

## 6. Bildung eines hochexplosiven Valenzisomeren des Indens aus Dilithiopentalen und Chlorcarben

von Ulrich Burger und Bernard Bianco

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30, quai Ernest-Ansermet,  
CH-1211 Genève 4

(20. X. 82)

---

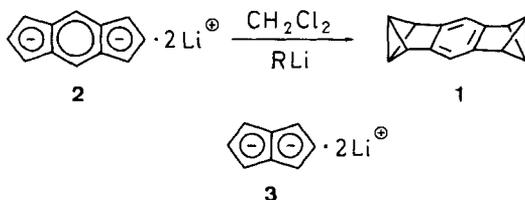
### Formation of a Highly Explosive Valence Isomer of Indene from Dilithiopentalene and Chlorocarbene

#### Summary

The principal product of the reaction of dilithiopentalene (**3**) with methylithium and methylene chloride is shown by difference-FT-NMR. spectroscopy to be tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]nona-1,7-diene (**8**). This laterally bridged benzvalene derivative explodes violently at temperatures as low as  $-40^\circ$  when concentrated. Controlled rearrangement in diluted solution gives indene (**4**). The key step in the formation of the tetracyclic C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>-compound **8** is suggested to be an intramolecular 1,4-carbene addition.

---

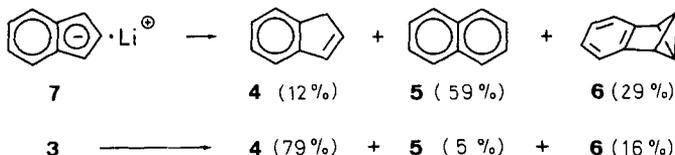
Wir haben kürzlich über die Synthese des *sym*-Benzvaleno-benzobenzvalens (**1**) berichtet. Dieses doppelte Valenzisomere des Anthracens wurde bei der Reaktion von Dilithio-*s*-indacen (**2**) mit überschüssigem Butyllithium und Dichlormethan erhalten [1]. Die Methode, Bicyclobutan-Einheiten durch Addition von Chlorcarben an Lithiumsalze aromatischer Anionen zu erzeugen, war mehrfach auf aromatische Monoanionen angewandt worden [2] und war Gegenstand mechanistischer Untersuchungen in unserem Laboratorium [3]. Ermutigt und verleitet durch die beachtliche thermische Stabilität des Anthracenisomeren **1**, haben wir jetzt das Verhalten von Dilithiopentalen (**3**), gegenüber überschüssigem Chlorcarben (oder Carbenoid<sup>1)</sup>) untersucht. Die Hauptreaktion nahm einen unerwarteten Verlauf, der wichtigen Einblick in dieses verhältnismässig junge Kapitel der Carbenchemie gestattet.



<sup>1)</sup> Zum Carbenoid-Carben-Problem s. [4] und die dortigen Zitate.

**Befunde.** – Das Lithiumsalz **3** [5] wurde durch Umsatz von Dihydropentalen (Tautomerengemisch) [6] mit Methyllithium in Diäthyläther erhalten und durch Zusatz von Pentan ausgefällt. Die Reaktion von **3** in Dimethyläther bei  $-78^\circ$  mit jeweils sechsfachem molarem Überschuss an Methyllithium und Dichlormethan ergab nach der Aufarbeitung bei Raumtemperatur die drei Kohlenwasserstoffe Inden (**4**), Naphthalin (**5**), und Benzobenzvalen (**6**). Unter identischen Reaktionsbedingungen ergab Indenyllithium (**7**) die gleichen Produkte, aber in ganz anderem Mengenverhältnis (s. *Schema 1*).

*Schema 1.* Produktvergleich der Reaktion von **3** und von **7** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeLi}$  (Aufarbeitung bei Raumtemperatur)

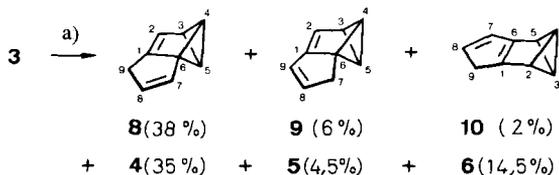


Aus dem auffallend unterschiedlichen Verhältnis **5/6**, das im einen Falle 0,31 (für **3**) und im anderen Falle 2,03 (für **7**) betrug, mussten wir schliessen, dass das Indenyl-anion nicht die bilanzmässig entscheidende Zwischenstufe auf dem Weg von **3** zu **4** und **6** sein kann.

