

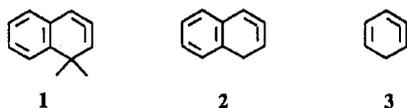
nen beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55888, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] J. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298.
 [11] C. Pascard-Billy, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 827.
 [12] B. K. Sivertsen, H. Sorum, *Z. Kristallogr. Mineral.* **1969**, *130*, 449.
 [13] Vergleiche Abstände in der Legende zu Abbildung 1. Bei näherer Betrachtung fällt auf, daß die Bindung S-O2 kürzer ist als S-O3, obwohl erstere an einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Einen Hinweis, daß die Atomparameter trotzdem richtig sind, gibt z.B. die Varianz der Abstände zwischen Schwefelatomen und terminalen Sauerstoffatomen in trimerem Schwefeltrioxid.
 [14] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
 [15] R. C. Redington, N. B. Olsen, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1311.
 [16] J. Emsley, D. J. Jones, J. Lucas, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 105.
 [17] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 81.

1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und Bicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7,8-pentaen, ein Isonaphthalin: Erzeugung und Abfangreaktionen**

Von Manfred Christl*, Martin Braun und Germar Müller

Nachdem Müller und Shi^[1] das Isomer 1 eines Dimethylnaphthalins durch β -Eliminierung von Bromwasserstoff generiert und mit Kalium-*tert*-butoxid sowie Diphenylisobenzofuran abgefangen hatten, stellten wir uns die Frage, ob sich auch das Isonaphthalin 2 und das Isobenzol 3 herstellen und durch Abfangreaktion nachweisen lassen. Zwei weitere Isobenzole, 1,2,3-Cyclohexatrien und Cyclohex-1-en-3-in, wurden kürzlich erzeugt und abgefangen^[2].



Im Anschluß an unsere Arbeiten^[3] über 1,2-Cyclohexadien und seine Derivate^[4] wollten wir 2 und 3 nach der Doering-Moore-Skattebøl-Methode freisetzen. Als Ausgangsverbindungen kamen die Dibromcyclopropane 13 und 14 zunächst nicht in Betracht, da bei der Anlagerung von aus Bromoform und einer Base generiertem Dibromcarben an Inden und Cyclopentadien wegen der raschen Gerüstumlagerung von 13 und 14 nur 2-Bromnaphthalin^[5] bzw. Brombenzol entstehen.

Wie schon bei einer Vorstufe für 1-Oxacyclohexa-2,3-dien^[6] nutzten wir daher die hohe C-F-Bindungsenergie und addierten Bromfluorcarben (CHBr_2F , 50proz. NaOH, $\text{PhCH}_2\text{NET}_3\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , Eisbad) an Inden und Cyclopentadien. Wir erhielten 6^[7,8] bzw. 10^[7] in 16 bzw. 20% Ausbeute. Erst beim Erhitzen zerfallen 6 (130°C, 3,5 h) und 10 (70°C, 2 h) in 2-Bromnaphthalin bzw. Brombenzol.

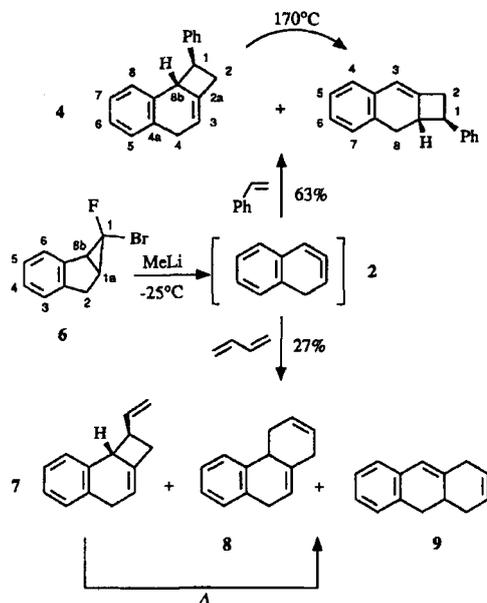
Wie erhofft, bewirkt Methylithium bei 6 und 10 den Br-Li-Austausch, an den sich die Abspaltung von LiF unter

