

Gerd Kaupp und Horst Prinzbach

Bis-homo-dien-Additionen mit Quadricyclanen¹⁾

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Die „Bis-homo-dien-Qualitäten“ der Tetracyclen **5** bzw. **13** gegenüber ausgewählten dienophilen Partnern unterschiedlicher Reaktivität (Tetracyanoäthylen, Acetylenedicarbonsäure-dimethylester, Phenylpropionsäure-methylester, *p*-Benzochinon, Endion **18a**) werden durch zahlreiche Additionsreaktionen untermauert. Die Struktur (IR, UV, NMR, MS, Umwandlungen) der Addukte **11**, **14**, **16**, **17**, **18**, **20**, **23** bestätigt den ausnahmslos stereospezifischen Ablauf der Reaktionen. Durch Aromatisierung werden die „Cyclobuteno-hydrochinone“ **19** und daraus die „Cyclobuteno-chinone“ **22** zugänglich. Synthese und Photoisomerisierung des 2.3-Diphenyl-norbornadiens (**10d**) werden beschrieben. Die Fluoreszenzfähigkeit von **10c** und **10d** dient im Zusammenhang mit photokinetischen Daten und mit der für die phenyl-substituierten Modelle **14**, **16** und **19** beobachteten Fluoreszenz zur Absicherung des nicht konzertierten Verlaufs der photochemischen 2+2-Addition bei der Quadricyclan-Synthese.

Bis-homo-diene-Additions with Quadricyclanes¹⁾

The bis-homo-diene qualities of the tetracycles **5** and **13** towards selected dienophiles of differing reactivity (tetracyanoethylene, dimethyl acetylenedicarboxylate, methyl phenylpropionate, *p*-benzoquinone, enedion **18a**) are exemplified by numerous addition reactions. The structures (as proven by i. r., u. v., n. m. r., mass spectra data, and chemical transformations) of the diverse new adducts **11**, **14**, **16**, **17**, **18**, **20**, **23** show the stereospecific character of all addition reactions studied. Aromatization yields the cyclobuteno hydroquinones **19** and consecutively the cyclobuteno quinones **22**. The synthesis and photochemical isomerisation of 2.3-diphenylnorbornadiene (**10d**) are described. The lack of fluorescence of norbornadienes **10c** and **10d** in connection with photokinetic data and the fluorescence of the phenyl-substituted models **14**, **16**, and **19** supports the nonconcerted course of the photochemical 2+2-addition in the quadricyclane synthesis.

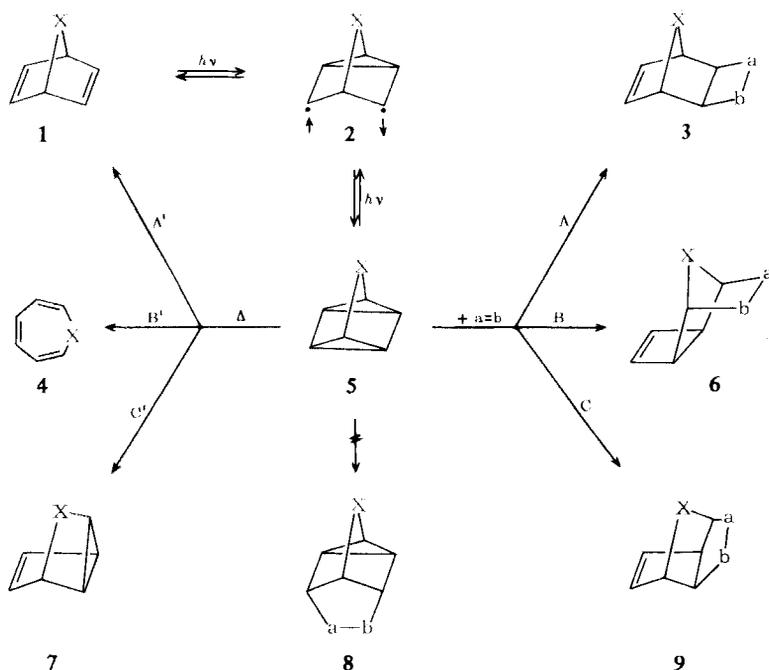
Durch Belichtung von Norbornadien- und Heteronorbornadien-Derivaten **1** können die sehr energiereichen²⁾ „Quadricyclane“ **5** erhalten werden^{1,3)}. Sie lassen sich formal als Derivate des Bis-homo-cyclobutadiens, -cyclopentadiens oder -butadiens auffassen. Dementsprechend können bei der Pyrolyse von **5** grundsätzlich Isomerisierungen zu **1** (isocyclische

¹⁾ XXXIX. Mitteil. in der Reihe „Photochemische Umwandlungen“; XXXVIII. Mitteil.: H. Prinzbach, G. Englert und J. Rivier, Helv. chim. Acta, im Druck.

²⁾ R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn und H. Pomerantz, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4315 (1968).

³⁾ G. Kaupp und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **52**, 956 (1969); dort und in l. c.¹⁾ letzte Literaturübersicht.

Quadricyclane)^{4,5}, zu **4** (heterocyclische Quadricyclane)^{5,6} und zu **7** (isocyclische Quadricyclane bei gleichzeitiger Substitution einer Dreiring/Fünfring-Bindung mit Phenyl- und Methoxycarbonylgruppen)⁷ beschritten werden. Obwohl die Mechanismen dieser Reaktionen noch nicht in allen Einzelheiten geklärt sind, liegt es nahe, den Bis-homo-dien-Formalismus auch auf die Additionen elektronenarmer Olefine und Acetylene wie Tetracyanäthylen⁸, Maleinsäureanhydrid⁸, Acetylendicarbonsäure-dimethylester⁸⁻¹¹, Propiolsäure-methylester^{8,10}, Dicyanacetylen^{8,11} und Derivate der Malein-^{9,12}, Fumar-¹² und Azodicarbonsäure¹³ an **5** anzuwenden. Insbesondere beobachtet man oft eine Parallelität zwischen thermischer Umwandlung und Bis-homo-dien-Addition (nach A und A' oder nach B und B'). Erste Beispiele für den Additionstyp **5** → **9** (der Umlagerung C' entsprechend) wurden bei



4) 4a) J. R. Edman, J. org. Chemistry **32**, 2920 (1967); 4b) H. M. Frey, J. chem. Soc. [London] **1964**, 365.

5) H. Prinzbach, Pure appl. Chem. **16**, 17 (1968).

6) H. Prinzbach, M. Arguelles und E. Druckrey, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1039 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, Chimia [Zürich] **21**, 469 (1967); H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem. **80**, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 67 (1968).

7) H. Prinzbach und M. Thyges, in Vorbereitung.

8) C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4273 (1966).

9) H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach, Angew. Chem. **80**, 699 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 727 (1968).

10) 10a) H. Prinzbach und J. Rivier, Angew. Chem. **79**, 1102 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1069 (1967); 10b) H. Prinzbach, M. Arguelles, P. Vogel und W. Eberbach, Angew. Chem. **79**, 1103 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1070 (1967).

11) H. Prinzbach und J. Werp, unveröffentlicht.

12) H. Prinzbach, H. A. Kinsky, R. Kitzing und G. Kaupp, unveröffentlicht.

13) N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky und D. M. Lemal, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5668 (1969).

der Addition von Tetracyanäthylen an 2,4-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0².7.0⁴.6]heptan-carbonsäure-(1)-methylester sowie an das verwandte System Pentacyclo[5.2.0.0².9.0³.5.0⁶.8]-nonan-dicarbonensäure-(1.7)-dimethylester beobachtet^{7,14}.

Eine weitere Stütze für den Bis-homo-dien-Formalismus ist das Fehlen der — durch [2+2+2]-Addition an **1** zugänglichen¹⁵ — Addukte **8** auf dem hier beschrifteten Weg, obwohl beim Bicyclo[2.1.0]pentan analoge Additionen unter Spaltung der Dreiring/Vierring-Bindung gelingen¹⁶.

Im Hinblick auf das Studium der Bis-homo-dien-Additionen haben wir substituierte Quadricyclane und 3-Hetero-quadricyclane **13** mit Dienophilen unterschiedlicher Reaktivität¹⁷ umgesetzt und einige Eigenschaften der 1:1-Addukte untersucht.

In einem Anhang berichten wir über die Darstellung von 2,3-Diphenyl-norborna-dien (**10d**) und 1,5-Diphenyl-quadricyclan (**13d**) und ihr Fluoreszenzverhalten.

Additionen mit Tetracyanäthylen (TCÄ) und Acetylendicarbonensäure-dimethylester (ADM)

TCÄ und ADM wurden schon mehrfach an iso- und heterocyclische Substrate des Typs **5** bzw. **13** addiert^{8,9,10}. Bei in der Regel rascher Reaktion bilden sich stereoselektiv und in meist guter Ausbeute die Derivate **11** bzw. **14** (Weg A) oder **15** (Weg B). Bei der Umsetzung der Isopropyliden-Verbindung **13e** mit ADM⁵ hängt die Bildung von **14e**¹¹ in kritischer Weise von den Reaktionsbedingungen ab (bei zu hoher Temperatur addiert **13e** zwei Moleküle ADM^{5,11}). Demgegenüber verläuft die Addition von ADM an **13f** zu **14f** glatt^{10a}). Gleichermassen spezifisch ist auch die Umsetzung von **13b** bzw. **13e** mit TCÄ zu **11b** bzw. **11e**. Allerdings sind, vermutlich infolge der elektronenziehenden Estergruppen, zur Bildung von **11b** und **11e** im Gegensatz zu **11a** deutlich verschärfte Reaktionsbedingungen vonnöten (4 Tage bei 40° gegenüber exothermer Reaktion bei Raumtemperatur unter vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen). Die abgeschiedenen farblosen Kristalle von **11b**, **11e** sind einheitlich, und in den Mutterlauge lassen sich NMR-analytisch keine isomeren Addukte nachweisen. Der Strukturbeweis gründet sich vor allem auf die UV- und NMR-Spektren und den Vergleich mit **3** (X = CH₂, a—b = CH=CH)¹⁸ und **11a**⁸). Die sehr kurzwelligen Absorptionen der TCÄ-Addukte **11b** und **11e** sind *nicht* mit dem Cyclobutendicarbonensäure-(1,2)-dimethylester-Chromophor in **12** vereinbar, wohl aber mit dem Norbornendiester-Chromophor in **11**. Die *exo*-Anordnung des Vierrings ergibt sich wie früher⁸) aus $J_{1,2} < 1$ Hz und der W-Kopplung zwischen 2-H und dem *anti*-ständigen Brückenwasserstoff (9-H_a).

¹⁴) H. Prinzbach und G. Philipposian, Helv. chim. Acta, im Druck.

¹⁵) Z. B. L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2819 (1956); R. C. Cookson, J. Dance und J. Hudec, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5416; H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1434 (1964); H. Heaney und J. M. Jablonski, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2733.

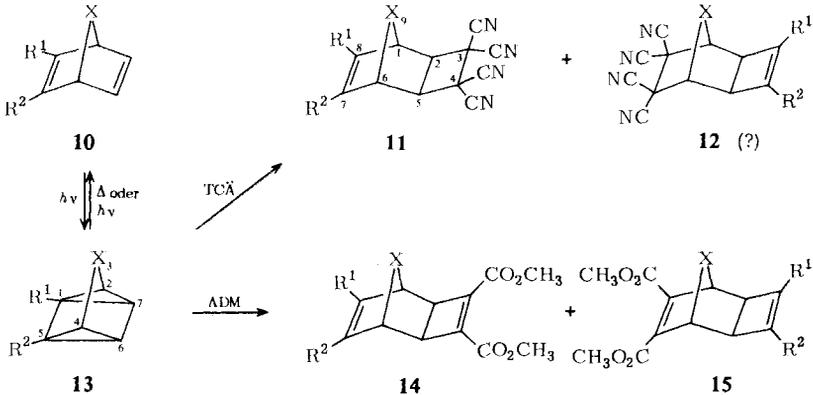
¹⁶) W. R. Roth und M. Martin, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4695; P. G. Gassman und G. D. Richmond, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2090 (1970); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

¹⁷) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).

¹⁸) L. G. Cannell, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5967.

Die Addukte **11** sind bei Raumtemperatur stabil (> 2 Jahre). Sie zersetzen sich jedoch unter Braunfärbung beim Erhitzen über 100° (sehr schnell ab 160°) oder in Acetonitril bei $60-80^\circ$.

