

2,6-Dicyan-4,8-diphenylbarbaralan^[1]

Helmut Quast^a, Evelyn Geißler^a, Thomas Herkert^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 26. Januar 1993

Key Words: Bicyclo[3.3.1]nonane, derivatives of / Barbaralane, 2,6-dicyano-4,8-diphenyl- / Cyanohydrins, *O*-(trimethylsilyl)- / Hydrogen fluoride – phosphorus oxychloride – pyridine, elimination of trimethylsilanol by / Phenylcuprate reagent, conjugate addition of / Cyclization by debromination with the zinc-copper couple / Phase-transfer catalysis / Chlorination by hexachloroethane / Cyclization by dehydrochlorination / Thermochromism

2,6-Dicyano-4,8-diphenylbarbaralane^[1]

Conjugate addition of the phenylcuprate reagent, obtained from phenyllithium, copper(I) cyanide, and boron trifluoride-diethylether, to the bicyclo[3.3.1]nonadienedione **3** affords the diphenylbicyclo[3.3.1]nonanedione **4** in high yield. Catalyzed by the potassium cyanide/18-crown-6 complex, addition of trimethylsilyl cyanide produces a mixture of the diastereomeric bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanohydrins] *exo,exo*-, *exo,endo*- and *endo,endo*-**5**. The hydrogen fluoride – pyridine complex in phosphorus oxychloride as solvent and, subsequently, an excess of pyridine convert the diastereomers **5** into the unsaturated γ,γ' -diphenyldinitrile **6**. This is brominated by *N*-bromosuccinimide to yield the γ,γ' -dibromodinitriles *exo*- and *endo*-**7** (6:1). The predominant diastereomer *exo*-**7** is debrominated by the zinc-copper couple to afford the orange-red title compound **2** in 78% yield. More conveniently, the unsaturated dinitrile **6** is converted to **2** in a single step by treatment with hexachloroethane and concentrated aqueous sodium hydroxide in the presence of tetrabutylammonium hydroxide as phase-transfer catalyst. Surprisingly, low yields of **2** are also obtained when the bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanohydrins] **5** or the

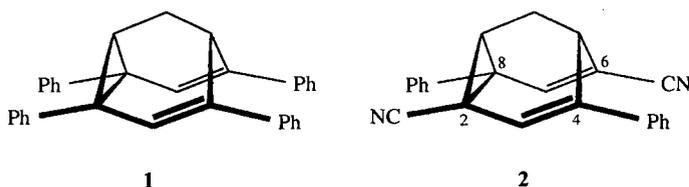
unsaturated dinitrile **6** are treated with phosphorus oxychloride in boiling pyridine. – The structures of the new compounds are based on spectroscopic evidence and X-ray diffraction analyses of **2**, **4**, and *endo,endo*-**5**. The conformations of **4** and *endo,endo*-**5** in solution are inferred on the basis of vicinal proton coupling constants and a comparison with coupling constants calculated with the aid of the Karplus equation and torsional angles obtained by X-ray diffraction analyses. – While the barbaralane **2** 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 **2** and the C2–C8 bond length of non-rearranging barbaralanes. – The colour of **2** in the crystal and in solution results from a maximum at 436 nm which increases on heating of the solution to 450 K. Cooling to 77 K results in reversible fading and the disappearance of the maximum. Thus, **2** is a barbaralane like **1** which exhibits colour though it is lacking a classical long-wavelength chromophore.

Mit 2,4,6,8-Tetraphenylbarbaralan (**1**) wurde kürzlich die erste Verbindung einer Reihe tetrasubstituierter Barbaralane synthetisiert, die in Lösung eine extrem schnelle entartete Cope-Umlagerung zeigen sowie farbig und thermochrom sind, ohne einen langwelligen Chromophor zu besitzen^[2]. Wir teilen hier die Synthese des 2,6-Dicyan-4,8-diphenylbarbaralans (**2**) mit, das diese Eigenschaften ebenfalls zeigt.

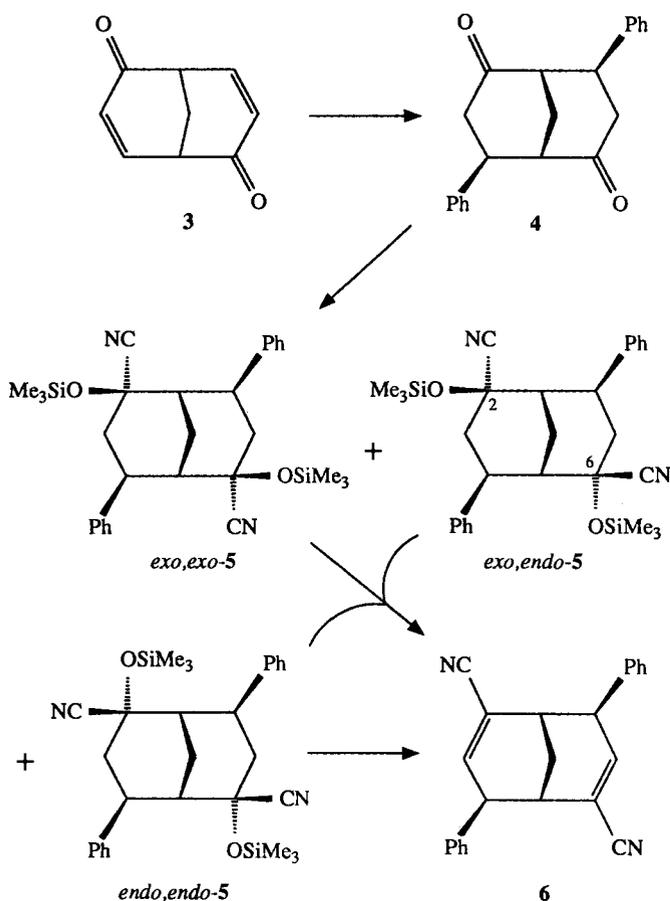
und durch Allyl-Bromierung seines Bis(enolacetats) mit *N*-Bromsuccinimid und Hydrolyse des Bis(γ -bromenolacetats) in das ungesättigte Diketon **3** übergeführt werden kann^[4]. Eine kürzere Alternative zu dieser Sequenz besteht in der α -Bromierung von Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion mit Kupfer(II)-bromid in Essigester/Trichlormethan und der anschließenden Dehydrobromierung mit Calciumcarbonat in *N,N*-Dimethylacetamid^[5].

Die 1,4-Addition von zwei Phenyl-Gruppen an das Dien-dion **3** gelingt mit dem in der Bicyclo[3.3.0]octan-Reihe bewährten Phenylcuprat-Reagenz aus Phenyllithium, Kupfer(I)-cyanid und Bortrifluorid-Diethylether^[6]. Man erhält damit ein sterisch einheitliches 4,8-Diphenylbicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion mit hoher Ausbeute, dessen *exo,exo*-Konfiguration durch eine Röntgenbeugungs-Analyse bewiesen wurde (siehe unten).

Aus dem Diphenyldion **4** und einem Überschuß Trimethylsilylcyanid entstand in Gegenwart des Kaliumcyanid/



Als Ausgangsverbindung diente Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion, das leicht aus dem Meerwein-Ester erhalten wird^[3]

