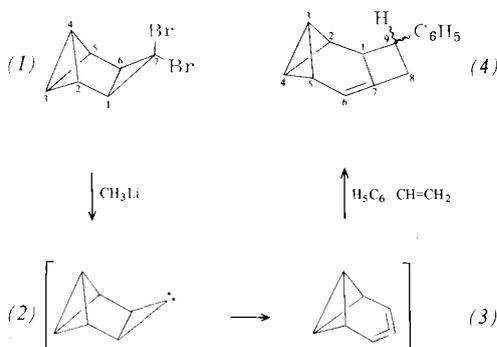


- [2] S. V. Ponomarev, *Angew. Chem.* 85, 673 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 675 (1973); Y. I. Baukov u. I. F. Lutsenko, *Organomet. Chem. Rev.* A6, 355 (1970).
- [3] H. Kröper in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1963, 4. Aufl. Bd. 6/2, S. 556; W. Adam, J. Baeza u. Ju-Chao Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2000 (1972).
- [4] Vgl. L. Paquette: *Modern Heterocyclic Chemistry*. W. W. Benjamin, New York 1968, S. 89ff.

## Zur intramolekularen Wechselwirkung von Cyclopropylenen mit dem Bicyclo[1.1.0]butansystem<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Christl und Monika Lechner<sup>[\*]</sup>

Aus 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (1)<sup>(1,2)</sup> und dem homologen 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (6) sollten durch Umsetzung mit Methyllithium die Cyclopropylidene (2) bzw. (7) hervorgehen.

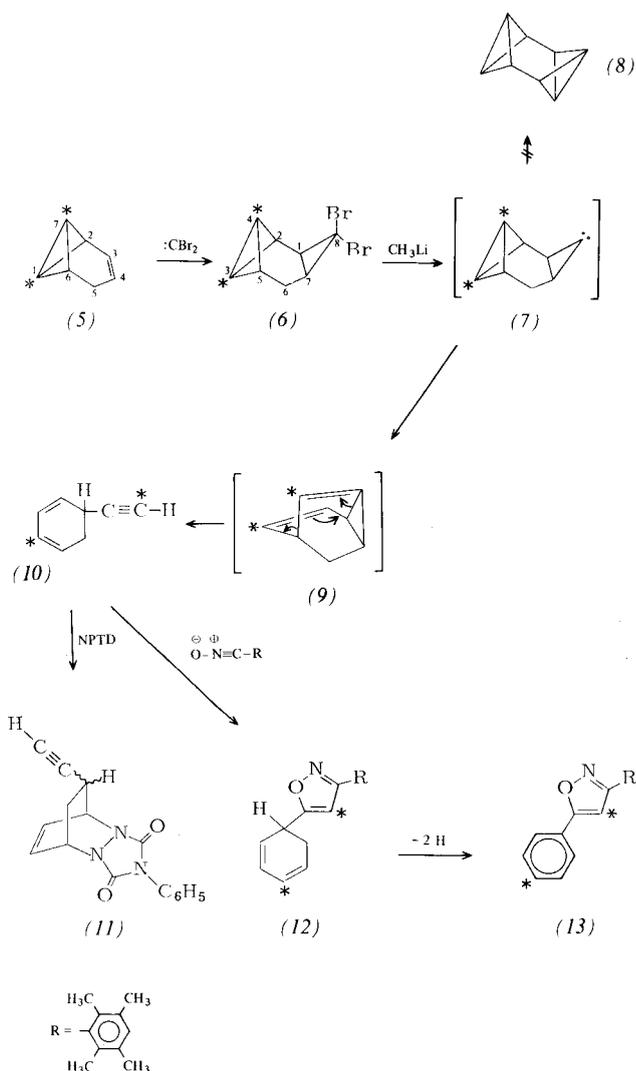


Die Behandlung von in Äther gelöstem (1) mit Methyllithium bei  $-15^{\circ}\text{C}$  lieferte ein zähes Öl. Beim Arbeiten in Styrol, einem bewährten Reagens für 1,2-Cyclohexadien<sup>[3]</sup>, konnte (3) abgefangen werden. Wir isolierten 61% 9-Phenyltetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]non-6-en (4) als farbloses Öl,  $K_p = 80-90^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr. Neben elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten sind für (4) das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit der Resonanz nur eines olefinischen Protons ( $m$ ,  $\delta = 5.52$  ppm) und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum strukturbeweisend, insbesondere durch die charakteristischen Hochfeldabsorptionen der Bicyclobutan-Brückenkopf-atome C-3 und C-4 bei  $\delta = 4.2$  und  $4.8$  ppm.

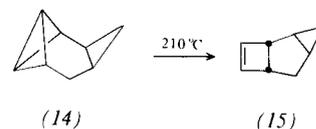
Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (5)<sup>(2,4)</sup> erbringt bei der Reaktion mit Bromoform und Kalium-*tert*-butanolat zu 68% den Tetracyclus (6) als farblose Flüssigkeit,  $K_p = 50-60^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr. Umsetzung seiner ätherischen Lösung bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit Methyllithium sollte (7) erzeugen. Die erhoffte Insertion des Carbens in die *syn*-C—H-Bindung der 6-Position unter Bildung von (8) trat nicht ein. Als Produkt einer tiefgreifenden Umordnung entstand stattdessen zu ca. 40% ein anderes  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Isomer, nämlich 5-Äthynyl-1,3-cyclohexadien (10)<sup>(5)</sup>. Seine Struktur sicherten wir anhand des Addukts (11) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (NPTD),  $F_p = 181-183^{\circ}\text{C}$ , und des Duronitriloxidaddukts (12), das ohne Reinigung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon zu (13), dem Duronitriloxidaddukt von Phenylacetylen,  $F_p = 180-181^{\circ}\text{C}$ , dehydriert wurde.

Vermutlich attackiert das Carbenzentrum in (7) das Atom C-4 unter Knüpfung einer Doppelbindung, wobei gleichzeitig

die Bindungen von C-2 und C-3 nach C-4 gelöst werden und sich zwischen C-2 und C-3 eine Doppelbindung bildet. Das resultierende hochgespannte Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-Derivat (9) erleidet dann eine Diels-Alder-Cycloreversion zu (10).



Um diesen Vorschlag zu prüfen, sind wir von 1,7-dideuteriertem (5)<sup>(6)</sup> ausgegangen. Daraus erzeugtes (13) enthielt nur noch ein D-Atom, und zwar in *p*-Position des Phenylringes. Offenbar war das acetylenische Deuterium in (10) gegen Wasserstoff ausgetauscht worden. Weiterhin synthetisierten wir (5), dessen 1-Stellung praktisch frei von  $^{13}\text{C}$  war<sup>(7)</sup>. Im daraus dargestellten (13) verteilte sich die Markierung gleichmäßig



auf die *p*-Position des Phenylringes und die Isoxazol-4-Stellung, wie das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum anhand der auf die Hälfte reduzierten Intensitäten der zugehörigen Signale beweist.

Durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak bildet sich aus (6) der kürzlich auf anderem Wege<sup>(8)</sup> dargestellte Kohlenwasserstoff (14). Abweichend vom Ergebnis der Gasphasenpyrolyse<sup>(8)</sup> entsteht bei  $210^{\circ}\text{C}$  in  $[\text{D}_8]$ -Toluol/Tetramethyläthylendiamin-Lösung aus (14) als Hauptpro-

[\*] Dr. M. Christl und M. Lechner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