Die Reaktion des Dilithiopentalens (**3**) mit überschüssigem Methyllithium und Dichlormethan wurde wiederholt. Die Rohprodukte wurden diesmal jedoch durch HV.-Destillation (flash distillation) bei  $-78^\circ$  bis  $-50^\circ/10^{-4}$  Torr vorge-reinigt. Nach Austausch von Dimethyläther gegen Dideuteriodichlormethan wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $-70^\circ$  aufgenommen. Es enthüllte neben den bereits bekannten Produkten **4**, **5** und **6** die Anwesenheit dreier weiterer Verbindungen, die durch scharfe Dublette bzw. Triplette im Bereich  $\delta$  3,8–4,4 ppm auffielen. Diese Signale zeigten alle für Benzvalenderivate typische Kopplungen von 1,6 Hz. Wir nehmen vorweg, dass es sich um die neuartigen  $\text{C}_9\text{H}_8$ -Isomeren **8** (38%), **9** (6%) und **10** (2%) handelt (*Schema 2*).

Ein Versuch (12 mmol-Ansatz), die Verbindungen durch fraktionierende HV.-Destillation bei tiefen Temperaturen weiter zu reinigen, endete bei einer Badtemperatur von ca.  $-40^\circ$  mit einer heftigen Explosion und erheblichem Schaden an der Vakuumanlage<sup>2)</sup>.

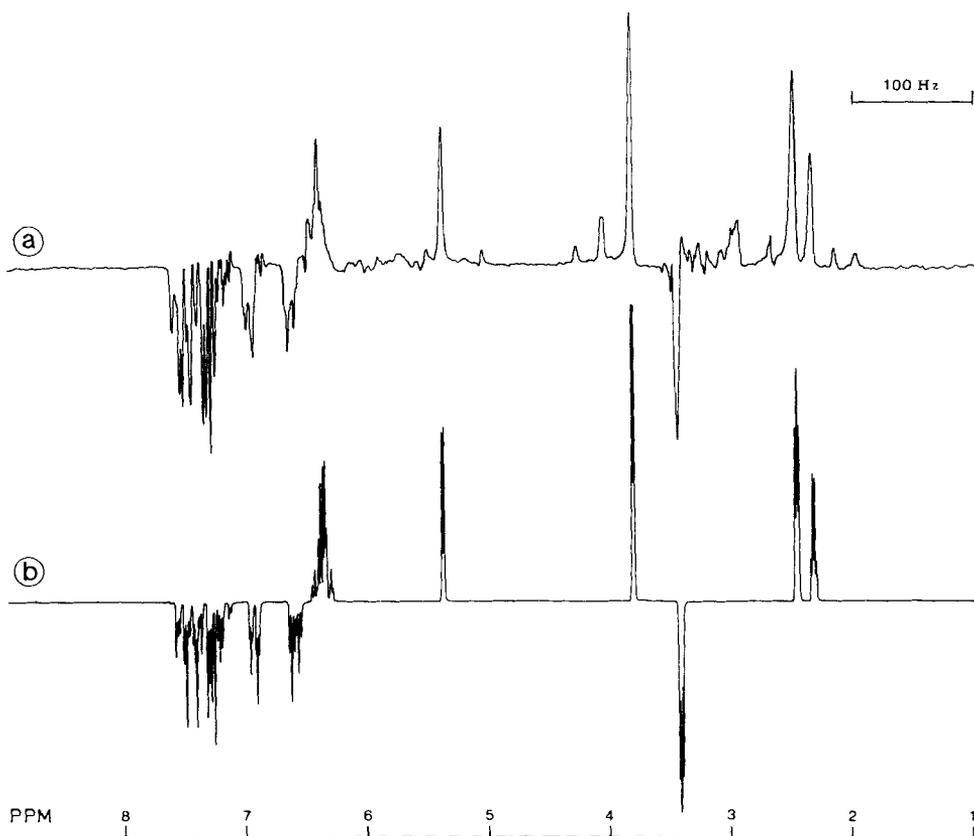
*Schema 2*



a)  $\text{MeLi}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Dimethyläther bei  $-78^\circ$ . Produktanalyse bei  $-70^\circ$ .

