

Photochemische Isomerisierungen im 5-Methylenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-System¹⁾

Horst Prinzbach*, Wolfgang Auge und Metin Bashudak

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

Eingegangen am 20. November 1972

Bei direkter und sensibilisierter (Aceton, Benzophenon) Anregung werden die 5-Benzhydryliden- bzw. 5-Benzylidenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-ester **11a–f** bzw. **22, 24** in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den 5-Benzhydryliden- bzw. 5-Benzylidetricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-estern **13a–f** bzw. **23, 25** isomerisiert. Die 5-Isopropylidenverbindungen **27a–d** liefern bei direkter Anregung ein Gemisch der entsprechenden Tricyclic **28a–d** und der 9-Isopropylidenebicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-ester **29a–d**. Letztere werden bei der Sensibilisierung mit Aceton ausschließlich gebildet. Die Umlagerung Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en → Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien kommt bei der direkten Belichtung des Spiro-Analogen **34** neben Lösungsmitteladdition nur in bescheidenem Umfang zum Zuge. In keinem Fall wurde eine $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition in nachweisbarem Ausmaß realisiert. Die spektroskopischen Daten sowie einige Umsetzungen der Photoprodukte (Thermolyse, Cycloadditionen) werden beschrieben.

Photochemical Isomerizations in the 5-Methylenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ene System¹⁾

Upon direct and sensitized (acetone, benzophenone) excitation the 5-benzhydrylidene- and 5-benzylidenetetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ene esters **11a–f** and **22, 24** are isomerized to the 5-benzhydrylidene- and 5-benzylidetricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-diene esters **13a–f** and **23, 25**, resp., in good to excellent yields. The 5-isopropylidene compounds **27a–d** upon direct excitation yield a mixture of the corresponding tricyclic products **28a–d** and the 9-isopropylidenebicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene esters **29a–d**. The latter are exclusively produced on sensitization by acetone. The tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ene → tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-diene transformation takes place to only a very limited extent in addition to solvent addition reactions upon direct excitation of the spiro-analogue **34**. In no case has a $[2\pi + 2\sigma]$ cycloaddition been achieved to a measurable extent. The spectral data and some transformations (pyrolysis, cycloadditions) of the photoproducts are described.

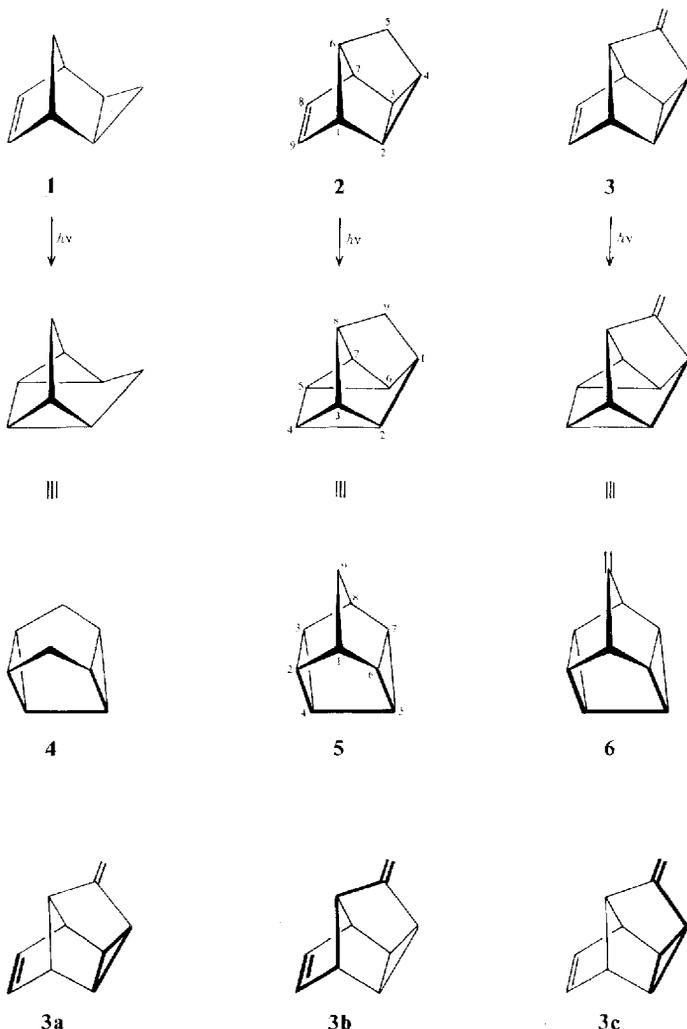
Unsere $[2\pi + 2\sigma]$ -Photoisomerisierungsstudien in Systemen wie *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**1** → **4**)²⁾ und Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en (**2** → **5**)²⁾ haben wir auf 5-Methylen-derivate von **2** ausgedehnt in der Erwartung, auf analoge Weise (**3** → **6**) einen Zugang zu den in 9-Stellung funktionalisierten Derivaten von **5** eröffnen zu können³⁾. Mit der zusätzlichen C=C-Doppelbindung werden allerdings zum

¹⁾ 49. Mitteil. in der Reihe „Photochemische Umwandlungen“; 48. Mitteil.: H. Prinzbach und D. Hunkler, Chem. Ber. **106**, 1804 (1973).

²⁾ Literaturübersicht s. l. c.¹⁾, dort Fußnote²⁾.

³⁾ Vorläufige Mitteilung: H. Prinzbach und W. Auge, Angew. Chem. **81**, 222 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 209 (1969).

Homovinylcyclopropan-Chromophor (**3a**) die weiteren Strukturmerkmale eines sterisch fixierten 1,5-Diens (**3b**)⁴⁾ bzw. Vinylcyclopropan (**3c**)⁵⁾ eingeführt. Es mußte deshalb im vorhinein mit den von diesen Partialchromophoren bekannten Konkurrenzreaktionen gerechnet werden. In den vorstehenden Arbeiten^{1,6)} haben wir eine Reihe von Substraten des Typs **3** beschrieben.



4) Vgl. z. B. W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2490 (1967); W. Eberbach und M. Perroud-Arguëlles, *Chem. Ber.* **105**, 3078 (1972); J. Meinwald und H. Tsuruta, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2579 (1970).

5) H. Kristinsson und G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5970 (1967); M. J. Jorgenson, ebenda **91**, 6432 (1969); D. L. Gavin und K. O. Henderson, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2069; P. H. Mazzocchi und R. C. Ladenson, *Chem. Commun.* **1970**, 469.

6) H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, *Chem. Ber.* **106**, 1822 (1973), vorstehend.

1. Photoisomerisierung der 5-Benzhydrylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonen-ester **11a–f**

Die Benzhydrylidenverbindungen **11a–f** weisen durchweg ein Absorptionsmaximum bei 275–285 nm auf⁶⁾ und wurden unter Einsatz eines Vycorfilters, vorzugsweise in Acetonitril, dem Licht eines Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenners ausgesetzt. Typisch ist der in Abb. 1 für **11c** skizzierte, UV-spektrometrisch verfolgte Reaktionsablauf: Das längstwellige Maximum des Substrats wird ersetzt durch ein um ca. 20 nm rotverschobenes Maximum, wobei die isosbestischen Punkte auf eine trotz der geringen Reaktionsgeschwindigkeit einheitliche Umwandlung schließen lassen. In der Tat wird jeweils nur ein einziges, durch Elementaranalyse und Molekülmasse-Bestimmung als isomer ausgewiesenes Photoprodukt (85–96% Ausb.) gefunden, wobei die vergleichsweise niedrige Ausbeute im Falle von **13f** (60%) auf partielle Polymerisation zurückzuführen ist.

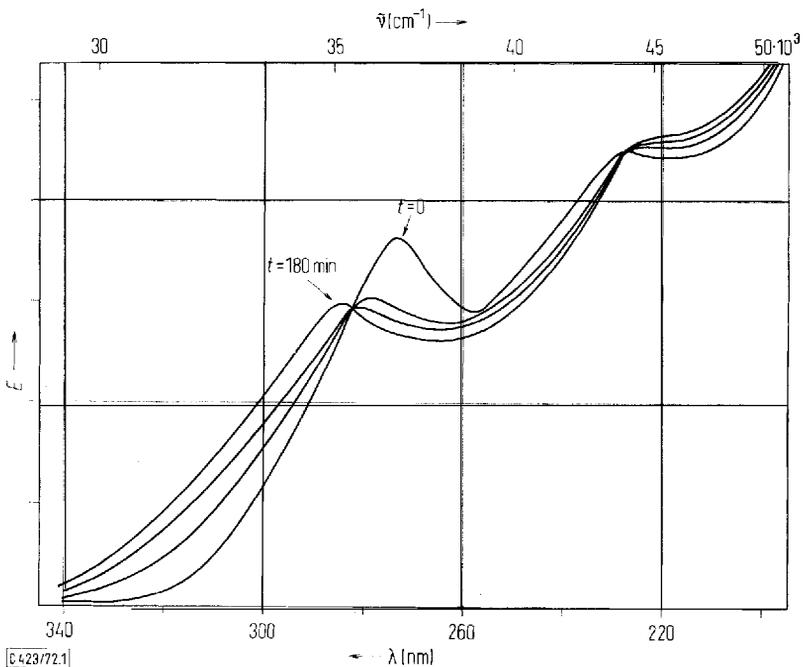
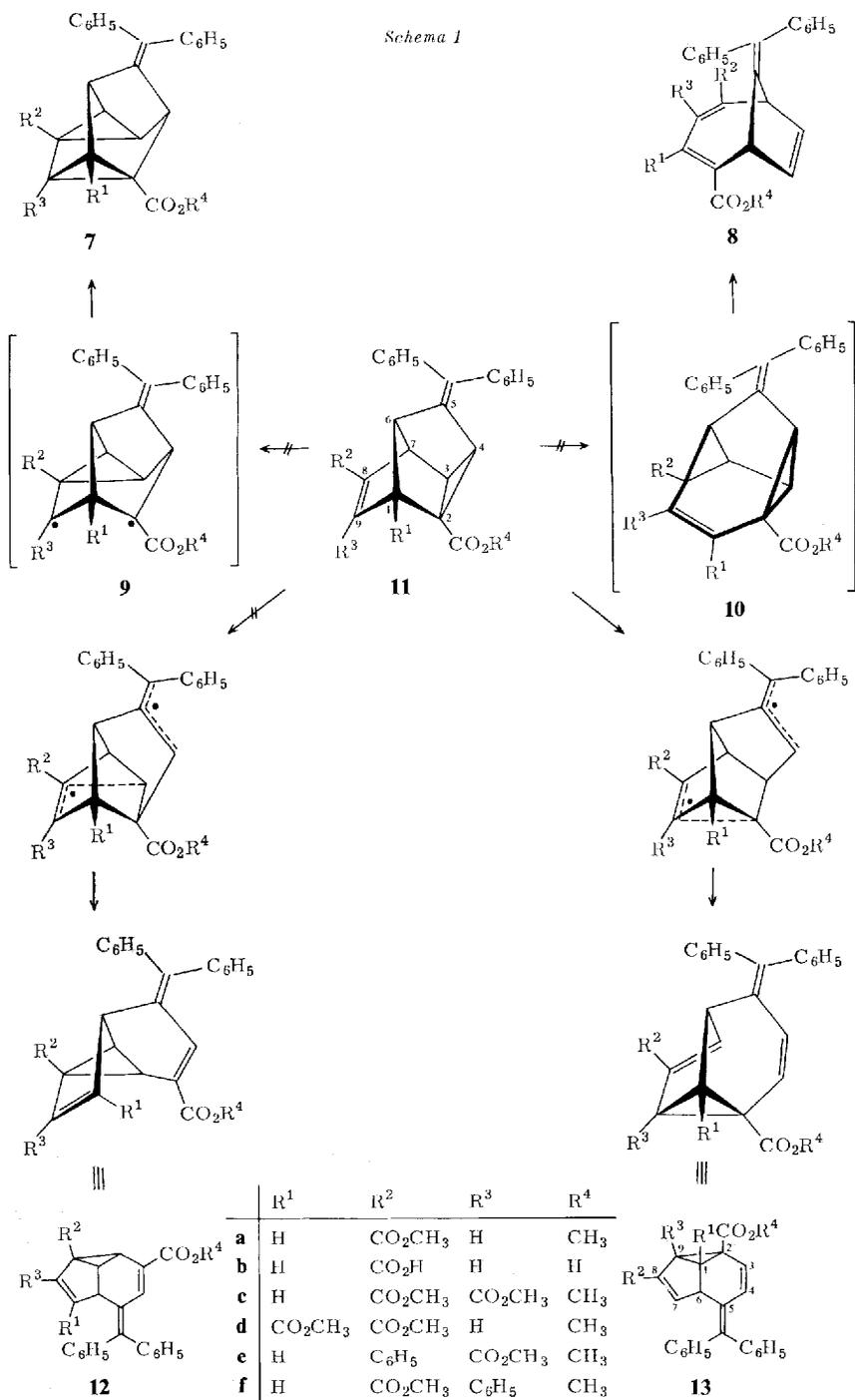


Abb. 1. Zeitliche Verfolgung der Photolyse von **11c** (Vycor-Filter, CH₃CN)

Am Beispiel von **11a** haben wir nachgewiesen, daß sich die Umwandlung zu **13** mit gleicher Spezifität auch mit dem Hg-Niederdruckbrenner sowie bei Sensibilisierung mit Aceton ($E_T = 80$ kcal/mol) und Benzophenon ($E_T = 68.5$ kcal/mol), nicht aber mit Fluorenol ($E_T = 53.5$ kcal/mol) erreichen läßt. Photokinetisch wurde für **11a** → **13a** eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.2$ bestimmt⁷⁾.