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. G. Müller
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, W-8700 Würzburg

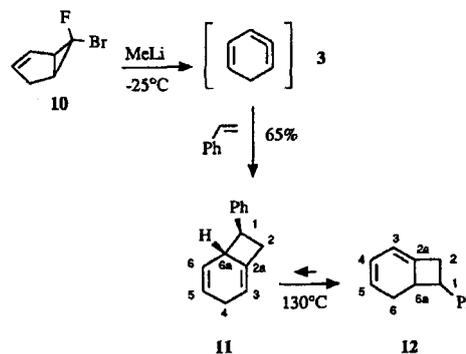
[**] Cycloallene, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. L. Skattebøl, Oslo, danken wir für wertvolle Anregungen und Herrn Prof. Dr. R. Janoschek, Graz, für die theoretische Studie zum Isobenzol 3 (siehe nachfolgende Zeitschrift [11]). - 7. Mitteilung: H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569-2575.

Ringerweiterung zu den Cycloallenen 2 bzw. 3 anschließt, wie die Produkte von Abfangreaktionen nahelegen.

So ergab die Umsetzung von 6 in Styrol mit MeLi in Ether bei -25°C in 63% Ausbeute ein 14:1-Gemisch der [2+2]-Cycloaddukte 4^[7] und 5^[7] des Isonaphthalins 2. Mit α -Methylstyrol wurden analoge Produkte erhalten. Butadien als Abfangreagens lieferte in 27% Ausbeute das [2+2]-Cycloaddukt 7^[7] und die [4+2]-Cycloaddukte 8^[7] und 9^[7] als 4:2:1-Gemisch. Im Falle von 2,3-Dimethylbutadien war der Anteil des [2+2]-Cycloaddukts wesentlich größer.

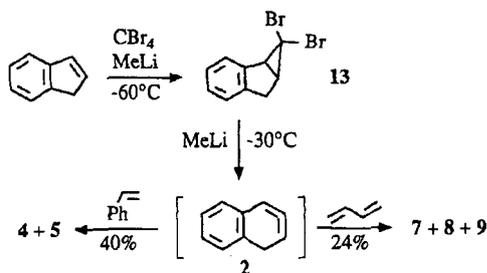


Wird 10 mit MeLi in Gegenwart von Styrol umgesetzt, so entsteht das [2+2]-Cycloaddukt 11^[7] von 3 und wahrscheinlich sein Diastereomer als 19:1-Gemisch in 65% Ausbeute. Analog verlief die Abfangreaktion von 3 mit α -Methylstyrol.

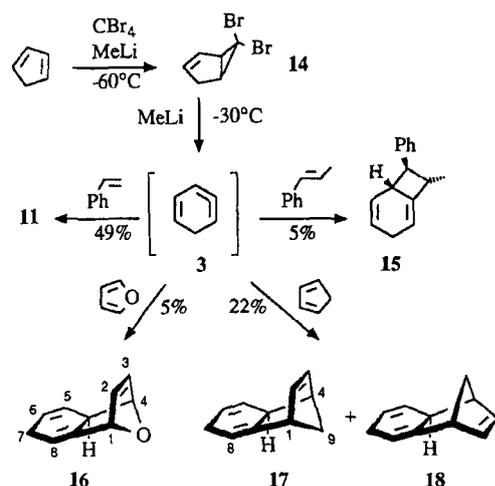


Wir prüften dann, ob auch die Dibromcarben-Addukte 13 und 14 von Inden bzw. Cyclopentadien für präparative Zwecke genügend stabil sein könnten. Tatsächlich sind sie, aus Inden bzw. Cyclopentadien und Tetrabrommethan in Ether bei -60°C mit MeLi^[9] erzeugt, in Lösung bis 0°C stabil, wie die ¹H-NMR-Spektren belegen. Dies haben wir genutzt, um Cycloaddukte von 2 und 3 im Eintopfverfahren zu synthetisieren.

