

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene durch Umlagerung von 7-*endo*-Brom- und 7-*endo*-Chlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]-heptanen¹⁾

Manfred Christl*, Gertrud Freitag und Gisela Brüntrup

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 14. Oktober 1977

7-*endo*-Brom- und 7-*endo*-Chlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane können thermisch leicht umgelagert werden. Besetzt ein Halogenatom auch die 7-*exo*-Position (4a–c), dann sind in hohen Ausbeuten die 4,5-Dihalogen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene 6a–c erhältlich. Ist der 7-*exo*-Substituent dagegen Wasserstoff (4d,e), dann kann die Reaktion nicht auf der Tricycloheptenstufe angehalten werden, sondern führt zu 7-Brom- bzw. 7-Chlornorbornadien (8d,e). Als Zwischenstufen bei diesen Umlagerungen treten das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation (5d) bzw. seine 4-Halogen-derivate 5a–c auf. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl bei ihrer Bildung als auch ihrer Umlagerung, die zu den entsprechenden 7-Norbornadienyl-Kationen 7a–d führt, sind die Ursache für die ungleichen Thermolyseergebnisse. Umsetzung mit Lithium-aluminiumhydrid bringt aus 6a–c die 4-Halogen-tricycloheptene 15a–c hervor. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak liefern 15a und 15b in guter Ausbeute die Stammverbindung, Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (16), deren ¹H-NMR-Spektrum ausführlich diskutiert wird.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enes via Rearrangement of 7-*endo*-Chloro- and 7-*endo*-Bromotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanes

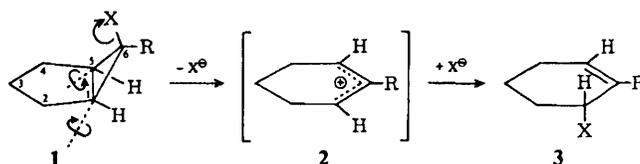
7-*endo*-Bromo- and 7-*endo*-chlorotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanes can smoothly be rearranged thermally. If the 7-*exo*-position is also occupied by a halogen atom (4a–c), the 4,5-dihalogen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enes 6a–c are obtained in high yields. In the case of a hydrogen in the 7-*exo*-position (4d,e), however, the reaction does not terminate at the tricycloheptene system, but leads to 7-bromo- and 7-chloronorbornadiene (8d,e), respectively. In these rearrangements the tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl cation (5d) and its 4-halogen derivatives 5a–c are intermediates. The different reaction rates not only of their formation but also of their rearrangement into the corresponding 7-norbornadienyl cations 7a–d cause the varying results of the thermolysis reactions. Reduction of 6a–c with lithium aluminium hydride produces the 4-halogen-tricycloheptenes 15a–c. Sodium in liquid ammonia transforms 15a and 15b in good yields to the unsubstituted hydrocarbon tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene (16), the ¹H NMR spectrum of which is discussed thoroughly.

Bicyclo[3.1.0]hexane mit einer guten Abgangsgruppe in der 6-*endo*-Position (1) sind thermisch labil und lagern über das Kation 2 in das Cyclohexen 3 um²⁾. Gleichzeitig mit der Ablösung

¹⁾ Ein Teil dieser Ergebnisse ist Gegenstand einer Kurzmitteilung: M. Christl und G. Brüntrup, *Angew. Chem.* **86**, 197 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 208 (1974).

²⁾ Übersicht: D. Wendisch in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 189, Thieme, Stuttgart 1971.

von X^\ominus öffnet sich die gegenüberliegende CC-Bindung in **1** in einer orbitalkontrollierten Reaktion disrotatorisch³⁾. Aus der 6-*exo*-Position tritt die Heterolyse viel weniger leicht ein. Der Mechanismus wurde anhand geeigneter Modelle bewiesen⁴⁾.



Als Triebkraft für diese Reaktion muß die Spannung des bicyclischen Ausgangssystems gesehen werden, das in einen energiearmen Sechsring übergeht. Dementsprechend ist beim 7,7-Dibromnorcaran⁵⁾ die Umlagerungstemperatur gegenüber **1**, $R = X = \text{Br}$ ⁶⁾, drastisch erhöht. 5,5-Dichlorbicyclo[2.1.0]pentan dagegen erweitert schon bei 0°C den Ring rasch⁷⁾.

A. Thermolyse von 7-endo-Brom- und 7-endo-Chlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanen

Die besondere Spannung in den Carbenaddukten des Norbornens äußert sich in der schon im Entstehungszustand eintretenden Umlagerung der Dibromverbindung **9**⁸⁾. Es erstaunt daher zunächst, daß das insgesamt sicherlich nicht weniger gespannte Benzvalenaddukt **4a** überhaupt isoliert werden konnte⁹⁾. Vermutlich trägt neben dem Energieinhalt der C-2–C-4-Bindung in **9** auch die sterische Wechselwirkung zwischen dem *exo*-Bromatom und dem *syn*-Wasserstoff der 8-Position zur Labilität bei. Molekülmodelle verdeutlichen, daß der Abstand zwischen 4-H und dem *endo*-Bromatom in **4a** wegen der Einbeziehung von C-4 in das Bicyclobutansystem erheblich größer ist.

4a zeigt eine zum Dibromcarben-Addukt des Cyclopentens (**1**, $R = X = \text{Br}$) vergleichbare thermische Stabilität. In Tetrachlormethan bei 80°C lagert es innerhalb von 24 h quantitativ in 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**6a**) um, das mit 87% Ausbeute isoliert wurde. Die Konstitution von **6a** folgt unmittelbar aus dem ¹H- (Abschnitt D) und ¹³C-NMR-Spektrum¹⁰⁾.

4b, das Dichlorcarben-Addukt des Benzvalens⁹⁾, ist, den Erwartungen entsprechend, deutlich stabiler als **4a**. Bei 95°C in Tetrachlormethan dauert die Thermolyse vier Tage und erbringt 80% **6b**. Eine Mittelstellung nimmt das Chlorfluorcarben-Addukt **4c**⁹⁾ ein, das bei 90°C in Tetrachlormethan innerhalb von drei Tagen in **6c** übergeht, während sich das im Reaktionsgemisch vorliegende **4f** überhaupt nicht verändert. Dies beweist einmal mehr die Richtigkeit des Umlagerungsmechanismus: Die Ablösung eines Chlorid-Ions aus der 7-*exo*-Position in **4f** kann von der Rückseite her durch die C-1–C-6-Bindung

³⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

⁴⁾ M. S. Baird, D. G. Lindsay und C. B. Reese, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1173; U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3639.

⁵⁾ D. G. Lindsay und C. B. Reese, *Tetrahedron* **21**, 1673 (1965).

⁶⁾ J. Sonnenberg und S. Winstein, *J. Org. Chem.* **27**, 748 (1962).

⁷⁾ E. Vogel, *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962).

