

[2 π + 2 π]-Photocycloadditionen in Bicyclo[2.2.2]octadien-Derivaten¹⁾

Horst Prinzbach*, Wolfgang Eberbach, Hermann Hagemann und Georges Philippossian

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

Eingegangen am 15. Januar 1974

Am Beispiel des Diesters **14a** wird gezeigt, daß auch im Bicyclo[2.2.2]octadien-Gerüst durch direkte Lichtanregung — nicht jedoch sensibilisiert — eine [2 π + 2 π]-Cycloaddition möglich ist. Außer einer geringfügigen Fragmentierung zu Phthalsäure-dimethylester (und Äthylen) findet keine konkurrierende Photoumwandlung von **14a** statt. Mit einer Halbwertszeit von ca. 12 min bei 19°C isomerisiert sich das Photoprodukt **15a** zurück zum Dien-diester **14a**. Bei der regiospezifischen Addition von HCl, Methanol und Wasser an die Tetracyclen **15a**, **15b** (H₂O) werden die Epimeren **18**, **19** im Verhältnis von ca. 9:1 isoliert. Deren Struktur ist durch Oxidation von **18c** zu **21** sowie ¹H-NMR-spektrometrischen Vergleich mit den auf anderem Weg synthetisierten Isomeren **20** und **22** gesichert. Auch gegenüber bishomodienophilen Partnern wie Tetracyanoäthylen oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester besitzt **15a** die erwartete Reaktivität. Die Addition erfolgt stereospezifisch an die nichtsubstituierte Kante des Bishomocyclobutadienteils zu **24** und **26**.

[2 π + 2 π]-Photocycloaddition Reactions in Bicyclo[2.2.2]octadiene Derivatives¹⁾

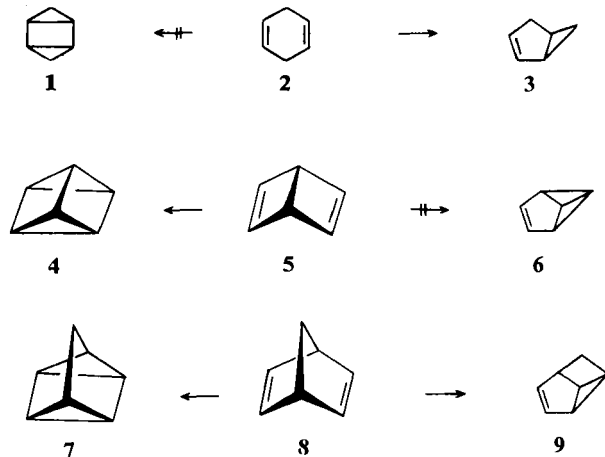
As exemplified by the diester **14a** a [2 π + 2 π]-photocycloaddition in the bicyclo[2.2.2]octadiene skeleton is possible by direct — not, however, by sensitized — excitation. Besides a small fragmentation to dimethylphthalate (and ethylene) no other phototransformation of **14a** takes place. With a half-life of ca. 12 min at 19°C the photoproduct **15a** is thermally isomerized back to the diene diester **14a**. Via a regiospecific addition of HCl, methanol and water to the tetracycles **15a** and **15b** (H₂O) the epimeric products **18**, **19** are isolated in a ratio of ca. 9:1. Their structure is elucidated by oxidation of **18c** to **21** and ¹H-n.m.r. spectroscopic comparison with the isomeric compounds **20** and **22**, resp., synthesized by a different route. Towards bishomodienophilic reagents like tetracyanoethylene and dimethyl acetylenedicarboxylate **15a** shows the expected reactivity. The addition proceeds at the nonsubstituted edge of the bishomocyclobutadiene unit yielding **24** and **26**.

Bereits die ersten photochemischen Untersuchungen im Cyclohexa-1,4-dien-System **2** und den sich davon ableitenden 1,4-überbrückten Homodienen **5** und **8** ließen eine auffallende Divergenz im Reaktionsergebnis erkennen. In Derivaten des fast planaren Diens **2** konnte keine intramolekulare [2 π + 2 π]-Cycloaddition zu **1** erreicht werden; stattdessen läuft in der Regel eine Isomerisierung zu **3** ab²⁾. Dem-

¹⁾ 53. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 52. Mitteil.: H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973).

²⁾ E. Druckrey, M. Argüelles und H. Prinzbach, Chimia 20, 432 (1966); W. Reusch und D. W. Frey, Tetrahedron Lett. 1967, 5193; vgl. G. Ahlgren und B. Åkermark, Tetrahedron Lett. 1974, 987.

gegenüber ist die $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition in den gewinkelten Bicyclo[2.2.0]hexadien-(5) und Bicyclo[2.2.1]heptadien-Verbindungen (8) sowohl bei direkter als häufig auch bei indirekter Lichtanregung der bei weitem bevorzugte Stabilisierungsweg³⁾. Die Isomerisierung zu 6 bzw. zu 9 ist eher die Ausnahme^{3,4)}. Die dadurch leicht zugänglichen energiereichen Polycyclen vom Prisman (4)- bzw. Quadricyclan-Typ (7) haben



männigfaltige präparative Verwendung gefunden. Hingewiesen sei auf die Addition elektrophiler⁵⁾ und bishomodienophiler Partner⁶⁾ sowie die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlungen in 3-Oxa-⁷⁾ und 3-Azaquadricyclanen^{1,8)}. Dementsprechend waren sowohl photomechanistische als auch präparative Aspekte maßgebend dafür, daß wir die in der Reihe



2, 5, 8 offensichtliche Strukturabhängigkeit der Photoreaktionen, speziell der intramolekularen $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloaddition, an Hand der homologen Glieder 10 und 11 abzustecken versuchten. In dieser und den beiden nachstehenden Arbeiten^{9, 10)} berichten wir ausführlich über die Ergebnisse.

³⁾ Für eine umfassende Übersicht s. *D. Seebach*, *Isocyclische Vierring-Verbindungen*, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/4, G. Thieme, Stuttgart 1971.

⁴⁾ *Z. B. H. Prinzbach und M. Thyse*, *Chem. Ber.* **104**, 2489 (1971).

⁵⁾ *S. J. Cristol, J. K. Harrington, T. C. Morrill und B. E. Greenwald*, *J. Org. Chem.* **36**, 2773 (1971).