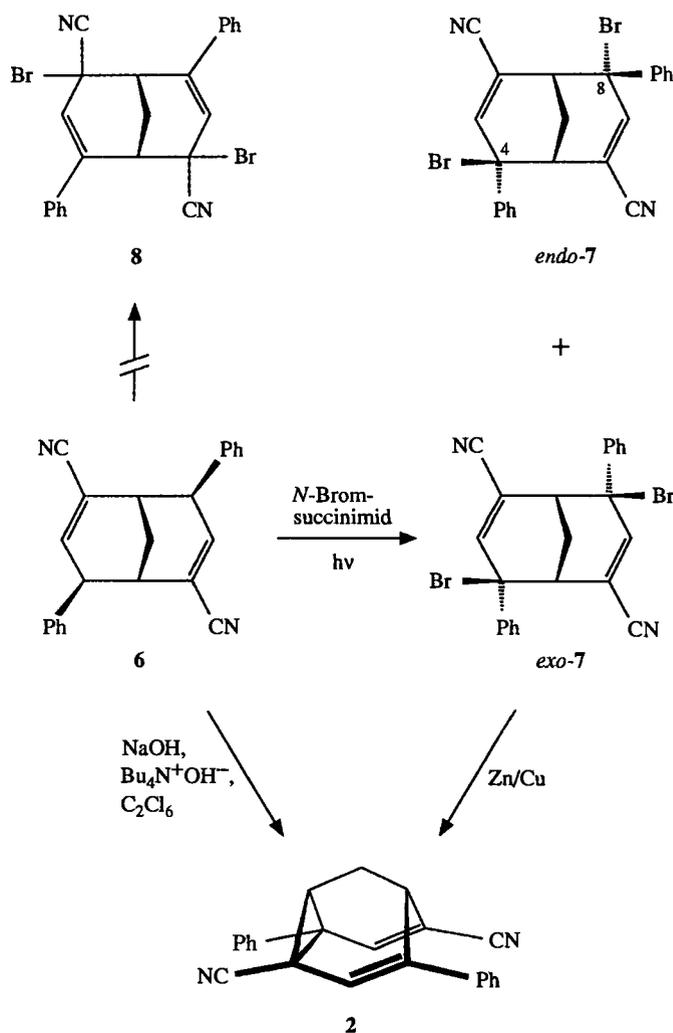


(18-Krone-6)-Komplexes^[7] ein Gemisch der diastereomeren Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrine] *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-5. Da unter diesen Bedingungen die Produkte thermodynamischer Kontrolle unterliegen^[8], besitzen die drei Diastereomere offenbar ähnliche Stabilität. Durch Kristallisation und Chromatographie wurden sie zum Teil getrennt. Dem laut NMR-Spektren (Tab. 9 und 10) unsymmetrischen Diastereomer kann ohne weiteres die Konfiguration *exo,endo*-5 zugeschrieben werden. Die Konfiguration eines der beiden symmetrischen Diastereomere wurde durch eine Röntgenbeugungs-Analyse bestimmt (siehe unten). Das bei 150–152 °C schmelzende Diastereomer besitzt danach die Konfiguration *endo,endo*-5 und entsteht durch *exo*-Addition des Cyanids an die beiden Carbonyl-Gruppen.

Die Methode von Oda, Yamamuro und Watabe zur Eliminierung von Trimethylsilanol aus *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrinen mit Phosphoroxychlorid in Pyridin^[9] wurde kürzlich dadurch verbessert, daß zunächst mit einer Lösung von Fluorwasserstoff-Pyridin in Phosphoroxychlorid desilyliert und das Cyanhydrin anschließend in Gegenwart von überschüssigem Pyridin dehydratisiert wird^[10]. Auf diese Weise erhielt man aus einem Gemisch der Diastereomere *exo,endo*- und *endo,endo*-5 (4:96) nach Chromatographie das ungesättigte Diphenyldinitril 6 als farblose, bei 225–227 °C schmelzende Kristalle (Tab. 1).

Die für die Cyclisierung von Bicyclo[3.3.1]nonadienen zu Barbaralanan am besten bewährte Methode besteht in der Allyl-Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und der redukti-

ven Cyclisierung der γ,γ' -Dibrom-Verbindungen mit Zink/Kupfer^[11]. Bromierung des Diphenyldinitrils 6 mit *N*-Bromsuccinimid in Dichlormethan unter Belichten ergab zwei diastereomere γ,γ' -Dibrom-Verbindungen im Verhältnis 6:1, von denen die überwiegende, bei 206–209 °C unter Zersetzung schmelzende durch Kristallisation rein erhalten wurde. Sie besitzt laut ¹³C-NMR-Spektrum C_2 -Symmetrie, während ihr Diastereomer unsymmetrisch gebaut ist. Bei beiden handelt es sich um α,β -ungesättigte Nitrile, denn die chemische Verschiebung von C-3 und C-7 liegt bei $\delta = 145.7–146.6$ (Tab. 10) und damit bei tiefem Feld wie bei 6, dem Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril ($\delta = 142.5$ ^[12]) und der davon abgeleiteten γ,γ' -Dibrom-Verbindung ($\delta = 141.5$ ^[12]). Läge die isomere Konstitution 8 vor, würde man eine chemische Verschiebung von ca. $\delta = 120–130$ erwarten, wie im Falle des 2,6-Diphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens ($\delta = 122.6$ ^[11b]) und der entsprechenden γ,γ' -Dibrom-Verbindung ($\delta = 124.0$ ^[11b]). Dem unsymmetrischen γ,γ' -Dibromdinitril wird die Konfiguration *endo*-7 zugeschrieben, in der die beiden Brom-Atome verschiedene Stellungen einnehmen. Für die reduktive Cyclisierung eines in beiden Allyl-Stellungen bromierten Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diens zum Barbaralan ist es notwendig, daß die beiden Brom-Atome in *exo*-Stellung stehen^[11–13]. Da aus



dem überwiegenden, C_2 -symmetrischen Diastereomer mit Zink/Kupfer glatt das Barbaralan **2** entsteht (siehe unten), ordnen wir jenem die Konfiguration *exo-7* zu. Auch bei der Allyl-Bromierung anderer Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene wurden die intermediären Allyl-Radikale stets von der *exo*-Seite her angegriffen^[11,12]. Die Regioselektivität der Bromierung von **6**, die zu **7** und nicht zu **8** führt, ist darauf zurückzuführen, daß das Benzyl-Kohlenstoff-Atom des intermediären Allyl-Radikals stärker nucleophil ist als das Kohlenstoff-Atom in α -Stellung zur Nitril-Gruppe und daher vom angreifenden Brom bevorzugt wird^[14]. Das Ergebnis steht ferner in Einklang mit der in etlichen Radikal-Stabilisierungs-Parametern^[15] manifestierten Erfahrung, nach der ein Radikal-Zentrum durch eine Phenyl-Gruppe stärker stabilisiert wird als durch eine Nitril-Gruppe.

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten einiger Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate und des Barbaralans **2**. Zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel stehen in Klammern

Verb.	Vorstufe	Reagenz	Ausb.	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹] ^[a] C≡N
4	3	PhLi, CuCN, BF ₃ ·Et ₂ O	87	135 – 137 (Ethanol)	1710 (C=O)
<i>exo,exo-5</i> , <i>exo,endo-5</i> , <i>endo,endo-5</i> (1 : 4 : 5)	4	Me ₃ SiCN, KCN/18-Krone-6	69		
<i>endo,endo-5</i>			38	150 – 152 (Methanol)	2225
6	5	POCl ₃ , HF, Py	43	225 – 227 (Essigester)	2217, 2244 (w)
<i>exo-7,endo-7</i> (6 : 1)	6	NBS, hv,	81		
<i>exo-7</i>			73	206 – 209 (Z.) (Essigester)	2217, 2231
2	5	POCl ₃ , HF, Py	24		2209,
	6	POCl ₃ , Py	23		2229
	6	NaOH, Bu ₄ N ⁺ OH ⁻ , C ₂ Cl ₆	57	216 – 218 ^[b]	
	<i>exo-7</i>	Zn/Cu	78		

^[a] Lösungsmittel Dichlormethan. – ^[b] Aus Petrolether/Essigester (1:1) umkristallisiert.

Röntgen-Strukturbestimmung und NMR-Spektroskopie einiger Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate

Während die Konstitution der hier beschriebenen Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate auf der Basis der vorliegenden ¹H- (Tab. 9) und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 10) hergeleitet werden kann, trifft das auf die Konfiguration und Konformation nicht mehr zu, nicht zuletzt wegen der Flexibilität des Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüsts, das verschiedene Konformationen einnehmen kann^[16]. Deswegen wurden von dem Diphenyldion **4** und einem seiner Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrine] **5** Röntgenbeugungs-Analysen durchgeführt. Ihre

experimentellen Einzelheiten und Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analysen der Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **4** und *endo,endo-5* sowie des Barbaralans **2**. Atomparameter siehe Tab. 6–8

Verbindung	2	4	<i>endo,endo-5</i>
Summenformel	C ₂₃ H ₁₆ N ₂	C ₂₁ H ₂₀ O ₂	C ₂₉ H ₃₈ N ₂ O ₂ Si ₂
Molmasse	320.39	304.38	502.80
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Cc	Pbca
<i>a</i> [pm]	1020.9(5)	1002.1(4)	2107.1(7)
<i>b</i> [pm]	1137.6(6)	1655.4(6)	1203.7(3)
<i>c</i> [pm]	790.1(4)	1022.6(4)	2280.2(9)
α [°]	100.12(4)		
β [°]	102.84(4)	107.91(3)	
γ [°]	72.82(4)		
<i>V</i> [pm ³] · 10 ⁻⁶	848.7(8)	1614(1)	5783.4(8)
<i>Z</i>	2	4	8
<i>d</i> (berechnet) [g cm ⁻³]	1.245	1.252	1.155
Kristallgröße [mm]	0.35 x 0.6 x 0.1	0.3 x 0.4 x 0.2	0.2 x 0.3 x 1.35
Meßbereich (<i>h</i>)	-13 – 12	0 – 11	0 – 27
(<i>k</i>)	-14 – 14	0 – 19	0 – 15
(<i>l</i>)	0 – 10	-12 – 11	0 – 29
Zahl der gemessenen Reflexe	3902	1572	6035
davon Symmetrie-unabhängig	3902	1439	5652
beobachtete Reflexe $F > 3\sigma(F)$	2652	1395	4417
lin. Absorptions-Koeff. [mm ⁻¹]	0.07	0.07	1.44
Absorptions-Korrektur	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan
Verhältnis $F_{\text{obs}}/F_{\text{parameter}}$	11.60	6.74	13.16
<i>R</i>	0.062	0.049	0.049
<i>R_w</i>	0.051	0.045	0.047
Diff. Four. $\Delta\rho_{\text{max}}$ [eÅ ⁻³]	0.34	0.57	0.21
$\Delta\rho_{\text{min}}$ [***]	0.24	0.14	0.22

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

Beide Phenyl-Gruppen des Diphenyldions **4** stehen in *exo*-Stellung am Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst. Das Phenylcuprat-Reagenz addiert sich somit im Sinne eines „antiparallelen“ Angriffs (*exo*-Angriff) auf das Diendion **3**, wie man das von anderen Cyclohexanon-Derivaten her kennt. Dieser führt über einen Sessel-ähnlichen Übergangszustand zu einem Addukt in der Sessel-Konformation^[17].