Wird bei -60°C erzeugtes 13 mit MeLi in Gegenwart von Styrol bei -30°C umgesetzt, so entsteht das gleiche Ge-



misch aus 4 und 5 wie bei Verwendung von 6. Mit Butadien anstelle von Styrol bildeten sich wieder 7–9. Die Ausbeuten, bezogen auf Inden, lagen jedoch mit 40 und 24% erheblich höher als auf dem Weg über 6 (10 bzw. 4%).



Analog gingen aus Cyclopentadien, Tetrabrommethan, MeLi und den Abfangreagentien Styrol und Cyclopentadien (siehe *Arbeitsvorschriften*) sowie (*E*)- β -Methylstyrol und Furan die Cycloaddukte 11 (49% gegenüber 13% via 10), 17^[7] (14%) und 18^[7] (8%), 15^[7] (5%) bzw. 16^[7] (5%) hervor. Die 1,4-Cyclohexadien-Einheiten dieser Verbindungen sowie ihre Konfigurationen sind NMR-spektroskopisch eindeutig belegt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von 4–18; 200- oder 400 MHz-¹H- und 50- oder 100 MHz-¹³C-NMR-Spektren, gemessen in CDCl₃, wenn nicht anders angegeben.

- 4: Fp = 45–47 °C. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.87 (m, 2H; H₂), 3.09 (ddd, $J(4,4) = 18.8$, $J(3,4) = 6.3$, $J(4,8b) = 2.3$ Hz, 1H; H₄), 3.25 (dm, $J(3,4) = 2.9$ Hz, 1H; H₄), 3.27 (q, Mittelwert $J(1,2) = J(1,8b) = 8.3$ Hz; H₁), 3.95 (m; H_{8b}), 5.58 (ddq, Mittelwert $J(2,3) = J(3,8b) = 1.9$ Hz; H₃), 6.90–7.90 (m, 9H; H-Aren); ¹³C-NMR: δ = 30.6 (t; C₄), 38.1 (t; C₂), 46.9, 51.7 (jeweils d; C_{1,8b}), 113.7 (d; C₃), 125.4, 126.0, 126.1, 126.4, 128.2 (jeweils d; C_{5,6,7,8}, *p*-C), 126.9 (d; *o*-C), 128.6 (d; *m*-C), 136.4, 139.1, 139.4 (jeweils s; C_{2a,4a,8a}), 144.2 (s; *ipso*-C)
- 5: ¹H-NMR: δ = 2.77–3.34 (m; 6H), 6.22 (t, Linienabstand 2.0 Hz; H₃), 6.96–7.38 (m; 9H-Aren); ¹³C-NMR: δ = 34.7 (t; C₈), 37.7 (t; C₂), 45.08, 45.13 (jeweils d; C_{1,8a}), 115.8 (d; C₃), 125.7, 125.8, 126.2, 126.7, 128.2 (jeweils d; C_{4,5,6,7}, *p*-C), 126.5 (d; *o*-C), 128.4 (d; *m*-C), 134.3, 135.4 (jeweils s; C_{3a,7a}), 141.8 (s; C_{2a}), 144.1 (s; *ipso*-C)
- 6: Fp = 71–72 °C. ¹H-NMR: δ = 2.51 (m, 1H), 3.18 (m, 3H), 7.08–7.22 (m, 3H), 7.32 (m, 1H); ¹³C-NMR: δ = 32.2 (td, $J(C,F) = 3.5$ Hz; C₂), 34.0 (dd, $J(C,F) = 12.6$ Hz; C_{1a}), 41.3 (dd, $J(C,F) = 12.1$ Hz; C_{6b}), 82.6 (d, $J(C,F) = 315.0$ Hz; C₁), 124.3, 125.2, 126.7, 127.3 (jeweils d; C_{3,4,5,6}), 137.0 (d, $J(C,F) = 2.5$ Hz), 143.5 (s) (C_{2a,6a})
- 7: ¹³C-NMR: δ = 30.4 (t; C₄), 36.0 (t; C₂), 45.7, 49.8 (jeweils d; C_{1,8b}), 113.0 (d; C₃), 113.8 (t), 141.8 (d) (CH = CH₂), 125.3, 126.1 (doppelte Intensität), 128.1 (jeweils d; C_{5,6,7,8}), 136.3, 139.0, 139.6 (jeweils s; C_{2a,4a,8a})

