

Synthese von 5 :

Triquinacen (3)^[4] reagiert mit Dibromcarben (aus CHBr_3 und Kalium-tert.-butanolat) zum Monoaddukt 4a mit exo-Anordnung des Dreirings^[6]. Bei der Reduktion von 4a mit äquimolaren Anteilen Tri-n.butylzinnhydrid entstehen 4b, 4c und 4d^[7], die durch wiederholte Säulenchromatographie (SiO_2 , Pentan) getrennt werden.

4a^[5]: 40%; Fp. 70°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 4.31 (symm m, 4H), 6.22 (breites m, 1H), 6.67 (m, 3H), 7.78 (s, 2H).

4b^[5,8]: 7%; farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 4.42 (symm m, 4H), 6.25 (breites m, 1H), 6.74 (m, 3H), 7.74 (t, $J=2.5\text{Hz}$, 1H), 8.26 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H).

4c^[5]: 36%; Fp. 43°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 4.37 (symm m, 4H), 6.23 (breites m, 1H), 6.71 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 6.85 (m, 3H), 8.37 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 2H).

4d : 2%; farbloses Öl (schwach verunreinigt); $^1\text{H-NMR}$: identisch mit den Literaturangaben^[7].

Von den beiden Monobromiden 4b und 4c zeigt nur 4c in Methanol in Gegenwart von AgClO_4 eine Öffnung des Dreirings zu 5a und 5b im Verhältnis 3:1 (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des destillierten Produktgemisches), die über präparative Dünnschichtchromatographie (SiO_2 ; Pentan/Äther, 10/1) getrennt werden.

5a^[5]: 43%; farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 4.15-4.72 (m, 6H), 6.32 (m, 1H), 6.58 (m, 2H), 6.73 (s, 3H), 6.99 (m, 1H), 7.12 (m, 1H).

5b^[9]: 4%; farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 4.55 (m, 6H), 6.09 (m, 1H), 6.32 (m, 1H), 6.60 (m überlagert durch s, 4H), 6.98 (m, 2H).

Wie erwartet, zeigen die UV-Spektren von 5a und 5b nur Endabsorption.

$^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Gegenwart von Europium-tris-tetramethylheptandionat $\text{Eu}(\text{thd})_3$ erlauben eine Unterscheidung zwischen 5a und 5b. Die Verschiebungen der Resonanzsignale unter Einfluss von $\text{Eu}(\text{thd})_3$ sind bei 5b wesentlich geringer als bei 5a. Nur 5a ergibt schliesslich ein Spektrum 1. Ordnung. Die Zuordnung der einzelnen Signale zu den verschiedenen Protonen gelingt uneingeschränkt bei 5a und teilweise bei 5b über die Kopplungskonstanten und den unterschiedlichen Verschiebungsgrad nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{thd})_3$ ^[10].

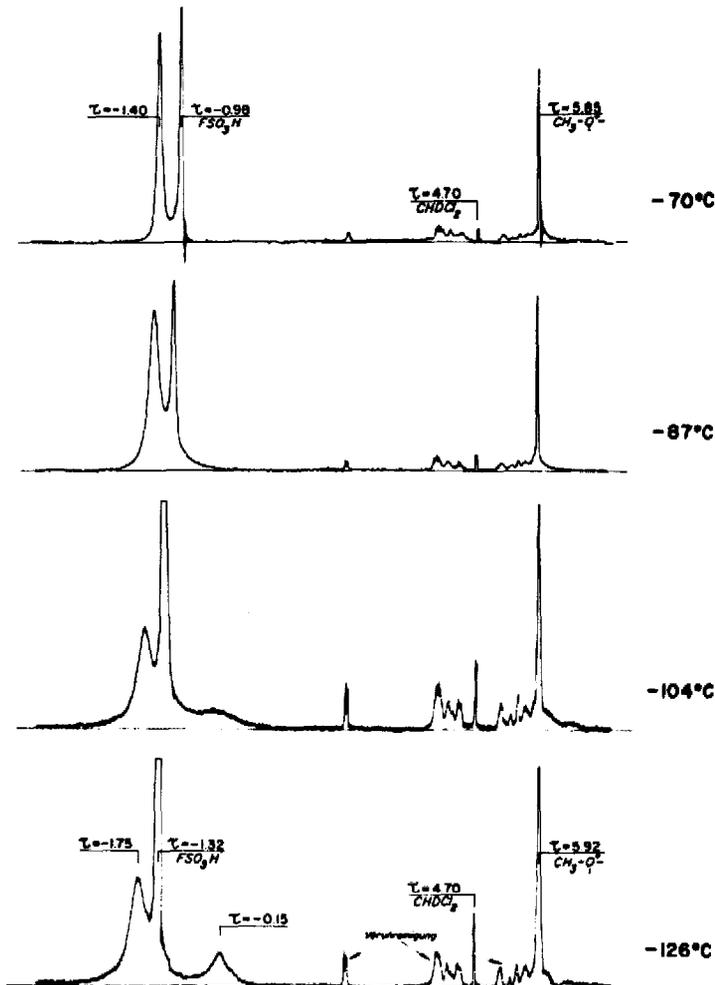
Versuchte Darstellung von 2 :