Das nach Aussage der NMR-Spektren in Lösung scheinbar C_2 -symmetrische Diphenyldion **4** ist im Kristall unsymmetrisch. Sein einer Cyclohexanon-Ring liegt in der Sessel-, der andere in der Boot-Konformation vor (Abb. 1). Aussa-

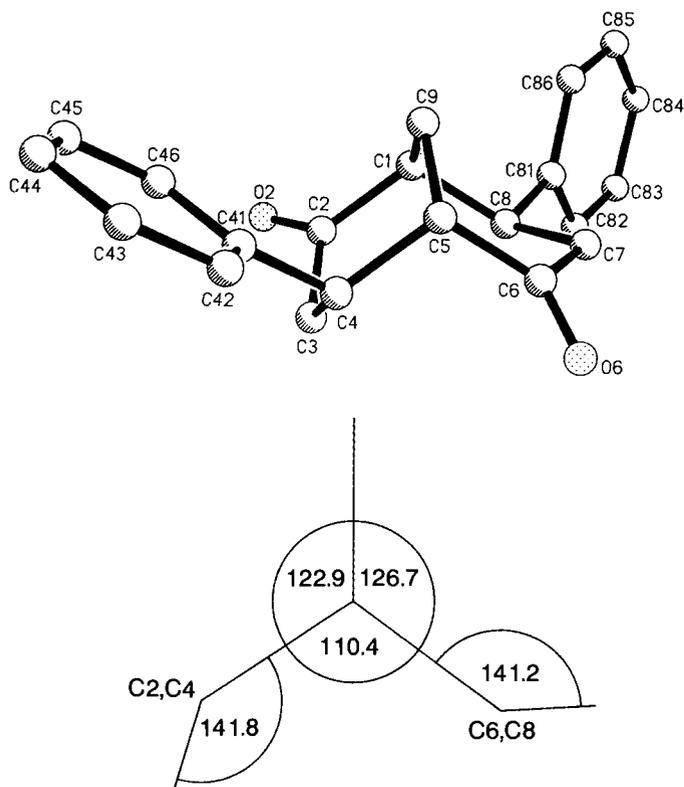


Abb. 1. Stereographische Projektion des Diphenyldions **4** mit Benennung der Atome (oben); Sauerstoff-Atome sind punktiert. Projektionsformel mit Interplanar-Winkeln (unten)

gen über die bevorzugte Konformation von Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten *in Lösung* erhält man durch Vergleich der aus Torsionswinkeln mit Hilfe der Karplus-Gleichung^[18] errechneten mit experimentell bestimmten vicinalen $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten^[2,16,19] (Tab. 3). So berechnet man aus Torsionswinkeln, die durch Kraftfeld-Rechnungen ermittelt wurden^[20], und der Karplus-Gleichung $^3J = 7 - \cos \varphi + 5 \cos 2\varphi$ ^[18] für zwei Konformationen des Grundkörpers Bicyclo[3.3.1]nonan die in Tab. 3 angegebenen Kopplungskonstanten. Ihr Vergleich mit den experimentell bestimmten des Diphenyldions **4** zeigt, daß diese Durchschnittswerte sind, die durch Mittelung der Werte für eine Sessel- und Boot-Konformation zustandekommen. Noch deutlicher wird das, wenn man aus den Torsionswinkeln, die durch Röntgenbeugungs-Analyse von **4** bestimmt wurden, die Kopplungskonstanten errechnet und die Mittelwerte bildet. Diese stimmen tatsächlich sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Daraus folgt, daß auch in Lösung das Diphenyldion **4** überwiegend in zwei entarteten Sessel-Boot-Konformationen vorliegt, die sich sehr schnell bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala ineinander umwandeln, entweder über eine Sessel-Sessel- oder eine Boot-Boot-Konformation.

Das überwiegende der diastereomeren Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrine] besitzt die Konfiguration *endo,endo*-**5**. Seine beiden Cyclohexan-Ringe liegen in der Sessel-Konformation vor und unterscheiden sich im Kristall geringfügig (Abb. 2). Der Vergleich der aus den Torsionswinkeln er-

rechneten mit den experimentellen vicinalen $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (Tab. 3) zeigt, daß von diesen $J_{3\text{exo},4\text{endo}}$ größer, $J_{3\text{endo},4\text{exo}}$ kleiner ist, als man bei ausschließlichem Vorliegen der Sessel-Sessel-Konformation erwarten würde. *In Lösung* spielt somit auch die Sessel-Boot-Konformation eine Rolle.

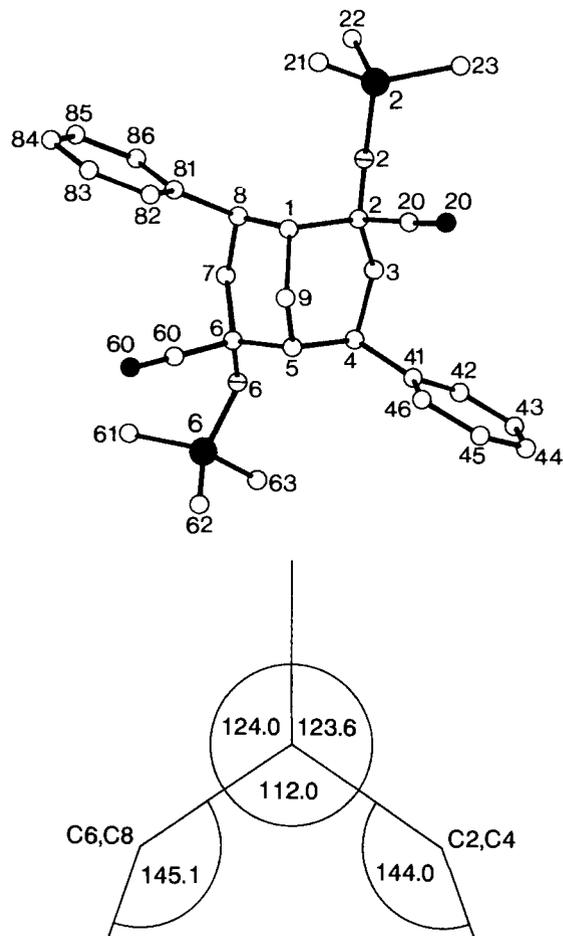


Abb. 2. Stereographische Projektion des Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrins] *endo,endo*-**5** mit Benennung der Atome (oben); Sauerstoff-Atome sind schraffiert; Stickstoff-Atome: kleine ausgefüllte Kreise; Silicium-Atome: große ausgefüllte Kreise. Projektionsformel mit Interplanar-Winkeln (unten)

Synthese, Röntgen-Strukturbestimmung und Spektroskopie des Dicyandiphenylbarbaralans **2**

Die reduktive Cyclisierung des γ,γ' -Dibromdinitrils *exo*-**7** mit Zink/Kupfer ergab mit hoher Ausbeute das Barbaralan **2**, das nach Blitzchromatographie und Kristallisation aus Petrolether/Essigester (1:1) als orangefarbene Kristalle isoliert wurde, die bei 216–218 °C schmolzen. Mit der gleichen Ausbeute, aber in einem Schritt, erhielt man **2** aus dem Diphenyldinitril **6** durch Phasentransfer-katalysierte Chlorierung/Dehydrochlorierung mit Hexachlorethan in Gegenwart von konzentrierter Natronlauge. Mit dieser neuen Methode war bereits die Synthese des 2,6-Dicyanbarbaralans vereinfacht worden^[21].

