

Synthese von 5-Methylenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-Derivaten¹⁾

Horst Prinzbach*, Wolfgang Auge und Metin Basbudak

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

Eingegangen am 20. November 1972

Die aus $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen der Isopropyliden- (**10**), Benzyliden- (**16**) und Benzhydryliden-norbornadienester (**19**) mit Propiolsäure-methylester, Phenylpropiolsäure-methylester und Acetylendicarbonsäure-dimethylester hervorgehenden Derivate **11a–c,e,f**, **17**, **18** und **20a–c,e,f** des 5-Methylenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-Gerüsts werden beschrieben. Als Nebenreaktionen treten dabei Retro-Diels-Alder-Zerfall und Dimerisierungen der Ausgangsprodukte **10**, **16** und **19** sowie Oligomerisierung der dienophilen Partner auf. Bei Additionsreaktionen mit den Spirocyclopropan-norbornadienestern **26** betragen die Ausbeuten an **27a–c** 65–77%.

Synthesis of 5-Methylenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ene Derivatives¹⁾

The 5-methylenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ene derivatives **11a–c,e,f**, **17**, **18**, and **20a–c,e,f** resulting from $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ cycloadditions of methyl propiolate, methyl phenylpropiolate, and dimethyl acetylenedicarboxylate to the isopropylidene- (**10**), benzylidene- (**16**) and benzhydrylidene-norbornadiene esters (**19**) are described. The main side reactions are Retro-Diels-Alder cleavage, dimerizations of the starting materials **10**, **16**, and **19**, and oligomerizations of the dienophilic reagents. In the addition reactions with the spirocyclopropane-norbornadiene esters **26** the yields of the adducts **27a–c** are found to be 65–77%.

Im bichromophoren System des Methylenornbornadiens (**2**) ist unter bestimmten Voraussetzungen eine praktisch quantitative $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloaddition **2** → **3** erreichbar²⁾. Diese haben wir präparativ z.B. zur Synthese speziell substituierter „Quadricyclanone“ **4** ausgenutzt³⁾.

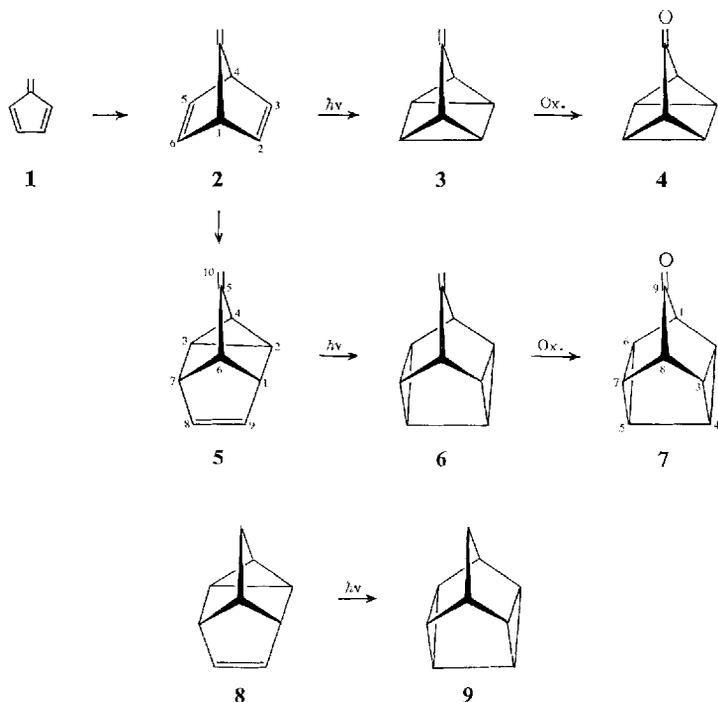
Die sehr ähnliche Reaktionsfolge **1** → **2** → **5** → **6** → **7** erschien im vorhinein als sehr aussichtsreiche Methode zur Darstellung von Derivaten des Methylenpentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonans (**6**) bzw. des pentacyclischen Ketons **7**⁴⁾. Für die $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Addition **2** → **5** bot die Literatur in den zumeist glatt ablaufenden Umsetzungen des Norbornadiens mit ganz unterschiedlichen dienophilen Partnern^{5,6)} zahlreiche Analogiebeispiele. Bezüglich der $[2\pi + 2\sigma]$ -Lichtreaktion **5** → **6** konnte

¹⁾ Auszug aus den Dissertationen W. Auge, Universität Freiburg i. Br. 1970, und M. Basbudak, Universität Freiburg i. Br. 1971.

²⁾ H. Prinzbach und J. Rivier, Helv. Chim. Acta **53**, 2201 (1970).

³⁾ H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. Chim. Acta **53**, 2219 (1970).

⁴⁾ Vgl. R. M. Coates und J. L. Kirkpatrick, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4883 (1970).



man davon ausgehen, daß zahlreiche Derivate des Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ens (8) bei direkter Lichtanregung sich mit befriedigender Selektivität zu den pentacyclischen Isomeren 9 umwandeln lassen⁶⁾.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese verschiedener Ausgangsprodukte vom Typ 5 und in der nachstehenden Arbeit⁷⁾ über deren photochemisches Verhalten.

Aus Gründen der Selektivität auf der Photostufe 5 → 6 waren wir ursprünglich an solchen Derivaten von 5 interessiert, deren endocyclischer Chromophor möglichst

⁵⁾ U. a. A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 667 (1959); H. K. Hall, *J. Org. Chem.* **25**, 42 (1960); R. C. Cookson, S. S. H. Gilani und I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 615; G. N. Schrauzer und S. Eichler, *Chem. Ber.* **95**, 2764 (1962); C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **28**, 74 (1963); R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **28**, 2385 (1963); G. N. Schrauzer und P. Glockner, *Chem. Ber.* **97**, 2451 (1964); J. J. Tufariello, T. F. Mich und P. S. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2293; C. F. Huebner et al., *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1185; J. Sauer, B. Schröder und A. Mielert, *Chem. Ber.* **100**, 315 (1967); P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich und L. K. Montgomery, *J. Org. Chem.* **32**, 1290 (1967); H. Heaney und J. M. Jablonski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2733; S. J. Christol, E. L. Allred und D. L. Wetzel, *Tetrahedron* **27**, 4058 (1968); P. v. R. Schleyer und R. E. Leone, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4164 (1968); P. B. Sargeant, ebenda **91**, 3061 (1969); V. T. Bandurceo und J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4643; R. Baker und T. J. Mason, *Chem. Commun.* **1969**, 120; A. J. Solo, B. Singh und J. N. Kapoor, *Tetrahedron* **25**, 4579 (1969); A. Greco, A. Carbonaro und G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* **35**, 271 (1970); J. A. Evans, R. D. W. Kemmitt, B. Y. Kimura und D. R. Russel, *Chem. Commun.* **1972**, 509; G. E. Voecks, P. W. Jennings, G. D. Smith und C. N. Caughlan, *J. Org. Chem.* **37**, 1460 (1972).

