

Induktiver Effekt, negative Hyperkonjugation und Gegenion sind nicht die Ursache der besonderen Eigenschaften des Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anions. — Eine NMR-Studie mit phenylsubstituierten Modellen

Manfred Christl* und Heinrich Müller^[1]

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

Eingegangen am 3. August 1992

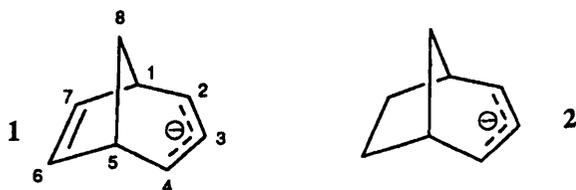
Key Words: Homoaromaticity in carbanions / Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl anions, phenyl-substituted / Tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-7-en-6-ylpotassium, 6-phenyl / Exchange of Li⁺ for NMe₄⁺ / ⁷Li-NMR spectra

Inductive Effect, Negative Hyperconjugation, and Gegenion do not Cause the Unusual Properties of the Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl Anion. An NMR Study with Phenyl-Substituted Models

The ¹³C-NMR spectra of the phenyl-substituted bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl anions of **4-K** and **6-Li** show that in the corresponding dienyl anions of **3-K** and **5-Li** not only C-6,7 have unusual chemical shifts but also C-2,3,4. The values of the phenyl groups prove the larger negative charge in the allyl system of **4-K** and **6-Li** as compared to that of **3-K** and **5-Li**, respectively. Thus, the C6–C7 π bond in **3-K** and **5-Li** causes the reduction of the negative charge in the allyl subunit. Different from the effect of the C6–C7 π bond in **3-K**, the anellated three-membered ring in the tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonenyl anion of **7-K** has no influence on the chemical shifts

of the phenyl-substituted allyl anion moiety. Experiments aimed at the exchange of the metal cations of **3-K**, **5-Li**, and **6-Li** for a tetramethylammonium ion were successful only with **5-Li**. The NMR data of **5-Li** and **5-NMe₄** are virtually identical. In the case of **3-Li** and **6-Li**, the treatment with tetramethylammonium chloride caused an S_N2 process with formation of the methylbicyclooctadienes **8a** and **10**, respectively. Also, **5-Li** underwent this reaction, however so slow that significant concentrations of **5-NMe₄** could be observed in solution. ⁷Li-NMR spectra were taken from **5-Li**, **6-Li**, and the solution containing **5-NMe₄**.

Seit den Arbeiten von Brown und Ocolowitz^[2] sowie Winstein et al.^[3] galt das Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Anion **1** als Prototyp anionischer Homoaromatizität. Obwohl die ungewöhnlichen Eigenschaften von **1** unbestritten sind, ergaben quantenchemische Rechnungen^[4] keine Anhaltspunkte für eine Homokonjugation zwischen Allyl-Anion- und Ethylen-Einheit. Daraufhin wurden die Besonderheiten von **1** durch negative Hyperkonjugation, induktive Effekte und die Wirkung des Gegenions erklärt^[4c]. Die letztere schien die Röntgenstrukturanalyse von **1-Li** · TMEDA^[5] nahezu legen.

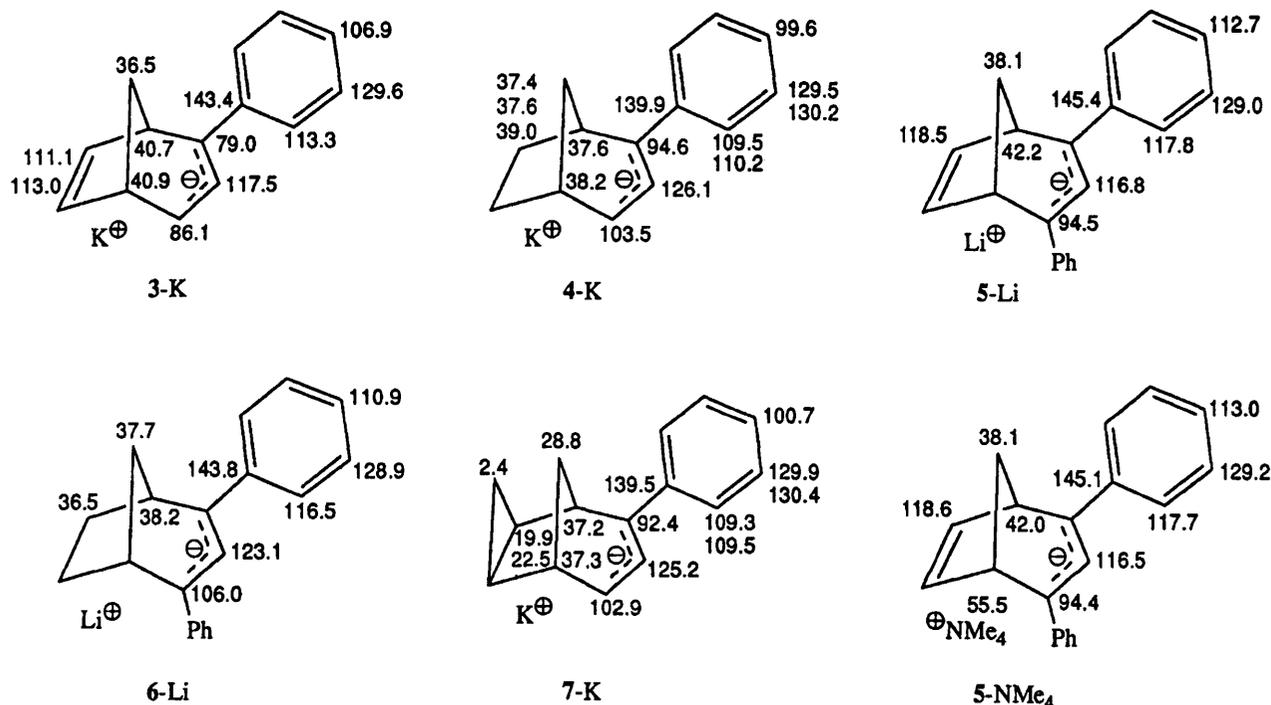


Wie das ¹H-^[2b,3] bot auch das ¹³C-NMR-Spektrum von **1**^[5–7] Überraschungen. Speziell absorbieren C-6,7 um ca. 40 bzw. 50 ppm bei höherem Feld als C-6,7 in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien. Zur Klärung der Frage, ob auch der Allyl-Teil von **1** unerwartete chemische Verschiebungen aufweist, wäre das Spektrum der Dihydroverbindung **2** geeignet. Diese entzieht sich aber der Messung, da sie aufgrund ihrer hohen Basizität^[2a,8] die als Lösungsmittel erforderlichen Ether sofort deprotoniert.

Wir untersuchten daher das Phenylderivat **4-K** und vergleichen seine ¹³C-chemischen Verschiebungen mit denen des entsprechenden Phenylderivats **3-K**^[6b] von **1** (Schema 1). Die Präparation von **4-K** erfolgte durch Reaktion von Kalium-*tert*-butoxid/*n*-Butyllithium mit 2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en, das wir durch Hydrierung von 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[6a] mit Diimin erhielten.

