
C(66)	2421(2)	194(2)	-768(4)	67(1)
C(81)	-677(2)	1887(1)	4134(3)	46(1)
C(82)	-311(2)	1230(2)	5467(4)	65(1)
C(83)	-1001(3)	1079(2)	6896(4)	80(1)
C(84)	-2054(3)	1570(2)	6968(5)	80(1)
C(85)	-2436(3)	2206(2)	5627(5)	82(1)
C(86)	-1754(2)	2363(2)	4190(4)	64(1)

Tab. 5. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichung) von 8. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{equiv} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	8326(1)	5959(2)	640(2)	55(1)
O(2)	9442(1)	5124(2)	1265(2)	64(1)
C(2)	9091(1)	5792(2)	266(2)	53(1)
C(3)	9429(1)	7029(2)	-99(2)	60(1)
C(4)	9105(1)	7444(2)	-1456(2)	56(1)
C(5)	8378(1)	6808(2)	-1578(2)	54(1)
C(6)	8483(1)	5343(2)	-1765(2)	50(1)
C(7)	7881(1)	4601(2)	-1165(2)	57(1)
C(8)	7947(1)	4702(2)	351(2)	57(1)
C(9)	8010(1)	6989(2)	-276(2)	62(1)
O(10)	9098(1)	5011(1)	-935(1)	50(1)
C(41)	9067(1)	8863(2)	-1685(3)	63(1)
C(42)	8988(2)	9748(3)	-690(3)	86(1)
C(43)	8925(2)	11026(3)	-988(4)	107(2)
C(44)	8949(2)	11441(3)	-2250(5)	111(2)
C(45)	9038(2)	10583(3)	-3240(4)	99(1)
C(46)	9098(1)	9308(3)	-2961(3)	76(1)
C(61)	8590(1)	4978(2)	-3165(2)	52(1)
C(62)	9199(1)	4500(3)	-3622(3)	70(1)
C(63)	9247(2)	4124(3)	-4918(3)	87(1)
C(64)	8691(2)	4245(3)	-5800(3)	88(1)
C(65)	8074(2)	4727(3)	-5367(3)	86(1)
C(66)	8026(1)	5092(2)	-4073(3)	73(1)
C(81)	7248(1)	4543(3)	972(3)	69(1)
C(82)	6939(1)	3358(3)	916(3)	83(1)
C(83)	6290(2)	3166(4)	1398(3)	111(2)
C(84)	5937(2)	4116(5)	1944(4)	133(2)
C(85)	6236(2)	5304(4)	2040(3)	117(2)
C(86)	6896(1)	5511(3)	1565(3)	87(1)

mit Schmp. 235–236°C. – MS, m/z (%): 382 (10) $[M^+]$, 364 (8) $[M^+ - H_2O]$, 291 (6) $[M^+ - C_7H_7]$, 263 (59), 233 (6), 209 (98), 105 (100).

Die dritte Fraktion (0,4 g) war ein Gemisch aus **6**, **8** und **9** (1:6:3, HPLC). Cyclische Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie {50 ml/min PE/EE (80:20), 12 bar, 2 Durchläufe, t_R [min]: 70 (**8**), 76 (**6**), 78 (**9**)} ergab 20 mg (5%) **6**, 152 mg (30%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 157–158°C und 90 mg (15%) **9** als farbloses Öl, das aus Methanol in farblosen Federn mit Schmp. 158–160°C kristallisierte. – MS, m/z (%): 442 (3) $[M^+ - H_2O]$, 424 (17), $[M^+ - 2 H_2O]$, 364 (8), 333 (7), 322 (14), 307 (66), 293 (7), 291 (7), 274 (4), 263 (9), 241 (9), 231 (30), 105 (100).

exo-4,6,exo-8-Triphenylbicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (**10**): Man löste 3,8 g (10 mmol) **8** in 80 ml Essigsäure, gab 20 ml konz. Schwefelsäure zu und rührte die braune Lösung 2 d. Man goß auf 200 g Eis, filtrierte den Niederschlag, wusch ihn mit Wasser neutral (3 × 50 ml) und trocknete i. Vak. über Kaliumhydroxid. Aus Methanol kristallisierten 3,5 g (96%) farblose Nadeln mit Schmp. 132–133°C. – MS, m/z (%): 364 (100) $[M^+]$, 346 (2), 307 (1), 294 (6), 287 (3), 273 (5), 261 (5), 260 (19), 247 (30), 232 (57).