⁶⁾ *G. Kaupp und H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **104**, 182 (1971), dort weitere Literatur.

⁷⁾ *W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971), dort weitere Literatur.

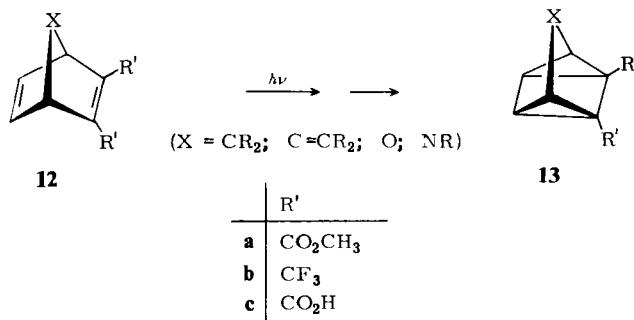
⁸⁾ *H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing*, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 67 (1968); *H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach*, *Angew. Chem.* **80**, 699 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 727 (1968).

⁹⁾ *H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippossian*, *Chem. Ber.* **107**, 1971 (1974), nachstehend.

¹⁰⁾ *H. Prinzbach und H.-G. Schmidt*, *Chem. Ber.* **107**, 1988 (1974).

1. Photoisomerisierung des Bicyclo[2.2.2]octadien-diesters **14a**¹¹⁾

Intramolekulare [2 π + 2 π]-Photocycloadditionen sind, da in der Regel mit anderen Reaktionen konkurrierend, nur einheitlich oder zumindest weitgehend einheitlich, wenn die Reaktionen rasch, d.h. mit relativ hohen Quantenausbeuten ablaufen, und wenn die Photoprodukte unter den Reaktionsbedingungen annähernd transparent sind. Im Falle des Bicyclo[2.2.1]heptadien-diester **12a** und mehr noch der 7-Methylen-¹²⁾, 7-Oxa-⁷⁾ und 7-Aza-Analogen^{1,8)} erlaubt die durch die Esterreste bedingte langwellige UV-Absorption und die bei 280 nm (Pyrexfilter) noch beachtlich hohe



Extinktion eine solche selektive Anregung und praktisch quantitative Umwandlung zu den tetracyclischen Diestern **13a**. Aus diesen präparativ orientierten Gründen haben wir auch für diese Studie den Diester von **10** (**14a**) eingesetzt.

Trotz der gleichartigen Substitution sind die Elektronenspektren von **12a** (X = CH₂) und **14a** markant verschieden. Im Spektrum von **14a** fehlt die bei **12a** deutlich ausgeprägte Schulter um 260 nm, bei 280 nm ist die Extinktion etwa um einen Faktor 10 schwächer¹³⁾. Unter den für die Umwandlung **12a** → **13a** (X = CH₂) optimalen Bedingungen — Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (Pyrexfilter) — ist zwar **15a** praktisch transparent, die Reaktionsgeschwindigkeit ist indes für präparative Zwecke nicht ausreichend. Mit Anregerlicht $\lambda > 230$ nm (Vycorfilter) erfolgt die Umwandlung rasch genug, dafür muß die — hier nicht genauer studierte — Rückisomerisierung **15a** → **14a** in Kauf genommen werden¹⁴⁾.

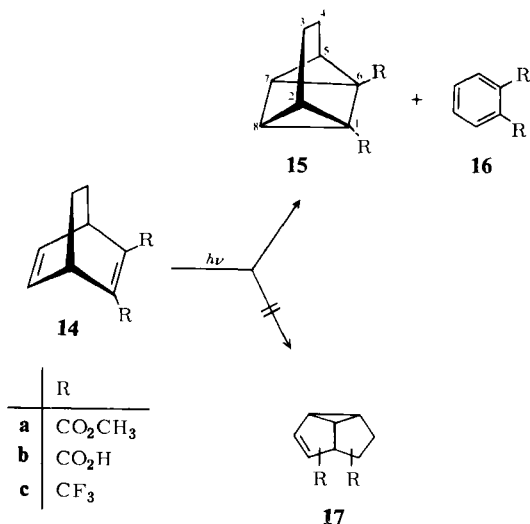
In einem typischen Experiment — Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenner, ca. $4 \cdot 10^{-3}$ M ätherische Lösung, -20°C — liegt nach 2stdg. Belichtungsdauer ein ca. 6:4-Gemisch an **14a/15a** neben wenig (1–2%) Phthalsäure-dimethylester (**16a**) vor. Längere Bestrahlung führt zu einem Ansteigen an **16a**, zu Hydrierungs- und Lösungsmitteladditionsprodukten sowie polymeren Anteilen. Spektroskopischen und chromatographischen Kontrollmessungen zufolge tritt neben **15a** kein weiteres photoisomeres Produkt auf. Speziell **17a** hätte sich am typischen ¹H-NMR-Muster¹⁰⁾ der Bicyclo[3.1.0]-hexen-Einheit leicht erkennen lassen. Der Tetracyclus **15a** ist thermisch überraschend labil; mit einer Halbwertszeit von ca. 12 min bei 19°C (CDCl₃) verwandelt er sich

¹¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philipposian, *Angew. Chem.* **80**, 910 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 887 (1968).

¹²⁾ H. Prinzbach und J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2201 (1970).

¹³⁾ Vgl. die Abb. in l.c.¹⁰⁾.

¹⁴⁾ G. Kaupp und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **52**, 956 (1969).



quantitativ zu **14a** zurück. Wir haben deshalb auf die Reindarstellung verzichtet und uns auf eine NMR-Charakterisierung in Lösung neben **14a** beschränkt (s. exp. Teil). Dies ist nicht sonderlich nachteilig, da die für uns wesentlichen Folgereaktionen mit **15a** komplikationslos neben **14a** ausgeführt werden können.