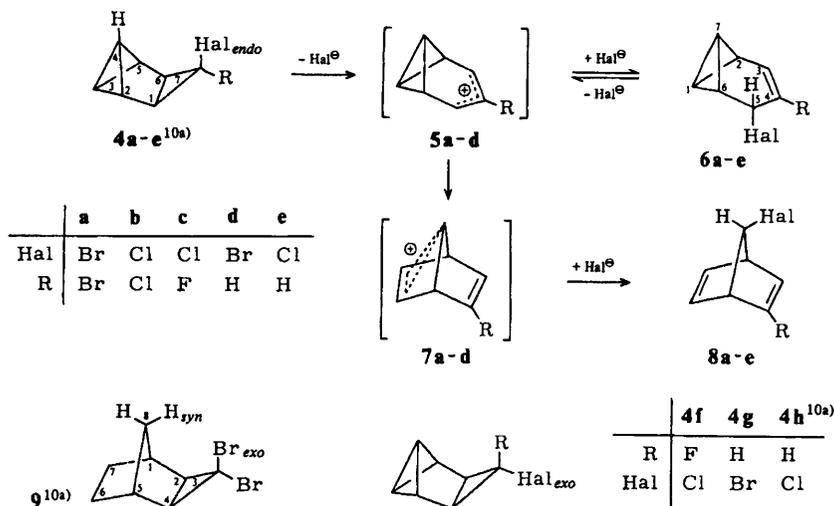
⁸⁾ W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. Laprade, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1963).

⁹⁾ M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111**, 2307 (1978), vorstehend.

¹⁰⁾ M. Christl und W. Buchner, *Org. Magn. Reson.*, im Druck.

^{10a)} Zur Anwendung von *endo* und *exo* siehe § 8 in der Einleitung zu jedem neueren Beilstein-Band.

nicht unterstützt werden, und das Fluor als bekannt schlecht nucleofuges Teilchen tritt trotz dieser Hilfe nicht als Anion aus. Mit der Umlagerung $4 \rightarrow 6$ ist eine Siedepunkts-erhöhung verbunden, die es gestattet, $4f$ und $6c$ destillativ zu trennen und mit 56 bzw. 81% Ausbeute zu isolieren.



Der glatte Übergang der Dihalogentetracycloheptane $4a-c$ in die Dihalogentricycloheptane $6a-c$ deutet die beachtliche Stabilität der 4-Halogentricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kationen $5a-c$ an. Offenbar verhindert die rasche Abfangreaktion durch Bromid oder Chlorid die Umlagerung in die Norbornadienyl-Reihe, die unter geeigneten Bedingungen bei $5a$ schon beobachtet worden ist¹¹⁾. Neue Gegebenheiten brachten die Isomerisierungen der Monohalenderivate $4d$ und $4e$. Beide Verbindungen wurden jeweils im Gemisch mit dem zugehörigen *exo*-Isomeren $4g$ bzw. $4h$ untersucht, und zwar in Deuteriochloroformlösung. Nach 24 h bei Raumtemperatur war $4d$ vollständig in 7-Bromnorbornadien ($8d$) übergegangen, das aufgrund seines ¹H-NMR-Spektrums¹²⁾ identifiziert wurde. Sämtliche Banden von $8d$ finden sich feldabwärts von $\delta = 3$, jene des unveränderten $4g$ dagegen feldaufwärts davon, so daß keine Interpretationsschwierigkeiten auftreten. Während der Umlagerung konnte in der Reaktionslösung ein Anteil von ca. 20% 5-Bromtricyclohepten $6d$ anhand der charakteristisch lokalisierten und strukturierten Banden von 3-, 4- und 5-H beobachtet werden. $4e$ zeigt das gleiche thermische Verhalten, lediglich dauert die Reaktion länger. Nach vier Wochen bei Raumtemperatur war es vollständig in 7-Chlornorbornadien ($8e$) übergegangen, $4h$ dagegen unverändert. Zwischenzeitlich trat wiederum das Tricyclohepten ($6e$) auf.

$6d$ und $6e$ sind nicht Zwischenstufen, sondern nur Produkte eines Nebenschlußgleichgewichts. Sie bilden sich zwar durch Reaktion von $5d$ mit Bromid bzw. Chlorid, dissoziie-

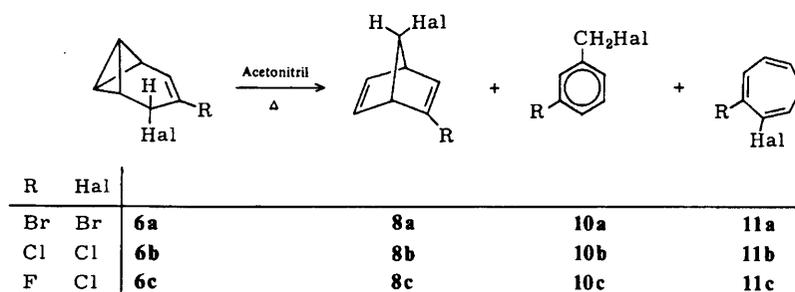
¹¹⁾ M. Christl und G. Freitag, *Angew. Chem.* **88**, 508 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 493 (1976).

¹²⁾ M. Franck-Neumann und M. Sedrati, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1476; wir danken Herrn Dr. Franck-Neumann für die Überlassung eines authentischen Spektrums von $8d$.

ren aber ebenso leicht wieder. Weil nun das unsubstituierte Tricycloheptenyl-Kation **5d** einen zweiten, irreversiblen Weg offen hat, nämlich die Umlagerung in das 7-Norbornadienyl-Kation (**7d**), sammeln sich **6d** und **6e** nicht in größeren Mengen an und werden schließlich vollständig verbraucht. **7d** liefert mit Bromid und Chlorid die beobachteten Endprodukte **8d** bzw. **8e**.

B. Das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl-Kation **5** als Zwischenstufe

Der Versuch, **6a** in ein Norbornadienderivat umzuwandeln, scheiterte zunächst. Längeres Erhitzen in Tetrachlorethylen auf 115°C erbrachte als Hauptprodukt nur 3-Brombenzylbromid (**10a**). Zwei weitere Verbindungen, die intermediär auftraten, waren nach dem Lösungsmittelwechsel identifizierbar. In Acetonitril oder Nitromethan verschwand **6a** schon bei 80°C innerhalb von 24 h vollständig, und als Hauptprodukt erschien jetzt *syn*-2,7-Dibromnorbornadien (**8a**), begleitet von **10a** und 2,3-Dibromcycloheptatrien (**11a**). Im 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum dieses Gemisches gibt es glücklicherweise kaum Bandenüberlagerungen, so daß mit Entkopplungsexperimenten eine zweifelsfreie Charakterisierung der Komponenten möglich war. Weiteres Erhitzen auf 80°C veränderte die Produktzusammensetzung nicht mehr, jedoch wurden in verschiedenen Versuchen verschiedene Isomerenverhältnisse ermittelt. Dies entpuppte sich als Einfluß einer mechanistisch noch nicht geklärten Säurekatalyse, und bei der Thermolyse halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe hat man immer mit der Gegenwart von Säurespuren zu rechnen. Auf Zusatz von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin unterblieb die Bildung von **10a** und **11a**, und **8a** war mit 84% Ausbeute das einzige Produkt. Die Thermolyse von **6b** in Acetonitril benötigt schärfere Bedingungen, unter denen 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin die Säurekatalyse nicht mehr unterbinden kann, weshalb nur ein Gemisch aus *syn*-2,7-Dichlornorbornadien (**8b**), 3-Chlorbenzylchlorid (**10b**) und 2,3-Dichlorcycloheptatrien (**11b**) erhalten werden konnte. **10b** entsteht beim Erhitzen von **6b** in Tetrachlorethylen auf 120°C praktisch allein oder bei der Behandlung von **6b** in Acetonitril mit Chlorwasserstoff bei 0°C im Gemisch mit noch nicht identifizierten Produkten, die mindestens zum Teil auch in **10b** zerfallen. **6c** verhält sich bei der Thermolyse analog und bringt **8c**, **10c** und **11c** hervor.