exo-2-Hydroxy-endo-2,exo-4,6,exo-8-tetraphenylbicyclo[3.3.1]non-6-en (*exo-11*) und *endo-2-Hydroxy-exo-2,exo-4,6,exo-8-tetraphenylbicyclo[3.3.1]non-6-en* (*endo-11*): Zu 5,4 g (22 mmol) Cer(III)-chlorid in einem Schlenk-Rohr gab man unter Argon 40 ml Tetrahydrofuran, rührte die graue Suspension 12 h und kühlte sie auf –78°C. Man löste 1,7 g (21 mmol) Phenyllithium bei –40°C in

15 ml Tetrahydrofuran und tropfte die gelbe Lösung zu, wobei sich die Eintropfstelle rot färbte. Man rührte 1 h bei –78°C, tropfte eine Lösung von 3,5 g (8,5 mmol) **10** in 15 ml Tetrahydrofuran zu und rührte 2 h bei –78°C bis zum vollständigen Umsatz (HPLC). Man entfernte das Kältebad, gab 100 ml gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zu, extrahierte mit Ether (3 × 50 ml), wusch mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid- (2 × 50 ml) und Natriumchlorid-Lösung (50 ml), trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 5,6 g braunes Öl, das aus *exo*- und *endo-11* (3:2, HPLC) bestand. Blitzchromatographie mit PE/EE (95:5) ergab zwei Fraktionen. Die erste kristallisierte aus Methanol und ergab 2,1 g (49%) *exo-11* als farblose Nadeln mit Schmp. 183–184°C. – MS, m/z (%): 442 (0,8) $[M^+]$, 424 (31) $[M^+ - H_2O]$, 333 (20) $[M^+ - H_2O - C_7H_7]$, 320 (8), 307 (100), 294 (9), 282 (3), 255 (6), 241 (8), 231 (18). – Die zweite Fraktion kristallisierte aus PE/EE (80:20) und ergab 1,7 g (40%) *endo-11* als farblose Nadeln mit Schmp. 155–156°C. – MS, m/z (%): 424 (36) $[M^+ - H_2O]$, 333 (12), $[M^+ - H_2O - C_7H_7]$, 320 (5), 307 (100), 294 (9), 282 (3), 255 (5), 241 (7), 231 (16).

Tab. 7. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 5) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichung) von 12

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	3732(1)	5384(1)	2983(2)	47(1)
C(2)	3444(1)	6051(1)	4373(2)	47(1)
C(3)	3643(1)	6956(1)	4816(2)	50(1)
C(4)	4123(1)	7469(1)	3904(2)	46(1)
C(5)	4272(1)	6889(1)	2138(2)	45(1)
C(6)	3839(1)	7078(1)	663(2)	45(1)
C(7)	3470(1)	6368(1)	194(2)	48(1)
C(8)	3407(1)	5373(1)	1147(2)	47(1)
C(9)	4315(1)	5766(1)	2600(2)	47(1)
C(21)	2914(1)	5701(1)	5188(2)	50(1)
C(22)	2820(1)	4707(1)	5695(2)	61(1)
C(23)	2330(1)	4427(2)	6549(3)	74(1)
C(24)	1928(1)	5126(2)	6897(3)	81(1)
C(25)	2008(1)	6103(2)	6364(3)	83(1)
C(26)	2491(1)	6388(1)	5514(3)	68(1)
C(41)	4623(1)	7640(1)	5137(2)	47(1)
C(42)	4775(1)	6968(1)	6509(2)	57(1)
C(43)	5236(1)	7133(2)	7587(2)	67(1)
C(44)	5552(1)	7985(2)	7333(3)	74(1)
C(45)	5411(1)	8655(1)	5981(3)	70(1)
C(46)	4953(1)	8484(1)	4893(2)	58(1)
C(61)	3818(1)	8095(1)	-204(2)	47(1)
C(62)	4282(1)	8717(1)	-291(2)	62(1)
C(63)	4254(1)	9645(1)	-1144(3)	79(1)
C(64)	3770(1)	9962(1)	-1951(3)	83(1)
C(65)	3307(1)	9375(1)	-1849(3)	75(1)
C(66)	3327(1)	8453(1)	-963(2)	60(1)
C(81)	3558(1)	4479(1)	-53(2)	47(1)
C(82)	3963(1)	4545(1)	-1389(2)	55(1)
C(83)	4096(1)	3725(1)	-2459(2)	66(1)
C(84)	3822(1)	2835(1)	-2234(3)	79(1)
C(85)	3418(1)	2752(1)	-913(3)	76(1)
C(86)	3292(1)	3569(1)	178(2)	60(1)