Wie bei den TCÄ-Addukten **11a, b, e** folgt die *exo*-Anordnung des Vierrings in den ADM-Addukten **14a, b, e, f** und **15g, h** aus $J_{1,2} \leq 1$ Hz. Die Frage hinsichtlich der Angriffspunkte der Addition (Weg A oder Weg B) an **13b, f, g, h** konnte früher



	R ¹	R ²	X
a	H	H	CH ₂
b	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₂
c	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CH ₂
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂
e	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C=C(CH ₃) ₂
f	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C=C(C ₆ H ₅) ₂
g	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	O
h	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	NCOCH ₃

TCÄ = Tetracyanoäthylen

ADM = Acetylenedicarbonsäure-dimethylester

nur in Analogie zum Additionsablauf mit Propiolsäure-methylester beantwortet werden^{9,10}. Zusätzliche Hinweise waren deshalb wünschenswert. **13c** und **13d** sind geeignet substituiert und *pyrolysieren* wie **13a, b** praktisch einheitlich nach Weg A' zu **10c**³ und **10d** (vgl. exp. Teil).

Die Addition von ADM an **13c, d** führt stereoselektiv zu 1:1-Addukten; die NMR-, UV- und Massenspektren (vgl. exp. Teil und Fußnoten^{33,53}) beweisen die Strukturen **14**¹⁹. Analog reagieren **13** (X = CH₂, R¹ = H, R² = CO₂CH₃)²⁰ und 2.6-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0.2⁷.0^{4,6}]heptan-carbonsäure-(1)-methylester²¹ stereoselektiv mit ADM.

Insbesondere der Fragmentierungsverlauf nach Elektronenbeschuss sichert eindeutig die Stellung der Substituenten in **14** und mithin die Angriffspunkte der Addition von ADM.

¹⁹ Die sorgfältige NMR-Analyse liefert keinen Hinweis auf isomere 1:1-Addukte des Typs **6, 9** und **8**.

²⁰ W. Eberbach und H. Prinzbach, unveröffentlicht.

²¹ M. Thyes, Dissertation, Univ. Lausanne (Schweiz) 1970.

„Tricyclononadien“ \rightarrow „Cyclopentadien“ + „Cyclobutadien“

14c (<i>m/e</i> 368)	141 (10%) + 59 (182 (< 1%))	168 (4%) (186 (< 1%))
14d (386)	218 (14%) (182 (< 1%))	168 (1%) (204 (3%))
16b (368)	182 (< 1%) (141 (1.5%) + 59)	186 (34%) (168 (1%))
16a (252)	66 (2.5%) (141 (2%) + 59)	186 (35%) (52 (1%))

Auch ohne vollständige Analyse der Fragmentierungsschemata erkennt man die aus der Spaltung C-1/C-2 und C-5/C-6 resultierenden Bruchstücke, wobei die positive Ladung erwartungsgemäß in den phenylsubstituierten Resten verbleibt. Die isomeren Strukturen **15** werden bei **14c, d** durch die nahezu völlige Abwesenheit von Fragmenten entsprechender Massenzahl ausgeschlossen. Diese Deutung wird durch die Spektren der Addukte **16a, b** gestützt (vgl. Diskussion S. 187).

Die Tricyclen **14** sind mit Ausnahme von **14e**¹¹⁾ bis mindestens 120° stabil. Die Photochemie einiger ausschließlich ester-substituierter Vertreter ist bereits untersucht: bei der acetonsensibilisierten Belichtung z. B. von **14b** läuft neben der intermolekularen [2+2]-Addition die photochemische *Cope*-Umlagerung ab²²⁾. Vorläufige Versuche bei der direkten Belichtung von **14c** ergaben²³⁾, daß bei der Einstrahlung in die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande keine Photoumwandlungen hoher Quantenausbeute ($\Phi < 0.01$) mit der Fluoreszenz und strahlungslosen Desaktivierung konkurrieren (NMR). Bei der Belichtung von **14d** beobachtet man ebenfalls keine rasche *Cope*-Umlagerung. Stattdessen wird die Fluoreszenz zunehmend intensiver und das Emissionsspektrum gewinnt an Struktur (λ_{\max} 370, 383, 400 sh). Dies legt das Eintreten der üblichen Phenanthrenbildung nahe (vgl. Anhang). Auch **14b** geht die *Photo-Cope*-Umlagerung bei der direkten Belichtung nur mit geringer Geschwindigkeit ein^{20,22)}, jedoch lagert sich das am Norbornenrest unsubstituierte **14a**⁸⁾ bei direkter ($\lambda > 290$ nm) und sensibilisierter (Aceton, Benzophenon) Anregung mit hoher Lichtausbeute unter C-2/C-7-Verknüpfung um²⁰⁾. Die Klärung der damit zusammenhängenden Fragen und der Vergleich mit den im nächsten Abschnitt besprochenen Derivaten **16** verspricht Einblick in den Mechanismus der „*Photo-Cope*“-Umlagerungen.

Additionen mit Phenylpropioisäure-methylester

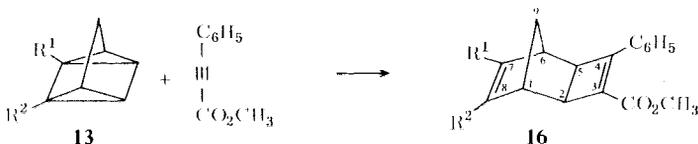
Bei **13a, b, c** kann die Addition von Phenylpropioisäure-methylester²⁴⁾ bei 100° (30 Stdn.) mit der Thermolyse konkurrieren. Trotz der verschärften Bedingungen entstehen selektiv nach Weg A die *exo*-Addukte **16a** und **16b** mit 75 bzw. 84% Ausbeute.

22) W. Eberbach und H. Prinzbach, *Chimia* [Zürich] **22**, 502 (1968); *Helv. chim. Acta* **50**, 2491 (1967).

23) G. Kaupp und H. Prinzbach, unveröffentlicht.

24) Die Dienophilie von Phenylpropioester ergibt sich aus seinen Additionen an Tetraphenylcyclopentadienon²⁵⁾, Cyclopentadien²⁶⁾, Fulvene^{27,28)}, Bicyclohexen-(1)-yl²⁹⁾, 1,2-Dimethylen-norbornan³⁰⁾, 1,2-Dimethylen-cyclohexen-(4)³⁰⁾ und an das 1,4-Dien **10f** ($R^1 = H$ statt CO_2CH_3)²⁸⁾. Das weniger reaktionsbereite Tolan (vgl. jedoch die Addition an Tetrachlor-*o*-benzochinon³¹⁾ und Cyclopentadien, Anhang) addiert sich mit mäßiger Ausbeute an das durch den Anhydridring noch zusätzlich gespannte Quadricyclan **13** ($X = CH_2$, $R^1/R^2 = OC-O-CO$)³²⁾.

Keine Selektivität besteht hingegen bezüglich der Orientierung der Phenyl- und Ester-Gruppen bei der Addition an **13c**. Bei 75° erhält man laut NMR-Analyse zwei isomere Addukte **16c** (Verhältnis 1 : 1), die chromatographisch zwar trennbar sind, deren Strukturzuordnung jedoch nicht gelungen ist und die deshalb nicht weiter bearbeitet wurden.



	R ¹	R ²
a	H	H
b	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
c	CO ₂ CH ₃ (C ₆ H ₅)	C ₆ H ₅ (CO ₂ CH ₃)

Die IR-Spektren der Tricyclen **16** zeigen die charakteristischen Absorptionen für Ester- und Phenyl-Gruppen sowie konjugierte C=C-Doppelbindungen. Die mit 301 ($\epsilon = 12900$) bzw. 297 nm ($\epsilon = 12500$) erstaunlich langwelligen UV-Absorptionen von **16a** und **16b** sind im Einklang mit dem Phenyl-Cyclobutenester-Chromophor³³. Die *exo*-Anordnung des Vierrings ergibt sich aus der geringen Vicinalkopplung der Brückenkopfprotonen ($J < 1$ Hz) und der W-Kopplung zwischen dem zum Cyclobutenring *anti*-ständigen Brückenwasserstoff (9-H_a) und 2-H sowie 5-H ($J \leq 1$ Hz), während die 3.4-Stellung von Phenyl- und Methoxycarbonyl-Gruppe durch das Auftreten von Fragmenten der Massenzahl $m/e = 186$ (keine Fragmente $m/e = 200, 141$) und die Isomerie von **16b** mit **14c** belegt wird (vgl. S. 186). Die NMR-Spektren dieser beiden Isomeren (in CCl₄) liefern ein weiteres unterscheidendes Kriterium: im Spektrum von **16b** sind die Signale für die *o*- bzw. *m/p*-Protonen des Phenylrings deutlich getrennt ($\Delta\nu \approx 40$ Hz), während sie bei **14c** in einem breiten Multipllett zusammenfallen. Entsprechende unterschiedlich anisotrope Einflüsse der Estergruppe auf die Benzolresonanzen werden auch in den Spektren von **16a** einerseits und **10c** (Multipllett von τ 2.35–2.9, CCl₄), **16c**, **19c** andererseits registriert.

16a, **b** sind bis mindestens 120° thermisch stabil (12 Stdn.). **16a** ist jedoch luftempfindlich und sollte unter Stickstoff aufbewahrt werden.

- ²⁵ D. N. Matthews und E. I. Becker, J. org. Chemistry **31**, 1135 (1966); dort weitere Literaturangaben.
- ²⁶ S. J. Cristol und R. T. LaLonde, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5417 (1959); G. I. Poos, J. Kleis, R. R. Wittekind und J. D. Rosenau, J. org. Chemistry **26**, 4898 (1961).
- ²⁷ H. Prinzbach und J. Rivier, Helv. chim. Acta, im Druck.
- ²⁸ M. Basbudak, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1971.
- ²⁹ N. Maoz und S. Vromen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1094 (1965).
- ³⁰ G. Kaupp und H. Prinzbach, in Vorbereitung.
- ³¹ D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Chem. Commun. **1968**, 1702.
- ³² J. R. Edman und H. E. Simmons, J. org. Chemistry **33**, 3808 (1968).
- ³³ In größere Ringe eingebaute *cis*-Zimtsäureester-Chromophore absorbieren kürzerwellig, wie die Daten für **10c**³ (λ_{\max} 290 nm, ϵ 6700, CH₃CN), **14c**, **18c**, **19c** zeigen. Eine ähnliche Abhängigkeit zwischen Ringgröße und Absorptionslage ist für den Stilben-Chromophor bekannt (vgl. Anhang, Fußnote⁵³).

Nach vorläufigen Versuchen sind die fluoreszierenden Verbindungen **16a**, **b** ebenso wie das auf anderem Wege zugängliche Stilben-Derivat **16** ($R^1 = R^2 = H$, C_6H_5 statt CO_2CH_3)³⁴ — gleiches gilt für die analoge *endo*-Verbindung³⁵ — im Gegensatz zu **14c** und **14d** ausgesprochen photolabil. Die UV-Bestrahlung ($\lambda \geq 300$ nm) führt u. a. zur $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Photospaltung³⁶ unter Eliminierung von Phenylpropionsäure-methylester bzw. Tolan³⁷ und gleichzeitig nimmt die Lichtabsorption des Photolysats rasch zu. Die quantitative Produktanalyse wird in anderem Zusammenhang bearbeitet²⁰.

Additionen mit *p*-Benzochinon

Im Gegensatz zu den Additionen von ADM erfordern die Reaktionen von *p*-Benzochinon mit **13** deutlich schärfere Reaktionsbedingungen. In möglichst konzentrierter Lösung von 2 Äquivalenten Chinon läßt sich die Reaktionstemperatur bei **13a**, **b**, **e** auf 95–100°, bei **13c** auf 75° senken und die konkurrierende thermische Zersetzung der Quadricyclane **13** noch weitgehend vermeiden. Der Chinonüberschuß wirkt zudem der — in anderem Zusammenhang angestrebten — Addition eines zweiten Moleküls **13** an **18** zu **17** bzw. **20** entgegen. Unter sorgfältig eingehaltenen Reaktionsbedingungen werden die stabilen 1 : 1-Addukte **18** zu 37–75% gebildet.

Im Gegensatz dazu reagieren die thermisch labilen Heteroquadricyclane **13g** und **13h**³⁸ bei 75 bzw. 25° zu den weniger stabilen Endionen **23**, welche bequem als Diacetyl-Derivate **24** charakterisiert werden können.