2) Bei anderer Gelegenheit explodierte ein NMR.-Röhrchen, das im Gemisch ca. 5% der Verbindung **8** enthielt, als wir es ohne sofortige Kühlung aus der Tieftemperatur-NMR.-Sonde nahmen.

Da im obengenannten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch rasche HV.-Destillation vorgereinigten Gemisches weite Bereiche durch Lösungsmittel und andere Produkte überdeckt waren, und da wir die Benzvalenderivate wegen ihrer extremen Thermolabilität nicht isolieren konnten, haben wir eine Differenz-FT-NMR.-Technik angewandt, um weitere spektroskopische Informationen zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde zunächst das  $^1\text{H-FT-NMR}$ -Spektrum (A) des Rohgemisches bei  $-70^\circ$  gemessen und in Form seines Freie-Induktions-Abklangs (FID) auf Magnetband gespeichert. Dann wurde das NMR.-Röhrchen – aus Sicherheitsgründen in einem externen Kältebad – langsam (ca. 15 Min.) auf  $0^\circ$  erwärmt, wieder abgekühlt und sein Spektrum (B) erneut bei  $-70^\circ$  gemessen und gespeichert. Die Differenz der beiden Spektren (A-B) ist in der *Figur* unter a) gezeigt. Die Resonanzen thermolabiler Verbindungen erscheinen jetzt als positive Signale, diejenigen ihrer Umlagerungsprodukte erscheinen negativ, während alle Verbindungen, die keiner Konzentrationsänderung unterliegen, im Differenz-NMR.-Spektrum nicht mehr auftreten.

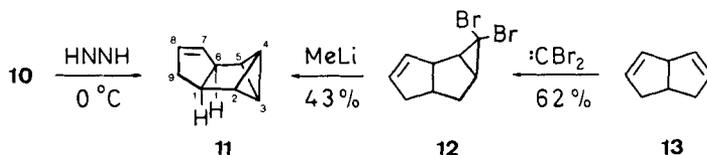


Figur. a) Experimentelles Differenz- $^1\text{H-FT-NMR}$ -Spektrum (100,1 MHz/ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der Umlagerung **8** (Hauptsubstanz) + **9** + **10**  $\rightarrow$  **4**. b) Berechnetes Differenz-Spektrum der Umlagerung **8**  $\rightarrow$  **4**.

Aus dem Spektrum *a* entnimmt man ohne Mühe, dass während des Aufwärmens von  $-70^\circ$  auf  $0^\circ$  lediglich Inden entstanden ist. Das legt nahe, dass es sich bei seinen Vorstufen ebenfalls um  $C_9H_8$ -Verbindungen handelt. Übereinstimmend damit weist die Haupt-Ausgangssubstanz im Spektrum *a* fünf positive Signalgruppen auf und zwar, in Richtung zunehmender Feldstärke, im Verhältnis 2:1:2:2:1. Aufgrund der chemischen Verschiebungen, Intensitäten und der Feinstruktur, sowie gestützt auf Entkopplungsexperimente<sup>3)</sup>, ordnen wir der mengenmässig dominierenden Verbindung die Struktur des Tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]nona-1,7-diens (**8**) zu. Zum leichteren Verständnis vom Spektrum *a* wird das für den Umlagerungsprozess **8** → **4** berechnete Differenz-NMR.-Spektrum *b* gezeigt (die Nebenprodukte wurden bei der Simulierung nicht berücksichtigt).