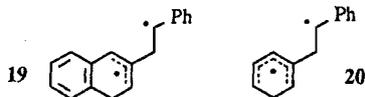
Tabelle 1. (Fortsetzung)

- 8: ¹³C-NMR: δ = 29.5, 34.9, 36.9 (jeweils t; C_{1,4,9}), 38.0 (d; C_{4a}), 116.4 (d; C₁₀), 125.8, 126.0, 126.6, 126.9, 127.7, 128.3 (jeweils d; C_{2,3,5,6,7,8}), 133.2, 134.8, 137.7 (jeweils s; C_{4b,8a,10a})
- 9: ¹³C-NMR: δ = 33.1, 33.5, 33.8 (jeweils t; C_{1,4,10}), 34.3 (d; C_{4a}), 120.7 (d; C₉), 125.3, 126.32, 126.34, 126.4, 126.8, 127.5 (jeweils d; C_{2,3,5,6,7,8}); die Signale von C_{4a,8a,10a} ließen sich wegen zu geringer Intensität nicht sicher lokalisieren.
- 10: ¹H-NMR: δ = 2.31 (dddd, $J = 7.6, 6.5, 2.5, 1.8, 0.7$ Hz; H₅), 2.60 (br dquin, $J = 16.0, 2.4$ Hz, 1H; H₄), 2.66 (dm, 1H; H₄), 2.73 (dtdd, $J = 7.6, 2.4, 1.0, 0.4$ Hz; H₁), 5.64 (dq, $J = 5.6, 2.1$ Hz), 5.78 (dtd, $J = 5.6, 2.2, 0.8$ Hz) (H_{2,3}); ¹³C-NMR: δ = 33.3 (td, $J(C,F) = 3.0$ Hz; C₄), 33.5 (dd, $J(C,F) = 13.3$ Hz), 41.6 (dd, $J(C,F) = 12.4$ Hz) (C_{1,5}), 82.5 (d, $J(C,F) = 316.0$ Hz; C₆), 124.5 (d; C₃), 133.6 (dd, $J(C,F) = 1.7$ Hz; C₂)
- 11: ¹H-NMR [a]: δ = 2.66 (m, 2H; H₄), 2.91 (ddquin, $J(2,2) = 12.5$, $J(1,2) = 9.0$, $J(2,3) \approx$ Mittelwert $J(2,4) \approx J(2,6a) \approx 1.9$ Hz, 1H; H₂), 2.98 (ddquin, $J(1,2) = 7.2$, $J(2,3) \approx$ Mittelwert $J(2,4) \approx J(2,6a) \approx 1.4$ Hz, 1H; H₂), 3.19 (\approx q, $J(1,6a) = 8.3$ Hz; H₁), 3.35 (\approx tq, Mittelwert $J(4,6a) = 8.2$, $J(3,6a) \approx J(5,6a) \approx 3.0$, $J(6,6a) = 1.8$ Hz; H_{6a}), 5.44 (m; H₃), 5.83 (\approx dqd, $J(5,6) \approx 9.4$, Mittelwert $J(4,5) \approx 3.1$, $J(3,5) = 0.9$ Hz; H₅), 5.91 (dq, Mittelwert $J(4,6) = 1.9$ Hz; H₆), 7.17–7.33 (m; C₆H₅); ¹³C-NMR: δ = 26.4 (t; C₄), 38.4 (t; C₂), 46.9 (d; C_{6a}), 50.6 (d; C₁), 112.0 (d; C₃), 126.2 (d, *p*-C), 126.6 (d; *o*-C), 127.2, 127.3 (jeweils d; C_{5,6}), 128.4 (d; *m*-C), 138.5 (s; C_{2a}), 144.0 (s; *ipso*-C)
- 12: ¹H-NMR: δ = 2.18 (ddm, $J(6,6) = 17.5$, $J(endo,6a) = 14.0$ Hz; *endo*-H₆), 2.40 (dddm, $J(bexo,6a) = 9.7$, $J(5,6exo) = 6.0$ Hz; *exo*-H₆), 2.90–3.06 (m, 2H), 3.08–3.30 (m, 2H), 5.55–5.70 (m, 2H), 5.94 (m, 1H), 7.15–7.37 (m; C₆H₅); ¹³C-NMR: δ = 27.8 (t; C₆), 38.4 (t; C₂), 43.4, 45.9 (jeweils d; C_{1,6a}), 123.0, 125.1, 125.9, 126.1 (jeweils d; C_{3,4,5}, *p*-C), 126.4 (d; *o*-C), 128.5 (d; *m*-C), 138.4 (s; C_{2a}), 144.4 (s; *ipso*-C)
