

Mehrfachaddukte von Dihalogen-carbenen an Polyolefine und Versuche zur gezielten partiellen Enthalo-genierung

Eckehard V. Dehmlow*) und Manfred Lissel

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 21. Juli 1978

Die Phasentransfer-Katalyse gestattet die Addition von bis zu 2 :CHal₂ an Pyren, bis zu 3 :CHal₂ an Bullvalen und bis zu 4 :CHal₂ an Cyclooctatetraen. Jedoch sind die Ausbeuten niedrig. Verschiedene Reduktionsmittel wurden zur partiellen Enthalo-genierung der Cyclooctatetraen-Addukte erprobt. Zur Entfernung mehrerer *exo*-Bromatome in einem Reaktionsschritt ist Tributylzinnhydrid am besten geeignet, aber auch Zink/DMF reagiert gelegentlich sehr selektiv. Die Entfernung mehrerer *endo*-Bromatome gelingt durch Halogen-Metall-Austausch bei tiefer Temperatur und anschließende Methanolyse. Beim Bisaddukt **9b** gibt es einen engen Temperaturbereich, in dem die alternative Ringerweiterung und sofortige Valenztautomerisierung zu Naphthalin vermieden werden kann.

Polyaddukts of Dihalocarbenes to Polyolefins and Experiments on Directed Partial Dehalogenation

Phase transfer catalysis permits the addition of up to 2 :CHal₂ to pyrene, up to 3 :CHal₂ to bullvalene, and up to 4 :CHal₂ to cyclooctatetraene. However, the yields of higher adducts are low. Several reducing agents are used for partial dehalogenation of cyclooctatetraene adducts. Removal of several *exo*-bromine atoms in one step is possible most efficiently with tributyl tin hydride, but zinc/DMF shows high selectivity in some cases too. Removal of several *endo*-bromine atoms is achieved by halogen metal exchange at low temperature and subsequent methanolysis. In the case of the bisadduct **9b**, there is a narrow temperature range in which alternative ring enlargement and immediate valence tautomerization to naphthalene can be avoided.

Mehrfach ungesättigte Verbindungen reagieren mit konventionell aus Kalium-*tert*-butylat und Haloform erzeugtem Dihalogen-carben in der Regel nur einmal, da der Elektronenzug der eingeführten Halogenatome das System gegenüber elektrophilem Angriff desaktiviert. Dagegen sind nach dem Phasentransfer-Katalyse-Verfahren ohne weiteres CHal₂-Mehrfachaddukte darstellbar, obwohl das gleiche, freie :CHal₂ Zwischenprodukt ist¹⁾. Die Ursache für diesen Unterschied ist darin zu suchen, daß die Carbenstufe unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse tagelang stabil bleibt und auf das Substrat „warten“ kann, während das konventionell erzeugte :CHal₂ momentan anderweitig reagiert, wenn kein reaktiver Carbenakzeptor vorhanden ist¹⁾.

Thema der vorliegenden Untersuchung ist einmal die Frage, wie viele CHal₂-Einheiten in ein gegebenes Molekül eingebaut werden können. In einigen Fällen entste-

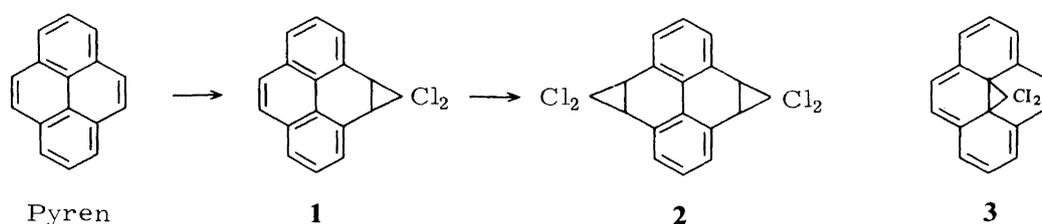
*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

hen dabei Produkte von großem Interesse für weitere Synthesen. Andererseits sollten an den Polyaddukten literaturbekannte partielle Enthaloxygenierungsmethoden auf ihre Tauglichkeit zur stereoselektiven Polyreduktion im „Ein-Topf-Prozeß“ untersucht werden. Besonders angestrebt wurde dabei die Darstellung von *all-endo*-3,6,9,12-Tetrabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (**24b**), einer stereochemisch sehr anspruchsvollen Verbindung, die eine mögliche Vorstufe für das Heptacyclododecan **26** sein könnte.

Reaktionen mit Pyren²⁾

Es ist bekannt, daß Phenanthren Dichlorcarben an der 9,10-Doppelbindung aufnimmt³⁾. Bei Pyren würde der analoge Prozeß zu den Verbindungen **1** und **2** führen, bei denen zwei Ringe ihren aromatischen Charakter behalten. Daneben wäre aber auch das interessante zentrale Addukt **3** denkbar, das im Dreidingmodell ein fast ebenes Hückelaromatisches 14- π -Perimeter hätte.

Umsetzung von Pyren mit Kalium-*tert*-butylat und Chloroform lieferte das Monoaddukt **1** in 8.5prozent. Ausbeute. Bei der entsprechenden Phasentransfer-katalytischen Reaktion mit Benzyltriethylammoniumchlorid als Katalysator wurden neben 56% unumgesetztem Ausgangsstoff 25% **1** sowie 7% **2** chromatographisch isoliert. Die Strukturen ergaben sich aus den NMR-Spektren, jedoch ist nicht bekannt, ob in **2** die Dreiringe in *cis* oder *trans*-Stellung zueinander stehen. Erneutes Einsetzen von **1** in die Dichlorcarbenreaktion lieferte zu 58% **2**. Auch sorgfältige Suche in den Chromatographie- und Kristallisationsrückständen gab keinen Hinweis auf die Verbindung **3**.

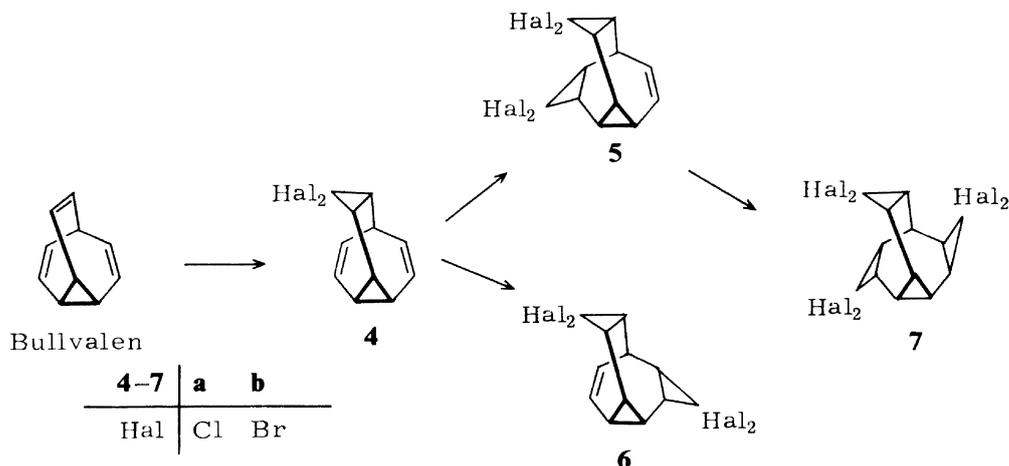


Reaktionen mit Bullvalen (Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-trien)

