

CIS-TRIS- $\sigma$ -HOMOBENZOLE: DARSTELLUNG UND THERMISCHE UMLAGERUNG VON  
HEXACYCLO[5.4.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>6,8</sup>]UNDECAN ("1,6-HOMODIADEMAN")

Werner Spielmann, Hans-H. Fick, Lüder-U. Meyer und  
Armin de Meijere

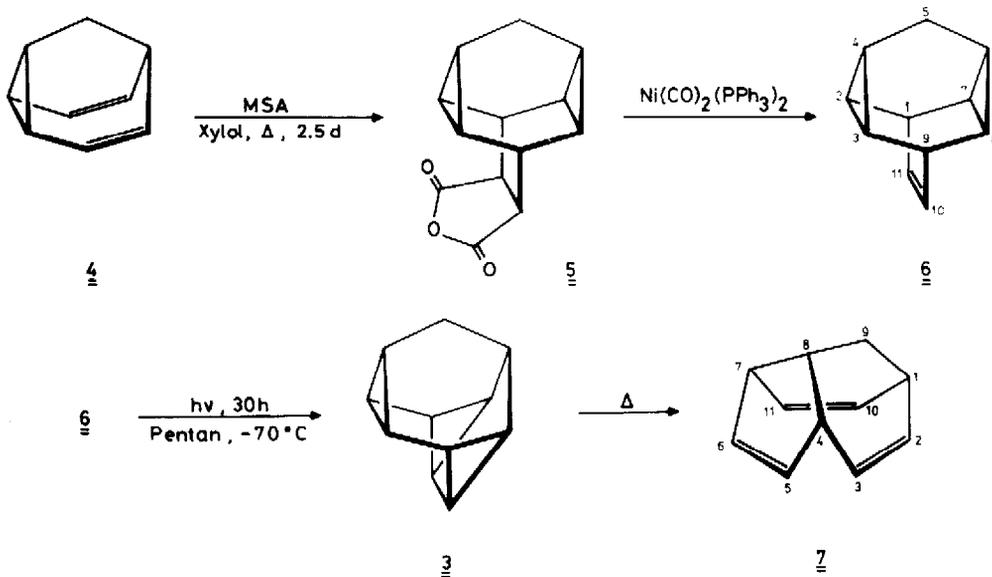
Organisch-Chemisches Institut der Universität, Tammannstraße 2,  
D-3400 Göttingen, Germany

(Received in Germany 10 September 1976; received in UK for publication 23 September 1976)

Trotz verschiedentlichlicher Bemühungen um seine Synthese ist das unsubstituierte cis-Tris- $\sigma$ -homobenzol 1 bisher nicht bekannt. Die bereits bei 8°C rasch erfolgende Umlagerung des 1,2-Dicarbo-tert-butoxyderivates von 1<sup>[1]</sup> weist darauf hin, daß 1 weniger stabil ist als sein überbrücktes Derivat "Diademan" 2<sup>[2]</sup> und als alle bekannten Hetera-cis-tris- $\sigma$ -homobenzole<sup>[3,4]</sup>. Während bei letzteren die [ $\sigma^2 + \sigma^2 + \sigma^2$ ]-Cycloreversion offenbar durch die elektronegativen Heteroatome erschwert wird, dürfte der Grund für die gegenüber 1 erhöhte Stabilität von 2 in der Geometrie des Systems zu suchen sein. Durch die Verbrückung in 2 werden nämlich die drei Cyclopropylgruppen in einer Stellung

daher das Hexacyclo[5.4.0.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>6,8</sup>]undecan ("1,6-Homodiademan") (3) synthetisiert.