Bekanntlich sind die Charakteristika von **1** auch in den Spektren von **3** beobachtbar, wenn auch etwas abgeschwächt^[6b]. Wie die Werte von 1-Phenylcyclohex-2-en-1-yl-Kalium^[9], speziell die der Phenylgruppe, zeigen, ist **4-K** als normales, in einen Ring integriertes, 1-phenylsubstituiertes Allylkalium zu betrachten. Was hätte man nun, ausgehend von **4-K**, für **3-K** zu erwarten, wenn dort die Vinylen-Brücke nur durch ihren induktiven (die sp²-C-Atome sind elektronegativer als die sp³-C-Atome der gleichen Positionen in **4-K**) und hyperkonjugativen Effekt (die C1–C7- und C5–C6-Bindungen sind für die negative Hyperkonjugation mit den Allyl-Termini in **3-K** besser geeignet als in **4-K**) wirksam wäre? Es würde richtungsmäßig das gleiche eintreten wie bei Einführung von induktiv und mesomer Elektronen abziehenden Substituenten an C-2,4, nämlich Tieffeldverschiebungen der C-2,4-Signale so wie beim Übergang von **1** nach **3** und **5**, dem 2-Phenyl- und dem 2,4-Diphenylderivat von **1**^[6b], wobei sich dort allerdings der allgemeine Substituenten-Effekt der Phenylgruppen überlagert. Als Grund für die Entschirmung von C-2,4 ist die Erniedrigung der abschirmenden Ladungsdichte bei gleichbleibender Hybridisierung zu sehen.

Schema 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von 3-K^[6b] und 7-K in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran sowie 4-K, 5-Li, 5-NMe₄ und 6-Li in $[\text{D}_{10}]$ -1,2-Dimethoxyethan



Verglichen mit den Werten von 4-K liegen nun die C-2,4-Signale von 3-K entgegen der Erwartung um 15.6 und 17.4 ppm bei höherem Feld, obwohl im Allyl-System von 3-K weniger negative Ladung vorhanden ist als in dem von 4-K. Dies beweisen die chemischen Verschiebungen der Phenyl-*o*- und -*p*-C-Atome sowie die fehlende freie Rotation der Phenylgruppe von 4-K (jeweils zwei Signale von *m*- und *o*-C!). Diese Hochfeld-Verschiebungen der Signale von C-2,4 sind mit induktivem Effekt und negativer Hyperkonjugation nicht erklärbar, sondern müssen auf die Erhöhung der Koordinationszahl von C-2,4 in 3-K (Umhybridisierung von sp^2 in Richtung sp^3) zurückgeführt werden. Da die Wirkung des Gegenions in 3-K und 4-K aus elektrostatischen Gründen sehr ähnlich sein sollte, spricht dieser Befund für die homokonjugative Wechselwirkung zwischen Ethylen- und Allyl-Einheit in 3-K.

Die ^1H -NMR-Signale der CH_2 -8-Gruppe von 1 sind gegenüber denen von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien um mehr als 1 ppm nach höherem Feld verschoben^[2b,3,6b]. Dies wurde als Wirkung des diamagnetischen Ringstroms in 1 aufgrund der Annahme seines bishomoaromatischen Charakters interpretiert^[2b,3]. Beim Übergang von 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien in 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yllithium (3-Li) ist dieser Hochfeldeffekt kleiner, nämlich ca. 0.65 ppm, was wir als Zeichen einer geringeren, aber doch noch deutlichen Homoaromatizität von 3-Li werten. Da die Phenylgruppe in 3-Li einen großen Teil der negativen Ladung übernimmt, ist die Notwendigkeit der homoaromatischen Stabilisierung kleiner als bei 1. Nun sind in den Spektren von 2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en und dem seines Anions in 4-K die Lagen der CH_2 -8-Signale praktisch gleich ($\delta = 1.63, 1.75$ gegenüber 1.50–1.90), was zeigt, daß die Bildung eines

isolierten Allyl-Anion-Systems so gut wie keine Wirkung auf die chemischen Verschiebungen von 8-H₂ ausübt. Erst ein Allyl-Anion-System in Gegenwart der C6–C7- π -Bindung führt zu besagten Abschirmungen, deren Interpretation im Sinne des bishomoaromatischen Charakters von 1 und 3 somit gerechtfertigt ist.

Trinks und Müllen^[10] haben die NMR-Spektren von 2,6-Diphenylbicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien-2,6-diyldikalium aufgenommen. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen seiner Phenylallyl-Anion-Einheiten sind denen der entsprechenden C-Atome von 4-K sehr ähnlich (maximale Abweichung $\Delta\delta = 2.3$ ppm). Dagegen bestehen im Vergleich zu 3-K große Unterschiede. Das ^1H -NMR-Signal der Methylenbrücke des Dianions weist mit $\delta = 1.58$ nur eine unwesentliche Hochfeldverschiebung gegenüber dem der Methylenbrücke von 2,6-Diphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien ($\delta = 1.98$ ^[11]) auf. Diese Befunde belegen die Abwesenheit einer homokonjugativen Wechselwirkung zwischen den Phenylallyl-Anion-Einheiten im Dianion, was nicht verwunderlich ist, handelte es sich wegen der acht π -Elektronen doch um einen *Bishomoantiaromaten*.

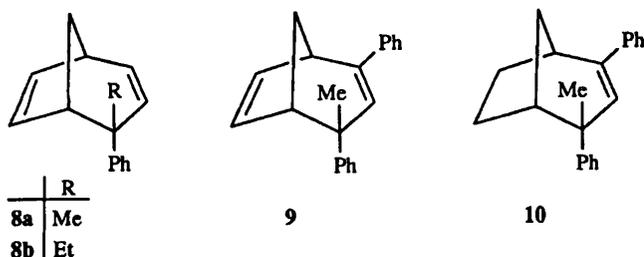
Ganz andere Verhältnisse herrschen im 1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen-Dianion^[12]. Im Vergleich zum neutralen Tetraen erfährt das Signal von C-2,5,7,10 eine wesentlich größere Hochfeldverschiebung als das von C-3,4,8,9, was auf eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen den beiden π -Elektronen-Systemen hinweist (Erhöhung der Koordinationszahl von C-2,5,7,10). Die Protonen der Methylenbrücke des Dianions absorbieren um 3.30 ppm bei höherem Feld als die des neutralen Tetraens. Dies ist dem diamagnetischen Ringstrom im Dianion zuzuschreiben und das Dianion somit (und aufgrund weiterer

experimenteller Befunde^[12]) als *Bishomoaromat* mit zehn π -Elektronen anzusprechen.

Die Gegenüberstellung der ¹³C-NMR-Daten von 5-Li und 6-Li (Schema 1), die Diphenylderivate von 1 bzw. 2 sind, belegt bezüglich C-2,4 das bei 3-K und 4-K beobachtete Phänomen in abgeschwächter Form. Und auch 5-Li verfügt über die magnetischen Eigenschaften von 1, allerdings noch etwas mehr vermindert als 3-K^[6b]. Trimitsis et al.^[13] hatten in den Spektren der Dianionen von 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on und -octan-3-on, bei denen es sich um deprotonierte Enolate handelt, bezüglich C-2,4 eine ähnliche Verschiebungsdifferenz gefunden wie wir zwischen 5-Li und 6-Li.