⁷⁾ G. Kaupp und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **52**, 956 (1969). Wir danken Herrn Dr. Kaupp für diese Messungen.



Die Elektronenspektren der Photoprodukte sind durch ein intensives, von der Substitution nur geringfügig beeinflusstes längswelliges Maximum bei 289–297 nm (Tab. 1) charakterisiert. Die Strukturen **7a–f** bzw. **8a–f**, hervorgehend aus der angestrebten $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition bzw. einer primären 1,3-Verschiebung zu den thermisch sehr labilen *cis*-Bis-homobenzol-Verbindungen **10a–f**, scheiden damit schon aus⁸⁾. Wir haben den Photoprodukten die Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-Strukturen **13a–f** zugewiesen. Maßgebend dafür waren neben den spektroskopischen Daten die Ergebnisse chemischer Umwandlungen. Lage und Intensität der UV-Maxima stimmen recht gut überein mit den für das 1,1-Diphenyl-1,3-butadien bekannten Werten⁹⁾. Die für den Bicyclo[3.1.0]hexen-Chromophor in **13a–f** erwartete Absorption um 230–240 nm¹⁰⁾ ist allerdings nur mit $R^2 = C_6H_5$ deutlich als Maximum ausgeprägt. Die mechanistisch ohnedies weniger wahrscheinlichen, durch ein deutlich verschiedenes Substitutionsmuster charakterisierten Alternativformeln **12a–f** sind durch die NMR-Daten (Tab. 1, Abb. 2) widerlegt. In Übereinstimmung mit **13a–f** werden jeweils die Signale dreier olefinischer Protonen registriert, von denen zwei als AB-Spektrum ($J_{AB} = 9.5–10.0$ Hz; ansonsten nur weitreichende Kopplungen), das dritte als ein nur durch kleine Kopplungen strukturiertes Multipllett auftreten.

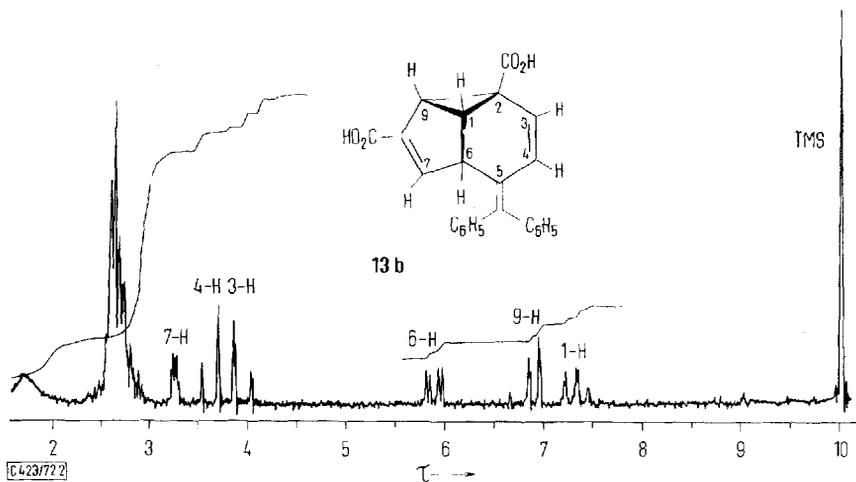
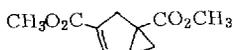


Abb. 2. NMR-Spektrum (60 MHz, Aceton-D₆) der Dicarbonsäure **13b**

- ⁸⁾ Das längswellige UV-Maximum der **8** entsprechenden Isopropyliden-Verbindungen ist nachhaltig von der Substitution (R^1, R^2, R^3) abhängig (s. Tab. 2). Wir haben überdies **8a** (Schmp. 138°C) bei der Pyrolyse von **11a** (neben u.a. **18a**) gewonnen: λ_{\max} (Äthanol): 305 nm ($\epsilon = 9800$); 235 (11 800); NMR (CDCl₃): τ 2.6–3.0 (M, 12H); 4.50 (D, 2H, $J = 1.2$ Hz); 5.73 (D, 2H, $J = 1.2$ Hz); 6.31 (S, 6H).
- ⁹⁾ Vgl. $(C_6H_5)_2C=CH-CH=CH_2$: λ_{\max} (Äthanol): 297 nm ($\epsilon = 18200$); 236 nm ($\epsilon = 5000$) (J. J. Eisch und G. R. Husk, J. Org. Chem. **31**, 589 (1966); vgl. auch M. T. Hughes und P. O. Williams, Chem. Commun. **1968**, 587).
- ¹⁰⁾ Vgl.



λ_{\max} (Äthanol): 237 nm ($\epsilon = 6440$)

(H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965); s. auch R. N. McDonald und R. R. Reitz, J. Org. Chem. **35**, 2666 (1970)).

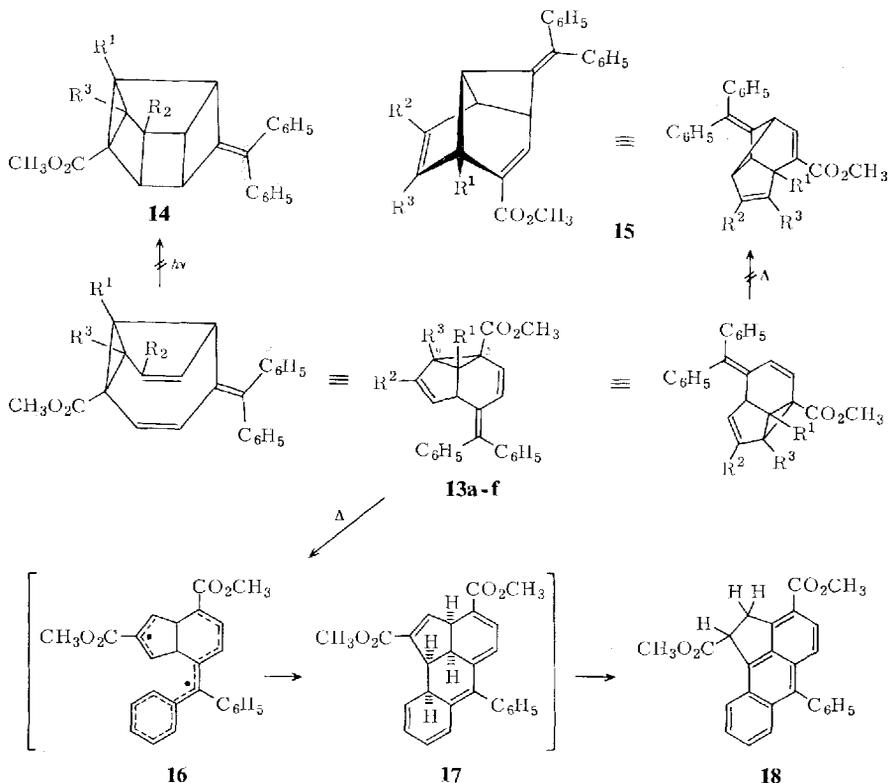
Tab. 1. UV- und NMR-Daten der 5-Benzhydryliden- und 5-Benzylidencyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonadien-Derivate **13a** – **f** bzw. **23**, **25** (S = Schulter)

	UV (Äthanol) λ_{\max} (ϵ)	1-H	3-H	4-H	6-H	7-H	9-H	NMR (CCl ₄ ; τ -Werte) 10-H OCH ₃ (OH)	Phenyl	J (Hz)
13a	231 (S, 17800)	7.42	4.03	3.67	5.96	3.40	6.89	6.29	2.5–3.1	$J_{1,6} = 7.0$; $J_{1,9} = 7.0$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.5$
	291 (19400)	(dD)	(D)	(D)	(dD)	(M)	(D)	6.32		
13b	230 (S, 18100)	7.33 ^{a)}	3.94	3.61	5.88	3.27	6.90	(1.5–2.0)	2.3–2.9	$J_{1,3} = 0.8$; $J_{1,6} = J_{1,9} = 7.0$; $J_{1,7} = 0.8$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{7,9} = 0.8$; $J_{6,7} = 2.4$
	297 (19600)	(M)	(dD)	(D)	(dD)	(M)	(dD)			
13c	230 (S, 16200)	6.97	4.00	3.70	5.82	3.37	6.22	6.22	2.5–3.1	$J_{1,3} = 0.5$; $J_{1,6} = 7.5$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.1$
	295 (18300)	(D)	(dD)	(dD)	(dD)	(M)	6.28	6.38		
13d	231 (S, 15100)		4.26	3.56	5.75	3.45	6.24	6.24	2.6–3.2	$J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.1$
	289 (18400)		(D)	(D)	(D)	(M)	6.28	6.41		
13e	242 (24400)	6.83	3.97	3.64	5.80	4.12	6.16	6.16	2.6–2.7	$J_{1,3} = 0.7$; $J_{1,6} = 8.0$; $J_{1,7} = 0.8$; $J_{3,4} = 9.5$; $J_{6,7} = 2.0$
	297 (23200)	(D)	(dD)	(D)	(dD)	(dD)	6.52	6.52		
13f	242 (~24000)	7.00	3.84	3.65	5.79	3.50	6.50	6.50	2.6–3.1	$J_{1,6} = 8.0$; $J_{1,7} = 1.0$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.2$
	294 (~19000)						6.68	6.68		
23	225 (~14000)	4.16	3.26	3.26	5.83	3.68	6.29	3.45	2.6–2.9	$J_{3,4} = 10.0$; $J_{4,10} = 1.5$; $J_{6,7} = 2.5$; $J_{7,9} = 0.8$
	280 (~16000)	(dD)	(dD)	(D)	(D)	(dD)	6.25	6.32		
25	225 (S, 19000)	4.23	3.55	3.55	5.19	3.69	6.36	3.46	2.6–2.8	$J_{3,4} = 10.0$; $J_{3,9} = 0.7$; $J_{6,7} = 2.5$; $J_{7,9} = 0.8$
	286 (18200)	(dD)	(D)	(D)	(D)	(dD)	(D)	6.23		

a) In Aceton-D₆.

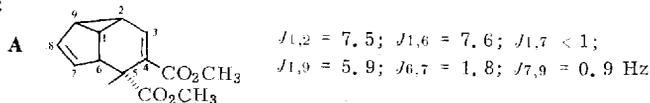
Die Größenordnung von J_{AB} verlangt einen mindestens 6-gliedrigen Ring¹¹⁾, die für alle sechs Beispiele in etwa gleiche chemische Verschiebung der AB-Protonen eine gleichartige chemische Umgebung. Andererseits spiegelt τ_{7-H} in typischer Weise den unterschiedlichen Einfluß von $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ bzw. C_6H_5 wieder. Auch die Vielzahl der übrigen NMR-Details werden den Erwartungen bzw. den an einigen jüngst bekannt gewordenen Modellen gemessenen Vergleichswerten¹²⁾ gerecht.

Die bei der Synthese konstatierte, letztlich für die hohen Ausbeuten an **13a-f** verantwortliche Lichtstabilität wurde in direkten und sensibilisierten Photoisomerisierungsversuchen bestätigt. Die in einigen strukturell vergleichbaren Substraten¹³⁾



11) L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Auflage, S. 303, Pergamon Press, N.Y. 1969.

12) Für den Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-diester A wurden folgende Kopplungskonstanten erhalten:



(H. Prinzbach und G. Philipposian, unveröffentlicht; vgl. auch Z. Goldschmidt und A. S. Kende, Tetrahedron Lett. 1971, 4625).