Bei der Eliminierung von Trimethylsilanol aus den diastereomeren Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrinen] **5** mit

Tab. 3. Experimentell bestimmte und aus Torsionswinkeln $H-C-C-H$ ($^{\circ}$, in Klammern) errechnete (*kursiv*) vicinale 1H , 1H -Kopplungskonstanten von Diphenyldion **4**, Bis[*O*-(trimethylsilyl)-cyanhydrin] *endo,endo*-**5** und, zum Vergleich, von Bicyclo[3.3.1]nonan^[20]

Verb.	$J_{3x,4n}$ ^[a]	$J_{3n,4n}$ ^[b]	$J_{4n,5}$ ^[c]	Konfor- mation	$J_{7x,8n}$ ^[a]	$J_{7n,8n}$ ^[b]	$J_{1,8n}$ ^[c]	Konfor- mation
Bicyclo- [3.3.1]- nonan	2.7 (71.6)	6.8 (41.9)		Sessel	2.5 (73.2)	7.1 (39.7)		Sessel
	3.4 (65.0)	5.4 (50.7)		Sessel	11.8 (160.8)	6.2 (45.7) ^[20]		Boot
	7.6	5.8 ^[d]						
4	7.2 2.1 (79.5)	5.6 7.3 (38.5)	2.4 2.5 (73.1)	Sessel	12.3 (165.4)	6.0 (46.0)	4.1 (114.6)	Boot
	7.2	6.65	3.3 ^[d]					
<i>endo</i> , <i>endo</i> - 5	4.3 2.0 (89.1)	7.8 9.2 (25.4)	^[e] 2.0 (87.2)	Sessel	2.0 (90.9)	10.4 (23.1)	2.0 (89.2)	Sessel

^[a] Torsionswinkel (3- H_{exo})-C3-C4-(4- H_{endo}) bzw. (7- H_{exo})-C7-C8-(8- H_{endo}). – ^[b] Torsionswinkel (3- H_{endo})-C3-C4-(4- H_{endo}) bzw. (7- H_{endo})-C7-C8-(8- H_{endo}). – ^[c] Torsionswinkel (4- H_{endo})-C4-C5-(5-H) bzw. (8- H_{endo})-C8-C1-(1-H). – ^[d] Berechnete Durchschnittswerte der Kopplungskonstanten der Sessel- und Boot-Konformation. – ^[e] Ohne vollständige Analyse des Multiplikts nicht zu ermitteln.

Phosphoroxchlorid und Pyridin hatte sich stets ein oranges Nebenprodukt gebildet, das durch Chromatographie mit 24% Ausbeute isoliert werden konnte. Überraschend stellte sich heraus, daß es sich dabei um das Barbaralan **2** handelt, das offensichtlich unter den drastischen Bedingungen der Reaktion stabil ist. Versuche zur Aufklärung dieser merkwürdigen Cyclisierung wurden nicht durchgeführt. Es wurde lediglich nachgewiesen, daß Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Pyridin auch das Diphenyldinitril **6** zum Barbaralan **2** cyclisiert, und zwar mit der gleichen Ausbeute, mit der **2** aus **5** erhalten wird. Diese unerwartete Cyclisierung ist sicher einer der Gründe, weshalb die Eliminierung von Trimethylsilanol aus **5** nur mäßige Ausbeuten an Diphenyldinitril **6** liefert.

Die Struktur des Dicyandiphenylbarbaralans **2** wird durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR-Spektren bewiesen. Der Peak des Molekül-Ions stellt zugleich den Basis-Peak im Elektronenstoß-induzierten Massenspektrum dar, was für eine beträchtliche Stabilität des Radikalkations spricht. Das IR-Spektrum zeigt zwei Nitril-Banden, die von einer konjugierten ($\tilde{\nu} = 2209\text{ cm}^{-1}$) und einer nicht-konjugierten Nitril-Gruppe (2229 cm^{-1}) stammen. Das zeigt, daß **2** als ein Valenz-Tautomer vorliegt, dessen Cope-Umlagerung langsam bezüglich der IR-Zeitskala verläuft. Dagegen ist es im Rahmen der verschiedenen NMR-Zeitskalen ein Molekül mit fluktuierender Struktur^[22], denn seine 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind nur vereinbar mit

zwei äquivalenten Valenz-Tautomeren, die sich sehr schnell durch entartete Cope-Umlagerung ineinander umwandeln. Im bei 173 K aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **2** in $[D_2]$ Dichlormethan waren noch keine Anzeichen von Signal-Verbreiterungen zu erkennen.

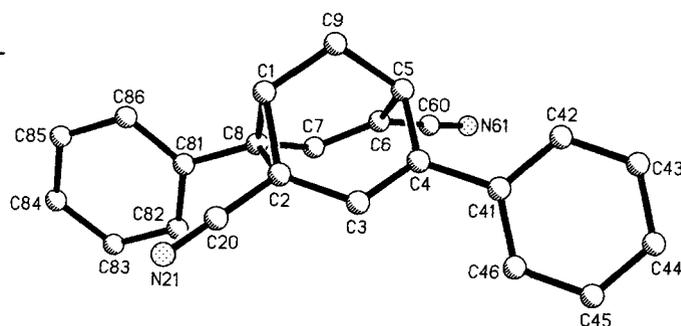


Abb. 3. Stereographische Projektion des Dicyandiphenylbarbaralans **2** mit Benennung der Atome; Stickstoff-Atome sind punktiert

Tab. 4. Bindungsabstände [pm] (Standardabweichung) und nicht-bindender Abstand C4...C6 des tricyclischen Gerüsts des Dicyandiphenylbarbaralans **2**

C1 – C2	150.7(3)	C1 – C8	149.5(3)
C2 – C3	145.8(3)	C7 – C8	145.9(3)
C3 – C4	134.9(3)	C6 – C7	134.7(3)
C4 – C5	152.2(3)	C5 – C6	151.6(3)
C1 – C9	152.2(3)	C5 – C9	153.2(3)
C2 – C8	167.7(3)	C4...C6	237.0(10)

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse des Dicyandiphenylbarbaralans **2** (Tab. 2 und 4, Abb. 3) zeigen, daß das Molekül im Kristall überwiegend in einer Valenz-tautomeren Form vorliegt. Die besonders signifikanten Atom-Abstände C2–C8 (167.7 pm) und C4...C6 (238.1 pm) ähneln den entsprechenden Abständen im Tetraphenylbarbaralan **1**. Legt man einen (C2–C8)-Bindungsabstand von 158.5 pm für ein nicht-umlagerndes Valenz-Tautomer eines Barbaralans zugrunde^[12], läßt sich auf Grund des experimentell bestimmten Abstands C2–C8 abschätzen, daß im Kristall ein 9:1-Gleichgewicht von zwei Valenz-Tautomeren vorliegt, deren Entartung aufgehoben ist. Genau das Gleiche trifft auch für das Tetraphenylbarbaralan **1** zu^[2]. Auch alle Semibullvalene, deren Cope-Umlagerung in Lösung entartet ist, liegen im Kristall als zwei nicht-äquivalente Valenz-Tautomere vor^[23].

Das UV-Spektrum des Diphenyldinitrils **6** (Abb. 4) entspricht der Überlagerung der Spektren einer Alkylphenyl-Gruppe und eines einfachen α,β -ungesättigten Nitrils. Die intensive UV-Absorption des Dicyandiphenylbarbaralans **2** stammt von dem mit dem Cyclopropan-Ring verknüpften Styryl-Chromophor. Besonders auffallend ist ein Absorptionsmaximum geringer Intensität bei 436 nm, das den Lösungen die orangegelbe Farbe verleiht. Diese unerwartete, durch die im Molekül vorliegenden Chromophore nicht zu

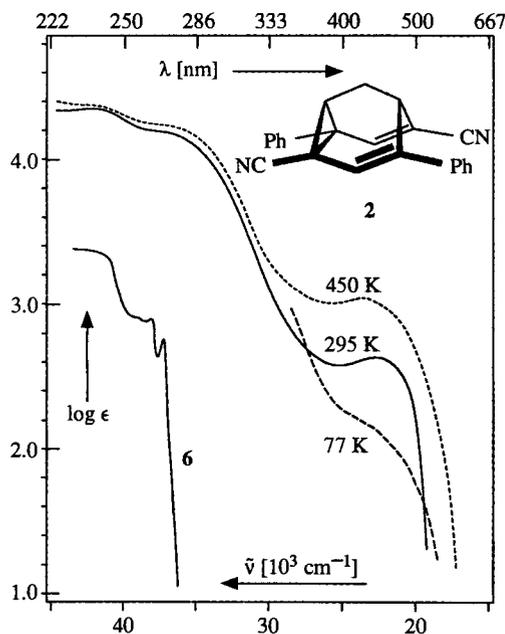


Abb. 4. UV/Vis-Spektren von Lösungen des Dicyandiphenylbarbaralans **2** in *trans*-Dekalin (295 und 450 K) und in Ethanol/Ether/2-Methylbutan (2:5:5) (77 K) sowie des Diphenyldinitrils **6** in Acetonitril (295 K)

Tab. 5. UV/Vis-Daten des Diphenyldinitrils **6** und des Barbaralans **2**

Verb.	Temp. [K]	λ_{\max} (log ϵ)			λ_{\min} (log ϵ)			[a]
6	295	255	262	268	254	260	266	A
		(2.91)	(2.90)	(2.74)	(2.91)	(2.88)	(2.64)	
2	295	240	270	436	226	392		A
		(4.35)	(4.17) (Sch.)	(2.79)	(4.31)	(2.72)		
	295	238	267	444	229	398		D
		(4.37)	(4.21) (Sch.)	(2.62)	(4.35)	(2.59)		
2	450	240	264	426	230	402		D
		(4.40)	(4.25) (Sch.)	(3.01)	(4.39)	(3.00)		

[a] Lösungsmittel A = Acetonitril, D = *trans*-Dekalin mit 1% Acetonitril.

erklärende Farbigeit zeigen auch 1,5-Dimethyl-2,6-bis(phenylethynyl)semibullvalen^[24], Tetraphenylbarbaralan **1**^[2] und 2,6-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalen^[25]. Die beiden letzten Verbindungen besitzen im UV/Vis-Spektrum jedoch nur eine langwellige Schulter, während **2** ein ausgeprägtes Maximum in diesem Bereich aufweist, ebenso wie 1,5-Dimethyl-2,6-bis(phenylethynyl)semibullvalen.

