

[2 π + 2 π]-Photocycloadditionen in Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadien-Derivaten¹⁾

Synthese einfach überbrückter Tris- σ -homobenzol-Verbindungen

Horst Prinzbach, Hans Fritz, Hermann Hagemann, Dieter Hunkler, Shinzo Kagabu 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

Die direkte – nicht aber die aceton-sensibilisierte – Lichtanregung ($\lambda > 280$ nm) der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadien-diester **6a–c** bzw. der Bis-trifluormethyl-Derivate **6d,e** ($\lambda > 230$ nm) liefert in 60–80proz. bzw. 90proz. Ausbeute die aus einer [2 π + 2 π]-Cycloaddition resultierenden Pentacyclen **7a–e**. Eine [2 π + 2 σ]-Reaktion unter Beteiligung des Cyclopropanringes (zu **8a–e**) ist daneben nicht nachweisbar. GleichermäÙen einheitlich (isolierte Ausbeute > 90%) verläuft die [2 π + 2 π]-Cyclisierung im 3-Oxa-Diester **10** (zu **11**). Die Tris- σ -homobenzole **7a–e** bzw. **11** werden thermisch ausschließlich unter 2 σ \rightarrow 2 π -Spaltung zu den Ausgangsdienen der Photoreaktionen **6a–e** bzw. **10** isomerisiert (E_a (**7a**) = 22 kcal/mol; $A = 2.2 \cdot 10^{12}$ s⁻¹). Am Beispiel des Diesters **7a** bzw. der Dicarbonsäure **7g** wurde die Addition von HCl und CH₃OH bzw. Wasser studiert, wobei selektiv die Addukte **13** und **14** (Verhältnis 9:1) in durchweg guten Ausbeuten gewonnen werden. Bei sterischer Behinderung des üblichen Angriffs auf die unsubstituierte Kante des Bishomocyclobutadien-Partialgerüsts in **7a** setzt sich TCÄ zu den 1:1-Addukten **15** und **16** um.

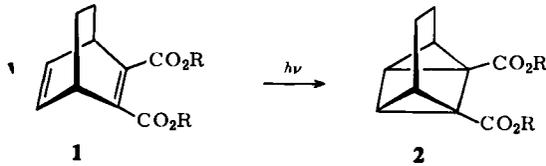
[2 π + 2 π]-Photocycloaddition Reactions in Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadiene Derivatives¹⁾

Synthesis of Singly Bridged Tris- σ -homobenzene Compounds

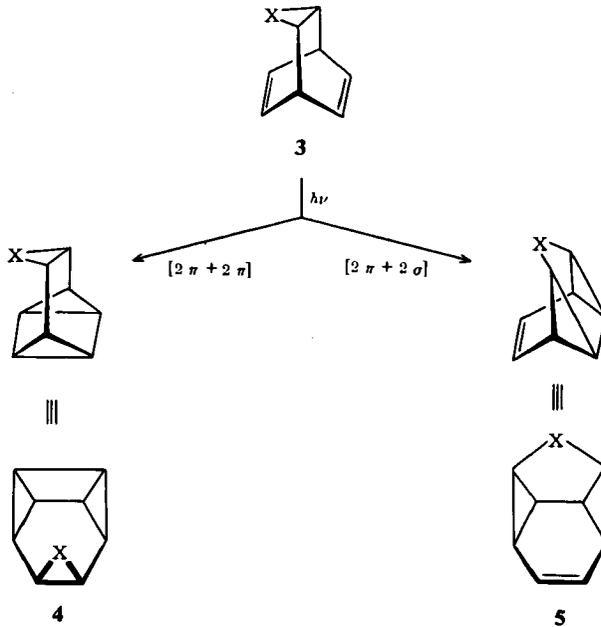
The direct – not, however the acetone sensitized – excitation ($\lambda > 280$ nm) of the tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadiene diesters **6a–c** and the bis-trifluoromethyl derivatives **6d,e** ($\lambda > 230$ nm), resp., yields (60–90%) the pentacycles **7a–e** resulting from a [2 π + 2 π]-cycloaddition reaction. A [2 π + 2 σ]-addition with participation of the cyclopropane ring (leading to **8a–e**) is not observed. With comparable selectivity (> 90% isolated yield) the [2 π + 2 π]-cyclisation takes place in the 3-oxa-diester **10** (to **11**). The tris- σ -homobenzene compounds **7a–e** and **11**, resp. are thermally isomerized exclusively in a 2 σ \rightarrow 2 π -cleavage to the starting dienes **6a–e** and **10**, resp. (E_a (**7a**) = 22 kcal/mole; $A = 2.2 \cdot 10^{12}$ s⁻¹). As exemplary cases the addition of HCl, CH₃OH and H₂O to the diester **7a** and to the dicarboxylic acid **7g**, resp., has been studied; in a rather selective way the adducts **13** and **14** (ratio 9:1) are formed in good yields. With the usual attack upon the nonsubstituted edge of the bishomocyclobutadiene partial structure in **7a** being sterically hindered, tetracyanoethylene forms the 1:1 adducts **15** and **16**.

¹⁾ 54. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 53. Mitteil.: H. Prinzbach, W. Eberbach, H. Hagemann und G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1957 (1974), vorstehend.

Nach dem Befund, daß im Bicyclo[2.2.2]octadien-diester **1** durch direkte Lichtanregung die $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zum Tetracyclus **2** selektiv erreicht werden kann¹⁾, haben wir diese Untersuchungen auf Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadien-Systeme **3**



(X = CR₂, O) ausgedehnt. Durch eine entsprechende Photoisomerisierung sollten die pentacyclischen Produkte **4** zugänglich werden, an denen wir vor allem in ihrer



Eigenschaft als überbrückte *cis*-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen interessiert waren. Dabei bot sich gleichzeitig die Möglichkeit, die präparativ wie mechanistisch wichtige Frage zu klären, ob bzw. inwieweit die $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition²⁾ zu **5** bei *intra*-molekularer Konkurrenz neben der $[2\pi + 2\pi]$ -Reaktion zum Zuge kommt.

1. Photoisomerisierung der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonadiene **6a**–**e** und **10** *)

Nach bewährten Vorschriften³⁾ haben wir aus Cycloheptatrien, 7-Cyancycloheptatrien und Acetylcycloheptatrien bzw. Hexafluor-2-butin die drei bekannten Diester **6a**–**c** und neu die Bis-trifluormethyl-Derivate **6d,e** hergestellt⁴⁾.