- 13: ¹H-NMR (CDCl₃/Ether): δ = 2.57 (br t, $J(1a,2exo) \approx J(1a,6b) \approx 7.0$ Hz; H_{1a}), 2.97 (br d, $J(2,2) = 17.7$ Hz; *endo*-H₂), 3.17 (dd; *exo*-H₂), 3.26 (br d; H_{6b}), 7.05–7.17 (m, 3H), 7.28 (br d, $J = 7.3$ Hz; 1H)
- 14: ¹H-NMR (CDCl₃/Ether): δ = 2.29 (dm; *endo*-4-H), 2.30 (br t; H₅), 2.55 (ddt, $J(4,4) = 18.6$, $J(4exo,5) = 7.6$, $J(2,4exo) \approx J(3,4exo) \approx 2.0$ Hz; *exo*-H₄), 2.73 (\approx dt, $J(1,5) = 7.2$, $J(1,4endo) = 3.0$, $J(1,2) = 2.4$ Hz; H₁), 5.58 (dq, $J(2,3) = 5.5$, $J(2,4endo) = 2.2$ Hz; H₂), 5.77 (dtd, $J(3,4endo) = 2.2$, $J(3,5) = 0.8$ Hz; H₃)
- 15: ¹³C-NMR: δ = 17.0 (q; CH₃), 26.1 (t; C₄), 47.3, 47.6 (jeweils d; C_{2,6a}), 55.6 (d; C₁), 109.7 (d; C₃), 126.3 (d; *p*-C), 126.7 (d; *o*-C), 127.2, 127.3 (jeweils d; C_{5,6}), 128.4 (d; *m*-C), 143.2, 145.0 (jeweils s; C_{2a}, *ipso*-C)
- 16: ¹H-NMR [a]: δ = 2.64–2.73 (m, 2H; H₇), 2.90 (m; H_{4a}), 5.18 (m; H₁), 5.19 (dm, $J(4,4a) \approx 4.0$ Hz; H₄), 5.59 (qm; $J(4a,8) \approx$ Mittelwert $J(7,8) \approx 3.5$ Hz; H₈), 5.80 (br s; H_{5,6}), 6.09 (dd, $J(2,3) = 5.7$, $J(3,4) = 1.6$ Hz; H₃), 6.43 (br dd, $J(1,2) = 1.6$ Hz; H₂); ¹³C-NMR: δ = 28.0 (t; C₇), 40.6 (d; C_{4a}), 80.1, 80.7 (jeweils d; C_{1,4}), 112.9 (d; C₈), 126.7, 128.4, 129.9 (jeweils d; C_{3,5,6}), 136.1 (d; C₂), 141.7 (s; C_{8a})
- 17: ¹³C-NMR: δ = 28.1 (t; C₇), 41.9 (d; C_{4a}), 45.5, 47.4 (jeweils d; C_{1,4}), 50.4 (t; C₉), 112.3 (d; C₈), 127.4, 130.3, 131.0 (jeweils d; C_{3,5,6}), 136.4 (d; C₂), 146.2 (s; C₈)
- 18 [a]: ¹H-NMR: δ = 1.30 (dtt, $J(9,9) = 8.1$, $J(1,9syn) = J(4,9syn) = 1.6$, $J(2,9syn) = J(3,9syn) = 0.6$ Hz; *syn*-H₉), 1.67 (dq, $J(1,9anti) = J(4,9anti) = J(4a,9anti) \approx 2.0$ Hz; *anti*-H₉), 2.11 (dm; H_{4a}), 2.54 (dddt, $J(7,7) = 20.0$, $J(4a,7endo) = 11.0$, $J(5,7endo) = 3.0$, $J(6,7endo) = J(7endo,8) = 1.7$ Hz; *endo*-H₇), 2.70 (dddd, $J(7exo,8) = 6.2$, $J(6,7exo) = 5.2$, $J(4a,7exo) = 4.0$ Hz; *exo*-H₇), 2.81 (br s; H₄), 3.34 (br s; H₁), 5.71 (dm; H₈), 5.85 (br dd, $J(5,6) = 9.0$, $J(4a,5) = 1.3$ Hz; H₅), 5.88 (dddd, $J(4a,6) = 3.1$, $J(6,8) = 0.9$ Hz; H₆), 6.10 (br dd, $J(2,3) = 5.6$, $J(1,2) = 2.9$ Hz; H₂), 6.39 (br dd, $J(3,4) = 3.1$ Hz; H₃); ¹³C-NMR: δ = 28.4 (t; C₇), 42.6 (d; C_{4a}), 45.2, 48.9 (jeweils d; C_{1,4}), 50.8 (t; C₉), 114.7 (d; C₈), 129.7, 131.1, 133.0 (jeweils d; C_{3,5,6}), 139.0 (d; C₂), 145.2 (s; C_{8a})