Tab. 8. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 5) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichung) von 4

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	2116(1)	6946(2)	1413(1)	60(1)
C(2)	2162(1)	8264(2)	1180(1)	55(1)
C(3)	2723(1)	8875(2)	1594(1)	55(1)
C(4)	3153(1)	8461(2)	2273(1)	56(1)
C(5)	3016(1)	7381(2)	2662(1)	60(1)
C(6)	2665(1)	7946(2)	2998(1)	52(1)
C(7)	2108(1)	8177(2)	2500(1)	52(1)
C(8)	1820(1)	7873(2)	1668(1)	54(1)
C(9)	2662(1)	6368(2)	2052(1)	66(1)
C(21)	1791(1)	8688(2)	362(1)	57(1)
C(22)	1638(1)	7899(3)	-269(2)	79(2)
C(23)	1315(1)	8317(4)	-1022(2)	102(2)
C(24)	1139(1)	9553(4)	-1172(2)	102(2)
C(25)	1290(1)	10359(3)	-558(2)	90(2)
C(26)	1613(1)	9939(3)	202(2)	72(1)
C(41)	3733(1)	9024(3)	2626(1)	71(1)
C(42)	3802(1)	10313(3)	2570(2)	93(2)
C(43)	4342(2)	10832(4)	2850(2)	129(3)
C(44)	4819(2)	10077(7)	3196(3)	167(4)
C(45)	4758(2)	8816(6)	3270(2)	149(3)
C(46)	4223(1)	8301(4)	2989(2)	98(2)
C(61)	2944(1)	8331(2)	3828(1)	53(1)
C(62)	3533(1)	8554(2)	4255(1)	64(1)
C(63)	3787(1)	8974(3)	5017(1)	72(1)
C(64)	3466(1)	9179(3)	5379(2)	74(1)
C(65)	2885(1)	8951(3)	4968(2)	79(2)
C(66)	2628(1)	8528(3)	4209(1)	68(1)
C(81)	1183(1)	8031(2)	1230(1)	58(1)
C(82)	819(1)	7168(3)	679(1)	70(1)
C(83)	231(1)	7343(3)	288(2)	86(2)
C(84)	-10(1)	8368(3)	434(2)	93(2)
C(85)	339(1)	9241(3)	977(2)	91(2)
C(86)	928(1)	9079(3)	1363(2)	75(1)

2,exo-4,6,exo-8-Tetraphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**12**): Man löste 3,7 g (8,4 mmol) eines Gemischs aus *exo*- und *endo-11* (3:2, HPLC) in 80 ml Essigsäure und gab 20 ml konz. Schwefelsäure zu. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag. Man rührte die braune Suspension 5 h, goß auf 200 g Eis, filtrierte den Niederschlag, wusch ihn mit Wasser neutral (3 × 50 ml) und trocknete

i. Vak. über Kaliumhydroxid. Kristallisation aus Essigester ergab 2.9 g (81%) farblose Nadeln mit Schmp. 184–185°C. Blitzchromatographie der Mutterlauge mit PE/EE (95:5) ergab weitere 0.6 g (17%) farblose Nadeln mit Schmp. 182–184°C. – MS, *m/z* (%): 424 (34) [M⁺], 333 (19) [M⁺ – C₇H₇], 320 (7), 307 (100), 294 (9), 282 (4), 257 (6), 241 (9), 231 (17).