Cyclopropan-Gruppen haben oftmals Eigenschaften, die an Olefine erinnern. Wir stellten daher das tricyclische System 7-K dar (Schema 1), um zu prüfen, ob der *exo*-anelierte Dreiring eine ähnliche Wirkung hat wie die Vinylen-Brücke in 3-K. Die ¹³C-NMR-Daten weisen 7-K eindeutig die Eigenschaften von 4-K und nicht die von 3-K zu. Der Dreiring übernimmt also so gut wie keine negative Ladung vom Allyl-System. Innerhalb des Modells von der Homoaromatizität wäre dieser Befund damit zu erklären, daß das a_2 -Walsh-Orbital des Cyclopropan aufgrund von Energie und Orientierung^[14] viel weniger zur Wechselwirkung mit dem HOMO des Allyl-Teils geeignet ist als das π^* -Orbital der Ethylen-Einheit von 3-K. Diese Erkenntnis ist nicht überraschend, war doch schon früher gefunden worden, daß anders als in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[2a] die Allyl-H-Atome in *exo*-Tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en nicht speziell acidifiziert sind^[15].

Wie oben dargelegt, kommt das Gegenion wohl kaum als Ursache der Absorption von C-2,3,4,6,7 von 1, 3 und 5 bei ungewöhnlich hohem Feld in Frage. Trotzdem gingen wir dieser Problematik durch Austausch des Metall-Ions in einem Derivat von 1 durch ein nicht zur Komplexbildung mit Allyl-Anion- und Ethylen-Einheit befähigtes Tetramethylammonium-Ion auf den Grund. Wegen seiner hohen Nucleophilie und Basizität^[9] hielten wir Versuche mit 1 selbst für aussichtslos. Die Behandlung einer 3-Li-Lösung in [D₁₀]-1,2-Dimethoxyethan ([D₁₀]DME) in Gegenwart von festem Tetramethylammoniumchlorid (Me₄NCl) mit Ultraschall führte lediglich zur Methylgruppen-Übertragung, d. h. zum Methylphenylbicyclooctadien 8a und Trimethylamin. Beim Einsatz von Tetraethylammoniumchlorid entstanden die zu 8a analoge Ethylverbindungen 8b sowie 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, Ethylen und Triethylamin. Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 8 mit denen der beiden 4-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene^[6b] charakterisiert die ersteren als *endo*-Phenylisomere.



Erst die Beschallung einer [D₁₀]DME-Lösung von 5-Li in Gegenwart von festem Me₄NCl unter Kontrolle durch ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektroskopie^[16] führte zum Erfolg. Während Me₄NCl in reinem DME praktisch unlöslich ist, erzielten wir bei Anwesenheit von 5-Li gemäß den Integralen im ¹H-NMR-Spektrum ein Verhältnis 5: Me₄N⁺ = 1.2:1.0. Weiteres Beschallen bewirkte die Methylierung von 5 zum Methylphenylbicyclooctadien 9, das auch aus 5-Li und Iodmethan mit 51% Ausbeute erhalten wurde. Integrale und chemische Verschiebungen in den ¹H- und ⁷Li-NMR-Spektren belegen, daß praktisch alle NMe₄-Ionen Li-Ionen aus 5-Li verdrängt hatten. Somit lag eine Lösung mit 83% 5-NMe₄ und 17% 5-Li vor. Wie Schema 1 zeigt, weichen die ¹³C-chemischen Verschiebungen dieses Gemisches maximal um 0.3 ppm von denen von 5-Li ab. Die ¹H-NMR-Werte differieren um höchstens 0.03 ppm. Diese Befunde beweisen die Unabhängigkeit dieser Werte von der Natur des Gegenions. Damit sind die ungewöhnlichen NMR-Daten von 5 und wohl auch die von 3 und 1 intrinsische Eigenschaften der Anionen und am besten anhand der homokonjugativen Wechselwirkung zwischen Allyl-Anion- und Ethylen-Teil erklärbar.

Dieses Bild ist mit einigen weiteren NMR-spektroskopischen Befunden im Einklang. So liegt das ¹H-NMR-Signal des Kations von 5-NMe₄ bei $\delta = 2.66$. In D₂O als Solvens findet sich das NMe₄Cl-Signal bei 3.19^[17]. Trotz der unterschiedlichen Lösungsmittel läßt der Hochfeldeffekt bei 5-NMe₄ auf die *endo*-Position des Kations schließen. Dort sollte es den abschirmenden Effekt des diamagnetischen Ringstroms des homoaromatischen Systems erfahren.

Die ⁷Li-NMR-Signale von 5-Li und 6-Li ermittelten wir zu $\delta = -2.36$ bzw. -1.01 , bezogen auf externes LiCl in DME. Hertkorn und Köhler^[18] geben den Wert von 1-Li zu -5.0 an. Unter der Annahme, daß Li⁺ jeweils die *endo*-Position einnimmt, was für festes 1-Li · TMEDA bewiesen ist^[5], sprechen diese Daten für einen zunehmenden diamagnetischen Ringstrom und damit für einen zunehmenden homoaromatischen Charakter beim Übergang von 5 nach 1.

Wir haben auch versucht, ausgehend von 6-Li, den Kationenaustausch durchzuführen. Dieses Experiment war nicht erfolgreich, da das Anion 6 keine signifikante Konzentration an NMe₄⁺ zuließ und von letzterem eine Methylgruppe unter Bildung des Methylphenylbicyclooctens 10 übernahm. Dies beweist einen erheblichen Reaktivitätsunterschied der Anionen 5 und 6 hinsichtlich der S_N2-Reaktion. Während also 5-NMe₄ über viele Stunden bei 20°C haltbar ist, kann 6-NMe₄ in nennenswerter Konzentration nicht erhalten werden. Ursache für die geringere Nucleophilie von 5 gegenüber 6 ist die Stabilisierung durch die C6-C7- π -Bindung.

Die kinetischen und thermodynamischen Aciditäten der 5 und 6 zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe waren von Trimitsis et al.^[19] ermittelt worden. 2,4-Diphenylbicyclooctadien wird 3.3mal so schnell deprotoniert wie^[19a] bzw. ist 2.25mal acider als 2,4-Diphenylbicycloocten^[19b]. Tuncay et al.^[20] hatten die entsprechenden Di-4-anisylverbindungen untersucht und gefunden, daß das Dien 806mal so schnell dem H/D-Austausch des Allylprotons unterliegt wie das

Monoen und daß das Diphenyldien 5mal so schnell reagiert wie das Dianisyldien. Die stabilisierende Wirkung der C6—C7- π -Bindung in den Dienyl-Anionen wird also bei der elektronenreicheren Dianisylverbindung stärker gefordert als bei der Diphenylverbindung. Diese Fakten sind mit der homoaromatischen Natur der Dienyl-Anionen durchaus im Einklang.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der nicht-klassische Charakter von **1** insbesondere durch die ungewöhnlichen ^{13}C -NMR-Daten belegt wird. Ungewöhnliche Hochfeldeffekte beobachtet man auch bei nicht-klassischen Carbokationen, wo ja ebenfalls besonders große Koordinationszahlen die Ursache sind^[21]. Dies gilt auch für homoaromatische Kationen wie das Homotropylum-Ion. Anhand dieses Ions haben Cremer et al.^[22] kürzlich gezeigt, daß sich NMR-Daten bei der Auffindung der besten Geometrie durch Ab-initio-Rechnungen auf extrem hohem Niveau besonders gut als Wegweiser eignen. Studien dieser Qualität wurden aber mit **1** noch nicht ausgeführt, weshalb die Ergebnisse der bisherigen Rechnungen^[4] die wirkliche Natur von **1** nur sehr grob beschreiben dürften.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der CHE-METALL GmbH danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker-Geräte AC 200, AC 250 und WM 400. In Lösungen von $[\text{D}_6]$ Tetrahydrofuran ($[\text{D}_8]$ THF) und $[\text{D}_{10}]$ -1,2-Dimethoxyethan ($[\text{D}_{10}]$ DME) dienen Solvenssignale als interne Standards; ^1H -NMR: $[\text{D}_7]$ THF (2-H, $\delta = 3.58$), $[\text{D}_9]$ DME (1-H, $\delta = 3.46$); ^{13}C -NMR: $[\text{D}_8]$ THF (C-2, $\delta = 67.4$), $[\text{D}_{10}]$ DME (C-1, $\delta = 71.7$). — ^7Li -NMR: Bruker-WM-400-Gerät, externer Standard LiCl in DME ($\delta = 0.00$). — MS: Varian MAT CH 7, Finnigan MAT 8200. — Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentation Elemental Analyzer 1106.