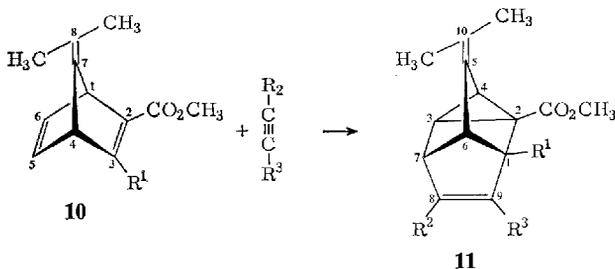
⁶⁾ H. Prinzbach und D. Hunkler, *Chem. Ber.* **106**, 1804 (1973), vorstehend.

⁷⁾ H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, *Chem. Ber.* **106**, 1837 (1973), nachstehend; vgl. *Helv. Chim. Acta* **54**, 759 (1971).

langwellig, deren exocyclischer Chromophor indes möglichst kurzwellig absorbiert. Die 8,9-Doppelbindung in **5** sollte deshalb durch ein oder zwei auxochrome Gruppen wie z.B. die im Falle der Modellreaktionen **8** → **9** bewährten Methoxycarbonyl-, Cyan- oder auch Phenylreste substituiert sein. Im Verlaufe der Photostudien ergab sich auch Bedarf für Derivate von **5**, in denen möglichst der exocyclische Chromophor für die längstwellige Lichtabsorption und Anregung verantwortlich ist. Diese Situation haben wir zuerst einmal durch Arylsubstitution an C-10 angestrebt. Vor allem aus praktischen Erwägungen⁸⁾ wurden für diese Untersuchungen die auch in größerem Maßstab aus 6,6-Dimethylfulven, aus 6-Phenyl- bzw. 6,6-Diphenylfulven und Propiolsäure-methylester (PM) bzw. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) zugänglichen Derivate von **2** (**10a, c**, **16**, **19a, c**) eingesetzt. Dafür nahm man den Nachteil in Kauf, daß wegen der Esterreste an C-2 bzw. C-3 des Homodiens **2** für die Folge-reaktion **2** → **5** recht drastische Reaktionsbedingungen notwendig und folglich Konkurrenzreaktionen wie z.B. Retro-Diels-Alder-Zerfall¹¹⁾ und Dimerisierungen der Homodiene oder Oligomerisation bzw. Polymerisation des Dienophils bedeutsam werden. Wir haben für die Addition **2** → **5** im Einzelfall günstige, wenn auch nicht unbedingt optimale Bedingungen erarbeitet, die Nebenprodukte jedoch nur an zwei exemplarischen Umsetzungen aufgeklärt. Zum spektroskopischen Vergleich sowie als weitere Modelle für die Photostudien wurden zusätzlich einige Derivate von **8** mit einem Spiro-Dreiring (**27a – c**) in Position 5 hergestellt.

1. 5-Isopropylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2-carbonsäureester **11**

Die teilweise schon früher bei der Herstellung der Isopropylidennorbornadienester **10a** und **c** aus 6,6-Dimethylfulven und PM bzw. ADM in geringen Mengen isolierten



	a	b	c	d	e	f
R ¹	H	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H
R ²	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃			
R ³	H	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅

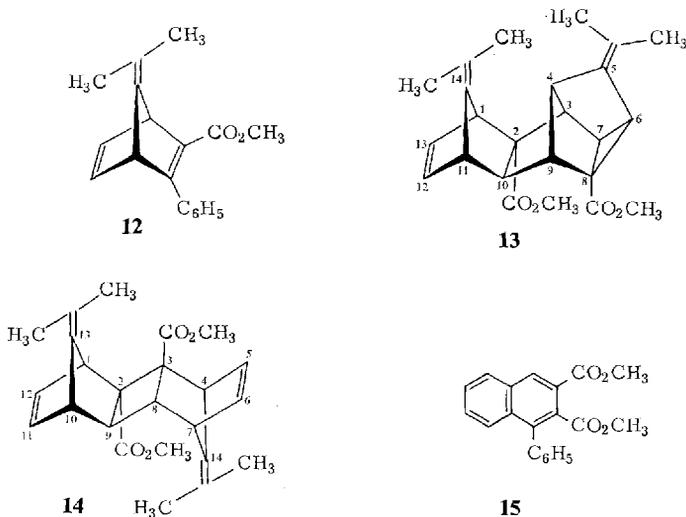
⁸⁾ Das vor kurzem bekannt gewordene Grundgerüst **2**⁹⁾ und das 7,7-Dimethylderivat¹⁰⁾ sind nur über sehr aufwendige Synthesen und nur in bescheidenen Mengen zugänglich.

⁹⁾ R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 533 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 512 (1972).

¹⁰⁾ H.-D. Martin und D. Forster, *Angew. Chem.* **84**, 65 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 54 (1972).

¹¹⁾ H. Kwart und K. King, *Chem. Rev.* **68**, 415 (1968).

1:2-Addukte **11a** bzw. **c**²⁾ sowie **11b** lassen sich ausgehend von den isolierten Homodienen **10a, c** im Temperaturbereich von 120–150°C (z. T. im Bombenrohr) aus komplexen Produktgemischen mit Ausbeuten von 36–47% kristallin isolieren. Das Ausbleiben der Addition von ADM an **10c** zu **11d** ist im Einklang mit der Stereoselektivität der Additionen von ADM an **10a** und von PM an **10c**; es werden nur **11b** bzw. **c** gebildet, die Juxtaposition von zwei Esterresten an C-1 und C-9 wird also jeweils vermieden. Größere Schwierigkeiten machte die Umsetzung von **10a** mit Phenylpropioisäure-methylester (PhPM); die nur zu 15% bzw. <5% gebildeten Addukte **11e** und **11f** konnten nicht zur Kristallisation gebracht und auch nach mehrfacher chromatographischer Trennung nicht völlig rein erhalten werden. Die wichtigsten Nebenprodukte haben wir in diesem Fall isoliert und als [4+2]-Addukt des aus **10a** entstandenen 6,6-Dimethylfulvens mit PhPM (**12**, ca. 10%)²⁾, als Dimere von **10a** (**13** 29%, **14**, 8%) bzw. von PhPM (**15**, 30%) charakterisiert.