Die Lichtabsorption von **2** im sichtbaren Bereich nimmt beim Erhitzen stark zu, ein Vorgang, der vollkommen reversibel ist (Abb. 4, Tab. 5). Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum etwas nach kürzeren Wellenlängen. Beim Abkühlen verschwindet die langwellige Absorption weitgehend. Reversible Thermochromie zeigt **2** auch im festen Zustand:

Die orangeroten Kristalle werden beim Abkühlen gelb. Einen Versuch zur Interpretation der langwelligen Lichtabsorption und der reversiblen Thermochromie haben wir bereits in der vorangehenden Arbeit mitgeteilt^[2].

Wir danken Herrn Professor *W. Sander*, Braunschweig, für das UV/Vis-Spektrum von **2** bei 77 K, Frau Dr. *G. Lange* und Herrn *F. Dadrich* für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *R. Schedl* für die Durchführung der Differential-Thermoanalyse sowie Herrn Dr. *D. Scheutzw* und Frau *E. Ruckdeschel* für die Messung der 400-MHz-¹H-NMR-Spektren und die Durchführung der COSY- und Doppelresonanz-Experimente. Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR: Tab. 1. – UV/Vis: Tab. 5. – 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. – Differential-Thermoanalyse von **2**: Thermal Analyser 990 der Fa. DuPont Instruments; Differential-Scanning-Colorimetry-Zelle, 10°/min. – IR: Perkin-Elmer 1420. – UV/Vis: Hitachi U 3200 und Perkin-Elmer 330 ($[\epsilon] = [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$). – UV/Vis von **2** in *trans*-Dekalin bei 295 und 450 K: Cary 17. Die Küvetten wurden in einem heizbaren Küvettenhalter mit einem Lauda-Ultrathermostaten temperiert. Die Temperatur wurde in der Küvette mit einem kalibrierten Meßgerät und einem NiCr-Thermofühler gemessen. Die Lösungen wurden in einer durch ein Hochvakuumventil verschließbaren Apparatur mit angeschmolzener 1- und 10-mm-Quarz-Küvette mehrmals bei 10⁻³ Torr entgast und mit Argon belüftet. Die Änderung der Konzentration infolge der thermischen Ausdehnung wurde mit Hilfe der Dichte von *trans*-Dekalin ($d_{295 \text{ K}} = 0.8685$, $d_{450 \text{ K}} = 0.7498 \text{ g cm}^{-3}$ ^[26]) berücksichtigt nach $E_{450 \text{ K, kor.}} = d_{295 \text{ K}}/d_{450 \text{ K}} \cdot E_{450 \text{ K, exp}}$. – UV/Vis von **2** in Ethanol/Ether/2-Methylbutan (2:5:5) bei 77 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 ($V_{77 \text{ K}}/V_{295 \text{ K}} = 0.778$ ^[27]) berücksichtigt nach $E_{77 \text{ K, kor.}} = 0.778 \cdot E_{77 \text{ K, exp}}$. – ¹H-NMR: Bruker AC 200 (0.080 Hz/Pkt; **2**, **6**) und WM 400 (0.180 Hz/Pkt; **4**, *exo,exo*-, *exo,endo*-, *endo,endo*-**5**, **6**, *exo*-, *endo*-**7**). Zur Auflösung kleiner Fernkopplungen und sehr nahe benachbarter Signale wurde eine Lorentz-Gauss-Transformation durchgeführt. – ¹³C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und WM 400 (173 K). Die Zuordnung der Signale wurde durch DEPT-Spektren und im Falle von **2**, **4** und **6** durch ¹³C,¹H-COSY-Experimente gesichert. – MS (70 eV): Finigan 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-Flüssigkeitschromatographie^[28,29]: (70 × 7)cm-Glas-Säule mit Kieselgel LiChroprep Si60, 15–25 μm (Merck), UV-Detektor Knauer 87.00 ($\lambda = 254 \text{ nm}$). – Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie: Waters M-6000A mit UV-Detektor 440 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und Differentialrefraktometer R401, (250 × 4.6)mm-Stahl-Säule mit LiChrosorb Si60, 5 μm (Knauer); 1.0 ml/min PE/EE (80:20); Retentionszeit t_{R} [min]: 7.8 (*exo*-**7**), 9.6 (*endo*-**7**), 12.3 (**2**); Bruker-Franzen LC 21-C mit UV-Detektor Knauer 87.00 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und Differentialrefraktometer

Erma ERC 7512, (250 × 4.6)mm-Stahl-Säule mit Nucleosil 100, 3 µm (Knauer); 1.0 ml/min PE/EE (80:20); t_R : 3.6 (6), 7.0 (4), 7.8 (2), 14.3 (3); (250 × 4.6)mm-Stahl-Säule mit Polygosil C-18, 5 µm (Bischoff); 1.0 ml Methanol/Wasser; t_R : 8.8 (*endo,endo-5*), 10.1 (*exo,endo-5*), 11.9 (*exo,exo-5*). — Die Berechnung von Verhältnissen erfolgte ohne Berücksichtigung stoffspezifischer Korrekturfaktoren.

Für die UV/Vis-Spektroskopie wurden 5 l eines Gemischs aus *cis*- und *trans*-Dekalin (62:38; GC) mit 2 N H₂SO₄ (1 l), Wasser (0.5 l), gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 l) und Wasser (3 × 1 l) geschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, bei 15 Torr destilliert und unter Stickstoff bei 19–34 Torr über eine 2.5-m-Füllkörperkolonne mit V4A-Maschendraht-Ringen fraktioniert^[30]. *trans*-Dekalin: Sdp. 86°C/34 Torr (99.97%; GC); *cis*-Dekalin: Sdp. 78–79°C/19 Torr. *trans*-Dekalin wurde durch Filtration durch eine (16 × 4)cm-Glas-Säule mit Kieselgel 63–200 µm (ICN-Biomedicals) und eine (28 × 4)cm-Glas-Säule mit basischem Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe I, weiter gereinigt^[31]. Die Extinktion bei 1-cm-Schichtdicke und 250 nm betrug 0.5–0.6 (Vergleich Wasser).

Aus Umlaufapparaturen wurden unter Argon (99.998%) destilliert: Tetrahydrofuran, Ether und Dichlormethan über Natriumhydrid, homologenfreies Pyridin^[32] über Calciumhydrid, Trichlormethan und Dichlormethan über Diphosphorpentoxid. Trichlorphosphanoxid und Trimethylsilylcyanid wurden frisch destilliert. — *Bicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2,6-dion* (3)^[5], *Kaliumcyanid*/(18-Krone-6)-Komplex^[7], *Zink/Kupfer*^[33] und *Phenyllithium*^[34] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Lösungen von Phenyllithium wurden frisch bereitete. — Kupfer(I)-cyanid wurde bei 60°C/10⁻² Torr und Kaliumcyanid bei 120°C/10⁻² Torr über gepulvertem Kaliumhydroxid getrocknet.

exo-4,exo-8-Diphenylbicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (4): Unter Argon und Rühren gab man bei –78°C zu einer Suspension von 8.0 g (90 mmol) Kupfer(I)-cyanid in 300 ml Tetrahydrofuran langsam 15.1 g (180 mmol) festes Phenyllithium. Man rührte die hellgelbe

Suspension 1 h bei –78°C, 5 min bei –10°C, kühlte die gelbe Lösung auf –78°C und gab in 15 min 19 ml (150 mmol) Bortrifluorid-Diethylether zu. Nach 5 min tropfte man eine Lösung von 5.5 g (30 mmol) 3 in 30 ml Tetrahydrofuran in 0.5 h zu, rührte die orange-farbige Lösung 2 h bei –78°C, entfernte das Kältebad und rührte 1 h, wobei sich die Lösung langsam dunkel färbte. Nach vollständigem Umsatz (HPLC) gab man ein Gemisch aus wässriger 2 M Ammoniak- (15 ml) und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (135 ml) zu, extrahierte mit Ether (4 × 100 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Ammoniumchlorid- (2 × 150 ml) und Natriumchlorid-Lösung (2 × 150 ml), trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 12.5 g braunes Öl. Blitzchromatographie mit PE/EE (80:20) und Kristallisation aus Ethanol ergaben 7.3 g (81%) farblose Nadeln mit Schmp. 135–137°C. Nach Einengen der Mutterlauge kristallisierten weitere 0.5 g (6%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 132–133°C. — MS: m/z (%) = 304 (95) [M⁺], 276 (2) [M⁺ – CO], 200 (8) [M⁺ – PhCH=CH₂], 172 (24), 171 (20) [M⁺ – CO – PhCH=CH₂], 158 (18), 145 (17), 144 (15), 143 (13), 131 (35), 129 (23), 128 (17), 117 (100).