Die Bildung der Dihalogennorbornadiene **8a–c** spricht für das Auftreten der 7-Norbornadienyl-Kationen **7a–c** als Zwischenstufen. Aus dem Rückseitenangriff eines Halogenid-Ions an C-7 folgt zwangsläufig die *syn*-Stereochemie von **8a–c**, die in Analogie zum Ergebnis der Abfangreaktion von aus **5a** entstandenem **7a** durch Methanol zu sehen

ist¹¹⁾. Dies macht auch bei den Thermolysen von **6a–c** die Tricycloheptenyl-Kationen **5a–c** als Zwischenstufen wahrscheinlich und die mechanistische Verwandtschaft zu den Umlagerungen von **4a–e** offensichtlich. Allerdings kristallisieren sich zwei deutliche Unterschiede im Verhalten von **4**, **5** und **6** heraus, je nachdem ob R gleich Halogen oder gleich Wasserstoff ist. Erstens entstehen die Halogentri-cycloheptenyl-Kationen **5a–c** relativ langsam aus den Vorstufen **4a–c** und **6a–c**. Der Schritt **5a–c** → **6a–c** ist in Tetrachlormethan bis 100°C praktisch irreversibel. Dagegen bildet sich das unsubstituierte Kation **5d** in Deuteriochloroform schon bei Raumtemperatur aus **4d** und **4e**, und bereits unter diesen Bedingungen ist das Gleichgewicht $5d + Hal^{\ominus} \rightleftharpoons 6d, 6e$ mobil. Zweitens weist das unsubstituierte **5d** eine erheblich höhere Umlagerungstendenz auf als die Halogenderivate **5a–c**. Dieses Verhalten war auch an den **5a**- und **5d**-Zwischenstufen bei Solvolysereaktionen beobachtet worden¹¹⁾: Der 3,5-Dinitrobenzoesäureester des 4-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-5-ols hydrolysiert erst unter schärferen Bedingungen als jener des unsubstituierten Tricycloheptenols. Das intermediäre **5a** ergibt dabei nur den nicht umgelagerten Alkohol, während das isolierte Produktgemisch auf die Konkurrenz zwischen Abfang- und Umlagerungsreaktion bei **5d** hinweist.

Es ist vernünftig anzunehmen, daß die Substituenten R in **4** und **6** die Grundzustandenergien dieser Systeme nicht signifikant beeinflussen. Dies sollte auch für den Austausch des Bromatoms im Ester des 4-Bromtricycloheptenols¹¹⁾ durch Wasserstoff gelten. Bei Gültigkeit des *Hammond-Prinzips*¹³⁾ lassen obige Geschwindigkeitsphänomene auf einen höheren Energieinhalt der halogensubstituierten Kationen **5a–c** im Vergleich zu **5d** schließen. Dies ist nicht unerwartet, denn die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares des Halogenatoms mit dem HOMO des Allyl-Kation-Systems in **5** führt zur elektronischen Destabilisierung, und jene mit dem LUMO bringt wegen der ungleichen Symmetrie und dem Knoten am halogentragenden Kohlenstoff keinen Energiegewinn. Insgesamt verstärkt wohl der induktive Elektronenentzug durch das Halogenatom die Elektrophilie der Kationen **5a–c** über jene von **5d** hinaus. Gleiche Umlagerungstendenz vorausgesetzt, erklärt dies die experimentellen Befunde, daß **5a–c** durch Nucleophile effektiver abgefangen werden und dadurch weniger leicht Umlagerungsprodukte hervorbringen als **5d**.

Wegen der gleichen Symmetrie sind für das Tricycloheptenyl-Kation **5d** die gleichen Orbitalwechselwirkungen zwischen den Molekülteilen zu erwarten wie im Benzvalen, das kürzlich unter diesem Gesichtspunkt detailliert untersucht wurde¹⁴⁾. Im Bicyclo[1.1.0]butan ist das HOMO praktisch vollständig in der zentralen CC-Bindung lokalisiert¹⁵⁾, und es kann mit dem Allyl-Kation-LUMO (**13**) aus räumlichen und Symmetriegründen nicht in Wechselwirkung treten. Das energetisch nächste besetzte MO (**12**) jedoch befindet sich am Ort der vier peripheren CC-Bindungen und besitzt die korrekte Symmetrie¹⁵⁾ zur Wechselwirkung mit **13**, was zu einer Energieabsenkung führen sollte. Andererseits ist auch noch die destabilisierende Wechselwirkung des Allyl-Kation-HOMOs mit dem drittobersten besetzten MO des Bicyclobutanteils zu berücksichtigen, die wegen der großen Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen allerdings weniger

¹³⁾ G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955).

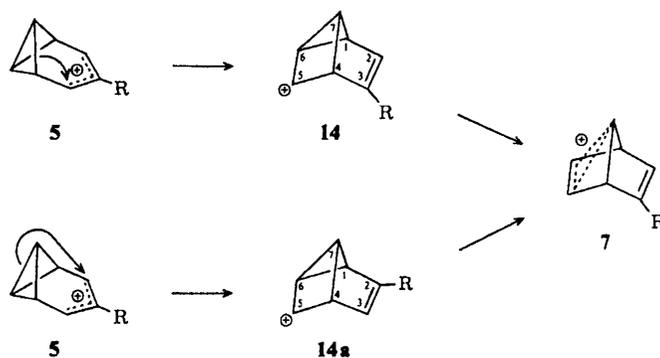
¹⁴⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976).

¹⁵⁾ W. L. Jorgensen und L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New York und London 1973.

ins Gewicht fallen dürfte. Das Bicyclobutansystem erweist sich also als Elektronendonator und verleiht dem Tricycloheptenyl-Kation **5d** den Charakter eines stabilisierten Allyl-Kations.



Die Wechselwirkung zwischen **12** und **13** bietet unter dem Gesichtspunkt der Symmetrie die ideale Voraussetzung zur Umlagerung in der Weise, daß sich eine der vier peripheren Bicyclobutanbindungen zum benachbarten kationischen Zentrum hin verschiebt, wie schon vorgeschlagen¹¹⁾. Aus **5** geht somit das Kation **14** hervor – das 7-Norbornadienyl-Kation in einer der klassischen Schreibweisen. **7** verkörpert die nichtklassische Bishomocyclopropenyl-Struktur.



Grundsätzlich könnte auch die zentrale Bicyclobutanbindung die Umordnung mit einer 1,3-Verschiebung einleiten, woraus das Isomere **14a** und schließlich wieder **7** hervorgehen sollte. Dies ist allerdings weniger wahrscheinlich, da die C-1 – C-7-Bindung in **5** von den Zentren 3 und 5 weit entfernt ist und ihr HOMO¹⁵⁾ aus Symmetriegründen nicht mit dem Allyl-Kation-LUMO **13** wechselwirkt.

Die Frage, ob das 7-Norbornadienyl-Kation durch **14** oder **7** besser beschrieben wird, ist umstritten¹⁶⁾. Eine Abschätzung der Bildungsenergien mit Hilfe von Gruppeninkrementen¹⁷⁾ und Spannungsenergien¹⁷⁾ liefert praktisch gleiche Werte für **5** und **14**, wenn man, wie Rechnungen zeigen, für das Allyl-¹⁸⁾ und Cyclopropylcarbonyl-Kation¹⁹⁾ ähnliche elektronische Stabilisierungsenergien voraussetzt. Daraus ergibt sich jedoch keine Triebkraft für die vollständige Umlagerung von **5**. Erst der Übergang zum bishomoaromatischen **7** wäre mit 12 kcal/mol nennenswert exergonisch, wenn man ihm eine zu **5** und **14** vergleichbare elektronische Stabilisierung einräumt.

