

### 133. Die Chlorierung des Hexamethyl-Dewar-Benzols

von Ulrich Burger und Arlette Delay

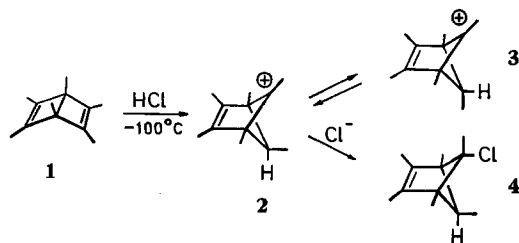
Département de chimie organique de l'Université de Genève  
30, quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211 Genève 4

(29. IV. 73)

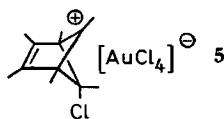
*Summary.* It has been shown that addition of chlorine to hexamethyl-Dewar-benzene is a stereospecific process and yields exclusively 5-*endo*-chloro-hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl chloride. This supports the suitability of  $\text{SbCl}_5$  as a model reagent for olefin chlorination.

Hexamethyl-Dewar-benzol **1** [1] zeigt gegenüber elektrophilen Reagenzien ein vielseitiges Verhalten. Cheletrope und verwandte Reaktionen sowie einstufige Cycloadditionen, in die **1** als zweifaches  $\pi$ -System eingeht, erfolgen überwiegend von der *exo*-Seite her. Zu diesem Reaktionstyp gehören die Carben- und Carbenoid-Additionen [2] [3], die Epoxydierung [1] [4], eine 1,3-dipolare Cycloaddition [5] und andere<sup>1)</sup>. In der Mehrzahl der genannten Fälle bleibt dabei das Molekelskelett von **1** erhalten. Die Bildung einer Reihe von Metallcarbonylkomplexen [7], in die **1** als zweizähniger Ligand eingeht sowie Homo-Diels-Alder-Reaktionen [1] [8] erfolgen notwendigerweise von der *endo*-Seite her.

Kennzeichnend für zweistufige Additionen ist die unausweichliche Skelettlagerung von **1**<sup>2)</sup> [10] [11]. So wird beispielsweise die Anlagerung von Chlorwasserstoff unterhalb  $-100^\circ$  durch ausschliessliche *endo*-Protonierung eingeleitet, der unmittelbar die [1,2]-Verschiebung zum Bicyclo[2.1.1]hexenylkation (**2**) folgt [11].



Unser Interesse für die Anlagerung von Chlor an Hexamethyl-Dewar-benzol wurde durch eine interessante Beobachtung von Hüttel *et al.* [12] erweckt, wonach **1** mit Gold(III)chlorid unter Disproportionierung zum *endo*-5-Chlor-hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat (**5**) und einem Gold(I)komplex reagiert. Die

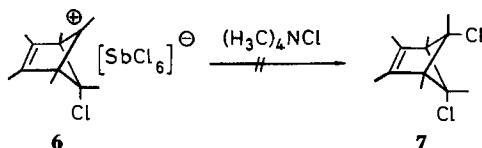


<sup>1)</sup> Eine mögliche Ausnahme bildet die Reaktion mit  $\text{OsO}_4$  [6].

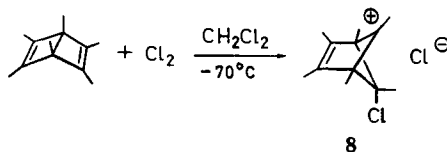
<sup>2)</sup> Das Gesagte ist nicht ohne weiteres auf das unsubstituierte Dewar-benzol übertragbar [9].

ausschliessliche *endo*-Orientierung des Chloratoms in **5** liess einen einleitenden *endo*-Angriff an **1** vermuten, wobei dieser durch vorgelagerte Komplexierung mit dem Gold(III)chlorid bedingt sein könnte.

Etwas überraschend schien es zunächst, dass das Kation von **5** entgegen dem sonstigen Verhalten von Olefinen gegenüber Gold(III)chlorid kein zweites Chloratom einbaut [12] [13], während die Bildung von **4** aus **2** bekannt war [11a]. Wir haben diesen Befund bestätigen können. *Huisgen et al.* [14] hatten bei ihren Untersuchungen über die Anlagerung von Chlor an Cyclooctatetraen in Antimonpentachlorid einen sehr guten Chloroniumdonator gefunden.  $\text{SbCl}_5$  verhält sich nun gegenüber **1** dem Gold(III)chlorid ganz analog [12]. Wir setzten das auf diesem Wege zugängliche Hexachloroantimonat **6** sowohl in Methylenechlorid als auch in  $\text{SO}_2$  bei  $-60^\circ$  mit Tetramethylammoniumchlorid um. Auch nach 24stündiger Reaktionsdauer war in keinem der beiden Lösungsmittel die Bildung eines Dichlorids (**7**) oder eines durch Angriff an C(2) entstandenen Analogens nachweisbar. Das Kation von **6** blieb unverändert. Zwischen der Bildung von **4** und der Bildung von **7** wird offensichtlich die Grenze des stereochemisch noch Möglichen überschritten.