A. Darstellung der Vorstufen der Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl-Anionen **4**, **6** und **7**

2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en: Als Ausgangssubstanz diente 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[6b], dessen ^{13}C -NMR-Parameter (CDCl_3) noch nicht bekannt waren: $\delta = 28.5$ (t, $J = 127$ Hz; C-4), 37.8 (d, 139 Hz; C-5), 40.5 (t, 134 Hz; C-8), 42.0 (d, 139 Hz; C-1), 120.6 (d, 156 Hz; C-3), 124.6 (dt, 157/7 Hz; o-C), 126.5 (dt, 160/7 Hz; p-C), 128.3 (dd, 159/7 Hz; m-C), 131.3 (d, 165 Hz; C-6), 139.0 (d, 165 Hz; C-7), 141.5, 144.9 (jeweils s; C-2, ipso-C); soweit spezifiziert, sind die Zuordnungen durch ein ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum gesichert.

Zur siedenden Lösung von 3.00 g (16.5 mmol) 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien in 90 ml Methanol gab man innerhalb von 1 h unter Rühren portionsweise 9.94 g (33.3 mmol) 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäure-hydrazid^[23]. Man erhitze weitere 2 h unter Rückfluß, ließ das Gemisch abkühlen, setzte 50 ml einer gesättigten wäßrigen NaHCO_3 -Lösung zu und extrahierte viermal mit je 25 ml Pentan. Nach Trocknen der vereinigten Pentanphasen mit Na_2SO_4 wurden sie i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand destillierten bei 100°C (Bad)/0.1 Torr 2.78 g (91%) farbloses 2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en. — MS (70 eV), m/z (%): 184 (100) $[\text{M}^+]$, 156 (35), 155 (77), 143 (56), 142 (25), 141 (25), 130 (48), 129 (34), 128 (49), 115 (47), 104 (54), 91 (45), 77 (28). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.53$ (m;

1H), 1.63 (\approx dtd, $J_{8,8} = 10.7$, $J_{1,8} = J_{5,8} = 4.5$, $J_{\text{endo-4,8}} = 1.0$ Hz; anti-8-H), 1.75 (br. d; syn-8-H), 1.83–1.95 (m; 3H), 2.02 (br. dd, $J_{4,4} = 18.3$, $J_{3,4} = 4.4$ Hz; endo-4-H), 2.39 (m; 5-H), 2.51 (dm; exo-4-H), 2.89 (m; 1-H), 5.73 (ddt, $J_{3,\text{exo-4}} = 2.9$, $J_{1,3} = J_{3,5} = 1.0$ Hz; 3-H), 7.18 (p-H), 7.28 (m-H), 7.38 (o-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.1$ (t, 128 Hz; C-6 oder C-7), 33.3 (d, 135 Hz; C-5), 35.8 (t, doppelte Intensität, 130 Hz; C-7 oder C-6, C-8), 37.4 (t, 127 Hz; C-4), 38.5 (d, 134 Hz; C-1), 121.0 (d, 154 Hz; C-3), 125.1 (dt, 157/7 Hz; o-C), 126.4 (dt, 160/7 Hz; p-C), 128.2 (dd, 159/7 Hz; m-C), 141.8, 144.9 (jeweils s; C-2, ipso-C); soweit spezifiziert, sind die Zuordnungen durch ein ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum gesichert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.96 H 8.91

2,endo-4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en: Dieses Olefin ist schon beschrieben^[19a], jedoch haben wir es jetzt auf anderem Wege hergestellt, nämlich aus 2,endo-4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[19a] durch Hydrierung mit Diimin gemäß der obigen Vorschrift für 2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en, Ausb. 87%. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.34$ –1.72 (m; 6-H₂) 1.73–1.97 (m; 7-H₂) darüber bei ≈ 1.86 (br. dt, $J_{8,8} = 11.0$, $J_{1,8} \approx J_{5,8} \approx 5.0$ Hz; anti-8-H), 2.11 (br. d; syn-8-H), 2.52 (br. q, $J_{4,5} \approx J_{5,\text{exo-6}} \approx 5.5$ Hz; 5-H), 2.96 (br. t, $J_{1,\text{exo-7}} \approx 4.5$ Hz; 1-H), 4.02 (m; 4-H), 5.87 (ddd, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{1,3}$ und $J_{3,5} = 1.6$ und 0.9 Hz; 3-H), 7.15–7.55 (m; 2 C₆H₅). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.2$ (t; C-6), 34.3 (t; C-7), 38.3 (d; C-1), 38.5 (t; C-8), 41.3 (d; C-5), 50.2 (d; C-4), 123.4 (d; C-3), 125.3 (d; o-C), 126.0, 126.6 (jeweils d; 2 p-C), 128.1, 128.4 (doppelte Intensität) (jeweils d; 2 m-C, o-C), 141.4, 144.3, 146.4 (jeweils s; C-2, 2 ipso-C). Soweit spezifiziert, beruhen die Zuordnungen auf einem ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum. Die Signale von C-6 und C-7 und damit auch die von 6- und 7-H₂ weisen wir versuchsweise auf der Basis des γ -gauche-Effekts der endo-4-Phenylgruppe auf C-6 zu.