Die für die Struktur der „Methyldeltacyclene“ **11** typischen spektroskopischen Daten sind in der Tab. zusammengestellt. Die längstwelligsten UV-Maxima sind in der Regel um wenige nm gegenüber den Maxima der analog substituierten „Deltacyclene“ rotverschoben⁶⁾, was möglicherweise auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Äthylenchromophoren hinweist. Am Beispiel des Diesters **11a** und des Triesters **11b** wurden durch Entkopplungsexperimente bei 100 MHz die Kopplungsparameter exakt bestimmt; sie liegen durchweg in der für das „Deltacyclen“- bzw. das Norbornengerüst üblichen Größenordnung^{6,12)}. Durch das NMR-Kopplungsmuster ist auch die in **11a–c** postulierte Stellung der Esterreste und mithin die — unter sterischen und mechanistischen Gesichtspunkten ohnehin plausible — Additionsrichtung von PM bzw. ADM an **10a** bzw. **c** festgelegt. Für die Zuordnung

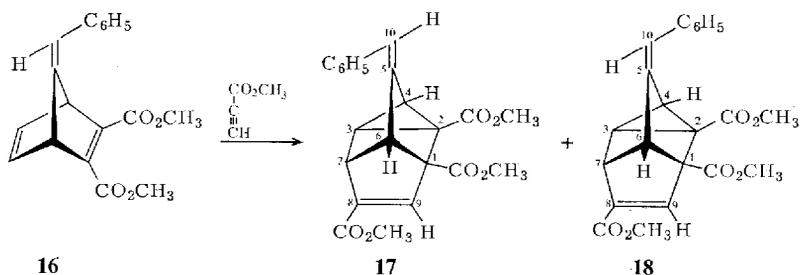
¹²⁾ P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964); E. Snyder und B. Franzus, ebenda **86**, 1166 (1964); E. W. Garbisch, jr., Chem. Commun. **1967**, 280.

der PhPM-Addukte **11e, f** war die Annahme maßgebend, daß die Estergruppe das vicinale Proton stärker entschirmt als der Phenylrest¹³⁾, dem Isomeren mit dem tieferen 1-H-Signal und dem höheren 7-H-Signal mithin die Struktur **11e** zugehört¹⁵⁾.

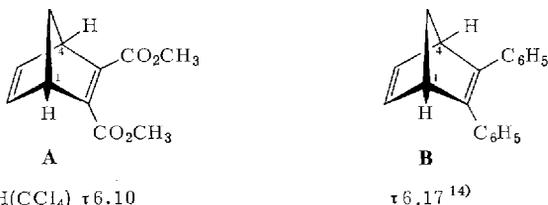
13 und **14** sind durch Elementaranalyse und Massenspektrum als Dimere von **10a** ausgewiesen; sie entstehen auch nach längerem Erhitzen (120°C) reiner Proben von **10a**. Das NMR-Spektrum (exp. Teil) liefert die für die Struktur **13** bestimmenden Daten; insbesondere ergibt sich die sterische Anordnung an C-10 aus dem Singulettcharakter (Halbwertsbreite 2.0 Hz) des 10-H-Signals. Die Stellung des Substituenten an C-8 — die Alternative wäre Stellung an C-7 — ist jedoch anhand der vorhandenen Informationen nicht bewiesen; sie wird indes wegen der Analogie mit der Orientierung der Esterreste in **11a** vermutet. Auch im Falle von **14** ist die *exo-exo*-Struktur wegen der kleinen Kopplung (<1 Hz) zwischen 7-H, 8-H bzw. 9-H, 10-H fraglos, die Stellung der Esterreste indes nicht eindeutig. Zugunsten der in **14** formulierten 2,3-Stellung und gegen die 2,8-Stellung der Estergruppen spricht allerdings die stark unterschiedliche Stabilität der infrage kommenden intermediären Diradikale.

2. (*E*)- und (*Z*)-5-Benzylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-1,2,8-tricarbonsäure-trimethylester (**17, 18**)

In der Photochemie des Systems **5** ist die *cis,trans*-Isomerisierung um die 5,10-Doppelbindung ein potentieller Konkurrenzprozeß⁷⁾. Im Zusammenhang mit photochemischen Fragen wurden Derivate von **5** benötigt, anhand derer die relative Geschwindigkeit dieses Prozesses verfolgt werden konnte. Ausgehend vom Benzyliden-norbornadiendiester **16**²⁾ und Propiolsäure-methylester haben wir deshalb die *cis,trans*-isomeren Addukte **17** und **18** synthetisiert. Wegen der für eine ausreichend rasche Addition notwendigen Minimaltemperatur von ca. 130°C (Bombenrohr) läßt



¹³⁾ Vgl. die Lage der Multipllettzentren von 1-H (4-H) in A und B:



¹⁴⁾ G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **104**, 182 (1971).

¹⁵⁾ Dieses sicherlich nicht überzeugende Argument wird abgestützt durch das Ergebnis der direkten Belichtung von **11e** (und zudem von **20e, f**)⁷⁾.

sich auch bei diesen Reaktionspartnern die Bildung mehrerer Nebenprodukte – u. a. 6-Phenylfulven, 6-Phenyl-2,3-fulvendicarbonsäure-dimethylester – nicht vermeiden. Nach chromatographischer Anreicherung können **17** (Schmp. 123°C, 15%) und **18** (Schmp. 141°C, 25%) durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol in einer Gesamtausbeute von ca. 40% rein erhalten werden.

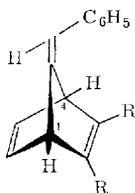
Die spektroskopischen Daten (Tab.) sowie der Nachweis eines photochemischen Gleichgewichtes⁷⁾ weisen **17** und **18** als *cis,trans*-Isomere aus. Nicht ganz zweifelsfrei allerdings bleibt die Zuordnung. Diese basiert darauf, daß der paramagnetische Anisotropieeffekt der Phenylgruppe sich in **17** besonders auf δ H-6, in **18** auf δ H-4 auswirken sollte. Dem Isomeren mit dem gegenüber **11c** um 0.4–0.5 ppm niedrigeren 6-H-Signal sollte demnach die (*E*)-Struktur, demjenigen mit dem um ca. 0.4 ppm niedrigeren 4-H-Signal die (*Z*)-Struktur zukommen¹⁶⁾:

	11c	17	18
τ 4-H	6.96	6.94	6.6
τ 6-H	7.09	6.63	7.19

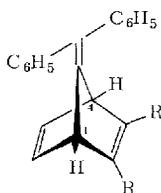
3. 5-Benzhydrylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-carbonsäureester (**20**)

Die mit **10a, c** vergleichbar stabilen Benzhydrylidennorbornadienester **19a, c** verhalten sich gegenüber Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Propiolsäure-methylester und Phenylpropiolsäure-methylester (PhPM) entsprechend. Die zu 18–60% isolierten Addukte **20a–f** sind wiederum von mehreren Nebenprodukten begleitet, die größtenteils aus Retro-Diels-Alder-Spaltungen und Oligomerisierungen von **19a, c** bzw. der dienophilen Partner resultieren. Einige dieser Produkte wurden bei der Reaktion von **19a** mit PhPM (als **15, 21–23**) aufgeklärt.

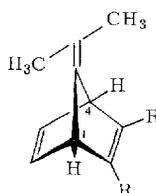
¹⁶⁾ Mit dieser Zuordnung stehen die 4-H- bzw. 6-H-Verschiebungen im Benzhydrylidentriester **20c** nicht im Widerspruch. Daß der entschirmende Effekt der Phenylgruppen auf 6-H bzw. 4-H in **17** und **18** nachhaltiger ist als in **20c** (vgl. auch **11c**) findet in der sehr viel besseren koplanaren Einstellung der Phenylreste in **17** und **18** eine auch durch die Modelle **C, D** und **E** erhärtete Deutung. Wegen der Verdrillung im 1,1-Diphenyläthylenchromophor von **D** ist der anisotrope Einfluß der Phenylreste auf 1-H, 4-H offensichtlich abgeschwächt.