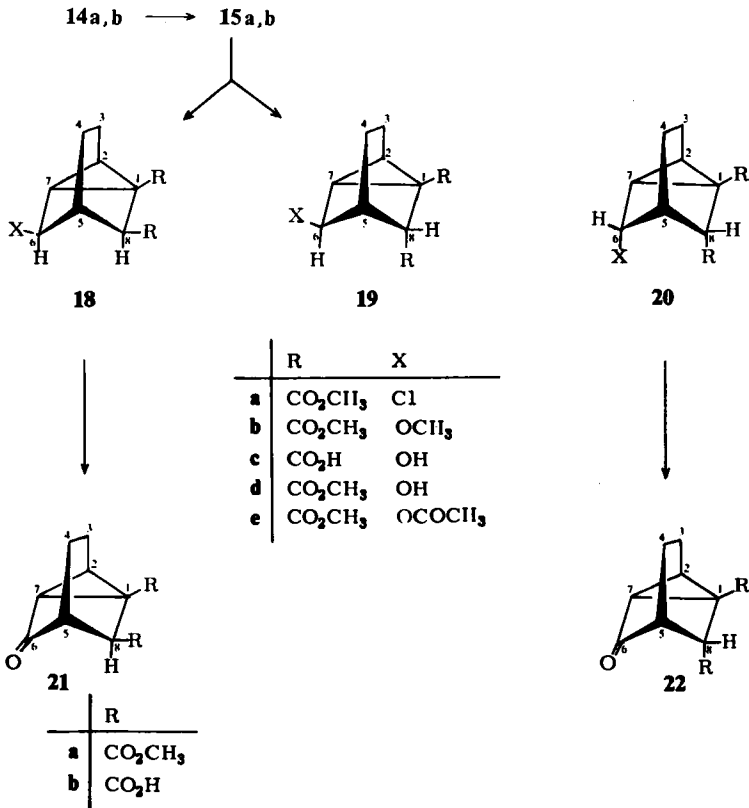
2. Reaktionen mit den Tetracyclen **15a**, **b**

Charakteristisch verschieden und damit neue präparative Anwendungen eröffnend ist das Verhalten der Valenzisomeren **14a** und **15a** gegenüber bestimmten elektrophilen Reagentien. Beim Einleiten von überschüssigem Chlorwasserstoff in die CH₂Cl₂-Lösung des Gemisches **14a/15a** bei -20°C setzt sich **15a** rasch und quantitativ um, während **14a** unverändert bleibt. Bei den im Verhältnis ca. 9:1 gebildeten Produkten handelt es sich um die an C-8 epimeren tricyclischen HCl-Additionsverbindungen **18a/19a**, deren Cyclopropanring unter diesen Bedingungen auch nach längerer Reaktionsdauer resistent ist¹⁵⁾. Zur präparativen Darstellung von **18a/19a** ist es vorteilhaft, **14a** direkt in HCl-gesättigter CH₃CN-Lösung (Vycorfilter, 0°C) zu belichten; auf diese Weise wird eine nahezu vollständige Umwandlung von **14a** in **18a** und **19a** (Verhältnis wiederum ca. 9:1) erreicht. Qualitativ und quantitativ entsprechend verläuft die HClO₄-katalysierte Methanolyse. Sowohl bei der Einwirkung von Methanol/HClO₄ auf das Photolysegemisch **14a/15a** als auch bei der Belichtung von **14a** in diesem Medium fallen in vergleichbaren Anteilen die Tricyclen **18b/19b** an. Fehlende Reaktivität des Diendiesters **14a**, die hohe Geschwindigkeit der Additionen an **15a** und die unabhängig vom Syntheseweg übereinstimmende Produktverteilung lassen wenig Zweifel daran, daß bei den von **14a** ausgehenden Eintopfreaktionen der direkt

¹⁵⁾ Für die Grundsysteme von **15** und **18** bzw. **19** sind noch keine thermodynamischen Werte bekannt; die mit dem Übergang vom Tetracyclus zum Tricyclus verknüpfte Minderung der Spannungsenergie dürfte in der Größenordnung der Differenz der Spannungsenergien im Quadricyclan und Nortricyclan entsprechen (78.7-38.8 = 39.9 kcal/mol; vgl. H. K. Hall, C. D. Smith und J. H. Baldt, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3197 (1973)).

nicht nachgewiesene Tetracyclus **15a** Zwischenprodukt ist und dem möglichen Gleichgewicht mit **14a** rasch entzogen wird. Damit findet auch ein Experiment seine Erklärung, welches wir mit der Dicarbonsäure **15b** durchgeführt hatten, bevor wir mit der thermischen Labilität und hohen Reaktivität der Tetracyclen **15** unbedingt hatten rechnen müssen¹⁶⁾.

In wäßr. Lösung (ca. 10°C) dem vycorgefilterten Licht einer Hanovia-450-W-Lampe ausgesetzt, ergibt **14b** in einer völlig einheitlichen Reaktion das Hydratationsprodukt **18c**. Nach Veresterung (CH₂N₂) zu **18d** hatten wir daraus mit Acetylchlorid/Pyridin den Triester **18e**, mit konz. Salpetersäure den Ketodiester **21a** hergestellt. Die Deutung ist sinnvoll, daß **18c** über eine evtl. durch Eigenkatalyse erleichterte Addition von Wasser an **15b** entstanden ist.



Die Strukturen **18a–e** und **19a,b** ließen sich spektroskopisch vor allem durch die ¹H-NMR-Untersuchungen (Tab. 1) einwandfrei sichern. Speziell die sterische Anordnung an C-6 und C-8 folgt eindeutig aus den recht übersichtlichen Kopplungsverhältnissen: bei *exo*-Stellung von 6-H (**18, 19**) – die Zuordnung zum jeweils tiefsten Signal folgt aus dessen Multiplizität und X-abhängiger chemischer Verschiebung –

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

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (τ-Werte) der Verbindungen **18a-e**, **20c-e**, **21a, b** und **22a**