Eines dieser Nebenprodukte weist ein Dublett ( $^3J = 1,6$  Hz) bei  $\delta$  4,05 ppm auf. Die Entkopplung belegt, dass sein Spinpartner bei  $\delta$  2,20 ppm erscheint. Wegen dieser Ähnlichkeit mit **8** nehmen wir an, dass es sich um Tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]nona-1,8-dien (**9**) handelt. Einem weiteren Nebenprodukt, das nur zu *ca.* 2% auftritt, ordnen wir die Struktur des Tetracyclo[4.3.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]nona-1(6),7-diens (**10**) zu. Massgeblich hierfür sind die folgenden Befunde: Die Molekel besitzt ein dem unsubstituierten Benzvalen sehr ähnliches, scheinbares [ $A_2M_2$ ]-Spinsystem bei  $\delta$  2,28 und 4,22 ppm, das wiederum die typische Bicyclobutankopplung von 1,6 Hz aufweist; die Verbindung ist thermisch etwas stabiler als die lateral verbrückten Isomeren **8** und **9**. Bei der Reaktion des Rohgemisches mit Diimin [7] [8] bei  $0^\circ$  wird das von **10** abgeleitete Hydrierungsprodukt **11** in kleiner Menge erhalten. Letzteres wird eindeutig durch GC.- und  $^1H$ -NMR.-Vergleich mit authentischem Material identifiziert (Schema 3). Die unabhängige Synthese von **11** geht von Tetrahydropentalen (**13**) (Tautomerengemisch) [9] aus. Reaktion des Dibromcarbenadduktes (**12**) mit Methylithium ergibt nach bekanntem Vorbild [10] den Kohlenwasserstoff **11**.

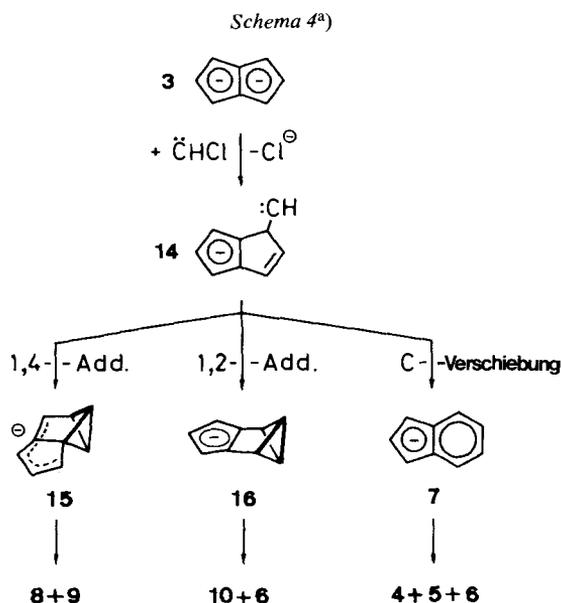
Schema 3



**Diskussion.** – Praktisch alle bekannten Reaktionen von Lithiumsalzen aromatischer Anionen mit Alkylolithium/Dichlormethan lassen sich bisher so deuten, dass in einem einleitenden, ladungskontrollierten Prozess zunächst *eine* neue C, C-Bindung gebildet wird. Das Resultat ist ein exocyclisches Carbenoid bzw. Carben [3c]. In einem Fall konnten wir eine derartige Zwischenstufe, nämlich das (5-Methylcyclopenta-1,3-dien-5-yl)carben, auf unabhängigem Wege erzeugen und zeigen, dass es tatsächlich den intramolekularen Ringschluss zum Benzvalenskelett eingeht [3c]. Übereinstimmend mit dem mechanistischen Modell, sind einige exocyclische Carbenoide, die bei der entsprechenden Reaktion heteroaromatischer Anionen gebildet werden, durch eliminierende Ringspaltung [11] «abgefangen» worden [12].

<sup>3)</sup> Auf normale Weise anhand des Rohgemisches durchgeführt.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die Reaktion des Dilithiopentalens (**3**) mit Methylolithium/Dichlormethan, dann ist das anionische exocyclische Carben **14** die zentrale Zwischenstufe im Reaktionsgeschehen (*Schema 4*).



a) Die in den Schritten **14** → **15** und **14** → **16** entstehenden C,C-Bindungen sind verstärkt gezeichnet.

