

## Photochemische $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen im Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-System<sup>1)</sup>

Horst Prinzbach\* und Dieter Hunkler

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Lehrstuhl für Organische Chemie, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Eingegangen am 20. November 1972

Die durch direkte Lichtanregung ausgelöste Isomerisierung einiger Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-Derivate **12** zu den Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-Analogen **16** wird beschrieben. Die Spezifität dieser formalen  $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen ist entscheidend von der Art des Lösungsmittels abhängig. Durch Pyrolyse des Di-*tert*-butylperesters **16c** läßt sich das Grundsystem **16a** zu 50% gewinnen. Die Pentacyclen **16** sind thermisch beständig und gehen mit „bishomodienophilen“ Partnern keine Additionen ein. Die Strukturen der bei der Darstellung von **12b** aus Norbornadien und Acetylenedicarbonsäure-dimethylester isolierten 1:4- bzw. 2:2-Addukte werden als **19** bzw. **21** aufgeklärt.

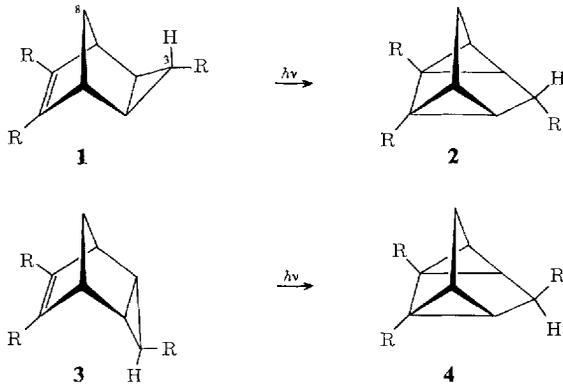
### Photochemical $[2\pi + 2\sigma]$ Cycloaddition Reactions in the Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-ene System<sup>1)</sup>

The isomerization upon direct photoexcitation of some tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-ene derivatives **12** to the pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonane analogs **16** is described. The specificity of this formal  $[2\pi + 2\sigma]$  cycloaddition reaction is determined by the nature of the solvent. Pyrolysis of the di-*tert*-butyl perester **16c** affords the parent hydrocarbon **16a** in 50% yield. The pentacyclic compounds **16** are thermally very stable and do not add „bishomodienophilic“ reagents. The structures of two minor 1:4 and 2:2 adducts obtained in the reaction of norbornadiene with dimethyl acetylenedicarboxylate are isolated and characterized as **19** and **21**, respectively.

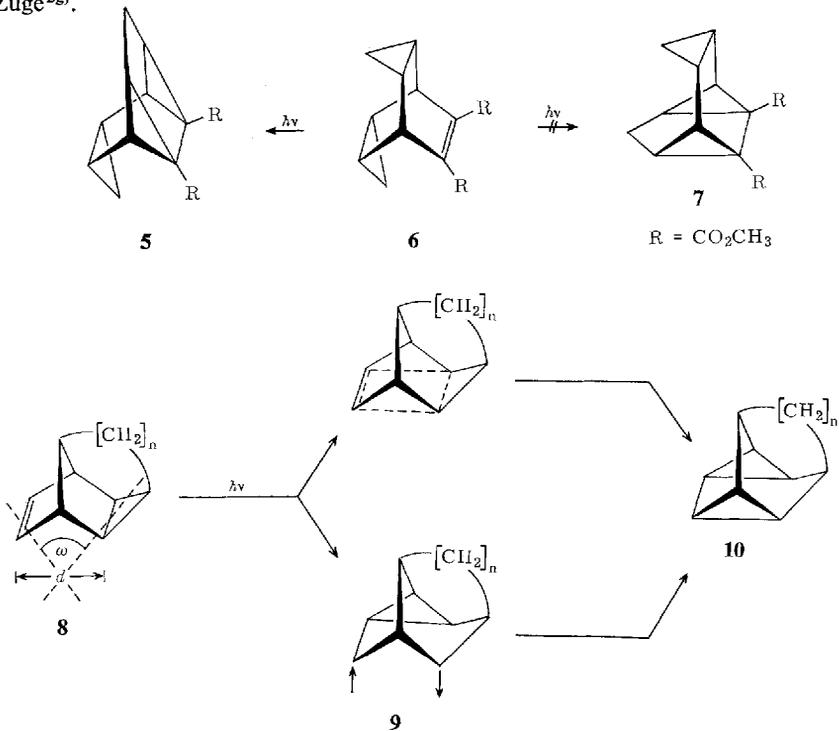
Die intramolekulare Äthylen-Cyclopropan-Photocycloaddition hat sich als wertvolle präparative Methode erwiesen<sup>2)</sup>. Schon die ersten Beispiele **1** → **2** und **3** → **4**

- <sup>1)</sup> 48. Mittel. in der Reihe „Photochemische Umwandlungen“; 47. Mittel.: H. Prinzbach und H. Sauter, *Angew. Chem.* **84**, 115 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 133 (1972).  
<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. Prinzbach, W. Eberbach und G. v. Veh, *Angew. Chem.* **77**, 454 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 436 (1965). — <sup>2b)</sup> P. K. Freeman, D. G. Kuper und V. N. M. Rao, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3301. — <sup>2c)</sup> E. Wiskott und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **79**, 680 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 694 (1967); P. K. Freeman und D. M. Balls, *J. Org. Chem.* **32**, 2354 (1967). — <sup>2d)</sup> P. v. R. Schleyer und R. E. Leone, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4164 (1968); R. M. Coates und J. L. Kirkpatrick, ebenda **92**, 4883 (1970). — <sup>2e)</sup> H. Prinzbach und W. Eberbach, *Chem. Ber.* **101**, 4083 (1968). — <sup>2f)</sup> H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippossian, *Angew. Chem.* **80**, 910 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 887 (1968). — <sup>2g)</sup> H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 883 (1969). — <sup>2h)</sup> H. Prinzbach und M. Klaus, *Angew. Chem.* **81**, 289 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 276 (1969). — <sup>2i)</sup> M. Klaus und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **83**, 292 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 273 (1971); vgl. B. Halton und A. D. Woolhouse, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4877. — <sup>2j)</sup> H. Prinzbach und D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* **54**, 755 (1971). — <sup>2k)</sup> A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971).

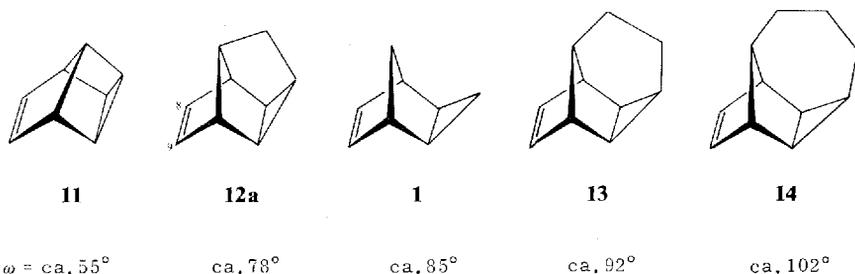
allerdings ließen eine nachhaltige Strukturabhängigkeit dieses  $[2\pi+2\sigma]$ -Reaktionstyps erkennen: während bei *exo*-Stellung des Cyclopropanrings (1) eine praktisch quanti-



tative Isomerisierung zu 2 erreicht werden konnte, blieben die Ausbeuten bei *endo*-Anordnung (3) bescheiden<sup>2a)</sup>. Besonders eindrucksvoll wird diese je nach Fragestellung als vorteilhaft oder nachteilig empfundene Selektivität bei intramolekularer Konkurrenz zwischen  $[2\pi+2\sigma_{exo}]$ - und  $[2\pi+2\sigma_{endo}]$ -Reaktion dokumentiert: bei der direkten Anregung des Bishomobarrelens 6 wird ausschließlich das *trans*-Trishomobenzol 5 gebildet; die Reaktion zum *cis*-Trishomobenzol 7 kommt daneben nicht zum Zuge<sup>2b)</sup>.



Dieser Strukturabhängigkeit sind wir in der Reihe der tetracyclischen Substrate **8** weiter nachgegangen. Die Überbrückung der Positionen 3 und 8 im Tricyclus **1** ändert die geometrischen Verhältnisse derart, daß bei etwa gleichen Abständen  $d^{3)}$  der Winkel  $\omega$  zwischen  $\pi$ - und Dreiring-Ebene mit zunehmender Länge der Brücke größer wird. Die Chancen der transannularen Bindungsbildung direkt zu **10** bzw. bei einem nichtsynchrone Prozeß zu einem Zwischenprodukt **9** sollten demnach mit  $n = 0$  (**11**)<sup>4)</sup> deutlich geringer, mit  $n = 1$  (**12a**),  $n = 2$  (**13**)<sup>5)</sup> und  $n = 3$  (**14**)<sup>5)</sup> vergleichbar bzw. größer sein als in **1**.



