

MESO - CYCLODECATETRAEN-(1.2.6.7) UND DIE VALENZTAUTOMERISIERUNG
VON MESO - CYCLODECAHEXAEN-(1.2.4.6.7.9) ZU NAPHTHALIN.

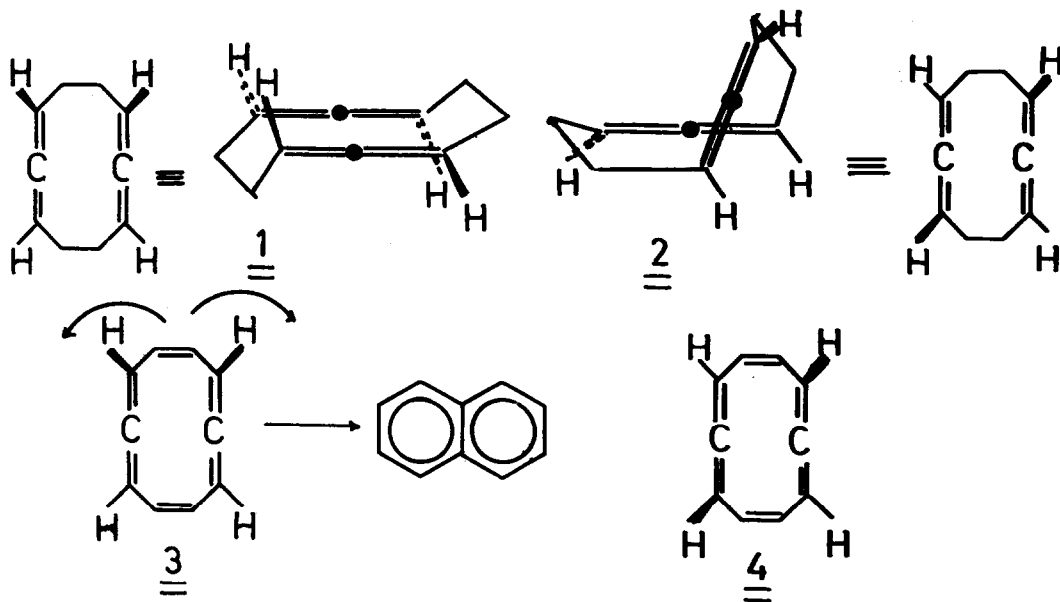
Eckehard V. Dehmlow und Gordian C. Ezimora.

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 Hoffmann¹⁾ haben vorausgesagt, daß bei meso-Cyclodecahexaen (3) eine spontane disrotatorische Ringschlußreaktion zu Naphthalin erfolgen wird, weshalb 3 keine Chance haben sollte, in Substanz zu existieren. Demgegenüber kann die d,l-Form 4 nur durch einen thermisch symmetrie-verbotenen Prozeß aromatisieren und sollte deshalb wenigstens in dieser Hinsicht stabil sein.

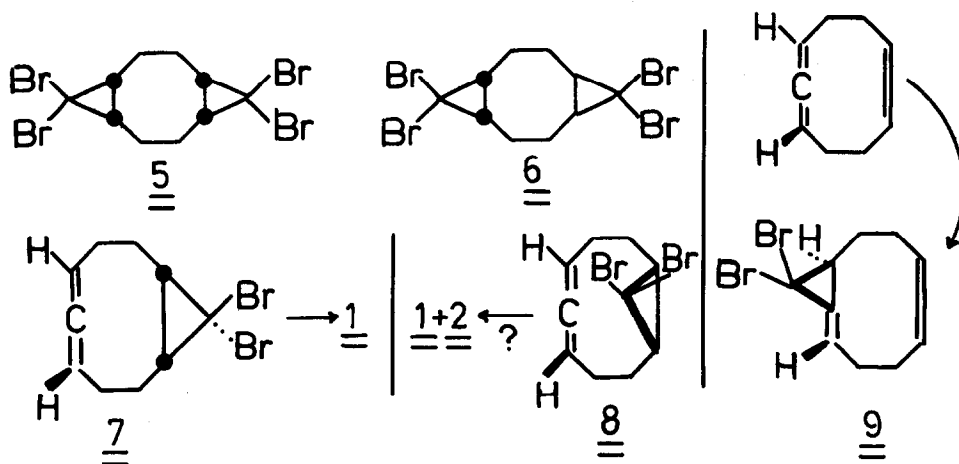
Wir zeigen jetzt, daß das literatur-bekannte Cyclodecatetraen-(1.2.6.7)²⁾ 1 ist und daß die Umwandlung des meso-Cyclodecahexaens (3) in Naphthalin in der Tat bereits unter den Bildungsbedingungen bei -78° erfolgt.



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.^{4,6}]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 Bildung von meso-1 und d,l-2 gleich günstig erscheint. 7 und/oder 8 werden als Zwischenstufen bei der Umsetzung von 5 bzw. 6 mit Lithiummethyl durchlaufen. Der Versuch, 7 und 8 mit Dibromcarben aus Cyclononatrien-(1,2,6) darzustellen, führte stattdessen zur Addition am Allen; es entstand 10,10-Dibrombicyclo[7.1.0]decadien-(4,8) (9) ⁵⁾

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 mit 50 %-iger

Fußnoten und Literaturhinweise

- 1) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie 1970, Seiten 63,64.(Weinheim)
- 2) L. Skattebøl, 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, Seiten 205-207
- 5) Sdp._{0,05} 80-90°(Kugelrohr), olefin.NMR in DCCl₃: τ 3,52 und τ 4,3 - 4,9 τ , 1 u.2 H
- 6) T.L.Jacobs und D.Dankner, J.Organ.Chem. 22, 1424 (1957)
- 7) M.Makosza und M.Wawrzyniewicz, Tetrah. Letters 4659 (1969)
- 8) Veröffentlichung eingereicht an Liebigs Ann.Chem.