¹⁶⁾ Übersicht: P. R. Story und B. C. Clark, Jr. in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. 3, S. 1007, Wiley-Interscience, New York 1972.

¹⁷⁾ S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney, Toronto 1976.

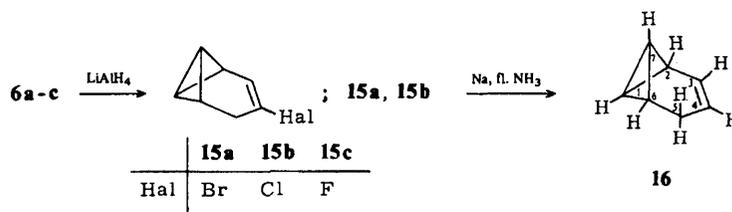
¹⁸⁾ L. C. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6531 (1973).

¹⁹⁾ W. J. Hehre und P. C. Hiberty, J. Am. Chem. Soc. **96**, 302 (1974).

Es ist daher unwahrscheinlich, daß dem 7-Norbornadienyl-Kation Struktur **14** zukommt. Sollte **14** überhaupt Zwischenstufe bei der Umlagerung von **5** sein, so ist ein Abgleiten nach **7** mit extrem niedriger Aktivierungsenergie zu vermuten; dies um so eher, als für **14** ($R = H$) mit der raschen Äquilibrierung zwischen zwei identischen Strukturen (Scheibenwischermechanismus) die Labilisierung der C-6–C-7-Bindung vorgeschlagen ist¹⁶⁾. Erzeugt man **5d** bei -120°C in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$, so wird direkt **7d** beobachtet²⁰⁾. Möglicherweise löst sich mit der 1,2-Verschiebung einer der vier äquivalenten Bicyclobutanbindungen in **5** auch gleichzeitig die zentrale, so daß **7** direkt aus **5** hervorgeht.

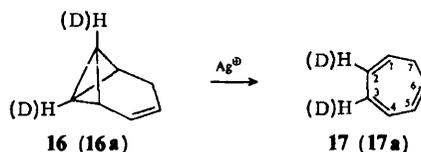
C. Reduktive Enthalogenerung der 4,5-Dihalogenetricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene **6**

Allylständige Brom- und Chloratome lassen sich mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid durch Wasserstoff ersetzen. In Anlehnung an eine Literaturvorschrift⁸⁾ erhielten wir so aus **6a–c** mit 81, 76 bzw. 25% Ausbeute die 4-Halogenetricycloheptene **15a–c**. Die ebenfalls nach einer Analogvorschrift⁸⁾ mit Natrium in flüssigem Ammoniak ausgeführte Enthalogenerung von **15a** und **15b** eröffnet einen neuen und ergiebigen Zugang zum unsubstituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**16**). Bei einer Ausbeute von 70% im letzten Schritt kann auch dieses Cycloheptatrien-Isomere in 10-g-Mengen dargestellt werden, und zwar ausgehend von Cyclopentadien in fünf Stufen.



16 wurde erstmals durch Umsetzung von 7,7-Dibrom-3-norcaren mit Methylithium erhalten, allerdings mit geringer Ausbeute²¹⁾. Kürzlich wurde noch ein dritter Syntheseweg beschrieben²²⁾, der vom bekannten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on ausgeht.

Wie sein tetracyclisches Isomeres⁹⁾ kann **16** noch unter Normaldruck bei 111–112°C destilliert werden. Dies darf aber nicht zu lange dauern, weil schon bei 135°C mit einer Halbwertszeit von einer Stunde die Umlagerung in Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien stattfindet²³⁾. Katalytische Mengen Aluminiumchlorid verursachen den exothermen Übergang in Cycloheptatrien. Wie Vorversuche zeigten, überführen Trifluoressigsäure oder auch Essigsäure **16** nur zum Teil in Cycloheptatrien; der andere Teil lagert die Säure an, vermutlich unter Bildung von Norcarenderivaten.



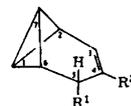
²⁰⁾ H. Volz, J.-H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch und M. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1247.

²¹⁾ G. W. Klumpp und J. J. Vrielink, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 539.

²²⁾ R. T. Taylor und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2741.

²³⁾ M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975).

Tab. 1. ¹H-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz) von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen mit Tetramethylsilan als internem Standard. Multiplizitätsbezeichnungen: m = Multiplett, d = Dublett, t = Triplet, dd = Doppeldublett, dt = Doppeltriplett, ddt = Doppeldoppeltriplett, dddd = Doppeldoppeldoppeltriplett



Nr.	R ¹	R ²	1-H, 7-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	J _{2,3}	J _{5,6}	weitere Kopplungskonstanten
6a ^{a)}	Br	Br	1.83 dt 2.03 dt	1.72 m	6.03 d	—	4.43 d	2.51 m	5.2	3.0	J _{1,2} = J _{1,6} = 2.5, J _{1,7} = 9.8, J _{2,6} = 4.4
6a ^{b)}	Br	Br	2.3–2.8	—	6.44	—	4.67	3.03	5.1	3.0	
6b ^{b)}	Cl	Cl	2.1–2.8 m	—	6.17 d	—	4.42 d	2.85 m	5.2	3.0	
6c ^{a)}	Cl	F	1.8–2.3 m	—	5.32 dd	—	4.32 dd	2.54 m	5.5	2.9	J _{3,F} = 11.9, J _{5,F} = 2.3
6d ^{c)}	Br	H	^{d)}	—	≈ 6.0 m	≈ 5.4 m	4.75 t	^{d)}	^{d)}	3.0	J _{3,4} ≈ 10, J _{4,5} ≈ 3
6e ^{c)}	Cl	H	^{d)}	—	≈ 6.0 m	≈ 5.4 m	4.50 t	^{d)}	^{d)}	3.0	J _{3,4} ≈ 10, J _{4,5} ≈ 3
15a ^{b)}	H	Br	1.85 t	2.1–2.6 m	6.10 dt	—	2.36 m	2.1–2.6 m	5.0	^{d)}	J _{1,2} = J _{1,6} = 2.5, J _{3,5} = 1.7
15a ^{a)}	H	Br	1.52 t	1.88 ^{e)} m	6.10 dt	—	2.29 dd	2.01 ^{e)} m	5.0	2.2	J _{1,2} = J _{1,6} = 2.6, J _{1,7} ^{f)} = 10.7, J _{2,6} = 4.8, J _{3,5} = 1.8
15b ^{b)}	H	Cl	1.84 t	2.1–2.6 m	5.84 dt	—	2.23 m	2.1–2.6 m	5.0	^{d)}	J _{1,2} = J _{1,6} = 2.6, J _{3,5} = 1.7
15c ^{c)}	H	F	1.77 dt	≈ 2.2 ^{e)} m	5.20 ddt	—	2.17 m	≈ 2.5 ^{e)} m	5.4	2.3	J _{1,2} = J _{1,6} = 2.7, J _{3,5} = 1.6, J _{1,F} = 0.9, J _{3,F} = 13.8, J _{5,F} = 0.6
16 ^{b, d)}	H	H	1.70 t	2.15 m	5.76 dddd	5.13 dddd	1.99 dt	2.40 m	4.7	2.1	J _{1,2} = J _{1,6} = 2.7, J _{1,7} ^{f)} = 10.8, J _{2,4} = 1.3, J _{2,6} = 4.1, J _{3,4} = 9.7, J _{3,5} = 2.1, J _{3,6} = 0.3, J _{4,5} = 3.3, J _{4,6} = 1.7

^{a)} Lösungsmittel C₆D₆.