In dieser Arbeit berichten wir<sup>6)</sup> über den Verlauf der Photoreaktionen in Derivaten von **12a** bei direkter Lichtanregung.

### Synthese der Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-Derivate **12b–h**

Vor allem bei langsamen, mit kleinen Quantenausbeuten ablaufenden Photoreaktionen gewinnen mit zunehmender Anregungsenergie Konkurrenzreaktionen — Hydrierung, Addition von Lösungsmitteln — an Bedeutung. Es durfte erwartet werden, daß durch Einführung auxochromer Reste in den Positionen 8,9 des „Delta-cyclens“<sup>7)</sup> **12a** diese Komplikationen sich zurückdrängen lassen.

Der Diester **12b** war in einer durch Ni-Komplexe katalysierten Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an Norbornadien hergestellt worden<sup>8)</sup>. Wir konnten diese Vorschrift nicht reproduzieren, fanden indes, daß der Ni-Katalysator nicht notwendig ist und daß mehrstündiges Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Hydrochinon und etwas Methanol das 1:1-Addukt **12b** mit 92% Ausbeute liefert.

<sup>3)</sup> An Modellen zu ca. 2.5–2.6 Å abgeschätzt.

<sup>4)</sup> Die Synthesen eines Derivates des hochgespannten Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,6</sup>]oct-7-ens (*G. W. Klumpp, W. G. J. Rietman und J. J. Vrielink, J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5266 (1970)) und des 7,8-Diaza-Gerüsts (*B. M. Trost und R. M. Cory, J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5572 (1971)) sind kürzlich publiziert worden; für anellierte Derivate s. *W. H. F. Sasse, P. J. Collin, D. B. Roberts und G. Sugowds, Aust. J. Chem.* **24**, 2151 (1971).

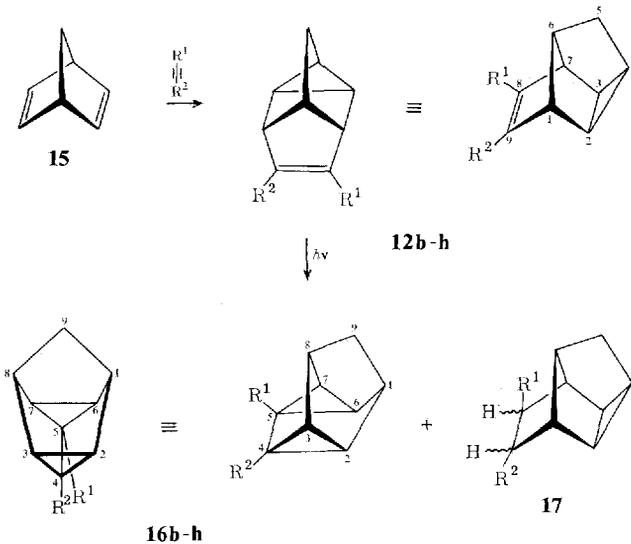
<sup>5)</sup> *H. Prinzbach und H.-G. Schmidt*, in Vorbereitung.

<sup>6)</sup> Vorläufige Mitteilungen: *H. Prinzbach und D. Hunkler, Angew. Chem.* **79**, 232 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 247 (1967); *H. Prinzbach, Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968).

<sup>7)</sup> Trivialname nach einem Vorschlag von *A. Nickon, s. T. J. Katz, J. C. Carnahan, jr. und R. Boecke, J. Org. Chem.* **32**, 1301 (1967), l. c. <sup>5b)</sup>.

<sup>8)</sup> *G. N. Schrauzer und P. Glockner, Chem. Ber.* **97**, 2451 (1964).

Nach Standardverfahren lassen sich aus **12b** die Dicarbonsäure **12d**, das Diamid **12e** und das Dinitril **12f**<sup>9)</sup> gewinnen. Auch die Addition von Propiolsäure-methylester zu **12g** und dessen Verseifung zu **12h** gelingen mit befriedigenden Ausbeuten.

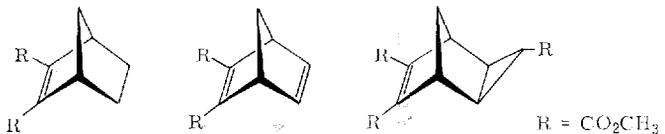


	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R <sup>1</sup>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	CONH <sub>2</sub>	CN	H	H	CH <sub>2</sub> OH
R <sup>2</sup>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	CONH <sub>2</sub>	CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> OH

Was die Elektronenspektren, insbesondere Lage und Intensität der längstwelligen Maxima angeht (Tab. 1), so unterscheiden sich entsprechende Derivate von **1** und **12** nur geringfügig; die durch die zusätzliche Methanobrücke verursachte Änderung der Molekülgeometrie bleibt somit ohne offensichtlichen Einfluß auf die nahe UV-Absorption. Dies ist auch verständlich im Hinblick auf die früheren Befunde, wonach – im Gegensatz zur zweiten Doppelbindung im Norbornadien-Analogen – der *exo*-Dreiring in **1** (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) das Norbornen-Maximum nur um wenige nm rotverschiebt<sup>10)</sup>. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten

<sup>9)</sup> R. C. Cookson und J. Dance, Tetrahedron Lett. **1962**, 879; C. D. Weis, J. Org. Chem. **28**, 74 (1963).

<sup>10)</sup> Vgl.



$\lambda_{\max}$  (Äthanol, nm,  $\epsilon$ )    236 (8400)    280 (Sch, 1200)    240 (5900)<sup>11)</sup>

<sup>11)</sup> P. G. Gassman und K. T. Mansfield, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1517 (1968); H. Prinzbach und J. Rivier, Helv. Chim. Acta **53**, 2201 (1970); H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968).

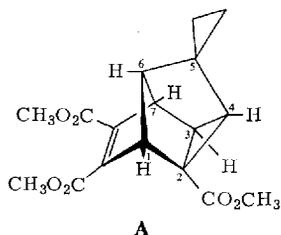
Tab. 1. UV- und NMR-Daten der Tetracyclen **12b–h**

Verb.	UV (Äthanol) $\lambda_{\max}$ (nm, $\epsilon$ )	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	NMR ( $\tau$ -Werte)			CH <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> )	J (Hz)
							6-H	7-H	9-H		
<b>12b</b>	243 (5700)	7.03 <sup>a)</sup>	8.43	8.43	8.15	8.43	7.80	7.03		6.28	$J_{2,4} = J_{3,4} \approx 4.5$
<b>12c</b>	243 (5100)	6.93 <sup>a)</sup>	8.35	8.35	8.13	8.35	7.71	6.93		8.70	
<b>12d</b>	251 (5900)	6.56 <sup>b)</sup>	8.17	8.17	7.92	8.17	7.57	6.56			$J_{2,4} = J_{3,4} \approx 4.5$
<b>12e</b>	237 (8400)	6.62 <sup>b)</sup>	8.04	8.04	7.73	8.04	7.32	6.62		(1.5–2.5)	$J_{2,4} = J_{3,4} \approx 4.5$
<b>12f</b>	252 (7700)	6.90 <sup>a)</sup>	8.23	8.23	7.92	8.23	7.52	6.90			$J_{2,4} = J_{3,4} \approx 4.3$
<b>12g</b>	235 (6600)	7.30 <sup>a)</sup>	8.63	8.63	8.21	8.43	7.93	7.04	3.12	6.35	$J_{1,9} = 3.0; J_{2,4} = J_{3,4} = 4.5;$ $J_{4,5} = J_{5,6} = 1.3;$ $J_{7,9} \approx 0.5$
<b>12h</b>	234 (6900)	7.22 <sup>a)</sup>	8.45	8.65	8.17	8.36	7.83	6.95	2.70		$J_{1,9} = 3.0;$ $J_{2,4} = J_{3,4} = 4.5; J_{7,9} \approx 0.5$

a) In CCl<sub>4</sub>.b) In CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

(Tab. 1) – soweit ohne allzu großen Aufwand meßbar – stimmen gut überein mit einer Fülle von inzwischen für das „Deltacyclen“-Gerüst bekannt gewordenen Daten<sup>12,13</sup>).