(1 α ,2 β ,4 β ,5 α)-6-Phenyltricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en: Ausgehend von 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[6b], führten wir eine Cyclopropanierung nach Simmons-Smith unter den Bedingungen von Repič und Vogt^[24] durch. Nachdem man 630 mg (9.63 mmol) Zinkpulver in 1.5 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) durch 2stdg. Behandeln mit Ultraschall bei 75°C aktiviert hatte, gab man 500 mg (2.74 mmol) 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, gelöst in 1 ml DME, zu. Man erhitze das Gemisch zum Sieden, tropfte 2.65 g (9.90 mmol) frisch destilliertes Diiodmethan innerhalb von 5 min zu und erhitze das Gemisch 4 h unter Behandlung mit Ultraschall unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gab man jeweils 15 ml Pentan und gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zu, schüttelte, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 15 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wusch man zweimal mit je 8 ml gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung, trocknete sie mit Na_2SO_4 und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 85–95°C (Bad)/0.01 Torr 430 mg einer farblosen Flüssigkeit, die sich als 5:1-Gemisch aus 6-Phenyltricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en (68% Ausb.) und Ausgangsmaterial erwies. — MS (70 eV), m/z (%): 196 (50) $[\text{M}^+]$, 182 (35), 167 (46), 155 (100), 154 (32), 142 (41), 141 (27), 115 (41), 91 (31). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (td, $J_{2,3} = 7.3$, $J_{3,4} = 7.2$, $J_{3,5} = 5.7$ Hz; β -3-H), 0.47 (dt, $J_{2,3} = J_{3,4} = 3.6$ Hz; α -3-H), 1.05, 1.59 (jeweils td, $J_{2,4} = 7.0$ Hz; 2,4-H), 1.39 (br. d, $J_{9,9} = 11.8$ Hz; syn-9-H), 1.47 (\approx dt; anti-9-H), 2.19 (br. dd, $J_{8,8} = 18.3$, $J_{7,8} = 3.9$ Hz; β -8-H), 2.31 (br. t, $J_{1,\alpha-8} = J_{1,\text{anti-9}} = 4.6$ Hz; 1-H), 2.45 (ddd, $J_{7,8} = 3.4$ Hz; α -8-H), 2.78 (br. d, $J_{5,\text{anti-9}} = 3.9$ Hz; 5-H), 5.72 (ddt, $J_{1,7} = J_{5,7} = 1.3$ Hz; 7-H), 7.19 (p-H), 7.29 (m-H), 7.41 (o-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.0$ (dd, 160/157 Hz; C-3), 18.5 (d, 165 Hz), 25.6 (d, 168 Hz) (C-2,4), 27.4 (t, 134 Hz; C-9), 33.4 (d, 137 Hz; C-1), 35.2 (t, 127 Hz; C-8), 37.5 (d, 136 Hz; C-5), 121.8 (d, 155 Hz; C-7), 124.7 (dt, 157/7 Hz; o-C), 126.4 (dt, 161/7 Hz; p-C), 128.3 (dd, 159/7 Hz; m-C), 141.3, 146.8 (jeweils s;

C-6, *ipso*-C); soweit spezifiziert, beruhen die Zuordnungen auf einem ^1H , ^{13}C -COSY-Spektrum.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22 Gef. C 91.73 H 8.17

B. Präparation der Anionen

Die Anionen wurden in den Geräten und unter den Bedingungen präpariert, die wir früher beschrieben hatten^[6b].

2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yllithium (3-Li): Die früher untersuchte Probe von 3-Li enthielt einige Verunreinigungen, welche die Lokalisierung der ^1H -NMR-Signale von 8-H₂ verhinderten^[6b]. Daher stellten wir jetzt eine gereinigte Probe her. Man engte 1.00 ml 2 N *n*-Butyllithium ein, am Ende im 0.01-Torr-Vakuum, und löste den Rückstand in 1 ml THF. Bei 20°C tropfte man dann unter Rühren 182 mg (1.00 mmol) 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien innerhalb von 5 min zu, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbte. Nach 2stdg. Rühren tropfte man 10 ml Cyclopentan zu, was zur Abscheidung einer zähflüssigen schwarzen Substanz führte. Dieses heterogene Gemisch rührte man 30 min, ließ den nun gebildeten schwarzen Feststoff absetzen und dekantierte die überstehende Lösung. Den Rückstand wusch man, wie gerade beschrieben, noch zweimal mit je 10 ml Cyclopentan, trocknete ihn dann bei 0.001 Torr und nahm ihn mit ca. 1 ml $[\text{D}_{10}]$ -1,2-Dimethoxyethan ($[\text{D}_{10}]$ DME) auf, das über eine Vakuumlinie einkondensiert wurde. Man goß dann die entstandene tiefrote Lösung in das an der Apparatur befindliche NMR-Rohr und schmolz dieses i. Vak. ab. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß die Probe noch THF und Cyclopentan enthielt und durch ca. 7% (bezogen auf 3-Li) 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien verunreinigt war. — ^1H -NMR ($[\text{D}_{10}]$ DME): $\delta = 1.21$ (br. d, $J_{8,8} = 7.8$ Hz; *syn*-8-H), 1.42 (dtd, $J_{1,8} = J_{5,8} = 4.6$, $J_{4,8} = 1.1$ Hz; *anti*-8-H), 2.50 (br. ddd; 5-H), 3.32 (br. dt; 1-H), 3.96 (ddd, $J_{3,4} = 8.3$, $J_{4,5} = 5.8$ Hz; 4-H), 4.27 (dd, $J_{1,7} = 2.3$, $J_{6,7} = 5.1$ Hz; 7-H), 4.74 (dd, $J_{5,6} = 2.3$ Hz; 6-H), 5.43 (tt, $J_{m,p} = 6.0$, $J_{o,p} = 2.0$ Hz; *p*-H), 5.89 (ddd, $J_{1,3} = 1.7$, $J_{3,5} = 0.6$ Hz; 3-H), 6.35–6.44 (m; *m*, *o*-H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_{10}]$ DME, 30°C): $\delta = 37.1$ (C-8), 41.4, 41.8 (C-1,5), 81.2 (C-2), 84.4 (C-4), 105.3 (*p*-C), 111.0, 112.4 (C-6,7), 113.9 (*o*-C), 119.3 (C-3), 129.0 (*m*-C), 144.6 (*ipso*-C).

2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ylkalium (4-K): Man legte 673 mg (6.00 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 5 ml Cyclopentan vor, kühlte das Gemisch auf -78°C , tropfte 6.07 mmol *n*-Butyllithium (3.20 ml 1.9 N in Hexan) zu, rührte das Gemisch bei -78°C 1 h und tropfte dann bei -78°C 369 mg (2.00 mmol) 2-Phenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en, gelöst in 5 ml Cyclopentan, zu. Man entfernte das Kühlbad, was nach einigen min die Abscheidung eines roten Feststoffs zur Folge hatte, rührte das Gemisch 2 h bei 20°C und nach Zusatz von 20 ml Cyclopentan eine weitere h. Über Nacht ließ man den Niederschlag absetzen, dekantierte die Lösung, gab erneut 20 ml Cyclopentan zu, rührte 30 min, dekantierte nach Absetzen des Feststoffs die Lösung und trocknete den Rückstand i. Vak. Man löste ihn unter Rühren in 2 ml THF, fällte 4-K durch Zusatz von 20 ml Cyclopentan wieder aus, goß die überstehende Lösung ab und trocknete 4-K im 0.001-Torr-Vakuum. Die NMR-Probe (tiefrot) wurde wie bei 3-Li hergestellt. — ^1H -NMR ($[\text{D}_{10}]$ DME): $\delta = 1.50$ –1.90 (m, von Signalen von Verunreinigungen, u. a. THF, überlagert; 5H), 1.97 (m; 1H), 2.24 (br. q, $J_{5,exo-6} \approx J_{5,anti-8} \approx 5$ Hz; 5-H), 2.81 (br. t, $J_{1,exo-7} \approx J_{1,anti-8} \approx 5$ Hz; 1-H), 4.48 (\approx t, $J_{4,5} = 6.6$ Hz; 4-H), 5.09 (t, $J_{m,p} = 6.5$ Hz; *p*-H), 5.90, 6.08 (jeweils d, $J_{m,o} = 8.0$ Hz; *o*-H), 6.15 (d, $J_{3,4} = 8.4$ Hz; 3-H), 6.30, 6.33 (jeweils \approx t; *m*-H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_{10}]$ DME): $\delta = 37.4$ (t), 37.6 (doppelte Intensität, d + t), 38.2 (d), 39.0 (t) (C-1,5,6,7,8), 94.6 (s; C-2), 99.6 (d, 160 Hz; *p*-C), 103.5 (d, 160 Hz; C-4), 109.5, 110.2 (jeweils d, 153 Hz; *o*-C), 126.1 (d, 144 Hz; C-3), 129.5, 130.2 (jeweils d, 149 Hz; *m*-C), 139.9 (s; *ipso*-C).