Wir können bestätigen, daß Bullvalen mit dem Dichlorcarben aus Chloroform und Kalium-*tert*-butylat nur einmal reagiert (vgl. Lit.⁴⁻⁶⁾). Nach etwa zehnstündigem Rühren der Chloroformlösung von Bullvalen mit einem geringen molaren Überschuß wäßriger Natronlauge in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid wurde neben unumgesetztem Ausgangsmaterial ebenfalls fast ausschließlich **4a** erhalten. Ein größerer Überschuß an Reagenz und eine längere Reaktionszeit führten sowohl beim Bullvalen als auch beim Monoaddukt **4a** zu den nicht trennbaren isomeren Bisaddukten **5a** und **6a** sowie zum Trisaddukt **7a**. Die Verbindungen **5a/6a** sowie **7a** sind nach Abschluß unserer CCl₂-Arbeiten⁷⁾ von japanischen Autoren beschrieben worden⁶⁾, mit deren wesentlichen Befunden wir übereinstimmen. Es gelang uns jedoch, das **5a/6a**-Gemisch durch erschöpfende Dichlorcyclopropanierung in ein trennbares **6a/7a**-Gemisch zu überführen. **6a** kann aus sterischen Gründen nicht weiter umgesetzt werden.

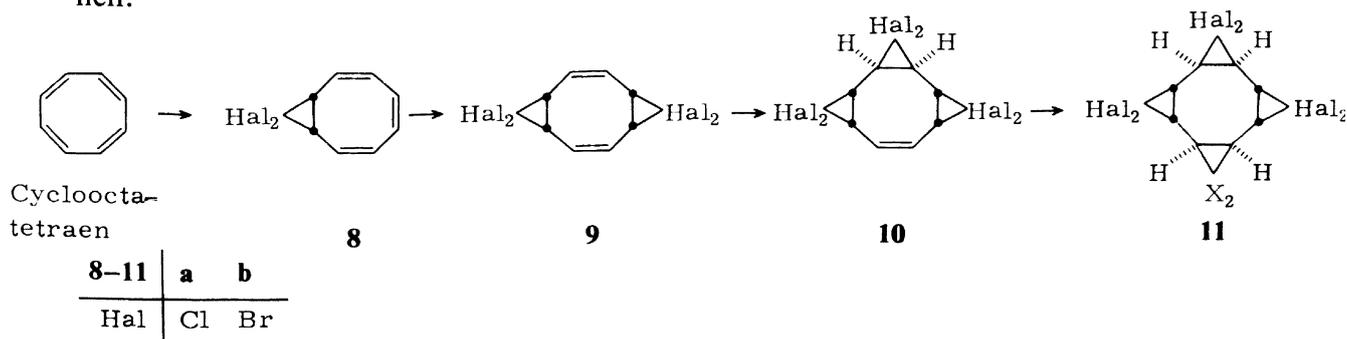
Noch unbeschrieben sind die Bromverbindungen **5b**, **6b** und **7b**. Variation der Reaktionszeit zeigte, daß mit Bullvalen in überschüssigem Bromoform bei Gegenwart von

Benzyltriethylammoniumchlorid und überschüssiger Natronlauge nach 10 Stunden zu 62% **4b** sowie zu etwa 3% **5b/6b** gebildet wurden. Setzt man **4b** erneut in die Reaktion ein, so lagen nach 20 Stunden 8.6% **5b/6b** sowie 6.4% **7b** vor. Das angefallene Isomerenmisch **5b/6b** konnte ebenfalls nicht getrennt werden, jedoch konnte es bei erneuter Reaktion auch in ein trennbares **6b/7b**-Gemenge umgewandelt werden.



Reaktionen mit Cyclooctatetraen

Es wurde früher gezeigt, daß Cyclooctatetraen mit dem $:CCl_2$ der Phasentransfer-Katalyse bis zum Tetraaddukt **11a** reagiert⁸⁾. Von den Dibromcarbenaddukten sind bisher nur **3b** und **9b** bekannt⁹⁾. Wir stellten nun fest, daß bei der letztgenannten Umsetzung neben 38% **8b** und 25% **9b** geringe Mengen schwerlöslicher Rückstände auftreten, aus denen mit Methylendichlorid zu 0.8% **10b** und zu 0.3% **11b** extrahiert werden konnten. Die Strukturen folgten aus den NMR-Spektren in direkter Analogie zu denen der Chlorverbindungen. Aus sterischen Gründen sind nur die gezeigten Isomeren möglich.

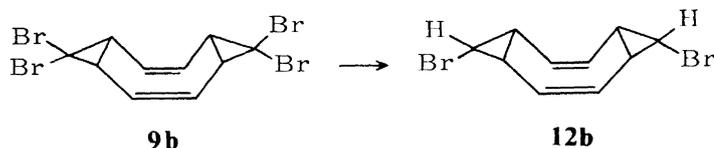


Etwas bessere Ausbeuten an **10b** und **11b** (10.3 bzw. 1.2%) treten auf, wenn **8b** Ausgangsverbindung ist. **9b** als Startmaterial liefert zu 13.9 bzw. 1.3% **10b** und **11b**, und die Überführung **10b**→**11b** gelingt mit 7proz. Ausbeute. Die starke Desaktivierung durch vorhandene Halogenatome macht sich also auch beim Phasentransfer-Prozeß bemerkbar.

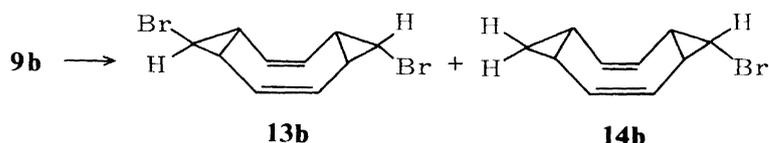
Dehalogenierungen am Cyclooctatetraen-Addukt **9b**

Für beabsichtigte weitere Synthesen war es wünschenswert, selektive und möglichst stereospezifische Methoden zu Entfernung jeweils eines der Bromatome zu entwickeln,

da die direkte Addition von Monobromcarben an Cyclooctatetraen kaum mehrfach und schon gar nicht stereospezifisch zu gestalten ist.



Bei der Reduktion von **9b** mit Tributylzinnhydrid konnten die beiden *exo*-Bromatome stereospezifisch reaktiv entfernt werden: **12b** entstand in 97proz. Ausbeute. Präparativ war das Verfahren dennoch nicht ideal, da **12b** von einem Äquivalent Tributylzinnbromid abgetrennt werden mußte, dessen Siedepunkt fast mit dem Sublimationspunkt von **12b** zusammenfällt. Eine von Corey¹⁰⁾ vorgeschlagene katalytische Methode (NaBH₄, katalytische Mengen Bu₃SnH, Bestrahlen bei 40°C in Ethanol) brachte keinen Erfolg, und das Verfahren nach Jefford¹¹⁾ (Kochen mit LiAlH₄ in THF) gab neben viel unumgesetztem **9b** und Spuren anderer Verbindungen 5 bzw. 6% **13b** und **14b**.