Diastereomere 4,8-Diphenyl-2,6-bis(trimethylsilyloxy-bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dicarbonitrile (exo,exo-, exo,endo- und endo,endo-5): Zu einer Lösung von 7.65 g (25 mmol) 4 und 4.15 g (12.6 mmol) Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex in 100 ml Dichlormethan

Tab. 7. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 6) ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrins *endo,endo-5*

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7748(1)	2525(2)	-1385(1)	44(1)
C(2)	7955(1)	2121(2)	-768(1)	46(1)
O(2)	8485(1)	1393(1)	-794(1)	52(1)
Si(2)	9259(1)	1604(1)	-907(1)	55(1)
C(3)	7425(1)	1480(2)	-485(1)	50(1)
C(4)	6745(1)	1970(2)	-502(2)	46(1)
C(5)	6606(1)	2568(2)	-1088(1)	45(1)
C(6)	6421(1)	1750(2)	-1582(1)	49(1)
O(6)	5908(1)	1069(1)	-1402(2)	63(1)
Si(6)	5139(1)	1056(1)	-1544(1)	61(1)
C(7)	6972(1)	981(2)	-1745(1)	54(1)
C(8)	7636(1)	1540(2)	-1813(3)	49(1)
C(9)	7165(1)	3261(2)	-1307(1)	45(1)
C(20)	8135(1)	3132(2)	-418(1)	52(1)
N(20)	8281(1)	3900(2)	-161(1)	73(1)
C(21)	9390(1)	2591(2)	-1517(1)	75(1)
C(22)	9545(1)	206(2)	-1099(1)	77(1)
C(23)	9636(1)	2089(3)	-224(1)	87(1)
C(41)	6588(1)	2656(2)	40(1)	52(1)
C(42)	6473(1)	2078(2)	556(1)	70(1)
C(43)	6334(1)	2621(3)	1071(1)	92(1)
C(44)	6310(1)	3760(3)	1084(1)	92(1)
C(45)	6420(1)	4363(3)	582(1)	81(1)
C(46)	6558(1)	3809(2)	58(1)	64(1)
C(60)	6233(1)	2426(2)	-2105(1)	57(1)
N(60)	6092(1)	2958(2)	-2495(1)	81(1)
C(61)	5017(2)	380(3)	-2254(2)	118(2)
C(62)	4802(1)	2470(3)	-1551(2)	99(1)
C(63)	4808(1)	235(3)	-930(2)	98(1)
C(81)	7778(1)	1824(2)	-2454(1)	56(1)
C(82)	7792(1)	2888(2)	-2684(1)	74(1)
C(83)	7909(2)	3082(3)	-3272(1)	92(1)
C(84)	8022(1)	2214(3)	-3640(1)	99(1)
C(85)	8024(1)	1160(3)	-3428(1)	101(1)
C(86)	7907(1)	964(3)	-2836(1)	80(1)

Tab. 6. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des Diphenylbicyclo[3.3.1]nonandions 4. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{equiv} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2154	1378(3)	4961	45(2)
C(2)	1621(7)	544(3)	4503(6)	54(2)
O(2)	2059(7)	166(3)	3689(6)	88(2)
C(3)	538(7)	215(3)	5108(6)	52(2)
C(4)	-613(7)	800(3)	5184(6)	46(2)
C(5)	19(7)	1652(3)	5654(5)	42(2)
C(6)	906(7)	1637(3)	7160(6)	45(2)
O(6)	391(5)	1510(2)	8069(5)	56(1)
C(7)	2440(7)	1805(3)	7460(6)	50(2)
C(8)	3120(6)	1357(3)	6494(6)	43(2)
C(9)	899(7)	1943(3)	4756(6)	44(2)
C(41)	-1855(7)	847(3)	3889(6)	45(2)
C(42)	-3173(7)	1006(3)	3988(6)	56(2)
C(43)	-4338(8)	1050(3)	2818(8)	71(3)
C(44)	-4200(8)	934(3)	1533(7)	73(3)
C(45)	-2886(8)	785(3)	1443(7)	68(2)
C(46)	-1719(7)	733(3)	2572(6)	54(2)
C(81)	4574(7)	1682(3)	6669(6)	43(2)
C(82)	5736(7)	1273(3)	7480(6)	46(2)
C(83)	7072(7)	1576(3)	7704(6)	54(2)
C(84)	7253(7)	2315(3)	7126(6)	57(2)
C(85)	6116(8)	2719(3)	6303(6)	58(2)
C(86)	4775(7)	2410(3)	6061(6)	50(2)

gab man unter Stickstoff und Rühren 15 ml (112 mmol) Trimethylsilylcyano, wobei sich die anfangs gelbe Lösung erwärmte und entfärbte. Man rührte 20 min bei 20–25°C und gab 250 ml gesättigte wäßrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung zu, wobei große Mengen Cyanwasserstoff entstanden (**Vorsicht!**). Man extrahierte mit Dichlormethan (2 × 100 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit einer Mischung aus 125 ml gesättigter wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und 125 ml Wasser, extrahierte die wäßrige Lösung mit 100 ml Dichlormethan, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Den gelben, teilweise kristallisierten Rückstand digerierte man mit 20 ml heißem Methanol, filtrierte die Kristalle (→ 7.07 g + Mutterlauge A), kristallisierte sie aus 180 ml Methanol um und erhielt 3.75 g (30%) farblose Nadeln aus *exo,endo*- und *endo,endo*-**5** (4:96, HPLC) mit Schmp. 142–147°C und die Mutterlauge B. Aus Methanol kristallisierte *endo,endo*-**5** als farblose Kristalle mit Schmp. 150–152°C. — MS: *m/z* = 502 (0.1) [M⁺], 488 (5), 487 (11) [M⁺ – Me], 448 (3) [M⁺ – 2 HCN], 412 (17) [M⁺ – Me₃SiOH], 385 (14), 323 (15), 322 (59), 295 (5), 216 (5), 256 (11), 255 (9), 244 (11), 243 (17), 231 (9), 73 (100).

Destillation des Lösungsmittels der Mutterlauge B i. Vak. und Blitzchromatographie des Rückstands mit Dichlormethan ergaben 2.92 g (23%) farbloses Pulver mit Schmp. 88–113°C, das aus *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-**5** bestand (1:3:1, HPLC). — Nach Destillation des Lösungsmittels der Mutterlauge A i. Vak. und Blitzchromatographie des Rückstands (5.21 g) mit Dichlormethan erhielt man ein farbloses Öl, das beim Digerieren mit 10 ml PE kristallisierte. Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie der farblosen Kristalle (2.78 g) mit PE/EE (95:5) ergab 2.02 g (16%) farblose Kristalle mit Schmp. 84–108°C, die aus *exo,exo*- und *exo,endo*-**5** bestanden (1:4, HPLC).

exo-4,exo-8-Diphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (**6**): Zu einer Lösung von 3.2 g (6.4 mmol) *exo,endo*- und *endo,endo*-

Tab. 8. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 6) ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des Barbaralans **2**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	5833(2)	7565(2)	4364(3)	48(1)
C(2)	6172(2)	6458(2)	3021(3)	46(1)
C(3)	6569(2)	5212(2)	3530(3)	47(1)
C(4)	7035(2)	4987(2)	5211(3)	44(1)
C(5)	7174(2)	6098(2)	6557(3)	47(1)
C(6)	8499(2)	6339(2)	6313(3)	44(1)
C(7)	8467(2)	6936(2)	4969(3)	46(1)
C(8)	7174(2)	7435(2)	3791(3)	45(1)
C(9)	5946(2)	7238(2)	6186(3)	50(1)
C(20)	5491(2)	6582(2)	1220(3)	50(1)
N(21)	4965(2)	6679(2)	-205(3)	67(1)
C(41)	7512(2)	3725(2)	5735(3)	46(1)
C(42)	7527(2)	3504(2)	7418(3)	61(1)
C(43)	7958(3)	2322(3)	7887(4)	75(1)
C(44)	8408(3)	1313(3)	6696(4)	74(1)
C(45)	8403(2)	1507(2)	5033(4)	67(1)
C(46)	7972(2)	2692(2)	4548(3)	58(1)
C(60)	9781(2)	5858(2)	7459(3)	51(1)
N(61)	10785(2)	5479(2)	8411(3)	71(1)
C(81)	7240(2)	8250(2)	2524(3)	45(1)
C(82)	8208(2)	7816(2)	1417(3)	61(1)
C(83)	8296(3)	8569(2)	273(3)	69(1)
C(84)	7435(3)	9750(2)	215(3)	69(1)
C(85)	6482(3)	10184(2)	1310(3)	73(1)
C(86)	6390(2)	9438(2)	2453(3)	59(1)