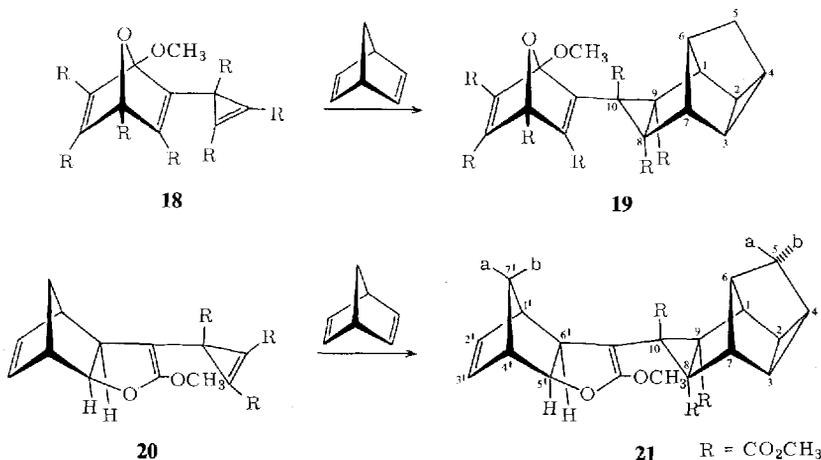
Bei der Herstellung von **12b** aus Norbornadien und Acetylendicarbonester können aus dem Destillationsrückstand in wechselnden Mengen (maximal 2%) kristalline Produkte  $C_{26}H_{28}O_8$  (2:2-Addukt, Schmp. 189.5°C) und  $C_{31}H_{32}O_{16}$  (1:4-Addukt, Schmp. 180°C) isoliert werden. Für letzteres bot sich die Struktur **19** an; die gleiche Verbindung wurde zu ca. 45% aus dem Acetylendicarbonester-Tetrameren **18**<sup>14</sup> und Norbornadien isoliert. Die Spektren sind damit im Einklang. Im Massenspektrum (s. exp. Teil) werden neben dem intensiven Molekül-Ion ( $m/e$  660) häufige Fragmente mit  $m/e$  645, 629 und 601 ( $-CH_3$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_3CO_2$ ) ausgewiesen. Eine relativ intensive Spitze mit  $m/e$  388 dürfte auf die Eliminierung von Acetylendicarbonester ( $M^+ \rightarrow m/e$  518) und nachfolgenden Verlust von  $C(CO_2CH_3)_2$  ( $m/e$  518  $\rightarrow$   $m/e$  388) zurückgehen (metastabile Spitzen bei  $m/e$  406.5 und 290.7). Plausibel ist auch eine Retro-Diels-Alder-Spaltung des Oxanorbornadien-Teils unter Freisetzung der Furangruppe ( $m/e$  272 und 388). Die Oxanorbornadien-Einheit in **19** ist verantwortlich für das UV-Maximum bei 225 nm (Äthanol,  $\epsilon = 13\,300$ ) und die Schulter bei 285 nm ( $\epsilon = 1200$ )<sup>15</sup>. Die NMR-Daten (Abb., exp. Teil)<sup>16</sup>, insbesondere die durch Entkopplungsexperimente bestimmten  $J$ -Werte, sind typisch für das Nortricyclan-Gerüst (vgl. Tab. 1), geben jedoch keine Information bezüglich der *exo*- bzw. *endo*-Anordnung von C-10 und der Orientierung der Substituenten an C-10. Zugunsten der hier formulierten *exo*-Geometrie sprechen stereochemische Argumente<sup>17</sup>.



1-H $\tau$ 6,57	$J_{1,6} = 2.4\text{Hz}$
3-H 7,61	$J_{3,4} = 5,0$
4-H 7,85	$J_{3,6} = 1,0$
6-H 8,15	$J_{3,7} = 1,4$
7-H 6,75	$J_{4,6} = 1,7$
	$J_{6,7} = 2,6$

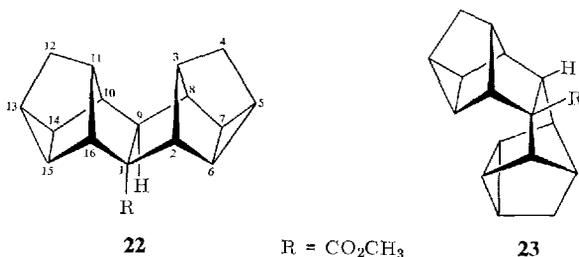
- <sup>12</sup> T. J. Katz, J. C. Carnahan, jr. und R. Boecke, J. Org. Chem. **32**, 1301 (1967); G. W. Klumpp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 1053 (1968); H. Heaney und J. M. Jablonski, Tetrahedron Lett. **1967**, 2733; J. J. Mrowca und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4012, 5941 (1966); H.-D. Scharf, G. Weisgerber und H. Höver, Tetrahedron Lett. **1967**, 4227.
- <sup>13</sup> Zum Vergleich sei der Spiro-triester **A** herangezogen, für welchen die Kopplungsverhältnisse exakt bestimmt werden konnten (W. Auge, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1970).

- <sup>14</sup> E. LeGoff und R. B. LaCount, Tetrahedron Lett. **1967**, 2333; J. C. Kauer und H. E. Simmons, J. Org. Chem. **33**, 2720 (1968); E. Winterfeldt und G. Giesler, Chem. Ber. **101**, 4022 (1968); R. Gericke und E. Winterfeldt, Tetrahedron **27**, 4109 (1971).
- <sup>15</sup> W. Eberbach, M. Perroud-Arguëlles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).
- <sup>16</sup> In  $CDCl_3/C_6D_6$  sind acht  $CH_3O$ -Signale deutlich getrennt.
- <sup>17</sup> Vgl. die Stereochemie in **22** sowie in den Verbindungen **13** und **22** der nachstehenden Arbeit (H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Chem. Ber. **106**, 1822 (1973)).



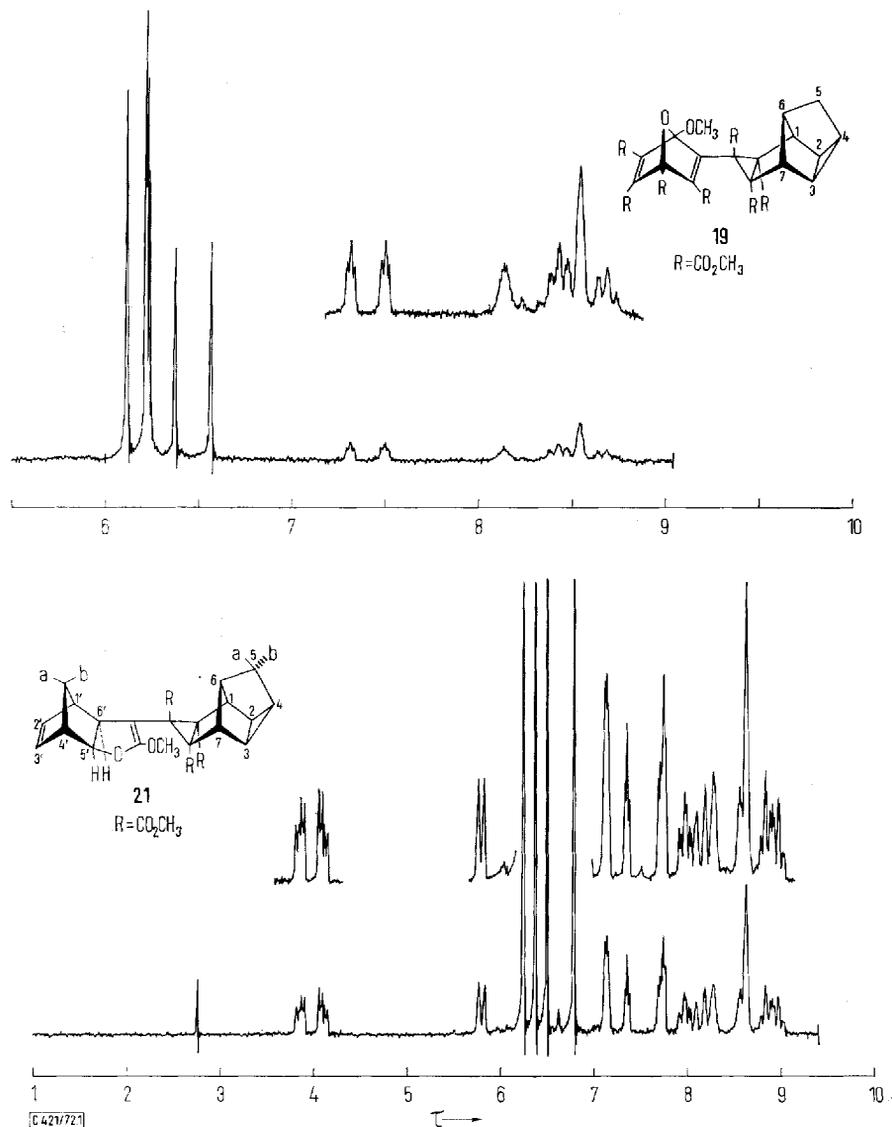
Dem 2:2-Addukt weisen wir die Struktur **21** zu, entstanden durch Addition des — bislang nicht isolierten — 1:2-Adduktes **20** an Norbornadien. Im Massenspektrum ( $M^+ = 468$ ; s. exp. Teil) wird die für Norbornen-Systeme typische Abspaltung von  $C_5H_6$ - bzw.  $C_7H_8$ -Fragmenten<sup>18)</sup> beobachtet; die Übergänge  $M^+ \rightarrow m/e$  402 und  $M^+ \rightarrow m/e$  376 sind durch metastabile Peaks bei  $m/e$  346.5 bzw. 311 belegt. Das in  $CDCl_3$  registrierte 100-MHz-NMR-Spektrum (Abb.) weist die erwarteten vier verschiedenen  $CH_3O$ -Signale — das bei höchstem Feld ( $\tau$  6.72) kann in Äthanol bei Säurekatalyse reversibel durch das  $C_2H_5O$ -Signal ersetzt werden — und generell die Kopplungsparameter der Norbornen- und Nortricyclan-Struktureinheiten<sup>19)</sup> auf. Letztere lassen sich durch Entkopplungsexperimente auch dort exakt ermitteln, wo selbst bei 220 MHz die Protonensignale nicht völlig getrennt sind. Nicht eindeutig gelingt jedoch die Zuordnung der Protonensignale von 2-H/3-H, 1-H/7-H und 2'-H/3'-H; das dem Dihydrofuran-Sauerstoffatom näherliegende Proton wurde dem tieferen der beiden in Frage kommenden Signale zugeschrieben. Die Anordnung des Dihydrofuranringes ist durch  $J_{1,6'} \approx 1.0$  und  $J_{5',6'} \approx 6.0$  Hz festgelegt; die von C-10 ist wie schon im Falle von **19** nur vorläufig. Bemühungen, mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effektes diese Unsicherheit auszuräumen, brachten keine eindeutigen Ergebnisse.