[a] Die Zuordnung beruht auf Entkopplungs- und NOE-Experimenten.

Bemerkenswert sind die Reaktivitäten der unterschiedlichen Allen- π -Bindungen in 2 und 3. Die [4+2]-Cycloaddition von 2 mit Butadien scheint wenig selektiv zum 2:1-Gemisch des Tetrahydrophenanthrens 8 und des Tetrahydroanthracens 9 zu führen. Wegen der leicht eintretenden thermischen Umlagerung des gleichzeitig entstehenden [2+2]-Cycloaddukts 7 in 8 und 9 im Verhältnis 2:1 muß dieser Befund noch durch weitere Untersuchungen bestätigt werden. Die alleinige Beteiligung der konjugierten Allen- π -Bindung von 3 bei der Bildung von 16–18 begründen wir mit günstigeren Grenzorbitalenergien im Vergleich zur nicht-konjugierten, wobei wir von einem einstufigen Prozeß vom Typ der Diels-Alder-Reaktion ausgehen. Bei den [2+2]-Cycloadditionen reagieren von den Allen- π -Bindungen jene, die

mit der Benzol-Einheit in **2** bzw. der Ethylen-Einheit in **3** konjugiert sind. Aufgrund der Ergebnisse bei 1,2-Cyclohexadien^[10] dürfte es sich dagegen um zweistufige Prozesse mit Diradikal-Intermediaten wie **19** und **20** im Falle von Styrol als Abfangreagens handeln. Offenbar liefern die Ringschlüsse von **19** und **20** unter kinetischer Kontrolle hoch selektiv **4** bzw. **11**, die thermodynamisch weniger stabil sind als ihre konjugierten Isomere **5** bzw. **12**.



Letzteres belegen die Thermolysen von **4** und **11**, die hauptsächlich zu **5** (81%)^[7] bzw. einem 1:3-Gemisch (64%) aus **11** und **12**^[7] führen. Dabei sollten wieder die Diradikale **19** und **20** durchlaufen werden, weil die Ringschlüsse **19** → **4** und **20** → **11** oberhalb 100 °C reversibel sein dürften. Die bevorzugte Weiterreaktion von **19** und **20** zu den nicht-konjugierten Produkten **4** bzw. **11** führen wir auf das absolute Spindichtemaximum in der Benzyloposition des Allylradikal-Teils von **19** bzw. im Zentrum des Pentadienylradikal-Teils von **20** zurück. Im Falle von **20** ist dies das Ergebnis einer theoretischen Studie, die auch die Natur des Isobenzols **3** beschreibt (siehe nachfolgende Zuschrift^[11]).