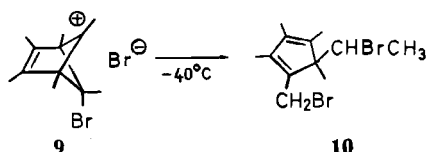
Leitet man nun eine äquivalente Menge Chlorgas im Sauerstoffstrom [15] bei  $-70^\circ$  in eine Lösung von **1** in Methylenechlorid, so fällt eine farblose, kristalline Verbindung aus. Diese ist bei  $-70^\circ$  in  $\text{SO}_2$  leicht löslich, was ihren Salzcharakter unterstreicht. Ihr  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{SO}_2$  (TMS als interner Standard) zeigt bei  $-70^\circ$  vier Singulette im Verhältnis 2:1:2:1, deren chemische Verschiebungen [ $\delta$  (ppm): 2,27, 1,95, 1,68 und 1,58] sehr gut mit den für das Tetrachloroaurat **5** und das Hexachloroantimonat **6** gefundenen Werten übereinstimmen. Dem Salz kommt damit die Struktur des *endo*-5-Chloro-hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenylchlorids (**8**) zu. Als einziges nennenswertes Nebenprodukt tritt bei der Anlagerung von Chlor an **1** Hexamethylbenzol mit bis zu 5% auf.



Nach diesen Befunden erfolgt die Addition von Chlor an Hexamethyl-*Dewar*-benzol von der *endo*-Seite her. Die Tatsache, dass nur **8**, nicht aber sein Epimeres mit *exo*-ständigem Chloratom entsteht, lässt vermuten, dass bei dieser Reaktion keine Epimerisierung eintritt, wie sie für die Kationen **2** und **3** beobachtet wurde [11c]. Zugleich wird die vorzügliche Eignung von Antimonpentachlorid als Modellreagens für die Anlagerung von Chlor an Olefine hier auf erster Stufe voll bestätigt.

Während wir diese Untersuchungen durchführten, berichteten *Hogeveen & Kwant* [11b] über die Anlagerung von Brom an **1**. Hierbei entsteht die **8** entsprechende, in

Methylenchlorid allerdings gut lösliche Bromverbindung **9**. Ein Analogon zur thermischen Umlagerung von **9** in das Cyclopentadienderivat **10** konnten wir für die Chlorverbindung nicht beobachten.



In  $\text{SO}_2$  ist **8** bis  $-10^\circ$ , der höchsten von uns gemessenen Temperatur, stabil. In Methylenchloridsuspension zersetzt sich **8** bei  $-20^\circ$  unter Eliminierung von Chlorwasserstoff.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Schäfer & H. Hellmann, *Angew. Chem.* **79**, 566 (1967).  
 [2] E. V. Dehmlow, *Tetrahedron* **28**, 175 (1972).  
 [3] Eu. Müller & H. Kessler, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3037.  
 [4] a) L. A. Paquette, S. A. Lang Jr., S. K. Porter & J. Clardy, *Tetrahedron Letters* **1972**, 3137, 3141; b) H. N. Junker, W. Schäfer & H. Niedenbrück, *Chem. Ber.* **100**, 2508 (1967).  
 [5] L. A. Paquette, R. J. Haluska, M. R. Short, L. K. Read & J. Clardy, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 529 (1972).  
 [6] C. R. Krow & J. Reilly, *Tetrahedron Letters* **1972**, 3129, 3133.  
 [7] J. W. Kang, K. Moseley & P. M. Maitlis, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5970 (1969) und dort zit. Literatur.  
 [8] D. M. Lemal & J. P. Lokensgard, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5934 (1966).  
 [9] E. E. v. Tamelen & D. Carty, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 6102 (1971).  
 [10] A. G. Anastassiou & S. W. Eachus, *Chem. Commun.* **1970**, 429.  
 [11] a) H. Hogeveen & P. W. Kwant, *Tetrahedron Letters* **1972**, 3197; b) H. Hogeveen & P. W. Kwant, *ibid.* **1973**, 423; c) H. Hogeveen & H. C. Volger, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **88**, 353 (1969); d) L. A. Paquette, C. R. Crow, J. M. Bollinger & G. A. Olah, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7147 (1968).  
 [12] R. Hüttl, P. Tauchner & H. Forkl, *Chem. Ber.* **105**, 1 (1972).  
 [13] R. Hüttl, H. Reinheimer & K. Nowak, *Chem. Ber.* **101**, 3761 (1968).  
 [14] R. Huisgen & J. Gasteiger, *Angew. Chem.* **84**, 1187 (1972).  
 [15] M. L. Poutsma, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4285, 4293 (1965).

### 134. Crystal Structure Analysis of a *trans,trans*-Cyclodeca-1,6-diene Derivative

by David N. J. White<sup>1)</sup>

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(29. III. 73)

**Summary.** An X-ray crystal structure analysis of the higher melting diastereoisomer of 2,7-dibromo-3,8-dimethoxy-*trans,trans*-cyclodeca-1,6-diene (monoclinic;  $a = 5.76$ ,  $b = 10.43$ ,  $c = 11.32$  Å,  $\beta = 94.04^\circ$ ; space group  $P2_1/n$ ;  $Z = 2$ ) has confirmed the NMR. assignment of the molecular conformation and the *trans* configuration of the methoxy groups. The *trans,trans*-

<sup>1)</sup> Present address: Chemistry Department, The University, Glasgow G12 8QQ, Scotland, U.K.