Bei der im Bombenrohr (150°C) erzwungenen Umsetzung von Propiolsäure-methylester mit Norbornadien zu **12g** (38%) entsteht ein 1:2-Nebenprodukt (3%), dem auf Grund der spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) die durch eine Symmetrieebene (C-1/C-9) charakterisierte Struktur **22** zugesprochen wird. Der Singulett-Charakter des 9-H-Signals ist für die Entscheidung zwischen den Alternativen **22** und **23** maßgebend.



<sup>18)</sup> D. R. Arnold, D. J. Trecker und E. B. Whipple, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2596 (1965).

<sup>19)</sup> B. Franzus, W. C. Baird, jr., N. F. Chamberlain, T. Hines und E. I. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3721 (1968); dort weitere Literatur.

Abb. NMR-Spektren (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der Addukte 19 und 21

### Photoisomerisierung von 12b–h zu den Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-Derivaten 16b–h

Wie im Falle der [ $2\pi + 2\sigma$ ]-Umwandlungen  $1 \rightarrow 2$  und  $3 \rightarrow 4$  ist die Spezifität der Photoisomerisierung  $12 \rightarrow 16$  sehr nachhaltig von der Art der Substitution und des Lösungsmittels abhängig. Systematische Belichtungsexperimente (Vycorfilter, Hanau Q 81 bzw. TQ 2024 Hg-Hochdruckbrenner) in Wasser, Eisessig, Äther, Tetrahydrofuran, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ließen eine von den Befunden

mit **1** abweichende, nicht deutbare Lösungsmittelabhängigkeit erkennen. Unter den für die Isomerisierung **1** → **2** optimalen Bedingungen ( $R = CO_2H$ , Wasser, 90%) liefert die Dicarbonsäure **12d** ausschließlich polymere Produkte (sirupöse Öle, möglicherweise unter Einbau des Lösungsmittels); in Eisessig ist die Bildung von **16d** eben nachweisbar. Dagegen gewinnt man in hochreinem Tetrachlorkohlenstoff aus dem Diester **12b** ca. 30–40% **16b**, aus der Dicarbonsäure **12d** unter THF-Zusatz ca. 60–70% **16d**, aus dem Dinitril **12f** 90% **16f** (neben ca. 10% eines einheitlichen Dimeren<sup>20)</sup>, aus dem Monoester **12g** ca. 25% **16g** und aus der Monosäure **12h** ca. 35% **16h**. Bei der Belichtung von **12g** in  $CHCl_3$  oder  $CHCl_3/THF$  (5:1) ließ sich gaschromatographisch neben ca. 30% **16g** ein Gemisch (ca. 10%) der zwei Hydrierungsprodukte **17g** isolieren, dessen Zusammensetzung der des Reaktionsproduktes aus Norbornadien und Acrylsäure-methylester<sup>21)</sup> entspricht.

Der Kohlenwasserstoff **16a** wurde durch Pyrolyse der aus **16d** bzw. **16h** über die Säurechloride hergestellten *tert*-Butylperester erstmals zugänglich. Beim Erhitzen von **16c** vorzugsweise in 1,3,5-Triisopropylbenzol auf 120°C erfolgt rascher Zerfall, der ca. 50% **16a** liefert. Zu 25–30% wurde **16a** später auch durch direkte Belichtung des unsubstituierten Tricyclus **12a** synthetisiert<sup>2b,d)</sup>. Ein weiterer Zugang wurde inzwischen in der durch Silbertetrafluoroborat katalysierten Isomerisierung des Homocubans gefunden<sup>22)</sup>.

Die Struktur der Pentacyclen **16a–h** ist durch die gegenseitigen Umwandlungen, durch die unabhängige Synthese von **16a** sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse der von *Huebner* et al.<sup>23)</sup> unabhängig von uns synthetisierten Dicarbonsäure **16d** bewiesen. Der [2 + 2]-Cycloaddition **12** → **16** entspricht auch das Fehlen der C=C-Doppelbindungsbanden und der Nortricyclan-Absorptionen im IR-Bereich<sup>24)</sup>, die Blauverschiebung der längstwelligen UV-Absorption sowie die typischen Änderungen in den NMR-Spektren (vgl. Tab. 1 und 2). Letztere bringen klar die Symmetrieverhältnisse im unsubstituierten **16a** (Skelettprotonen-Verhältnis 2:2:4:2) bzw. in den zweifach (2:4:2) und einfach (2:2:2:1:1) substituierten Derivaten zum Ausdruck. Im Massenspektrum des Kohlenwasserstoffs **16a** ist das Molekül-Ion  $M^+ = 118$  zugleich Basisspitze, was auf die Stabilität des pentacyclischen Skeletts hinweist. Die intensiven Spitzen mit *m/e* 91, 77 und 39 lassen sich plausibel auf Tropylium-, Phenyl- und Cyclopropenylum-Ionenradikale zurückführen.

Die in der Intensität der  $M^+$ -Spitze sowie im Ablauf der Peresterspaltung angezeigte thermische Beständigkeit des Pentacyclus **16a** — wie auch der Derivate **16b–g** — entspricht derjenigen des nicht-überbrückten Systems **2**. Auch nach 24stündigem Erhitzen auf 300°C mit oder ohne Lösungsmittel bleibt **16a** unverändert; bei 520°C (Strömungsapparatur,

<sup>20)</sup> Die spektroskopischen Daten lassen keinen Zweifel daran, daß die Dimerisierung jeweils über die Dicyanmalein-Chromophore erfolgt. Zwischen den in Frage kommenden Stereoisomeren kann indes nicht mit Sicherheit entschieden werden.

<sup>21)</sup> G. N. Schrauzer und S. Eichler, Chem. Ber. **95**, 2764 (1962).

<sup>22)</sup> L. A. Paquette und J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2584 (1970); W. G. Dauben, C. H. Schallhorn und D. L. Whalen, ebenda **93**, 1446 (1971); s. auch R. D. Miller und D. Dolce, Tetrahedron Lett. **1972**, 4541.

<sup>23)</sup> C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, E. Wenkert, W. E. Streth und S. W. Donely, Chem. Commun. **1966**, 419.