13) W. Eberbach und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 50, 2490 (1967); R. Criegee und R. Askani, Angew. Chem. 80, 531 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 537 (1968); M. Jones, jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 4236 (1967).

realisierte $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zu **14a–f** wurde in keinem Fall beobachtet. Auch thermisch sind die Tricyclen **13a–f** trotz der inhärenten *cis*-Bis-vinylcyclopropan-Anordnung erstaunlich stabil. Bis 250°C (**13a–d**) bzw. 170°C (**13e, f**) tritt keine Veränderung ein. Bei der oberhalb 250°C einsetzenden Umlagerung von **13a** ist die Cope-Umlagerung zu **15a** nicht nachweisbar. Aus dem bei 300°C erhaltenen Gemisch läßt sich mit 15–25% Ausbeute eine gelbe fluoreszierende Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (Mol.-Masse 396.4) isolieren. Diese unter Verlust von H_2 entstandene Verbindung sprechen wir mit einigem Vorbehalt als 6-Phenylaceanthren-dicarbon-diester **18**¹⁴⁾ an. Diese Zuordnung stützt sich auf die Ähnlichkeit des Elektronenspektrums mit dem des 9,10-Diphenylanthracens (Abb. 3)¹⁵⁾ sowie auf das NMR-Spektrum. Letzteres setzt sich zusammen aus einem Multiplett zwischen τ 1.6 und 2.75 (11H), einem ABX-System bei τ 5.85 (2H) und 4.8–5.1 (1H) sowie den zwei CH_3O -Singulets bei τ 6.05 und 6.27. Auch der Zerfall nach Elektronenbeschuß ist

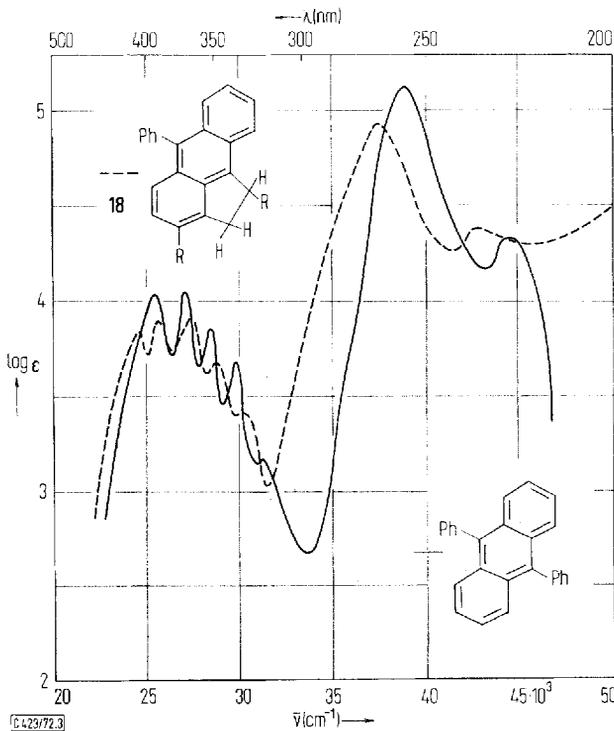


Abb. 3. Elektronenspektren (Äthanol) des 6-Phenyl-1,3-aceanthrendicarbonsäure-dimethyl-esters (**18**) und des 9,10-Diphenylanthracens

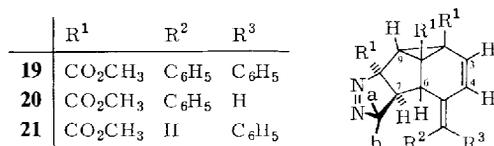
mit dem Vorliegen eines kondensierten benzoidaromatischen Gerüsts zwanglos erklärbar. Die Dehydrierung des 5gliedrigen Ringes zum Aceanthrenylen-Derivat ist bisher nicht gelungen.

¹⁴⁾ Vgl. L. F. Fieser und E. Berliner, J. Am. Chem. Soc. **74**, 536 (1952); E. D. Bergmann und R. Ikan, J. Org. Chem. **23**, 907 (1958).

¹⁵⁾ D. Radulescu und V. Alexa, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 2230 (1931).

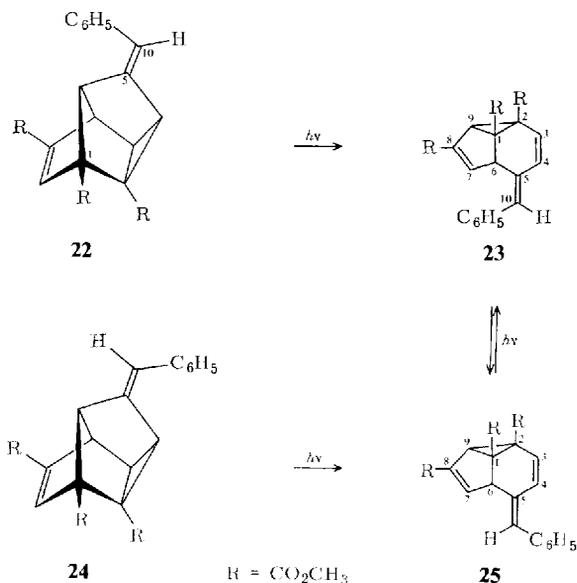
Das Auftreten von **18** läßt sich, ausgehend von **13a** mit der Spaltung der Dreiringbindung C(2)–C(9) zum delokalisierten Diradikal **16**, dem radikalischen Angriff auf den Phenylrest zu **17** mit anschließender H-Wanderung und Dehydrierung, auch mechanistisch plausibel deuten.

Die Verbindung **13d** addiert Diazomethan rasch von der *exo*-Seite her ($J_{6,7} = 2.4$ Hz) an die durch den Esterrest aktivierte 5-Ring-C=C-Doppelbindung zum 1-Pyrazolin **19**¹⁶⁾. Dessen spektroskopische Daten (s. exp. Teil), speziell die Änderungen der chemischen Verschiebungen und Multiplizität der 6-H-, 7-H- und 9-H-Signale beim Übergang von **13d** zu **19**, stützen **13d**.



2. Photoisomerisierung der 5-Benzylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonen-ester **22**, **24**

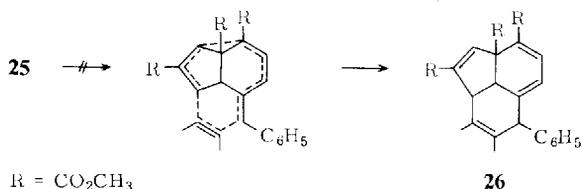
Mit den Benzyliden-Derivaten **22** und **24** wurden Beispiele studiert, die vor allem Aussagen bezüglich einer mit der Photoumwandlung gekoppelten *cis*, *trans*-Isomerisierung um die 5,10-Doppelbindung und mithin über die Lebensdauer etwaiger Diradikal-Zwischenstufen erlauben. Zudem boten die in 10-Stellung einfach substituierten Photoprodukte **23** und **25** bessere Aussichten für eine präparativ attraktive Cycloaddition des Typs [8+2].



¹⁶⁾ Zum besseren Vergleich wird die Numerierung des Ausgangsproduktes beibehalten.

22 und **24** ($\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$) wurden entsprechend den Benzhydryliden-Analogen **11** direkt photolysiert. Bei ausreichend langer Belichtungsdauer entsteht mit geringer Geschwindigkeit ein Gleichgewichtsgemisch der *cis,trans*-Isomeren **23** und **25**, in welchem (Tab. 3, exp. Teil) **25** deutlich begünstigt ist. Bei Sensibilisierung mit Aceton ist die Umwandlung rascher und **25** noch stärker am Gleichgewicht beteiligt. Spektroskopisch (NMR, UV) und dünnschichtchromatographisch ließ sich nachweisen, daß **22** nur **23** und **24** nur **25** liefert, die *cis,trans*-Isomerisierung also im wesentlichen auf der Stufe der Photoprodukte erfolgt. Wiederum werden neben **23** bzw. **25** (ca. 80–85%) keine weiteren monomeren Photoprodukte gefunden; nur **25** wurde kristallin erhalten. Für den Strukturbeweis sind die bei **13a–f** diskutierten Kriterien entscheidend (s. Tab. 1 und exp. Teil). Die bei der Zuordnung von **22** und **24** schon nicht völlig ausgeräumte Unsicherheit bezüglich der *cis,trans*-Isomerie⁶⁾ bleibt allerdings bestehen. Der anisotrop entschirmende Einfluß der Phenylgruppe sollte in **23** besonders auf 6-H, in **25** auf 4-H wirksam werden und deren Signale relativ paramagnetisch verschieben. Dem Isomeren **23** mit dem — möglicherweise wenig planaren — *trans*-Phenylbutadien-Chromophor kommt dann allerdings das um wenige nm kürzerwellige UV-Maximum zu.

Mit **25** haben wir einige in der Benzhydryliden-Serie **13** erfolglose Versuche wiederholt, die den Aufbau des Gerüsts **26** durch Addition dienophiler Partner in den Positionen 7, 10 zum Ziele hatten. Offensichtlich aber ist die zweifache Substitution der 10-Stellung in **13** nicht



ausschlaggebend für das Ausbleiben der Additionen; auch **25** geht mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Tetracyanäthylen keine Reaktion im Sinne **25** → **26** ein¹⁷⁾.

Als Derivate der Photoprodukte **23** und **25** haben wir die kristallinen 1-Pyrazoline **20** und **21** gewonnen, die praktisch quantitativ und stereospezifisch gebildet werden. Die *exo*-Stereochemie ist wie bei **19** durch $J_{6,7} = 2.3$ bzw. 2.5 Hz (Interplanarwinkel ca. 100°) belegt¹⁶⁾.

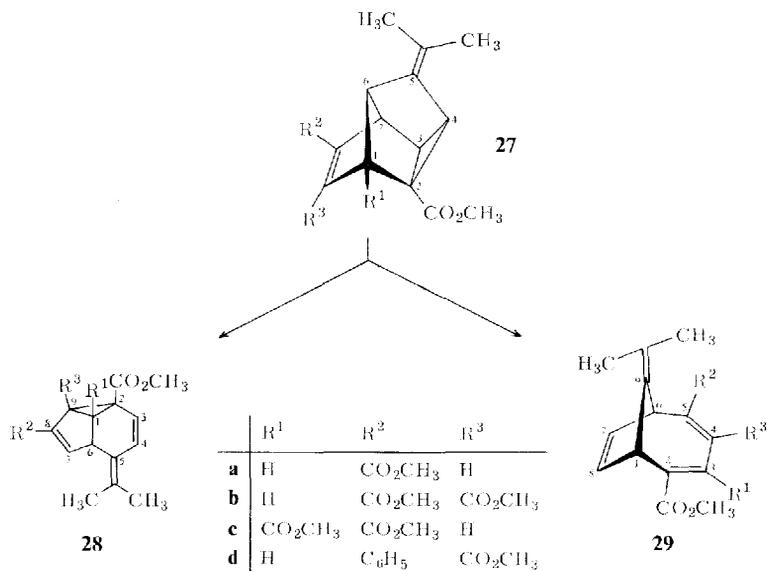
3. Photoisomerisierung der 5-Isopropylidentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]nonen-ester **27a–d**

Bei der direkten Belichtung der Isopropyliden-Derivate **27a–d** entstehen parallel mit den Tricyclen **28a–d** (ca. 20–40%) in stark schwankenden Anteilen (0–35%) die 9-Isopropylidenbicyclo[4.2.1]nonatrien-Abkömmlinge **29a–d**. Die Tatsache, daß aus **27b** und **c** der gleiche Bicyclus **29c** (= **29b**) entsteht, lieferte den ersten

¹⁷⁾ Mit 1-Phenyl-1,2,3-triazolin-4,5-dion in Aceton setzen sich **23** und **25** schon bei 0°C rasch um. Aus dem jeweils recht komplexen Reaktionsgemisch ließ sich mit ca. 30% Ausbeute je ein kristallines 1:1-Addukt (Mol.-Masse 555.5) isolieren. Die hierfür gesicherten Daten (NMR, UV, IR) lassen indes noch keinen zuverlässigen Strukturvorschlag zu.

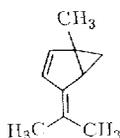
Hinweis auf die Struktur. Wegen der hohen Zersetzlichkeit von **28a–d** bereitet deren Reindarstellung große Schwierigkeiten, umso mehr, als diese nicht kristallin erhalten werden konnten; nach mehrfacher chromatographischer Reinigung waren sie nicht völlig frei von Verunreinigungen. Die Charakterisierung der gut kristallisierenden Isomeren **29a–d** wurde dadurch erleichtert, daß sie bei der durch Aceton sensibilisierten Anregung die einzigen monomeren Photoprodukte sind (40–80%).