**C**

1-H τ 5.77
4-H τ 5.31

**D**

τ 5.58
 τ 5.58

**E**

R = CO₂CH₃
 τ 5.66
 τ 5.66

Eine weitere Bestätigung für die Konfigurationen **17** und **18** bieten deren Photoprodukte⁷⁾.

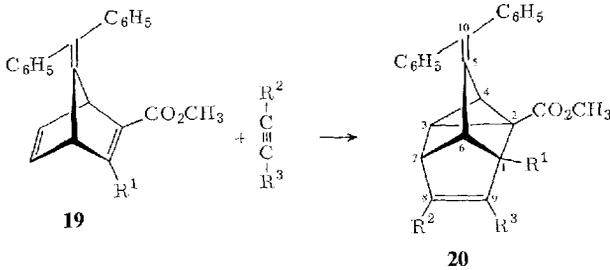
UV- und NMR-Daten der Addukte **11a**—**f**, **17**, **18**, **20a**—**f** und **27a**—**c**

Verb.	UV (Äthanol) λ_{\max} (nm, ϵ)	NMR (τ -Werte)								OCH ₃	J (Hz)
		1-H	3-H	4-H	6-H	7-H	9-H	10-H	Phenyl (Säuro- cyclopropan)		
11a	237 (11000)	~7.0 ^a	7.68	7.13	7.33	~6.8	2.96	8.25 8.36		6.30 6.38	$J_{1,9} = 3.0$; $J_{3,4} = 5.0$; $J_{1,6} = 1.3$; $J_{1,7} = 1.3$; $J_{4,6} = 1.7$; $J_{7,9} = 0.9$
11b	250 (10500)	6.71 ^a	7.53	7.07	7.14	6.90		8.22 8.34		6.26 6.28 6.38	$J_{1,6} = 2.5$; $J_{1,7} = 1.7$; $J_{3,4} = 5.0$; $J_{3,6} = 1.8$; $J_{4,6} = 1.8$
11c	236 (10600)	a	7.55	6.96	7.09	6.80	2.85	8.19 8.38		6.29 6.34 6.39	$J_{3,4} = 5.0$; $J_{4,6} = 1.7$; $J_{7,9} = 1.0$
11e	275 (10000)	6.41 ^a	7.55	7.10	7.15	6.92		8.22 8.33	2.4—3.0	6.34	$J_{3,4} = 6.0$; $J_{4,6} = 1.5$
11f	273	~6.7 ^b	7.47	~7.2	~7.2	~6.7		8.25 8.36	2.1—2.4 (2H) 2.6—3.0 (3H)	6.41	$J_{3,4} = 6.0$
17	241 (14400) 266 (13800)	a	7.42	6.94	6.63	~6.6	unter Phenyl	3.58		6.21 6.26 6.31	$J_{3,4} = 5.0$
18	242 (15000) 266 (13700)	a	7.40	~6.6	7.19	~6.6	2.61	3.63	2.5—2.6	6.22 6.27 6.33	$J_{3,4} = 5.2$
20a	230 (18400) 275 (16000)	6.64 ^a	7.43	6.92	7.12	~6.6	unter Phenyl		2.5—2.9	6.20 6.28	$J_{3,4} = 5.3$; $J_{4,6} = 1.5$

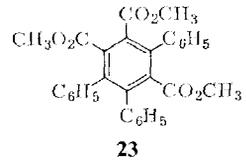
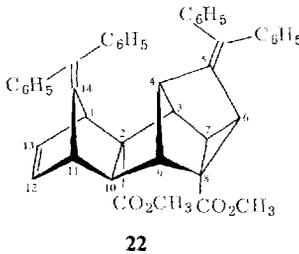
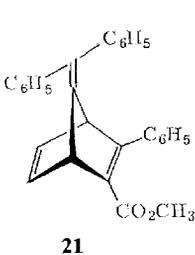
Tab. (Fortsetzung)

Verb.	UV (Δ thianol) λ_{\max} (nm, ϵ)	1-H	3-H	4-H	6-H	7-H	9-H	NMR (τ -Werte)		OCH ₃	J (Hz)
								10-H =C(CH ₃) ₂	Phenyl (Spro- cyclopropan)		
20b	231 (19600) 276 (15100)	~6.4 ^{a)}	7.35	6.94	7.00	6.62		2.5—3.1		6.21 6.25 6.36	$J_{3,4} = 5.0; J_{4,6} = 1.5$
20c	230 (20300) 275 (15400)	a)	7.41	6.87	7.03	6.55	unter Phenyl	2.3—3.2		6.26 6.31 6.39	$J_{3,4} = 5.0; J_{4,6} = 1.5$
20e	228 (21200) 285 (20400)	6.03 ^{b)}	7.45	6.78	6.98	6.98		2.5—3.0		6.48 6.69	$J_{3,4} = 5.0; J_{4,6} = 2.8$
20f	228 (20200) 285 (20200)	6.39 ^{b)}	7.23	6.90	7.07	6.47		2.0—2.3 (2H) 2.6—3.0 (13H)		6.35 6.55	$J_{3,4} = 5.0; J_{4,6} = 1.5$
27a	232 (8000)	6.72 ^{a)}	7.73	7.90	8.35	6.83	2.93	(9.3—9.7)		6.39 6.47	$J_{1,6} = 2.4; J_{1,7} = 1.4;$ $J_{1,9} = 3.2; J_{3,4} = 5.0;$ $J_{3,6} = 1.0; J_{3,7} = 1.6;$ $J_{4,6} = 1.6; J_{6,7} = 2.6;$ $J_{7,9} = 1.0$
27b	237 (6700)	6.57 ^{a)}	7.61	7.85	8.75	6.75		(9.2—9.7)		6.26 6.28 6.40	$J_{1,6} = 2.4; J_{1,7} = 1.4;$ $J_{3,4} = 5.0; J_{3,6} = 1.0;$ $J_{3,7} = 1.4; J_{4,6} = 1.7;$ $J_{6,7} = 2.6$
27c	227 (6900)	a)	7.60	7.71	8.04	6.61	2.85	(8.9—9.7)		6.27 6.29 6.38	$J_{3,4} = 5.0; J_{4,6} = 1.0;$ $J_{3,7} = 1.1; J_{4,6} = 1.6;$ $J_{6,7} = 2.4; J_{7,9} = 1.1$

a) In CCl₄.b) In C₆D₆.

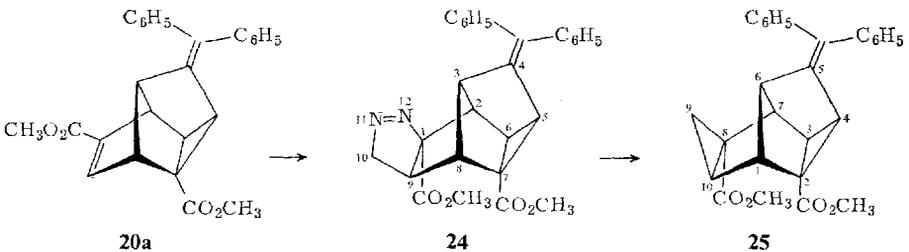


	a	b	c	d	e	f
R ¹	H	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H
R ²	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃			
R ³	H	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅

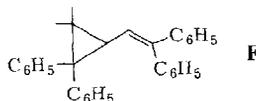


Anders als bei **11a–f** ist bei **20a–f** der exocyclische Partialchromophor für das längstwellige UV-Maximum (275–285 nm, Tab.) verantwortlich¹⁷⁾.