*) Zur Nomenklatur s. Anhang S. 1982.

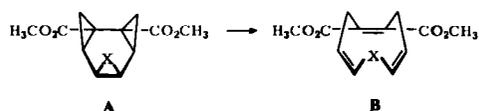
2) Literaturübersicht: H. Prinzbach und D. Hunkler, Chem. Ber. **106**, 1804 (1973).

3) 3a) M. J. Goldstein und A. H. Gevirtz, Tetrahedron Lett. **1965**, 4413; 4417. — 3b) R. S. Liu, ebenda **1969**, 1409.

In allen diesen Verbindungen ist der Cyclopropanring *anti*-ständig bezüglich der substituierten und primär angeregten C=C-Doppelbindung; die sterischen Voraussetzungen für eine [2 π + 2 σ]-Reaktion²⁾ sind folglich günstig. Für die Wahl der Belichtungsbedingungen war die Tatsache entscheidend, daß die tricyclischen Diester im Vergleich zu **1** bei 280 nm eine sehr viel höhere Absorption aufweisen und mithin auch bei Verwendung eines Pyrexfilters ausreichend rasch sich umsetzen. Die Absorption der pentacyclischen Produkte **7a–c** ist bei diesen Gegebenheiten gering. Unter standardisierten Bedingungen (Hanau Q 81 Hg-Hochdrucklampe, Äther, –20°C) ist die Reaktion bis zu einem 80–90proz. Umsatz einheitlich. Bei vollständigem Umsatz treten schwer separierbare Folgeprodukte auf. Sorgfältige chromatographische und ¹H-NMR-spektrometrische Kontrolle erbrachte in keinem Fall irgendeinen Hinweis auf das Entstehen eines zusätzlichen Photoproduktes. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Methoden findet demnach die [2 π + 2 σ]-Isomerisierung zu **8a–c** – bzw. den daraus thermisch leicht hervorgehenden Bicyclo[4.2.1]nonatrienen **9a–c**⁹⁾ – nicht statt. Reindarstellung und Identifizierung der Pentacyclen **7a–c** werden gegenüber **2** dadurch erleichtert, daß der zusätzliche Cyclopropanring die thermische Beständigkeit nicht unwesentlich erhöht (s. unten). Durch selektive, etwas verlustreiche Tieftemperaturkristallisation (–40°C) sind **7a–c** rein und kristallin erhältlich. Wegen der kurzwelligen Eigenabsorption werden die Dialkylderivate **6d, e** – unter sonst gleichen Bedingungen – mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 230$ nm

4) Ursprünglich gingen wir bei der Wahl dieser Substrate von der – letztlich nicht bestätigten – Erwartung aus, daß die 3 σ → 3 π -Spaltung in dem überbrückten *cis*-Tris- σ -homobenzoldiester **7a** (**7a** → **28**, s. unten) generell sehr rasch erfolgen könnte⁵⁾ und zur bequemeren Isolierung der Photoprodukte verlangsamt werden muß. Hierfür schienen sowohl CF₃-Reste an C-1/C-7 als auch π -Acceptorgruppen an C-4⁸⁾ geeignet.

5) In diesem Zusammenhang sind die später für die nicht-überbrückten und weniger gespannten *cis*-Tris- σ -homobenzoldiester **A** gemessenen Halbwertszeiten der 3 σ → 3 π -Isomerisierung zu den Trienen **B** aufschlußreich:



	$t_{1/2}$ (min)	
X = CH ₂	25	(8 °C) ⁶⁾
X = O	125	(90 °C) ⁷⁾
X = NTos	18	(90 °C) ⁷⁾

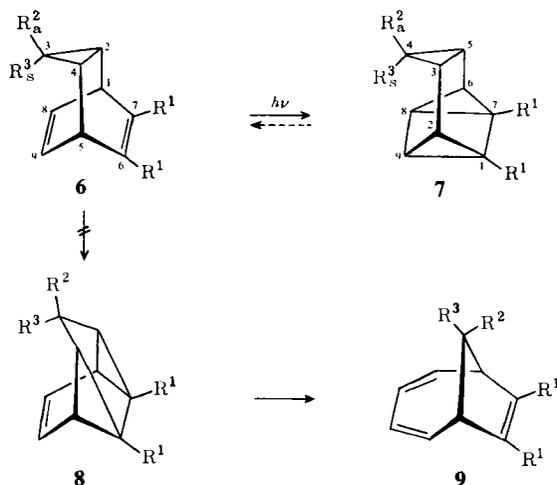
6) H. W. Whitlock jr. und P. E. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3837 (1971).

7) H. Prinzbach und D. Stusche, Angew. Chem. **82**, 836 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 799 (1970); Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971); D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, ebenda **55**, 2359 (1972).

8) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson und C.-C. Wan, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7644 (1973).

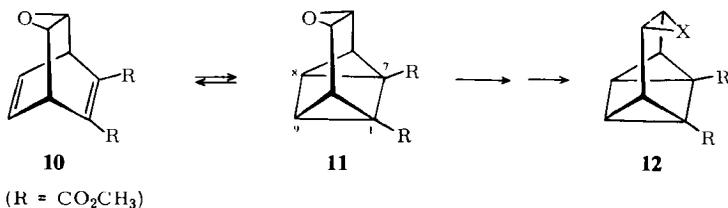
9) H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Helv. Chim. Acta **54**, 759 (1971); L. A. Paquette, R. E. Wingard jr. und R. H. Meisinger, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1074 (1971); L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. E. Wingard jr., ebenda **94**, 2155 (1972); H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Chem. Ber. **106**, 1837 (1973); vgl. L. T. Scott und M. Jones jr., Chem. Rev. **72**, 181 (1972).

(Vycorfilter) angeregt. **7d,e** lassen sich problemlos in ca. 90proz. Ausbeute isolieren. Auch bei dieser energiereicheren Anregung ist neben der $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition keine intramolekulare Konkurrenzreaktion nachweisbar.



	a	b	c	d	e	f ^{3b)}	g
R ¹	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CO ₂ H
R ²	H	CN	H	CN	H	H	H
R ³	H	H	CN	H	CN	H	H

In diese Untersuchungen mit den Isocyclen **6a–e** haben wir auch den 3-Oxadier **10**¹⁰⁾ miteinbezogen. Wir erwarteten davon Informationen bezüglich des Einflusses des Heteroatoms auf die eventuelle $[2\pi + 2\sigma]$ -Konkurrenzreaktion, auf die potentielle $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung¹¹⁾ und zudem präparativ die Möglichkeiten zum Aufbau von Systemen mit *exo*-orientierten Dreiringen des Typs **12**. Wird der Diester **10** analog **6a** direkt angeregt, ist die $[2\pi + 2\pi]$ -Addition wiederum einzige Photoreaktion; **11** wird in über 90proz. Ausbeute isoliert¹²⁾.