Die drei durch intramolekularen Ringschluss bzw. durch C-Verschiebung gebildeten Anionen **15**, **16** und **7**<sup>4)</sup> können die Bildung aller Endprodukte zwanglos erklären. Das Indenyl-anion **7** ist mutmasslich alleinige Vorstufe von Naphthalin (**5**). Da letzteres nur zu ca. 5% gebildet wird, dürfte auch **7** nur eine untergeordnete Rolle im Gesamtgeschehen spielen. Das Anion **16**, Resultat der klassischen intramolekularen Cyclopropanring-Bildung (d.h. 1,2-Addition), ist vermutlich die bilanzmässig wichtigste Vorstufe von Benzobenzvalen (**6**). Der überraschendste Befund unserer Untersuchungen ist freilich das dominierende Auftreten der intramolekularen 1,4-Addition, d.h. der Reaktion **14** → **15**. Das Anion **15** ist im Gegensatz zu **16** und **17** nicht mehr aromatisch. Das erklärt seine hohe Basizität und wirksame Reprotonierung zu **8** bzw. **9**. Dichlormethan ist eine plausible Protonenquelle.

Wir haben kürzlich vorgeschlagen, dass die Reaktion des Grundkörpers aromatischer Anionen, d.h. des Cyclopentadienids, mit Chlorcarben dank idealer Symmetrie- und Entropieverhältnisse über eine intramolekulare 1,4-Carbenaddition zum Benzvalen führt [3c]. Diese Annahme wurde sowohl experimentell als auch

4) Verbindung **7** muss nicht über eine C-Verschiebung aus **14** entstehen; sie könnte auch das thermische Umlagerungsprodukt von **15** sein.

rechnerisch erhärtet. Wie man sich leicht anhand einer einfachen *Hückel*-MO-Rechnung für das endocyclische  $\pi$ -System von **14** überzeugen kann, ist auch im vorliegenden Fall die linear-cheletrope 1,4-Addition erlaubt. Erstaunlich ist, dass sie trotz der starken Abweichung von der idealen  $C_s$ -Symmetrie der 1,2-Addition den Rang ablaufen kann.

**Ausblick.** – Beachtet man, dass **3** und **7** isoelektronische Anionen sind, dann drängt sich der Verdacht auf, dass auch die Reaktion des Indenyllithiums mit Chlorcarben über eine analoge intramolekulare 1,4-Addition zum Naphthalin führt. Markierungsexperimente (s. [3b] und dortige Zitate) stehen in der Tat damit im Einklang und bedürfen möglicherweise einer neuen Interpretation. Unsere Untersuchungen zu diesem Problem werden fortgeführt.

Für wertvolle Hilfe und Ratschläge sind wir Herrn *J.-P. Saulnier* (NMR.) verpflichtet. Finanziell wurde diese Arbeit durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* – Arbeiten mit dem extrem sauerstoffempfindlichen Dilithiopentalen wurden unter Ar durchgeführt. Der Gehalt ätherischer Methylolithiumlösungen wurde vor Gebrauch durch *Gilman*-Doppeltitration [13] ermittelt. Der Kontakt von Benzvalenderivaten mit Metallgegenständen (GC.-Injektionsnadeln, Spateln usw.) wurde, wenn immer möglich, vermieden. Gas-Chromatographie (GC.): *Carlo-Erba Fractovap F-11*, Glassäulen, semipräparativ. Massenspektren (MS.) ( $m/z$ ): *Varian MAT-SMA*-Spektrometer.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\delta$  (ppm) relativ internem TMS;  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $m$  = Multipllett,  $J$  (Hz) scheinbare oder reelle Kopplungskonstante): *Bruker WM-360*-Spektrometer, 360 MHz oder *Varian XL-100-FT*-Spektrometer, 100,1 MHz.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ( $\delta$  (ppm) relativ internem TMS; Multiplizität bei 'off-resonance'-Entkopplung:  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett): *Bruker WM-360*-Spektrometer, 90,6 MHz. Weitere Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur, i.V. = im Vakuum, i.HV. = im Hochvakuum.