Die Struktur der Addukte **18** ergibt sich aus den analytischen Daten, aus den IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sowie den weiter unten besprochenen chemischen Umwandlungen.

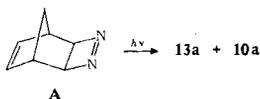
Man beobachtet u. a. intensive C=O-Valenzschwingungen bei 1660–1670/cm, strukturierte Absorptionsbanden geringer Intensität bei etwa 380 nm (Oszillatorenstärke $f \approx 0.003$) und im Massenspektrum neben intensiven Molekülpeaks vor allem den Zerfall in „Cyclobuteno-cyclohexendion“ ($m/e = 134$) und das entsprechende Cyclopentadien (diese Fragmentierung führt in allen Fällen zum Basis-Peak und einem metastabilen Peak). Die stereochemischen Details werden vor allem durch die NMR-Analyse belegt. Entkopplungsexperimente bei 100 MHz³⁹ erlauben die Zuordnung der Signalgruppen und die Bestimmung der entscheidenden Kopplungskonstanten. Wie exemplarisch für **18a** in Abbild. 1 belegt ist, folgt die *exo*-Stellung des Vierrings aus $J_{1,2} \approx 1$ Hz und aus der Fernkopplung $J_{2,13-H_a} = 1.1$ Hz. Die aus sterischen Gründen wahrscheinlichere *anti*-Anordnung um den Vierring läßt sich aus der Größenordnung von $J_{2,3} \approx 3$ Hz nicht mit gleicher Zuverlässigkeit belegen.

³⁴ D. Hunkler, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1969.

³⁵ G. N. Schrauzer und P. Glockner, Chem. Ber. **97**, 2451 (1964).

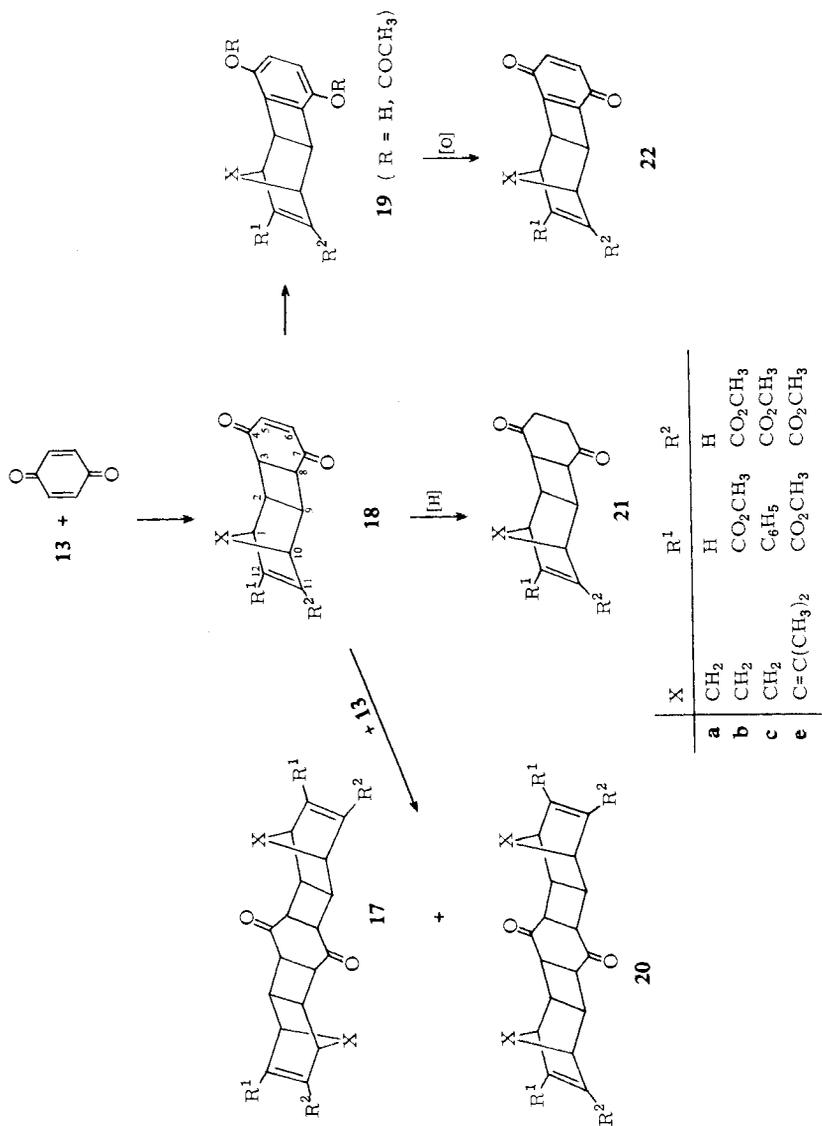
³⁶ G. Kaupp und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **725**, 52 (1969).

³⁷ Vgl. in diesem Zusammenhang die photochemische Eliminierung von Stickstoff aus **A**¹³:



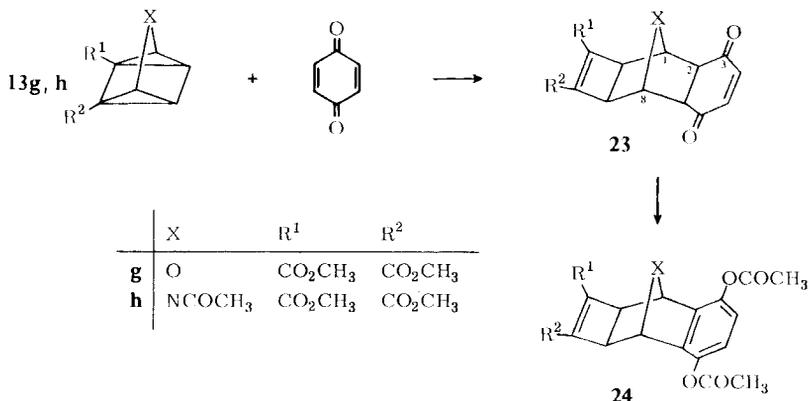
³⁸ G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, Chem. Ber. **103**, 2288 (1970); dort Diskussion kinetischer Daten.

³⁹ Für die Aufnahme des Spektrums von **18a** danken wir Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich.

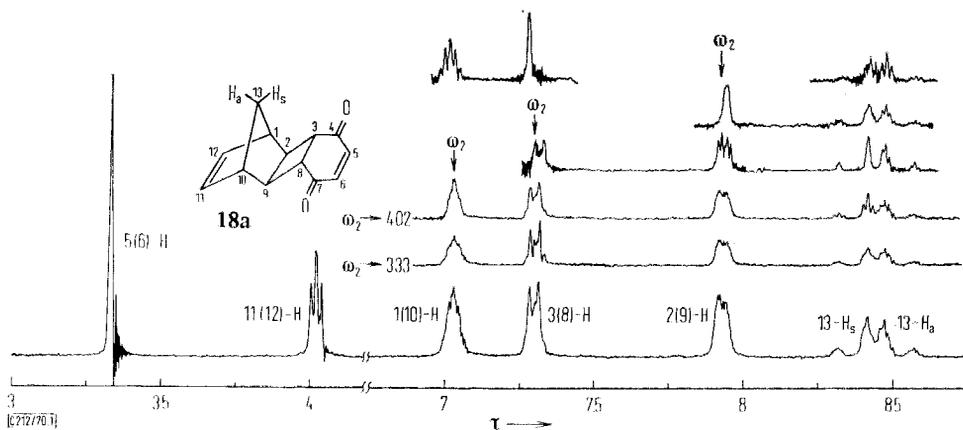


Ähnlich wird die *exo/exo*-Struktur von **23g** aus den Kopplungsverhältnissen und chemischen Verschiebungen bei den Signalen der Brückenkopprotonen abgeleitet. Die Halbwertsbreite von 0.6–1.0 Hz der nicht auflösbaren Singulets bei τ 5.21, 6.73 und 7.06 (60 MHz) schließt eine *exo/endo*- oder *endo/endo*-Anordnung zweifelsfrei aus. (Für *endo*-konfigurierte Norbornen-Derivate werden Kopplungskonstanten der Größenordnung 3–5 Hz erwartet^{18,40}.)

⁴⁰ M. Karplus, J. chem. Physics **30**, 11 (1959); J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963); N. Kamezawa und K. Sakashita, Organic Magnetic Resonance **1**, 405 (1969).



Weitere Hinweise für die Addition nach Weg B geben die Derivate **24**. Die mit der Aromatisierung (**23** → **24**) verbundene paramagnetische Verschiebung der Brückenkopf-Protonenresonanzen 1(8)-H (**23g**: τ 5.21) nach τ 4.82 (**24g**) bzw. 4.45 und 4.95 (**24h**) machen die Struktur **19** unwahrscheinlich.



Abbild. 1. NMR-Spektrum (CCl₄; 100 MHz) von **18a** mit Entkopplungsexperimenten (Lock-Signal Tetramethylsilan)

Die Enolisierung von mit 5- und 6-Ringen kondensierten Cyclohexendionen wurde schon vielfach präparativ genutzt (Literaturübersicht z. B. in I. c.^{41,42}). Ausführlicher wurde die bisher nur vereinzelt beobachtete⁴³ Enolisierung der „Cyclobutano-cyclohexendione“ untersucht. Die kinetische Stabilität der Derivate **18** erlaubt ihre Isolierbarkeit unter den verhältnismäßig scharfen Synthesebedingungen: Nur ein geringer Anteil z. B. von **18a** wandelt sich in **19a** (R = H) um, welches von überschüssigem

⁴¹⁾ M. F. Ansell und B. A. Knights, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2903.

⁴²⁾ J. Meinwald und G. A. Wiley, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3667 (1958).

⁴³⁾ ^{43a)} R. C. Cookson, D. A. Cox und J. Hudec, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1717; ^{43b)} J. M. Bruce, ebenda **1962**, 2782.

p-Benzochinon zum Chinon **22a** oxydiert wird. Die Derivate **19** ($R = \text{COCH}_3$) entstehen in höherer Ausbeute, wenn **18** nicht isoliert, sondern nach Absublimation von *p*-Benzochinon der acetylierenden Enolisierung⁴¹⁾ unterworfen wird. Bei der chromatographischen Aufarbeitung letzterer Ansätze erscheint als Nebenprodukt Di-*O*-acetyl-hydrochinon⁴⁴⁾.

Die acetylierende Enolisierung erfordert 16stündiges Erwärmen auf 100° in Pyridin mit überschüssigem Acetanhydrid. In derselben Zeit kann **18a** in Pyridin (100°) fast vollständig zum „Hydrochinon“ **19a** ($R = \text{H}$) umgesetzt werden. Auch die säurekatalysierte Aromatisierung von **18a** verläuft in Eisessig langsam. Erst bei 100° wird es in 8–10 Stdn. zu **19a** ($R = \text{H}$) umgewandelt. Die Oxydation von **19** zum Chinon **22** gelingt bei allen Beispielen schon mit *p*-Benzochinon. Für das Grundsystem [**19a** ($R = \text{H}$) + *p*-Benzochinon \rightleftharpoons **22a** + Hydrochinon] wurde (Acetonitril, 80°) eine Gleichgewichtskonstante von $K = 1.3$ ermittelt. Zur Isolierung von **22a** ist jedoch die Oxydation mit Silberoxid bequemer.

Das im Vergleich zu *p*-Benzochinon etwas *geringere* Oxydationspotential des „Cyclobuteno-chinons“ **22a** dürfte ebenso wie die kinetische Stabilität der Endione **18** vor allem auf der Spannung der „Cyclobuteno-hydrochinone“ beruhen⁴⁵⁾.

Den Endioncharakter von **18a** belegt auch die bekannte⁵⁰⁾ Addition von Wasserstoff an die aktivierte Doppelbindung zu **21a** bei der Einwirkung von Zink in Eisessig.

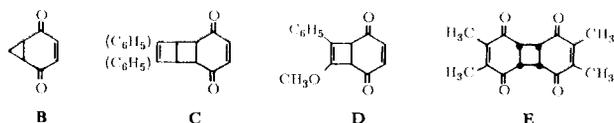
Die für die Derivate **19**, **21**, **22** und **24** typischen Strukturdaten sind im experimentellen Teil zusammengestellt. Die NMR-Kopplungskonstanten bestätigen die *exo*-Anordnung; die IR-Carbonylfrequenzen weisen je nach Sättigungsgrad die erwartete Abstufung auf.