¹⁰⁾ E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 609; E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 385 (1967).

¹¹⁾ H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.

¹²⁾ P. Würsch, Dissertation, Univ. Lausanne 1970.

Die für die Photoprodukte **7a–e** und **11** gesicherten Spektraldaten (s. Tab. und exp. Teil) sind typisch für diese Strukturen und bedürfen keines weiteren Kommentars. Im Falle der ¹H-NMR-Spektren (Tab.) haben wir auf eine totale Analyse der z. T. noch bei 270 MHz recht komplizierten Verhältnisse verzichtet; die Erhaltung der σ -Symmetrie bzw. der Dreiringe im Verlauf der Photoumwandlungen ist indes offensichtlich.

Tab. ¹H-NMR-Daten (τ -Werte) der Pentacyclen **7a–e** und **11**

Verb.	2(6)-H	3(5)-H	4 _a -H	4 _s -H	8(9)-H	CO ₂ CH ₃	<i>J</i> (Hz)
7a ^{a)}	8.10	9.0	9.6	10.1	8.3	6.45	$J_{3,4s} \approx J_{4s,4a} \approx 4.2$ $J_{3,4a} \approx J_{2,9} \approx 7$
7b ^{b)}	7.83	7.83	—	8.80	7.83	6.26	
7c ^{c)}	8.25	8.90	9.30	—	7.83	6.52	
7d ^{b)}	8.01	7.86	—	8.86	7.92	—	$J_{3,4s} = 3.5$ $J_{2,9} = 6.8$
7e ^{b)}	8.03	8.03	8.30	—	7.61	—	$J_{3,4a} = 6.9$ $J_{2,9} \approx 7.0$
11 ^{d)}	7.6–8.1	6.3–6.5	—	—	7.6–8.1	6.35	

a) In C₆D₆/CDCl₃ (4:1); 0°C.

b) In CDCl₃; -10°C (**7b**); 37°C (**7d**, **7e**).

c) In C₆D₆/CDCl₃ (1:1); -17°C.

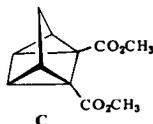
d) In CCl₄; 0°C.

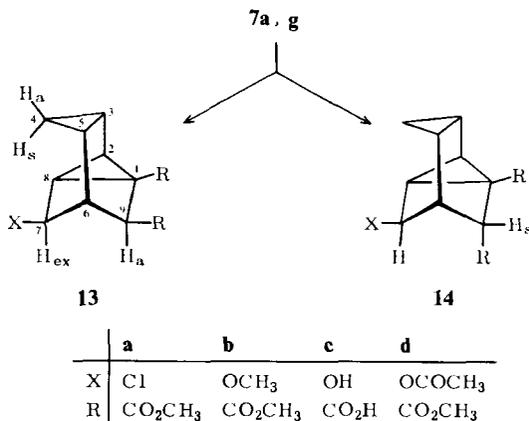
Der gegenüber **2** zusätzliche Dreiring in den Photoprodukten **7a–e** und **11** erhöht die thermische Stabilität, ändert aber prinzipiell nicht die Richtung der thermischen Isomerisierung. Ausnahmslos und quantitativ werden unter Spaltung der Bindungen 1–9 und 7–8 die Ausgangsdiene **6a–e** und **10** erhalten. Im Falle des Diesters **7a** haben wir die Thermolyse UV-spektrometrisch bei 305 nm exakt verfolgt und eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von $E_a = 22$ kcal/mol bei einem Frequenzfaktor von $A = 2.2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ errechnet¹³⁾.

2. Additionsreaktionen mit den Pentacyclen **7a, g**

Wie für **2** beschrieben¹⁾, ermöglicht auch die Umsetzung des Diesters **7a** mit HCl bzw. Methanol/HClO₄ die stereoselektive Herstellung der tetracyclischen Addukte **13a, b** und **14a, b**; auch hier sind die Epimeren mit 9_a-H im Verhältnis 9:1 begünstigt. Chromatographisch wurden die Hauptprodukte **13a, b** abgetrennt und in kristalliner Form, die Nebenprodukte **14a, b** hingegen lediglich in Lösung neben **13a, b** identifiziert. Da wie **1** auch der Dien-diester **6a** unter den Reaktionsbedingungen nicht angegriffen wird, können **13a, b/14a, b** mit gleichen relativen Anteilen auch ohne Isolierung von

¹³⁾ Für den Quadricyclan-Diester **C** hatten wir eine Aktivierungsenergie $E_a = 28$ kcal/mol ($A = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) bestimmt (*M. Joyeux*, Dissertation, Univ. Lausanne 1969).





7a bei der Belichtung von 6a in Gegenwart der Additionspartner gewonnen werden. Nach diesem Verfahren wurde auch die Dicarbonsäure 6g durch Belichtung in Wasser zum Carbinol 13c umgesetzt; dieses haben wir zur Charakterisierung in den Triester 13d umgewandelt.

Die Strukturen 13 und 14, und mithin der trotz des zusätzlichen Cyclopropanringes zu 2 analoge Verlauf dieser Additionen an 7a, g, sind durch die ¹H-NMR-Daten bestätigt. Bei etwa gleichen sterischen Gegebenheiten wie im Falle der Addukte an 2 sind die dort ausführlich diskutierten, für die stereochemischen Aussagen maßgebenden Kriterien die gleichen. Exemplarisch sind in der Abbildung die 100 MHz- bzw. 270 MHz-Spektren von 13d wiedergegeben, welche die Zuordnung sämtlicher neun Skelettprotonen ermöglichten. Lage und Multiplizität der beiden tiefsten Signale beweisen deren Zugehörigkeit zu den beiden Protonen 7_{ex}-H bzw. 9_a-H. Die Analyse speziell der Cyclopropanprotonen gelingt durch Entkopplungsexperimente bei 270 MHz. Die gegenüber 3_s-H in 6a (τ 9.28) oder 4_s-H in 7a (τ 10.1) starke paramagnetische Verschiebung des 4_s-Signals — dieser Effekt ist in 13b noch verstärkt (τ 8.45) — ist ein zusätzliches Indiz sowohl für die *endo*-Stellung des Cyclopropanringes als auch die *endo*-Anordnung des CH₃OCO-Restes.

