## MESO - CYCLO DECATETRAEN-(1.2.6.7) UND DIE VALENZTAUTOMERISIERUNG VON MESO - CYCLO DECAHEXAEN-(1.2.4.6.7.9) ZU NAPHTHALIN.

Eckehard V. Dehmlow und Gordian C. Ezimora.

Organisch-chemisches Institut, Technische Universität, 1 Berlin 12.

(Received in Germany 2 September 1970; received in UK for publication 9 September 1970)

Cyclodecatetraen-(1.2.6.7) kann als meso-Verbindung 1 und als racem.-Verbindung 2 vorkommen. Gleiches gilt auch für Cyclodecahexaen-(1.2.4.6.7.9). Woodward und Hoffmann 1) haben vorausgesagt, daß bei meso-Cyclodecahexaen (3) eine spöntane disrotatorische Ringschlußreaktion zu Naphthalin erfolgen wird, weshalb 3 keine Chance haben sollte, in Substanz zu existieren. Demgegenüber kann die d.1-Form 4 nur durch einen thermisch symmetrie-verbotenen Prozeß aromatisieren und sollte deshalb wenistens in dieser Hinsicht stabil sein.

Wir zeigen jetzt, daß das literatur-bekannte Cyclodecatetraen-(1.2.6.7)<sup>2</sup>) 1 ist und daß die Umwandlung des meso-Cyclodecahexaens (3) in Naphthalin in der Tat bereits unter den Bildungsbedingungen bei -78° erfolgt.

$$\begin{array}{c} H \\ H \\ C \\ C \\ H \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H \\ H \\ \end{array}$$

Das Bisaddukt von Dibromcarben an Cyclooctadien-(1.5) 2) erwies sich als ein Gemisch der syn-3)(5, Schmp. 167°) und anti- (6, Schmp. 187°) Isomeren von 5.5.10.10- Tetrabromtricyclo[7.1.0.0<sup>4.6</sup>]decan im Verhältnis von etwa 5: 1. Die Strukturzuordnung erfolgte in Analogie zu den von Fieser und Mitarbeiter aufgeklärten Chlorverbindungen 4).

Modellbetrachtungen machen wahrscheinlich, daß die conrotatorische Ringöffnung von exo- 10.10-Dibrombicyclo[7.1.0]decadien-(4.5) ( 7 ) zu meso-1 führen wird, während aus der entsprechenden endo-Verbindung 8 die Dildung von meso-1 und d.1-2 gleich günstig erscheint. 7 und/oder 8 werden als Zwischenstufen bei der Umsetzung von 5 bzw. 6 nit Lithiummethyl durchlaufen. Der Versuch, 7 und 8 mit Dibrom-carben aus Cyclononatrien-(1.2.6) darzustellen, führte stattdessen zur Addition am Allen; es entstand 10.10-Dibrombicyclo[7.1.0]decadien-(4.8) ( 9 ) .

Reaktion sowohl von 5 als auch von 6 mit Lithiummethyl ergab dasselbe, literaturbekannte 2) Cyclodecatetraen. Sorgfältige Chromatographie an einer mit Brucin belegten Aluminiumoxidsäule unter Bedingungen, bei denen Racematspaltungen von Allenen beobachtet wurden 6), bewirkte keine Antipodentrennung. Das macht das Vorliegen von 1 wahrscheinlich, ist aber noch nicht beweisend. - Anscheinend geht 6 nur in 7, nicht in 8 über, sodaß 2 nicht entstehen kann.

Vor kurzem beschrieben Makosza und Wawrzyniewicz 7) ein neues, sehr einfaches Dichlorcarbenreagens: Man rührt das umzusetzende Olefin in Chloroform wit 50 %-iger Natronlauge in Gegenwart katalytischer Mengen von Triäthylbenzylammoniumchlorid.

Im Rahmen einer Austestung des Anwendungsbereichs dieses neuen Verfahrens wurde in unserem Laboratorium gefunden <sup>3)</sup>, daß auf diese Weise auch gute Ausbeuten an Addukten von reaktionsträgen Olefinen erhalten werden und daß auch Bromoform so erzeugt und addiert werden kann. So erhält man aus Cyclooctatetraen neben dem Monoaddukt erstmals 5.5.10.10-Tetrabromtricyclo[7.1.0.0<sup>4.6</sup>]decadien-(2.7) ( 10 ). Struktur und Stereochemie der Verbindung (Schmp. 183<sup>0</sup>, Zers.) folgen aus dem NMR-Spektrum, das nur zwei Singletts bei 7,35 und 4,40 % im Verhältnis 1:1 aufweist. Umsetzung mit Lithiummethyl liefert direkt Naphthalin, kein 3 ist nachweisbar.

Dieser Versuch bestätigt nicht nur die Voraussage von Woodward und Hoffmann, sondern sichert auch die meso-Stereochemie von 1 weiter ab.

Wir beschäftigen uns gegenwärtig mit der weiteren interessanten Chemie von 10 und der entsprechenden Chlorverbindung.

Die Förderung dieser Abhandlung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankend anerkannt. Der BASF danken wir für das Cyclooctatetraen, den Chemischen Werken Hüls für das Cyclooctadien.

## Fußnoten und Literaturhinweise

- 1) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie 1970, Seiten 63,64. (Weinheim)
- 2) L. Skattebel, Acta Chem. Scand. 17, 1683 (1963)
- 3) Korrekte Analysendaten für alle neuen Verbindungen liegen vor
- 4) L.F.Fieser, Organic Experiments, D.C.Heath and Co., Boston 1964, Sciten 205-207
- 5)  $Sdp_{0.05} = 80-90^{\circ}$  (Kugelrohr), olefin.NMR in DCCl<sub>3</sub>: m 3,52 und m 4,3 4,97,1 u.2 H
- 6) T.L.Jacobs und D.Dankner, <u>J.Organ.Chem</u>. 22, 1424 (1957)
- 7) K.Makosza und M.Wawrzyniewicz, Tetrah. Letters 4659 (1969)
- 8) Veröffentlichung eingereicht an Liebigs Ann. Chem.