5 (4:96, HPLC) in 12 ml (129 mmol) frisch destilliertem Trichlorphosphanoxid gab man bei 0°C unter Argon und Rühren vorsichtig

Tab. 9. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren von Lösungen einiger Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate und des Barbaralans **2** in [D]Trichlormethan. Bei Äquivalenz von Protonen infolge von Symmetrie (**4**, *endo,endo*-**5**, **6**, *exo*-**7**) oder schnellem Austausch durch Cope-Umlagerung (**2**) stehen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur in den Spalten mit den niedrigsten Nummern. *Kursiv* gedruckte ähnliche Werte können vertauscht sein. Indices der Protonen: *x* = *exo*, *n* = *endo*

Verb.	1-H 5-H	9-H 9-H'	3-H _x 3-H _n	4-H 8-H	OSiMe ₃ s	Ph m		
4	2.84 br. s	2.14 br. t	2.82 dd 2.90 ddd	3.54 ddd	–	7.2–7.4		
<i>exo,exo</i> - 5 ^[a]				3.48 m	0.13			
<i>exo,endo</i> - 5 ^[a]				3.47 m 3.56 br. d	0.14 0.22	7.2–7.5		
<i>endo,endo</i> - 5	2.69 m	2.36 br. t	2.55 dd 2.27 dd	3.56 m	0.23	7.2–7.5		
	1-H 5-H	9-H 9-H'	3-H 7-H					
6	2.72 br. t	1.60 br. t	6.76 d	3.78 dd	–	7.2–7.5		
<i>exo</i> - 7	3.45 br. t	2.92 dt	6.89 d	–	–	7.5		
<i>endo</i> - 7 ^[b,c]	3.29 br. s 3.40 m	2.60 ddd 1.90 ddd	6.89 d 7.21 d	–	–	7.3–7.6		
2 ^[c]	3.61 tt	1.63 br. t	6.51 t	–	–	7.3–7.6		
					^[e] ${}^2J_{3x,3n}$ ${}^2J_{9,9'}$ ${}^3J_{3x,4n}$ ${}^3J_{3n,4n}$ ${}^3J_{1,8n}$ ${}^3J_{1,9}$ ${}^3J_{3,4n}$ ${}^4J_{1,3}$ ${}^4J_{1,5}$			
4	16.3	–	7.2	5.6	2.4	3.0	0.8	
<i>exo,endo</i> - 5			^[d] 7.3					
<i>endo,endo</i> - 5	15.0	–	4.3	7.8		3.3		
6	–	–	–	–	1.0	3.2	4.8	
<i>exo</i> - 7	–	–	–	–	–	3.1	– 0.9 0.9	
<i>endo</i> - 7	–	14.0	–	–	–	2.1 4.0	2.2 4.6	– 0.8 1.2
2	–	–	–	–	–	2.7	– 0.7 0.7	

^[a] Gemisch aus *exo,exo*- und *exo,endo*-**5** (1:3); δ = 2.10–2.66 (m, übrige Protonen des Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüsts. — ^[b] Gemisch aus *exo*- und *endo*-**7** (1:2). — ^[c] 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum. — ^[d] Wegen Überlagerung mit den Signalen von 4-H, 8-H von *exo,exo*-**5** nicht zu bestimmen. — ^[e] Fehlende Kopplungskonstanten konnten ohne vollständige Analyse der Multipletts nicht ermittelt werden.

0.7 ml einer 70proz. Lösung von Fluorwasserstoff (28 mmol) in Pyridin und rührte 1 h bei 20–25°C. Man kühlte auf 0°C, gab 33 ml (0.41 mol) Pyridin zu und erhitzte 2.5 h auf 85°C. Man kühlte wiederum auf 0°C, gab 100 ml Dichlormethan und vorsichtig 0.2 l kalte 1 M H₂SO₄ zu, wusch die organische Phase mit gesättigter wäßriger Kaliumcarbonat- (100 ml) und Natriumchlorid-Lösung (300 ml), extrahierte die wäßrigen Lösungen mit Dichlormethan (2 × 50 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Bei der Blitzchromatographie des braunen Rückstands (2.59 g) mit Dichlormethan und danach mit PE/EE (80:20) erhielt man aus einer Fraktion 0.46 g (23%) farblose Kristalle mit Schmp. 222–224°C. Die übrigen Fraktionen ergaben durch Kristallisation aus PE/EE (7:3) 0.31 g (15%) farblose Kristalle mit Schmp. 221–223°C. Blitzchromatographie ihrer Mutterlauge mit PE/EE (70:30) lieferte weitere 0.1 g (5%) farblose Kristalle mit Schmp. 222–224°C. Aus Essigester kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 225–227°C. – MS: $m/z = 322$ (100) [M⁺], 321 (20) [M⁺ – H], 295 (6) [M⁺ – HCN], 269 (4) [M⁺ – CH₂=CH–CN], 256 (9), 245 (9) [M⁺ – Ph], 244 (12), 243 (9), 231 (27), 216 (5), 204 (11).

exo-4,exo-8-Dibrom-endo-4,endo-8-diphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (exo-7), *exo-4,endo-8-Dibrom-endo-4,exo-8-diphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien-2,6-dicarbonitril (endo-7)*: Man gab zu einer Lösung von 0.32 g (1 mmol) **6** in 16 ml Dichlormethan 0.53 g (3 mmol) *N*-Bromsuccinimid und erhitzte die Mischung 23 h unter Rückfluß und Belichten mit einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Osram HWL). Nach vollständigem Umsatz (HPLC)

kühlte man auf 20–25°C, gab 10 ml Dichlormethan zu, extrahierte mit wäßriger 1 M NaOH-Lösung (2 × 20 ml), einer 1:1-Mischung aus gesättigter wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und Wasser (2 × 20 ml) und mit Wasser (2 × 20 ml). Die wäßrigen Lösungen wurden mit Dichlormethan (2 × 10 ml) nachextrahiert. Man trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 0.49 g gelbe Kristalle, die aus *exo*- und *endo-7* bestand (6:1, HPLC). Aus Essigester kristallisierten bei –30°C 0.25 g (52%) *exo-7* als farblose Kristalle mit Schmp. 206–209°C (Zers.). – MS: $m/z = 401$ (0.4), 400 (0.3), 399 (0.5) [M⁺ – Br], 321 (24), 320 (100) [M⁺ – 2 Br], 319 (53), 318 (9), 293 (10) [M⁺ – 2 Br – HCN], 243 (16), 242 (17), 216 (7), 215 (5).

Destillation des Lösungsmittels der Mutterlauge i. Vak. und Kristallisation des Rückstands (0.23 g) aus PE/EE (7:3) ergab 0.14 g (29%) farblose Kristalle mit Schmp. 205–210°C, die aus *exo*- und *endo-7* bestanden (7:3, HPLC).

4,8-Diphenyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-2,6-dicarbonitril (2)

a) Zu einer Lösung von 1.16 g (2.3 mmol) eines Gemischs aus *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo-5* (1:3:1) in 4.2 ml (46 mmol) Trichlorphosphanoxid gab man bei 0°C unter Argon und Rühren vorsichtig 0.23 ml einer 70proz. Lösung von Fluorwasserstoff (9.2 mmol) in Pyridin und rührte 1 h bei 20–25°C. Bei 0°C gab man 11 ml (135 mmol) Pyridin zu und erhitzte 17 h unter Rückfluß bis zur vollständigen Umsetzung (HPLC). Man kühlte auf 0°C und gab 150 ml Dichlormethan und vorsichtig 140 ml wäßrige 1 M H₂SO₄ zu, wusch die organische Phase mit gesättigter wäßriger Kaliumcarbonat- (20 ml) und Natriumchlorid-Lösung (100 ml),

Tab. 10. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ¹³C-NMR-Spektren von Lösungen einiger Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate und des Barbaralans **2** in [D]Trichlormethan. 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