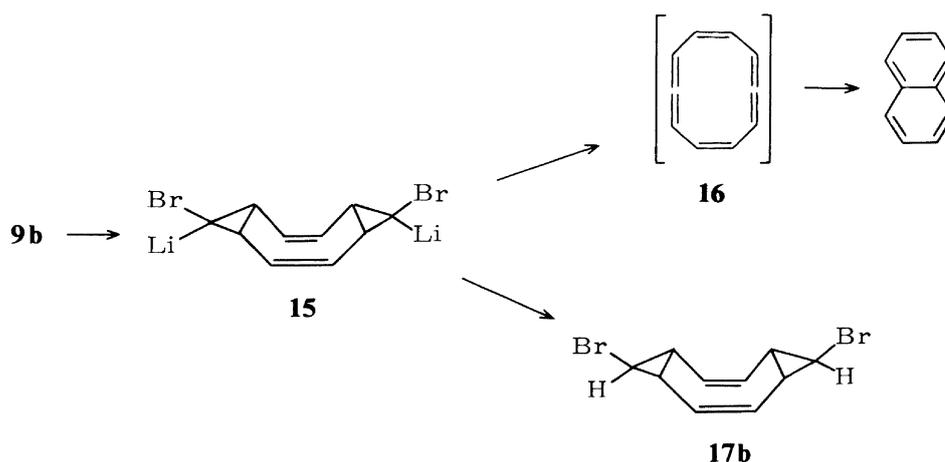
Die Zuordnung der Strukturen basiert hier wie in allen weiter unten behandelten Fällen auf der Tatsache, daß bei den NMR-Spektren die vicinalen *cis*-Kopplungen am Cyclopropanring größer als die *trans*-Kopplungen sind.

Eine bessere Alternative zur Reduktion mit der teuren Zinnverbindung fand sich in der Umsetzung mit Zink in DMF¹²⁾: **9b** lieferte dabei 92% **12b** neben 2% **13b** und 2% **14b**.

Bei der partiellen Enthlogenierung mit Zink in ethanolischer Kalilauge¹³⁾ dominieren dagegen Umlagerungsprodukte: Neben 25% **12b** entstanden jeweils 20% 1,5-Dibromnaphthalin und 1-Brom-5-ethoxynaphthalin. Diese Umlagerung soll noch näher erforscht werden.

Nach diesen Experimenten hatten wir leistungsfähige Verfahren zur Gewinnung der *endo-endo*-Dibromverbindung **12b** in Händen. Zur Erzeugung des *exo-exo*-Isomeren **17b** erschien Halogen-Metall-Austausch bei tiefer Temperatur und anschließende Methanolyse im Prinzip geeignet. Es ist nach Literaturangaben¹⁴⁾ wahrscheinlich, daß bei bicyclischen Verbindungen dieser Art der Austausch beider Halogenatome möglich ist, daß jedoch die Verbindung mit *endo*-ständigem Metall im thermodynamisch gesteuerten Prozeß vorherrscht. Im speziellen Fall der Verbindung **9b** kommt jedoch erschwerend hinzu, daß sich das erwartete Metallierungsprodukt **15** leicht zum cyclischen Bisallen **16** öffnet, das seinerseits sofort zu Naphthalin valenztautomerisiert, was aus unserem Laboratorium 1970 berichtet wurde⁹⁾. Eine erfolgreiche Bildung von **17b** konnte also unter diesen Bedingungen nur erwartet werden, wenn **15** bei genügend tiefer Temperatur abgefangen werden konnte. Löst man **9b** in THF und versetzt bei -90°C mit Butyllithium in Hexan (in unseren früheren Versuchen⁹⁾ wurde mit Methyllithium in THF/Ether gearbeitet), so tritt keine Reaktion ein. Selbst nach 8 Stunden bei -65°C ist **9b** unverändert zurückzugewinnen. Bei Temperaturen oberhalb von -48°C wird

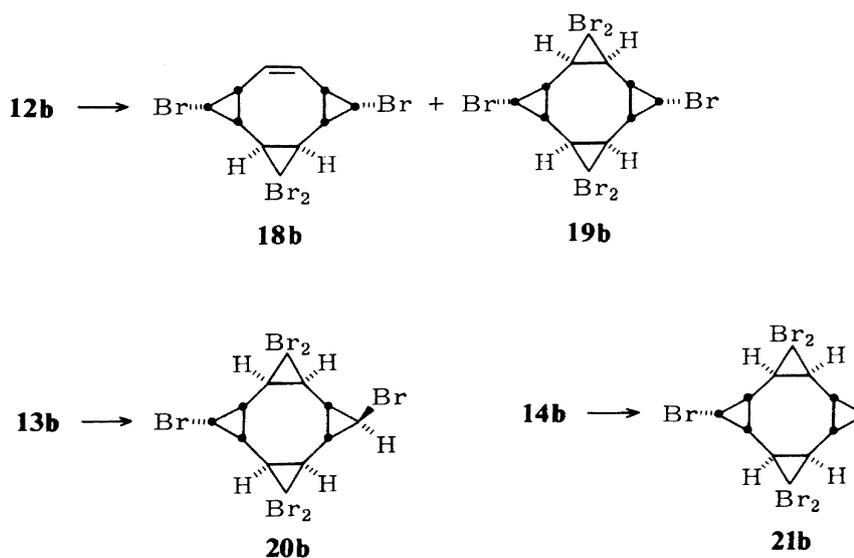
dagegen schon nach einer Stunde ein komplexes Gemisch isoliert, aus dem sich Naphthalin als Hauptkomponente abtrennen läßt. Arbeitet man bei -55°C , so entsteht **15** und bleibt stabil. Zersetzt man nach 2 Stunden vorsichtig mit Methanol unter Konstanthalten der Temperatur bei -55°C , so kann man 84% **17b** neben 5% **13b** und 1% **12b** isolieren. Versuche, **15** mit anderen Elektrophilen wie Ethyliodid oder Chlorkohlensäureester umzusetzen, haben bisher nicht zum Erfolg geführt.



Somit ist auch die *exo-exo*-Dibromverbindung **17b** gut zugänglich. Die Verwendung von **12b** und **17b** als Startmaterialien für weitere Synthesen wird untersucht.