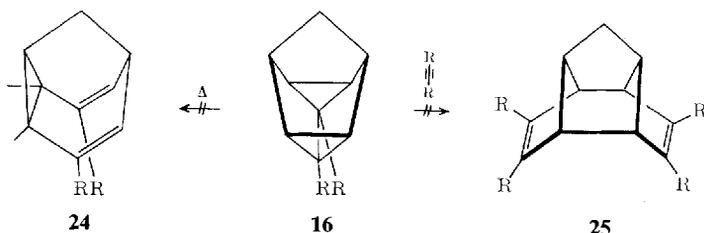
<sup>24)</sup> G. E. Pollard, Spectrochim. Acta **18**, 837 (1962).

Tab. 2. UV- und NMR-Daten der Pentaacyclen **16a-i**

Verb.	UV (Äthanol) $\lambda_{\max}$ (nm, $\epsilon$ )	NMR ( $\tau$ -Werte)										CH <sub>3</sub> (OH)	J (Hz)
		1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H			
<b>16a</b>		7.45 <sup>a)</sup> (7.89)	8.04	8.04	7.89 (7.45)	7.89 (7.45)	8.04	8.04	7.45 (7.89)	8.14		$J_{2,4} = J_{3,4} = 4.5$	
<b>16b</b>	210 (630)	7.17 <sup>b)</sup>	7.32	7.32		7.32	7.32	7.17	8.08		$J_{1,9} = J_{8,9} \approx 1.2$		
<b>16c</b>		7.15 <sup>b)</sup>	7.3	7.3		7.3	7.3	7.15	8.07				
<b>16d</b>	210 (1100)	6.97 <sup>c)</sup> 7.23 <sup>d)</sup>	6.67 7.55	6.67 7.55		6.67 7.55	6.67 7.55	6.97 7.23	7.83 8.14				
<b>16f</b>		7.0 <sup>a)</sup>	7.0	7.0		7.0	7.0	7.0	7.98				
<b>16g</b>	210 (990)	7.32 <sup>b)</sup>	7.32	7.32	7.46	7.95	7.95	7.32	8.11		$J_{5,6} = J_{5,7} = 6.0$		
<b>16h</b>	210 (830)	7.22 <sup>b)</sup>	7.22	7.22	7.43	7.88	7.88	7.22	8.10		$J_{5,6} = J_{5,7} = 6.5$		
<b>16i</b>		7.35 <sup>a)</sup>	7.86	7.86		7.86	7.86	7.35	8.12		$J_{1,9} = J_{8,9} \approx 1.2$		

<sup>a)</sup> In CDCl<sub>3</sub>, <sup>b)</sup> In CCl<sub>4</sub>, <sup>c)</sup> In CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, <sup>d)</sup> In NaOD/D<sub>2</sub>O.

Verweilzeit ca. 15 s) ist die Umwandlung (Verkohlung) immer noch langsam, 60% **16a** werden zurückerhalten. Die ursprüngliche Erwartung, daß die Pyrolyse der Photoprodukte **16** einen Weg zu spezifisch substituierten Barbaralan-Derivaten **24** eröffnete, wurde demnach



nicht erfüllt. Erfolglos blieben auch Bemühungen (50–300°C), **16a** bzw. **b** mit „bishomodienophilen“ Partnern wie Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester etwa zu **25** umzusetzen<sup>25)</sup>. Als inert erwies sich **16a** auch gegenüber wasserfreiem Aluminiumchlorid bzw. -bromid. Hingegen wird Trifluoressigsäure rasch addiert<sup>28)</sup>.

Ohne Komplikationen verläuft die Reduktion des Diesters **16b** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **16i**.

### Anmerkungen

Die Photoumwandlungen von **12** sind Teil eines Arbeitsprogramms, in welchem wir systematisch den Anwendungsbereich und die Grenzen der  $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition abstecken. Die Bedeutung stereoelektronischer Faktoren für die Geschwindigkeit und mithin die Spezifität der Reaktion wurde bereits durch die Befunde mit den *exo/endo*-Isomeren **1** und **3** unterstrichen. Für die *exo*-Substrate **1** bzw. **12** ist der Einfluß der Substituenten an der C=C-Doppelbindung und des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf gleichermaßen komplex und undurchsichtig. Eine eindeutige Rückwirkung der durch die zusätzliche Überbrückung bedingten Änderung der Überlappung zwischen C=C-Doppelbindung und  $e_s$ -Walsh-Orbital<sup>29)</sup> auf den Reaktionsablauf ist deshalb nicht offensichtlich. Mehr diesbezügliche Informationen erwarten wir jedoch von Untersuchungen mit Derivaten von **13** und **14**. Gut in das bisherige Bild passen die photoelektronenspektroskopischen Daten, aus denen für das *exo*-Isomere **1** (R = H) eine Wechselwirkungsenergie von  $-0.3$  eV, für das *endo*-Isomere **3** (R = H) hingegen von  $\sim 0$  eV errechnet wurde<sup>30)</sup>.

<sup>25)</sup> Diese gegenüber der Bishomodien-Reaktivität der Bishomocyclobutadiene wie z. B. „Quadricyclan“ oder „Methylenquadricyclan“<sup>26)</sup> klar abgesetzte Resistenz der Bishomocyclopentadien-Derivate **16** bzw. **2** und **4** – vgl. das unterschiedliche Verhalten der Bicyklen **B** und **C**<sup>27)</sup> gegenüber Dienophilen wie z. B. Acetylendicarbonsäure-dimethylester – spiegelt einmal mehr die durch das Fehlen des Cyclobutanringes verringerte Spannungsenergie.



<sup>26)</sup> G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **104**, 182 (1971); dort weitere Literatur.

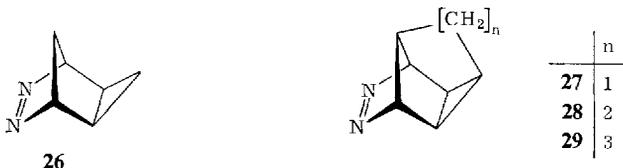
<sup>27)</sup> P. G. Gassman, Accounts Chem. Res. **4**, 128 (1971).

<sup>28)</sup> D. Hunkler, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1969.

<sup>29)</sup> A. D. Walsh, Nature (London) **159**, 165, 712 (1947).

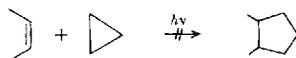
<sup>30)</sup> P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **54**, 1072 (1971).

Im Zusammenhang mit der durch die Verbindungsreihe **11**–**14** angedeuteten Variation der relativen Anordnung von  $\pi$ - und  $e_s$ -Walsh-Orbital ist eine kürzlich erschienene Arbeit von *Allred* und *Johnson*<sup>31)</sup> von Interesse: die im Vergleich mit **26**, **28** und **29** um den Faktor  $10^7$ – $10^{10}$  langsamere  $N_2$ -Eliminierung aus der Azoverbindung **27** wird auf die ungünstigeren stereoelektronischen Gegebenheiten zurückgeführt.



Die mechanistischen Details der Isomerisierungen **12**  $\rightarrow$  **16** sind noch weitgehend ungeklärt; gesichert ist lediglich, daß diese sich ebensowenig wie **1**  $\rightarrow$  **2** und **3**  $\rightarrow$  **4** durch Benzophenon, Acetophenon oder Aceton sensibilisieren lassen. In Lösungsmitteln wie Äthanol, Äther, Tetrahydrofuran oder Cyclohexan fallen untrennbare Gemische von Hydrierungsprodukten, Lösungsmittel- und Sensibilisator-Addukten an. Im Falle des unsubstituierten **12a** wurden bei der Belichtung in Aceton neben dem Aceton-Addukt zwei stereoisomere Dimere isoliert<sup>32)</sup>. Es muß deshalb noch offen bleiben, ob auf dem Weg von **12** zu **16** die beiden  $\sigma$ -Bindungen synchron oder konsekutiv ausgebildet werden, wengleich wir derzeit der letzteren Deutung — sie wird durch das Schema **8**  $\rightarrow$  **9**  $\rightarrow$  **10**,  $n = 1$ , skizziert — den Vorzug geben. Dafür spricht nicht zuletzt die Analogie mit den  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen in strukturell nahe verwandten Systemen, welche nach *Kaupp* zweistufig über intermediäre Singulett-Diradikale ablaufen<sup>33)</sup>. Die zumindest im Falle des Dinitrils **12f** sehr gute Ausbeute an **16f** (90%) läßt indes keinen Zweifel daran, daß auch bei einer Zwischenstufe des Typs **9** die geometrischen Verhältnisse für die Ausbildung der zweiten  $\sigma$ -Bindung nicht sonderlich ungünstig sind.