Unter den Bedingungen der Addition 7a → 13b, 14b setzt sich die Bis-trifluormethyl-Verbindung 7d — eine homokonjugierte Addition¹⁾ ist nicht möglich — nicht um.

Am Beispiel 7a haben wir auch Additionsversuche mit bishomodienophilen Reagentien durchgeführt. Hier bot sich insofern eine neue Situation, als der bei 2¹⁾ und vergleichbaren Quadricyclan-Derivaten¹⁴⁾ ausschließliche Angriff an der nichtsubstituierten Kante des Vierrings (C-8/C-9) durch den zusätzlichen Dreiring erschwert, wenn nicht ganz unterbunden werden sollte. Im Temperaturbereich -30 bis 0°C ist 7a resistent gegenüber Maleinsäureanhydrid und Acetyldicarbonsäure-dimethylester. Bei -30°C wird jedoch Tetracyanäthylen langsam addiert; nach ca. 3 Wochen ist neben ca. 20% des Diens 6a ein Gemisch von drei Addukten gebildet (Rohausbeuten ca. 31:28:20%), aus dem nach aufwendigen und verlustreichen Trennoperationen

¹⁴⁾ G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1972), dort frühere Literatur.

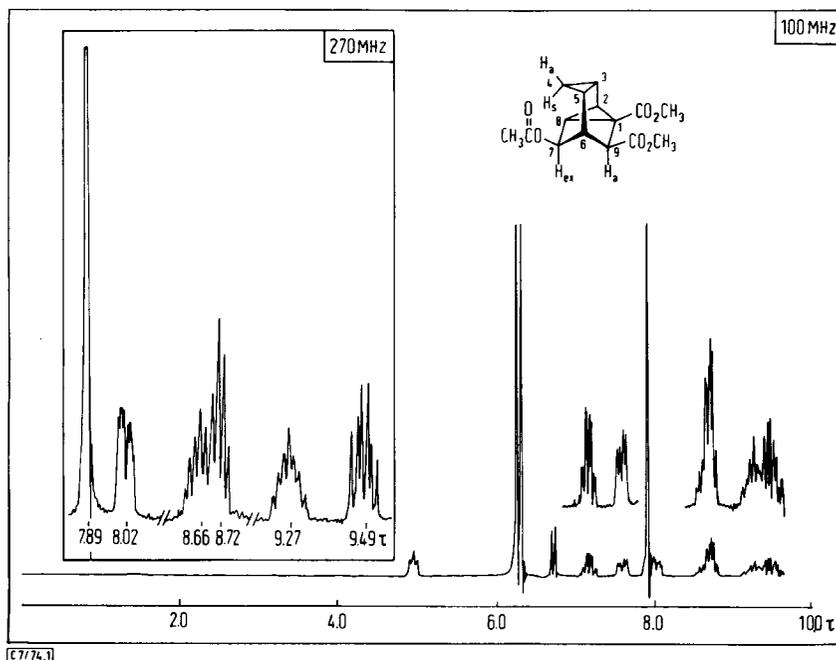


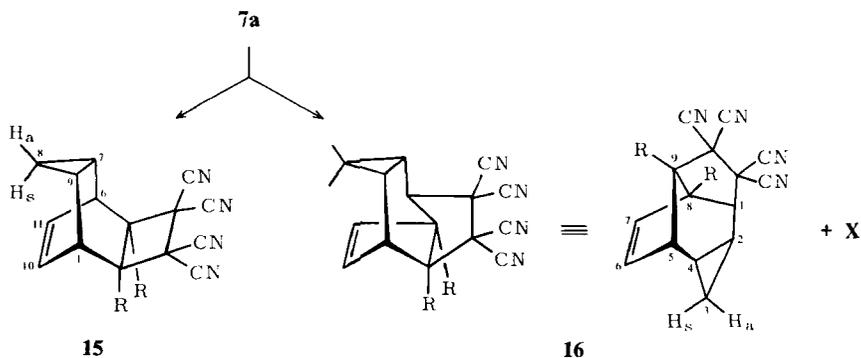
Abb. ¹H-NMR-Spektren (100 MHz bzw. 270 MHz, CDCl₃) des Adduktes **13d**

4.96 τ	7-H	$J_{2,3} = 3.8$ Hz
6.23)	CO ₂ CH ₃	$J_{2,8} = 8.2$
6.30)		$J_{3,4a} = J_{5,4a} = 8.2$
6.72	9-H	$J_{3,4s} = 3.8$
7.16	6-H	$J_{3,5} = 8.2$
7.58	2-H	$J_{4a,4s} = 5.2$
7.89	OCOCH ₃	$J_{4s,5} \approx 4.5$
8.02	8-H	$J_{5,6} = 5.3$
8.66	3-H	$J_{6,7} = J_{6,9} = 5.3$
8.72	4s-H	$J_{6,8} \approx 1.5$
9.27	5-H	$J_{7,8} = 3.0$
9.49	4a-H	

zwei kristalline 1:1-Addukte (C₁₉H₁₄N₄O₄; Mol-Masse 362) abgetrennt werden können. Während die Struktur des dritten, bislang nicht völlig rein und nur in Form eines zähen Öls zur Verfügung stehenden Produktes **X** nicht geklärt ist, ließen sich aus den spektroskopischen Daten für die beiden andern die Strukturen **15** und **16** ableiten. Für **15** ist der Vergleich mit dem Spektrum von **6a** aufschlußreich; bis auf die durch die Cyanreste verursachte, gleichzeitig deren *endo*-Anordnung anzeigende paramagnetische Verschiebung¹⁵⁾ des 7(9)-H-Signals entsprechen sich die Spektren in Lage und Multiplizität der jeweils fünf Signalgruppen weitgehend. Der Vorschlag **16** für die

¹⁵⁾ F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 78, Academic Press, New York, London 1969; A. D. Cross und L. T. Harrison, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3223 (1963); G. H. Wahl jr., J. Org. Chem. **33**, 2158 (1968).

unsymmetrische Verbindung, ohnedies auf Grund des zu **15** führenden Angriffs an der substituierten Kante von **7a** plausibel geworden, basiert vor allem auf Entkopplungsexperimenten; die diversen Kopplungskonstanten sind im Einklang mit den an einem Modell abgeschätzten Interplanarwinkeln (exp. Teil).