Arbeitsvorschriften

11: Zu einer gerührten Lösung von 2.25 g (34.0 mmol) 1,3-Cyclopentadien und 11.3 g (34.1 mmol) Tetrabrommethan in 50 mL Ether tropfte man bei -60 °C unter N₂ innerhalb 1 h 34.0 mmol MeLi (34 mL, 1.0 M in Ether) und erwärmte dann das Gemisch unter weiterem Rühren auf -30 °C. Man gab dann 20 g (192 mmol) Styrol zu und tropfte innerhalb von 30 min unter Rühren bei -30 °C weitere 34.0 mmol MeLi zu. Unter Rühren ließ man das Gemisch während 4 h auf 0 °C kommen, setzte 30 mL Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase dreimal mit je 30 mL Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na₂SO₄, engte sie bei 20 °C/20 Torr ein und destillierte bei 20 °C/0.1 Torr überschüssiges Styrol ab. Aus dem Rückstand destillierten bei 100 °C (Kugelrohr)/0.1 Torr 3.04 g (49%) farbloses **11**, das vermutlich ca. 5% seines Diastereomers enthielt.

17 und **18**: Wie zuvor beschrieben setzte man 8.0 g (121 mmol) 1,3-Cyclopentadien und 4.14 g (12.5 mmol) Tetrabrommethan in 10 mL Ether mit 13.1 mmol MeLi bei -60 °C und 14.6 mmol MeLi bei -30 °C um. Die abschließende Destillation lieferte bei 60 °C (Kugelrohr)/0.1 Torr 1.56 g einer gelblichen Flüssigkeit, aus der durch Flash-Chromatographie (SiO₂, Pentan) zuerst Dicyclopentadien, dann 145 mg (8%) **18** und schließlich 307 mg eines 5.7:1.0-Gemischs aus **17** (14%) und Benzonorbornadien (2%) hervorgingen. Reines **17** wurde durch präparative Gaschromatographie (Säulenlänge: 1.5 m, 20% Ethylenglycoladipat auf Volaspher®, 100 °C) gewonnen. Ein Gemisch aus **17** und **18** wurde mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) zu Benzonorbornadien (38%) dehydriert.

Eingegangen am 15. November 1991 [Z 5024]

CAS-Registry-Nummern:

2, 139407-87-7; **3**, 124869-33-6; *cis*-**4**, 139407-88-8; *cis*-**5**, 139407-89-9; **6**, 139407-90-2; *cis*-**7**, 139407-91-3; **8**, 139407-92-4; **9**, 139407-93-5; **10**, 139407-94-6; *cis*-**11**, 139244-61-4; *trans*-**11**, 139408-00-7; **12**, 139407-95-7; **13**, 139407-96-8; **14**, 88472-16-6; **15**, 139407-97-9; **16**, 139407-98-0; **17**, 139407-99-1; **18**, 139492-53-8; PhCH=CH₂, 100-42-5; H₂C=CHCH=CH₂, 106-99-0; PhCMe=CH₂, 98-83-9; (*E*)-PhCH=CHMe, 873-66-5; CHBr₃, 75-25-2; CHBr₂F, 1868-53-7; CBr₄, 558-13-4; Inden, 95-13-6; Cyclopentadien, 542-92-7; Furan, 110-00-9.

[1] B. Müller, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 578–579.

[2] W. C. Shakespeare, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8578–8579.

[3] M. Christl, M. Braun in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (Hrsg.: A. de Meijere, S. Blechert), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 121–131.

[4] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.

[5] W. E. Parham, H. E. Reiff, P. Schwarzenbruber, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1437–1440.

[6] M. Christl, M. Braun, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1939–1946.