*Differenz-FT-NMR-Spektren.* Experimentelle FID's (8 K) wurden mittels eines *Varian 620L*-Computers (32 K) und gekoppeltem *Sykes-120* Compucorder (Magnetbandspeicher) gespeichert. Differenzen zweier Spektren nach *Fourier*-Transformation wurden mit dem *DIFFSPEC*-Programm (*Varian*-Software) erhalten. Simulationen wurden mit Hilfe eines modifizierten *SIMEQ-II*-Programms (*Varian*-Software) durch Berechnung von  $4 \times 4$ -Spin- $\frac{1}{2}$ -Blöcken durchgeführt. Trialparameter wurden überwiegend (*vide infra*) den 360-MHz-Spektren entnommen. Transannulare Kopplungen unter 0,4 Hz wurden vernachlässigt.

*Herstellung einer Lösung von Dilithiopentalen (3) in Dimethyläther.* Vgl. [5b] und [6]. Eine Lösung von 10,6 g (40 mmol) 8,8-Dibromobicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien [14] in 200 ml  $\text{O}_2$ -freiem abs. Äther wurde unter Ar bei  $15^\circ$  mit 25 ml (40 mmol) einer 1,6*N* ätherischen Methylolithiumlösung (*Fluka*) umgesetzt. Nach Kühlen auf  $-40^\circ$  wurden ca. 100 ml Äther mit verbleibendem Methylbromid i.V. abgezogen. Die verbleibende Lösung wurde dann bei  $-40^\circ$  über eine *Hünig*-Brücke unter progressiv erhöhtem Vakuum (bis  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr) in ein vortariertes und mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühltes Gefäß überdestilliert. Zu der so gewonnenen ätherischen Lösung von Dihydropentalen (Ausbeute ca. 40% [6]) wurden bei  $-78^\circ$ , unter strengem  $\text{O}_2$ -Ausschluss, 40 ml (64 mmol) Methylolithium 1,6*N* in Äther gegeben. Während 8 Std. wurde die Lösung auf  $0^\circ$  aufgetaut, dann wieder auf  $-30^\circ$  abgekühlt und mit 200 ml vorgekühltem abs. Pentan versetzt. Dabei fiel das mikrokristalline Salz **3** aus. Die Lösungsmittel wurden durch eine Tauchnutsche abgezogen. Anschliessend wurde der Niederschlag noch 2mal bei  $-78^\circ$  mit je 100 ml vorgekühltem abs. Pentan gewaschen und i.V. getrocknet. Das Gefäss wurde unter Ar verschlossen und bei RT. zurückerhitzt. Ausbeute an **3**  $1,4 \pm 0,2$  g (12 mmol). Für die Weiterverwendung wurde das Salz bei  $-78^\circ$  durch Einkondensieren von 250 ml über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknetem Dimethyläther gelöst.

**Reaktion von 3 mit MeLi/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.** Zu der Lösung von 3 (12 mmol) in 250 ml Dimethyläther wurden bei –78° Methylolithium (3 × 15 ml, 1,6N in Et<sub>2</sub>O) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 1,54 ml) alternierend in jeweils drei Portionen gegeben. Anschliessend wurden weitere 1,54 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugesetzt. Nach 1 Std. Stehenlassen bei –78°, wurden die Lösungsmittel bei dieser Temperatur i.V. (bis 10<sup>-1</sup> Torr) weitgehend abgezogen (Schutzschild, Explosionsgefahr!). Zum Gemisch wurden 6 ml gut vorgekühltes CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und dann alle flüchtigen Produkte zügig i.HV. (10<sup>-4</sup> Torr) in ein mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühltes Schlenkrohr abdestilliert. Eine Probe des Destillates wurde bei –78° durch eine kurze Teflonkanüle mit Ar in ein NMR.-Röhrchen gedrückt und für die Tieftemperaturanalyse eingeschmolzen<sup>5</sup>). Die Totalausbeute an C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-Verbindungen (nach langsamem Auftauen in Form von 4, 5 und 6 bestimmt) betrug 6,7 mmol (56%) (zur Produktverteilung s. *Schemata 1* und 2). Die Verbindungen 4, 5 und 6 [2a] wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR. von 8 (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –70°): 6,30 und 6,40 (*m*, H–C(7) und H–C(8)); *m* gibt reines *AB*-System bei Entkopplung von H<sub>2</sub>C(9), *J*(*AB*) = 5,6; 5,35 (schmales *m*, H–C(2), verschärft sich bei Entkopplung von H–C(3)); 3,81 (*d*, <sup>3</sup>*J* = 1,6, H–C(4) und H–C(5), koppelt mit H–C(3)); 2,45 (schmales *m*, H<sub>2</sub>C(9)); 2,30 (schmales *m*, H–C(3), wird zu *d* (*J* ≈ 1,5) bei Entkopplung von H–C(4) + H–C(5)).