2,4,6,8-Tetraphenyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien (4): Ether, Pentan und Tetrahydrofuran wurden aus Umlaufapparaturen unter Argon (99.998%) über Kalium/Natrium-Legierung destilliert. Ether, Wasser, Trockenmittel und Kieselgel waren entgast und mit Argon gesättigt. 1,2-Dibromethan wurde über Natriumhydrid destilliert. Das Lösungsmittel-Gemisch für die Blitzchromatographie war entgast und mit Argon gesättigt. Kalium-*tert*-butylat wurde zweimal bei 10⁻² Torr sublimiert. Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. – Ein 250-ml-Rundkolben mit angeschmolzener Glasfritte^[49] wurde mehrmals evakuiert (10⁻² Torr) und mit

Tab. 9. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Absolutwerte von Kopplungskonstanten [Hz] in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren von Lösungen phenylsubstituierter Bicyclo[3.3.1]nonane, des Tetraphenylbaralans **4** und des 2-Oxatwistans **8** in [D]₆-Trichlormethan. Die Daten des Diphenyldions **6**^[16] sind zum Vergleich angegeben. Bei Äquivalenz von Protonen aus Symmetriegründen (**6**, **9**, **12**) oder infolge schnellen Austauschs durch Cope-Umlagerung (**4**) stehen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur in den Spalten mit den niedrigsten Nummern. *Kursiv* gedruckte ähnliche Werte können vertauscht sein. Indices: *x* = *exo*, *n* = *endo*

Verb.	1-H	9-H	3-H _x	7-H	4-H	8-H	Ph	OH ^[a]
	5-H	9-H ^(b)	3-H _n				m	br. s
6	2.84 br. s	2.14 br. t	2.82 dd 2.90 ddd		3.54 ddd		7.2–7.4	
<i>exo-7</i>	3.13 br. s 2.41 br. s	2.38 tm 2.92 tm	2.97 dd 2.59 m	2.53 (7 _x) dm 2.71 (7 _n) dd	2.59 d	3.70 dm	6.4–6.6 (2H) 7.0–7.5	1.47
9	2.91 dt	2.07 br. t	2.30 dd 2.10 dd		4.16 ddd		7.1–7.5	1.56 (2H)
<i>exo-11</i>	2.15 br. s 3.68 br. s	1.86 dtd 2.67 dt	2.36 dd 2.99 dd	6.22 dd	3.22 br. d	3.12 d	6.2–6.4 (2H) 7.0–7.6	1.47
<i>endo-11</i>	3.35 br. t 2.66 br. t	2.02 dtd 2.18 dt	2.62 ddd 2.46 dd	6.44 dd	3.15 tm	4.35 d	7.0–7.6	1.93
10	2.75 br. s 3.18 m	1.80 ddt 1.85 ddt	2.70 ddd 2.92 dd	6.28 dd	3.44 dm	3.66 dd	7.1–7.7	
12	3.14 tm	1.79 tm	6.03 d		3.45 dm		7.1–7.7	
4	3.80 br. t	1.70 br. t	6.30 s				7.0–7.3	
				7-H	7-H'		5-H	9-H
8 ^[c]	1.69 ddt	1.73 ddt					3.65 tm	3.31 tm
							7.0–7.6	2.97

Tab. 9 (Fortsetzung)

	² J _{3x,3n} ² J _{7x,7n} ² J _{9,9'} = ³ J _{5,9}	³ J _{1,9}	³ J _{3x,4n}	³ J _{3n,4n}	³ J _{4n,5}	³ J _{7,8}	⁴ J _{1,7} = ⁴ J _{5,1}	⁴ J _{1,3x} = ⁴ J _{3x,5}
6	16.4	3.0	7.2	5.6				0.8
<i>exo-7</i>	16.9	15.0	13.9	2.8	12.8	[d]	[d]	6.6 (7n,8n) < 0.3
9	14.6		3.3	12.8	4.6	4.5		
<i>exo-11</i>	14.5		13.3	3.1	1.1	6.5	4.1	0.9 < 0.3
<i>endo-11</i>	14.3		13.3	3.1	4.3	6.9	1.3	4.2 0.9 1.2
10	16.5	20.4	3.0	2.9	7.7	1.3	4.4	0.8 1.4
12			3.2				4.7	
4			2.6					

[^a] Scharfe OH-Signale in [D₆]Dimethylsulfoxid: δ = 4.75 (*exo-7*), 6.58 (**8**), 5.12 (*endo-11*), 6.01 (*exo-11*). – [^b] 9-H' steht auf der Seite der Hydroxy-Gruppe. – [^c] Weitere Signale: δ = 2.2–2.4 (m, 4-H₂, 6-H, 8-H, 10-H₂); ²J_{7,7'} = 23.5, ³J_{4x,5} = ³J_{9,10x} = ³J_{4n,5} = ³J_{9,10n} = 8.9, ³J_{7,6} = ³J_{7,6} = ³J_{7,8} = ³J_{7,8} = 6.0 Hz. – [^d] Wegen Überlagerung von Signalen nicht zu bestimmen.