Wiederum wurden keine Hinweise erhalten für das Vorliegen der aus einer $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition in **27a–d** resultierenden Produkte. Da letztere unter den Bedingungen sowohl der direkten als auch der sensibilisierten Energieübertragung beständig sein sollten, ist der Schluß berechtigt, daß der $[2\pi + 2\sigma]$ -Prozeß nicht stattfindet.



Die NMR-Daten der Tricyclen **28a–d** (Tab. 2) entsprechen weitgehend denen der Benzhydryliden-Analogen **13**; auch die UV-Maxima liegen im erwarteten Wellenlängenbereich¹⁸⁾. Die Strukturen **29a–d** wurden aus den IR-, UV-, MS- und vor allem NMR-Daten abgeleitet (s. Tab. 2 und exp. Teil). Für die Kopplungskonstanten finden sich bei iso-¹⁹⁾ und heterocyclischen²⁰⁾ Bicyclo[4.2.1]nonatrienen vergleichbare Werte. Die Beweiskraft dieser Daten wird nicht eingeschränkt durch die Unsicherheit,

18) Vgl.



λ_{\max} (Äthanol): 257 nm ($\epsilon=8940$)

(M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3583).

19) W. Grimme, *Chem. Ber.* **100**, 113 (1967); T. S. Cantrell und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5868 (1967).

20) A. G. Anastassiou, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1527 (1968); s. auch l. c. 22–24).

Tab. 2. UV- und NMR-Daten der 5-Isopropylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonadien- (28a--d) und 9-Isopropylidenbicyclo[4.2.1]nonatrien-Derivate 29a--d (S = Schulter)

	UV (Äthanol) λ_{\max} (ε)	1-H	3-H	4-H	6-H	7-H	8-H	NMR (τ-Werte) 9-H	CH ₃ (C ₆ H ₅)	OCH ₃	J (Hz)
28a	259 (~10000)	7.50a) (M)	4.14 (D)	3.53 (D)	5.83 (dD)	3.70 (M)	3.70 (M)	7.05 (D)	8.10 8.34	6.10 6.40	$J_{1,3} < 1$; $J_{1,6} = 7.3$; $J_{1,9} = 6.9$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.7$; $J_{7,9} < 1$
28b	262 (~12000)	6.84b) (dD)	3.91 (D)	3.61 (D)	6.03 (dD)	3.66 (M)	3.66 (M)	8.49 8.54	8.49 8.54	6.41 6.49 6.57	$J_{1,3} = 0.8$; $J_{1,6} = 8.0$; $J_{1,7} = 1.0$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.4$
28c	255 (~10700)	a)	4.41 (D)	3.42 (D)	5.48 (D)	3.72 (dD)	3.72 (dD)	6.10	8.05 8.27	6.30 6.33 6.40	$J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.6$; $J_{7,9} = 0.7$
28d	255 (S, 12600) 242 (~14700)	6.95a) (M)	4.13 (D)	3.55 (D)	5.77 (dD)	4.49 (M)	4.49 (M)		8.19 8.32 (2.7-2.9)	6.27 6.57	$J_{1,6} = 8.0$; $J_{1,7} = 0.9$; $J_{3,4} = 10.0$; $J_{6,7} = 2.0$
29a	308 (11500)	5.60a) (br. S)	3.06 (S)	3.06 (S)	5.60 (br. S)	4.52 (D)	4.52 (D)		8.36	6.20	$J_{1,8} = J_{6,7} = 1.5$
29c (29b)	213 (S, 14000) 232 (S, 10600) 269 (S, 3700)	6.18b) (dD)		2.53 (D)	5.47 (dD)	4.08 (dD)	4.43 (dD)		8.30 8.43	6.43 6.49 6.52	$J_{1,7} = 1.9$; $J_{1,8} = 6.6$; $J_{4,6} = 1.1$; $J_{6,7} = 6.1$; $J_{6,8} = 1.0$; $J_{7,8} = 9.0$
29d	320 (11200)	5.24b) (M)	2.29 (D)		5.95 (M)	4.59 (M)	4.36		8.39 8.46 (2.6-3.0)	6.55 6.97	$J_{1,3} = 0.9$; $J_{1,7} = 0.7$; $J_{1,8} = 2.3$; $J_{6,7} = 2.4$; $J_{7,8} = 6.0$

 a) In CCl₄. b) In C₆D₆.

die bezüglich der Zuordnung der Brückenkopfprotonen 1-H und 6-H und damit auch der olefinischen Protonen 7-H, 8-H besteht. Bei der hier getroffenen Entscheidung (Abb. 4) gehen wir bei **29c** davon aus, daß das durch Kopplung mit 4-H

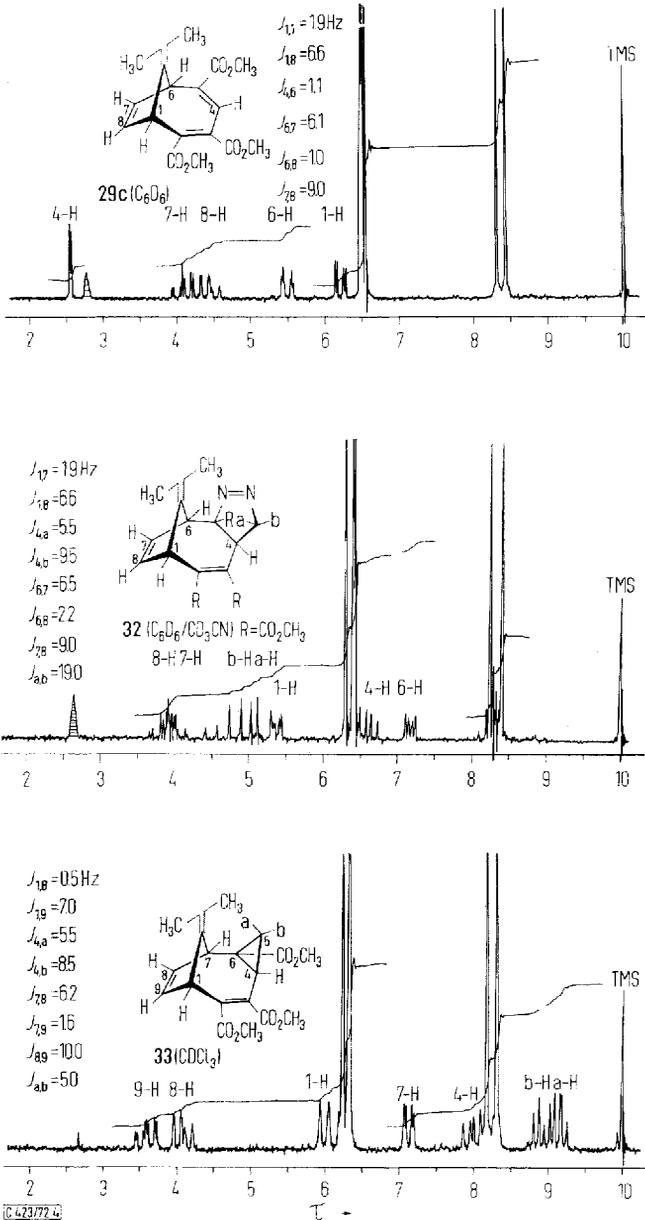
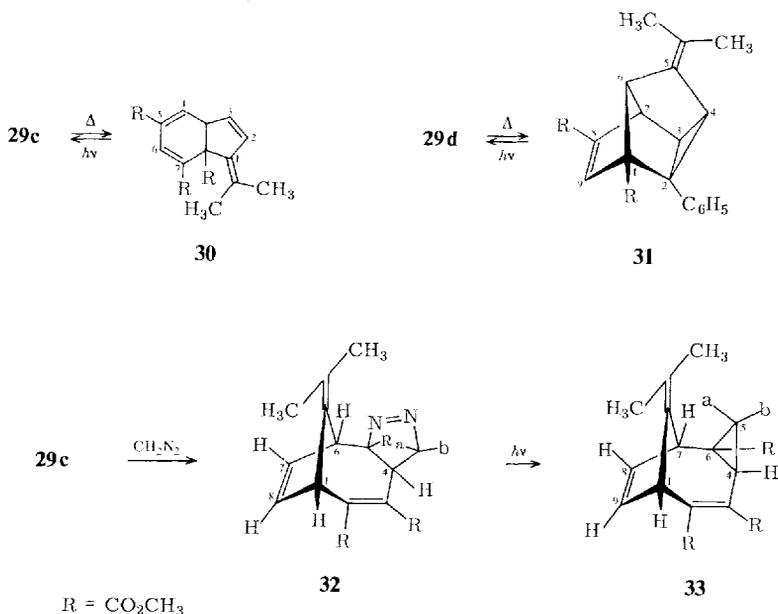


Abb. 4. NMR-Spektren (60 MHz) des 9-Isopropylidenbicyclo[4.2.1]nonatrien-triesters **29c**, des 1-Pyrazolins **32** und des Tricyclus **33**

zusätzlich strukturierte Signal bei τ 5.47 6-H zuzuschreiben ist und daß bei **29d** das tiefere der beiden in Frage kommenden Signale (τ 5.24) dem durch die Estergruppe flankierten 1-H zukommt.

Die starke Blauverschiebung und Intensitätsabnahme des längstwelligsten UV-Maximums beim Übergang von **29a** zu **29c** (308²¹⁾ bzw. 269 nm) geht möglicherweise auf eine am Modell evidente Verkantung des Ringgerüsts zurück. Den Bemühungen, die Strukturen **29a–d** durch Photo- bzw. thermische Umwandlungen zu untermauern, waren nur Teilerfolge beschieden: Im Gegensatz zum Stamngerüst¹⁹⁾, zu 9-Hetero-Derivaten (9-Aza-²²⁾; 9-Thia-²³⁾, 9-Phospha-²⁴⁾) bzw. zur 9-Oxo-Verbindung²⁵⁾ sind die 9-Methyltricyclen **29a–d** photostabil und gehen weder bei direkter noch bei sensibilisierter Anregung eine der beschriebenen Valenzisomeri-



sierungen bzw. Dimerisierungen ein. Thermisch indes lassen sich **29a–d** isomerisieren. So lagert sich **29c** bei 170°C (in Brombenzol) praktisch quantitativ in ein kristallines Isomeres um (Schmp. 162–163°C), dem wir aufgrund der spektroskopi-

²¹⁾ Vgl. 2,3-Dihydroterephthalsäure-dimethylester: λ_{\max} (Äthanol): 307 nm ($\epsilon = 13000$) (H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, Chem. Ber. **98**, 2201 (1965)).

²²⁾ A. G. Anastassiou und R. M. Lazarus, Chem. Commun. **1970**, 373.

²³⁾ A. G. Anastassiou und B. Y.-H. Chao, Chem. Commun. **1971**, 979; **1972**, 277.

²⁴⁾ T. S. Katz, J. C. Carnahan, jr., G. M. Clarke und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **92**, 734 (1970).

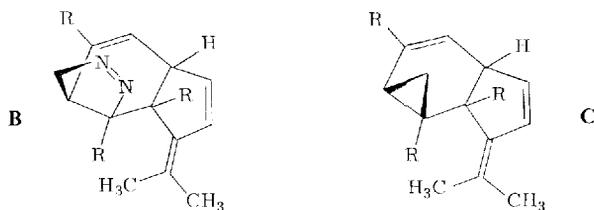
²⁵⁾ K. Kurabayashi und T. Mukai, Tetrahedron Lett. **1972**, 1049; T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Timitsis, J. B. Press und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5366 (1972); L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. Wingard, jr., ebenda **94**, 2155 (1972).

schen Eigenschaften (exp. Teil) und der Umsetzung mit Diazomethan²⁶⁾ die Dihydroinden-Struktur **30** mit (sehr wahrscheinlich) *cis*-Verknüpfung zuschreiben; diese Umlagerung ist bei der Belichtung – direkt oder in Aceton – völlig umkehrbar. Weitgehend einheitlich (>90%) ist auch die ab 190°C einsetzende, bei 200°C rasche Isomerisierung von **29d** zu einem kristallinen Produkt, dem wir, vor allem wegen der weitgehenden Übereinstimmung seines NMR-Spektrums mit dem von **27c**, die Struktur **31** zugesprochen haben. Durch eine unabhängige Synthese²⁷⁾ wurde **31** bestätigt. In nur mäßiger Ausbeute erhält man bei der Aceton-sensibilisierten Belichtung von **31** den Bicyclus **29d** zurück.