[7] Die vorgeschlagenen Strukturen der neuen Verbindungen sind mit den analytischen und spektroskopischen Daten in Einklang (vgl. Tabelle 1). Die Isolierung erfolgte durch Destillation im Kugelrohr bei 0.1 Torr (**5**, **8**,

9, **10**, **11**, **12**, **16**–**18**), Flash-Chromatographie an SiO₂ mit Pentan (**4**, **7**, **8**, **9**, **15**–**18**) oder Kristallisation (**6**, aus Methanol).

[8] N. V. Volchkov, A. V. Zabolotskikh, M. B. Lipkind und O. M. Nefedov (*Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1989**, 1935; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 138661d) beschreiben als Resultat der CBrF₄-Addition an Inden unter sehr ähnlichen Bedingungen wie hier kein **6**, sondern 2-Fluornaphthalin, das aus dem Diastereomer von **6** durch Umlagerung und anschließende Eliminierung von HBr hervorgeht.

[9] Zu diesem Verfahren zur Erzeugung von Dibromcarben siehe auch W. T. Miller, Jr., C. S. Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5008–5009; L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167–172.

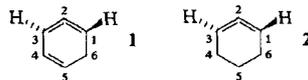
[10] S. Harnos, S. Tivakornpannarai, E. E. Waali, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3701–3704; M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 915–920.

[11] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, Nr. 5.

1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und seine [2 + 2]-Cycloaddition mit Styrol – eine theoretische Studie**

Von Rudolf Janoschek*

Von den 217 Konstitutionsisomeren mit der Bruttoformel C₆H₆ ist nur ein Bruchteil bekannt. Christl et al. gelang nun, wie in der vorstehenden Zuschrift beschrieben^[1], die Erzeugung eines weiteren Isomers, des Isobenzols 1,2,4-Cyclohexatrien **1**, das durch Abfangreaktionen nachgewiesen wurde. Diese interessante Verbindung wirft eine Reihe von Fragen auf. Wo in der C₆H₆-Reihe ist Isobenzol aufgrund seiner Bildungswärme einzuordnen? Wie sieht die Gleichgewichtsgeometrie aus? Handelt es sich um eine chirale Verbindung, und wenn ja, wie hoch ist die Barriere für die Racemisierung? Welche Hinweise gibt es für einen möglichen diradikalischen Charakter von **1**? Ferner stellen sich Fragen zur Chemoaktivität bei der [2 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Styrol. Der Informationsgehalt der entsprechenden Antworten läßt sich noch steigern, wenn dieses Isobenzol mit verwandten Verbindungen verglichen wird, die bereits besser bekannt sind. Hier wäre in erster Linie 1,2-Cyclohexadien **2** zu nennen, das experimentell^[2] und theoretisch^[3] untersucht wurde.



Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die semiempirische AM1-Methode^[4] eingesetzt. Dieses Verfahren gilt bei der Anwendung auf Kohlenwasserstoffe als besonders zuverlässig; darüber hinaus ist bei einem so komplexen Fragenkatalog seine Schnelligkeit von Vorteil. Die Rechnungen wurden mit dem Programm MOPAC6^[5] auf einem STARDENT-Computer^[6] durchgeführt. Wie schon bei **2** ist auch bei **1** infolge des gewinkelten und verdrehten Allenfragments mit diradikalischem Charakter zu rechnen, der zur korrekten Beschreibung eine Mehrkonfigurationen-Wellenfunktion erfordert^[7]. Die Rechnungen wurden deshalb im CI-Formalismus (CI = Configuration Interaction) durchgeführt, wobei alle Konfigurationen, die sich aus der Verteilung von zwei Elektronen auf zwei Orbitale bilden lassen, berücksichtigt wurden. Zum Aufbau der Konfigurationen dienten die RHF-open-shell-Orbitale (RHF = Restricted Hartree Fock). Sämtliche im folgenden erwähnten stationären Punkte der Energiehyper-

[*] Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz

[**] Herrn Prof. Dr. M. Christl, Würzburg, danke ich für seine Initiative, die der Auslöser für diese Arbeit war.