Verb.	2-H	5-H	6-H	7-H	8-H	-CH ₂ -CH ₂ - (OCH ₃) (OH) (OCOCCH ₃)	CO ₂ CH ₃ (OCH ₃) (OH) (OCOCCH ₃)	J (Hz)
18a^a	7.8-8.9	7.57 (m)	5.46 (t)	7.74 (dd)	6.58 (d)	7.8-8.9	6.22 6.32	J _{2,7} = 8; J _{5,8} = 5.5; J _{5,6} = 5; J _{6,7} = 4
18b^a	7.8-8.5	7.60 (m)	6.06 (t)	8.05 (d)	6.67 (d)	7.8-8.5 8.6-9.0	6.24 6.32 (6.60)	J _{2,7} ≈ 9; J _{5,8} ≈ 5; J _{5,6} + J _{6,7} ≈ 9;
18c^b	8.1-8.4	8.01 (m)	5.78 (t)	8.22 (dd)	6.88 (d)	8.1-8.4 8.91	6.24 6.32 (6.60)	J _{2,7} = 8.2; J _{5,6} = 5.2; J _{6,7} = 3.8; J _{5,8} = 5.5
18d^a	7.75-9.0		5.55 (dd)	7.75-9.0	6.64 (d)	7.75-9.0	6.24 6.32 (7.50)	J _{5,6} + J _{6,7} ≈ 9; J _{5,8} = 5.5
18e^a	7.7-9.0	7.50 (m)	4.82 (dd)	7.7-9.0	6.59 (d)	7.7-9.0	6.23 6.32 (7.50)	J _{5,6} + J _{6,7} = 9; J _{5,8} = 5.5
20c^b	8.15-8.52	7.92 (m)	6.25 (br.s)	7.86 (br.d)	7.28 (s)	8.15-8.52	6.21 6.35 (5.72) (AB)	J _{2,7} = 9; J _{5,6} ≈ J _{5,8} ≈ 0
20d^c	7.3-8.8	7.3-8.8	6.13 (AB)	7.3-8.8	7.07 (s)	7.3-8.8	6.21 6.35 (5.72) (AB)	J _{6, HO} = 11.4
20e^c	7.4-8.5	7.4-8.5	5.15 (s)	7.4-8.5	7.00 (s)	7.4-8.5	6.30 (8.05) (AB)	J _{5,7} ≈ 1.5, J _{5,8} = 5.5
21a^a	7.29 (br.d)	7.50 (m)		7.64 (dd)	6.34 (d)	7.7-8.3	6.20 6.27	J _{2,7} ≈ 8.5, J _{5,8} = 5.5
21b^b	7.44 (br.d)	7.65 (m)		7.77 (dd)	6.49 (d)	7.85-8.30	6.27	J _{2,7} ≈ 8.5, J _{5,8} = 6
22a^b	≈ 7.7 (AB)	7.85 (m)		≈ 7.7 (AB)	6.89 (s)	7.94-8.28		J _{2,7} ≈ 8, J _{5,8} = 0

^a In CDCl₃ (100 MHz).^b In DMSO-D₆ (270 MHz).^c In CDCl₃ (60 MHz).

betragen die Interplanarwinkel mit 7-H und 5-H jeweils ca. 30°, bei *endo*-Stellung (**20**) ziemlich genau 90°. Gleiche Winkelverhältnisse gelten für 8-H, dem jeweils das zweitiefste Signal eines Skelettprotons zukommt, gegenüber 5-H. In Übereinstimmung mit der daraus abgeleiteten Erwartung wird für 6-H in **18a–e** und **19a, b** ein durch zwei Kopplungen der Größenordnungen 4 Hz ($J_{6,7}$) und 5–6 Hz ($J_{6,5}$) – neben mehreren kleinen Fernkopplungen – strukturiertes Signal, für 8-H entweder ein Dublett-Signal mit $J_{8,5} = 5–6$ Hz (**18a–e**) oder Singulett-Signal (**19a, b**) registriert. Untermuert haben wir diese Analysen mittels der für die auf anderem Wege synthetisierten¹⁷⁾, in ihrer Stereochemie ursprünglich allerdings nicht völlig aufgeklärten und mit **18c–e** isomeren Verbindungen **20c–e**. Für 6-H und 8-H finden wir jeweils Singulett-Signale: die Substituenten an C-6 bzw. C-8 stehen folglich *exo* bzw. *anti*. Damit stimmt auch überein, daß zwar die Dicarbonsäure **20c**, nicht hingegen **18c** nach mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid ein Anhydrid bildet. Soweit die 5-H- und 7-H-Signale getrennt beobachtet werden können, entsprechen ihre Kopplungsmuster der in **18** bzw. **20** formulierten Stereochemie. Zusätzliche Informationen steuern die Spektren der Ketone **21** und **22** bei, in welchen auch die 2-H-Signale ausreichend von den CH₂–CH₂-Multipletts separiert sind.

Der in der raschen thermischen 2 σ → 2 π -Spaltung manifestierte hohe Energieinhalt von **15a** wird auch im Verhalten gegenüber den sehr reaktiven „Bishomodienophilen“ Tetracyanäthylen (TCÄ) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) offenkundig¹⁸⁾. So wird bei –10°C TCÄ unter vorübergehender Rotfärbung der Reaktionslösung, bei 0°C ADM addiert, wobei die ¹H-NMR-spektrometrische Verfolgung jeweils nur ein einziges Addukt erkennen läßt¹⁹⁾. In Analogie zu zahlreichen ähnlichen Bishomodienadditionen⁶⁾ sollte der Angriff bevorzugt an den nicht substituierten Positionen C-7(8) unter Spaltung der auch bei der Thermolyse schwächsten Vier-ringbindungen zu **24** bzw. **26** erfolgen. Die spektroskopischen Daten bestätigen diese Strukturen. In der Abbildung sind die relevanten NMR-Entkopplungsexperimente für das TCÄ-Addukt **24** wiedergegeben. Die nach Einstrahlung der 9*a*(10*a*)-H-Frequenz ersichtliche weitreichende Kopplung mit 5(2)-H legt die *exo*-Anordnung²⁰⁾ des Vierrings fest. Der beachtliche Unterschied von ca. 1.3 ppm zwischen τ 9*a*(10*a*)-H und τ 9*s*(10*s*)-H dürfte größtenteils auf den entschirmenden Einfluß der Cyangruppen auf 9*s*(10*s*)-H zurückgehen²¹⁾. Unter Berücksichtigung der für die Modelle **26** und **27**²²⁾ bekannten chemischen Verschiebungen haben wir für die Protonen der Äthano- brücke in der Alternativstruktur **23** – das Ergebnis eines bisher nur bei Hetero-quadricyclanen beobachteten Additionstyps – τ -Werte abgeschätzt (τ 9*s*(10*s*)-H \approx 8.2; τ 9*a*(10*a*)-H \approx 7.9), die mit denen der Abbildung nicht vereinbar sind.