^{b)} Lösungsmittel CCl₄.

^{c)} Lösungsmittel CDCl₃.

^{d)} Nicht ermittelt.

^{e)} Zuordnung durch Entkoppeln von 3-H gesichert.

^{f)} Aus den ¹³C-Satelliten bestimmt.

^{g)} in Lit²¹⁾ sind die gleichen chemischen Verschiebungen angegeben.

Silber(I)-Ionen katalysieren auch die exotherme Isomerisierung zu Cycloheptatrien (17). Die hohe Geschwindigkeit erklärt sich aus der Stabilität der Zwischenstufe, einem silbersubstituierten Allyl-Kation-Abkömmling, wie kürzlich dargelegt wurde²²⁾. 1,7-Di-deuteriotricyclohepten **16a**, das leicht aus **16** mit Butyllithium und anschließender Hydrolyse mit schwerem Wasser darstellbar ist, liefert mit Silber(I)-Ionen spezifisch 2,3-Di-deuteriocycloheptatrien (**17a**).

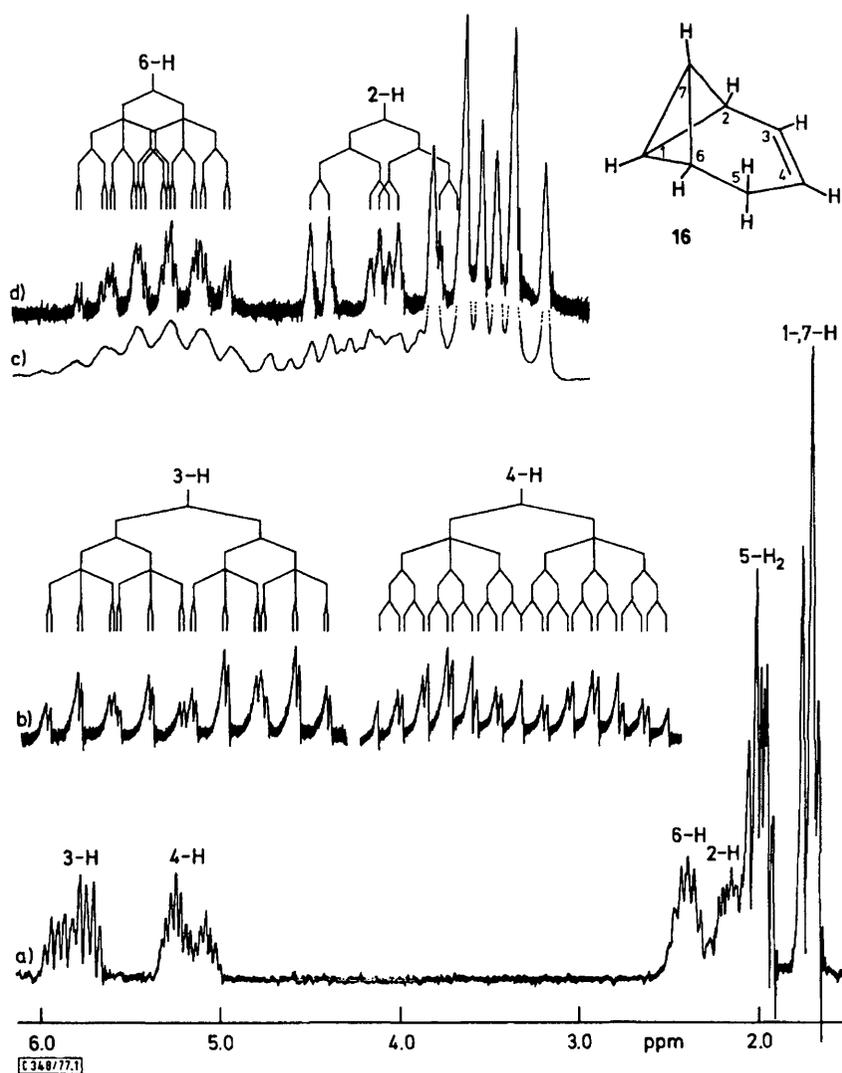


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**16**) bei 60 MHz in CCl₄: a) Übersichtsspektrum, b) und c) auf das 5.1-fache gedehnte Ausschnitte aus a), d) wie c), jedoch aus dem Spektrum von [1,7-D₂]Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**16a**) unter Deuteriumentkopplung

D. ¹H-NMR-Spektren von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen

Tab. 1 faßt die ¹H-NMR-Daten der Tricycloheptene zusammen. Mit Hilfe des deuteriumgekoppelten Spektrums von **16a** gelang in guter Näherung die Ermittlung und Identifizierung aller Parameter im Spektrum der Stammverbindung **16** (Abb. 1 und Tab. 1) nach erster Ordnung.

Die olefinischen Wasserstoffe 3-H und 4-H wechselwirken mit allen Protonen der Positionen 2–6 und zeigen daher 24-Liniensignale, in denen nur wenige Linien zusammenfallen (Abb. 1). Besondere Beachtung verdient die über fünf Bindungen vermittelte Homoallylkopplung $J_{3,6} = 0.3$ Hz. Erstaunlicherweise absorbiert 6-H bei tieferem Feld als das allylische 2-H. Die Bande des ersteren sollte aus 72 Linien bestehen, da eine meßbare Kopplung zu allen Protonen im Molekül vorliegt. Jedoch erscheint aufgrund von Linienüberlappungen nur ein verbreitertes, wenig feinstrukturiertes Multiplett (Abb. 1c). Entfernt man jedoch die Kopplung zu 1-, 7-H durch Messung des Spektrums von **16a** unter Einstrahlung der Deuteriumresonanzfrequenz, so taucht ein als 24 Liniensignal interpretierbares Multiplett auf, das die von der Kopplung zu den beiden 5-H herrührenden Triplets enthält (Abb. 1d). Alle Kopplungskonstanten stimmen größenordnungsmäßig mit den entsprechenden Werten im Bicyclo[1.1.0]butan selbst überein²⁴⁾.

Wegen des Halogensubstituenten in der 4-Stellung sind die Spektren der Verbindungen **15** prinzipiell einfacher, jedoch erschwert die Bandenüberlappung die Interpretation. Jenes von **15a** in C₆D₆-Lösung konnte in erster Näherung analysiert werden. Der ¹⁹F-Kern von **15c** absorbiert 54.5 ppm feldabwärts von internem Hexafluorbenzol und zeigt ein verbreitertes, als Doppeldoppeldublett interpretierbares Siebenliniensignal, dem die Kopplungen $J_{3,F} = 13.8$, $J_{6,F} = 8.1$ und $J_{2,F} = 5.1$ Hz entnommen werden können.

Trotz weniger Protonen besitzen die Dihalogenverbindungen **6a–c** kompliziertere Spektren, weil 1-H und 7-H nicht mehr äquivalent sind. Anhand des 90-MHz-Spektrums von **6a** in C₆D₆ war eine weitgehende, durch Entkopplungsexperimente abgestützte Analyse möglich. 6-H absorbiert bei deutlich tieferem Feld als die weiteren Bicyclobutanprotonen. Der äußere Habitus der Spektren spricht für den gleichen Sachverhalt auch bei **6b** und **6c**. Das Fluoratom im letzteren macht sich durch $J_{3,F} = 11.9$ Hz und $J_{5,F} = 2.3$ Hz bemerkbar und zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum eine breite Bande, die 43.5 ppm feldabwärts von internem Hexafluorbenzol auftritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die großzügige Förderung gedankt.