Argon gespült. Man legte 1.55 g (3.6 mmol) **12** und 1.3 g (11 mmol) Kalium-*tert*-butylat vor und gab langsam unter Rühren 12 ml einer 1.38 M Lösung von Butyllithium (16 mmol) in Hexan zu. Man verdünnte die tief violette Suspension mit 30 ml Pentan, rührte 12 h, ließ die feinen, schwarzvioletten Kristalle von **17** absitzen, filtrierte, wusch mit Pentan (4 × 30 ml) und trocknete 10 min im Argon-Strom. Man kühlte auf –50°C, gab langsam 100 ml Tetrahydrofuran zu, rührte die tief violette Lösung 1 h bei –60°C und tropfte sie in 4 h durch einen dünnen PTFE-Schlauch zu einer heftig gerührten, –70°C kalten Lösung von 2.0 ml (9.1 mmol) 1,2-Dibromethan in 250 ml Tetrahydrofuran, die sich in einem 1-l-Dreihalskolben mit einem Hahn am Boden befand. Jeder Tropfen der violetten Lösung wurde sofort entfärbt. Man ließ die entstandene orangefarbige Lösung in 3 h auf 20–25°C erwärmen, gab 500 ml Ether und 300 ml Wasser zu und wusch mit Wasser (3 × 300 ml), bis die wäßrige Phase kein Kaliumbromid mehr enthielt. Man trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. unter Argon und erhielt 0.90 g orangefarbenen Feststoff. Blitzchromatographie mit PE/EE (99:1) ergab 0.31 g (30%) orangerote Kristalle mit Schmp. 145–147°C. – MS, *m/z* (%): 422 (100) [M⁺], 407 (5), 345 (15), 331 (46) [M⁺ – C₇H₇], 329 (28), 315 (13), 289 (8), 267 (15), 253 (34). – UV/Vis [Ethanol/Ether/2-Methylbutan (2:5:5), 293 K]: λ_{\max} (lg ϵ) = 430 (Sch.) (2.70), 266 (4.54); λ_{\min} (lg ϵ) = 238 (4.28); 220 K: λ_{\max} (lg ϵ) = 430 (Sch.) 2.35.

Röntgen-Strukturbestimmungen: Die Verbindungen lagen als transparente, farblose (**8**, *exo-11*, **12**) oder orangerote (**4**) Kristalle vor, deren Zellparameter auf der Basis von 22 Reflexen bestimmt wurden. Die in Tab. 2 angegebenen Zahlen der Reflexe beziehen sich auf Mo-K_α und 2 Θ_{\max} = 55° (Graphit-Monochromator, Wyckoff-Scan). Die Messungen erfolgten mit dem System Nicolet R3m/V, die Auswertungen mit einer Rechenanlage Micro-Vax II und dem Programm-System SHELXTL-PLUS^[50]. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert; Wichtungsschema für R_w = 1/ σ^2 . Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt^[51].

Tab. 10. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen phenylsubstituierter Bicyclo[3.3.1]nonane, des Tetraphenylbarbaralans **4** und des 2-Oxatwistans **8** in $[\text{D}]\text{Trichlormethan}$. Die Daten des Diphenyldions **6**^[6] sind zum Vergleich angegeben. Wenn Kohlenstoff-Atome äquivalent sind, steht die chemische Verschiebung nur in der Spalte des Kohlenstoff-Atoms mit der niedrigsten Nummer. *Kursiv* gedruckte ähnliche Werte von Kohlenstoff-Atomen mit gleichem Protonierungsgrad können vertauscht sein