Den Aufbau höherkondensierter Ringsysteme zeigt das folgende Beispiel. Das Endion **18a** setzt sich mit dem Bis-homo-dien **13a** bei 100° zu zwei isomeren Addukten im Verhältnis 4.5 : 1 um (NMR-Analyse). Diese lassen sich einfacher als durch fraktionierte Kristallisation chromatographisch trennen und schmelzen bei 247 bzw. 302°.

Wie den NMR-Spektren (Abbild. 2) zu entnehmen, hat sich **13a** an die aktivierte Endion-Doppelbindung⁵¹⁾ addiert, wobei wegen der Gleichwertigkeit von jeweils zwei olefinischen Protonenpaaren nur die beiden Strukturen **17** und **20** mit einer Symmetrieachse bzw. Symmetrieebene durch die C=O-Bindungen in Frage kommen.

44) Eine weitere Steigerung der Ausbeute an **19** durch Reduktion der im Reaktionsgemisch vorhandenen Chinone **22** vor der acetylierenden Enolisierung erscheint möglich.

45) Ähnliche Gründe dürften die Stabilität von **B**⁴⁶⁾, **C**^{47,48)}, **D**⁴⁹⁾ und **E**^{43a)} erklären.



46) B. Eistert, H. Fink, J. Riedinger, H.-G. Hahn und H. Dürr, Chem. Ber. **102**, 3111 (1969).

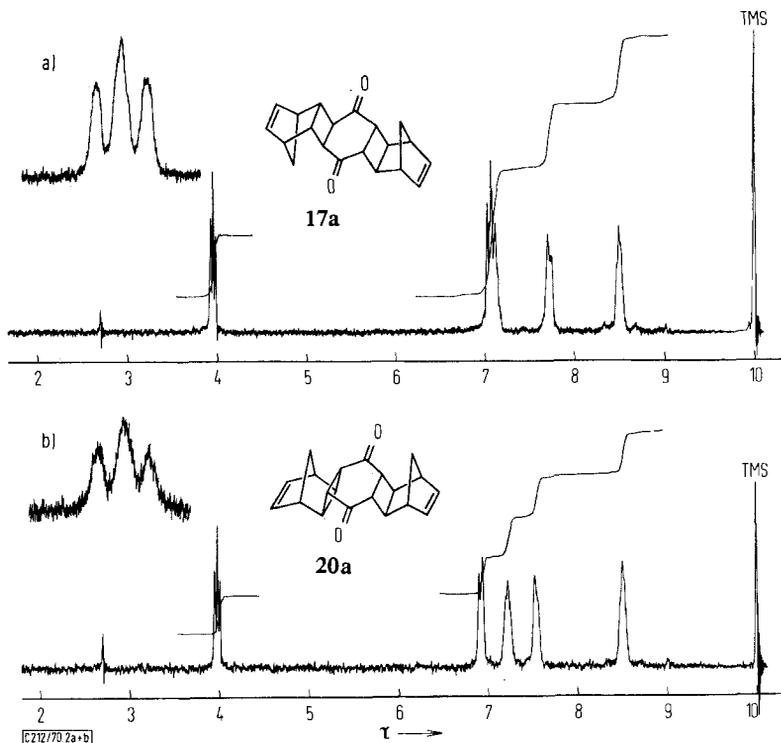
47) P. Reeves, T. Devon und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5890 (1969).

48) K. E. Wilson, R. T. Seidmer und S. Masamune, Chem. Commun. **1970**, 213.

49) F. A. L. Anet und D. P. Mullis, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 737.

50) W. Albrecht, Liebigs Ann. Chem. **348**, 31 (1906).

51) K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. **501**, 247 (1933).



Abbild. 2. NMR-Spektren (60 MHz, CDCl_3 , Frequenzbereich 500 bzw. 50 Hz) von **17a** (Schmp. 247°) und **20a** (Schmp. 302°)

Wir sind geneigt, dem mit größerer Häufigkeit auftretenden Isomeren vom Schmp. 247° die Struktur **17a** zuzuordnen, da der Angriff von **13a** auf die Oberseite von **18a** sterisch günstiger erscheint als jener auf die Molekülunterseite, müssen jedoch die endgültige strukturelle Zuordnung offen lassen.

Vor allem solche 1:2-Addukte **17** bzw. **20** sind attraktiv, aus denen die Brücken X nachträglich eliminiert werden können. Hierfür bietet sich die C=O-Eliminierung aus den durch Ozonisation von **17** ($X = C=C(\text{CH}_3)_2$) erwarteten Diketonen **17** ($X = C=O$) an.

In einem orientierenden Versuch konnte **19e** ($R = \text{COCH}_3$) zum Keton **19** ($X = C=O$, $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R = \text{COCH}_3$) oxydiert werden, welches bei $153\text{--}154^\circ$ unter Gasentwicklung schmilzt und dessen Strukturdaten im experimentellen Teil angegeben sind.

Anmerkungen

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse bestätigen frühere Befunde^{5,8-10)}, nach denen isocyclische Quadricyclane ADM oder TCÄ an ihr Bis-homo-cyclobutadien-System (Weg A), die heterocyclischen ($X = \text{O}$, NR) hingegen an ihr Bis-homo-heterocyclopentadien-System (Weg B) addieren. Soweit hier untersucht, verhalten sich weniger reaktive Dienophile (z. B. Phenylpropioisäure-methylester, *p*-Benzoquinon oder **18a**) ganz entsprechend. Ungeachtet ihrer verminderten Reaktionsbereitschaft kann die Adduktbildung bei geeigneter Versuchsführung in präparativ

befriedigendem Ausmaß mit der thermischen Isomerisierung der Substrate **13** konkurrieren. Kinetisch weniger stabile Quadricyclane wie die O- und N-Heterocyclen **13g, h** und die phenylsubstituierten Isocyclen **13c, d** gehen schon bei tieferen Temperaturen Additionen ein. Anscheinend besteht auch — zumindest im Falle der Dienophile ohne excessiven Elektronenbedarf (TCÄ) — eine Parallelität zwischen den relativen Geschwindigkeiten von Addition und Isomerisierung.

Das reaktive Verhalten als Bis-homo-cyclobutadien (Weg A) oder als Bis-homo-heterocyclopentadien (Weg B) dürfte überwiegend auf elektronischen Einflüssen der Brücke X beruhen. Sterische und stereoelektronische Faktoren sind verantwortlich für die Stereochemie der Produkte.

Bis-homo-dien-Additionen an das Butadien-System in **13 (a—h)** (Weg C) wurden im Verlauf dieser Untersuchungen nicht beobachtet. Vermutlich (S. 183)^{7,14} hat dieser Additionstyp nur bei besonderen Substitutionsgegebenheiten (elektronische Effekte bei der Substitution von 2(4)-H) oder bei dem auf die substituierte Molekülseite dirigierten Angriff eine Chance.

Eine mechanistische Diskussion dieser Bis-homo-dien-Additionen erscheint wegen der bisher zumeist qualitativen Indizien verfrüht. Versuche mit offenkettigen Malein- und Fumarsäureestern¹² weisen jedoch darauf hin, daß einige Additionen zumindest teilweise unter Rotation der ursprünglichen Doppelbindung und mithin wahrscheinlich nicht konzertiert ablaufen⁵².

Anhang

2.3-Diphenyl-norbornadien (**10d**) und 1.5-Diphenyl-quadricyclan (**13d**)

Bei der bisher nicht beschriebenen Diels-Alder-Addition von Tolan an Cyclopentadien werden 14—20% (bezogen auf umgesetztes Tolan 65—70%) des *cis*-fixierten Stilben-Derivats **10d** gebildet, dessen Struktur aus den analytischen sowie spektralen Daten folgt (vgl. exp. Teil) und dessen langwellige Absorptionsbande⁵³ eine selektive Belichtung ermöglicht (Abbild. 3).

Dabei geht **10d** quantitativ in **13d** über, wie die isosbestischen Punkte bei 268 und 252 nm belegen. Die photokinetisch bei 20° gemessene Quantenausbeute ($\Phi = 0.55$;

⁵² Über eine andersartige Deutung des Mechanismus dieser Reaktionen auf der Grundlage quantenmechanischer Näherungsbetrachtungen vgl. *R. B. Woodward* und *R. Hoffman*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

⁵³ Die für ein *cis*-Stilben-Derivat verhältnismäßig langwellige Absorptionsbande von **10d** dürfte vorwiegend auf einer Einebnung infolge Ringspannung beruhen. Sie zeigt wie die längstwellige Bande von **10e**⁵³ keine signifikante Solvatochromie (λ_{\max} (ϵ) in Isooctan 304 (8500), Acetonitril 304 (8050), Methanol 303 (8500)) und befindet sich bezüglich der Absorptionslage nahezu am Ende der folgenden Reihe: *cis*-1.2-Dimethylstilben 252 (8900, Heptan)⁵⁴; *cis*-Stilben 280 (10450, $f = 0.35$, Äthanol)⁵⁵; 1.2-Diphenyl-cyclo-octen-(1) 254 (8100, Cyclohexan)⁵⁶; 1.2-Diphenyl-cyclohexen-(1) 253 sh (10500)⁵⁷; 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1) 272 (10200, Cyclohexan)^{58a}; **14d** 283 (10600, CH₃CN); 1.2-Diphenyl-cyclobuten-(1) 297 (18200), 307 sh (17000, Hexan)^{58a}; 1.2-Diphenyl-cyclopropen-(1) 309 (14500), 318 (17000), 335 (12300, Äthanol)^{58b}.

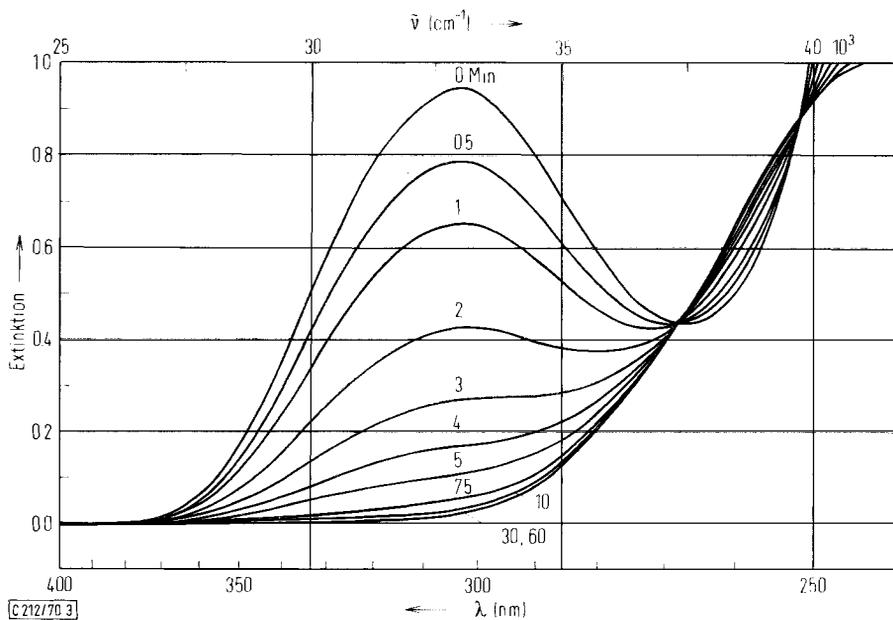
⁵⁴ *H. Suzuki*, *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 396 (1960).

⁵⁵ *R. N. Beale* und *E. M. F. Roe*, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 2755.

⁵⁶ *A. C. Cope* und *D. S. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5136 (1952).

⁵⁷ *P. Tomboulis*, *J. org. Chemistry* **26**, 2652 (1961).

⁵⁸ ^{58a} *E. H. White* und *J. P. Anhalt*, *Tetrahedron Letters [London]* **1965**, 3937; ^{58b} *D. T. Longone* und *D. M. Stehouwer*, *Tetrahedron Letters [London]* **1970**, 1017.