2,4-Diphenyl[3.2.1]oct-3-en-2-yllithium (6-Li): Die Präparation erfolgte ähnlich wie die von 3-Li, und zwar aus 260 mg (1.00 mmol) 2-*endo*-4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en und 1.50 mmol *n*-Butyllithium. Durch Einsatz des letzteren als Cyclopentan-Lösung konnte auf die Waschoperation verzichtet werden. Die Lösung von 6-Li in $[\text{D}_{10}]$ DME war tiefblau. — ^1H -NMR ($[\text{D}_{10}]$ DME): $\delta = 1.70$ –1.89 (m, von Banden von Verunreinigungen, u. a. THF überlagert; 5H), 1.99 (m; 1H), 2.90 (m; 1,5-H), 5.92 (tt, $J_{m,p} = 6.8$, $J_{o,p} = 1.2$ Hz; *p*-H), 6.69 (pseudo-dd, $J_{o,m} \approx 8.7$ Hz; *m*-H), 6.75 (m; *o*-H), 7.03 (br. s; 3-H). — ^{13}C -NMR: siehe Schema 1. — ^7Li -NMR ($[\text{D}_{10}]$ DME): $\delta = -1.01$, bezogen auf externes LiCl in DME ($\delta = 0.00$).

(1 α ,2 β ,4 β ,5 α)-6-Phenyltricyclo[3.3.1.0 2,4]non-7-en-6-ylkalium (7-K): Die Präparation erfolgte wie die von 4-K aus 500 mg (4.46 mmol) Kalium-*tert*-butoxid, 4.39 mmol *n*-Butyllithium (3.30 ml 1.33 N in Cyclopentan) und 290 mg 5:1-Gemisch aus (1 α ,2 β ,4 β ,5 α)-6-Phenyltricyclo[3.3.1.0 2,4]non-6-en (1.25 mmol) und 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien. Das feste Gemisch aus 7-K und 3-K wurde wie 3-Li (siehe oben) mehrmals mit Cyclopentan gewaschen und schließlich in $[\text{D}_8]$ THF aufgenommen, was zu einer tiefroten Lösung (7-K:3-K = 6:1) führte. — ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = -0.36$ (td, $J_{2,3} = J_{3,4} = 7.1$, $J_{3,3} = 5.1$ Hz; β -3-H), -0.11 (dt, $J_{2,3} = J_{3,4} = 3.3$ Hz; α -3-H), 2.12 (\approx br. t, $J_{1,anti-9} = 3.6$ Hz; 1-H), 2.67 (br. d, $J_{5,anti-9} = 4.0$ Hz; 5-H), 4.53 (dd, $J_{7,8} = 8.2$, $J_{1,8} = 6.2$ Hz; 8-H), 5.14 (m; *p*-H), 5.95, 6.06 (jeweils br. d, $J_{m,o} \approx 7.5$ Hz; *o*-H), 6.08 (d; 7-H), 6.33, 6.37 (jeweils ddd, $J_{m,p} = 6.5$, $J_{m,m} = 1.5$ Hz; *m*-H); die Signale von 2,4-H und 9-H₂ sind durch Banden von Verunreinigungen bei 0.80–1.40 überlagert. — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF): $\delta = 2.4$ (dd, 159/154 Hz; C-3), 19.9, 22.5 (jeweils d, 167 Hz; C-2,4), 28.8 (t, 131 Hz; C-9), 37.2, 37.3 (jeweils d, ≈ 133 Hz; C-1,5), 92.4 (s; C-6), 100.7 (dt, 160/7 Hz; *p*-C), 102.9 (d, 160 Hz; C-8), 109.3, 109.5 (jeweils d, 152 Hz; *o*-C), 125.2 (d, 142 Hz; C-7), 129.9, 130.4 (jeweils d, 150 Hz; *m*-C), 139.5 (s; *ipso*-C).

C. Versuche zum Kationenaustausch

Behandlung von 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yllithium (3-Li) mit Tetramethylammoniumchlorid: Wie oben beschrieben, wurde 3-Li in $[\text{D}_{10}]$ DME präpariert, die Lösung durch eine Fritte in das an der Apparatur befindliche NMR-Rohr gegossen, in das man vor Ansetzen des Rohrs die bezüglich der Menge an 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien äquivalente Menge trockenen Tetramethylammoniumchlorids (Me_4NCl) gebracht hatte, und das Rohr abgeschmolzen. Beim Kontakt der Lösung mit dem Festkörper bildete sich ein Pfropfen, der durch 2stdg. Behandlung mit Ultraschall bei 20°C zerkleinert wurde. Dann drückte man den Festkörper durch Zentrifugieren in den oberen Teil des Rohrs, so daß von der Lösung NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Diese zeigten das Vorliegen eines Gemisches aus (1 α ,4 β ,5 α)-4-Methyl-4-phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**8a**), 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 3-Li im Verhältnis 8:4:1. Die Signale des Me_4N^+ -Ions wurden nicht beobachtet, dagegen waren die von Trimethylamin bei $\delta = 2.20$ (^1H -NMR) und 48.0 (^{13}C -NMR) recht intensiv.

Zur Isolierung von **8a** öffnete man das NMR-Rohr, gab unter Kühlung mit Eis zwei Tropfen Wasser zu, nahm das Gemisch in 10 ml *tert*-Butylmethylether auf, trocknete die Lösung mit Na_2SO_4 und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand gewann man reines **8a** durch präparative Gaschromatographie (Carlo Erba Strumentazione, Vega Series 2, GC 6000; Säule: 3 m, Siliconöl SE 30, 170°C) als farblose Flüssigkeit. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.55$ (s; CH_3), 2.04 (dtd, $J_{8,8} = 9.7$, $J_{1,8} = J_{5,8} = 4.5$, $J_{2,8} = 1.0$ Hz; *anti*-8-H), 2.17 (dt, $J_{1,8} = J_{5,8} = 0.7$ Hz; *syn*-8-H), 2.66 (br. dt; 1-H), 2.81 (\approx dt; 5-H), 5.06 (br. dd, $J_{6,7} = 5.5$, $J_{5,6} = 2.9$ Hz; 6-H), 5.44 (ddd, $J_{2,3} =$

9.7, $J_{3,5} = 2.2$, $J_{1,3} = 0.5$ Hz; 3-H), 6.18 (br. dd, $J_{1,7} = 2.9$ Hz; 7-H), 6.22 (ddd, $J_{1,2} = 6.3$ Hz; 2-H), 7.11–7.35 (m; C_6H_5). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 28.9$ (q; CH_3), 38.7 (d; C-1), 40.9 (t; C-8), 41.5 (s; C-4), 51.5 (d; C-5), 125.8 (d, *p*-C), 126.0 (d; *o*-C), 127.9 (d; *m*-C), 132.0, 132.7, 133.2 (jeweils d; C-2,3,6), 139.5 (d; C-7), 145.7 (s; *ipso*-C).