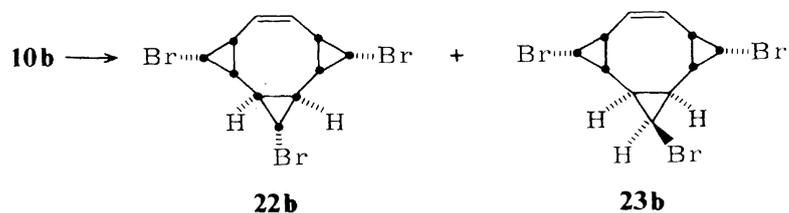
Weitere Reaktionen der Bromverbindungen

Die partiell enthalogenierten Verbindungen waren gegenüber Dibromcarben deutlich reaktionsbereiter als die ursprünglichen Tetrabromverbindungen. So entstanden aus **12b** zu **16** bzw. 12% **18b** und **19b**, aus **13b** 12% **20b** und aus **14b** sogar 21% **21b**.

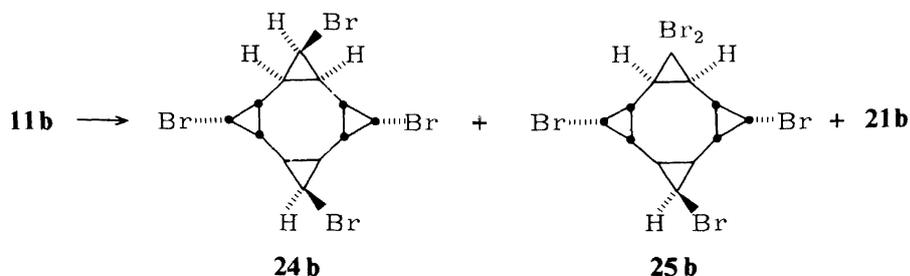


Interessanter war die Frage, ob die für die Enthalogenerungen von **9b** beobachteten Selektivitäten auch bei den komplizierteren Polybromverbindungen erhalten bliebe.

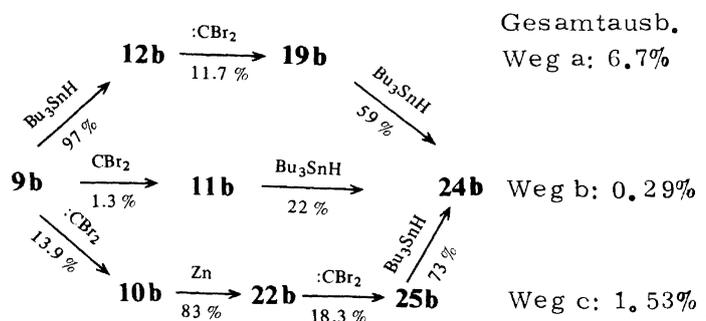
Die Reduktion von **10b** war in dieser Hinsicht ermutigend: Mit Zink in Ethanol entstand in 93proz. Gesamtausbeute ein Gemisch von **22b** und **23b** im Verhältnis 1:8.3.



Dagegen gab die analoge Reduktion von **11b** ein komplexes Gemisch, aus dem die erwünschte symmetrische Verbindung **24b** nur in 5proz. Ausbeute isoliert werden konnte. Daneben wurden 20% **21b** und 7% **25b** rein gewonnen. Tributylzinnhydrid lieferte aus **11b** 22% **24b**; bei der direkteren Reduktion **25b** \rightarrow **24b** lag die Ausbeute mit diesem Reagenz jedoch bei 73%. Verbindung **25b** selbst wurde außer durch partielle Ent-



bromierung von **11b** auch durch $:\text{CBr}_2$ -Addition an **23b** (zu 18%) gewonnen. Schließlich verlief die Enthalogenerung von **19b** zu **24b** (Entfernung von 2 Bromatomen) immer noch zu 59%. Es zeigt sich also, daß das sterisch anspruchsvolle radikalische Reduktionsmittel Tributylzinnhydrid bei Mehrfachreaktionen dieser Art das selektivere, besser geeignete Reagenz ist. Das Ineinanderspiel von Reaktivität gegenüber $:\text{CBr}_2$ und Selektivität der Reduktionsschritte kann am besten an der Synthese von **24b** (eines von 6 Stereoisomeren, eines einer sehr großen Zahl von Stellungisomeren) demonstriert werden. Aus den hier erarbeiteten Daten ergeben sich drei Synthesewege (a, b und c) für **24b** aus **9b**.



Man erkennt, daß der zweistufige Weg b selbst vom vierstufigen Weg c übertroffen wird und daß der Weg a der am besten geeignete ist. Der Schlüsselschritt ist in allen Fällen die $:\text{CBr}_2$ -Addition. Diese verläuft am besten, wenn die elektronische Desaktivierung am geringsten ist.

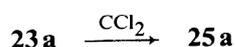
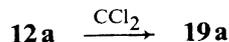
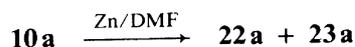
Versuche, **24b** in die interessanten $C_{12}H_{12}$ -Verbindung **26** zu überführen, waren bisher ohne Erfolg.

**26****27a**

Versuche mit den Cyclooctatetraen-Dichlorcarbenaddukten

Da die C–Cl-Bindung in Dihalogencyclopropanen sehr viel weniger leicht als die C–Br-Bindung reduzierbar ist, wurden die Chlorverbindungen nicht so eingehend untersucht. Im allgemeinen verliefen die Reaktionen analog, aber langsamer. So konnten **9a** in DMF mit Zink bei 150°C in 12stündiger Reaktion (**9b**: 1 Stunde!) zu 76% **12a**^{a)}, 6% **17a**^{a)}, 4% **14a**^{a)} und 2% **27a**^{a)} reduziert werden. Mit **9a** und Zink/ethanolischer KOH trat starke Harzbildung ein; 35% 1-Chlor-5-ethoxynaphthalin wurden isoliert. Interessanterweise ließ sich bei der Reaktion von **9a** mit Butyllithium kein Reduktionsprodukt abfangen. Unterhalb -80°C trat keine Umsetzung ein, bei höherer Temperatur waren spontane teilweise Verharzung sowie Naphthalinbildung zu beobachten.

Analog zu den oben erwähnten Versuchen in der Bromreihe verliefen diese Umsetzungen^{a)}:



Verbindung **11a** ergab mit Zink in DMF ein komplexes Gemisch, aus dem kein **24a** isoliert werden konnte.

Die Förderung dieser Arbeiten durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* wird dankbar anerkannt.

Experimenteller Teil

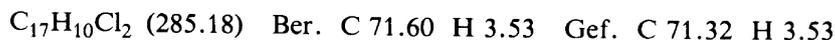
Die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur eines Kugelrohrdestillationsapparates. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und sind nicht korrigiert. – Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Varian XL 100, EM 360, EM 390 und Bruker WH 270 in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard gemessen (J -Werte in Hz). Die Massenspektren wurden mit den Geräten Varian-MAT CH 7 oder MAT 711 gemessen. – Die Elementaranalysen wurden von Frau Dr. Faass in unserem Institut bestimmt.

Umsetzungen von Pyren mit Dichlorcarben

a) Mit $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3/\text{CHCl}_3$: 5 g Pyren in 150 ml Petrolether ($50 - 70^\circ\text{C}$) wurden mit 4 g Kalium-*tert*-butylat gerührt und dazu 4 g Chloroform in 50 ml Petrolether ($50 - 70^\circ\text{C}$) bei 0°C unter N_2 innerhalb von 5 h getropft. Es wurde in Wasser gegossen, die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet, eingengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether

a) Formeln wie in der **b**-Reihe, jedoch mit Cl statt Br.