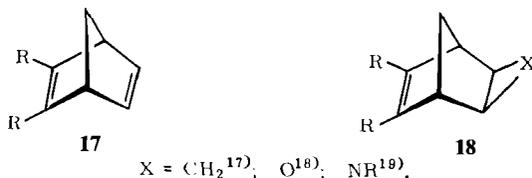


3. Anmerkungen

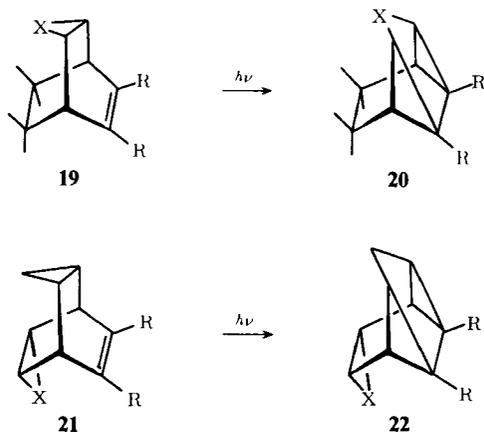
Bezüglich der Photochemie des Homobarrelens **3** ist die anhand der Derivate **6a–e**, **f**^{3b)} und **10** erarbeitete Feststellung wesentlich, daß bei direkter Anregung die $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition zu **5** trotz der vorteilhaften *anti*-Anordnung von Dreiring und substituierter C=C-Doppelbindung neben der $[2\pi + 2\pi]$ -Addition zu **4** nicht nachweisbar abläuft. Diese Spezifität ist innerhalb der hier vorgestellten Beispiele unabhängig von der Art der Substitution (CO_2CH_3 , CO_2H , CF_3), der Wellenlänge des Anregerlichts und der Art des Dreiringes (Cyclopropan, Oxiran). Eine anschauliche und qualitativ sicherlich vertretbare Deutung wird von der unterschiedlichen Wechselwirkung der beteiligten Bindungsorbitale ausgehen: im Modell ist diese „through-



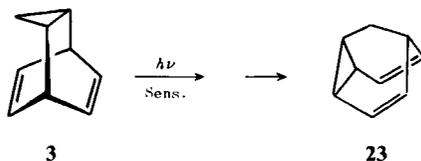
space“-Wechselwirkung der substituierten, für die Energieaufnahme primär bestimmenden C=C-Doppelbindung mit der zweiten C=C-Doppelbindung wirksamer als mit dem Cyclopropanring¹⁶⁾. In diesem Sinne war auch die gegenüber dem Norbornadien-diester **17** langsamere Produktbildung im Falle der *exo*-Homodiester **18** interpretiert worden.



Daß einer [2 π + 2 σ]-Addition in **6** bzw. **10** keine prinzipiellen Hindernisse wie z. B. unzulängliche sterische Verhältnisse entgegenstehen, ist dadurch belegt, daß bei Verhinderung der raschen [2 π + 2 π]-Reaktion wie z. B. in der Dihydroverbindung **19** oder dem Bishomo-Barrelen **21** die [2 π + 2 σ]-Additionen unter Beteiligung des *anti*-Dreiringes zu **20**²⁰⁾ bzw. **22**^{21,22)} mit durchweg hohen Ausbeuten ablaufen.

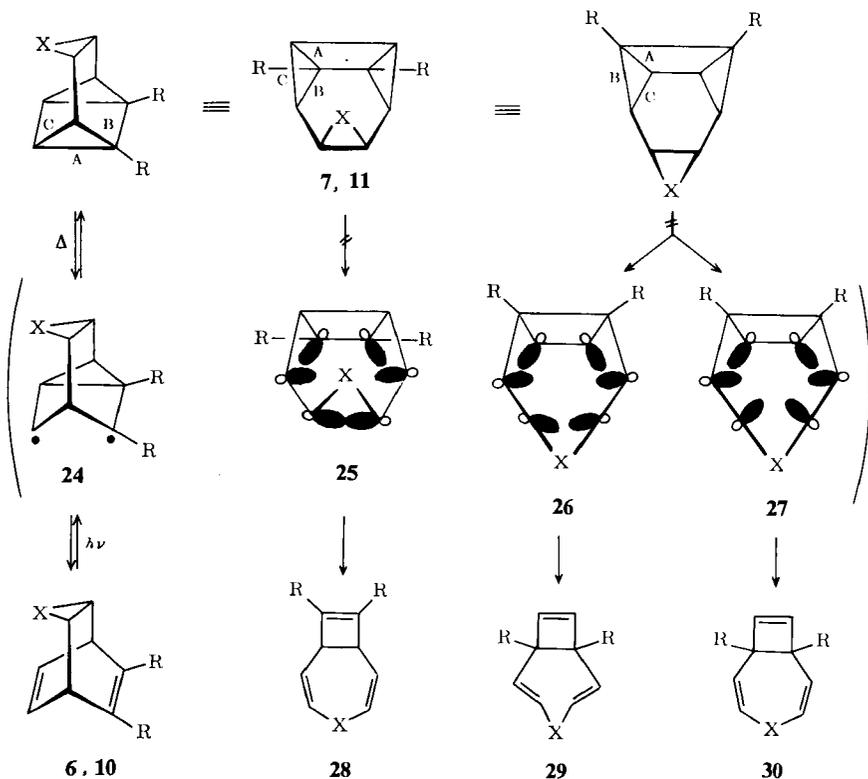


Eine Äthylen-Cyclopropan-Überbrückung beinhaltet auch die durch Aceton sensibilisierte Umlagerung des Grundgerüsts **3** zum Barbaralan **23**²³⁾, deren mechanistische Details indes noch nicht geklärt sind. In diesem Zusammenhang stellt sich natürlich die Frage, weshalb die Derivate **6a**–**f** bei indirekter Anregung unverändert bleiben. Hier können wir lediglich auf die Analogie mit anderen Fällen wie z. B. **1** und homologen Diestern²⁴⁾ verweisen. Eine plausible Erklärung kann noch nicht angeboten werden.