Zur versuchsweisen Strukturzuordnung von 9 und 10 s. Text.

**Reduktionsversuche an Verbindung 10 mit Diimin.** Vgl. [8]. Verbindung 3 (12 mmol) wurde wie vorstehend bei –78° in Dimethyläther mit MeLi/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Dimethyläther wurde bei –78° i.V. abgezogen und durch 200 ml Diäthyläther ersetzt. Dieses Gemisch wurde durch eine Teflonkanüle in ein offenes Dreihalsgefäss gepresst (Ar-Druck). In dem Dreihalsgefäss war ein kräftig gerührtes und im Eisbad gekühltes Gemisch aus 50 g (1 mol) Hydrazinhydrat, 49 g (0,8 mol) Äthanolamin und 200 ml Glycolmonomethyläther vorgelegt. Gleichzeitig mit dem Einpressen der Reaktionslösung wurde aus einem Tropftrichter eine Lösung von 110 g K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (325 mmol) in 250 ml Wasser in kontinuierlichen Strahl zugegeben. Das Gemisch wurde ausgeäthert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und an der Drehbandkolonne eingedampft. Der Rückstand wurde i.HV. vorgereinigt und im GC. (*Silicon SE-30*, 100°) analysiert. Durch Retentionsvergleich mit authentischem 11 wurde in dem Vielkomponentengemisch ein Pik lokalisiert und dann isoliert, der sich mit dem unabhängig synthetisierten Material laut <sup>1</sup>H-NMR. identisch erweist. Reduktionsprodukte, die auf ein Überleben des Skeletts von 8 schliessen liessen, wurden nicht gefunden.

**Herstellung von Tetracyclo[4.3.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]nona-7-en (11) aus 13.** Zu einer Lösung von 3,07 g (29 mmol) 13 (Tautomerengemisch) [9] und 10 ml (115 mmol) CHBr<sub>3</sub> in 100 ml Pentan wurde bei 0° eine Lösung von 6,5 g (58 mmol) *t*-BuOK in 100 ml *t*-BuOH getropft. Es wurde 4 Std. bei 0° gerührt, hydrolysiert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i.V. eingedampft. Chromatographie auf einer 10-cm-Kolonne (Kieselgel *Merck-60*, Hexan) gab als Kopffraktion 5,0 g (18 mmol) 12 (Tautomerengemisch): bei RT. leicht zersetzliche farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, DCCl<sub>3</sub>): 5,7–5,4 (2 *m*, 2 olef. H); 3,4–1,5 (8 H, Signalmassiv).