(50–70°C) eluierte man zunächst 3.38 g Pyren, dann 600 mg (8.5%) 9,9-Dichlor-9*H*-cyclopropa[*e*]pyren (**1**) mit Schmp. 153°C. – ¹H-NMR: δ = 7.65 (m; 8H), 3.57 (s; 2H). – MS: *m/e* = 284 (M⁺), Isotopenpeaks für Cl₂.

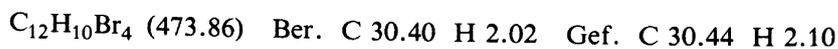


b) *Mit konz. NaOH/CHCl₃/Benzyltriethylammoniumchlorid*: 5 g Pyren und 0.5 g Benzyltriethylammoniumchlorid wurden in 50 g Chloroform mit 50 g 50proz. wäßriger Natronlauge zunächst einige Stunden bei 0°C, dann eine Woche bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeiten und Chromatographieren nach a) erbrachten 2.8 g Pyren in den ersten Fraktionen, dann 1.73 g (24.7%) **1**, und schließlich bei weiterem Eluieren mit Petrolether 630 mg (7%) 4,4,8,8-Tetrachlor-4*H*,8*H*-dicyclopropa[*e*,*l*]pyren (**2**) mit Schmp. 192°C. – ¹H-NMR: δ = 7.43 (m; 6H), 3.42 (s; 4H). – MS: höchstes Fragment auf ³⁵C bezogen: *m/e* = 331 (Cl₃).

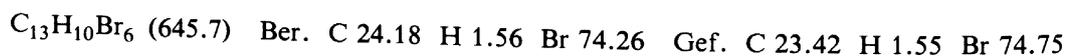


4,4,8,8-Tetrachlor-4*H*,8*H*-dicyclopropa[*e*,*l*]pyren (**2**) aus **1**: Verbindung **2** wurde nach voranstehender Vorschrift b) aus **1** in 58proz. Ausbeute erhalten.

Umsetzung von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-trien (Bullvalen) mit Dibromcarben: 1 g Bullvalen wurde mit 10 g Bromoform, 200 mg Benzyltriethylammoniumchlorid und 10 g 50proz. NaOH 10 h zunächst im Eisbad, dann bei Raumtemp. intensiv gerührt. Eingießen in Wasser, extrahieren mit Chloroform, Trocknen mit Na₂SO₄, Abziehen der Lösungsmittel sowie Sublimation i. Vak. lieferten 216 mg Bullvalen. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert. Petrolether (50–70°C) eluierte 1.46 g (62%) **4b**⁴⁾ mit Schmp. 101°C (Lit.⁴⁾: 102–104°C). – Als nächstes wurden 110 mg (3%) eines auch präparativ-dünnschichtchromatographisch nicht trennbaren Gemisches von **5b** und **6b** isoliert. Schmp. 145°C. – MS: *m/e* = 470 (M⁺, Br₄-Verbindung), 391 (M – Br), 312 (M – 2 Br). – ¹H-NMR: Olefinische Multipletts zentriert bei δ = 5.5 (**6b**) und 6.0 (**5b**).



Umsetzung von 4b mit Dibromcarben: 1 g **4b** wurden mit 50 g CHBr₃, 200 mg Benzyltriethylammoniumchlorid und 10 g 50proz. NaOH 20 h gerührt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether erbrachte 156 mg (8.6%) **5b/6b**-Gemisch mit Schmp. 167°C. Petrolether (50–70°C)/Ether (1:1) eluierte sodann 160 mg (6.4%) **7b** mit Schmp. 228°C.



Umsetzung des 5b/6b-Gemisches mit Dibromcarben: 100 mg **5b/6b**-Gemisch (voranstehend) wurden in 10 g CHBr₃ mit 100 mg Benzyltriethylammoniumchlorid und 5 g 50proz. NaOH 2 Tage gerührt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel lieferte mit Petrolether (50–70°C) 25 mg **6b** mit Schmp. 197°C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 5.5 (m; 2H), 3.6 (m; 1H), 1.9 (m; 7H). – Petrolether/Ether (1:1) eluierte 36 mg (17%) **7b**.

Umsetzungen von Bullvalen mit Dichlorcarben: Die Umsetzungen von Bullvalen mit Dichlorcarben erfolgten analog denen mit Dibromcarben. Entgegen den Angaben in Lit.⁶⁾ ist der Schmp. von **7a** (Lit.⁶⁾: 269–270°C) stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig; bei langsamem Aufheizen lag er bei 248–253°C. – **6a** wurde aus dem **5a/6a**-Gemisch analog der für **6b** angegebenen Vorschrift erhalten; Schmp. 112.5°C. – ¹H-NMR von **6a**: δ = 5.7 (m; 2H), 3.55 (m; 1H), 2.4–1.6 (m; 7H).



9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**8b**): Erhalten aus 1 mol Cyclooctatetraen und 8 mol CHBr₃ in Gegenwart von 10 mmol Benzyltriethylammoniumchlorid und 4 mol 50proz. NaOH durch mehrtägiges Rühren und Aufarbeiten wie oben beschrieben. Überschüssiges Bromoform

wurde i. Vak. abgezogen, wobei die Temp. unter 60 °C gehalten wurde. Der Rückstand wurde mit etwas CH₂Cl₂ verdünnt und gekühlt, wobei ein Gemisch von **9b**, **10b** und **11b** kristallisierte. Die Mutterlauge wurde destilliert und lieferte bei Sdp. 70 °C/0.01 Torr 105 g (38%) **8b**. – ¹H-NMR von **8b**: δ = 5.6 (m; 6H), 2.31 (s; 2H).

8b: C₉H₈Br₂ (275.96) Ber. C 39.13 H 2.89 Gef. C 39.40 H 2.93

5,5,10,10-Tetrabromtricyclo[7.1.0^{4,6}]deca-2,7-dien (9b)

a) Erhalten durch fraktionierende Kristallisation der vereinigten Kristallmengen und Rückstände der Synthese von **8b** (voranstehend) aus Methylendichlorid. Ausbeute 112 g (25%); Schmp. 183 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.60 (s; 4H), 2.65 (s; 4H); vgl. Lit.⁹⁾.

b) Erhalten durch CBr₂-Reaktion aus 0.5 mol **8b** analog der Darstellung von **8b**. Ausbeute 94.1 g (42%).