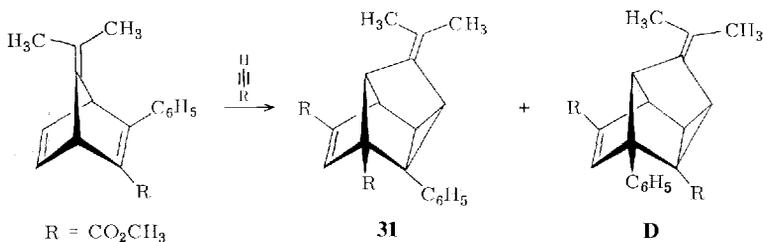
Für die Umwandlungen **29** \rightleftharpoons **30** und **29** \rightleftharpoons **31** lassen sich mehrere in ihren Einzelschritten durch Analogiebeispiele belegbare Reaktionswege formulieren²⁸⁾; sie ordnen sich ein in die Vielzahl der in der C₉H₉-²⁹⁾, insbesondere der C₁₀H₁₀-Reihe³⁰⁾ eingehend untersuchten Isomerisierungsreaktionen. Bemerkenswert und nicht unbedingt erwartet ist allerdings die Auswirkung des Ersatzes von R² = CO₂CH₃ in **29b** durch R² = C₆H₅ in **29d** auf den Pyrolyseverlauf.

Mit ca. 70% Ausbeute addiert **29c** Diazomethan an die einfach substituierte C–C-Doppelbindung zum 1-Pyrazolin **32**¹⁶⁾. Die Photolyse zu **33**¹⁶⁾ ist annähernd quantitativ (>95%).

²⁶⁾ Mit 54% Ausbeute wird ein kristallines 1-Pyrazolin (Schmp. 111–112°C, Zers.) und daraus bei 80°C ein Cyclopropanierungsprodukt (64%, Schmp. 159–160°C) isoliert, deren spektroskopische Daten mit den Strukturen **B** und **C** im Einklang sind (*W. Auge*, Dissertation, Universität Freiburg 1970).



²⁷⁾ Die Addition von Propiolerster an 7-Isopropyliden-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (Bornenrohr, 120°C) liefert neben ca. 5% **D** das kristalline Addukt **31** (Schmp. 131°C, 22%) (*M. Basbudak*, Dissertation, Universität Freiburg (1971)).

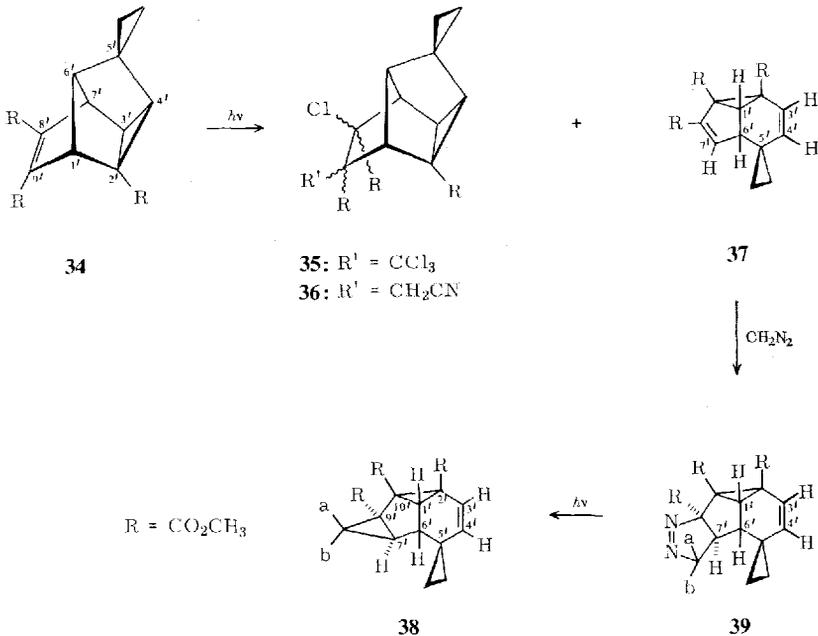


- ²⁸⁾ Vgl. das Auftreten von Dihydroinden-Derivaten bei der Pyrolyse von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (*J. A. Berson, R. R. Boettcher und J. J. Vollmer*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1540 (1971)), von 9-substituierten Derivaten (*A. S. Kende und T. L. Bogard*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3383) bzw. von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-Verbindungen (*M. S. Sohn, M. Jones, jr., und B. Fairless*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4775 (1972), dort frühere Literatur).
- ²⁹⁾ *R. E. Leone und P. v. R. Schleyer*, *Angew. Chem.* **82**, 889 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 860 (1970).
- ³⁰⁾ *L. T. Scott und M. Jones, jr.*, *Chem. Reviews* **72**, 181 (1972).

Die analytischen Ergebnisse (Abb. 4 und exp. Teil), beweisend für **32** und **33**, wobei die *exo*-Geometrie der Pyrazolin- bzw. Cyclopropanringe nur auf Grund sterischer Betrachtungen postuliert ist, stützen gleichzeitig die Struktur von **29c**.

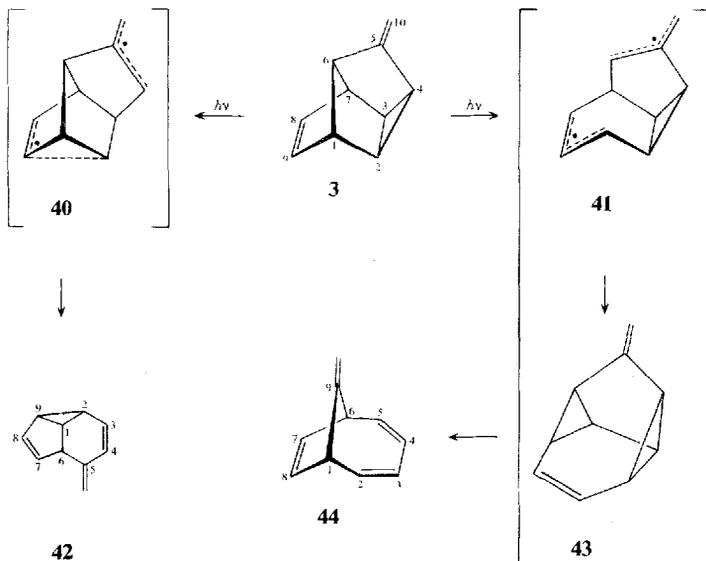
4. Photoisomerisierung des Spiro{cyclopropan-1,5'-tetracyclo[4.3.0.0^{2',4'}.0^{3',7'}]-non-8'-en}-2',8',9'-tricarbonsäure-trimethylesters (**34**)

Aus der Reihe der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Spirocyclopropan-tetracyclen haben wir den Triester **34** unter den für die Cycloaddition $2 \rightarrow 5$ günstigen Bedingungen²⁾ in hochgereinigtem Acetonitril bzw. Tetrachlorkohlenstoff belichtet. Die an der Abnahme des 237-nm-Maximums kontrollierte Reaktion ist in beiden Medien sehr langsam und führt zu starker Polymerenbildung. Mit Sicherheit kann die Bildung des $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionsproduktes ausgeschlossen werden. In CCl_4 wurde mit ca. 20% Ausbeute nur ein monomeres Produkt gefunden, bei dem es sich laut Elementaranalyse und Massenspektrum um eine Additionsverbindung von CCl_4 an **34** handelt und dem laut NMR-Spektrum die Struktur **35** (Stellung und sterische Anordnung an C-8', C-9' ungeklärt) zugehört. In Acetonitril fällt neben dem kristallinen Solvensaddukt **36** (ca. 50%) (sterische Anordnung und Stellung an C-8', C-9' ungeklärt) der Spirocyclopropan-tricyclonadien-triester **37** (ca. 15%) an. Die hohe Zersetzlichkeit von **37** macht dessen Abtrennung und Reinigung schwierig; der Strukturbeweis, vor allem basierend auf den typischen NMR-Informationen, wird gestützt durch die analytischen Daten (s. exp. Teil) des aus dem öligen **37** gewonnenen 1-Pyrazolins **39**¹⁶⁾, welches, wie schon **19**, **20** und **21**, durch stereospezifische *exo*-Addition ($J_{6',7'} = 2.0 \text{ Hz}$) des Diazomethans an **37** entsteht. Photolytisch erhält man aus **39** mit 86% Ausbeute **38**.



5. Anmerkungen

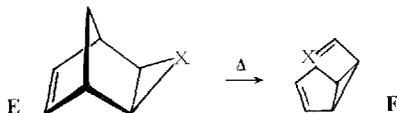
Beurteilt nach dem Verhalten seiner Derivate **11 a–f**, **22**, **24** und **27 a–d** findet im 5-Methylentetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-Gerüst (**3**) die den Umwandlungen **1** → **4** und **2** → **5** analoge $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloaddition zu **6** nicht nachweisbar statt. Vielmehr beobachtete man je nach Art der Substitution an C-10 — ansonsten aber



weitgehend unabhängig von der Natur und Stellung der übrigen Substituenten — die Skeletumlagerung zum 5-Methylentriacyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien (**42**)³¹⁾ bzw. zum 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Gerüst (**44**).

Wir formulieren die Isomerisierung **3** → **42** mechanistisch über ein durch Allyl- und Homoallyl-Resonanz — sowie in sämtlichen Substraten durch Substituenten zusätzlich — stabilisiertes Diradikal des Typs **40**. Da in allen umgesetzten Substraten die Position 2 durch eine Methoxycarbonylgruppe substituiert ist, überrascht es wenig³²⁾, daß ausnahmslos die 2,4- und nicht die 3,4-Bindung partizipiert. Daß im

³¹⁾ Im Ergebnis entsprechen diese Photoumlagerungen der an zahlreichen Beispielen bekannt gewordenen thermischen Isomerisierung **E** → **F**



(*H. Prinzbach, W. Eherbach, M. Klaus und G. v. Veh*, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968); dort frühere Literatur; vgl. auch u. a. *M. Jones, jr.*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4236 (1967); *P. J. Collin und W. H. F. Susse*, Tetrahedron Lett. **1968**, 1689; *W. F. Lipescu und J. R. DeMember*, Tetrahedron **24**, 5181 (1968); *T. Fujisawa und T. Kobori*, Chem. Commun. **1972**, 1298).

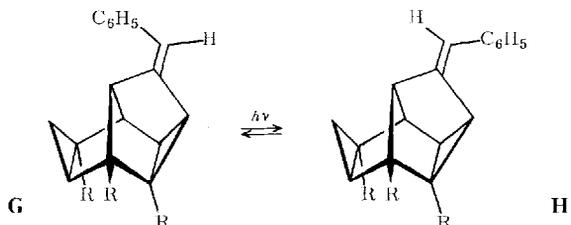
³²⁾ Für weitere Beispiele einer derart dirigierenden Wirkung der Estergruppe in photochemischen Reaktionen s. *H. Prinzbach und M. Thyes*, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971), dort l. c. 34, 35).

Fälle von **22** und **24** die Reaktionen stereospezifisch verlaufen, schließt eine *cis,trans*-Isomerisierung um die 5,10-Doppelbindung als energieverbrauchenden, der Umlagerung eventuell vorgelagerten Prozeß aus³³⁾, läßt indes bezüglich der Intervention bzw. Nichtintervention³⁴⁾ derartiger Diradikale keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Ein synchroner Verlauf allerdings ist auch bei Singulett-angeregten Zuständen wenig wahrscheinlich³⁵⁾. Die mechanistische Interpretation der auf die Isopropyliden-Reihe **27** beschränkten, und vor allem durch Aceton-Sensibilisierung begünstigten Isomerisierung **3** → **44** muß dem Befund gerecht werden, daß **27b** und **c** das gleiche Produkt **29c** liefern. Als gemeinsames Zwischenprodukt bieten sich die über die Bis-allylradikal-Vorstufe **41** bzw. durch symmetrieeerlaubte 1,3-Wanderung der 1,6-Bindung direkt entstandenen *cis*- σ -Bishomobenzol-Verbindungen **43** an; bei der Photolyse von **27b** in Aceton-D₆ gelang es uns nicht, ein Zwischenprodukt dieser Art NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Im Hinblick auf die sehr rasche [$\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$]-Cycloreversion in vergleichbaren Systemen³⁶⁾ sind damit jedoch Zwischenstufen des Typs **43** nicht ausgeschlossen³⁷⁾.

Auffallend ist die Spezifität der sensibilisierten Umlagerung von **27b**, die nur unter Spaltung der 1,6-Bindung abläuft, während das aus der Spaltung der 7,6-Bindung resultierende Isomere nicht nachweisbar gebildet wird. Ob die gleiche Selektivität im Falle von **27d** auftritt, ist wegen der ungünstigen Stoffbilanz zumindest fraglich.