Abbild. 3. Isomerisierung **10d** \rightarrow **13d** bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 334 nm (Bandpass: 4.8 nm, CH_3CN , 20° , $c = 5.85 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; $d = 1.00$ cm für die Belichtung, 2×1.00 cm für die Registrierung am Zeiss RPO-81 Spektralphotometer)

334 nm; Bandpass 4.8 nm; CH_3CN ; N_2) wird weder durch Sauerstoffsättigung ($\Phi = 0.55$) noch durch Gegenwart von *trans*-Piperylen (2.0 Mol/l, $\Phi = 0.57$) vermindert, wodurch der auch bei weiteren Norbornadienen **10** gefundene Singulett-Mechanismus³⁾ gesichert ist. Wie bei den früheren Beispielen läßt sich die Reversibilität der Photoisomerisierung ($2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung³⁶⁾ von **13d** bei kürzerwelliger Anregung (249 bzw. 253.7 nm) nachweisen. Es stellt sich (auch bei der entsprechenden Belichtung von **10d**) ein Photogleichgewicht ein (laut NMR-Analyse etwa gleiche Teile **10d** und **13d**). Daneben entstehen jedoch (auch bei Sauerstoffausschluß) violett fluoreszierende Produkte und geringe Mengen Tolan (entsprechend der photochemischen $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung der Cyclohexadien-(1,4)-Einheit³⁶⁾). Die auf verschwindenden Umsatz extrapolierten Quantenausbeuten³⁶⁾ betragen 0.5 (**10d** \rightarrow **13d**) bzw. 0.4 (**13d** \rightarrow **10d**) (249 nm).

Die Struktur des Quadricyclans **13d** ergibt sich aus den im exp. Teil angegebenen Daten, der einheitlichen Umwandlung in **10d** beim vierstündigen Erhitzen in siedendem Benzol sowie aus der oben beschriebenen Addition von ADM zu **14d**.

Bei der selektiven Anregung von **10d** (20° , Abbild. 3) kann weder die bekannte⁵⁹⁾ und bei 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1) mit einer Quantenausbeute von $\Phi = 0.43$ (313 nm, 20°)⁶⁰⁾ ablaufende Dihydrophenanthren-Bildung noch eine für *cis*-fixierte

⁵⁹⁾ E. V. Blackburn und C. J. Timmons, Quarterly Reviews [London] **23**, 482 (1969); dort Literaturübersicht.

⁶⁰⁾ K. A. Muszkat und E. Fischer, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 662.

Stilben-Derivate übliche⁶¹⁾ blaue Fluoreszenz nachweisbar mit dem photochemischen Primärprozeß konkurrieren. Entsprechend dem nicht konzertierten Mechanismus der Quadricyclan-Bildung^{3,36)} geht wohl elektronisch angeregtes **10d** nahezu quantitativ in das Zwischenprodukt von Typ **2** über, welches dann im Verhältnis 0.55/ (1 - 0.55) zu **13d** bzw. **10d** deaktiviert⁶⁴⁾.

Analog muß die Fluoreszenzunfähigkeit des Zimtsäureester-Abkömmlings **10c** gedeutet werden. Die bereits bekannten^{3,36)} photokinetischen Daten sind $\Phi_{10c \rightarrow 13c} = 0.56$ ($\lambda = 300$ nm) sowie $\Phi_{10c \rightarrow 13c} / \Phi_{13c \rightarrow 10c} = 1.3$ ($\lambda = 253.7$ nm), und die Fluoreszenzfähigkeit *cis*-fixierter Zimtsäureester-Derivate wird durch die in dieser Arbeit dargestellten Modellsubstanzen **14c**, **19c** ($R = \text{COCH}_3$), **16a** und **16b** belegt. Diese Polycyclen fluoreszieren intensiv bei Raumtemperatur⁶⁸⁾, obwohl vor allem bei **16a** und **16b** verhältnismäßig rasche Photoumwandlungen konkurrieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Quadricyclane **13** wurden (mit Ausnahme von **13d**) nach bekannten Verfahren hergestellt^{3,4b,6,10)}.

Die Schmelzpunkte sind mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Für gaschromatographische Trennungen stand ein Gerät 30 P 3 (Wilkins Instruments and Research) zur Verfügung. UV-Spektren wurden am Beckman DB-G Spektralphotometer in Verbindung mit einem W+W-3002 Recorder bei $20 \pm 1^\circ$ registriert (regelmäßige Linearitäts- und Wellenlängeneichung mit Grau- und Holmium-Filtern der Fa. Kontron AG Zürich). Ein Varian A-60 D diente zur Aufnahme der NMR-Spektren, ein Bausch und Lomb High Intensity Monochromator zur Messung der Quantenausbeuten (vgl. I. c.³⁾) und zur Beobachtung der Fluoreszenz. Bei den präparativen Bestrahlungsversuchen benutzten wir Quecksilberhochdrucktauchlampen (Hanau Q 81) sowie Quecksilberniederdruckbrenner TNK 6/20 (7 Watt, ca. $4 \cdot 10^{21}$ Quanten/Stde., Fa. Quarzlampengesellschaft

⁶¹⁾ Bei Raumtemperatur zeigen 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1) (in Konkurrenz zur Dihydrophenanthren-Bildung)^{60,62)}, 1,2-Diphenyl-cyclobuten-(1) (in Konkurrenz zur Dimerisierung und Photospaltung)^{58a,63)} und **16a** (C_6H_5 statt CO_2CH_3 , *exo*-³⁴⁾ und *endo*-³⁵⁾Form) blaue Fluoreszenz. Die Lumineszenz der Lösungen von **14d** verstärkt sich beim Belichten (vgl. S. 186).

⁶²⁾ A. A. Lamola, G. S. Hammond und F. B. Mallory, Photochem. Photobiol. **4**, 259 (1965).

⁶³⁾ C. D. DeBoer und R. H. Schlessinger, J. Amer. chem. Soc. **90**, 803 (1968).

⁶⁴⁾ Ähnlich läßt sich die Fluoreszenzunfähigkeit von *cis*-Stilben bei Raumtemperatur⁶⁵⁾ auf einen raschen und quantitativen Übergang in eine verdrehte Konfiguration zurückführen. Insbesondere zeigen Messungen von Fischer und Mitarbb.⁶⁶⁾, daß die Quantenausbeute der Photoumwandlung *cis* \rightarrow *trans*-Stilben ($\Phi = 0.35$) in flüssiger Lösung temperaturunabhängig ist. In fester Matrix bei -183° dagegen sinkt diese ($\Phi = 0.12$) und die Fluoreszenz des *cis*-Stilbens kann konkurrieren⁶⁷⁾. Im Einklang mit dieser Deutung steht auch das in I. c.³⁸⁾ (dort Fußnote⁸⁾) beschriebene Verhalten der *o,o'*-verbrückten 2,3-Diphenyl-7-oxa-norbornadien-Derivate bei der Lichteinwirkung.

⁶⁵⁾ G. N. Lewis, T. T. Magel und D. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2973 (1940).

⁶⁶⁾ D. Gegiou, K. A. Muszkat und E. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3907 (1968); dort weitere Literaturhinweise.

⁶⁷⁾ F. Aurich, M. Hauser, E. Lippert und H. Stegemeyer, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **42**, 123 (1964).

⁶⁸⁾ Über quantitative Fluoreszenzmessungen werden wir in anderem Zusammenhang berichten.

mbH, Hanau) als Lichtquelle. Die 70 eV-Massenspektren (CEC 21—490) verdanken wir Dozent Dr. H. Moll (Universität Lausanne, Schweiz), IR-Spektren (Beckman IR-5) und Mikroanalysen der Analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg.

Alle chemischen Verschiebungen bei den NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan (τ 10) als internen Standard bezogen. Die τ -Werte erscheinen zum Teil dreiziffrig. Jedoch wurden *keine* Linearitätskorrekturen angebracht, da diese Spektrometer-bedingten Abweichungen an keiner Stelle des Meßbereichs einen Betrag von 0.05 τ -Einheiten überschritten (Grundlage: Varian-Katalog). Bei NMR-Ausbeutebestimmungen diente Methylenchlorid als interner Integrationsstandard.

Bei den IR-Daten werden nur die charakteristischen Frequenzen der Valenzschwingungen von OH- sowie C=O- und C=C-Gruppen im Bereich von 1500—1800/cm angegeben. Oszillatorenstärken isoliert auftretender UV-Absorptionsbanden sind entsprechend l. c.⁶⁹⁾ bestimmt. In den massenspektroskopischen Daten wurde auf die Angabe von Fragmenten geringer Häufigkeit (< 10% des Basispeaks) verzichtet.

exo-3.3.4.4-Tetracyan-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]nonen-(7)-dicarbonsäure-(7.8)-dimethylester (11b): 416 mg (2.0 mMol) *Tetracyclo[3.2.0.0^{2.7}.0^{4.6}]heptan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (13b)* und 256 mg (2.0 mMol) *Tetracyanäthylen* werden in 15 ccm Acetonitril 4 Tage auf 40° erwärmt. Nach Einengen auf ca. 5 ccm erhält man 540 mg (80%) farblose Kristalle, die mit Acetonitril gewaschen werden. Ab 160° (vor dem Erreichen eines Schmp.) Zers. unter Braunfärbung.

In Methylenchlorid (vgl. die Reaktionsbedingungen in l. c.⁸⁾) läßt sich **11b** ebenfalls mit vorzüglicher Ausb. gewinnen (3 Tage Rückfluß, N₂, krist. aus CH₃CN)²¹⁾.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 221 nm (ϵ 7200).

NMR (Pyridin): τ 6.0—6.15 (2H, m), 6.26 (6H, s), 6.3—6.4 (2H, m), 7.39 (1H, AB, J = 12.5 Hz, strukturiert), 8.00 (1H, BA, strukturiert, u. a. W-Kopplung). — [Zum Vergleich **11a**⁸⁾: NMR (Pyridin): τ 3.8—3.95 (2H, AA'XX' mit W-Kopplung), 6.65—6.85 (2H, XX'AA', zusätzliche Kopplungen), 6.88 (2H, s, verbreitert durch mehrere kleine Kopplungen, $\Delta\nu_{1/2} \approx 2.8$ Hz), 7.60 (1H, AB, J = 12.5 Hz, strukturiert), 8.35 (1H, BA, strukturiert).]

C₁₇H₁₂N₄O₄ (336.3) Ber. C 60.71 H 3.60 N 16.66 Gef. C 60.47 H 3.75 N 16.62

exo-9-Isopropyliden-3.3.4.4-tetracyan-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]nonen-(7)-dicarbonsäure-(7.8)-dimethylester (11e): 500 mg (2.0 mMol) *3-Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2.7}.0^{4.6}]heptan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (13e)* und 256 mg (2.0 mMol) *Tetracyanäthylen* werden in 15 ccm CH₃CN 4 Tage auf 40° erwärmt. Man engt auf etwa 5 ccm ein, filtriert und wäscht mit CCl₄. 680 mg (90%) farblose Kristalle, die aus Acetonitril umkristallisiert werden. Ab 165° (vor Erreichen eines Schmp.) Zers. unter Braunfärbung.

Beim Arbeiten in Methylenchlorid (3 Tage Rückfluß, N₂) werden nach Kristallisation aus CH₃CN 69% **11e** erhalten²¹⁾.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 210 nm (ϵ 13300).

NMR (Pyridin): τ 5.3—5.4 (2H, AA'XX'), 6.23 (6H, s), 6.2—6.3 (2H, XX'AA'), 8.12 (6H, s).

C₂₀H₁₆N₄O₄ (376.4) Ber. C 63.82 H 4.29 N 14.88 Gef. C 63.94 H 4.40 N 14.95

exo-8-Phenyl-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]nonadien-(3.7)-tricarbonsäure-(3.4.7)-trimethylester (14c): 680 mg (3.0 mMol) *1-Phenyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2.7}.0^{4.6}]heptan-carbonsäure-(5)-methylester (13c)* und 1.14 g (8.0 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* werden 75 Stdn. auf 50° er-

⁶⁹⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 299, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

hitzt. Man entfernt überschüssiges ADM durch Destillation i. Vak. und reinigt durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid. 830 mg (75%) farblose Kristalle, Schmp. 107–108° (n-Hexan).

IR (KBr): 1730 (sh), 1710, 1635, 1590, 1575/cm.

UV (CH₃CN): Endabsorption, λ_{\max} 267 nm (ϵ 11 000, sehr breit).

NMR (CCl₄): τ 2.3–2.95 (5H, m), 6.22 (3H, s), 6.24 (3H, s), 6.34 (3H, s), 6.75–6.9 (2H, m), 6.95–7.15 (2H, m), 8.24 (1H, AB strukturiert und W-Kopplung mit 9-H_a), 8.44 (1H, BA, strukturiert).

MS: *m/e* 368 (M⁺) (337, 336, 308 Basispeak, 304, 277, 276, 249, 245, 218, 217, 191, 190, 189, 141, 115, 59).