3,3,6,6,11,11-Hexabromtetracyclo[8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-8-en (10b)

a) Erhalten als schwerer lösliche Fraktionen der Kristallisation von **9b**, nach Vorschrift a) [voranstehend]. Ausbeute 5.0 g (0.8%).

b) Erhalten aus der Kristallisation von **9b** nach Vorschrift b) [voranstehend]. Ausbeute 31.9 g (10.3%).

c) Erhalten durch CBr₂-Reaktion von 0.1 mol **9b** analog der Darstellung von **8b**. Ausbeute 860 mg (13.9%); Schmp. 198 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.74 (s; 2H), 2.47 (d, J = 10; 2H), 2.06 (ddd, J = 10, 4.5 und 2.5; 2H), 1.77 (dd, J = 4.5 und 2.5; 2H). – MS: m/e = 456 (M⁺ – 2 Br), Isotopenmuster für Br₄-Fragment.

C₁₁H₈Br₆ (619.6) Ber. C 21.29 H 1.29 Gef. C 21.35 H 1.48

3,3,6,6,9,9,12,12-Octabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (11b)

a) Gewonnen als schwerstlösliche Fraktion der Kristallisation von **10b** nach Vorschrift a). Ausbeute 2.4 g (0.3%).

b) Gewonnen als schwerstlösliche Fraktion der Kristallisation von **10b** nach Vorschrift b). Ausbeute 4.7 g (1.2%).

c) Gewonnen bei der Kristallisation von **10b** nach Vorschrift c). Ausbeute 103 mg (1.3%).

d) Gewonnen durch CBr₂-Reaktion von **10b** analog der Darstellung von **8b**. Ausbeute 7%; Schmp. 231 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.45 (s; 8H). – MS; größtes Fragment: m/e = 626 (M⁺ – 2 Br), Isotopenmuster für Br₆-Fragment.

C₁₂H₈Br₈ (791.4) Ber. C 18.18 H 1.01 Gef. C 18.42 H 1.08

Reduktion von 9b mit Tributylzinnhydrid: 0.1 mol **9b** wurden in 100 ml Benzol mit 0.1 g Azodiisobutyronitril und 0.1 mol Bu₃SnH 4 h unter Stickstoff bei 30 – 40 °C gerührt. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand mit wenig Petrolether (40 – 60 °C) in der Kälte zur teilweisen Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wurde eingengt und das Tributylzinnbromid im Kugelrohr vorsichtig bei 90 °C/0.05 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde gemeinsam mit der ersten Kristallmenge aus Ether kristallisiert. Ausbeute 28.1 g (97%) 5-endo-10-endo-Dibromtricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien (**12b**) mit Schmp. 133 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.5 (s; 4H), 3.33 (t, J = 7; 2H), 2.03 (d, J = 7; 4H).

C₁₀H₁₀Br₂ (290.0) Ber. C 41.42 H 3.48 Gef. C 41.31 H 3.51

Reduktion von 9b mit Lithiumtetrahydridoaluminat: 0.01 mol **9b** wurden in 50 ml THF mit überschüssigem LiAlH₄ 8 h gekocht. Nach Aufarbeitung kristallisierte aus Ether viel **9b**. Die Mutterlauge lieferte bei der Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40 – 60 °C) zuerst 0.140 g (4.8%) 5-endo-10-exo-Dibromtricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien (**13b**) mit Schmp. 67 °C.

– $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.61$ (d, $J = 9$; 2H), 5.40 (d, $J = 9$; 2H), 3.30 (t, $J = 7$; 1H), 2.53 (t, $J = 4$; 1H), 2.16 (d, $J = 7$; 2H), 2.06 (d, $J = 4$; 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (290.0) Ber. C 41.42 H 3.48 Gef. C 42.59 H 3.50

Als spätere Fraktion wurde 5-*endo*-Bromtricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien (**14b**) eluiert; Schmp. 63.5°C, Sublimationspunkt 45°C/0.2 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.60$ (d, $J = 9$; 2H), 5.40 (d, $J = 9$; 2H), 3.40 (t, $J = 7$; 1H), 2.13 (d, $J = 7$; 2H), 1.73 (dd, $J = 9$ und 7; 2H), 0.96 (dt, $J = 9$ und 4.5; 1H), 0.20 (dt, $J = 7$ und 4.5; 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}$ (211.1) Ber. C 56.84 H 5.21 Gef. C 56.68 H 5.27

Reduktion von 9b mit Zink in DMF: 0.01 mol **9b** wurden in 50 ml DMF mit 2 g Zinkpulver unter Rückfluß gekocht. Es wurde abgekühlt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in Methylendichlorid aufgenommen und mehrfach mit verd. Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Einengen kristallisierten 2.7 g (92%) **12b**. Die Mutterlauge wurde an Kieselgel mit Petrolether (40–60°C) chromatographiert. Nacheinander wurden 58 mg (2%) **13b** und 42 mg (2%) **14b** eluiert.

Reduktion von 9b mit Zink/KOH in Ethanol: 0.01 mol **9b** wurden in 50 ml Ethanol gelöst mit 5 g KOH und 5 g Zink gerührt. Aufarbeitung wie voranstehend ergab 725 mg (25%) kristallines **12b**. Chromatographie der Mutterlauge mit Petrolether (40–60°C) lieferte zuerst 50 mg (20%) 1,5-Dibromnaphthalin mit Schmp. 131°C (Lit.¹⁵): 130.5°C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.23$ (dd, $J = 7$ und 1; 2H), 7.80 (dd, $J = 7$ und 1; 2H), 7.37 (dd, $J = 7$ und 1; 2H). – Dann wurden 57 mg (20%) 1-Brom-5-ethoxynaphthalin mit Schmp. 124°C eluiert. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.15$ (dd, $J = 7$ und 1; 1H), 7.65 (m; 2H), 7.29 (dd, $J = 7$ und 7; 1H), 7.12 (dd, $J = 7$ und 1; 1H), 6.65 (dd, $J = 7$ und 1; 1H), 4.18 (q, $J = 7$; 2H), 1.50 (t, $J = 7$; 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}$ (251.1) Ber. C 57.37 H 4.38 Gef. C 57.35 H 4.40

Umsetzungen von 9b mit Butyllithium

a) 0.01 mol **9b** wurden in 50 ml absol. THF auf –90°C gekühlt und innerhalb von 15 min mit 0.022 mol Butyllithium in Hexan versetzt. Erwärmen, Rühren bei –45°C und Zersetzen mit Methanol ergaben nach üblicher Aufarbeitung einen klebrigen Rückstand, aus dem durch Chromatographie mit Petrolether (40–60°C) an Kieselgel Naphthalin erhalten wurde.

b) 0.01 mol **9b** wurden nach a) behandelt, aber nur auf –55°C erwärmt. Vorsichtige tropfenweise Zugabe von Methanol bei dieser Temp. und Aufarbeitung lieferten einen kristallinen Rückstand, der aus Ether fraktionierend kristallisiert wurde. Man erhielt 2.4 g (84%) 5-*exo*-10-*exo*-Dibromtricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien (**17b**) mit Schmp. 122°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.65$ (s; 4H), 2.55 (t, $J = 4$; 2H), 2.15 (d, $J = 4$; 4H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (290.0) Ber. C 41.42 H 3.48 Gef. C 41.44 H 3.42

Chromatographie der Mutterlauge mit Petrolether (40–60°C) an Kieselgel lieferte nacheinander 145 mg (5%) **13b** und 21 mg (1%) **12b**.