Keine befriedigende Erklärung können wir gegenwärtig dafür geben, daß bei Arylsubstitution an C-10 sowohl direkte als auch sensibilisierte Anregung praktisch ausschließlich zu **42**, bei Methylsubstitution direkte Anregung zu **42** und **44**, sensibilisierte Anregung aber nur zu **44** führt. Auch bezüglich der Multiplizität der für die jeweiligen Reaktionen verantwortlichen angeregten Zustände ist eine eindeutige Aussage nicht möglich, wenngleich zumindest für die durch Aceton bzw. Benzophenon sensibilisierten Reaktionen Triplettzustände angenommen werden dürfen. Dieses Bild

³³⁾ *cis,trans*-Isomerisierung ist der — einzige — Stabilisierungsprozeß der aus **22** bzw. **24** hergestellten Cyclopropanierungsprodukte **G** und **H**



(M. Basbudak, Dissertation, Universität Freiburg 1971).

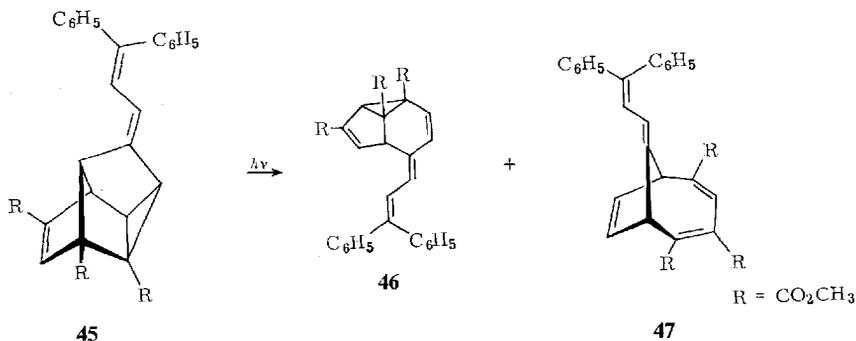
³⁴⁾ Für die stereochemische Integrität eines Aryl-allyl-Radikals s. z. B. H. E. Zimmerman und T. W. Flechtner, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7178 (1970).

³⁵⁾ Wegen der speziellen sterischen Fixierung der betroffenen π - und σ -Orbitale ist die synchrone Öffnung **3** → **42** nur als photochemisch „verbotener“ [$\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$] bzw. [$\pi 2_s + \sigma 2_a + \sigma 2_a$]-Prozeß möglich.

³⁶⁾ D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **55**, 2359 (1972), dort frühere Literatur.

³⁷⁾ Derzeit anlaufende Tieftemperaturexperimente (unterhalb -150°C) sollten dieses Problem klären.

wird noch unübersichtlicher, wenn jüngste Untersuchungen mit dem zu **11d** vinylogenen Substrat **45** berücksichtigt werden: danach entsteht unabhängig von der Art der Anregung von **45** jeweils ein Gemisch von **46** und **47**³⁸⁾.



Eine der 5,10-Doppelbindung vergleichbare, wenn auch stark verminderte Schwächung der 2,4-Bindung durch einen Cyclopropylrest an C-5 kommt in der partiellen Isomerisierung **34** \rightarrow **37** zum Ausdruck³⁹⁾. Überraschend ist allerdings das völlige Ausbleiben der $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition unter den Bedingungen, die bei mehreren Derivaten von **2** eine glatte Umwandlung zu **5** ermöglicht hatten.

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

Zu danken haben wir der VEBA-Chemie AG für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, Spektren⁶⁾. Als Lichtquellen wurden, sofern nicht anders angegeben, Q 81 Hg-Hochdruckbrenner der Firma Hanau eingesetzt; die Reaktionslösungen waren durchweg mit hochgereinigtem Stickstoff gesättigt. DC = Dünnschichtchromatographie.

5-Benzhydrylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (13a): Die Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) **11a**²⁾ in 250 ml absol. Acetonitril wird bei -30°C (Vycorfilter) bis zum vollständigen Umsatz (ca. 3.5 h; UV-, NMR-Kontrolle) belichtet. Das bräunlichgelbe Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule zuerst mit wenig Tetrachlorkohlenstoff, anschließend mit Chloroform chromatographiert. Aus Methanol farblose Kristalle, 950 mg (95%), Schmp. $166-167^\circ\text{C}$.

UV und NMR: s. Tab. 1. — IR (KBr): u. a. 1727, 1631, 1602, 1490, 1439, 1256, 704 cm^{-1} . — MS: *m/e* 398 (M^+ , 44%); 366 (62); 339 (44); 312 (59); 307 (58); 279 (100); 202 (43); 165 (42); 59 (63).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (398.4) Ber. C 78.37 H 5.57 Gef. C 78.32 H 5.67

5-Benzhydrylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,8-dicarbonsäure (13b): Die Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) **13a** in 30 ml Aceton wird mit 50 ml einer 10proz. wäßr. Kaliumhydroxid-Lösung 2 Tage gerührt (20°C). Dann wird mit Äther ausgezogen, die wäßr. Phase angesäuert

³⁸⁾ H.-J. Herr, Dissertation, Universität Freiburg 1972.

³⁹⁾ Für eine Diskussion der Radikalstabilisierung durch Cyclopropylgruppen s. J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. **92**, 978 (1970); dort frühere Literatur.

und ausgeäthert. Das aus der Ätherphase gewonnene Rohprodukt wird aus Aceton umkristallisiert: farblose Kristalle, 680 mg (72%), Schmp. 174–175°C.

UV: s. Tab. I. — NMR: s. Abb. 2, Tab. I. — IR (KBr): u.a. 1681, 1613, 1460, 699 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4) Ber. C 77.82 H 4.90 Gef. C 77.78 H 4.93

5-Benzhydrylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,8,9-tricarbonsäure-trimethylester (13c): Die entsprechend **11a** durchgeführte Belichtung von 456 mg (1 mmol) **11c**²⁾ in 250 ml absol. Acetonitril wird nach ca. 3 h beendet. Nach Chromatographie über eine kurze Kieselgel-Säule mit Chloroform und Umkristallisation aus Methanol 438 mg (96%) farblose Nadeln; Schmp. 168–169°C.

UV und NMR: s. Tab. I. — IR (KBr): u.a. 1742, 1615, 1490, 704 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (456.5) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.54 H 5.50

5-Benzhydrylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-1,2,8-tricarbonsäure-trimethylester (13d): Die entsprechend **11a** durchgeführte Belichtung von 230 mg (0.5 mmol) **11d**²⁾ in 250 ml absol. Acetonitril wird nach ca. 2 h beendet. Nach Reinigung über eine kurze Kieselgel-Säule (CHCl_3) und Kristallisation aus Methanol 185 mg (80%) farblose Nadeln, Schmp. 108 bis 109°C. Mit DC ließ sich neben **13d** kein weiteres Photoprodukt nachweisen.

UV und NMR: s. Tab. I. — IR (KBr): u.a. 1742, 1639, 1610, 1492, 1439, 709 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (456.5) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.39 H 5.50

5-Benzhydryliden-8-phenyltricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,9-dicarbonsäure-dimethylester (13e): Die entsprechend **11a** durchgeführte Belichtung von 490 mg (1 mmol) **11e**²⁾ in 250 ml absol. Acetonitril führt nach 2 h zu vollständigem Umsatz (UV-, NMR-, DC-Kontrolle). Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Festprodukt wird aus Methanol/Aceton umkristallisiert; 450 mg (95%) gelbstichige Kristalle, Schmp. 178°C.

UV und NMR: s. Tab. I. — IR (KBr): u.a. 1727, 1600, 1567, 1490, 1429, 1258, 699 cm^{-1} .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (474.5) Ber. C 80.99 H 5.52 Gef. C 81.05 H 5.61

5-Benzhydryliden-9-phenyltricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (13f): Die Belichtung von 200 mg (0.42 mmol) **11f**²⁾ in 250 ml absol. Acetonitril wird nach ca. 6 h abgebrochen; chromatographisch (Kieselgel-Säule; Chloroform) werden ca. 40% polymeres Material abgetrennt; das Eluat wird zur Trockne eingengt, der weitgehend einheitliche Rückstand aus Methanol umkristallisiert; 120 mg (60%) gelbliche Kristalle, Schmp. 137°C.

UV und NMR: s. Tab. I. — IR (KBr): u.a. 1724, 1608, 1493, 988 cm^{-1} .

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (474.5) Ber. C 80.99 H 5.52 Gef. C 81.17 H 5.72

Pyrolyse von 13a: Die Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) **13a** in 30 ml absol. Benzol wird langsam (ca. 1 Tropfen/s) auf eine mit Glasringen bepakte, auf 300°C geheizte und mit Reinstickstoff durchspülte Säule (25/3.5 cm) gegeben. Die hellbraune, schwach fluoreszierende Pyrolysatlösung enthält laut NMR-Analyse kein **13a** mehr und wird an einer Kieselgelsäule chromatographiert (CHCl_3). Von polymerem Material (ca. 60%) werden mindestens 4 mengenmäßig geringe, nicht identifizierte Nebenprodukte und der in gelben Nadeln kristallisierende **6-Phenyl-1,3-aceanthrendicarbonsäure-dimethylester (18)** (150 mg, 15%; Schmp. 201–203°C, aus Aceton) abgetrennt.

UV (Äthanol): λ_{max} 414 nm ($\epsilon = 6700$); 392 (7200); 370 (7800); 350 (4500); 331 (2500); 268 (79500); 235 (20000); 195 (29300); s. Abb. 3. — IR (KBr): u.a. 1720, 1702, 1695, 1420, 1315, 1275, 1227, 1190, 1159, 755, 695 cm^{-1} . — MS: m/e 396 (M^+ ; 100%); 337 (80); 305

(32); 278 (35); 277 (63); 276 (53); 138 (18); 53 (42). — NMR (CDCl₃, 100 MHz): τ 1.6–2.0 (M, 1); 2.0–2.3 (M, 2); 2.3–2.7 (M, 8); 4.8–5.1 (M, 1); 5.85 (M, 2); 6.05 (S, OCH₃); 6.27 (S, OCH₃).

C₂₆H₂₀O₄ (396.4) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.59 H 4.98

Umsetzung von 13d mit Diazomethan zum 1-Pyrazolin 19: Die Lösung von 460 mg (1 mmol) **13d** und ca. 1 g (ca. 25 mmol) Diazomethan in 100 ml Äther bleibt ca. 3 Tage bei 20°C stehen. Das ausgeschiedene Festprodukt wird aus Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, 250 mg (50%), Schmp. 130°C.

UV (Äthanol): λ_{\max} 320 nm ($\epsilon = 150$); 289 (15600); 233 (Schulter, 11500). — IR (KBr): u. a. 1742, 1567 (N=N); 1508, 1449, 705 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ 2.4–3.0 (M, Phenyl-H); 3.60 (D, 4-H, $J_{4,3} = 10.0$ Hz); 4.00 (D, 3-H, $J_{3,4} = 10.0$ Hz); 4.93 (dD, b-H, $J_{b,a} = 18.0$; $J_{b,7} = 9.0$ Hz); 5.34 (dD, a-H; $J_{a,b} = 18.0$, $J_{a,7} = 4.5$ Hz); 6.20 (S, OCH₃); 6.27 (S, OCH₃); 6.40 (S, 9-H); 6.42 (S, OCH₃); 6.69 (D, 6-H, $J_{6,7} = 2.4$ Hz); 7.2–7.6 (M, 7-H, $J_{7,6} = 2.4$; $J_{7,a} = 4.5$, $J_{7,b} = 9.0$ Hz).

C₂₉H₂₆N₂O₆ (498.5) Ber. C 69.87 H 5.26 N 5.62 Gef. C 70.29 H 5.31 N 5.63

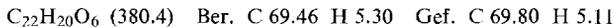
Belichtungsversuche mit den Benzyliden-Derivaten 22 und 24: Es wurden jeweils Lösungen von 1 mmol Substrat in 250 ml absol. Acetonitril bzw. reinem Aceton bei –30°C (Vycor- bzw. Pyrexfilter) belichtet; der Fortgang der Reaktion wurde in Intervallen von 30 (CH₃CN) bzw. 15 min (Aceton) UV- und NMR-spektrometrisch sowie mit DC verfolgt. Sobald sich die Produktzusammensetzung nicht mehr änderte, wurde die Reaktion abgebrochen; die anhand geeigneter NMR-Signale abgeschätzten Produktverhältnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Produktverhältnisse (relative prozentuale Ausbeuten) der direkten und sensibilisierten Belichtung von **22** und **24**

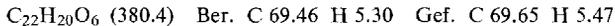
Bedingungen		22	24	23	25
22	$\frac{\text{CH}_3\text{CN}}{\text{Pyrex}}$ 10 h	11	1	22	66
	$\frac{\text{CH}_3\text{CN}}{\text{Vycor}}$ 3.5 h			42	58
	$\frac{\text{Aceton}}{\text{Pyrex}}$ 1 h	30		15	55
	2 h	27		11	62
	3 h	18		9	73
24	$\frac{\text{CH}_3\text{CN}}{\text{Pyrex}}$ 12 h		20	20	60
	$\frac{\text{CH}_3\text{CN}}{\text{Vycor}}$ 3 h		7	27	66
	$\frac{\text{Aceton}}{\text{Pyrex}}$ 2 h		<1	12	87

(*Z*),(*E*)-5-Benzylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-1,2,8-tricarbonsäure-trimethylester (**23**, **25**): Die Belichtung von 500 mg (1.3 mmol) **24**²⁾ in 250 ml Acetonitril (–30°C, Vycor-filter) wird nach 3 h abgebrochen, das Produktgemisch aus **23**, **24** und **25** (s. Tab. 3) wird an einer Kieselgelsäule mit Chloroform getrennt.