C₂₁H₂₀O₆ (368.4) Ber. C 68.47 H 5.47 Gef. C 68.55 H 5.41

exo-7,8-Diphenyl-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester (14d): Aus 260 mg (1.1 mMol) **10d** hergestelltes **13d** wird ohne Isolierung mit 260 mg (1.8 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* versetzt. Man erwärmt 12 Std. auf 50° und chromatographiert an Kieselgel mit CCl₄/CH₂Cl₂ (1 : 1). 335 mg (82%) farblose Kristalle, Schmp. 116° (sublimiert).

IR (KBr): 1720, 1625, 1605 (sh), 1580 (sh)/cm.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 202 nm sh (ϵ 35 000), 228.5 (25 000), 283 (10 600).

NMR (CCl₄): τ 2.7–3.05 (10H, m), 6.27 (6H, s), 6.8–6.95 (2H, m), 7.02 (2H, br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 2.0 Hz), 8.14 (1H, AB, *J* = 9.8 Hz, u. a. W-Kopplung mit 9-H_a), 8.39 (1H, BA, strukturiert).

MS: *m/e* 386 (M⁺, Basispeak) (355, 354, 353, 339, 327, 326 Basispeak, 322, 310, 295, 294, 268, 267, 266, 265, 253, 252, 243, 242, 241, 239, 218, 217, 215, 203, 202, 191, 189, 178, 165, 141, 133, 126, 115, 105, 103, 91, 77, 59).

C₂₅H₂₂O₄ (386.4) Ber. C 77.70 H 5.74 Gef. C 77.82 H 5.82

exo-4-Phenyl-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-carbonsäure-(3)-methylester (16a): 3.5 g (38 mMol) *Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (13a)* und 18.5 g (115 mMol) *Phenylpropionsäure-methylester* werden im verschlossenen Gefäß 60 Std. auf 100° erhitzt. Man destilliert überschüssigen Propionsäureester bei 0.01 Torr ab (Badtemp. 80–100°) und erhält 9.9 g eines öligen Rückstands, welcher nach der NMR-Analyse 7.2 g (75%) **16a** enthält. Durch Chromatographie mit CH₂Cl₂ an Kieselgel unter Licht- und Luftausschluß erhält man ein farbloses Öl, das aus Methanol bei –40° kristallisiert, Schmp. 47–48° (Aufbewahrung unter Luftausschluß).

IR (KBr): 1700, 1615, 1570/cm.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 203 nm sh (ϵ 18 700), 217 sh (11 100), 223 (10 400), 230 sh (8 400), 263 sh (6 200), 301 (12 900).

NMR (CCl₄): τ 1.8–2.15 (2H, m), 2.55–2.8 (3H, m), 3.75–3.85 (2H, m), 6.23 (3H, s), 7.2–7.35 (2H, m), 7.37 (1H, AB, *J* = 4.0 Hz, strukturiert), 7.46 (1H, BA, strukturiert), 8.55–8.7 (2H, m).

MS: *m/e* 252 (M⁺) (237, 221, 220, 219, 193 Basispeak, 192, 191, 186, 178, 165, 129, 128, 127, 115, 102).

C₁₇H₁₆O₂ (252.3) Ber. C 80.92 H 6.39 Gef. C 80.60 H 6.64

exo-4-Phenyl-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-tricarbonsäure-(3,7,8)-trimethylester (16b): 6.05 g (30 mMol) **13b** und 25 g (160 mMol) *Phenylpropionsäure-methylester* werden 30 Std. auf 100° erhitzt. Anschließend wird überschüssiger Propiolester i. Vak. abdestilliert und der

Rückstand an Kieselgel mit CCl_4 chromatographiert. Man erhält 9.0 g (84%) farblose Kristalle, Schmp. 85° (sublimiert).

IR (KBr): 1710, 1620, 1575/cm (sh).

UV (CH_3CN): λ_{max} 202 nm (ϵ 21 500), 213 sh (15900), 221 (15500), 228 (12600), 261 (12300), 297 (12500).

NMR (CCl_4 , 100 MHz): τ 1.85–2.05 (2 H, m), 2.5–2.75 (3 H, m), 6.22 (9 H, s), 6.8–6.9 (2 H, m), 6.96 (1 H, AB, J = 4.0 Hz, strukturiert), 7.08 (1 H, BA, strukturiert), 8.36 (1 H, AB, J = 10 Hz, strukturiert), 8.45 (1 H, BA, strukturiert); weitere Kopplungskonstanten durch Spinentkopplung: $J_{1,9} = J_{6,9} = 1.5$ Hz, $J_{1,2} \approx J_{6,5} \leq 1$ Hz, W-Kopplung $J_{2,9\text{-H}_a} = J_{5,9\text{-H}_a} = 1$ Hz.

MS: m/e 368 (M^+) (337, 336, 309, 308, 277 Basispeak, 276, 265, 251, 250, 249, 245, 233, 218, 205, 191, 189, 187, 186, 129, 128, 115, 102, 59).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (368.4) Ber. C 68.47 H 5.47 Gef. C 68.27 H 5.43

exo,trans-4,7-Dioxo-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}]tridecadien-(5.11) (**18a**): 5.5 g (60 mMol) **13a** (Sdp. 111°), 12.5 g (120 mMol) *p*-Benzochinon (sublimiert) und 12 ccm Chlorbenzol werden unter Stickstoff 17 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel und Benzochinon im Rotationsverdampfer abgezogen und weiteres Benzochinon bei 40° i. Vak. absublimiert. Das Rohgemisch enthält laut NMR-Analyse 9.0 g (75%) **18a** neben ca. 700 mg (6%) **22a**. Man extrahiert mit CCl_4 , filtriert, dampft zur Trockne ein und sublimiert weiteres *p*-Benzochinon bei Raumtemp. (0.005 Torr) ab.

Die anschließende Sublimation bei 60° (0.005 Torr) ergibt 1.9 g eines Gemischs aus dunkelbraunen bis schwarzen und gelben Kristallen (die dunkle Farbe beruht auf charge transfer-Komplexbildung zwischen Endion **18a** und restlichem Benzochinon bzw. **22a** im festen Zustand; Lösungen dieser Fraktionen z. B. in CCl_4 oder CH_3CN sind rein gelb) sowie 7.0 g schwach gelbe Kristalle (Schmp. $78\text{--}80^\circ$). Die 7 g werden aus Methanol umkristallisiert und erneut sublimiert: 5.5 g, Schmp. $89\text{--}90^\circ$. Durch Chromatographie des Mutterlaugenrückstands und der Vorfraktion an Kieselgel mit Methylenchlorid werden nach Sublimation weitere 2.0 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $89\text{--}90^\circ$ gewonnen. Gesamtausbeute 7.5 g (63%) **18a**.

IR (KBr): 1660 (breit), 1605/cm.

UV (CH_3CN): λ_{max} 222 nm (ϵ 16500), 236 sh (8600), 370 sh (124), 380 (131, $f = 0.30 \cdot 10^{-2}$), 396 sh (112), 424 sh (36).

NMR (CCl_4 , 100 MHz): τ 3.33 (2 H, s), 3.95–4.1 (2 H, AA'XX'), 6.95–7.1 (2 H, XX'AA'), zusätzlich strukturiert), 7.25–7.35 (2 H, m), 7.85–8.0 (2 H, m), 8.39 (1 H, AB, J = 10 Hz, strukturiert), 8.50 (1 H, BA, strukturiert); Entkopplungsexperimente und weitere J -Werte auf S. 188; vgl. Abbild. 1.

MS: m/e 200 (M^+) (134 Basispeak, 117, 115, 106, 90, 77, 76, 65, 64, 51).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.70 H 6.19

exo,trans-4,7-Dioxo-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}]tridecadien-(5.11)-dicarbonsäure-(11.12)-dimethylester (**18b**): 8.0 g (38 mMol) **13b** und 8.3 g (77 mMol) *p*-Benzochinon werden in 15 g Chlorbenzol 44 Stdn. auf 95° erhitzt. Lösungsmittel und Benzochinon werden i. Vak. abdestilliert bzw. absublimiert. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid 6.1 g (50%) gelbe Kristalle, Schmp. $137\text{--}138^\circ$ (CCl_4).

IR (KBr): 1695 (breit), 1660 (sh), 1610/cm.

UV (CH_3CN): λ_{max} 222 nm (ϵ 23000), 235 sh (14500), 254 sh (3500), 370 sh (127), 379 (132, $f = 0.30 \cdot 10^{-2}$), 395 sh (107), 423 sh (34).

NMR (CDCl₃): τ 3.18 (2H, s), 6.25 (6H, s), 6.5–6.65 (2H, m), 7.0–7.15 (2H, AA'BB', zusätzliche Kopplungen), 7.45–7.6 (2H, BB'AA', zusätzliche Kopplungen), 8.15–8.3 (2H, m).

MS: *m/e* 316 (M⁺) (285, 183, 182, 151, 150, 134 Basispeak, 115, 79, 59).

C₁₇H₁₆O₆ (316.3) Ber. C 64.55 H 5.10 Gef. C 64.36 H 5.39

exo,trans-4.7-Dioxo-12-phenyl-tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]tridecadien-(5.11)-carbonsäure-(11)-methylester (18c): 1.13 g (5.0 mMol) **13c** und 1.08 g (10.0 mMol) *p*-Benzochinon werden in 5 ccm Benzol 18 Stdn. auf 75° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Benzochinons i. Vak. wird an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Man erhält 890 mg (53%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 152° (Methanol).

IR (KBr): 1700, 1660, 1605 (sh), 1590, 1575/cm (sh).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 218 nm (ϵ 26500), 237 sh (12700), 275 (9100), 360 sh (139), 370 sh (153), 380 (160), 390 sh (145), 397 sh (131), 408 sh (97), 421 sh (51), 432 sh (25).

NMR (CDCl₃): τ 2.35–2.8 (5H, m), 3.19 (2H, s), 6.33 (3H, s), 6.4–6.65 (2H, m), 7.0–7.1 (2H, m), 7.4–7.55 (2H, m), 8.1–8.25 (2H, m).

C₂₁H₁₈O₄ (334.4) Ber. C 75.44 H 5.43 Gef. C 75.30 H 5.44

exo,trans-4.7-Dioxo-13-isopropyliden-tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]tridecadien-(5.11)-dicarbonsäure-(11.12)-dimethylester (18e): 10.7 g (43 mMol) **13e**, 9.7 g (90 mMol) *p*-Benzochinon und 20 g Chlorbenzol werden 50 Stdn. auf 95° erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und überschüssiges Benzochinon bei 0.02 Torr und 60–80° absublimiert. Das Rohprodukt (16 g) enthält laut NMR-Analyse 5.7 g (37%) **18e**. Nach zweimaliger Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid und zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol blaßgelbe Nadeln, Schmp. 136°.

IR (KBr): 1725, 1670, 1620, 1610/cm.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 221 nm (ϵ 23500), 235 sh (14000), 257 sh (3000), 371 sh (118), 379 (122), 394 sh (103), 420 sh (40).

NMR (CDCl₃): τ 3.19 (2H, s), 6.1–6.15 (2H, m), 6.23 (6H, s), 7.25–7.4 (2H, AA'BB', zusätzliche Kopplungen), 7.45–7.6 (2H, BB'AA', zusätzliche Kopplungen), 8.27 (6H, s).

MS: *m/e* 356 (M⁺) (222 Basispeak, 191).

C₂₀H₂₀O₆ (356.4) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 67.10 H 5.76

exo, exo-3.6-Dioxo-13-oxa-tetracyclo[6.4.1.0^{2.7}.0^{9.12}]tridecadien-(4.10)-dicarbonsäure-(10.11)-dimethylester (23g): 1.05 g (5.0 mMol) *3-Oxa-tetracyclo[3.2.0.0^{2.7}.0^{4.6}]heptan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (13g)* und 1.2 g (11.0 mMol) *p*-Benzochinon werden in 5 ccm Benzol 20 Stdn. unter N₂ auf 75° erhitzt. Man zieht das Benzol im Rotationsverdampfer ab, entfernt durchtugtes Material durch Sublimation bei 60–80° (0.01 Torr) und erhält 1.6 g Rohgemisch, welches laut NMR-Analyse 800 mg (50%) **23g** enthält. Durch verlustreiche präparative Dünnschicht-Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Acetonitril (5 : 1) und Umkristallisieren aus Methanol erhält man fast reines **23g** in Form gelblicher Nadeln, Schmp. 153–155° (nach Kristallumwandlung bei 130–135°). Bei der Darstellung, Reinigung und Lagerung von **23g** bildet sich ein farbloses schwerlösliches Produkt, dessen vollständige Abtrennung noch nicht gelungen ist; **23g** wurde deshalb als **24g** analytisch charakterisiert (siehe S. 201).