3,6,9,12-*endo*-3,9-*exo*-Hexabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (**19b**): Verbindung **19b** erhielt man zusammen mit **18b** bei der CBr_2 -Umsetzung von 0.1 mol **12b** analog den oben beschriebenen. Sie wurde durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt. Ausbeute 7.12 g (11.7%); Schmp. 204°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.64$ (t, $J = 7$; 2H), 1.98 (m; 4H), 1.26 (m; 4H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_6$ (633.6) Ber. C 22.73 H 1.59 Gef. C 22.92 H 1.58

3,6,11-*endo*-3-*exo*-Tetrabromtetracyclo[8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-8-en (**18b**): Erhalten bei der Synthese von **19b**. Ausbeute 7.29 g (15.8%); Schmp. 198°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.70$ (s; 2H), 3.50 (t, $J = 7$; 2H), 1.80 (m; 2H), 1.50 (m; 4H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_4$ (462.8) Ber. C 28.57 H 2.16 Gef. C 28.53 H 2.21

3,6,9-exo-3,9,12-endo-Hexabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (20b): Darstellung analog der von **19b** aus 0.01 mol **13b**. Ausbeute 760 mg (12%); Schmp. 220 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.66 (t, *J* = 7; 1H), 2.93 (t, *J* = 4; 1H), 1.8–1.4 (m; 8H).

C₁₂H₁₀Br₆ (633.8) Ber. C 22.73 H 1.60 Gef. C 22.74 H 1.63

3,6,12-endo-6,12-exo-Pentabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (21b)

a) Darstellung analog der von **18b** aus 0.01 mol **14b**. Ausbeute 1.16 g (21%); Schmp. 179 °C.

b) Darstellung durch Reduktion von **11b** (siehe unten). – ¹H-NMR: δ = 3.62 (t, *J* = 7; 1H), 1.71 (ddd, *J* = 10.5, 5.5 und 2.5; 2H), 1.31 (ddd, *J* = 10.5 und 2.5; 2H), 1.21 (ddd, *J* = 7, 5.5 und 2.5; 2H), 1.03 (dddd, *J* = 9.7, 7, 5.5 und 2.5; 2H), 0.90 (dt, *J* = 9.7 und 3; 1H), 0.63 (dt, *J* = 7 und 3; 1H).

C₁₂H₁₁Br₅ (554.7) Ber. C 25.94 H 1.98 Gef. C 25.60 H 2.03

3,6,9,12-endo-3-exo-Pentabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (25b)

a) Darstellung analog der von **18b** aus 0.01 mol **23b**. Ausbeute 1.01 g (18.3%); Schmp. 193 °C.

b) Darstellung durch Reduktion von **11b** (siehe unten). – ¹H-NMR: δ = 3.57 (t, *J* = 7; 3H), 1.89 (dd, *J* = 8 und 1.5; 2H), 1.32 (dd, *J* = 7 und 1.5; 6H).

C₁₂H₁₁Br₅ (554.7) Ber. C 25.94 H 1.98 Gef. C 25.91 H 1.89

Reduktion von 10b mit Zink in Ethanol: 0.01 mol **10b** wurden mit 2 g Zinkpulver 1 h in Ethanol gekocht; dann wurde wie üblich aufgearbeitet und aus CH₂Cl₂ fraktionierend kristallisiert. Man erhielt 3.18 g (83%) *3,6,11-endo-Tribromtetracyclo[8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-8-en (23b)* mit Schmp. 160 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.74 (s; 2H), 3.50 (t, *J* = 7; 3H), 1.87 (dd, *J* = 9 und 7; 2H), 1.53 (m; 2H), 1.30 (ddd, *J* = 9, 7 und 2.5; 2H).

C₁₁H₁₁Br₃ (382.9) Ber. C 34.46 H 2.87 Gef. C 34.62 H 2.74

Eine zweite Fraktion lieferte 0.38 g (10%) *3-exo-6,11-endo-Tribromtetracyclo[8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]undec-8-en (22b)* mit Schmp. 167 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.74 (s; 2H), 3.50 (t, *J* = 7; 2H), 2.91 (t, *J* = 4; 1H), 1.87 (dd, *J* = 9 und 7; 2H), 1.50 (m; 2H), 1.37 (ddd, *J* = 9, 4 und 2.5; 2H).

C₁₁H₁₁Br₃ (382.9) Ber. C 34.46 H 2.87 Gef. C 34.62 H 2.94

Reduktion von 11b mit Zink in Ethanol: Analog der Reduktion von **10b** entstanden aus 0.01 mol **11b** nach Chromatographie 238 mg (5%) *3,6,9,12-endo-Tetrabrompentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (24b)* mit Schmp. 171 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.57 (t, *J* = 7; 4H), 1.32 (d, *J* = 7; 8H). – MS: *m/e* = 472 (M⁺, Br₄), 393 (M – Br), 314 (M – 2 Br).

C₁₂H₁₂Br₄ (475.8) Ber. C 30.25 H 2.52 Gef. C 30.18 H 2.59

Weitere Kristallfraktionen bestanden aus 660 mg (7%) **25b** und 1.1 g (20%) **21b**.

Reduktion von 11b, 25b und 19b mit Tributylzinnhydrid: Analog der entsprechenden Reduktion von **9b** lieferten 0.001 mol **11b** 104 mg (22%) **24b**. Die gleiche Reduktion von 0.001 mol **25b** ergab 345 mg (73%) **24b** und die von 0.001 mol **19b** 22 mg **25b** und 280 mg (59%) **24b**.

Reduktion von 9a mit Zink in DMF: Analog der entsprechenden Reduktion von **9b** ergaben 0.1 mol **9a** nach 12stdg. Reaktion bei 150 °C und Kristallisation 15.3 g (76%) *5,10-endo-Dichlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien (12a)* mit Schmp. 113 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.66 (s; 4H), 3.40 (t; 2H), 2.06 (d; 4H).

C₁₀H₁₀Cl₂ (301.1) Ber. C 59.70 H 4.97 Gef. C 59.40 H 5.03

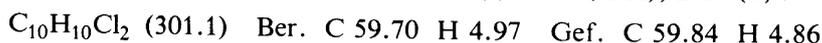
Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel mit Petrolether (40–60 °C) lieferte als erste Fraktion 460 mg (2%) *5,10-endo-5-exo-Trichlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]deca-2,7-dien (27a)* mit Schmp. 146 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.65 (s; 4H), 3.35 (t, *J* = 7; 1H), 2.45 (s; 2H), 1.95 (d, *J* = 7; 2H).

C₁₀H₉Cl₃ (235.5) Ber. C 50.95 H 3.82 Gef. C 50.59 H 3.63

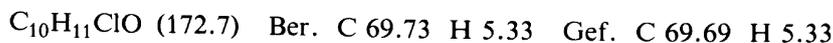
Die nächste Chromatographiefraktion enthielt 670 mg (4%) 5-*endo*-Chlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]-deca-2,7-dien (**14a**) mit Schmp. 51 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.50 (d, *J* = 9; 2H), 5.40 (d, *J* = 9; 2H), 3.30 (t, *J* = 7; 1H), 2.10 (d, *J* = 7; 2H), 1.72 (dd, *J* = 9 und 7; 2H), 0.94 (dt, *J* = 9 und 4.5; 1H), 0.21 (dt, *J* = 7 und 4.5; 1H).