23: 100 mg (20%) farbloses Öl, das bislang in verschiedenen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und Spuren an **25** enthält. — UV und NMR: s. Tab. 1. — IR (Film): u. a. 1739, 1718, 1620, 1490, 1430, 752, 699 cm^{-1} .

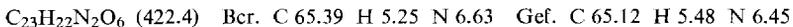


25: 310 mg (62%) farblose Nadeln, Schmp. 122°C (Methanol). — UV und NMR: s. Tab. 1. — IR (KBr): u. a. 1739, 1718, 1615, 1574, 1490, 1437, 763, 704 cm^{-1} .



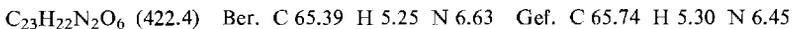
Umsetzung von 23 mit Diazomethan zum 1-Pyrazolin 20: Die Lösung von 760 mg (2 mmol) **23** und dem aus 1.5 g Nitrosomethylharnstoff entwickelten Diazomethan in 100 ml Äther — laut DC-Kontrolle ist **23** nach ca. 4 h völlig umgesetzt — wird nach ca. 8 h auf ca. 20 ml eingeeengt; beim Stehenlassen fällt **20** langsam als schwach gelbes, feines Pulver aus. 715 mg (92%), Schmp. 124°C (Methanol).

UV (Äthanol): λ_{max} 320 nm ($\epsilon = 320$); 280 (20400); 225 (Schulter, 9800). — IR (KBr): u. a. 1739, 1724, 1592, 1558, 1490, 1431, 1248, 695 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , 60 MHz): τ 2.4–2.9 (M, Phenyl-H); 3.48 (br. S, 10-H); 3.60 (M, 4-H, $J_{4,3} = 10.0$ Hz); 4.00 (dD, 3-H, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{3,10} = 1.2$ Hz); 4.96 (M, b-H, $J_{b,a} = 19.0$, $J_{b,7} = 8.5$ Hz); 5.40 (M, a-H, $J_{a,b} = 19.0$, $J_{a,7} = 5.0$ Hz); 6.10 (M, 6-H, $J_{6,7} = 2.3$ Hz); 6.22 (S, OCH_3 , 9-H verdeckt); 6.25 (S, OCH_3); 6.38 (S, OCH_3); 7.55 (M, 7-H).



Umsetzung von 25 mit Diazomethan zum 1-Pyrazolin 21: 760 mg (2 mmol) **25** werden wie vorstehend mit Diazomethan umgesetzt und aufgearbeitet. 840 mg (100%) farblose Kristalle, Schmp. 131°C (Methanol).

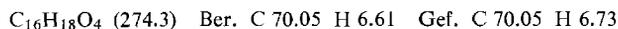
UV (Äthanol): λ_{max} 320 nm ($\epsilon = 300$); 286 (20200); 225 (8000). — IR (KBr): u. a. 1742, 1724, 1603, 1558, 1492, 1433, 1242, 709 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , 100 MHz): τ 2.6–2.8 (M, Phenyl-H); 3.38 (M, 4-H, $J_{4,3} = 10.0$ Hz); 3.46 (br. S, 10-H); 3.95 (dD, 3-H, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{3,10} = 1.5$ Hz); 4.80 (M, b-H, $J_{b,a} = 18.0$, $J_{b,7} = 8.3$ Hz); 5.15 (M, a-H, $J_{a,b} = 18.0$, $J_{a,7} = 4.3$ Hz); 6.23 (S, OCH_3); 6.25 (S, OCH_3); 6.32 (S, OCH_3); 6.3 (9-H, verdeckt); 6.63 (M, 6-H, $J_{6,7} = 2.5$ Hz); 7.54 (M, 7-H).



Belichtung von 27a: Die Lösung von 1.1 g (4 mmol) **27a**²⁾ in 270 ml absol. Acetonitril wird bei –20°C im Vycorgefäß belichtet, bis UV-spektrometrisch keine Änderung mehr beobachtet wird (ca. 11 h). Laut NMR- und DC-Kontrolle tritt in beträchtlichem Ausmaß Polymerisation ein; neben zwei neuen Produkten ist noch ein Rest an **27a** enthalten; die Trennung gelingt an einer SiO_2 -Säule mit Chloroform. Nach ca. 50 mg **27a** werden 350 mg (32%) 5-Isopropylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,8-dicarbonsäure-dimethylester (**28a**) und anschließend 40 mg (3.6%) 9-Isopropylidenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (**29a**) eluiert.

28a: Farbloses Öl, das beim Aufbewahren rasch polymerisiert und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. — UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (Film): u. a. 1707, 1610 cm^{-1} .

29a: Farblose Kristalle (Methanol); Schmp. 105–106°C. — UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1721, 1587 cm^{-1} . — MS: m/e 274 (M^+).

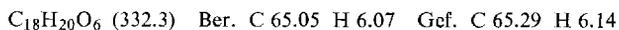


Belichtung von 27b: 1.0 g (3 mmol) **27b**²⁾ werden in 250 ml absol. Acetonitril wie vorstehend belichtet. UV-spektrometrisch bzw. dünnschichtchromatographisch wird nach ca. 9 h keine Änderung mehr beobachtet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels isolierte schwach gelbstichige Öl besteht aus 4 Komponenten, von denen sich drei an einer SiO_2 -Säule

mit Chloroform trennen lassen; der geringfügige vierte Bestandteil konnte nicht isoliert werden. Nach ca. 5–8% **27b** (auch nach mehrstündiger Überbelichtung vorhanden) werden 215 mg (21%) *5-Isopropylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,8,9-tricarbonsäure-trimethylester (28b)* und 350 mg (35%) *9-Isopropylidenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-2,3,5-tricarbonsäure-trimethylester (29c)* gewonnen.

28b: Wie schon bei **28a** werden Reinigungs- und Kristallisationsoperationen durch die thermische Instabilität erschwert. Auch in verdünnter Lösung unter N₂-Atmosphäre tritt schon bei –20°C Polymerisation ein. — UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (Film): u. a. 1724, 1626, 1587 cm⁻¹.

29c: Farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 130–131°C. — UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1754, 1721, 1639 cm⁻¹. — MS: *m/e* 332 (M⁺).



29c wird mit mindestens 86% Ausb. bei der Belichtung in Aceton (1.0 g in 300 ml, –20°C; Pyrexfilter, ca. 10 h) gebildet. **28b** ließ sich daneben nicht nachweisen.

Keine Umsetzung tritt ein bei der Belichtung einer Lösung von 500 mg (1.5 mmol) **27b** und 2.7 g (15 mmol) Fluorenon in 270 ml absol. Acetonitril.

Belichtung von 27c: Direkte Photolyse wie im Fall von **27b** (1.0 g **27c**). Das nach 8 h erhaltene Rohprodukt setzt sich aus polymerem Material und drei an einer SiO₂-Säule mit Chloroform getrennten Produkten zusammen: ca. 5% **27c**; 350 mg (35%) *5-Isopropylidentricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-1,2,8-tricarbonsäure-trimethylester (28c)* und 300 mg (30%) *9-Isopropylidenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-2,3,5-tricarbonsäure-trimethylester (29c)*.

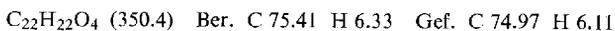
28c: Farbloses, instabiles Öl, das wie **28a** und **b** rasch polymerisiert. — UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (Film): u. a. 1712, 1616 cm⁻¹.

Belichtung von 27d: Die Lösung von 700 mg (2 mmol) **27d**²⁾ in 300 ml absol. Acetonitril wird unter Pyrexfiltration belichtet; der Fortgang der Reaktion läßt sich an der Abnahme des 275-nm-Maximums bzw. am Auftreten eines neuen Maximums bei 255 nm verfolgen. Nach ca. 9 h sind (NMR-Kontrolle) mindestens 90% **27d** umgesetzt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende ölige Rohprodukt enthält laut DC-Kontrolle neben viel polymerem Material und restlichem **27d** nur eine einzige monomere Komponente. Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Chloroform und anschließende Feinreinigung an präparativen Dünnschichtplatten mit Benzol liefern 280 mg (40%) *5-Isopropyliden-8-phenyltricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-dien-2,9-dicarbonsäure-dimethylester (28d)* als farbloses Öl. Dieses ist sehr instabil und polymerisiert partiell bei zusätzlichen Chromatographie- bzw. Kristallisationsversuchen. Es enthält deshalb jeweils geringe Spuren an polymerem Material.

UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (Film): u. a. 1721, 1610, 1495, 1431, 702 cm⁻¹.

Bei der Belichtung von **27d** in Aceton (700 mg, 280 ml) erweist sich das Photoprodukt als photolabil. Die Reaktion wird deshalb nach ca. 75% Umsatz abgebrochen (ca. 7 h). Nach Abziehen des Acetons bleibt ein Öl zurück, das laut DC-Analyse neben **27d** nur eine weitere monomere Komponente enthält. Durch Chromatographie an einer Kieselgel-Säule mit Chloroform läßt sich letztere, *9-Isopropyliden-5-phenylbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (29d)*, stark anreichern; aus Methanol/Aceton (5:1) kristallisiert **29d** sehr langsam (über mehrere Wochen) in farblosen Kristallen (280 mg; 55% des umgesetzten **27d**), Schmp. 134°C.

UV und NMR: s. Tab. 2. — IR (KBr): u. a. 1715, 1610, 1539, 1412, 1431, 1212, 720, 704 cm⁻¹.



Pyrolyse von 29c zu 1-Isopropyliden-3a,7a-dihydro-5,7,7a-indentricarbonsäure-trimethylester (30): Die Lösung von 332 mg (1 mmol) **29c** in 5 ml reinem Brombenzol wird 5 h auf 170°C erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand aus 5 ml Methanol umkristallisiert: 300 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 162–163°C. — Das Pyrolyseergebnis wird nach Zusatz von Tetracyanäthylen nicht geändert. Auch NMR-spektrometrisch ließ sich kein Zwischenprodukt nachweisen.

UV (Äthanol): λ_{\max} 290 nm ($\epsilon = 6700$); 240 (S, 5000); 235 (S, 5900)⁴⁰. — IR (KBr): u. a. 1712, 1431, 1242, 1220, 1064, 901, 772, 740, 714 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): τ 1.77 (br. S, 6-H); 2.44 (T, 4-H, $J_{4,6} \approx J_{4,3a} \approx 1$ Hz); 4.47 (dD, 3-H, $J_{3,2} = 5.5$, $J_{3,3a} = 2.5$ Hz); 4.78 (D, 2-H, $J_{2,3} = 5.5$, $J_{2,3a} < 0.5$ Hz); 5.41 (M, 3a-H, $J_{3,3a} = 2.5$, $J_{2,3a} \approx J_{4,3a} \approx 0.5$ Hz); 6.15 (S, OCH_3); 6.18 (S, OCH_3); 6.25 (S, OCH_3); 8.37 (S, CH_3); 8.56 (S, CH_3)⁴¹. — MS: m/e 332 (M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (332.3) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.05 H 6.21

Wird die Lösung von 100 mg (0.3 mmol) **30** in 270 ml absol. Acetonitril im Vycorgefäß 5 h bei -20°C belichtet, so erhält man **29c** quantitativ zurück (isosbestischer Punkt bei 270 nm). **29c** ist auch einziges Produkt bei der Belichtung in Aceton (Pyrexfilter).