Auf das generelle Problem der Unabhängigkeit der einzelnen Partialchromophore soll hier nicht eingegangen werden. Immerhin ist die Feststellung bemerkenswert, daß für das aus **20a** über das Pyrazolin **24** gewonnene Produkt **25** ein um 14 nm blauverschobenes längstwelliges Absorptionsmaximum [λ_{max} (Äthanol) 261 nm, $\epsilon = 17500$] registriert wird.



¹⁷⁾ Für das Modell **F** wurde ein längstwelliges Maximum bei 271 nm ($\epsilon = 16400$) registriert¹⁸⁾.



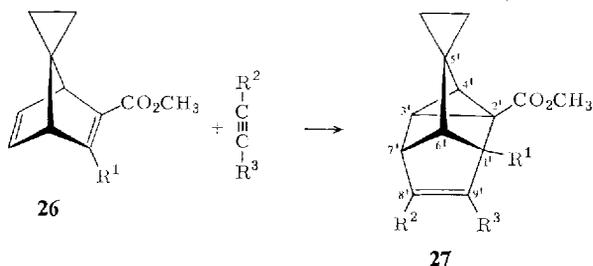
¹⁸⁾ H. E. Zimmerman und R. S. Mariano, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1718 (1969).

Die NMR-Parameter der Verbindungsreihen **11** und **20** gleichen sich weitgehend mit dem Unterschied, daß die τ -Werte der Gerüstprotonen in der Benzhydryliden-Reihe um rund 0.1–0.35 ppm kleiner sind. Speziell die auf den ersten Blick überraschende Ähnlichkeit der 4-H- und 6-H-Werte der beiden Reihen kann mit der Verdrillung im Benzhydryliden-Teil und der deshalb verminderten entschirmenden Wirkung der Phenylkerne erklärt werden. Die Orientierung von Phenyl- und Estergruppen bei den PhPM-Addukten **20e, f** wurde ursprünglich, wie schon im Falle von **11e, f**, aus dem für sich allein nicht überzeugenden Argument abgeleitet, daß ein Methoxycarbonylrest an C-9 bzw. C-8 1-H bzw. 3-H und 7-H stärker entschirmt als ein Phenylrest¹⁹⁾.

Von den isolierten Nebenprodukten wurde **21** zum Vergleich aus 6,6-Diphenylfulven und PhPM hergestellt. Das *exo,exo*-5,14-Dibenzhydrylidenhexacyclo-[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}.0^{6,8}]tetradece-12-en-Gerüst des Dimeren von **19a** (**22** läßt sich auch aus **20a** und 6,6-Diphenylfulven gewinnen) ergab sich aus den bereits bei **13** diskutierten Kriterien. Hinsichtlich der Stellung der Estergruppe an C-8 besteht die gleiche Unsicherheit.

4. Spiro{cyclopropan-1,5'-tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8'-en}-carbon-säureester (**27**)

Die gegenüber **10a, c** und **19a, c** geringere Zerfallsneigung der Spironorbornadienester **26a, c**²⁰⁾ erlaubt bei den Umsetzungen mit Propiolsäure-methylester und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (sied. Toluol bzw. 150°C im Bombenrohr) Ausbeuten an kristallinen Addukten **27a–c** von 65–76%.



	R ¹	R ²	R ³
a	H	CO ₂ CH ₃	H
b	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
c	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₁₁ H ₃	H

Die UV- wie auch die NMR-Daten (Tab.) entsprechen in allen Details den Erwartungen; für die gegenüber 4-H und 6-H in beispielsweise **20a** um 1.02 bzw. 1.23 ppm erhöhte Abschirmung dieser Protonen in **27a** ist der vielfach beobachtete diamagnetische Effekt des Spirocyclopropanringes mitverantwortlich²¹⁾.

¹⁹⁾ Die Richtigkeit dieser Zuordnung ließ sich durch die Aufklärung der Substituenten-anordnung in den Photoprodukten erhärten⁷⁾.

²⁰⁾ W. Eberbach, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1964; vgl. H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968).

²¹⁾ W. Eberbach und H. Prinzbach, Chem. Ber. **102**, 4164 (1969), dort I. c. 9, 12).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium (M. B.).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem Bock-Monoskop bestimmt und nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden an einem Zeiss DMR 21, die IR-Spektren an einem PE Infracord, die NMR-Spektren an einem Varian A-60 A bzw. HA 100, die Massenspektren an einem Atlas CH-4 Spektrometer registriert. Alle τ -Werte der NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums bzw. des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt.

5-Isopropylidientetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,8-dicarbon säure-dimethylester (11a): Die Mischung von 5.7 g (0.03 mol) **10a**²⁾ und 8.4 g (0.1 mol) Propiolsäure-methylester (hinfort PM) wird unter N₂-Atmosphäre im Bombenrohr 48 h auf 150°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. PM wird der ölige Rückstand fraktioniert destilliert: Bei 150°C/0.01 Torr geht ein zähcs, farbloses Öl über (ca. 3.5 g); aus Methanol (0°C) 2.8 g (34%) farblose Nadeln; Schmp. 64–65°C. Neben **11a** wurde kein weiteres isomeres Addukt gefunden.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1730 (C=O), 1612 (C=C) cm⁻¹.

C₁₆H₁₈O₄ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 69.81 H 6.60

5-Isopropylidientetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,8,9-tricarbon säure-trimethylester (11b): Die Mischung von 7.6 g (0.04 mol) **10a**²⁾ und 11.4 g (0.08 mol) Acetylendicarbon säure-dimethylester (hinfort ADM) wird unter N₂-Atmosphäre im Bombenrohr 48 h auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. ADM wird der zähe, braune Rückstand fraktioniert destilliert; bei 72°C/0.3 Torr geht der Rest an **10a**, bei 190–210°C/0.1 Torr der Triester **11b** als farbloses, zähflüssiges Öl (ca. 7.5 g) über. Aus Methanol (–15°C) 6.1 g (46%) farblose Nadeln; Schmp. 95°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1727 (C=O); 1620 (C=C) cm⁻¹. — MS: *m/e* 332 (M⁺, 32%); 300 (40); 285 (63); 273 (85); 241 (100); 214 (43); 153 (48); 115 (39); 59 (48).

C₁₈H₂₀O₆ (332.3) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.03 H 6.35

5-Isopropylidientetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-1,2,8-tricarbon säure-trimethylester (11c): Die Lösung von 7.5 g (0.03 mol) **10c**²⁾ und 8.4 g (0.1 mol) PM in 10 ml absol. Toluol wird unter N₂-Atmosphäre im Bombenrohr 48 h auf 130°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des Toluol-PM-Gemisches wird der braune, ölige Rückstand an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Aus der Hauptfraktion erhält man ein farbloses Öl (ca. 5.5 g), das aus Methanol (0°C) in farblosen Nadeln kristallisiert: 4.7 g (47%), Schmp. 108–109°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1730 (C=O); 1612 (C=C) cm⁻¹.