Wir haben mehrfach versucht, die bisher nur *intramolekular* realisierte  $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition auch *intermolekular* zu erreichen: beispielsweise haben wir Lösungen von Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Cyclopropan unter den *intramolekular* als günstig erkannten Bedingungen belichtet: in keinem Fall fand die angestrebte 5-Ringbildung statt<sup>34)</sup>.



Erwähnt seien in diesem Zusammenhang unsere ersten Bemühungen, eine der *intramolekularen* Cycloaddition Cyclopropan + Äthylen  $\rightarrow$  Cyclopentan entsprechende Photo-reaktion auch mit Cyclobutanen als  $\sigma$ -Partnern zu realisieren. Für eine solche Reaktion bestand naheliegendes präparatives Interesse, insbesondere zur Synthese spezieller polycyclischer Systeme. Quantenmechanische<sup>35)</sup>, photoelektronenspektroskopische<sup>36)</sup> und kineti-

<sup>31)</sup> *E. L. Allred* und *A. L. Johnson*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1300 (1971).

<sup>32)</sup> *H.-D. Scharf* und *G. Weisgerber*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1567.

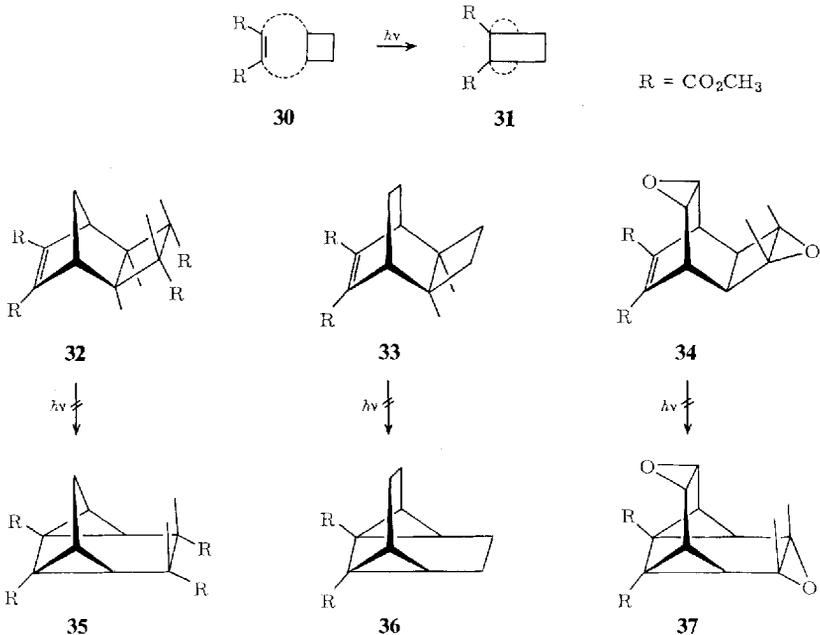
<sup>33)</sup> *G. Kaupp*, *Angew. Chem.* **83**, 361 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 340 (1971); *Chimia* **25**, 230 (1971).

<sup>34)</sup> *H. Prinzbach* und *M. Klaus*, nicht veröffentlicht.

<sup>35)</sup> *Th. Förster*, *Z. Phys. Chem., Abt. B*, **43**, 58 (1939); *R. Hoffmann* und *R. B. Davidson*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5699 (1971); dort weitere Literatur.

<sup>36)</sup> *P. Bischof*, *E. Haselbach* und *E. Heilbronner*, *Angew. Chem.* **82**, 952, 988 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 953 (1970); *E. Heilbronner*, *Pure Appl. Chem.* **7**, 9 (1971); vgl. auch *P. Bruckmann* und *M. Klessinger*, *Angew. Chem.* **84**, 543 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 524 (1972).

sche<sup>37)</sup> Daten wurden dahingehend interpretiert, daß die  $\sigma$ -Bindungen des Cyclobutanringes prinzipiell den Gegebenheiten im Cyclopropanring vergleichbar, jedoch graduell wesentlich abgeschwächt, ebenfalls „gebogene“ Bindungen sind. Da auch die Spannungsverhältnisse beim Austausch von Drei- und Vierring (vgl. z. B. **1** und **32**, R = H) etwa gleich bleiben<sup>38)</sup>, schien eine Photoisomerisierung im Sinne **30**  $\rightarrow$  **31** von vornherein nicht unmöglich.



Weder in dem **1** strukturell entsprechenden *exo*-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonen-tetraester **32** noch in **33** und **34** mit ebenfalls *exo*-ständigem Cyclobutanring (bezüglich C=C-Chromophor) konnte die Isomerisierung zu den Bishomocyclohexadien- (**35**, **36**) bzw. Trishomobenzol-Derivaten (**37**)<sup>39)</sup> in nachweisbarem Ausmaß realisiert werden<sup>40)</sup>.

Der Deutschen Shell AG, Hamburg, danken wir für die Überlassung von Norbornadien, Herrn Prof. Dr. H. Holtschmidt, Bayer Leverkusen, für die Aufnahme des 220-MHz-Spektrums von **16a**, Herrn Doz. Dr. H. Achenbach für einige Massenspektren.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

<sup>37)</sup> M. A. Battiste und J. W. Nebzydoski, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4450 (1970); M. Sakai, A. Diaz und S. Winstein, ebenda **92**, 4452 (1970); M. A. Battiste, P. F. Ranken und R. Edelmann, ebenda **93**, 6276 (1971); E. L. Allred und J. C. Hinshaw, Tetrahedron Lett. **1972**, 387.

<sup>38)</sup> R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, jr. und M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4315 (1968).

<sup>39)</sup> H. Prinzbach und D. Stusche, Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971); dort weitere Literatur.

<sup>40)</sup> H. Prinzbach, D. Hunkler und H.-G. Schmidt, in Vorbereitung.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss DMR 21, die IR-Spektren mit einem PE Infracord, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 A bzw. HA 100, die Massenspektren an einem Atlas CH-4 Spektrometer registriert. Alle  $\tau$ -Werte der NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Die Mikroanalysen wurden im analytischen Laboratorium des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Die Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß (Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (70 Watt, Hanau Q 81, bzw. 2000 Watt, Hanau TQ 2024) unter Verwendung von Vycorglas als Filter durchgeführt.

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8,9-dicarbon säure-dimethylester (12b)*: 14.2 g (0.1 mol) Acetylendicarbon säure-dimethylester und 27.6 g (0.3 mol) Norbornadien werden 8 h auf 125°C erhitzt. Nach Destillation (Sdp. 90–150°C/0.001 Torr) und einmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser Ausb. 11.6 g (49%), Schmp. 66°C (Lit.<sup>8)</sup>: 64°C). In Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel und geringen Mengen Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor kann die Ausb. auf 90–93% gesteigert werden. — UV und NMR s. Tab. 1.

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8,9-diperoxy-carbon säure-di-tert-butylester (12c)*: Darstellung analog **16c** aus **12d**. Ausb. 37%, Schmp. (Pentan) 89–90°C. — UV und NMR s. Tab. 1.

$C_{19}H_{26}O_6$  (350.4) Ber. C 65.12 H 7.48 Gef. C 65.10 H 7.55

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8,9-dicarbon säure (12d)*: Saure oder alkalische Verseifung des Esters **12b** ergibt in nahezu quantitativer Ausb. die Dicarbon säure **12c**, Schmp. 226°C (Aceton/Wasser) (Lit.<sup>8)</sup>: 228–230°C). — UV und NMR s. Tab. 1.

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8,9-dicarboxamid (12e)*: In eine Lösung von 5.8 g (25 mmol) **12b** in 50 ml absol. Methanol wird bei 0°C Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 10-tägigem Stehenlassen (0°C) sind 1.4 g Diamid (26%) ausgefallen. Schmp. 240.5°C.

UV und NMR s. Tab. 1. — IR (KBr): u. a. 3500, 3490, 3045, 3000, 2990, 2940, 1700–1500, 1390, 1360, 1300, 1270, 1258, 1002, 790, 760, 737, 710, 690  $cm^{-1}$ .