Verbindung 12 (5,0 g, 18 mmol) wurde ohne weitere Reinigung bei 0° in 100 ml Äther gelöst. Unter Ar wurden 11,2 ml (18 mmol) MeLi (1,6N in Äther) zugetropft. Nach 15 Min. wurde hydrolysiert, ausgeäthert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und eingeengt. Verbindung 11 ist laut GC. (*Silicon SE-30*, 6 *m*, 100°) Hauptprodukt (43%) von acht Piken und stellt eine farblose Flüssigkeit mit unangenehm fauligem Geruch dar. – <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, DCCl<sub>3</sub>): 5,60 (*m*, *J*(7,8) = 5,8, 1 H, H–C(7)); 5,48 (*m*, 1 H, H–C(8)); 2,98 (*m*, *J*(1,6) = 8,0, 1 H, H–C(6)); 2,47 (*m*, *J*(1,6) = 8,0, 1 H, H–C(1)); 2,25 (*m*, *J*(9,9) = 16,8, 1 H, H<sub>exo</sub>–C(9)); 2,19 (*m*, *J*(1,2) = 1,2, *J*(2,3) = *J*(2,4) = 1,6, *J*(2,5) = 3,6, 1 H, H–C(2)); 2,04 (*m*, *J*(3,5) = *J*(4,5) = 1,6, *J*(5,6) = 1,2, 1 H, H–C(5)); 1,96 (*m*, 1 H, H<sub>endo</sub>–C(9)); 1,82 (*m*, *J*(3,4) = 9,8, 1 H, H–C(3)); 1,74 (*m*, 1 H, H–C(4)). – <sup>13</sup>C-NMR. (90,56 MHz, DCCl<sub>3</sub>): 131,3 (*d*, C(7) oder C(8)); 131,0 (*d*, C(8) oder C(7)); 54,2 (*d*, C(6)); 42,3 (*d*, C(1)); 40,0 (*d*, C(5) oder C(2)); 39,8 (*d*, C(2) oder C(5)); 35,3 (*t*, C(9)); 6,0 (*d*, C(4) oder C(3)); 2,7 (*d*, C(3) oder C(4)). – MS. (70 eV): 118 (20, M<sup>+</sup>), 117 (100), 115 (45), 91 (28), 84 (32).

<sup>5</sup>) Die <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse bei –70° wurde zunächst auf einem 360-MHz-Spektrometer durchgeführt. Angaben zu den chemischen Verschiebungen und Feinstrukturen stammen z.T. aus dieser Untersuchung. Sowie uns dann aber die Explosionsgefährlichkeit bewusst wurde, erfolgten weitere NMR.-Untersuchungen nur noch auf einem 100-MHz-Spektrometer mit einer älteren Empfänger-spule.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Gandillon, B. Bianco & U. Burger*, *Tetrahedron Lett.* 22, 51 (1981).
- [2] a) *T. J. Katz, E. J. Wang & N. Acton*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3782 (1971); b) *I. Murata & K. Nakasuji*, *Tetrahedron Lett.* 1973, 47; c) *R. M. Pagni & C. R. Watson*, *ibid.* 1973, 59; d) *R. M. Pagni, M. Burnett & A. C. Hazell*, *J. Org. Chem.* 43, 2750 (1978); e) *U. Burger & F. Dreier*, *Helv. Chim. Acta* 62, 540 (1979); f) Übersicht zum Benzvalen: *M. Christl*, *Angew. Chem.* 93, 515 (1981).
- [3] a) *U. Burger & F. Mazenod*, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2881; b) *U. Burger*, *Chimia* 33, 147 (1979); c) *U. Burger, G. Gandillon & J. Mareda*, *Helv. Chim. Acta* 64, 844 (1981).
- [4] *D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel & R. Hässig*, *Helv. Chim. Acta* 63, 2046 (1980).
- [5] a) *T. J. Katz & M. Rosenberger*, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 865 (1962); b) *T. J. Katz, M. Rosenberger & R. K. O'Hara*, *ibid.* 86, 249 (1964).
- [6] *M. S. Baird & C. B. Reese*, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2895.
- [7] *S. Hünig, R. Müller & W. Thier*, *Angew. Chem.* 77, 368 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 271 (1965).
- [8] *M. Christl & G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* 107, 3908 (1974).
- [9] *J. E. Baldwin & M. S. Kaplan*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3969 (1971).
- [10] *W. R. Moore, H. R. Ward & R. F. Merritt*, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2019 (1961).
- [11] *C. J. M. Stirling*, *Chem. Rev.* 78, 517 (1978).
- [12] *U. Burger & F. Dreier*, *Tetrahedron* (1982), im Druck.
- [13] *H. Gilman & A. H. Haubein*, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1515 (1944).
- [14] *P. J. Van Vuuren, R. J. Fletterick, J. Meinwald & R. E. Hughes*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4394 (1971).