IR (KBr): 1720 (breit), 1670, 1640 (sh), 1610/cm (sh).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 223 nm, 237 (sh), 250 (sh), 375.

NMR (CDCl₃): τ 3.18 (2H, s, $\Delta v_{1/2} = 0.8$ Hz), 5.21 (2H, s, $\Delta v_{1/2} = 0.6$ Hz), 6.18 (6H, s), 6.73 (2H, s, $\Delta v_{1/2} = 0.8$ Hz), 7.06 (2H, s, $\Delta v_{1/2} = 1.0$ Hz).

exo-4.7-Diacetoxy-tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]tridecatetraen-(3(8).4.6.11) (**19a**, R = COCH₃)

a) Aus isoliertem **18a**: 1.0 g (5 mMol) **18a**, 1.1 g (11 mMol) *Acetanhydrid* und 3 ccm absol. *Pyridin* werden 16 Stdn. unter Stickstoff auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man unter Rühren in 60 ccm Wasser, filtriert und wäscht gründlich mit Wasser aus. 1.35 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 98.5° (Methanol).

b) Ohne Isolierung von **18a**: Der Sublimationsrückstand eines Ansatzes aus 5.5 g (60 mMol) **13a** und 15.5 g (120 mMol) *p-Benzochinon* wird mit 12.5 g (120 mMol) *Acetanhydrid* und 35 ccm *Pyridin* wie bei a) behandelt. Nach Einrühren in 750 ccm Wasser wird in Methylenchlorid gelöst und mit 1*n* NaOH sowie Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und hinterläßt beim Abdampfen des Lösungsmittels 14.5 g (85%) **19a** (R = COCH₃).

IR (KBr): 1750/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 204 nm (ε 26000), 225 sh (9700), 264 (480), 271 sh (346).

NMR (CDCl₃): τ 3.12 (2H, s), 3.75—3.85 (2H, AA'XX'), 6.91 (2H, br, s, Δν_{1/2} = 2.3 Hz), 7.1—7.25 (2H, m), 7.73 (6H, s), 8.64 (1H, AB, J = 9.3 Hz, strukturiert u. a. durch W-Kopplung mit 2-H), 8.97 (1H, BA, strukturiert).

MS: *m/e* 284 (M⁺) (242, 218, 200 Basispeak, 199, 183, 182, 176, 171, 134).

C₁₇H₁₆O₄ (284.3) Ber. C 71.81 H 5.67 Gef. C 71.61 H 5.73

exo-4.7-Diacetoxy-tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]tridecatetraen-(3(8).4.6.11)-dicarbonsäure-(11.12)-dimethylester (**19b**, R = COCH₃): 5.4 g Rohprodukt aus 3.5 g (17 mMol) **13b** und 3.7 g (34 mMol) *p-Benzochinon* in 6.5 g Chlorbenzol werden mit 3.4 g (34 mMol) *Acetanhydrid* und 10 ccm *Pyridin* 16 Stdn. auf 100° erhitzt. Man gießt in 250 ccm Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser nach, löst den Rückstand in Äther und schüttelt mit 1*n* NaOH sowie mit Wasser durch, trocknet die Ätherphase mit Magnesiumsulfat, filtriert, dampft ein, chromatographiert an Kieselgel mit Methylenchlorid und erhält 3.5 g (51%) farblose Kristalle, Schmp. 119—120° (Äthanol).

IR (KBr): 1760, 1720, 1630/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 203 nm (ε 44000), 220 sh (16600), 250 sh (4100).

NMR (CDCl₃): τ 3.06 (2H, s), 6.19 (6H, s), 6.55 (2H, m als br. s, Δν_{1/2} = 2.5 Hz), 6.72 (2H, m als br. s, Δν_{1/2} = 4.0 Hz), 7.72 (6H, s), 8.32 (2H, AB, J = 10.0 Hz, strukturiert mit W-Kopplung), 8.74 (2H, BA, strukturiert).

C₂₁H₂₀O₈ (400.4) Ber. C 62.99 H 5.04 Gef. C 62.93 H 5.19

exo-4.7-Diacetoxy-12-phenyl-tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]tridecatetraen-(3(8).4.6.11)-carbonsäure-(11)-methylester (**19c**, R = COCH₃): 500 mg (1.5 mMol) **18c**, 340 mg (7.3 mMol) *Acetanhydrid* und 1 ccm *Pyridin* werden wie **18a** umgesetzt (Hydrolyse in 20 ccm *Wasser*). 500 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. 145°. Die Mutterlauge enthält weitere 60 mg **19c** (NMR-Analyse).

IR (KBr): 1755, 1700, 1610, 1590/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 205 nm sh (ε 42000), 214 sh (33000), 223 sh (25000), 266 sh (7100), 282 (8600).

NMR (CDCl₃): τ 2.4—2.75 (5H, m), 3.06 (2H, s), 6.30 (3H, s), 6.45—6.55 (2H, m), 6.55—6.8 (2H, m), 7.68 (3H, s), 7.73 (3H, s), 8.28 (1H, AB, J = 10 Hz, strukturiert, u. a. W-Kopplung), 8.77 (1H, BA, strukturiert).

C₂₅H₂₂O₆ (418.5) Ber. C 71.75 H 5.30 Gef. C 71.49 H 5.52

exo-4.7-Diacetoxy-1.3-isopropyliden-tetracyclo[8.2.1.0^{2.9}.0^{3.8}]tridecatetraen-(3(8).4.6.11)-dicarbonsäure-(11.12)-dimethylester (19e, R = COCH₃)

a) Aus isoliertem **18e**: 710 mg (2.0 mMol) **18e**, 450 mg (4.4 mMol) *Acetanhydrid* und 1.5 ccm *Pyridin* werden wie **18a** umgesetzt. 750 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. 149–150° (Methanol).

b) *Ohne Isolierung von 18e*: Das Rohprodukt eines Ansatzes aus 5.5 g (22 mMol) **13e** und 4.9 g (45 mMol) *p-Benzochinon* wird mit 3.9 g (40 mMol) *Acetanhydrid* und 11 ccm *Pyridin* wie bei **18a** umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Acetonitril (5:1) ergibt 4.1 g (42%) **19e** (R = COCH₃).

IR (KBr): 1750, 1740, 1720, 1630, 1610/cm (sh).

UV (CH₃CN): λ_{max} 220 nm sh (ε 17000), 253 (3800, langwellige Flanke schwach strukturiert).

NMR (CDCl₃): τ 3.11 (2H, s), 6.18 (8H, s + s), 6.55 (2H, br. s, Δν_{1/2} = 1.8 Hz), 7.71 (6H, s), 8.67 (6H, s).

(C₆D₆): τ 3.20 (2H, s), 5.75–5.8 (2H, AA'XX'), 6.3–6.4 (2H, XX'AA', Fernkopplung mit 2-H), 6.55 (6H, s), 8.26 (6H, s), 8.58 (6H, s).

C₂₄H₂₄O₈ (440.5) Ber. C 65.44 H 5.50 Gef. C 65.14 H 5.45

exo-3.6-Diacetoxy-1.3-oxa-tetracyclo[6.4.1.0^{2.7}.0^{9.12}]tridecatetraen-(2(7).3.5.10)-dicarbonsäure-(10.11)-dimethylester (24g)

a) Aus gereinigtem **23g**: 640 mg (2.0 mMol) **23g**, 450 mg (4.4 mMol) *Acetanhydrid* und 1.5 ccm *Pyridin* werden 14 Stdn. unter N₂ auf 100° erwärmt. Man rührt in 50 ccm Wasser ein, filtriert und wäscht gründlich mit Wasser nach. Das Produkt wird an Kieselgel mit Benzol/Acetonitril (4:1) chromatographiert. 730 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 167° (Methanol).

b) *Ohne Reinigung von 23g*: 1.6 g Rohgemisch **23g** (entsprechend der Vorschrift) werden wie unter a) mit 1.1 g *Acetanhydrid* und 4 ccm *Pyridin* umgesetzt. Isolierte Ausb. (bezogen auf eingesetztes **13g**): 0.92 g (46%).

IR (KBr): 1750, 1725, 1710, 1635/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 215 nm sh (ε 19300), 250 sh (3600), weitere Schultern bei ca. 262, 272, 282.

NMR (CDCl₃): τ 3.06 (2H, s, Δν_{1/2} = 0.5 Hz), 4.82 (2H, s, Δν_{1/2} = 0.5 Hz), 6.17 (6H, s), 6.82 (2H, s, Δν_{1/2} = 0.5 Hz), 7.68 (6H, s).

MS: m/e 402 (M⁺) (373, 362, 330, 319, 302, 301, 287 Basispeak, 286, 270, 269, 260, 259, 258, 256, 255, 228, 227, 199, 198, 171, 150).

C₂₀H₁₈O₉ (402.4) Ber. C 59.69 H 4.51 Gef. C 59.91 H 4.56

exo-3.6-Diacetoxy-1.3-acetyl-1.3-aza-tetracyclo[6.4.1.0^{2.7}.0^{9.12}]tridecatetraen-(2(7).3.5.10)-dicarbonsäure-(10.11)-dimethylester (24h): 900 mg (3.9 mMol) **13h** und 840 mg (7.8 mMol) *p-Benzochinon* werden im Mörser vermengt und mit wenig Benzol zu einer klaren Paste zerrieben. Man läßt 2 Tage bei Raumtemp. in einer Benzolatmosphäre stehen und sublimiert danach überschüssiges *p-Benzochinon* bei 40° (0.005 Torr) ab. Nach 12stdg. Erhitzen mit 2 ccm *Acetanhydrid* und 4 ccm *Pyridin* auf 100° destilliert man die flüchtigen Anteile, zuletzt bei 0.0005 Torr/100° ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet i. Vak. und chromatographiert an Kieselgel mit Äther. 690 mg (40%) farblose Kristalle, Schmp. 205–206° (Methanol).

IR (KBr): 1750, 1730, 1715, 1635, 1595/cm (sh).

UV (CH₃CN): λ_{max} 214 nm sh (ε 23000), 251 sh (2650), 271 sh (1750), 290 sh (620).

NMR (CDCl₃): τ 3.05 (2H, s), 4.45 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 1.7$ Hz), 4.95 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 1.7$ Hz), 6.13 (3H, s), 6.17 (3H, s), 6.84 (1H, AB, $J = 3.7$ Hz), 6.92 (1H, BA), 7.62 (3H, s), 7.64 (3H, s), 8.06 (3H, s) (die Rotation um die N-Acetyl-Bindung ist behindert).

MS: m/e 443 (M⁺) (412, 401 Basispeak, 359, 341, 327, 317, 301, 286, 269, 259, 258, 234, 227, 191, 149, 148).

C₂₂H₂₁NO₉ (443.4) Ber. C 59.59 H 4.78 Gef. C 59.76 H 4.72

exo,trans-4.7-Dioxo-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}]tridecen-(11) (**21a**): 800 mg (4.0 mMol) **18a** werden in 2.8 cm 95proz. Essigsäure gelöst. Unter Kühlung gibt man 4 g Zinkstaub dazu und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über 40° ansteigt. Nach Abklingen der Reaktion läßt man noch 1 Stde. stehen, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat, nimmt in Äther auf, filtriert das leicht verharzende Material über Kieselgel und sublimiert bei 80° (0.0005 Torr). 290 mg (36%), Schmp. 81–82° (Cyclohexan).

IR (KBr): 1700 (breit), 1660/cm (sh).

UV (CH₃CN): Endabsorption, λ_{\max} 293 nm (ϵ 93, $f = 2.3 \cdot 10^{-3}$), 300 sh (87), 313 sh (55).

NMR (CDCl₃): τ 3.95–4.0 (2H, AA'XX': 11-, 12-H), 7.0–7.15 (2H, XX'AA': 1-, 10-H), 7.17 (4H, br. s: 5-,6-H_{s,a}), 7.25–7.35 (2H, AA'XX': 3-, 8-H), 7.75–7.9 (2H, XX'AA': 2-, 9-H), 8.45–8.55 (2H, m, u. a. mit W-Kopplung: 13-H_{s,a}). Zuordnung durch Entkopplungsexperimente bei 100 MHz.