$C_{11}H_{12}N_2O_2$  (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.31 H 6.02 N 13.40

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8,9-dicarbonitril (12f)*: 1.0 g (4.9 mmol) **12e** in 5 ml absol. Pyridin werden unter Rühren bei 0°C mit 0.94 ml (10 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Nach 12 h wird auf Eis gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Man wäscht mit wenig eiskalter Natronlauge und Wasser und erhält nach Trocknen über  $CaCl_2$  710 mg **12f** (86%). An feuchter Luft setzt rasch Hydrolyse zu **12e** ein, beim Umkristallisieren aus Methanol erfolgt teilweise Alkohololyse zu **12b**. Schmp. (Petroläther) 77–78°C (Lit.<sup>9)</sup>: 89°C) (Methanol).

UV und NMR s. Tab. 1. — IR (KBr): u. a. 2257, 1592, 1270, 995, 932, 813, 807, 761  $cm^{-1}$ .

$C_{11}H_8N_2$  (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.16 H 4.95 N 17.30

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8-carbon säure-methylester (12g)*: Unter Stickstoff werden 56.0 g (0.61 mol) Norbornadien, 26.0 g (0.31 mol) Propiolsäure-methylester und 200 mg Hydrochinon im Bombenrohr 4 h auf 120°C, 1 h auf 130°C und 12 h auf 150°C erhitzt. Bei rascher Destillation des flüchtigen Anteils (Sdp. 50–170°C/0.1 Torr) erhält man 30.7 g Rohprodukt; anschließende Fraktionierung führt zu 20.0 g **12g** (38%), Sdp. 63.0–64.5°C/0.1 Torr, und 2.4 g 1:2-Addukt **22** (3%).

UV und NMR s. Tab. 1. — IR (Film): u. a. 1706, 1587, 1428, 1335, 1262, 1235, 1198, 1185, 1160, 1111, 1083, 930, 851, 794, 746  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.09 H 6.76

Der Ester ist gegenüber starken Säuren sehr reaktionsfähig.

*Octacyclo[7.7.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>10,14</sup>.0<sup>11,16</sup>.0<sup>13,15</sup>]hexadecan-1-carbonsäure-methylester (22)*: Sdp. 135–140°C/0.1 Torr; Schmp. 92°C.

UV (Äthanol): 212 nm ( $\epsilon = 220$ ). — IR (KBr): u. a. 1727, 1429, 1290, 1259, 1230, 1215, 1184, 1163, 1065, 1049, 825, 816, 805, 792  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  9.36–8.90 (M, 5-H, 6-H, 7-H, 13-H, 14-H, 15-H); 8.47 (br. S, 4-H, 12-H); 8.13 (M, 3-H, 11-H); 7.89 (M, 8-H, 10-H); 7.62 (M, 2-H, 16-H); 7.09 (br. S,  $W_{1/2}$  2.5 Hz, 9-H). — MS:  $m/e$  268 ( $\text{M}^+$ , 87%), 253 (2), 237 (4), 209 (26), 193 (7), 177 (22), 167 (27), 143 (35), 129 (40), 128 (41), 115 (77), 91 (100), 77 (46), 65 (33), 39 (41).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (268.3) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.66 H 7.39

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8-carbonsäure (12h)*: Man verseift 1.7 g **12g** mit 1.0 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und 3 ml Methanol unter Rühren bei 20°C. Nach 12 h wird bei 0°C neutralisiert, mit eisgekühlter 2 N HCl angesäuert und sofort mit eiskaltem Äther ausgeschüttelt. Nach Waschen der org. Phase mit wenig Eiswasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  werden 1.25 g **12h** erhalten (80%). Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, die ausgefallene Säure sofort abzusaugen. **12h** ist gegenüber Mineralsäuren sehr reaktionsfähig. Schmp. 98–99°C.

UV und NMR s. Tab. 1. — IR (KBr): u. a. 1658, 1580, 1416, 1258, 1165, 1082, 800, 758, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.78 H 6.64

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (16a)*: Werden 4.4 g (12.4 mmol) **16c** in 10 ml 1,3,5-Triisopropylbenzol auf 120°C erhitzt, so ist nach 2 h die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beendet; **16a** läßt sich durch Einleiten von  $\text{N}_2$  in die auf 150–200°C gehaltene Lösung weitgehend austreiben und in einer vorgeschalteten Ausfrierfalle (–60°C) kondensieren. Nach mehrfacher Sublimation des sehr leicht flüchtigen **16a** bei 50°C/760 Torr erhält man 708 mg (48%) wachsartige Kristalle, Schmp. 85–86°C (kapillar).

NMR: s. Tab. 2. — UV (Gas): schwache Endabsorption ab 210 nm. — IR (Gas): u. a. 3065, 3055, 3044, 2990, 2981, 2972, 2966, 2948, 2936, 2890, 2881, 2870, 2862, 2852, 1299, 1292, 888, 881, 871, 782, 774, 768, 755  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $m/e$  119 (36%), 118 ( $\text{M}^+$ ; 100), 117 (14), 116 (29), 103 (9), 91 (14), 78 (9), 77 (8), 65 (8), 58 (4), 57.5 (5), 51 (9), 39 (11), 27 (6).

$\text{C}_9\text{H}_{10}$  (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.16 H 8.65

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (16b)*: Aus **16d** mit Thionylchlorid und Methanol/Pyridin nach Standardverfahren, Ausb. 70%, Schmp. 57 bis 58°C.

UV und NMR s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1724, 1439, 1258, 1242, 1111, 916, 839, 730  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (234.2) Ber. C 66.65 H 6.02 Gef. C 66.85 H 6.07

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-4,5-diperoxy-carbonsäure-di-tert-butylester (16c)*: 10.4 g (50 mmol) **16d** werden mit 9 ml Thionylchlorid umgesetzt; nach Abziehen des überschüss.  $\text{SOCl}_2$  i. Vak. wird die Lösung des Rückstands in 250 ml Äther unter Rühren bei 0°C zu einem vorgelegten Gemisch von 18 ml *tert*-Butylhydroperoxid, 18 ml absol. Pyridin und 36 ml Äther getropft. Man läßt hierauf 12 h bei –15°C stehen, wäscht die Äther-Lösung mit

Eiswasser, eiskalter Schwefelsäurelösung (10%), eiskalter Sodalösung (2 N) und noch dreimal mit Eiswasser. Nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  wird i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand in Petroläther aufgenommen. Beim Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  fallen 7.5 g reiner Perester **16c** aus. Weitere 4.0 g können aus der Mutterlauge nach Einengen i. Vak. erhalten werden. Gesamtausb. 11.5 g (65%), Schmp. (Pentan)  $93^\circ\text{C}$ .

NMR: s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1754, 1360, 1307, 1292, 1272, 1188, 1152, 1060, 1008, 847, 772, 725  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$  (350.4) Ber. C 65.12 H 7.48 Gef. C 65.29 H 7.52

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-4,5-dicarbonsäure (16d)*

a) 15.0 g **12d** werden in 60 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und mit 1950 ml  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  (1:1) versetzt. Ausfallende Säure wird durch Zusatz von ca. 20 ml THF wieder in Lösung gebracht. Nach 3 stdg. Bestrahlung (TQ 2024, Vycorfilter) zieht man i. Vak. ab und fällt aus dem sirupösen Rückstand, der viel Hexachloräthan enthält, mit 60 ml  $\text{CCl}_4$  ca. 7.8 g **16d** (52%) aus.

b) 1.0 g **12d** werden in 280 ml  $\text{CCl}_4$  und wenig THF 5 h bestrahlt (Q 81, Vycorfilter). Nach Aufarbeitung wie unter a) erhält man 500 mg **16d** (50%). Verwendung sehr reiner Lösungsmittel ermöglicht Ausbeutesteigerungen bis zu 66%. Schmp.  $228-229^\circ\text{C}$  (Aceton/Wasser).

UV und NMR s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1600, 1449, 1304, 1241, 985, 937, 909, 840, 781, 755, 722  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (206.2) Ber. C 64.07 H 4.89 Gef. C 64.25 H 5.14

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-4,5-dicarbonitril (16f)*: 950 mg **12f** werden in 280 ml  $\text{CCl}_4$  3.5 h bestrahlt (Q 81, Vycorfilter). Dabei scheiden sich 95 mg eines Dimeren ab (10%); nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 850 mg **16f** (89%), Schmp. ( $\text{CCl}_4$ )  $162^\circ\text{C}$ .

UV und NMR s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 2272, 1304, 1164, 1070, 942, 873, 866, 840, 761  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2$  (168.2) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 78.62 H 4.97 N 16.55

Dimeres: Schmp. ( $\text{CHCl}_3$ )  $322-327^\circ\text{C}$  (kapillar).