Behandlung von 3-Li mit Tetraethylammoniumbromid: Für diesen Versuch wurde die früher beschriebene Apparatur^[6b] modifiziert. Zwischen dem Kolben, in dem 3-Li hergestellt wurde, und dem NMR-Rohr befanden sich der Reihe nach, wobei die Aufzählung auf der Seite des Kolbens beginnt: eine Fritte; zum Einfüllen einer Festsubstanz ein Rohr mit einem seitlichen, durch Abschmelzen verschließbaren Ansatz; eine Verengung zum Abschmelzen; eine Kammer, deren Durchmesser etwas größer war als der des NMR-Rohrs; eine zweite Fritte. Zunächst brachte man 420 mg (2.00 mmol) trockenes Tetraethylammoniumbromid (Et_4NBr) in die Kammer der vorher sorgfältig getrockneten Apparatur und verschloß die Einfüllöffnung durch Abschmelzen. Dann stellte man im Kolben die Lösung von 3-Li in $[D_{10}]DME$ aus 365 mg (2.00 mmol) 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien her (siehe oben). Durch Kippen der Apparatur und unter Anwendung eines leichten Argon-Überdrucks wurde diese Lösung durch die 1. Fritte, die Kammer mit Et_4NBr und die 2. Fritte in das NMR-Rohr gebracht. Schließlich wurde an der Verengung (zwischen der verschlossenen Einfüllöffnung für Et_4NBr und der Kammer) abgeschmolzen. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte die Signale des Anions 3 (δ -Werte wie bei 3-Li) und Et_4N^+ ($\delta = 1.02$, 2.91) etwa im Intensitätsverhältnis 4:1. Durch den kurzen Kontakt mit Et_4NBr beim Einfüllen in das NMR-Rohr hatte die Lösung also einen Teil Et_4N^+ aufgenommen. Nun wurde das Rohr gedreht, so daß die Lösung durch die Fritte lief und wieder in Kontakt mit Et_4NBr kam, und 22 h mit Ultraschall behandelt. Das dann aufgenommene 1H -NMR-Spektrum wies die Signale von 3, 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, ($1\alpha,4\beta,5\alpha$)-4-Ethyl-4-phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (8b), Triethylamin ($\delta = 1.03$, 2.50) und Ethylen ($\delta = 5.43$) im Intensitätsverhältnis 4:3:1:4:1 auf. Das Quartett von Et_4N^+ war nur andeutungsweise zu erkennen. Bei fortgesetztem Beschallen nahm die Intensität der Banden von 3 weiter ab und die der genannten Produkte zu. Nach 96 h war 3 fast vollständig verbraucht und das Verhältnis 2-Phenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien:8b = 2.4:1.0. 8b wurde nicht isoliert; seine Konstitution und seine Konfiguration folgen aus der Ähnlichkeit seiner 1H -NMR-chemischen Verschiebungen ($[D_{10}]DME$) und Kopplungskonstanten mit denen von 8a: $\delta = 0.77$ (t, $J = 7.5$ Hz; CH_3), 2.69 (\approx br. dt, $J_{1,2} = 6.4$, $J_{1,anti-8} = 4.2$ Hz; 1-H), 2.86 (\approx dt, $J_{5,anti-8} = 4.8$ Hz; 5-H), 5.04 (br. dd, $J_{6,7} = 5.5$, $J_{5,6} = 2.8$ Hz; 6-H), 5.70 (br. dd, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,5} = 2.3$ Hz; 3-H), 6.15 (br. dd, $J_{1,7} = 2.9$ Hz; 7-H), 6.31 (ddd, $J_{2,anti-8} = 1.0$ Hz; 2-H); die fehlenden Signale sind durch Banden der weiteren Komponenten des Gemisches überlagert.

Behandlung von 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-ylithium (5-Li) mit Tetramethylammoniumchlorid: In der im vorstehenden Versuch beschriebenen Apparatur, die in der Kammer 110 mg (1.00 mmol) trockenes Me_4NCl enthielt, stellte man 5-Li^[6b] aus 158 mg (1.00 mmol) 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien und 2.00 mmol *n*-Butyllithium (Einengen einer Lösung in Cyclopentan) in 2 ml THF her. Man fällte 5-Li durch Zusatz von 10 ml Cyclopentan aus, dekantierte die Mutterlauge, trocknete 5-Li i. Vak., nahm es in $[D_{10}]DME$ auf, das an einer Vakuumlinie einkondensiert wurde, goß die Lösung durch Drehen der Apparatur unter leichtem Argon-Überdruck durch die 1. Fritte, die Kammer mit Me_4NCl und die 2. Fritte in das NMR-Rohr und verschloß es durch Abschmelzen an der dafür vorgesehenen Stelle oberhalb der Kammer.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigte die Gegenwart des Anions 5 und Me_4N^+ ($\delta = 2.66$) im Verhältnis 7:1 an. Nun brachte man durch Drehen und Schütteln des Rohrs die Lösung in Kontakt mit Me_4NCl und tauchte das Rohr in ein Ultraschallbad. Von Zeit zu Zeit aufgenommene 1H -NMR-Spektren belegten die Verkleinerung des 5: Me_4N^+ -Verhältnisses; als Extremwert wurde in einem Experiment 1.2:1.0 nach ca. 20 h erreicht. Eine weitere Verkleinerung war nicht zu erzielen, weil bei längerem Beschallen die S_N2 -Reaktion unter Bildung von 9 (siehe unten) und Triethylamin an Bedeutung zunahm. So war nach 63stdg. Beschallung das Verhältnis 5:9 = 3:1.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen (siehe Schema 1) von 5 in der Lösung mit dem höchsten Me_4N^+ -Gehalt weichen von denen von reinem 5-Li (kein Kontakt der Lösung mit Me_4NCl) maximal um 0.03 bzw. 0.3 ppm ab. Solche Differenzen traten schon in den NMR-Spektren unterschiedlicher Präparationen von reinem 5-Li auf.

Die 7Li -NMR-chemische Verschiebung von reinem 5-Li lag bei $\delta = -2.36$, wobei eine Lösung von LiCl in DME als externer Standard diente. Bei der Messung befand sich das 5-mm-Rohr mit 5-Li konzentrisch in einem 10-mm-Rohr mit LiCl. Die Werte der Me_4N^+ enthaltenden 5-Lösungen lagen bei tieferem Feld. Die Integrale der Signale – Standard war wieder externes LiCl – verringerten sich mit zunehmenden Me_4N^+ -Gehalt. In einem Experiment behandelten wir 5-Li mit festem LiCl. Dies führte zu einem 7Li -Signal dieser Lösung bei $\delta = -1.2$, was den raschen Austausch der Li-Ionen zwischen den verschiedenen Anionen anzeigt.