Die Umsetzung von Barbaralan 4<sup>[5]</sup> mit Maleinsäureanhydrid in Xylol (Rückfluß, 2.5 d) in Gegenwart von Hydrochinon führte mit 42 % Ausbeute zum Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>6,8</sup>]undecan-10,11-dicarbonsäureanhydrid (5), Smp.173-174°C (aus Xylol); <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.70 - 1.20 (breites m, 2(3, 4,6,7,8)-H), 2.10 (m, 5-H), 3.10 (m, 1(9)-H), 3.20 ppm (m, 10(11)-H); IR(KBr):



1770, 1850 (νC=O). Bei der Reaktion des Addukts 5 mit Bistriphenylphosphin-nickeldicarbonyl<sup>[6]</sup> erhielt man das Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>6,8</sup>]undec-10-en ("4,5-Homosnouten")(6)<sup>[7]</sup> als farblose Flüssigkeit, <sup>1</sup>H-NMR(100 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 0.78(m, 2(3,7,8)-H), 1.16(m, 4(6)-H), 2.18 (t, 5-H), 2.83(m, 1(9)-H), 6.60 ppm(AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 10(11)-H) mit einer Ausbeute von 66%.

Bei der Bestrahlung von 6 in Pentan (0.1 proz. Lösung, -70°C) mit einer 450 Watt Hg-Hochdrucklampe in einer Fallfilm-Umlaufapparatur<sup>[8]</sup> waren nach 30 h rd. 45% umgesetzt. Die gaschromatographische Trennung (0.5 m 5% SE 30 auf Chromosorb W-AW DMCS 60/80, 65°C) ergab neben 40% Ausgangsmaterial 6 als kristallinen Feststoff das 1,6-Homodiademan 3 (Smp.110°C, Zers., 10% isol. Ausb.) und als farblose Flüssigkeit Tricyclo[5.2.2.0<sup>4,8</sup>]undeca-2,5,10-trien ("1,10-Homotriquinacen")(7)(7% isol. Ausb.), deren Konstitution aufgrund ihrer <sup>1</sup>H-

NMR-Spektren gesichert ist. Das Spektrum von  $\underline{3}$  (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) zeigt keine Signale im Bereich olefinischer Protonen, sondern nur bei  $\delta = 0.47(\text{m}, 11\text{-H})$ ,  $0.90(\text{m}, 1(2)\text{-H})$ ,  $1.06(\text{m}, 3(5,6,7)\text{-H})$ ,  $1.32(\text{t}, 10\text{-H}, {}^3\text{J} = 3.5 \text{ Hz})$ ,  $1.36(\text{m}, 4(8)\text{-H})$  und  $2.22 \text{ ppm} (\text{tt}, 9\text{-H}, {}^3\text{J}_{4\text{-H}, 9\text{-H}} = 7.0 \text{ Hz}, {}^3\text{J}_{10\text{-H}, 9\text{-H}} = 3.5 \text{ Hz})$ , im Spektrum von  $\underline{7}$  (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) finden sich Signale bei  $\delta = 1.76(\text{m}, 9\text{-H})$ ,  $2.62(\text{m}, 1(8)\text{-H})$ ,  $3.03(\text{m}, 4(7)\text{-H})$ ,  $5.32\text{-}6.00(\text{AA}'\text{BB}'\text{-System, zentriert bei } 5.66 (2(3,10,11)\text{-H})$  und  $5.53 \text{ ppm} (\text{s}, 5(6)\text{-H})$ .

$\underline{7}$  bildet sich bereits bei der gaschromatographischen Isolierung aus  $\underline{3}$ ; diese thermische  $[\sigma^2 + \sigma^2 + \sigma^2]$ -Cycloreversion ließ sich in Lösung ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen, sie verlief bei  $60^\circ$  mit einer Halbwertszeit von rd. 150 min, d.h. merklich rascher als die analoge Umlagerung des Diademans  $\underline{2}$ <sup>[2]</sup>. Die Kinetik dieser Reaktion in der Gasphase wurde in einer Mikro-Strömungsapparatur<sup>[9]</sup> gemessen (siehe Tab.1). Die unterschiedlichen Geometrien von  $\underline{2}$  und  $\underline{3}$  korrelieren mit den freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$ . Unter der

Tab. 1: Kinetische Parameter der  $[\sigma^2 + \sigma^2 + \sigma^2]$ -Cycloreversion einiger cis-Tris- $\sigma$ -homobenzole in der Gasphase