- 16) Für den Grundzustand wurde das Ausmaß der π/π - bzw. π/σ -Wechselwirkung PE-spektroskopisch gemessen: P. Bruckmann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **84**, 543 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 524 (1972); vgl. P. E. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1072 (1972).
- 17) H. Prinzbach und W. Eberbach, *Chem. Ber.* **101**, 4083 (1968), dort weitere Literatur.
- 18) H. Prinzbach und M. Klaus, *Angew. Chem.* **81**, 289 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 276 (1969).
- 19) M. Klaus und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **83**, 292 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 273 (1971); B. Halton und A. D. Woolhouse, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4877; *Aust. J. Chem.* **26**, 619 (1973).
- 20) H. Prinzbach und D. Forster, nicht veröffentlicht; ferner l. c.¹²⁾.
- 21) H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 883 (1969); A. de Meijère, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971), ferner l. c.⁹⁾.
- 22) S. Kagabu, geplante Dissertation, Univ. Freiburg.
- 23) J. Daub und P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **80**, 446 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 468 (1968).
- 24) H. Prinzbach und H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **107**, 1988 (1974), nachstehend.

Die Pentacyclen **7** (und **11**) sind, verglichen z. B. mit dem Tetracyclus **2**, überbrückte *cis*-Bis- σ -homocyclobutadien-Derivate und wegen des zusätzlichen Dreiringes gleichzeitig überbrückte *cis*- bzw. *trans*-Tris- σ -homobenzol-Derivate²⁵⁾. Mit der Synthese dieser Verbindungsklasse hatten wir deshalb ursprünglich die Erwartung verknüpft, daß die in einem „homoaromatischen“ Übergangszustand wie **25**²⁶⁾ erreichbare Resonanzenergie ausreichen könnte, die in der sehr leichten Isomerisierung **2** \rightarrow **1** dokumentierte Labilität der Vierring/Dreiring-Bindungen A²⁷⁾ in **7** zumindest zu kompensieren. Damit hätte sich über eine $2\pi \rightarrow 2\sigma$ -Photoisomerisierung (**6,10** \rightarrow **7,11**) und $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Thermolyse (**7,11** \rightarrow **28**) ein präparativ eleganter und variationsfähiger Weg in die Bicyclo[5.2.0]nonadien-Reihe ergeben²⁸⁾. Die alternative $3\sigma \rightarrow$

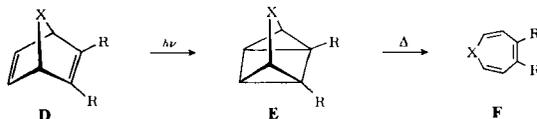


25) Übersicht: Nachr. Chem. Techn. **20**, 188 (1972).

26) M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971).

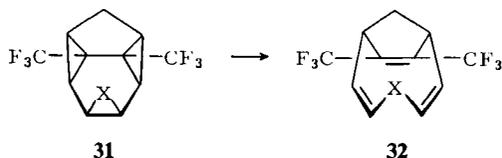
27) H. Prinzbach und J. Rivier, Tetrahedron Lett. **1967**, 3712; P. G. Gassman, Accounts Chem. Res. **4**, 128 (1971).

28) Dieser Syntheseweg entspricht prinzipiell natürlich der Folge von $2\pi \rightarrow 2\sigma$ (**D** \rightarrow **E**) und $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Valenzisomerisierungen (**E** \rightarrow **F**), die sich für die Synthese von Oxepinen²⁹⁾, Azepinen³⁰⁾ und in Einzelfällen von Heptafulvenen³¹⁾ bewährt hatte.



3 π -Isomerisierung von **7**, **11** unter Beteiligung der Cyclopropanbindungen C anstatt B (*trans*-Tris- σ -homobenzol) war von vornherein wenig wahrscheinlich. Die disrotatorische Öffnung der jetzt *trans*-ständigen Dreiringe unter Überlappung der sechs Atomorbitale (26, [π 2s + π 2s + π 2s]) zwingt dem Produkt die sterisch nicht akzeptable *trans-trans*-Konfiguration **29** auf. Die **28** entsprechende *all-cis*-Geometrie ist nur über einen energetisch weniger günstigen Synchronprozeß mit zweifacher Inversion (**27**, [π 2s + π 2a + π 2a]) zugänglich³²). Zusätzlich benachteiligt wird diese Alternative dadurch, daß das Trishomo- σ -Gerüst – für R = CO₂CH₃ – durch die Art der Substitution eher stabilisiert wird^{8,11}).

Die Ausschließlichkeit, mit der die Pentacyclen **7a** – **f** bzw. **11** unabhängig von der Art der Substitution⁴) unter Spaltung der Bindungen A die Diene **6a** – **f** bzw. **10** zurückliefern, ist nicht mehr überraschend, nachdem PES-Untersuchungen für Cyclo-nona-1,4,7-trien (Tris- π -homobenzol)³³) und Triquinacen³⁴) und folglich für **25**, eine Delokalisierungsenergie von nur wenigen kcal/mol erwarten lassen. Dieser Energiegewinn ist offensichtlich nicht ausreichend, den beachtlichen energetischen Vorteil der Spaltung der Bindungen A auszugleichen³⁵). Diese Argumentation wird dadurch gestützt, daß nach Aufweitung des Vierrings wie z. B. im homologen Gerüst **31** die 3 σ → 3 π -Spaltung zu **32** dominiert²²).



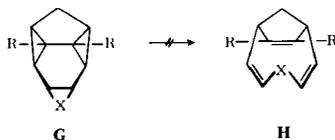
Für die synchron nicht symmetrieerlaubte Thermolyse **7** → **6** bzw. **11** → **10** ist das Diradikal **24** ein naheliegendes Zwischenprodukt. Bei gleichem Verlauf der thermischen Isomerisierung der Analogen **2** und **7** (**11**) ließe sich dann die gegenüber **2**

²⁹) W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971).

³⁰) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, *Chem. Ber.* **106**, 3824 (1973).

³¹) H. Prinzbach und M. Thyes, *Chem. Ber.* **104**, 2489 (1971).