Zum Schluß eluierte man 1.2 g (6%) 5,10-*exo*-Dichlortricyclo[7.1.0.0^{4,6}]-deca-2,7-dien (**17a**) mit Schmp. 108 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.59 (s; 4H), 2.40 (t, *J* = 4; 2H), 2.13 (d, *J* = 4; 2H).

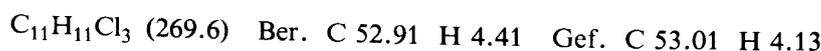


Reduktion von 9a mit Zink/KOH in Ethanol: Analog der Reduktion von **9b** erhielt man aus 0.01 mol **9a** 722 mg (35%) 1-Chlor-5-ethoxynaphthalin mit Schmp. 118 °C. – ¹H-NMR: δ = 8.20 (dd, *J* = 7 und 1; 1H), 7.0–7.5 (m; 4H), 6.6 (dd, *J* = 7 und 1; 1H), 4.1 (q, *J* = 7; 2H), 1.5 (t, *J* = 7; 3H).

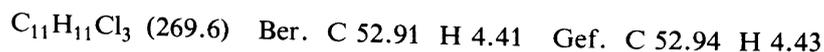


Daneben wurden 60 mg (3%) **12a** isoliert.

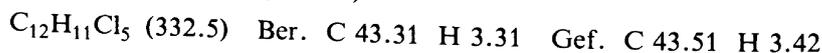
Reduktion von 10a mit Zink in DMF: 0.01 mol **10a** lieferten nach Reduktion analog der von **9b** und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40–60 °C) zuerst 1.19 g (47.1%) 3,6,11-*endo*-Trichlortetracyclo[8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-undec-8-en (**23a**) mit Schmp. 149 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.80 (s; 2H), 3.46 (t, *J* = 7; 3H), 1.82 (dd, *J* = 7 und 9; 2H), 1.55 (m; 2H), 1.20 (ddd, *J* = 9, 7 und 2.5; 2H).



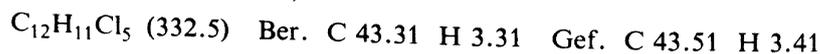
Eine weitere Chromatographiefraktion enthielt 1.10 g (44.1%) 3-*exo*-6,11-*endo*-Trichlortetracyclo[8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-undec-8-en (**22a**) mit Schmp. 183 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.81 (s; 2H), 3.48 (t, *J* = 7; 3H), 2.85 (t, *J* = 4; 1H), 1.85 (dd, *J* = 9 und 7; 2H), 1.5 (m; 2H), 1.25 (ddd, *J* = 9, 4 und 2.5; 2H).



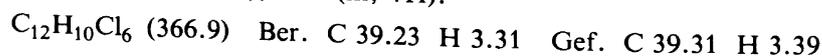
Reduktion von 11a mit Zink in DMF: Analog der Reduktion von **9b** und nach Chromatographie erhielt man aus 0.01 mol **11a** zuerst 466 mg (14%) 3,6,12-*endo*-3,9-*exo*-Pentachlorpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]-dodecan mit Schmp. 227 °C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 3.26 (t, *J* = 7; 2H), 2.60 (t, *J* = 4; 1H), 0.8–1.5 (m; 8H).



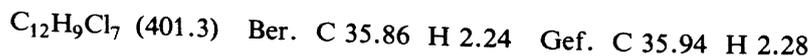
Die zweite Fraktion lieferte 266 mg (8%) 3,6,12-*exo*-3,9-*endo*-Pentachlorpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]-dodecan mit Schmp. 181 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.60 (t, *J* = 7; 1H), 3.01 (t, *J* = 4; 2H), 1.91 (m; 2H), 1.35 (m; 6H).



Die dritte Fraktion lieferte 660 mg (18%) 3,6,9,12-*endo*-3,9-*exo*-Hexachlorpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]-dodecan (**19a**) mit Schmp. 204 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.65 (t, *J* = 7; 2H), 1.46 (ddd, *J* = 7, 5.5 und 2.5; 4H), 1.82 (m; 4H).



Die vierte Fraktion lieferte 439 mg (12%) 3,6,9,12-*endo*-3,6,9-*exo*-Heptachlorpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]-dodecan mit Schmp. 224 °C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 3.60 (t, *J* = 7; 1H), 1.80 (m; 6H), 1.33 (m; 2H).



3,6,9,12-endo-3-exo-Pentachlorpentacyclo[9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodecan (25a): Analog der Darstellung von **18b** erhielt man aus 0.01 mol **23a** 1.52 g (46%) **25a** mit Schmp. 179°C. – ¹H-NMR: δ = 3.49 (t, *J* = 7; 3H), 1.82 (dd, *J* = 7 und 2.5; 6H), 1.30 (m; 2H).

C₁₂H₁₁Cl₅ (332.5) Ber. C 43.30 H 3.31 Gef. C 43.41 H 3.39

- 1) Übersicht: *E. V. Dehmlow*, *Angew. Chem.* **89**, 521 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 493 (1977).
- 2) *M. Lissel*, Diplomarbeit Techn. Univ. Berlin 1975.
- 3) *G. C. Joshi, N. Singh* und *L. M. Pande*, *Synthesis*, **1972**, 317; *T. T. Coburn* und *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5218 (1974); *S. Takano, K. Yuta* und *K. Ogasawara*, *Heterocycles*, **4**, 947 (1976).
- 4) *G. Schröder*, *Chem. Ber.* **97**, 3140 (1974).
- 5) *J. T. Groves* und *B. S. Packard*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3252 (1972).
- 6) *T. Sasaki, K. Kanematsu* und *N. Okamura*, *J. Org. Chem.* **40**, 3322 (1975).
- 7) Unveröffentlichte Untersuchungen mit *H. Klabuhn*.
- 8) *E. V. Dehmlow, H. Klabuhn* und *E.-Ch. Hass*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1063.
- 9) *E. V. Dehmlow* und *G. C. Ezimora*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4047.
- 10) *E. J. Corey* und *J. W. Suggs*, *J. Org. Chem.* **40**, 2554 (1975).
- 11) *C. W. Jefford, D. Kirkpatrick* und *F. Delay*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8905 (1972).
- 12) *G. Metha* und *S. K. Kapoor*, *J. Organomet. Chem.* **80**, 213 (1974).
- 13) *H. Yamanaka, R. Oshima, K. Teramura* und *T. Ando*, *J. Org. Chem.* **37**, 1734 (1972).
- 14) *K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki* und *T. Ando*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 949 (1975).
- 15) *I. Guareschi*, *Liebigs Ann. Chem.* **222**, 262 (1884).

[88/78]