Experimenteller Teil

Bei den spektroskopischen Messungen kamen folgende Geräte zum Einsatz: ¹H-NMR: Varian A 60, HA 60 IL, T 60, EM 360, EM 390, Bruker HFX 90. – ¹⁹F-NMR: Varian XL 100. – IR: Perkin-Elmer 157 G. – MS: Varian MAT CH 7.

4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**6a**): 62.3 g rohes **4a**, die 45.5 g (182 mmol) Reinsubstanz enthielten, wurden in 50 ml Tetrachlormethan gelöst und solange in einem 80°C-Bad erhitzt, bis das Edukt verschwunden war (24 h, NMR-Kontrolle). Die Reaktion verlief quantitativ, da neben den Produktabsorptionen keine zusätzlichen Banden erschienen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 ml n-Hexan gelöst und das Produkt durch Kühlen im Methanol/Trockeneis-Bad zur Kristallisation gebracht: 30.9 g (68%) farbloses, kristallines **6a** mit Schmp. 35–39°C, nach Umlösen aus Hexan 38.5–39.5°C. Wegen des im Vergleich zum Ausgangsprodukt etwas höheren Sdp. von 45–55°C (Bad)/10⁻³ Torr ließen sich die miteinander Verunreinigungen aus dem Mutterlaugenrückstand weitgehend mit dem Vorlauf abtrennen, so daß weitere 8.7 g (19%) reines **6a** anfielen.

²⁴⁾ K. Wüthrich, S. Meiboom und L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **52**, 230 (1970).

IR (KBr): 1623 cm^{-1} (C=C). – MS (20 eV): $m/e = 252, 250, 248$ (1.25%, 2.5%, 1.25%, M^+), 171 (100%, $\text{C}_7\text{H}_6^{81}\text{Br}^+$), 169 (100%, $\text{C}_7\text{H}_6^{79}\text{Br}^+$), 90 (33%). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.¹⁰.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2$ (249.9) Ber. C 33.64 H 2.42
Gef. C 33.72 H 2.41 Molmasse 250 (osmometr. in Aceton)

4,5-Dichlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**6b**): 10.0 g (62.2 mmol) **4b** wurden in 20 ml Tetrachlormethan gelöst. Davon wurden 0.5 ml in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen, die Hauptmenge in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 95°C in einem Heizschrank bis zur vollständigen Umlagerung (4 Tage, NMR-Kontrolle) aufbewahrt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man durch Destillation bei 96–98°C/12 Torr 8.0 g (80%) Reinprodukt als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 1622 cm^{-1} (C=C). – MS (20 eV): $m/e = 162, 160$ (4%, 7%, M^+), 127 (40%, $\text{C}_7\text{H}_6^{37}\text{Cl}^+$), 125 (100%, $\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.¹⁰.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ (161.0) Ber. C 52.22 H 3.76 Gef. C 51.62 H 3.80

5-Chlor-4-fluortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**6c**) und 7-exo-Chlor-7-endo-fluortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**4f**): 5.67 g (39.2 mmol) des 3:2-Gemischs aus **4f** und **4c**, gelöst in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden in einer Ampulle 3 d auf 90°C erhitzt. Gemäß der NMR-Analyse war **4c** in **6c** übergegangen, während **4f** unverändert vorlag. Einengen i. Vak. und Destillation über eine 8-cm-Vigreuxkolonne lieferte bei 53–56°C/14 Torr 1.91 g (56%) reines **4f** als farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ und MS: Lit.⁹. – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.¹⁰.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClF}$ (144.6) Ber. C 58.15 H 4.18 Gef. C 58.10 H 4.35

Die weitere Destillation erbrachte nach einer Zwischenfraktion von 0.95 g bestehend aus **4f** und **6c**, bei 75–78°C/14 Torr 1.85 g (81%) farbloses, flüssiges **6c**.

IR (Film): 1682 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): $m/e = 146, 144$ (2%, 7%, M^+), 145 (9%), 143 (20%), 109 (100%, $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}^+$). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $^{19}\text{F-NMR}$: siehe Text.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClF}$ (144.6) Ber. C 58.15 H 4.18 Gef. C 57.68 H 4.34

Ein Zusatz von 100 mg 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin bei obigen Thermolysen zur Darstellung von **6a–c** ist empfehlenswert, weil dadurch die säurekatalysierte Umwandlung der Produkte in die 3-Halogenbenzylhalogenide **10**, die bei **6b** und **6c** schon eine merkbare Rolle spielt, unterbleibt.

Umlagerung von 7-endo-Bromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**4d**): Ca. 150 mg des 1:4-Gemischs aus **4d** und dem *exo*-Isomeren **4g** in 0.5 ml Deuteriochloroform wurden bei Raumtemp. aufbewahrt und im Abstand von jeweils einigen h NMR-spektroskopiert. Die Intensität der Banden von **4d**⁹ nahm ab, während die Signale von 7-Bromnorbornadien (**8d**) auftauchten: $\delta = 3.68$ (m, 1-, 4-H), 4.33 (m, 7-H), 6.60 (m, 2-, 3-H, enthält Long-range-Kopplung zu 7-H), 6.71 (m, 5-, 6-H), übereinstimmend mit dem Spektrum von authentischem **8d**¹². Die Umlagerung war nach 24 h praktisch abgeschlossen. Intermediär konnte 5-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**6d**) anhand der Signale von 3-, 4- und 5-H (Tab. 1) beobachtet werden. Sein Anteil betrug nach 30% Umlagerung ca. 15%.

Umlagerung von 7-endo-Chlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**4e**): Ca. 150 mg des 1:2-Gemischs aus **4e** und dem *exo*-Isomeren **4h** in 0.5 ml Deuteriochloroform wurden bei Raumtemp. aufbewahrt und im Abstand von jeweils mehreren Tagen NMR-spektroskopiert. Die Intensität der Banden von **4e**⁹ verringerte sich, und in gleichem Maße wuchsen die Signale von 7-Chlornorbornadien (**8e**): $\delta = 3.63$ (m, 1-, 4-H), 4.20 (m, 7-H), 6.62 (m, 2-, 3-H, enthält $J_{2,7} = 0.6$ Hz), 6.75 (m, 5-, 6-H) in Übereinstimmung mit Literaturdaten²⁵. Nach etwa vier Wochen war die

²⁵ E. I. Snyder und B. Franzus, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1166 (1964).

Umlagerung von **4e** praktisch vollständig, **4h** dagegen lag unverändert vor. Intermediär konnte 5-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**6e**) anhand der Signale von 3-, 4- und 5-H (Tab. 1) beobachtet werden. Sein Anteil betrug nach 50% Umlagerung ca. 20%.