C₁₃H₁₄O₂ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.37 H 7.08

exo-4.7-Dihydroxy-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}]tridecatetraen-(3(8).4.6.11) (**19a**, R = H): 1.0 g (5.0 mMol) **18a** werden in 5 cm Pyridin oder Eisessig 24 bzw. 10 Stdn. unter Stickstoff auf 100° erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand bei 120° (0.0005 Torr) sublimiert und aus Äthylchlorid umkristallisiert. 900 mg (90%) bzw. 850 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. 180°. Die Analysenprobe wurde noch einmal sublimiert, um eingeschlossenes Lösungsmittel sicher zu entfernen.

IR (KBr): 3345 (breit), 1600/cm (schwach).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 202 nm (ϵ 32000), 224 sh (7500), 286 (2800), 290 sh (2750).

NMR (CD₃CN): τ 3.50 (2H, s), ca. 3.6 (2H, s, $\Delta\nu_{1/2} \approx 1$ Hz, Lage verändert sich bei D₂O-Zugabe), 3.75–3.85 (2H, AA'XX'), 7.01 (2H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 2.3$ Hz), 7.1–7.25 (2H, XX'AA', weitere Aufspaltung durch Kopplung mit 13-H_{s,a}, $\tau \approx 1.3$), 8.74 (1H, AB, strukturiert durch Kopplung mit 1-H und W-Kopplung mit 2-H), 9.09 (1H, BA, strukturiert).

C₁₃H₁₂O₂ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.94 H 6.12

exo-4.7-Dioxo-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}]tridecatrien-(3(8).5.11) (**22a**): 700 mg (3.5 mMol) **19a** (R = H) werden in 50 cm Äther 2 Stdn. mit 3.3 g (14 mMol) Silberoxid und 4.0 g wasserfreiem Magnesiumsulfat bei Lichtausschluß geschüttelt. Man filtriert, dampft zur Trockne und sublimiert sogleich bei 100° (0.005 Torr). 510 mg (74%) gelbe Kristalle, die vor Licht geschützt aufbewahrt werden, Schmp. 112°.

IR (KBr): 1650, 1615 (sh), 1570/cm.

UV (CH₃CN): λ_{\max} 250 nm (ϵ 15400), 288 sh (560), 374 (445, $f = 1.0 \cdot 10^{-2}$), 462 sh (50), 500sh (17).

NMR (CCl₄): τ 3.41 (2H, s), 3.65–3.8 (2H, AA'XX'), 6.98 (2H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz), 7.1–7.25 (2H, XX'AA', weitere Kopplungen), 8.46 (1H, AB, $J = 10$ Hz, strukturiert, u. a. W-Kopplung), 8.68 (1H, BA, strukturiert).

C₁₃H₁₀O₂ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.85 H 5.38

Gleichgewichtskonstante des Systems **19a** (R = H) + *p*-Benzochinon \rightleftharpoons **22a** + Hydrochinon: 60.0 mg (0.30 mMol) **19a** (R = H) bzw. 58.4 mg (0.30 mMol) **22a** werden zusammen

mit 32.4 mg (0.30 mMol) *p*-Benzochinon bzw. 33.0 mg (0.30 mMol) Hydrochinon in 1.5 ccm Acetonitril gelöst und 14 Stdn. im verschlossenen Gefäß unter N₂ bei Lichtausschluß auf 80° erwärmt. Man erhält in beiden Fällen eine rein gelbe Lösung, welche NMR-spektroskopisch analysiert wird (4 isolierte Singulets für die Resonanzen der Protonen an Chinon- und aromatischen Bindungen). Aus den Integrationsverhältnissen wird die Gleichgewichtskonstante berechnet:

$$K = \frac{[\mathbf{22a}] [\text{Hydrochinon}]}{[\mathbf{19a} (\text{R} = \text{H})] [p\text{-Benzochinon}]} = 1.3 \quad (\text{Reproduzierbarkeit } \pm 0.1)$$

Rotations- und spiegelsymmetrische Addukte 17a bzw. 20a: 1.0 g (5.0 mMol) **18a** und 0.92 g (10 mMol) **13a** (Sdp. 111°) werden 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Man zieht überschüssiges **13a** im Rotationsverdampfer von den farblosen Kristallen ab und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 1.2 g (82%) **17a** + **20a** im Verhältnis 4.5 : 1 (laut NMR-Analyse), Schmp. 240–242°. Durch fraktionierte Kristallisation (Benzol, Essigester, Eisessig) können nur geringe Anreicherungen der einzelnen Isomeren erzielt werden. Nach präparativer Schichtchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid isoliert man 980 mg (67%) **17a**, Schmp. 246–247° (Essigester) und 210 mg (14%) **20a**, Schmp. 300–302° (Essigester). Die Mutterlauge enthält geringe Mengen eines weiteren Isomeren.

17a: IR (KBr): 1690/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 222 nm sh (ε 3000), 295 sh (104), 302 (115), 309 sh (113), 321 sh (78).

NMR (CDCl₃, 100 MHz): τ 3.9–4.0 (4H, AA'XX'), 6.95–7.2 (8H, m), 7.6–7.8 (4H, m), 8.45 (2H, AB, J = 10 Hz, strukturiert), 8.54 (2H, BA, strukturiert); vgl. 60 MHz-Spektrum in Abbild. 2.

C₂₀H₂₀O₂ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 81.95 H 7.16

20a: IR (KBr): 1700/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 220 nm sh (ε 960), 288 sh (113), 292 sh (118), 306 sh (72), 317 sh (47).

NMR (CDCl₃, 100 MHz): τ 3.9–4.0 (4H, AA'XX'), 6.85–7.0 (4H, m), 7.15–7.3 (4H, m), 7.45–7.6 (4H, m), 8.48 (2H, AB, J = 10 Hz, strukturiert), 8.54 (2H, BA, strukturiert); vgl. 60 MHz-Spektrum in Abbild. 2.

C₂₀H₂₀O₂ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.15 H 6.72

exo-4,7-Diacetoxy-13-oxo-tetracyclo[8.2.1.0^{2,9}.0^{3,8}]tridecatetraen-(3(8).4.6.11)-dicarbonsäure-(11.12)-dimethylester (19, X = CO, R¹ = R² = CO₂CH₃, R = COCH₃): In eine Lösung von 1.0 g (2.3 mMol) **19e** (R = COCH₃) in 80 ccm Methanol/Methylenchlorid (1:1) leitet man bei –78° ein Ozon/Sauerstoffgemisch bis zur bleibenden Blaufärbung. Nach Zugabe von 0.5 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser wird das Kältebad entfernt und das Lösungsmittel nach dem Auftauen im Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 0.61 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 153–154° (Methanol).

IR (KBr): 1790, 1755, 1720, 1610/cm.

UV (CH₃CN): λ_{max} 200 nm (ε 45000), 250 (4000), 300 (105, strukturierte Bande bis ca. 320 nm).

NMR (CDCl₃): τ 3.00 (2H, s), 6.13 (6H, s), 6.3–6.4 (4H, AA'BB'), 7.70 (6H, s); – (C₆D₆): τ 3.23 (2H, s), 6.05–6.1 (2H, AA'XX': 1-, 10-H), 6.4–6.45 (2H, XX'AA': 2-, 9-H), 6.63 (6H, s), 8.34 (6H, s). Zuordnung 1-,10-H/2-,9-H über Linienverbreiterung des höheren Multipletts, die mit Vorbehalt auf eine Fernkopplung mit 5-H/6-H zurückgeführt wird.

MS: m/e 414 (M⁺) (386, 355, 344, 330, 312, 302, 298, 270 Basispeak, 256, 243, 242, 218, 213, 211, 149, 129, 97, 81, 69, 60, 57, 55).

C₂₁H₁₈O₉ (414.4) Ber. C 60.86 H 4.38 Gef. C 60.91 H 4.46

2,3-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) (**10d**): 10 g (56 mMol) *Tolan* und 3.7 g (56 mMol) *Cyclopentadien* werden in 30 cm Benzol 12 Stdn. auf 200° erhitzt (Bombenrohr). Das Rohgemisch enthält laut NMR-Analyse 1.9 g (14%) **10d**. Man filtriert bei 0° von 6 g nicht umgesetztem *Tolan* ab und reichert durch fraktionierte Sublimation (80°, 0.1 Torr) an. Nach präparativer Gaschromatographie (4 m SE-30-Säule, 185°, 200 cm Hg/Min., Retentionszeit 70–80 Min.) erhält man 1.1 g farblose Kristalle, Schmp. 56–57°, die vor Licht geschützt unter N₂ bei 0° gelagert werden.

IR (KBr): 1595/cm (schwach).

UV (CH₃CN): λ_{\max} 233 nm (ϵ 17 500), 304 (8050); vgl. Abbild. 3; (Isooctan): 234 (ϵ 19 000), 304 (8500); (Methanol): 233 (ϵ 18 500), 303 (8500).

NMR (CCl₄): τ 2.7–2.95 (10H, m), 3.05–3.15 (2H, AA'XX'), 6.1–6.25 (2H, XX'AA', strukturiert durch Kopplung mit 7-H_{s,a}), 7.67 (1H, AB, J = 6.0 Hz, Triplettaufspaltung infolge $J_{1,7-H_s} - J_{1,7-H_a} = 1.7$ Hz, Linienverbreiterung durch Fernkopplung mit 5-H, $\Delta\nu_{1/2} = 1.2$ Hz), 7.96 (1H, BA, Triplettaufspaltung, $\Delta\nu_{1/2} = 0.8$ Hz).

MS: m/e 244 (M⁺) (178 Basispeak, metastabiler Peak bei $m/e = 130$).

C₁₉H₁₆ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.10 H 6.80

1,5-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**13d**): 245 mg (1.0 mMol) **10d** werden in 50 cm Acetonitril bei 20° ca. 30 Min. mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Pyrexfilter, N₂) bestrahlt, wobei das 304-nm-Maximum des UV-Spektrums von **10d** verschwindet. Man dampft zur Trockne ein, nimmt in C₆D₆ auf und erhält das NMR-Spektrum von **13d**. Beim Erhitzen in Benzol (4 Stdn. 80°) isomerisiert **13d** vollständig zu **10d** (NMR-Analyse), in CCl₄ und auf Kieselgel bereits bei Raumtemp. Die analytische Charakterisierung erfolgt anhand des stabileren Derivats **14d**.

Die Quantenausbeute der Umwandlung **10d** → **13d** bei 334 nm wurde photokinetisch entsprechend l. c.³⁾ bestimmt (vgl. Abbild. 3). Diskussion der Resultate auf S. 194.

UV (CH₃CN): siehe Abbild. 3 sowie λ_{\max} 240 nm (ϵ 8600).

NMR (C₆D₆): τ 2.85–3.1 (10H, m), 7.55–8.35 (6H, Multiplett, das sich in erster Näherung deuten läßt als Überlagerung eines AA'BB'-Systems und eines durch zusätzliche Kopplungen tripletartig aufgespaltenen AB-Spektrums).

Photogleichgewicht **10d** \rightleftharpoons **13d**

a) 249 nm: Bei der Bestrahlung einer optisch verdünnten, Sauerstoff-freien Lösung von **10d** oder **13d** entsprechend Abbild. 3, jedoch mit 249 nm-Licht, nimmt die Absorption bei 304 nm ab bzw. zu. Anders als in Abbild. 3 gehen die beiden isobestischen Punkte verloren und gleichzeitig beobachtet man die zunehmend intensive violette Fluoreszenz von Nebenprodukten. Die Quantenausbeuten wurden wie in l. c.³⁶⁾ bestimmt.

b) 253.7 nm: 120 mg (0.5 mMol) **10d** werden direkt oder nach vorheriger Umwandlung zu **13d** (siehe oben) in 50 cm Acetonitril unter Stickstoff 30 Min. bei 20° mit dem Licht des Hg-Niederdruckbrenners bestrahlt und im Rotationsverdampfer eingedampft. In beiden Fällen wird NMR-spektroskopisch dasselbe Verhältnis **10d**/**13d** \approx 1:1 (ϵ -Verhältnis **10d**/**13d** = 0.89) erhalten (die Ausbeutebestimmung gelingt wegen der Anwesenheit von polymerem Material nicht). Zum Nachweis von *Tolan* wird das polymere Material durch präparative Schichtchromatographie (SiO₂/Benzol) abgetrennt und die Hauptfraktion gaschromatographisch (vgl. Reinigung von **10d**) oder UV-spektroskopisch (nach quantitat. Überführung von **10d** in **13d**) analysiert (Vergleich mit der Retentionszeit und der strukturierten längstwelligen Absorptionsbande von authentischem *Tolan*).

[212/70]