³²) Daß die symmetrieerlaubte 3 σ → 3 π -Synchronreaktion von *trans*-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen unter zweifacher Inversion in Wirklichkeit nicht befolgt wird, geht aus späteren Arbeiten sowohl an isocyclischen als auch oxa- und azaheterocyclischen Strukturen hervor²⁵). Hier überzeugend ist das thermische Verhalten der strukturell sehr ähnlichen, homologen Beispiele **G**; bei – relativ zu den *cis*-Analogen **31** – hohen Temperaturen ablaufende Umwandlungen sind nicht vom 3 σ → 3 π -Typ (**G** → **H**) (W. Mayer, Staats-examensarbeit, Univ. Freiburg 1969).



³³) P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1425 (1970).

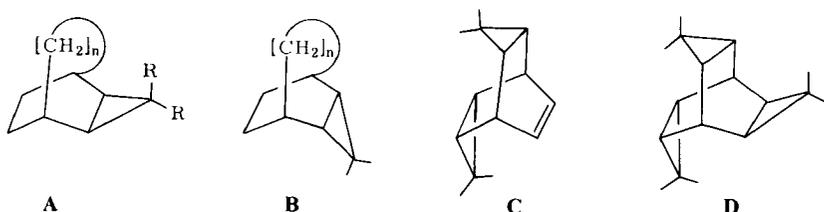
³⁴) J. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1159.

³⁵) Versuche, die Umwandlung **7**(**11**) → **28** mit Hilfe von koordinativ für einen Sechselektronenprozeß geeigneten Komplexpartner auszulösen, sind geplant.

erhöhte Stabilität von **7a** (**11**) mit der geringeren Länge der Dreiring-Bindung 3–5 und der sich daraus begründbaren geringeren Spannung deuten. Im Einklang mit dieser sicherlich vereinfachten Betrachtungsweise ist der Quadricyclan-Diester thermisch noch stabiler als **7a**¹³⁾. Die Abstufung der Beständigkeit innerhalb der Reihe **7a–f**, vor allem zwischen den Diestern und Bis-trifluormethyl-Derivaten, entspricht auch in der Größenordnung der auf sehr ähnlichen Beispielen basierenden Erwartung³⁶⁾. Daß die *syn*-Cyan-Verbindungen **7c,e** jeweils etwas stabiler sind als ihre *anti*-Isomeren **7b,d**, dürfte auf die ungünstigeren sterischen Verhältnisse in den zugehörigen Dienen **6** zurückgehen.

Anhang

Die Notation der Stellung der Cyclopropanringe in polycyclischen Systemen wie z. B. **A–D** sowie der geminalen Substituenten an diesen Cyclopropanringen ist durch die IUPAC-Regeln A-31, A-32 nicht festgelegt. Dementsprechend ist die bisherige Notation uneinheitlich und speziell bei der Verwendung der Begriffspaare *exo/endo* bzw. *syn/anti* häufig in Widerspruch zu § 8 und § 9 der Beilsteinregeln (s. den Abriß „Stereochemische Bezeichnungen“ am Anfang jedes neueren Beilstein-Bandes).



Für die Verbindungen **6**, **7**, **13** u. a. dieser Arbeit haben wir eine Notation verwendet, die sich in folgenden Regeln zusammenfassen läßt:

1. Benennung und Bezifferung erfolgen nach IUPAC A-31, A-32. Für die Notation der Stellung wird der „anellierte“ Ring (Dreiring oder größer) als zweiwertiger Substituent behandelt. Seine Anordnung wird entspr. § 8 der Beilsteinregeln mit *exo/endo* charakterisiert, wenn er im Hauptring, entsprechend § 9 mit *syn/anti*, wenn er in der Hauptbrücke liegt. Bei mehreren „anellierten“ Ringen erfolgt die Bezeichnung in der Reihenfolge ansteigender Ringlieder-Bezifferung.

2. Geminale Substituenten an den „anellierten“ Ringen werden mit *syn/anti* unterschieden. *Syn* ist dabei derjenige Substituent, der auf die räumlich nächste Brücke zeigt.

3. Die Bezeichnung der Substituenten im nicht-„anellierten“ Teil erfolgt nach § 8 bzw. § 9 der Beilsteinregeln.

Diese Vorschläge beinhalten lediglich eine Erweiterung des § 9 der Beilsteinregeln. Bei vergleichsweise wenigen Abweichungen von den bisher in die Literatur eingeführten Bezeichnungen wird eine eindeutige Charakterisierung erreicht.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. — Zu danken haben wir der *VEBA-Chemie AG* für großzügige Förderung.

³⁶⁾ Vgl. Tab. 2 in l.c.¹⁾.

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 PE-Infracord, Beckman IR 5A, Zeiss RPQ 20 A/C und DMR 21, Varian A-60, Varian HA-100, Bruker HX 270 und CEC 21-490-Spektrometer zur Verfügung. Alle τ -Werte der ¹H-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 Molekül-Masse. Die Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß (Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (70 Watt, Hanau Q 81 bzw. 2000 Watt, Hanau TQ 2024) unter Verwendung von Vycor- (Filtergrenze ca. 230 nm) bzw. Pyrexglas (Filtergrenze ca. 280 nm) durchgeführt.

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**6a**)³⁷⁾

Die Lösung von 5.8 g (0.028 mol) Dicarbonsäure **6g**^{3a)} in 100 ml HCl-gesättigtem Methanol wird 10 h gekocht, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 10⁻² Torr (Sdp. 105–106°C) destilliert. Man erhält 5.5 g (84%) farbloses Öl, das bei 0°C langsam erstarrt. Schmp. 25–26°C (Äther/n-Pentan 1:1).

UV (Äther): λ_{\max} = 257 nm (ϵ = 2060); ϵ_{280} = 800. – (Isooctan): 256 nm (ϵ = 2100); ϵ_{280} = 800. – (CH₃CN): 257 nm (ϵ = 1940); ϵ_{280} = 900. – (Äthanol): 257 nm (ϵ = 2100); ϵ_{280} = 1100. – IR (Film): 1706, 1634, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.93 (m, 8-H, 9-H, $\Sigma J_{1,8} + J_{5,8}$ = 8.0 Hz), 5.97 (m, 1-H, 5-H), 6.28 (s, 2 OCH₃), 8.62 (m, 2-H, 4-H, $J_{2,3\text{f}} = J_{4,5\text{f}} = 3.6$, $J_{2,3a} = J_{4,3a} = 7.1$ Hz), 9.28 (m, 3s-H; $J_{3\text{s},3a} = 5.9$ Hz), 9.40 (m, 3a-H).