	quart. C		CH			CH ₂		<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -C, <i>m</i> -C	<i>p</i> -C	
	C-2 C-6		C-1 C-5	C-3 C-7	C-4 C-8	C-3 C-7	C-9				
6	212.0		50.7		41.6	41.9	22.6	143.3	127.0	128.9	127.0
<i>exo</i> - 7	216.7 75.6		44.3 47.2		38.9 39.6	45.5 33.7	21.0	143.20 145.88 146.05	125.84 126.17 126.59	128.30 128.46 128.62	126.07 126.26 127.61
9	75.7		44.06		37.1	44.51	25.8	148.85 149.94	124.74 127.74	128.28 128.59	125.89 126.89
<i>exo</i> - 11	76.0 140.17		47.8 32.0	126.85	38.1 42.9	33.3	19.3	141.99 143.92 145.32 147.20	125.68 125.94 127.15 127.73	128.16 128.25 128.57	125.79 126.01 127.29 127.23
<i>endo</i> - 11	74.4 139.99		33.0 45.0	127.09	41.7 39.9	38.3	22.3	143.07 144.61 145.60 146.17	125.67 125.75 127.17 127.26	127.83 128.14 128.42 128.54	125.53 126.13 126.91 127.98
10	214.3 139.9		52.3 38.4	125.63	44.0 44.8	40.2	20.6	142.71 142.94 143.97	126.15 127.37 128.46	128.49 128.56 128.87	126.48 126.83 127.41
12	141.0		38.0	124.67	45.8		19.0	142.5 144.4	126.58 128.26	128.50 128.62	126.25 127.34
4	92.6		30.8	123.8			19.7	140.9	128.01	127.44	126.17
			C-1 C-3	C-6 C-8	C-5 C-9	C-4 C-10	C-7				
8	99.8 80.2		36.0 37.42		41.9 43.3	37.19 37.46	19.0	142.35 142.53 144.24	124.89 127.29 127.47	128.20 128.30 128.43	126.02 126.09 127.83

Tab. 11. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen phenylsubstituierter Bicyclo[3.3.1]nonane, des Tetraphenylbarbaralans **4** und des 2-Oxatwistans **8**

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse		
			Ber.	C	H
4	$\text{C}_{33}\text{H}_{26}$	422.6	Ber. Gef.	93.80 93.77	6.20 6.23
<i>exo</i> - 7	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2$	381.5	Ber. Gef.	85.01 83.44	6.60 6.88
8	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{O}_2$		Gef.	85.27	6.83
9	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_2$	460.6	Ber. Gef.	86.05 87.02	6.95 7.00
10	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}$	364.5	Ber. Gef.	88.97 88.89	6.64 6.68
<i>exo</i> - 11	$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}$	442.6	Ber. Gef.	89.55 89.75	6.83 7.09
<i>endo</i> - 11	$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}$		Gef.	90.05	7.03
12	$\text{C}_{33}\text{H}_{28}$	424.6	Ber. Gef.	93.35 93.39	6.65 6.61

^[1] Herrn Professor William von Eggers Doering zum 75. Geburtstag gewidmet.

^[2] Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von K. Knoll, Universität Würzburg, 1993.

^[3] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 27–35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 115–122; *Tetrahedron* **1963**, *19*, 715–737; W. von E. Doering, *J. Chem. Allunion-Mendelejew Ges.* **1962**, *7*, 308. Diese Arbeit wurde am 14. Dezember 1961 beim A. M. Butlerov Centennial Symposium über *Theoretische Organische Chemie* in Leningrad, UDSSR, präsentiert.

^[4] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3943–3963.

^[5] Zusammenfassungen: G. Schröder, J. F. M. Oth, R. Merényi, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 774–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 752–761; G. Schröder, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 458–467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 414–423.

^[6] Zusammenfassungen: S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 531–551; H. E. Zimmerman, *The Di- π -Methane Rearrangement*, in *Organic Photochemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Dekker, New York, **1991**, Bd. 11.

^[7] H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1154–1175.

^[8] H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *123*, 1291–1306.

^[9] H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 606–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 631–632.