UV: ab 220 nm Endabsorption. — IR (KBr): u. a. 2252, 1350, 1321, 1304, 1259, 1233, 1218, 1161, 1039, 977, 906, 830, 822, 812  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\tau$  6.85 (M, 2H); 7.05 (br. S, 4H); 7.91 (br. S, 4H); 8.32 (M, 6H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4$  (336.4) Ber. C 78.55 H 4.79 N 16.66 Gef. C 79.05 H 5.07 N 16.38

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-4-carbonsäure-methylester (16g)*

a) Aus **16h** mit äther. Diazomethanlösung, Ausb. quantitativ.

b) In zwei Ansätzen werden je 2.0 g **12g** in je 280 ml absol.  $\text{CHCl}_3$  bestrahlt (Q 81, Vycorfilter). Nach 4 h bricht man ab und fraktioniert die vereinigten Photolysate. Die zwischen  $70$  und  $125^\circ\text{C}/10$  Torr übergehende Fraktion (700 mg) wird gaschromatographisch getrennt (Apiezon,  $140^\circ\text{C}$ ):

$t_{\text{ret}}$  16.2 min; 36 mg; nicht identifiziert.

$t_{\text{ret}}$  39.0 min; 116 mg; Gemisch (**17g**), ist auch hinsichtlich Isomerenverteilung identisch mit Additionsprodukt von Acrylsäure-methylester an Norbornadien.

$t_{\text{ret}}$  57.0 min; 280 mg; Schmp.  $48^\circ\text{C}$ ; identisch mit **16g**, hergestellt nach a). Schmp. (Methanol/Wasser)  $48-49^\circ\text{C}$ .

UV und NMR s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1710, 1429, 1360, 1294, 1258, 1199, 1087, 1058, 971, 917, 894, 783, 777, 761, 739, 730  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.00 H 7.21

*Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-4-carbonsäure (16h)*: Man löst 2.2 g **12h** in 280 mg absol.  $\text{CCl}_4$  und bestrahlt 4–5 h bei  $-20^\circ\text{C}$  (Q 81, Vycorfilter). Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein rotbraunes Öl zurück, aus dem sich nach Zugabe von heißem Petroläther und Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  ca. 950 mg **16h** abscheiden. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Wasser 800 mg (36%). Bei größeren Ansätzen wird die Ausb. deutlich geringer. Schmp.  $161-162^\circ\text{C}$ .

UV und NMR s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1667, 1435, 1287, 1260, 788, 770, 754, 717  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.06 H 6.32

*4,5-Bis(hydroxymethyl)pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (16i)*: Unter Eiskühlung und Rühren wird der Suspension von 0.40 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml THF die Lösung von 2.34 g **16b** in 15 ml THF zugetropft. Man rührt 5 h, hydrolysiert bei  $0^\circ\text{C}$  und isoliert aus dem äther. Extrakt des Hydrolysates nach Destillation i. Vak. 1.0 g **16i** (56%), Schmp. (Pentan)  $92^\circ\text{C}$ . — NMR: s. Tab. 2.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.40 H 7.82

*1:4-Addukt 19 aus Norbornadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester*

a) 77.0 g (0.84 mol) Norbornadien, 51.0 g (0.36 mol) Acetylendicarbonester, 3.0 ml Methanol und 200 mg Hydrochinon werden 24 h auf  $145^\circ\text{C}$  erhitzt. Durch Hochvakuumdestillation erhält man 77.5 g **12b** (92%). Aus dem Destillationsrückstand kristallisieren nach Lösen in Methanol und Zusatz von wenig Wasser in 7 Tagen bei  $4^\circ\text{C}$  475 mg **19** (0.8%) in farblosen Kristallen, Schmp. (Methanol/Wasser)  $180^\circ\text{C}$ .

b) Ein Gemisch von 800 mg **18**<sup>14</sup>, 20 mg Hydrochinon und 30 ml Norbornadien wird 30 min rückfließend gekocht. Nach Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  filtriert man von Hydrochinon und polymeren Anteilen ab, engt i. Vak. ein und kristallisiert aus Methanol/Wasser um; 410 mg **19** (44%).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  225 nm ( $\epsilon = 13300$ ), 285 (Schulter, 1200). — IR (KBr): u. a. 2950, 1765, 1752, 1725, 1640, 1612, 1435, 1295, 1240, 1145, 1060, 1010, 950  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz):  $\tau$  8.86 (4-H); 8.65 (5-H); 8.39 (2(3)-H); 8.25 (3(2)-H); 7.74 (6-H); 7.32 (1(7)-H); 7.11 (7(1)-H); 6.59 (6,  $\text{OCH}_3$ ); 6.57 (6,  $\text{OCH}_3$ ); 6.51 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 6.49 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 6.39 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 6.37 (3,  $\text{OCH}_3$ ).  $J_{1,2} = J_{3,7} \approx 1.0$  Hz;  $J_{1,6} = J_{6,7} \approx 2.0$ ;  $J_{2,3} = J_{2,4} = J_{3,4} = 5.5$ ;  $J_{2,6} = J_{3,6} \approx 0.5$ ;  $J_{4,6} \approx 1.0$ ;  $J_{5a,6} = J_{5b,6} \leq 1.0$ .

MS:  $m/e$  660 ( $\text{M}^+$ ; 100%), 645 (30), 629 (37), 617 (17), 601 (76), 581 (38), 388 (28) u. a.

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (660.6) Ber. C 56.36 H 4.88 Gef. C 56.40 H 4.90

*2:2-Addukt 21 aus Norbornadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: Aus 27.6 g (0.3 mol) Norbornadien und 14.3 g (0.1 mol) Acetylendicarbonester werden, wie vorstehend unter a) beschrieben, 11.6 g Diester **12b** erhalten. Der Destillationsrückstand wird in wenig  $\text{CCl}_4$  unter Erwärmen gelöst und mit etwas Methanol versetzt. Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels scheiden sich in 14 Tagen 120 mg **21** aus der viskosen Masse ab. Schmp. (Methanol/Wasser)  $189.5^\circ\text{C}$ .

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  235 nm (Schulter,  $\epsilon = 4100$ ). — IR (KBr): u. a. 3060, 2950, 2861, 1735, 1715, 1650, 1440, 1290, 1230, 1179  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\tau$  8.91 (2(3)-H); 8.77 (4-H); 8.56 (5a,b-H); 8.53 (7a'-H); 8.21 (6-H); 8.08 (7b'-H); 7.90 (3(2)-H); 7.67 (1(7)-H); 7.65 (6'-H); 7.29 (7(1)-H); 7.06 (1'-H, 4'-H); 6.72 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 6.44 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 6.32 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 6.18 (3,  $\text{OCH}_3$ ); 5.73 (5'-H); 4.05 (2'(3')-H); 3.80 (3'(2')-H).  $J_{1,2} = J_{3,7} \approx 2.0$  Hz;  $J_{1,6} =$

$J_{6,7} \leq 1.5$ ;  $J_{2,3} = J_{2,4} = J_{3,4} = 5.5$ ;  $J_{2,6} = J_{3,6} \approx 0.5$ ;  $J_{4,6} \approx 1.0$ ;  $J_{5a,6} \approx J_{5b,6} \approx J_{4,5a} \approx J_{4,5b} \approx 1.0$ ;  $J_{1',2'} = J_{3',4'} = 3.5$ ;  $J_{1',6'} = J_{4',5'} \leq 1.0$ ;  $J_{1',7a} = J_{4',7a} \leq 0.5$ ;  $J_{1',7b} = J_{4',7b'} \leq 1.0$ ;  $J_{2',3'} = 5.6$ ;  $J_{5',6'} = 6.0$ ;  $J_{5',7a'} = J_{6',7a'} \approx 1.0$ ;  $J_{7a,7b} = 9.0$ . — MS:  $m/e$  468 ( $M^+$ ; 46%), 453 (24), 436 (32), 402 (39), 376 (52), 361 (59), 329 (26), 311 (78), 301 (41), 283 (100), 91 (74), 77 (39) u. a.

$C_{26}H_{28}O_8$  (468.5) Ber. C 66.65 H 6.02 Gef. C 66.75 H 5.90

Beim Kochen von **21** in Äthanol unter Zusatz von wenig HCl wird eine  $OCH_3$ -Gruppe gegen eine  $C_2H_5O$ -Gruppe ausgetauscht. Schmp.  $182^\circ C$ . — UV (Äthanol):  $\lambda_{max}$  210 nm ( $\epsilon = 6700$ ), 226 (Schulter, 4600).

$C_{27}H_{30}O_8$  (482.5) Ber. C 67.20 H 6.27 Gef. C 68.09 H 6.45

[421/72]