¹⁷⁾ K. Alder, F. Brochhagen, C. Kaiser und W. Roth, Liebigs Ann. Chem. **593**, 1 (1955).

¹⁸⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Prinzbach, G. Philippossian und U. Scheidegger, Helv. Chim. Acta **53**, 857 (1970).

¹⁹⁾ Der im Bicyclo[2.2.2]octadien (**10**) größere Abstand C-2/C-6 dürfte dafür verantwortlich sein, daß – im Gegensatz zu **8** – keine [2 + 2 + 2]-Additionen stattfinden. Die Substitution des Derivates **14** hätte zudem eine solche Addition entscheidend erschwert (vgl. H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Chem. Ber. **106**, 1822 (1973)).

²⁰⁾ Zur Frage der Nomenklatur s. Anhang in der nachstehenden Arbeit⁹⁾.

²¹⁾ G. H. Wahl jr., J. Org. Chem. **33**, 2158 (1968), dort weitere Literatur.

²²⁾ G. Philippossian, Dissertation, Univ. Lausanne/Schweiz 1971.

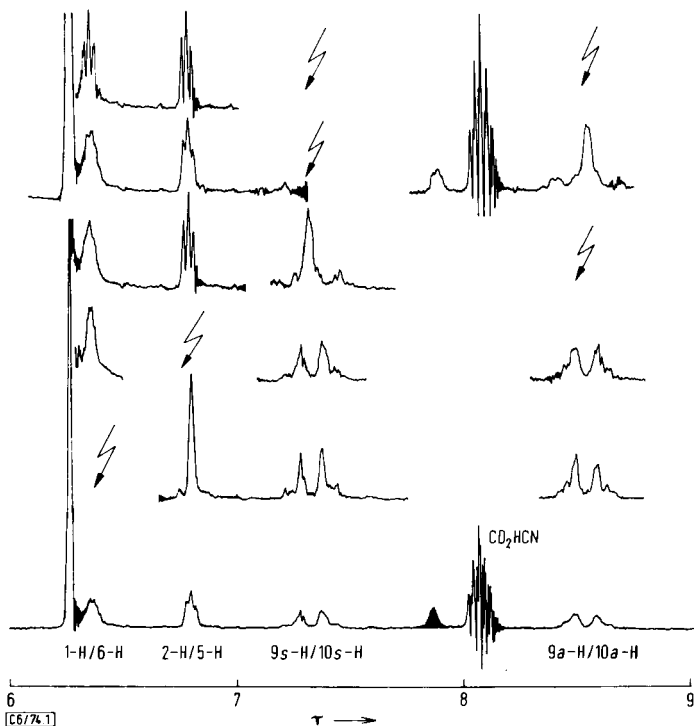
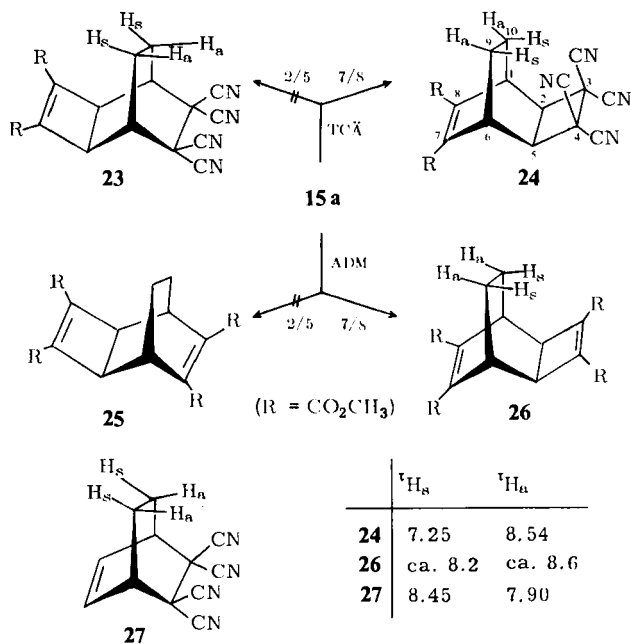
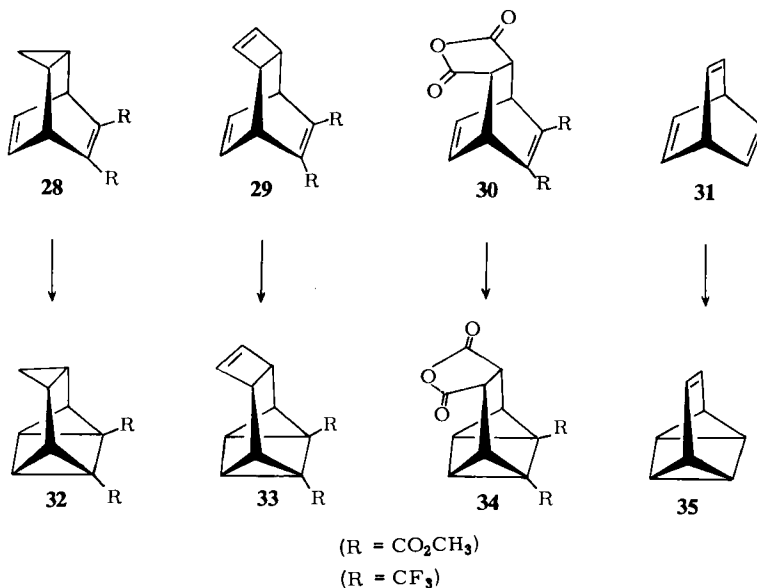


Abb. ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz; CD₃CN) des TCÄ-Adduktes **24**

Im Falle der ADM-Reaktion führen beide Additionstypen zum gleichen Produkt (**25** \equiv **26**). Es kann aber kein Zweifel daran bestehen, daß dieses auch über einen Angriff an C-7(8) gebildet wurde. Versuche, diese Feststellung — wie in früheren Situationen⁶⁻⁸) — durch Adduktbildung mit Propiolsäure-methylester oder Maleinsäureanhydrid abzusichern, sind daran gescheitert, daß **15a** mit diesen weniger reaktiven Partnern vor der Isomerisierung zu **14a** nicht nachweisbar reagiert. Frühere Parallelen⁸) hat auch die für **15a** konstatierte Resistenz gegenüber elektronenreichen Olefinen (Enoläther).