($1\alpha,4\beta,5\alpha$)-4-Methyl-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (9): Man befreite 2.00 mmol *n*-Butyllithium i. Vak. vom Solvens, löste es in 1 ml THF, tropfte bei 20°C unter Rühren 258 mg (1.00 mmol) 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien, gelöst in 1 ml THF, innerhalb von 5 min zu und rührte die rote Lösung 2 h bei 20°C. Dann kühlte man sie auf $-78^\circ C$, tropfte innerhalb von 10 min 420 mg (2.96 mmol) Iodmethan in 1 ml THF zu, rührte das Gemisch 1 h bei 20°C, kühlte es auf $-78^\circ C$ und tropfte dann innerhalb von 5 min 2 ml Wasser zu. Nach Aufwärmen und Zugabe von 3 ml *tert*-Butylmethylether trennte man die Phasen, extrahierte die Wasserphase dreimal mit je 3 ml *tert*-Butylmethylether, wusch die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 3 ml Wasser, trocknete sie mit Na_2SO_4 und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 140–160°C (Bad)/0.01 Torr 170 mg eines gelben Öls, das 9 (51%) und eine unbekannte Komponente im Verhältnis 6:1 enthielt. – MS (70 eV), m/z (%): 272 (86) [M^+], 257 (100), 231 (17), 181 (21), 179 (24), 167 (21), 165 (23), 129 (18), 115 (22), 105 (28), 91 (36), 77 (16), 57 (21). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.62$ (s; CH_3), 2.17 (dt, $J_{8,8} = 9.7$, $J_{1,8} = J_{5,8} = 4.5$ Hz; *anti*-8-H), 2.25 (br. d; *syn*-8-H), 2.86 (dt, $J_{3,5} = 2.3$ Hz; 5-H), 3.21 (br. t; 1-H), 5.13 (dd, $J_{6,7} = 5.5$, $J_{5,6} = 2.7$ Hz; 6-H), 5.75 (br. s; 3-H), 6.27 (dd, $J_{1,7} = 2.8$ Hz; 7-H), 7.10–7.50 (m; 2 C_6H_5). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 29.9$ (q; CH_3), 40.6 (t; C-8), 41.4 (s; C-4) 42.3 (d; C-1), 51.1 (d; C-5), 125.0, 126.2 (jeweils d; 2 *o*-C), 125.9, 126.8, 129.8 (jeweils d; C-3, 2 *p*-C), 127.9, 128.4 (jeweils d; 2 *m*-C), 135.5 (d; C-6), 138.6 (d; C-7), 141.3, 142.8, 145.9 (jeweils s; C-2, 2 *ipso*-C).

$C_{21}H_{20}$ (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.17 H 7.71

Behandlung von 6-Li mit Tetramethylammoniumchlorid: Wie oben beschrieben, wurde eine Lösung von 6-Li in $[D_{10}]DME$ hergestellt und wie die entsprechende 5-Li-Lösung mit Me_4NCl behandelt. Das erste 1H -NMR-Spektrum, das gemessen wurde, nachdem die 6-Li-Lösung nur beim Einfüllen in das NMR-Rohr Kontakt mit Me_4NCl gehabt hatte (ohne Beschallung), zeigte das Vorliegen von 6, Me_4N^+ und Trimethylamin im Verhältnis 25:2:1. Die Behandlung der mit Me_4NCl in Kontakt befindlichen Lösung mit Ultraschall führte zur

Zunahme der Triethylamin-Konzentration und zur Abnahme der Konzentration von 6 und Me_4N^+ . Gleichzeitig tauchten die Signale von *(1 α ,4 β ,5 α)-4-Methyl-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-2-en* (10) auf. Nach 63stdg. Beschallung enthielt die Lösung kaum noch Me_4N^+ , und das Verhältnis $6:10$ lag bei ca. 1:6. Das Produkt 10 wurde nicht isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_{10}]\text{DME}$): $\delta = 1.53$ (s; CH_3), 2.25 (br. d, $J_{8,8} \approx 11$ Hz; *syn*-8-H), 2.52 (br. t, $J_{5,\text{exo-6}} + J_{3,\text{anti-8}} = 11.7$ Hz; 5-H), 2.98 (br. t, $J_{1,\text{exo-7}} + J_{1,\text{anti-8}} = 9.5$ Hz; 1-H), 5.97 (dd, $J_{3,5} = 1.7$, $J_{1,3} = 0.7$ Hz; 3-H), 7.18–7.55 (m; 2 C_6H_5); die fehlenden Signale (6,7-H₂, *anti*-8-H) liegen zwischen 1.2 und 1.9 und sind von den Banden der Verunreinigungen, u.a. THF, überlagert. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_{10}]\text{DME}$): $\delta = 27.6$ (t; C-6), 30.3 (q; CH_3), 33.5 (t; C-7), 35.5 (t; C-8), 39.6 (d; C-1), 46.9 (d; C-5), 126.3, 127.4 (jeweils d; 2 *o*-C), 126.6, 127.7, 129.5 (jeweils d; C-3, 2 *p*-C), 129.0, 129.2 (jeweils d; 2 *m*-C), 142.6, 145.3, 149.7 (jeweils s; C-2, 2 *ipso*-C); wegen der Banden von Verunreinigungen konnte das Signal von C-4 nicht zuverlässig lokalisiert werden.

^[1] Aus: H. Müller, Dissertation, Univ. Würzburg, 1991.

^[2] ^[2a] J. M. Brown, J. L. Occolowitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1965, 376–377; *J. Chem. Soc. B* 1968, 411–418. — ^[2b] J. M. Brown, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1967, 638–640.

^[3] S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai, J. M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3656–3657.

^[4] ^[4a] J. B. Grutzner, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1372–1375. — ^[4b] E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1375–1380. —

^[4c] P. v. R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, H. Mayr, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1583–1585. — ^[4d] R. Lindh, B. O. Roos, G. Jönsall, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6554–6561.

^[5] N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, *Angew. Chem.* 1986, 98, 462–463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 468.

^[6] ^[6a] M. Christl, H. Leininger, D. Brückner, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 4843–4844. — ^[6b] M. Christl, D. Brückner, *Chem. Ber.* 1986, 119, 2025–2049.

^[7] F. H. Köhler, N. Hertkorn, *Chem. Ber.* 1983, 116, 3274–3276.

^[8] W. N. Washburn, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4287–4289.

^[9] H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche, G. Decher, *J. Organomet. Chem.* 1984, 262, 1–10.

^[10] R. Trinks, K. Müllen, *Chem. Ber.* 1987, 120, 1481–1490.

^[11] H. Quast, E. Geissler, A. Mayer, L. M. Jackman, K. L. Colson, *Tetrahedron* 1986, 42, 1805–1813.

^[12] W. Huber, K. Müllen, R. Busch, W. Grimme, J. Heinze, *Angew. Chem.* 1982, 94, 294–297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 301.

^[13] G. Trimitsis, F.-T. Lin, R. Eaton, S. Jones, M. Trimitsis, S. Lane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 1704–1706.

^[14] W. L. Jorgensen, L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.

^[15] P. K. Freeman, T. A. Hardy, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3939–3942.

^[16] Wir danken Prof. U. Edlund, Umeå Universitet, Schweden, für die Mitteilung der unpublizierten Methodik, die bei der Reaktion von Indenyllithium mit Me_4NCl in THF entwickelt worden war. Der Kationenaustausch bewirkte Änderungen der $^{13}\text{C-NMR}$ -chemischen Verschiebungen des Indenyl-Anions um maximal 3.2 ppm; vgl. U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 1977, 9, 593–595.

^[17] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1991.

^[18] N. Hertkorn, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1990, 45, 848–856.

^[19] ^[19a] G. B. Trimitsis, A. Tuncay, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 7193–7194. — ^[19b] G. B. Trimitsis, P. Zimmerman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1506–1508.

^[20] A. Tuncay, M. A. Carrol, L. A. Labeots, J. M. Pawlak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 1590–1592.

^[21] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, *Chem. Rev.* 1991, 91, 375–397.

^[22] D. Cremer, F. Reichel, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9459–9466.

^[23] Zur Methode: N. J. Cusack, C. B. Reese, A. C. Risius, B. Roozpeikar, *Tetrahedron* 1976, 32, 2157–2162.

^[24] O. Repič, S. Vogt, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 2729–2732.