C₁₈H₂₀O₆ (332.3) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.89 H 5.99

Umsetzung von 10a mit Phenylpropiolsäure-methylester (PhPM): 3.8 g (0.02 mol) **10a** und 12.0 g (0.075 mol) PhPM werden unter N₂ bis zur vollständigen Umsetzung von **10a** (NMR-Kontrolle; ca. 12 h) auf 140°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. PhPM wird der tief gelbbraune Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Chloroform chromatographiert; in folgender Reihenfolge wurden die Produkte isoliert: Rest an PhPM; 6,6-Dimethylfulven; *7-Isopropyliden-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (12)²⁾ (ca. 10%); *5-Isopropyliden-8-phenyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,9-dicarbon säure-dimethylester**

(**11e**). Dieses rohe Addukt enthält noch geringe Mengen **11f**, von welchem es nur durch wiederholte Chromatographie an einer SiO₂-Säule (CHCl₃) befreit werden kann. Farbloses Öl (900 mg; 14%). — UV und NMR: s. Tab. — IR (Film): u. a. 2903, 1715, 1595, 1497, 758, 692 cm⁻¹.

C₂₂H₂₂O₄ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 Gef. C 75.76 H 6.02

Das aus mehreren Ansätzen angesammelte Isomere **11f** war auch nach wiederholten Trennungsoperationen an SiO₂ (Säule, Platte) noch durch **11e** verunreinigt, so daß außer der NMR-Analyse (Tab.) keine weitere Charakterisierung vorgenommen wurde.

exo,exo-5,14-Diisopropylidenhexacyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}.0^{6,8}]tetradec-12-en-2,8-dicarbon-säure-dimethylester (13): Das anschließend an **11e** eluierte **13** kristallisiert aus Methanol in farblosen Tafeln, 1.1 g (29%); Schmp. 171°C.

UV (Äthanol): λ_{max} 275 nm (ε = 480); 221 (Schulter, 9000). — IR (KBr): u. a. 3050, 2945, 2880, 1728 cm⁻¹. — NMR (C₆D₆): τ 3.71 (M, AX, 12-H, J_{12,13} = 5.5, J_{11,12} = 2.2, J_{12,1} = 0.7 Hz); 3.92 (M, XA, 13-H, J_{13,12} = 5.5, J_{13,1} = 2.1, J_{13,11} = 0.8 Hz); 6.50 (S, OCH₃); 6.56 (S, OCH₃); 6.6–6.75 (M, 4-H); 6.95 (M, 11-H); 7.00 (S, Halbwertsbreite 2.0 Hz, 10-H); 7.44 (dD, J_{6,7} = 5.0, J_{6,4} = 1.5 Hz); 7.6–7.9 (M, 3-H, 9-H); 8.08 (M, 7-H, J_{7,6} = 5.0, J_{7,3} = 1.9, J_{7,4} = 1.3 Hz); 8.37 (S, CH₃); 8.42 (S, CH₃); 8.46 (S, CH₃); 8.51 (S, CH₃).

C₂₄H₂₈O₄ (380.4) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.65 H 7.60

13,14-Diisopropylidenpentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (14): Die nach **13** eluierten und eventuell noch mit **13** stark verunreinigten Fraktionen werden wiederholt mit Chloroform an SiO₂ chromatographiert: farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 144–145°C, 320 mg (8%).

UV (Äthanol): λ_{max} 282 nm (ε = 990), 2.45 (1700). — IR (KBr): u. a. 2975, 2935, 2880, 1730 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 3.76 (M, AX, 6(11)-H; J_{6,5} = J_{11,12} = 6.5, J_{6,7} = J_{11,10} = 3.5 Hz); 4.10 (M, XA, 5(12)-H; J_{5,6} = J_{12,11} = 6.5, J_{5,4} = J_{12,1} = 3.5 Hz); 6.36 (S, 2 OCH₃); 6.50 (M, 1(4)-H); 6.76 (M, 7(10)-H); 8.32 (S, Halbwertsbreite 1.9 Hz, 8(9)-H); 8.42 (S, 2 CH₃); 8.57 (S, 2 CH₃).

C₂₄H₂₈O₄ (380.4) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.79 H 7.42

13 und **14** entstehen im Verhältnis ca. 5:1 beim Erhitzen von **11a** auf 120°C.

1-Phenyl-2,3-naphthalindicarbon-säure-dimethylester (15): Die letzten Fraktionen werden eingengt, der Rückstand wird mehrfach aus Methanol umkristallisiert: Das Produkt ist identisch mit dem bei der Pyrolyse von PhPM (140°C) erhältlichen **15**, Ausb. 3.6 g (30%).

(E)- und (Z)-5-Benzylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-1,2,8-tricarbon-säure-trimethylester (17, 18): Das Gemisch von 3.0 g (0.01 mol) **16**²⁾ und 3.2 g (0.04 mol) PM wird unter N₂ 72 h im Bombenrohr auf 130°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. PM wird der braune Rückstand an einer SiO₂-Säule mit Chloroform chromatographiert. Zuerst werden ca. 30% 6-Phenylfulven und 6-Phenyl-2,3-fulvendicarbon-säure-dimethylester, ca. 20% **16** und schließlich ein Gemisch (zusammen ca. 40%) aus **17** und **18** isoliert. Bei der fraktionierten Kristallisation aus Methanol fällt zuerst **18** in langen, farblosen Kristallen aus. 950 mg (25%), Schmp. 141°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 2950, 1720, 1605, 754, 698, 675 cm⁻¹.

C₂₂H₂₀O₆ (380.4) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.72 H 5.49

Aus den Mutterlaugen von **18** scheidet sich **17** in feinen Klumpen ab. 570 mg (15%), Schmp. 123°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 3000, 2950, 1715, 1598, 756, 695 cm⁻¹.

C₂₂H₂₀O₆ (380.4) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.61 H 5.50

5-Benzhydrylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (20a): Die Lösung von 3.2 g (0.01 mol) **19a**²⁾ und 3.4 g (0.04 mol) PM in 50 ml absol. Toluol wird unter N₂ 48 h rückfließend erhitzt. Der braune, zähe Destillationsrückstand (10 Torr) wird aus siedendem Aceton umkristallisiert: Zuerst fällt aus verdünnter Lösung eine geringe Menge (ca. 5%) **22**, anschließend **20a** in farblosen Kristallen, 2.4 g (60%), Schmp. 190°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1730, 1605, 1495, 1445, 757, 705 cm⁻¹.

C₂₆H₂₂O₄ (398.4) Ber. C 78.37 H 5.57 Gef. C 78.28 H 5.82

Mit 72% Ausb. wird **22** (farblose Kristalle, Schmp. 241°C) bei der Umsetzung von 6,6-Diphenylfulven (1.2 g, 0.05 mol) und **20a** (1.2 g, 0.03 mol) (25 ml Toluol; 72 h, 100°C) gewonnen.