3. Anmerkungen

Die am Diester **14a** erstmals realisierte [2 π + 2 π]-Cycloaddition im Bicyclo[2.2.2]octadien-Gerüst ist weitgehend unabhängig von den durch Substitutionen bzw. durch zusätzliche Anellierung in der Äthanobrücke bedingten geometrischen Veränderungen. Analoge Cyclisierungen wurden später auch in der Bis-trifluormethyl-Verbindung **14c**²³) und in Derivaten von **28**^{9,23}), **29**²⁴) und **30**²⁵) erreicht. Auch die aus dem angeregten Singulettzustand erfolgende Umlagerung des Barrelens (**31**) zum Cyclooctatetraen hat **35** zur Zwischenstufe²⁶).



Den Reaktionen **14** \rightarrow **15**, **28** \rightarrow **32**, **29** \rightarrow **33** und **30** \rightarrow **34** gemeinsam ist die Tatsache, daß sie — anders als **12** \rightarrow **13** (X = CH₂) — mit Triplettensensibilisatoren (Aceton, Benzophenon u. a.) nicht ausgelöst werden können, wofür eine überzeugende Erklärung noch aussteht.

²³) R. S. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1409.

²⁴) S. F. Nelsen und J. P. Gillespie, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5059.

²⁵) S. F. Nelsen und J. P. Gillespie, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3259.

²⁶) H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald und M. A. Sherwin, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3316 (1969).

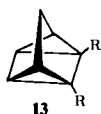
Für das Photogleichgewicht $12 \rightleftharpoons 13$ ($X = \text{CH}_2$) ist vor allem durch die Arbeiten von *Kaupp* ein zweistufiger Mechanismus mit einer tricyclischen Zwischenstufe wahrscheinlich geworden²⁷⁾.



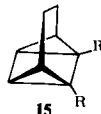
Die Übernahme dieser Vorstellungen auf das homologe Beispiel $14 \rightleftharpoons 15$ erscheint uns nicht zuletzt dadurch gerechtfertigt, daß sie das im nächsthöheren Homologen (Bicyclo[3.2.2]nonadien) beobachtete, grundsätzlich verschiedene photochemische Verhalten¹⁰⁾ plausibel zu erklären vermögen.

Eine im Vergleich mit dem Quadracyclan (7) erhöhte thermische Labilität des — noch unbekannt — unsubstituierten Tetracyclo[4.2.0.0^{2.8}.0^{5.7}]octan-Systems **15** ($R = \text{H}$) dürfte durch den Vergleich der Derivate mit $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$ (**13a**, **15a**) und $R = \text{CF}_3$ (**13b**, **15c**) belegt sein (Tab. 2). Es bleibt offen, ob diese in **15** ungewöhnliche Anfälligkeit zur symmetrieverbotenen $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung auch eine gegenüber **13**¹⁵⁾ erhöhte Spannungsenergie reflektiert.

Tab. 2. Halbwertszeiten der thermischen Umwandlungen **13a, b** \rightarrow **12a, b** und **15a, c** \rightarrow **14a, c**



a: $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$
b: $R = \text{CF}_3$



a: $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$
c: $R = \text{CF}_3$

	T (°C)	Lösungs- mittel	$t_{1/2}$ (min)	Lit.
13a	132	Perchlor- butadien	3a)	28)
13b	218	Perchlor- butadien	88.5	29)
15a	19	CDCl_3	12	22)
15c	80.5	?	5,5a)	23)

a) Aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

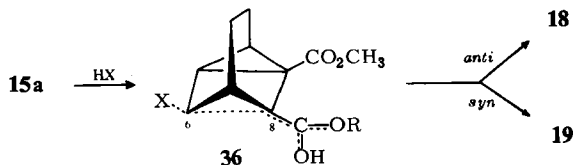
Der Verlauf der ionischen Additionen an **15a** zu **18a**–**c** und **19a, b** hat eine weitgehende Analogie in den von *Cristol* et al. mitgeteilten Additionen an die Quadracyclandicarbonsäure **13c**⁵⁾. Bei jeweils völliger Inversion am Zentrum des nucleophilen Angriffs (C-6) wird allerdings das Elektrophil ausschließlich oder weit bevorzugt

27) *G. Kaupp*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844.

28) *M. Joyeux*, Dissertation, Univ. Lausanne/Schweiz 1969.

29) *J. Markert*, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1974.

(ca. 9:1) unter Retention an C-8 zu **18** addiert. Stereospezifität und das Fehlen von Umlagerungsprodukten lassen auch für diese Beispiele auf einen homokonjugativen Additionstyp schließen. Der Protontransfer im Enol bzw. Endiol **36** sollte in der Tat von der *anti*-Seite her rascher erfolgen³⁰).



Auch in seinen Bishomodien-Qualitäten ist **15a** dem homologen Diester **12a** vergleichbar. Die gerade in der iso- bzw. heterocyclischen Reihe **12** vielfach bestätigte Parallelität zwischen Thermolyseverlauf und Additionsrichtung gilt auch für **15a**. Es werden jeweils die gleichen C—C-Bindungen in **15a** gebrochen; ob synchron oder konsekutiv ist allerdings noch diskutabel.

Herrn Dr. *H. Fritz*, Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Aufnahme einiger 100- und 270-MHz-Spektren. — Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i.Br., ausgeführt. Für spektroskopische Messungen standen Beckman IR 5A, Zeiss RPQ 20 A/C, Varian A-60A, Varian Ha-100, Bruker HX 270 und CEC 21-490-Spektrometer zur Verfügung. Alle τ -Werte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Bei den IR-Daten sind nur solche Banden aufgeführt, welche ohne weiteres zugeordnet werden können. Die Massenspektren wurden von Dr. *H. Moll* (Universität Lausanne, Schweiz) aufgenommen und dienen überwiegend zur Bestimmung der Molekülmasse. Die Aufnahme der Gaschromatogramme erfolgte mit einem Aerograph 90-P-3-Gerät. Die Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß (Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (70 Watt, Hanau Q 81) unter Verwendung von Vycor- (Filtergrenze ca. 230 nm) bzw. Pyrexglas (Filtergrenze ca. 280 nm) durchgeführt.

