

SYNTHESE VON BICYCLO[4.2.2]DECA-2,4,7,9-TETRAEN

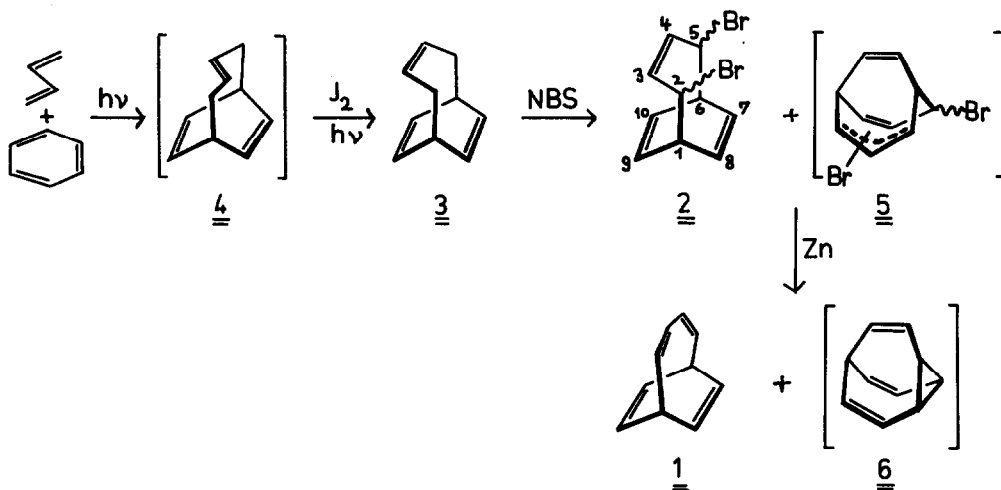
H.-P. Löffler

Institut für Organische Chemie der Universität 75 Karlsruhe

(Received in Germany 5 December 1973; received in UK for publication 23 January 1974)

Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (1) als Vertreter der  $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoffe<sup>1</sup> wurde in präparativen Mengen bislang durch Umlagerung von Bullvalen mit Schwermetallsalzen<sup>2,3</sup> oder ausgehend vom Dianion des Cyclooctatetraens<sup>4</sup> synthetisiert.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Umlagerungsreaktionen in den bi- und tricyclischen Systemen  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^\bullet$ <sup>5,6</sup> benötigten wir 2,5-Dibrombicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien (2) und die entsprechende mono-Bromverbindung. In dieser Arbeit wird die Synthese von 1 aus 2 über die unten angegebene Reaktionsfolge beschrieben.



Die Belichtung von Benzol und Butadien wird in Anlehnung an die Vorschrift von Koltzenburg und Kraft<sup>7</sup> durchgeführt: 2 g Jod in 1.4 l mit Butadien gesättigtem Benzol werden mit einer Hg-Niederdrucklampe (100 Watt) 20 Stdn belichtet. Die Hauptfraktion der nachfolgenden Destillation (Kp 42°/2 Torr) wird mit  $\text{LiAlH}_4$ /Äther gekocht, um geringe Mengen einer Verbindung zu entfernen, die die Umsetzung mit NBS inhibiert. Man erhält 6-9 g 3 (Reinheit >90%). Nach mechanistischen Untersuchungen<sup>7,8</sup> entsteht primär 4, das durch  $\text{J}_2/\text{hv}$  anscheinend sofort zu dem stabilen 3 isomerisiert wird<sup>9</sup>. Andere Folgeprodukte von 4 lassen sich nur in geringen Mengen nachweisen. Die Isomerisierung

mit Jod scheint präparativ einfacher zu sein als die beschriebene<sup>7</sup> mit NO.

Die Einführung von 2 Atomen Brom in 3 zu 2 erfolgt mit NBS in CCl<sub>4</sub> bei 70° unter mehrmaliger Zugabe von AIBN. Aus dem Rohprodukt kann durch Kristallisation 2 isoliert werden,<sup>10</sup> Fp 146-148°; NMR-Spektrum: mδ 6.2 (H<sup>7,8,9,10</sup>), schmales mδ 5.30 (H<sup>3,4</sup>), mδ 5.00 (H<sup>2,5</sup>), mδ 3.55 (H<sup>1,6</sup>).

Das rohe Reaktionsprodukt der oben beschriebenen Umsetzung mit NBS wird mit Zn in DMF gerührt, man erhält 1 (35% bezogen auf 3, Reinheit > 90%). 1 ist durch o-8% Bullvalen (6) verunreinigt. Bei der Bromierung von 3 mit NBS entstehen offenbar durch radikalische Umlagerungen<sup>11</sup> u.a. Dibromide wie 5, aus denen Brom abgespalten werden kann zu 6<sup>12</sup>. Aus dem Anteil an 6 im Reaktionsgemisch kann nicht auf die Zusammensetzung des Gemischs der Dibromide geschlossen werden, da 6 durch ZnBr<sub>2</sub> zu 1 umgelagert werden kann<sup>2</sup>.

Ausser den präparativ langwierigen Reaktionsfolgen von Doering und Mitarb.<sup>13</sup> und J. Font et al.<sup>14</sup> scheinen alle bisher bekannten Synthesen des Systems (CH)<sub>10</sub> von Cyclooctatetraen auszugehen. Der in dieser Arbeit beschriebene Zugang zu diesem System ausgehend von Benzol und Butadien kann möglicherweise auf substituierte Aromaten als Ausgangsverbindungen ausgedehnt werden.

#### Literatur

- 1 L.T. Scott und M. Jones, Jr., Chem.Rev. 72, 181 (1972)
- 2 H.-P. Löffler und G. Schröder, Angew.Chem. 80, 758 (1968);  
Angew.Chem., Internat.Ed.Engl. 7, 736 (1968)
- 3 E. Vedejs, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4751 (1968)  
E. Vedejs, M.F. Salomon und P.D. Weeks, ibid. 95, 6770 (1973)
- 4 J.B. Press und H. Shechter, Tetrahedron Lett. 2677 (1972)
- 5 H.-P. Löffler, ibid. 4893 (1971)
- 6 H.-P. Löffler, Chem.Ber. 104, 1981 (1971)
- 7 G. Koltzenburg und K. Kraft, Tetrahedron Lett. 4357 (1967)
- 8 N.C. Yang und J. Libman, Tetrahedron Lett. 1409 (1973)
- 9 Beispiele zur Isomerisierung von Olefinen durch Jod:  
P.I. Abell: "Additions to Multiple Bonds", in J.K. Kochi, "Free Radicals"  
Vol. II, S. 63, 79 (J. Wiley, New York 1973)
- 10 Die Verbindung lieferte befriedigende C,H-Analysenwerte
- 11 Beispiele zur Isomerisierung bei der Bromierung mit NBS:  
C.W. Jefford und W. Wojnarowski, Tetrahedron Lett. 3763 (1968);  
J.W. Wilt: "Free Radical Rearrangements", in J.K. Kochi, "Free Radicals"  
Vol. I, S. 333, 404 (J. Wiley, New York 1973)
- 12 Vergleiche die Synthese von Phenylbullvalen aus einem Dibromid:  
G. Schröder, Angew.Chem. 77, 682 (1965);  
Angew.Chem., Internat.Ed.Engl. 4, 695 (1965)
- 13 W.v.E. Doering, B.M. Ferrier, E.T. Fossel, J.H. Hartenstein, M. Jones, Jr.,  
G. Klumpp, R.M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967)
- 14 J. Font, F. López und F. Serratosa, Tetrahedron Lett. 2589 (1972)