UV (Äthanol): λ_{max} 218 nm (Schulter, ε = 20400); 225 (Schulter, 18800); 250 (19500). — NMR: τ 2.6–3.9 (M, 22H); 6.25–6.35 (7H); 6.55–6.60 (M; 2H); 7.05 (S, 1H); 7.2–7.5 (M, 3H); 8.05 (dD, 1H). — MS: m/e 628 (M⁺).

C₄₄H₃₆O₄ (628.7) Ber. C 83.95 H 5.77 Gef. C 83.78 H 5.53

5-Benzhydrylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,8,9-tricarbonsäure-trimethylester (20b): Die Lösung von 3.1 g (0.01 mol) **19a**²⁾ und 14.2 g (0.11 mol) ADM in 10 ml absol. Toluol wird unter N₂ 48 h unter Rückfluß erhitzt. Der braune, zähe Destillationsrückstand (10 Torr) wird an einer Kieselgelsäule zuerst mit Benzol ausgewaschen und anschließend mit Chloroform chromatographiert. Aus Methanol (0°C) 2.3 g (51%) farblose Kristalle; Schmp. 119–120°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1739, 1635, 1605, 1492, 1442, 758, 709 cm⁻¹. — MS: m/e 456 (M⁺; 17%); 424 (17); 365 (36); 278 (60); 204 (59); 173 (59); 109 (51); 41 (100).

C₂₈H₂₄O₆ (456.5) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.34 H 5.32

5-Benzhydrylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-1,2,8-tricarbonsäure-trimethylester (20c): Die Mischung von 3.7 g (0.01 mol) **19c**²⁾ und 4.2 g (0.05 mol) PM wird unter N₂ im Bombenrohr 84 h auf 140°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. PM wird der zähe, braune Rückstand auf einer Kieselgelsäule chromatographiert; zuerst werden mit CCl₄ ca. 2 g **19c**, anschließend mit CHCl₃ ca. 1 g öliges **20c** eluiert; aus Methanol (0°C) 0.82 g (18%) farblose Nadeln; Schmp. 151–152°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1740, 1610, 1480, 1447, 762, 710 cm⁻¹.

C₂₈H₂₄O₆ (456.5) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.96 H 5.55

Umsetzung von 19a mit Phenylpropioisäure-methylester (PhPM): 3.1 g (0.01 mol) **19a**²⁾ und 12.0 g (0.075 mol) PhPM werden unter N₂ bis zu ca. 30% Umsatz (ca. 5 h) auf 160°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. PhPM wird der zähflüssige, tiefbraune Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Chloroform chromatographiert. In nachstehender Reihenfolge (NMR-Kontrolle) wurden die Produkte isoliert: Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt **19a** (ca. 2 g); 6,6-Diphenylfulven; 6,6-Diphenyl-2-fulven-carbonsäure-methylester; 7-Benzhydryliden-3-phenyl-2,5-norbomnadien-2-carbonsäure-methylester (**21**); die Addukte **20e** und **20f** sowie das Dimere **22** von **19a** und das PhPM-Dimere **15** und Trimere **23**.

5-Benzhydryliden-8-phenyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,9-dicarbonsäure-dimethylester (20e): Die an **20e** angereicherten Chromatografiefraktionen werden eingeeengt, der noch schwach gelbe Rückstand mehrfach aus Methanol/Aceton (3:1) umkristallisiert; 490 mg (ca. 35%, bezogen auf umgesetztes **19a**) farblose Kristalle, Schmp. 162–163°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 3050, 2930, 1710, 1662, 1655, 1565, 1490, 765, 695 cm⁻¹.

C₃₂H₂₆O₄ (474.5) Ber. C 80.99 H 5.52 Gef. C 80.79 H 5.63

5-Benzhydryliden-9-phenyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (20f): Die noch wenig **20e** enthaltenden Fraktionen aus drei Ansätzen werden vereinigt und

noch einmal an einer Kieselsäuresäule mit Chloroform getrennt, der Rest an **20e** durch mehrfache Kristallisation aus Methanol/Aceton (2:1) entfernt. Bez. auf umgesetztes **19a** ergibt sich eine Ausb. an isoliertem **20f** von ca. 5%; farblose Kristalle, Schmp. 168–169°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 3300, 2950, 1720, 1698, 1622, 1600, 1495, 758, 698 cm⁻¹.

C₃₂H₂₆O₄ (474.5) Ber. C 80.99 H 5.52 Gef. C 81.02 H 5.52

7-Benzhydryliden-3-phenyl-2,5-norbornadien-2-carbonsäure-methylester (21): Das aus Methanol in farblosen Nadeln kristallisierende **21** wurde auch aus 6,6-Diphenylfulven und PhPM (3 g) (120°C) in geringen Ausbeuten (ca. 10%) erhalten: rötliche, feine Nadeln, Schmp. 141°C.

UV (Äthanol): λ_{max} 260 nm (ε = 22400); 228 (20400). — IR (KBr): u. a. 3020, 2925, 1720, 1590, 1570, 1492, 760, 741, 698 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 2.2–3.1 (M, 15 Phenylprotonen, 5-H, 6-H); 5.34 (M, 1-H, J_{1,2} = 3.0, J_{1,3} = 1.2, J_{1,4} = 2.2 Hz); 5.63 (M, 4-H, J_{2,4} = 1.3, J_{3,4} = 3.0 Hz); 6.32 (S, OCH₃).

C₂₈H₂₂O₂ (390.5) Ber. C 86.12 H 5.68 Gef. C 86.06 H 6.10

exo,exo-5,14-Dibenzhydrylidenhexacyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,9}.0^{6,8}]tetradec-12-en-2,8-dicarbon-säure-dimethylester (22): Der Rückstand der eventuell durch **15** und **23** verunreinigten Fraktion wird mehrfach aus Aceton umkristallisiert: 950 mg (40%) farblose Kristalle, Schmp. 241°C.

UV (Äthanol): λ_{max} 250 nm (ε = 19500); 225 (18800); 219 (Schulter, 20400). — IR (KBr): u. a. 1725, 1602, 1493, 1442, 709 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ 2.6–3.5 (M, 20 Phenylprotonen); ~3.4 (M, 13-H); 3.8 (M, 12-H); 6.25 (S, OCH₃); ~6.3 (11-H, verdeckt); 6.35 (S, OCH₃); 6.55–6.60 (M, 1-H, 4-H); 7.05 (S, 10-H); 7.2–7.5 (M, 3-H, 6-H, 9-H); 8.05 (M, 7-H, J_{6,7} = 5.0 Hz). — MS: m/e 628 (M⁺).

C₄₄H₃₆O₄ (628.7) Ber. C 83.95 H 5.77 Gef. C 83.78 H 5.53

4-Benzhydryliden-11,12-diazapentacyclo[7.3.0.0^{2,6}.0^{3,8}.0^{5,7}]dodec-11-en-1,7-dicarbon-säure-dimethylester (24): Der Lösung von 800 mg (0.002 mol) **20a** in 100 ml Äther wird das aus 1.5 g Nitrosomethylharnstoff mit 6 ml 40proz. KOH-Lösung in 150 ml Äther freigesetzte Diazomethan zugegeben. Nach 7-tägigem Stehenlassen wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 850 mg (96%) farblose Kristalle; Schmp. 149°C (Zers.).