Verb.	quart. C		CH			CH ₂		CN	<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -, <i>m</i> -C	<i>p</i> -C	OSiMe ₃	
	C-2 C-6	C-4 C-8	C-1 C-5	C-3 C-7	C-4 C-8	C-3 C-7	C-9 C-7						
4	212.0	–	50.7	–	41.6	41.9	22.6		143.2	127.0	128.9	127.0	
<i>exo,exo-5</i> ^[a]	72.45	–	37.96	–	42.84	38.26	13.32	121.34	145.03	127.56	128.46	126.25	0.87
<i>exo,endo-5</i> ^[a]	72.54	–	38.75	–	42.69	39.32	18.30	121.40	145.61	127.66	128.46	126.17	0.81
	70.60	–	34.13	–	42.21	39.81		122.22	143.34	127.22	128.77	126.71	1.23
<i>endo,endo-5</i>	70.4	–	34.7	–	42.0	40.4	22.5	122.4	144.2	127.4	128.7	126.6	1.21
6	118.05	–	37.9	143.3	45.0	–	16.7	118.30	139.2	128.3	129.0	127.7	
<i>exo-7</i>	111.69	65.79	43.64	145.71	–	–	25.90	115.69	138.19	129.34	130.28	127.93	
<i>endo-7</i> ^[b]	112.99	64.99	43.64	146.02	–	–	25.11	115.12	138.65	129.01	129.26	127.24	
	114.81	66.46	42.70	146.59	–	–		118.87	141.00	129.33	129.39	128.01	
2	73.0	94.2	31.5	127.41	–	–	17.3	118.4	136.9	127.32	129.31	128.94	

^[a] Gemisch aus *exo,exo*- und *exo,endo-5* (1:3). – ^[b] Gemisch aus *exo*- und *endo-7* (1:2).

trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Blitzchromatographie des orange-farbigen Rückstands mit PE/EE (80:20) ergab 179 mg (24%) orange-farbige Kristalle mit Schmp. 212–214°C.

b) Unter Argon und Rühren gab man bei 0°C zu 0.42 g (1.3 mmol) **6** und 2.4 ml (26 mmol) Trichlorphosphinoxid 6.4 ml (78 mmol) Pyridin und erhitzte 20 h unter Rückfluß. Nach vollständigem Umsatz (HPLC) kühlte man auf 0°C, gab 20 ml Dichlormethan und vorsichtig 30 ml wäßrige 1 M H₂SO₄ zu, wusch die organische Phase mit gesättigter wäßriger Kaliumcarbonat- (5 ml) und Natriumchlorid-Lösung (25 ml), trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (80:20) ergab 97 mg (23%) orange-farbige Kristalle mit Schmp. 212–214°C.

c) Alle Operationen wurden unter Argon und in entgasten, mit Argon gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Man erhitzte eine Suspension von 0.37 g (0.78 mmol) *exo-7* und 0.86 g (6.6 mmol) Zink/Kupfer in 200 ml Ether unter Rühren 5 h unter Rückfluß bis zum vollständigen Umsatz (HPLC). Man filtrierte durch eine 3 × 2-cm-Schicht Kieselgur, wusch das Filtrat mit 150 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 210 mg (84%) orange-farbiges Pulver mit Schmp. 195–202°C. Blitzchromatographie mit PE/EE (80:20) ergab 195 mg (78%) orange-farbige Kristalle mit Schmp. 212–214°C.

d) Unter Argon rührte man ein Gemisch aus 1.72 g (5 mmol) **6**, 3.6 g (15 mmol) Hexachlorethan, 20 ml Dichlormethan, 0.7 ml einer 40proz. wäßrigen Lösung von Tetrabutylammonium-hydroxid (1 mmol) und 13 ml 50proz. Natronlauge kräftig 45 min bis zur vollständigen Umsetzung (HPLC). Man gab 50 ml Dichlormethan zu und tropfte unter Eiskühlung eine eiskalte 1:1-Mischung aus gesättigter wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und Wasser (100 ml) zu. Man extrahierte mit Dichlormethan (2 × 40 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat- (2 × 50 ml) und 10proz. Natriumchlorid-Lösung (2 × 40 ml), trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. bis auf ca. 5–10 ml. Zur Abtrennung des überschüssigen Hexachlorethans filtrierte man durch eine 15 × 6-cm-Schicht Kieselgel (32–63 µm), eluierte mit PE/EE (80:20), destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 1.44 g orange-farbige Kristalle mit Schmp. 200–207°C. Blitzchromatographie mit PE/EE (80:20) und Kristallisation aus PE/EE (50:50) ergaben 0.80 g (50%) ziegelrote Kristalle mit Schmp. 216–218°C.

Tab. 11. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen einiger Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivate und des Barbaralans **2**

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse			
				C	H	N
2	C ₂₃ H ₁₆ N ₂	320.4	Ber.	86.22	5.03	8.74
			Gef.	86.02	4.88	8.58
4	C ₂₁ H ₂₀ O ₂	304.4	Ber.	82.86	6.62	
			Gef.	83.04	6.79	
<i>endo,endo-5</i>	C ₂₉ H ₃₈ N ₂ O ₂ Si ₂	502.8	Ber.	69.28	7.62	5.57
			Gef.	69.51	7.89	5.64
6	C ₂₃ H ₁₈ N ₂	322.4	Ber.	85.86	5.63	8.69
			Gef.	86.04	5.82	8.65
<i>exo-7</i>	C ₂₃ H ₁₆ Br ₂ N ₂	480.2	Ber.	57.53	3.36	5.83
			Gef.	57.31	3.23	5.63

Nach Einengen der Mutterlauge kristallisierten weitere 0.12 g (7%) orange-farbige Kristalle mit Schmp. 212–215°C. — Differential-Thermoanalyse: Endotherme Umwandlung (Schmelzen) bei 215°C, anschließend exotherme Umwandlung. — MS: *m/z* = 320 (100) [M⁺], 319 (52) [M⁺ – H], 293 (11) [M⁺ – HCN], 292 (9), 243 (17) [M⁺ – Ph], 242 (18), 216 (8) [M⁺ – HCN – Ph], 215 (6), 214 (7), 190 (10), 160 (8), 140 (12).

Röntgen-Strukturbestimmungen: Die Verbindungen lagen als transparente, farblose (**4**, *endo,endo-5*) oder ziegelrote (**2**) 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 2Θ = 55°C (Graphit-Monochromator, Wyckoff-Scan). Die Messungen erfolgten mit dem System Syntex P₃ (*endo,endo-5*) oder Nicolet R3m/V (**2**, **4**), die Auswertungen mit einer Rechenanlage Micro-Vax II und dem Programm-System SHELXTL-PLUS^[15]. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert; Wichtungsschema für R_w = 1/σ². Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt^[16].

[1] Die Ergebnisse stammen aus den Dissertationen von K. Knoll, Univ. Würzburg, 1993, und T. Herkert, Univ. Würzburg, 1991, sowie aus unveröffentlichten Versuchen von Dipl.-Chem. E. Geißler, Univ. Würzburg, 1985–1986.

[2] H. Quast, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1047–1060.

[3] 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.

[4] P. A. Knott, J. M. Mellor, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 670–674.

[5] H. Quast, C. Becker, E. Geißler, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.

[6] 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.

[7] T. Livinghouse, *Org. Synth., Coll. Vol.* **1990**, *7*, 517–521.

[8] D. A. Evans, G. L. Carroll, L. K. Truesdale, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 914–917.

[9] M. Oda, A. Yamamuro, T. Watabe, *Chem. Lett.* **1979**, 1427–1430.

[10] H. Quast, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 969–973.

[11] [11a] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 96–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 93–94. —

[11b] Zusammenfassung der Methoden zur Synthese von Barbaralanen: H. Quast, E. Geißler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1805–1813.

[12] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2754–2760.

[13] H. Quast, A. Mayer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1291–1306.

[14] J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 433–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 401–410.

[15] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi), Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, **1986**, Kap. 23, S. 301–324.

[16] N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **1975**, *44*, 196–211; N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 171–230.

[17] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1992**, S. 25.

[18] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 108.

[19] 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.

[20] J. A. Peters, J. M. A. Baas, B. Van De Graaf, J. M. Van Der Toorn, H. Van Bekkum, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3313–3323.

[21] H. Quast, A. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 515–518.

[22] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 27–35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 115–122.

- ^[23] L. M. Jackman, A. Benesi, A. Mayer, H. Quast, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1512–1513; H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 955–968.
- ^[24] H. Quast, J. Carlsen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2757–2763.
- ^[25] H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 606–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 631–632.
- ^[26] W. F. Seyer, C. H. Davenport, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2425–2427.
- ^[27] S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, 1. Aufl., Dekker, New York, **1973**, S. 92.
- ^[28] 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.
- ^[29] 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.
- ^[30] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**, S. 125–128, 832–833.
- ^[31] G. Hesse, B. P. Engelbrecht, H. Engelhardt, S. Nitsch, *Z. Anal. Chem.* **1968**, *241*, 91–96.
- ^[32] W. Bunge, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1962**, Bd. 1/2, S. 840–841.
- ^[33] T. F. Corbin, R. C. Hahn, H. Shechter, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1973**, *5*, 328–332.
- ^[34] M. Schlosser, V. Ladenberger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 193–197.
- ^[35] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
- ^[36] 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-56921, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[27/93]