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (14a) wurde dargestellt nach *Rapport* und *Sheldrick*³¹⁾. UV (Äther): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 218$ (5600), 245 nm (2200, sh), $\epsilon_{280} = 200$. — IR (Film): 1718, 1644, 1604 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.65$ (m, 5-H, 6-H), 6.03 (m, 1-H, 4-H), 6.31 (s, 2 OCH₃); 8.57 (m, 7-H, 8-H).

³⁰⁾ Im Kation **A** ist der *anti*-Angriff (\dagger) deutlich begünstigt: *N. A. LeBel* und *J. E. Huber*,



J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3193 (1963); *J. A. Berson, D. Wege, G. M. Clarke* und *R. G. Bergman*, ebenda **91**, 5594 (1969); *S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, P. J. Hintz* und *E. D. Seppanen*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8380 (1973); *S. F. Nelsen* und *J. Calabrese*, ebenda **95**, 8385 (1973).

³¹⁾ *H. Rapport* und *P. Sheldrick*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1636 (1963).

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (14b): 10.0 g (0.045 mol) **14a** in 25 ml Methanol werden unter Kühlung zu einer Lösung von 6.0 g (0.11 mol) KOH in 25 ml Wasser und 50 ml Methanol gegeben. Nach 24 h Stehenlassen bei 20°C zieht man das Methanol ab, gibt 50 ml Wasser zu, äthert aus und säuert mit 20 ml 20proz. Salzsäure an. Aus Wasser 7.6 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 123°C (unter Abspaltung von Äthylen).

UV (H₂O): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 234 \text{ nm} (6600)$. — IR (KJ): 1709, 1684 cm^{-1} . — ¹H-NMR (DMSO-D₆): 3.58 (m, 5-H, 6-H), 6.02 (m, 1-H, 4-H), 8.65 (m, 7-H, 8-H).

C₁₀H₁₀O₄ (194.2) Ber. C 61.85 H 5.19 Gef. C 61.99 H 5.40

Tetracyclo[4.2.0.0^{2,8}.0^{5,7}]octan-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (15a)

Die Lösung von 0.30 g (1.35 mmol) **14a** in 300 ml Äther wird bei -20°C 2 h belichtet (Vycorfilter). Das nach Abziehen des Äthers (-20°C) hinterbleibende Öl besteht lt. ¹H-NMR-Analyse (-20°C) aus 35–40% **15a**, 60–65% **14a** und 1–2% Phthalsäure-dimethylester.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 6.22$ (s, 2 OCH₃), 7.69 (m, 2H), 7.88 (m, 4H), 8.37 (m, 2H).

Thermolyse von 15a: Eine bei -10°C in CDCl₃ gelöste Probe des 4:6-Gemisches von **15a/14a** wurde auf 40°C erwärmt und in kurzen Abständen ¹H-NMR-spektrometrisch vermessen. Nach ca. 10 min enthielt das Spektrum nur noch die Signale von reinem **14a**. Die auf gleichem Wege bei 19°C ermittelte Halbwertszeit der Rückisomerisierung **15a** → **14a** beträgt ca. 12 min.

6endo-Chlortricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure-dimethylester (18a)

1) *Belichtung von 14a in Acetonitril in Gegenwart von HCl*: Die Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **14a** in 300 ml CH₃CN, gesättigt mit Chlorwasserstoff, wird bei 0°C 100 min belichtet (Vycorfilter). Man arbeitet wie üblich auf und erhält 1.1 g eines Rohgemisches von **18a** und **19a** (9:1). Bei der Chromatographie (SiO₂-Säule, CCl₄/Benzol (3:1)) enthalten die ersten Fraktionen ein Gemisch von **18a** und **19a** (214 mg), die späteren 0.72 g (62%) reines **18a** als farbloses Öl, das beim Stehenlassen bei 0°C langsam kristallisiert. Schmp. 59–60°C (n-Hexan).

UV (Isooctan): Endabsorption ($\epsilon_{215\text{nm}} = 250$). — IR (KBr): 1739, 1718 cm^{-1} . — ¹H-NMR: vgl. Tab. 1. — MS: $m/e = 258$ (M⁺), 59 (Basisspitze).

C₁₂H₁₅ClO₄ (258.7) Ber. C 55.70 H 5.85 Gef. C 55.76 H 5.90

Die für das epimere HCl-Addukt **19a** relevanten ¹H-NMR-Daten sind dem Spektrum eines Gemisches mit **18a** entnommen: während das für 6-H registrierte Multipllett bei $\tau = 5.23$ ähnlich strukturiert ist wie das entsprechende Signal in **18a**, erscheint 8-H nun als ein Singulett bei $\tau = 6.97$.

2) *Addition von HCl an 15a*: Das bei der Belichtung von 0.60 g (2.7 mmol) **14a** (s.o.) bei -15°C isolierte 4:6-Gemisch von **15a/14a** wird bei -20°C in 40 ml CH₂Cl₂ gelöst. Während 30 min leitet man bei dieser Temperatur einen HCl-Strom durch die Lösung (2–3 Blasen/s) und arbeitet danach in üblicher Weise auf. Laut ¹H-NMR-Analyse besteht das Reaktionsprodukt neben dem Dien **14a** nur aus **18a** und **19a** im Verhältnis ca. 9:1.

6endo-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure-dimethylester (18b)

1) *Belichtung von 14a in Methanol/HClO₄*: Die Lösung von 2.00 g (9.0 mmol) **14a** in 300 ml Methanol (0.1 M an HClO₄, 0°C) wird 4 h belichtet (Vycorfilter). Nach Aufarbeitung wie bei **18a/19a** erhält man nach Destillation 1.78 g (78%) farbloses Öl, das langsam kristallisiert. Schmp. 45–46°C (n-Hexan).