Verbindung Parameter	Diademan $\underline{2}$	1,6-Homo- diademan $\underline{3}$	cis-Tris- $\sigma$ -homo- benzol $\underline{1}$ <sup>[a]</sup>
log A	14.64 $\pm$ 0.3	14.00 $\pm$ 0.5	14.32
$E_a$ [kcal/mol]	31.6 $\pm$ 0.7	28.3 $\pm$ 1.0	24.0 - 26.4
$\Delta H^\ddagger(25^\circ)$ [kcal/mol]	31.0 $\pm$ 0.7	27.7 $\pm$ 1.0	23.4 - 25.8
$\Delta S^\ddagger(25^\circ)$ [cal/grad.mol]	6.5 $\pm$ 0.8	3.5 $\pm$ 1.2	5.0
$\Delta G^\ddagger(25^\circ)$ [kcal/mol]	29.1 $\pm$ 0.6	26.7 $\pm$ 1.0	21.9 - 24.3
$t_{1/2}(60^\circ)$ [min]	14600	435	0.3 - 12

[a] Abgeschätzt aus dem Wert  $\Delta G_2^\ddagger$  für  $\underline{2}$  und der Differenz  $\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_3^\ddagger$  unter der Annahme  $\Delta S_1^\ddagger = (\Delta S_2^\ddagger + \Delta S_3^\ddagger)/2$ .

Annahme, daß in dem nicht bekannten unüberbrückten cis-Tris- $\sigma$ -homobenzol  $\underline{1}$  alle drei Cyclopropylgruppen annähernd die gleiche Anordnung haben wie im 1,6-Homodiademan der Ring C-3,C-4,C-5 sollte man als realistische Abschätzung für

den Wert  $\Delta G_1^\ddagger$  das Zwei- bis Dreifache der Differenz  $\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_3^\ddagger = 2.4$  kcal/mol von  $\Delta G_2^\ddagger$  subtrahieren, entsprechend einem Bereich 21.9 bis 24.3 kcal/mol. Dabei dürfte 21.9 der untere Grenzwert für  $\Delta G_1^\ddagger$  sein, für die Aktivierungsentropie wurde der Mittelwert zwischen  $\Delta S_2^\ddagger$  und  $\Delta S_3^\ddagger$  angenommen. Daraus folgt, daß die Halbwertszeit des hypothetischen 1 bei 60°C in der Größenordnung von 1 bis 10 min liegen dürfte; unter schonenden Bedingungen sollte demnach 1 bei Raumtemperatur isolierbar sein.

#### Literatur und Anmerkungen

- [1] H.W. Whitlock u. P.F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837 (1971)
- [2] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 417 (1971); Tetrahedron Lett. 1973, 553
- [3] E. Vogel, H.J. Altenbach u. C.D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 939 (1972); E. Vogel, H.J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973)
- [4] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 942 (1972); H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger u. J. Markert, Chem. Ber. 109, 2823 (1976) und dort zitierte Literatur.
- [5] W. von E. Doering, B.M. Ferrier, E.T. Fossel, M. Jones, G. Klumpp, R.M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967)
- [6] B.M. Trost u. F. Chen, Tetrahedron Lett. 1971, 2603; W.G. Dauben, G.T. Rivers, R.J. Twieg u. W.T. Zimmermann, J. Org. Chem. 41, 887 (1976)
- [7] Aus der durch Hydrolyse des Anhydrids 5 erhaltenen Dicarbonsäure entstand 6 beim Abbau mit Bleitetraacetat nur mit 4% Ausbeute. Das Maleinsäureanhydrid-Addukt des Barbaralons (Smp. 255 - 260°, Zers.), das mit 60% Ausbeute aus Barbaralon<sup>[5]</sup> in Xylol bei 160°C erhalten wurde, ließ sich weder mit Bleitetraacetat noch mit dem Nickel(0)-komplex zu dem entsprechenden Olefin abbauen.
- [8] Fa. Otto Fritz GmbH (NORMAG), Hofheim/Taunus
- [9] L.-U. Meyer u. A. de Meijere, Chem. Ber., im Druck