- [10] [10a] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 96–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 93–94. — [10b] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2745–2760.
- [11] M. Witzel, geplante Dissertation, Universität Würzburg, **1993**.
- [12] U. Weier, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1987**. Wir danken Herrn Professor G. Schröder, Karlsruhe, für den Hinweis auf diese Arbeit.
- [13] H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler, P. Schmitt, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 289–293; J. Hedding, Dissertation, Universität Bochum, **1979**.
- [14] H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5014–5016.
- [15] H. Quast, E. Geissler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1805–1813.
- [16] H. Quast, E. Geißler, T. Herkert, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, im Druck.
- [17] H. Meerwein, W. Schürmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *398*, 196–242; H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1653–1658.
- [18] H. Stetter, H. Held, A. Schulte-Oestrich, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1687–1691; J. P. Schaefer, L. M. Honig, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2655–2659.
- [19] P. A. Knott, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 670–674.
- [20] R. Trinks, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1481–1490.
- [21] K. H. Dötz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1080–1084, und dort zitierte Literatur; T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392–4398, und dort zitierte Literatur.
- [22] H. Quast, J. Carlsen, T. Herkert, R. Janiak, H. Röschert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *495*–511.
- [23] N. V. Averina, G. Gleizniene, N. S. Zefirov, P. Kadziauskas, N. K. Sadovaya, *Zh. Org. Khim.* **1974**, *10*, 1125; *Chem. Abstr.* **1974**, *81*, 63469c; *ibid.* **1975**, *11*, 77–85; *Chem. Abstr.* **1975**, *82*, 170642w.
- [24] E. W. Garbisch, Jr., *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4165–4166.
- [25] H. Quast, J. Carlsen, H. Röschert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2591–2611.
- [26] N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **1975**, *44*, 196–211; N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 171–230.
- [27] Bisher wurden nur von einigen 2,6-Dicyanbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen Strukturparameter mitgeteilt^[10b].
- [28] P. Camps, C. Iglesias, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5463–5464; P. Camps, J. Castañé, M. Feliz, C. Jaime, C. Minguillón, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1313–1322.
- [29] M. Barfield, W. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1574–1581, und dort zitierte Literatur.
- [30] L. M. Jackman, T. S. Dunne, B. Müller, H. Quast, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2872–2891, 3685.
- [31] J. A. Peters, J. M. Van Der Toorn, H. Van Bekkum, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 349–351; L. Ravishankar, D. N. Rele, K. V. Geetha, H. H. Mathur, G. K. Trivedi, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 960–965.
- [32] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. De Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783–2792.
- [33] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 108.
- [34] H. Quast, A. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 515–518.
- [35] Experimentelle Angaben über die Oxidation mit Luftsauerstoff fehlen allerdings.
- [36] M. Schlosser in *Modern Synthetic Methods 1992* (Hrsg.: R. Scheffold), 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, Bd. 6, Kap. 3.
- [37] H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, im Druck.
- [38] NMR-Untersuchungen der Dikalium-Salze phenylsubstituierter Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.
- [39] Zur Bildung von Peroxiden aus Semibullvalenen: R. Criegee, R. Askani, *Angew. Chem.* **1968**, *13*, 531–532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 537–538; R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1887–1897; R. Iyengar, R. Piña, K. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2643–2644.
- [40] L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, Y. Görlach, H. Quast, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1671–1678.
- [41] Von 9-Heterobarbaralenen mit entarteter Cope-Umlagerung wurden Röntgenbeugungs-Analysen durchgeführt: G. G. Christoph, S. Hardwick, U. Jacobsson, Y.-B. Koh, R. Moerck, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1249–1252; S. A. Weissman, S. G. Baxter, A. M. Arif, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 529–551; Röntgenbeugungs-Analyse eines 2,4,6,8-Tetraazabarbaralans: R. Gompper, H. Nöth, P. Spes, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3639–3942.
- [42] H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 955–968.
- [43] H. Quast, A. Witzel, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2613–2623.
- [44] H. Quast, J. Carlsen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2757–2763.
- [45] J. E. Combariza, S. Görtler, B. Just, J. Manz, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 393–399; J. E. Combariza, S. Görtler, J. Manz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *91*, 362–366; K. Bergmann, S. Görtler, J. Manz, H. Quast, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, im Druck.
- [46] S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, 1. Aufl., Dekker, New York, **1973**, S. 92.
- [47] B. A. Bidlingmeyer, *Preparative Liquid Chromatography (Journal of Chromatography Library, Bd. 38)*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1987**; A. Werner, *Kontakte (Darmstadt)* **1989**, *3*, 50–56; H. Quast, H. Jakobi, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 41–46.
- [48] G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*, Universität Stuttgart, **1978**; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1137–1140.
- [49] M. Schlosser, V. Ladenberger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 193–197.
- [50] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
- [51] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56797, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[451/92]