UV (Isooctan): Endabsorption ($\epsilon_{215\text{nm}} = 200$). — IR (KBr): 1736, 1724 cm^{-1} . — ¹H-NMR: vgl. Tab. 1. — MS: $m/e = 254$ (M⁺), 59 (Basisspitze). —

C₁₃H₁₈O₅ (254.3) Ber. C 61.40 H 7.14 Gef. C 61.69 H 7.19

2) *Addition von Methanol an 15a*: Das bei der Belichtung von 0.6 g **14a** bei -15°C isolierte 4:6-Gemisch von **15a** und **14a** wird in 20 ml Methanol gelöst (-20°C) und mit 2 Tropfen 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach 1 h wird auf 5 ml eingengt, mit 20 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Das nach üblicher Aufarbeitung anfallende viskose Öl (315 mg) enthält lt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse neben **14a** nur **18b** und **19b** im Verhältnis 9:1.

endo-Hydroxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure (18c): 6.0 g (31 mmol) **14b** werden in 4 Liter N_2 -gesättigtem Wasser gelöst und bei 20°C 90 min dem Licht einer 450-Watt-Hanovia-Hg-Hochdrucklampe mit Vycorfilter und Wasserkühlung ausgesetzt. Nach Abziehen des Wassers und Trocknen ($20^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr) über P_4O_{10} bleiben als Rückstand 7.0 g (98%) fast farblose Kristalle (**18c** · H_2O), Schmp. (Wasser) $208-213^{\circ}\text{C}$ (Subl.).

UV (H_2O): Endabsorption ($\epsilon_{210\text{nm}} = 900$). — IR (KJ): 1733, 1689 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (230.2) Ber. C 52.15 H 6.13 Gef. C 52.45 H 6.24

Nach Aufnahme in Äther und Trocknen über Na_2SO_4 wird **18c** erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.77 Gef. C 56.71 H 5.88

endo-Hydroxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure-dimethylester (18d): 1.00 g (4.7 mmol) **18c** in 50 ml absol. Methanol werden unter Kühlung bei 10°C bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach Abziehen des überschüss. Diazomethans, des Äthers und Methanols wird der langsam kristallisierende Rückstand aus CHCl_3 /Pentan umkristallisiert; 940 mg (83%) farblose Kristalle, Schmp. $89-91^{\circ}\text{C}$.

IR (KJ): 3460, 1730, 1709 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (240.3) Ber. C 59.99 H 6.71 Gef. C 60.11 H 6.69

endo-Acetoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure-dimethylester (18e): Der Lösung von 1.00 g (4.15 mmol) **18d** in 10 ml Chloroform werden unter Rühren 10 ml Acetylchlorid/Pyridin zugesetzt und 15 min auf 50°C gehalten; bei 20 Torr werden überschüss. Acetylchlorid und Chloroform abgezogen, der Rückstand in 100 ml Äther aufgenommen, mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat und wieder mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird der letzte Rest Lösungsmittel an der Diffusionspumpe beseitigt. Das Rohprodukt ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und gaschromatographisch (SE-30-Säule, 220°C) einheitlich. Schmp. $57-59^{\circ}\text{C}$; Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr; 650 mg (55%) farbloses Öl, das langsam erstarrt.

IR (KBr): 1748, 1730 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (282.3) Ber. C 59.56 H 6.43 Gef. C 59.67 H 6.68

6-Oxotricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure (21b): 1.0 g (4.7 mmol) **18c** wird mit 3 ml konz. Salpetersäure übergossen und 15 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aus der klaren Lösung kristallisiert **21b** beim Erkalten praktisch quantitativ aus; farblose Kristalle (Wasser), Schmp. 251°C .

UV (H_2O): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281$ nm (75). — IR (KBr): 1742, 1704 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (210.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 56.99 H 4.71

6-Oxotricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1,8syn-dicarbonsäure-dimethylester (21a): Die Veresterung von 1.0 g (4.8 mmol) **21b** mit Diazomethan erfolgt wie bei **18d**. Nach Destillation 730 mg (65%) farbloses Öl, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr, das langsam erstarrt. Schmp. $65-68^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3 , Pentan).

UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 287$ nm (38). — IR (KBr): 1733, 1724 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 Gef. C 60.39 H 6.08

3,3,4,4-Tetracyan-exo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-en-7,8-dicarbonensäure-dimethylester (24): Der auf -10°C gekühlten Lösung von 154 mg (1.2 mmol) Tetracyanäthylen in 50 ml CH_2Cl_2 wird das Bestrahlungsprodukt von 1.0 g (4.5 mmol) **14a** zugesetzt. Die sofort auftretende Rotfärbung ist nach 1 h verschwunden. Man zieht das Lösungsmittel ab, fügt 4 ml Methanol zu und beläßt 12 h bei 0°C . 0.33 g (78%, bez. auf **15a**) feine, farblose Kristalle. Zur Reinigung löst man diese in 15 ml siedendem CH_2Cl_2 , fügt 5 ml CCl_4 zu und läßt bei 0°C langsam (24 h) kristallisieren. Schmp. 152°C .

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 210 \text{ nm}$ (8000). — IR (KBr): 2252, 1712, 1621 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN , vgl. Abb.): $\tau = 6.27$ (s, 2 OCH_3), 6.36 (m, 1-H, 6-H), 6.80 (m, 2-H, 5-H), 7.32 (m, AA', 9_s-H, 10_s-H), 8.54 (m, XX', 9_a-H, 10_a-H). — MS: $m/e = 350$ (M^+), 59 Basisspitze.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (350.3) Ber. C 61.71 H 4.03 N 15.99 Gef. C 61.66 H 4.32 N 16.06

exo-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7-dien-3,4,7,8-tetracarbonensäure-tetramethylester (26): Bei -20°C mischt man das Bestrahlungsprodukt von 600 mg (2.7 mmol) **14a** und 1.0 g (7.0 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester (ADM). Nach 24 h bei 0°C chromatographiert man über eine Al_2O_3 -Säule (80 g) mit Benzol/*n*-Hexan (1:1, 500 ml, Überschuß an **14a** und ADM wird eluiert) und anschließend mit Benzol/ CHCl_3 (3:2, 700 ml); 232 mg eines viskosen farblosen Öls (80%, bez. auf **15a**). Aus 2 ml Methanol (0°C) 160 mg feine, farblose Kristalle, Schmp. $94-95^{\circ}\text{C}$.

UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 213 \text{ nm}$ (15000). — IR (KBr): 1745, 1721, 1626 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 6.18 (s, 2 OCH_3), 6.28 (s, 2 OCH_3), 6.65 (m, 1-H, 6-H), 7.18 (m, 2-H, 5-H), 8-9 (m, AA'BB', 9-H, 10-H). — MS: m/e 364 (M^+), 273 (Basisspitze).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364.4) Ber. C 59.33 H 5.53 Gef. C 59.32 H 5.67

[6/74]