UV (Äthanol): λ_{max} 320 nm (ε = 360); 260 (18800); 227 (16200). — IR (KBr): u. a. 3030, 2905, 1725, 1655, 1602, 1555, 1497, 751, 725, 699 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ 2.6–3.1 (10 Phenylprotonen); 5.25 (dD, 10-H_c, J_{10c,10t} = 18.0, J_{9,10c} = 8.0 Hz); 5.72 (dD, 10-H_t, J_{10c,10t} = 18.0, J_{9,10t} = 4.0 Hz); 6.20 (S, OCH₃); 6.33 (S, OCH₃); 6.72 (dD, 2-H, J_{2,3} ≈ 2.0, J_{2,8} = 1.5 Hz); 7.03 (dD, 9-H, J_{9,10c} = 8.0, J_{9,10t} = 4.0 Hz); 7.32 (dD, 5-H, J_{5,6} = 5.0, J_{3,5} = 1.5 Hz); 7.6–7.7 (M, 6-H, 8-H); 8.00 (M, 3-H).

C₂₇H₂₄N₂O₄ (440.5) Ber. C 73.62 H 5.49 N 6.36 Gef. C 73.64 H 5.48 N 6.27

5-Benzhydrylidenpentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,10}]decan-2,8-dicarbon-säure-dimethylester (25): Die mit N₂ (reinst) gesättigte Lösung von 440 mg (1 mmol) **24** in 280 ml absol. Aceton wird bei -30°C mit einem Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenner belichtet (Pyrex-Filter), nach etwa 2 h ist die N₂-Entwicklung beendet. Aceton wird abdestilliert, der gelbliche Rückstand aus CCl₄/CHCl₃ (3:1) umkristallisiert; 395 mg (95%) farbloses Pulver, Schmp. 171°C.

UV (Äthanol): λ_{max} 261 nm (ε = 17500); 227 (Schulter, 16400). — IR (KBr): u. a. 2955, 1730, 1600, 1497, 769, 762, 740, 701 cm⁻¹. — NMR (C₆D₆): τ 2.7–3.1 (M, 10 Phenylprotonen); 6.75 (S, OCH₃); 6.78 (S, OCH₃); 7.05–7.11 (M, 1-H, 7-H); 7.13–7.26 (M, 4-H,

6-H); 7.61 (dD, 10-H, $J_{9_{exo},10} = 8.0$, $J_{9_{endo},10} = 5.5$ Hz); 7.9–8.1 (M, 3-H); 8.92 (dD, 9-H_{exo}, $J_{9_{exo},9_{endo}} = 5.5$ Hz); 9.42 (dD, 9-H_{endo}).

$C_{27}H_{24}O_4$ (412.5) Ber. C 78.62 H 5.86 Gef. C 78.58 H 6.00

Spiro{cyclopropan-1,7'-bicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien}-2'-carbonsäure-methylester (26a): Die Lösung von 9.2 g (0.1 mol) Spiroheptadien²²) und 16.8 g (0.2 mol) PM in 50 ml absol. Toluol wird unter N₂-Druck 36 h rückfließend gekocht. Toluol und überschüss. PM werden abgezogen (10 Torr), der Rückstand wird mit wenigen ml Methanol aufgenommen; beim Aufbewahren (0°C) kristallisiert langsam **26a** (4.1 g) aus; die Mutterlauge wird eingeeengt, der Rückstand destilliert, Sdp. 86°C/1 Torr; 6.4 g farbloses Öl (**26a**), das aus Methanol kristallisiert, Gesamtausb. 10.5 g (60%).

UV (Äthanol): λ_{max} 269 nm ($\epsilon = 1400$); 232 (3000). — IR (Film): u. a. 3116, 3003, 1723, 1610, 1557, 763, 697 cm^{-1} . — NMR (CCl₄): τ 2.42 (dD, 3-H, $J_{1,3} = 1.1$, $J_{3,4} = 3.0$ Hz); 3.02 (M, 6-H, $J_{1,6} = 3.0$, $J_{4,6} = 1.0$, $J_{5,6} = 5.4$ Hz); 3.23 (M, 5-H, $J_{1,5} = 1.0$, $J_{4,5} = 3.0$ Hz); 6.30 (S, OCH₃); 6.65 (M, 1-H, $J_{1,4} = 2.0$ Hz); 6.86 (M, 4-H); 9.4–9.6 (M, 4 Cyclopropylprotonen).

$C_{11}H_{12}O_2$ (176.2) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 74.92 H 7.03

Spiro{cyclopropan-1,5'-tetracyclo[4.3.0.02',4'.03',7']non-8'-en}-2',8'-dicarbonsäure-dimethylester (27a): Die Lösung von 1.8 g (0.01 mol) **26a** und 8.4 g (0.1 mol) PM in 20 ml absol. Toluol wird unter N₂ 36 h rückfließend gekocht. Toluol und überschüss. PM werden bei 10 Torr abdestilliert, der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert; 1.8 g (76%) farblose Kristalle; Schmp. 120–121°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1725 (C=O), 1610 (C=C) cm^{-1} .

$C_{15}H_{16}O_4$ (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 Gef. C 69.03 H 6.42

Spiro{cyclopropan-1,5'-tetracyclo[4.3.0.02',4'.03',7']non-8'-en}-2',8',9'-tricarbonsäure-trimethylester (27b): Wie vorstehend werden 8.8 g (0.05 mol) **26a** und 7.1 g (0.05 mol) ADM in 25 ml absol. Toluol umgesetzt. Toluol und überschüss. ADM werden abdestilliert (10 Torr), der Rückstand wird fraktioniert; die bei 190°C/0.01 Torr übergehende Fraktion wird an einer Kieselsäule mit CHCl₃ chromatographiert. Aus Methanol 10.3 g (65%) farblose Kristalle, Schmp. 79–80°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1705 (C=O), 1607 (C=C) cm^{-1} .

$C_{17}H_{18}O_6$ (318.3) Ber. C 64.14 H 5.70 Gef. C 64.23 H 5.68

Spiro{cyclopropan-1,5'-tetracyclo[4.3.0.02',4'.03',7']non-8'-en}-1',2',8'-tricarbonsäure-trimethylester (27c): Die Mischung von 11.7 g (0.05 mol) **26c**²⁰) und 8.4 g (0.1 mol) PM wird unter N₂ 48 h auf 150°C erhitzt. Nach Abziehen (10 Torr) des überschüss. PM wird der ölige Rückstand fraktioniert; das bei 210°C/0.1 Torr übergehende Öl kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln: 12.0 g (76%); Schmp. 82–84°C.

UV und NMR: s. Tab. — IR (KBr): u. a. 1738 (C=O); 1612 (C=C) cm^{-1} .

$C_{17}H_{18}O_6$ (318.3) Ber. C 64.14 H 5.70 Gef. C 64.22 H 5.90

²²) R. Riemschneider und R. Schönfelder, Z. Naturforsch. **18b**, 979 (1963).