20 mg 5a in 0.3 ml CD_2Cl_2 werden mit einer Lösung aus 0.1 ml FSO_3H und 0.3 ml SO_2ClF bei -125°C durchmischt. Die filtrierte klare gelbe Lösung beginnt oberhalb -60°C sich unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum muss daher unterhalb -60°C gemessen werden. Es zeigt eine reversible Temperaturabhängigkeit,

die im Lösungsmittelgemisch $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1/1/1) bis -150°C verfolgt werden konnte. Der dynamische Prozess ist bei -150°C laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch nicht eingefroren.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$: 1/1) (s. Abbild):

- -70°C : τ -1.40 (breites s, 10H), -0.98 (breites s, FSO_3H), 5.85 (s, 3H, Methyl von $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$);
- -126°C : das breite Singulett bei τ -1.40 im Spektrum bei -70°C erscheint jetzt als zwei sehr breite und unstrukturierte Banden um τ -1.75 und -0.15 im Verhältnis von ca. 7:3. Die Bestimmung der relativen Intensität wird erschwert durch das Signal der Fluorsulfonsäure, das teilweise mit der Bande um τ -1.75 überlappt.



$^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei -126° -104° -87° -70° -150°

Das ^1H -NMR-Spektrum bei -150°C ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) unterscheidet sich nicht wesentlich von dem bei -126°C .

Abfangreaktionen der Probe mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ bei -78°C führen nicht zu identifizierbaren Reaktionsprodukten.

Eine Deutung des interessanten temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrum ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich. Wir wissen nur mit Sicherheit, dass 2 nicht entstanden ist. Wir diskutieren ein $\text{C}_{11}\text{H}_{10}^{2+}$ Dikation, das eine sehr schnelle degenerierte Wagner-Meerwein-Umlagerung zeigt. ^{13}C -NMR Messungen sind zur Lösung des Problems unerlässlich und daher geplant.

5b bildet unter den für 5a beschriebenen Bedingungen der Umsetzung mit FSO_3H schwarze, unlösliche Zersetzungsprodukte:

Literatur

- [1] S. Winstein, in "Aromaticity", Special Publication Nr.21, 5-45, The Chemical Soc., Burlington House, London, 1967.
- [2] J.L. Rosenberg, J.E. Mahler und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2842 (1962); S. Winstein, H.D. Kaesz, C.G. Kreiter und E.C. Friedrich, ebenda 87, 3267 (1965); C.E. Keller und R. Pettit, ebenda 88, 604 (1966); M. Brookhart, M. Ogliaruso und S. Winstein, ebenda 89, 1965 (1967); G. Boche, W. Hechtl, E. Huber und R. Huisgen, ebenda 89, 3344 (1967); L.A. Paquette, J.R. Malpass und T.J. Barton, ebenda 91, 4714 (1969).
- [3] a) P. Ahlberg, D.L. Harris und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2146 und 4454 (1970).
 b) M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, ebenda 92, 6346 (1970).
 c) G. Schröder, U. Prange, N.S. Bowman und J.F.M. Oth, Tetrahedron Letters 1970, 3251.
 d) G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio und J.F.M. Oth, Chem. Ber. 104, 3406 (1971).
 e) G. Schröder, U. Prange und J.F.M. Oth, ebenda 105, 1854 (1972).
- [4] Darstellung gemäss: I.T. Jacobson, Acta Chem. Scand. 21, 2235 (1967).
- [5] Zufriedenstellende Werte für die C,H-Analyse und das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht liegen vor.
- [6] Die exo-Anordnung wird durch das ^1H -NMR-Spektrum und Reduktion von 4a zum bekannten^[7] 4d bewiesen.
- [7] D. Bosse und A. de Meijere, Tetrahedron Letters 1975, 871.
- [8] 4b wird in sehr geringen Ausbeuten als einziges Reaktionsprodukt auch bei der Umsetzung von 3 mit Dibrommethyl-phenyl-quecksilber in sied. Xylol identifiziert.
- [9] Das hochauflösende Massenspektrum beweist die Summenformel. Wir danken Dr. H. Scheer, Institut für Anorg. Chem. der Universität Karlsruhe, für die Messung.
- [10] Details finden sich in der geplanten Dissertation P. Hildenbrand, Universität Karlsruhe 1976.