Pyrolyse von 29d zu 5-Isopropyliden-2-phenyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en-1,8-dicarbon-säure-dimethylester (31): 350 mg (1 mmol) des in Brombenzol bei 170°C stabilen **29d** werden in 30 ml reinem Perchlorbutadien auf 200°C erhitzt. Da laut NMR-Kontrolle **31** allmählich polymerisiert, wird nach 80% Umsatz (5 h) abgebrochen, das Lösungsmittel sowie höhermolekulare Anteile werden über eine kurze Kieselgel-Säule (CCl_4) entfernt; das als Öl anfallende **31** kristallisiert aus Methanol in farblosen Kristallen, 260 mg (ca. 93%, bez. auf umgesetztes **29d**), Schmp. 131°C.

UV (Äthanol): λ_{\max} 234 nm ($\epsilon = 11200$). — IR (KBr): u. a. 1707, 1597, 1495, 1428, 1225, 1215, 752, 694 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): τ 2.81 (D, 9-H, $J_{9,7} = 1.0$ Hz); 2.8–3.1 (M, Phenyl-H); 6.29 (S, OCH_3); 6.40 (S, OCH_3); 6.71 (M, 7-H); 7.02 (M, 6-H); 7.28 (dD, 4-H, $J_{4,3} = 5.0$, $J_{4,6} = 1.8$ Hz); 7.89 (M, 3-H, $J_{3,4} = 5.0$, $J_{3,6} \approx J_{3,7} \approx 1.3$ Hz); 8.15 (S, CH_3); 8.30 (S, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 Gef. C 75.24 H 6.36

Umsetzung von 29c mit Diazomethan zum 1-Pyrazolin 32: Die Reaktion zwischen 332 mg (1 mmol) **29c** und ca. 84 mg (2 mmol) Diazomethan in 50 ml Äther bei 20°C ist laut NMR-Kontrolle nach 4 h beendet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Petroläther (60–70°C)/Essigester (8:3) umkristallisiert: 250 mg (67%) farblose Kristalle, Schmp. 152°C.

UV (Äthanol): λ_{\max} 324 nm ($\epsilon = 100$); 245 (Schulter, 5400); 230 (Schulter, 8200). — IR (KBr): u. a. 1704, 1692, 1613, 1567, 1431 cm^{-1} . — NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1)): τ 3.80 (M, 8-H, $J_{8,1} = 6.6$, $J_{8,6} = 2.2$, $J_{8,7} = 9.0$ Hz); 4.07 (M, 7-H, $J_{7,1} = 1.9$, $J_{7,6} = 6.5$ Hz); 4.63 (b-H, dD, $J_{b,a} = 19.0$, $J_{b,4} = 9.5$ Hz); 5.22 (a-H, dD, $J_{a,b} = 19.0$, $J_{a,4} = 5.5$ Hz); 5.39 (dD, 1-H, $J_{1,7} = 1.9$, $J_{1,8} = 6.6$ Hz); 6.31 (S, OCH_3); 6.40 (S, OCH_3); 6.43 (S, OCH_3); 6.63 (dD, 4-H, $J_{4,a} = 5.5$, $J_{4,b} = 9.5$ Hz); 7.29 (dD, 6-H, $J_{6,8} = 2.2$, $J_{6,7} = 6.5$ Hz); 8.27 (S, CH_3); 8.40 (S, CH_3); s. Abb. 4.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (374.4) Ber. C 60.95 H 5.92 N 7.48 Gef. C 60.93 H 6.02 N 7.30

⁴⁰ Für den 1,3-Cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester und für 3-Isopropyliden-1-cyclopenten wurden UV-Maxima bei 287 nm ($\epsilon = 8150$; Äther) bzw. 246 nm ($\epsilon = 13100$; Cyclohexan) gefunden (E. Druckrey, Dissertation, Universität Freiburg 1966; T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4749 (1968)).

⁴¹ Vgl. z. B. die NMR-Analyse des 3a,7a-Dihydroindonons: E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta und K. Schaffner, Helv. Chim. Acta **50**, 297 (1967).

Photolyse des 1-Pyrazolins 32 zum 10-Isopropylidentricyclo[5.2.1.0^{4,6}]deca-2,8-dien-2,3,6-tricarbonsäure-trimethylester (33): Die Lösung von 150 mg (0.4 mmol) **32** in 250 ml Acetonitril wird (−20°C, Vycorfilter) 3 h belichtet, der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 142 mg (95%) farblose Kristalle, Schmp. 125°C.

UV (Äthanol): λ_{\max} 232 nm ($\epsilon = 10800$). — IR (KBr): u. a. 1709, 1695, 1612, 1412 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): τ 3.60 (dD, 9-H, $J_{9,1} = 7.0$, $J_{9,7} = 1.6$, $J_{9,8} = 10.0$ Hz); 4.09 (dD, 8-H, $J_{8,1} \simeq 0.5$, $J_{8,7} = 6.2$, $J_{8,9} = 10.0$ Hz); 6.00 (br. D, 1-H, $J_{1,9} = 7.0$, $J_{1,8} \simeq 0.5$ Hz); 6.23 (S, OCH₃); 6.32 (S, OCH₃); 6.33 (S, OCH₃); 7.12 (dD, 7-H, $J_{7,8} = 6.2$, $J_{7,9} = 1.6$ Hz); 7.97 (dD, 4-H, $J_{4,a} = 5.5$, $J_{4,b} = 8.5$ Hz); 8.18 (S, CH₃); 8.30 (S, CH₃); 8.90 (M, b-H, $J_{b,a} = 5.0$, $J_{b,4} = 8.5$ Hz); 9.16 (M, a-H, $J_{a,b} = 5.0$, $J_{a,4} = 5.5$ Hz); s. Abb. 4. — MS: *m/e* 346 (M^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (346.4) Ber. C 65.88 H 6.40 Gef. C 65.78 H 6.48

Belichtung von 34

a) *In Tetrachlorkohlenstoff:* 320 mg (1 mmol) **34** in 270 ml absol. CCl_4 werden bei 20°C (Vycorfilter) 8 h belichtet. Neben wenig **34** ließ sich chromatographisch an einer Silbernitrat-Kieselgel-Säule nur ein weiteres monomeres Produkt isolieren. 85 mg (18%) **35**, farblose Kristalle, Schmp. 175°C (Methanol).

UV (Äthanol): Endabsorption. — IR (KBr): u. a. 1754, 1718, 1439, 1266, 1220, 752 cm^{-1} . — NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ (1:1)): τ 6.26 (S, OCH₃); 6.37 (S, OCH₃); 6.42 (S, OCH₃); 6.50 (M, 1'-H, $J_{1',6'} = 2.4$ Hz); 6.98 (M, 7'-H, $J_{7',6'} = 2.6$, $J_{7',3'} \simeq J_{7',1'} \simeq 1.4$ Hz); 7.13 (M, 6'-H); 7.44 (M, 3'-H, $J_{3',4'} = 5.0$, $J_{3',6'} \simeq J_{3',7'} \simeq 1.4$ Hz); 8.16 (dD, 4'-H, $J_{4',3'} = 5.0$, $J_{4',6'} = 1.6$ Hz); 9.3–9.5 (M, Cyclopropyl-H). — MS: *m/e* 472 (M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_6$ (472.2) Ber. C 46.37 H 3.81 Cl 29.32 Gef. C 46.56 H 4.01 Cl 30.33

b) *In Acetonitril:* Die Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) **34** in 270 ml Acetonitril wird bei −30°C belichtet, bis das 237-nm-Maximum von **34** nicht mehr weiter abnimmt (ca. 8 h). Das Photoproduktgemisch enthält laut NMR-Spektrum beträchtliche polymere Anteile, von welchen sich an einer mit Silbernitrat beschichteten Kieselgelsäule drei Monomerefraktionen abtrennen lassen: Die erste ist nicht umgesetztes **34** (5–8%), die zweite *Spiro{cyclopropan-1,5'-tricyclo[4.3.0.0^{2,9'}]nona-3',7'-dien}-2',8',9'-tricarbonsäure-trimethylester (37)*, das dritte das Additionsprodukt **36**.

37: 150 mg (15%) farbloses Öl, das leicht polymerisiert und nur in beschränktem Maße gehandhabt werden kann.

UV (Äthanol): λ_{\max} 214 nm (Schulter 7600). — IR (Film): u. a. 1754, 1727, 1637, 1439, 1267, 792, 763 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): τ 3.48 (M, 7'-H, $J_{7',6'} = 2.3$, $J_{7',1'} \simeq 0.5$ Hz); 4.26 (D, 4'(3')-H, $J_{4',3'} = 10.0$ Hz); 4.71 (D, 3'(4')-H, $J_{3',4'} = 10.0$ Hz); 6.25 (S, OCH₃); 6.32 (S, OCH₃); 6.40 (S, OCH₃); 7.00 (D, 1'-H, $J_{1',6'} = 7.5$ Hz); 7.50 (dD, 6'-H, $J_{6',1'} = 7.5$, $J_{6',7'} = 2.3$ Hz); 9.0–9.6 (M, Cyclopropyl-H).

36: 500 mg (50%) farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 192–193°C.

UV: oberhalb 220 nm kein Maximum. — IR (KBr): u. a. 2222, 1724, 1420, 1279, 758 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): τ 6.22 (S, OCH₃); 6.26 (S, OCH₃); 6.42 (S, OCH₃); 6.7–8.0 (M, 5 Protonen); 8.25 (M, 6'-H); 8.41 (4'-H, $J_{3',4'} = 4.8$ Hz); 9.2–9.7 (Cyclopropyl-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (359.4) Ber. C 63.50 H 5.89 N 3.90 Gef. C 63.55 H 5.85 N 3.86

Umsetzung von 37 mit Diazomethan zum 1-Pyrazolin 39: Die Lösung von 96 mg **37** (0.3 mmol) und ca. 100 mg (2.5 mmol) Diazomethan in 25 ml Äther wird 48 h bei 20°C gehalten, der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 70 mg (65%) farblose Kristalle, Schmp. 148–149°C.

UV (Äthanol): λ_{\max} 322 nm ($\epsilon = 200$); 212 (Schulter, 13200). — IR (KBr): u. a. 1739, 1562, 1433, 1259, 793, 752 cm^{-1} . — NMR (C_6D_6): τ 3.54 (D, 4'-H, $J_{4',3'} = 10.0$ Hz); 4.90 (dD, 3'-H, $J_{3',4'} = 10.0$, $J_{3',1'} = 2.0$ Hz); 5.33 (dD, a-H, $J_{a,b} = 19.0$, $J_{a,7'} = 10.0$ Hz); 5.80 (dD, b-H, $J_{b,a} = 19.0$, $J_{b,7'} = 5.0$ Hz); 6.45 (S, OCH_3); 6.60 (S, OCH_3); 6.66 (S, OCH_3); 7.22 (dD, 1'-H, $J_{1',6'} = 7.0$, $J_{1',3'} = 2.0$ Hz); 7.56 (M, 7'-H, $J_{7',b} = 5.0$, $J_{7',a} = 10.0$, $J_{7',6'} = 2.0$ Hz); 8.91 (M, 6'-H, $J_{6',1'} = 7.0$, $J_{6',7'} = 2.0$ Hz); 9.4–10.0 (M, Cyclopropyl-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (360.4) Ber. C 59.99 H 5.59 N 7.77 Gef. C 59.85 H 5.50 N 7.60

Photolyse des 1-Pyrazolins **39** zum Spiro{cyclopropan-1,5'-tetracyclo[4.4.0.0^{2',10'}.0^{7',9'}]dec-3'-en}-2',9',10'-tricarbonsäure-trimethylester (**38**): Die Lösung von 100 mg (0.28 mmol) **39** in 270 ml Acetonitril wird (-20°C , Vycorfilter) 2 h bestrahlt, der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 80 mg (86%) farblose Kristalle, Schmp. 102–103°C.

UV (Äthanol): λ_{\max} 220 nm ($\epsilon = 8700$). — IR (KBr): u. a. 1739, 1718, 1639, 1431, 1266, 744 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): τ 3.90 (D, 4'-H, $J_{4',3'} = 10.0$ Hz); 4.60 (dD, 3'-H, $J_{3',4'} = 10.0$, $J_{3',1'} = 1.0$ Hz); 6.20 (S, OCH_3); 6.22 (S, OCH_3), 6.35 (S, OCH_3); 7.60 (D, 6'-H, $J_{6',1'} = 6.7$ Hz); 8.16 (dD, 1'-H, $J_{1',6'} = 6.7$, $J_{1',3'} = 1.0$ Hz); 8.3–9.2 (M, a-H, b-H, 7'-H); 9.2–9.5 (M, Cyclopropyl-H). — MS: m/e 332 (M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (332.3) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.05 H 6.04

[423/72]