Thermische Umlagerung von **6a**

a) In Acetonitril unter Zusatz von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin; Darstellung von *syn*-2,7-Dibromnorbordien (**8a**): 500 mg (2.00 mmol) **6a** und 100 mg (0.47 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, gelöst in 5 ml trockenem Acetonitril, wurden in einer Ampulle 24 h auf 80°C erhitzt. Abdampfen des Solvens bei 15 Torr und Destillation erbrachte bei 60–80°C (Bad)/0.01 Torr 420 mg (84%) **8a** als gelbliche, nach weiterer Destillation farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 1579 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): *m/e* = 252, 250, 248 (6%, 12%, 6%, M⁺), 171, 169 (100%, 100%, M⁺ – Br), 90 (81%, M⁺ – 2 Br). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60, 3.73 (m, 1-H, m, 4-H), 4.39 (dt, 7-H, *J*_{1,7} = *J*_{4,7} = 1.7, *J*_{3,7} = 0.9 Hz), 6.55 (ddd, 3-H, *J*_{3,4} = 3.2, *J*_{1,3} = 1.1 Hz), 6.75, 6.84 (ddd, 5-H, ddd, 6-H, *J*_{5,6} = 5.6, *J*_{1,6} oder *J*_{4,5} = 3.0 oder 3.1, *J*_{1,5} oder *J*_{4,6} = 1.2 oder 1.3 Hz). Die Zuordnungen wurden durch Entkopplungsexperimente gesichert.

C₇H₆Br₂ (249.9) Ber. C 33.64 H 2.42 Br 63.94 Gef. C 33.91 H 2.63 Br 63.95

b) In Acetonitril oder Nitromethan: Ca. 200 mg **6a**, gelöst in 0.5 ml absol. Acetonitril oder Nitromethan, lagerten bei 80°C innerhalb von 24 h vollständig um und lieferten nach Entfernen des Lösungsmittels bei 15 Torr durch Destillation bei 60–80°C (Bad)/0.01 Torr 170 mg (85%) eines 50:40:10-Gemischs aus **8a**, 3-Brombenzylbromid (**10a**) und 2,3-Dibromcycloheptatrien (**11a**). Das Isomerenverhältnis hängt von der Reinheit des eingesetzten **6a** ab. **10a** wurde durch NMR-Vergleich mit der authentischen Substanz identifiziert, **11a** aufgrund seiner eindeutigen, durch Entkopplungsexperimente abgesicherten ¹H-NMR-Parameter (C₆D₆): δ = 1.81 (dd, 7-H₂, *J*_{1,7} = 7.8, *J*_{6,7} = 6.6 Hz), 5.16 (dt, 6-H, *J*_{5,6} = 9.2 Hz), 5.48 (t, 1-H), 5.65 (dd, 5-H, *J*_{4,5} = 5.8 Hz), ≈ 6.8 (d, 4-H).

c) In Tetrachlorethylen: Ca. 300 mg **6a** lagerten in 0.5 ml Tetrachlorethylen bei 120°C in 24 h vollständig um und erbrachten 250 mg (83%) eines 25:65:10-Gemischs aus **8a**, **10a** und **11a**. Weiteres Erhitzen auf 120°C veränderte **10a** nicht, zersetzte jedoch **8a** und **11a** vollständig.

Umlagerungen von **6b**

a) Thermolyse in Acetonitril: 1.0 g **6b**, gelöst in 4 ml Acetonitril, wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle 16 h auf 120°C erhitzt. Entfernen des Solvens bei 15 Torr und Destillation bei 60–100°C (Bad)/13 Torr lieferte 800 mg (80%) eines 40:40:20-Gemischs aus 3-Chlorbenzylchlorid (**10b**), 2,3-Dichlorcycloheptatrien (**11b**) und *syn*-2,7-Dichlornorbordien (**8b**). Das Isomerenverhältnis ist praktisch unverändert, wenn man in Gegenwart von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin thermolytisiert. Die Identität der Komponenten stützt sich auf Entkopplungsexperimente in den ¹H-NMR-Spektren (C₆D₆): **8b**: δ = 3.17 (m, 1-H, 4-H), 3.97 (m, 7-H), 6.07 (m, 3-H, *J*_{1,3} = 1.2, *J*_{3,4} = 3.0, *J*_{3,7} = 0.9 Hz), 6.26, 6.37 (m, 5-H, m, 6-H, *J*_{5,6} = 5.6 Hz). Die Kopplungskonstanten wurden aus den vereinfachten Signalen entnommen, die bei der Entkopplung von 1-H, 4-H und 7-H resultieren. **11b**: δ = 1.88 (dd, 7-H₂, *J*_{1,7} = 8.0, *J*_{6,7} = 6.8 Hz), 5.14 (dt, 6-H, *J*_{5,6} = 9.2 Hz), 5.34 (t, 1-H), 5.72 (dd, 5-H, *J*_{4,5} = 5.9 Hz), 6.64 (d, 4-H). Destillativ nicht abtrennbare Verunreinigungen mit NMR-Absorptionen bei δ = 1.63, 2.47 und 3.23 verhinderten korrekte Ergebnisse bei der Elementaranalyse.

b) Die Thermolyse einer **6b**-Lösung in Tetrachlorethylen im NMR-Röhrchen bei 120°C zeigte nach 15 h nur geringe Umlagerung in **10b** und **11b**. Zusätzliche Banden lagen im Absorptionsbereich von Cyclopropan- und Olefinprotonen vor. Die zugehörigen Verbindungen gingen bei 10tägigem Erhitzen auf 120–130°C in **10b** über, während sich **11b** in unbekannter Weise zersetzte. Das nach der Destillation nur noch geringfügig verunreinigte **10b** wurde durch IR-Vergleich mit authentischem Material charakterisiert.

c) Gasförmiger Chlorwasserstoff wurde bei 0°C 30 min durch eine Tetrachlorethylenlösung von **6b** in einem NMR-Rohr geleitet. **6b** war dabei vollständig in **10b**, wenig **11b** und die unter b) erwähnten Komponenten mit NMR-Signalen im Bereich von Cyclopropan- und Olefinprotonen übergegangen. Letztere Verbindungen lieferten beim Aufbewahren der Lösung bei Raumtemp. mindestens zum Teil **10b**.

Thermische Umlagerung von 6c: Ca. 150 mg **6c** und eine Spatelspitze 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin wurden in 0.5 ml trockenem Acetonitril 3 d auf 100°C erhitzt, wonach gemäß der NMR-Kontrolle vollständige Umlagerung eingetreten war. Einengen im 15-Torr-Vak. und Destillation bei 50–70°C (Bad)/14 Torr erbrachte 120 mg eines 39:46:15-Gemischs aus 3-Fluorbenzylchlorid (**10c**), 2-Chlor-3-fluorocycloheptatrien (**11c**) und syn-7-Chlor-2-fluornorbornadien (**8c**). Die Konstitution der Produkte stützt sich auf die Ähnlichkeit zu **8b**, **10b** und **11b** in den ¹H-NMR-Spektren (C₆D₆): **8c**: δ = 2.85–3.10 (m, 1-, 4-H), 3.97 (m, 7-H), 5.22 (m, 3-H), 6.25–6.45 (m, 5-, 6-H). **10c**: δ = 4.02 (s, CH₂), 6.50–7.10 (unsymmetrisches m, arom. H). **11c**: δ = 1.88 (dd, 7-H₂, J_{1,7} = 7.8, J_{6,7} = 6.9 Hz), 5.00 (dt, 6-H, J_{5,6} = 9.2 Hz), 5.25 (br. q, 1-H, J_{1,F} = 7.2 Hz), 5.72 (dt, 5-H, J_{4,5} = J_{5,F} = 6.2 Hz), 6.13 (dd, 4-H, J_{4,F} = 16.1 Hz). Verunreinigungen mit Absorptionen bei δ = 0.2–1.8, 2.48, 3.20 und 4.58 konnten destillativ nicht abgetrennt werden.

4-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (15a): Zu 14.40 g (379 mmol) Lithiumaluminiumhydrid, suspendiert in 450 ml absol. Ether, tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 20.43 g (81.9 mmol) **6a** in 50 ml absol. Ether. Man rührte 15 h bei Raumtemp. und kochte dann 5 h unter Rückfluß. Durch vorsichtige Zugabe von 14.40 ml Wasser, 10.95 ml 20proz. Natronlauge und 50.40 ml Wasser, gefolgt von 1 stdg. Rühren, wurde hydrolysiert. Abfiltrieren, Einengen i. Vak. und Destillation des Rückstandes lieferten bei 74–76°C/15 Torr 11.39 g (81%) farbloses, flüssiges **15a**.

IR (Film): 1640 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): m/e = 172, 170 (6%, 6%, M⁺), 171 (5%), 169 (5%), 146 (2%), 144 (2%), 91 (100%, C₇H₇⁺). – ¹H-NMR: Tab. 1; die Kopplungskonstante J_{1,7} ermittelte man mit Hilfe des Hochfeld-¹³C-Satelliten des Triplets von 1-, 7-H, der durch Akkumulation von 5 Spektren einer konzentrierten Lösung gut erkennbar war. – ¹³C-NMR: Lit.¹⁰.

C₇H₇Br (171.1) Ber. C 49.15 H 4.13 Gef. C 49.03 H 4.12

4-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (15b): Aus 21.5 g (133.5 mmol) **6b** und 10.0 g (263 mmol) LiAlH₄ in insgesamt 300 ml absol. Ether wurden wie bei **15a** beschrieben 12.82 g (76%) **15b** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 53–56°C/15 Torr erhalten.

IR (Film): 1645 cm⁻¹ (C=C). – MS (20 eV): m/e = 127 (6%), 126 (4%, M⁺), 125 (12%), 91 (100%, C₇H₇⁺). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Lit.¹⁰.

C₇H₇Cl (126.6) Ber. C 66.42 H 5.58 Gef. C 66.24 H 5.73

4-Fluortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (15c): Aus 2.20 g (15.1 mmol) **6c** und 1.0 g (26.3 mmol) LiAlH₄ in insgesamt 50 ml absol. Ether wurde wie bei **15a** beschrieben die Etherlösung von **15c** hergestellt. Man destillierte den Ether über eine 50-cm-Vigreuxkolonne ab. Der Rückstand lieferte bei 44–45°C/90 Torr 0.53 g etwa zu 80% reines **15c** (25% Ausb.). Reinigungsversuche blieben wegen der Zersetzlichkeit von **15c** ohne Erfolg. ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Lit.¹⁰. – ¹⁹F-NMR: siehe Text.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (16): Zu 6.50 g (282 mmol) Natrium in 200 ml auf –70°C gekühltem flüssigem Ammoniak tropfte man innerhalb von 1 h 11.7 g (68.4 mmol) **15a** in 50 ml absol. Ether. Nach 2 stdg. Rühren bei –70°C neutralisierte man bei dieser Temp. mit 15.15 g (283 mmol) Ammoniumchlorid und ließ auf Raumtemp. kommen. Das dabei verdampfende Ammoniak leitete man zwecks Kondensation eventuell mitgeschleppten Produkts durch eine auf –25°C gekühlte Falle. Kolbenrückstand und Falleninhalte wurden in Pentan/Wasser aufgenommen und die Phasen getrennt. Mehrfache Extraktion der Wasserphase mit Pentan, Trocknen der vereinigten

Pentanphasen mit Na₂SO₄/K₂CO₃, Abdestillieren von Pentan/Ether über eine 60-cm-Vigreuxkolonne und Destillation des Rückstandes über eine 8-cm-Vigreuxkolonne erbrachte 4.38 g (70%) **16** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 111–112°C. Wegen der Thermolabilität ist die Destillation im 100-Torr-Vakuum vorzuziehen. Mit gleichen Ausbeuten an **16** wurden auch **15b** sowie ein Gemisch aus **15a** und **15b** reduziert, wobei der Ansatz doppelt so groß war wie oben.

IR (flüssig, Banden nach fallender Intensität geordnet): 725, 1117, 3040, 2882, 830, 3020, 2830, 2995, 1429, 1260, 970, 1023, 1313, 1640, 3065, 992, 3094, 1138, 1342 cm⁻¹. – MS (20 eV): *m/e* = 92 (45%, M⁺), 91 (100%, C₇H₇⁺), 65 (12%). – ¹H-NMR: Abb. 1 und Tab. 1; zur Bestimmung von J_{1,7} vgl. Angaben bei **15a**. – ¹³C-NMR: Lit.^{10,26)}

C₇H₈ (92.1) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.99 H 8.91

[1,7-D₂]Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (**16a**): Unter Stickstoff brachte man 2.00 g (21.7 mmol) **16** in 40 ml 1.5 N etherisches Butyllithium und rührte bei Raumtemp. über Nacht, wobei sich eine dunkelrotbraune Lösung bildete. Nun wurde vorsichtig unter Eiskühlung gerade soviel D₂O zugetropft, daß Entfärbung eintrat (≈ 3 ml). Man rührte 1.5 h, filtrierte ab, trocknete das Filtrat mit K₂CO₃/CaCl₂, versetzte es mit 50 ml 1.5 N etherischem Butyllithium und verfuhr wie oben. Aus der resultierenden Lösung entfernte man den Ether über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne, um aus dem Rückstand bei 43–60°C/100 Torr 1.00 g einer farblosen Flüssigkeit zu destillieren, die sich im Verhältnis 3:1 aus **16a** (37% Ausb.) und n-Butanol, vermutlich durch Einwirkung von Restsauerstoff auf Butyllithium entstanden, zusammensetzte. Die Isolierung von **16a** erfolgte durch Behandlung mit LiAlH₄ und Vakuumdestillation, Deuterierungsgrad >90% (NMR-spektroskopisch).

Säure- und Silber(I)-ionen-katalysierte Umlagerungen

a) In einem NMR-Röhrchen versetzte man 50 mg **16**, gelöst in 0.4 ml C₆D₆, mit einer Spatelspitze wasserfreiem AlCl₃. Beim Umschütteln trat Erwärmung und Gelbfärbung ein. Das NMR-Spektrum zeigte neben den Cycloheptatrienbanden noch breite Absorptionen, die auf Polymere schließen lassen.

Die analoge Umsetzung von **16** mit Essigsäure oder Trifluoressigsäure lieferte neben Cycloheptatrien (**17**) in vergleichbarer Menge Produkte, deren NMR-Banden bei δ = 0.5–1.5, 2.0 bis 3.0, 5.0–6.0 liegen.

b) In einem NMR-Röhrchen versetzte man 50 mg **16** in 0.4 ml [D₆]Aceton mit einem Kriställchen AgBF₄. Man schüttelte um, wobei sich die Lösung erwärmte, und spektroskopierte. Einziges Produkt war Cycloheptatrien (**17**).

Die gleiche Reaktion mit **16a** erbrachte isomerenfreies [2,3-D₂]Cycloheptatrien (**17a**). – NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.20 (t, 7-H₂, J_{1,7} = J_{6,7} = 6.7 Hz), 5.37 (m, 1-, 6-H), 6.18 (dd, 5-H, J_{4,5} = 5.6, J_{5,6} = 9.4 Hz), 6.57 (d, dessen Komponenten in je 7 Linien mit Abstand 0.8 Hz aufgespalten sind, was von der Kopplung zu 3-D und 1-H, 6-H herrührt).

²⁶⁾ M. Christl, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).