3anti- und *3syn*-Cyan-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**6b**, **6c**)^{3a)}: 24.0 g (0.21 mol) 7-Cyantropiliden³⁸⁾ und 66.0 g (0.47 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) werden 2 h auf 122°C erhitzt. Lt. NMR-Analyse ist unter diesen Bedingungen das *anti/syn*-Verhältnis **6b/6c** ca. 2:1. Überschüss. ADM wird i. Vak. bei 65°C Badtemp. abdestilliert, der Rückstand an Kieselgel (ca. 150 g) mit Äther chromatographiert. Zuerst isoliert man praktisch reines **6b** (23.5 g; 43%), anschließend **6c** (11.5 g; 21%).

6b: Farblose Kristalle, Schmp. 112–112.5°C (Benzol/Äther 1:1). – UV (Methanol): λ_{\max} = 250 nm (ϵ = 2010), ϵ_{280} = 670. – IR (KBr): 2227 (sh), 1715 (br), 1639, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.83 (2H, m), 5.97 (2H, m), 6.18 (2 OCH₃, s), 7.88 (2H, m), 8.50 (1 H, t, J = 3.5 Hz).

6c: Farblose Kristalle, Schmp. 95–95.5°C (Benzol). – UV (Methanol): λ_{\max} = 261 nm (ϵ = 1700), ϵ_{280} = 720. – IR (KBr): 2222 (sh), 1706 (br), 1637, 1603 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.55 (2H, m), 5.57 (2H, m), 6.20 (2 OCH₃, s), 7.8–8.1 (2H, m), 8.15–8.45 (1 H, m).

3anti- und *3syn*-Cyan-6,7-bis(trifluormethyl)-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**6d**, **6e**): 10.0 g (0.090 mol) 7-Cyantropiliden³⁸⁾ und 50.0 g (0.31 mol) Hexafluor-2-butin werden im Einschlußrohr 18 h auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen von überschüssigem Butin wird der ölige Rückstand (**6d/6e** lt. NMR-Analyse ca. 2:1) mit Äther/Petroläther (1:3) chromatographiert, wobei zuerst **6d** (10.6 g; 42%), anschließend **6e** (5.4 g; 21%) eluiert wird.

³⁷⁾ Die Literaturvorschrift in l.c.^{3a)} wurde modifiziert.

³⁸⁾ K. Takahashi, H. Yamamoto und T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 200 (1970).

6d: Farblose Kristalle, Schmp. 65.5°C (Äther/Petroläther 1:3). — UV (Methanol): $\epsilon_{230} = 530$. — IR (KBr): 2237, 1667, 1176, 1130 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.80$ (2H, m), 5.73 (2H, m), 7.90 (2H, m), 8.53 (1H, t, $J = 3.0$ Hz).

6e: Farblose Kristalle, Schmp. 64°C (Äther/Petroläther 1:3). — UV (Methanol): $\epsilon_{230} = 550$. — IR (KBr): 2212, 1661, 1178, 1134 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.57$ (2H, m), 5.61 (2H, m), 8.03 (2H, m), 8.30 (1H, m).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$ (279.2) Ber. C 51.62 H 2.53

6d: Gef. C 51.30 H 2.79

6e: Gef. C 51.79 H 2.72

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-6,7-dicarbonensäure (6g): Die Lösung von 40.0 g (0.43 mol) Tropiliden, 50.0 g (0.35 mol) Acetylendicarbonester (ADM) und 0.2 g Pyrogallol in 200 ml Toluol wird 3 d unter N_2 gekocht; dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 10^{-2} Torr fraktioniert destilliert: 40–80°C, ca. 4 g (ADM); 104–107°C, 54.8 g (farbloses Öl). Läßt man dieses Öl nach Zugabe von wenigen ml n-Hexan ca. 24 h stehen, kristallisiert Bicyclo[3.2.2]nonatrien-3,4-dicarbonensäure-dimethylester^{3a)} weitgehend aus; man fügt ca. 500 ml n-Hexan zu, wobei **6a** vollständig in Lösung geht, und filtriert vom Bicyclo[3.2.2]nonatrien-diester (12.0 g, 14.5%) ab. Nach Einengen der Hexan-Lösung gewinnt man 42.5 g (52%) **6a** als farbloses Öl, das noch ca. 4–5% des isomeren Diesters neben ADM und Phthalsäure-dimethylester enthält. 10.0 g dieses Öls werden bei 0°C 5 h mit 60 ml wäßr. KOH-Lösung (10%) behandelt; nach Ansäuern und Umkristallisieren aus Wasser erhält man 5.8 g (67%) Dicarbonensäure **6g** in feinen farblosen Nadeln, Schmp. 170–171°C.

UV (Äther): $\lambda_{\text{max}} = 227$ nm ($\epsilon = 3860$); 265 nm (sh, 1850). — IR (KBr): 1695 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (Pyridin): $\tau = 3.93$ (m, 8-H, 9-H), 5.15 (m, 1-H, 5-H), 8.6 (m, 2-H, 4-H), 9.1–9.7 (m, 3-H).

endo-Pentacyclo[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan-1,7-dicarbonensäure-dimethylester (7a): Die Lösung von 1.0 g (4.3 mmol) **6a** in 300 ml Äther wird 9 h bei –20°C belichtet (Pyrexfilter). Man engt bei –15°C auf 10 ml ein, kühlt auf –40°C ab und erhält 0.85 g farblose Kristalle, die lt. NMR-Analyse noch 15% **6a** enthalten. Nach Umkristallisation aus Äther bei –60°C erhält man 0.52 g **7a** in 95% pro. Reinheit; Schmp. 49–50°C.

UV (CH_3OH): ϵ_{230} ca. 2700. — IR (KBr): 1706 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): s. Tab.

Werden 1.0 g **6a** in 300 ml Aceton unter sonst gleichen Bedingungen belichtet, so läßt sich NMR-spektrometrisch keine Umwandlung zu **7a** feststellen; nach 9 h werden über 90% **6a** zurückgewonnen; der Rest ist polymer.

Daten der thermischen Umwandlung von **7a** → **6a** (UV-spektrometrisch bei 305 nm; Temperaturgenauigkeit $\pm 0.05^\circ\text{C}$):

T ($^\circ\text{C}$)	$k \cdot 10^4$ (s^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
20.6	0.92	125
20.7	0.93	125
25.4	1.74	66.3
25.4	1.75	66.0
29.9	2.82	41.0
29.8	2.85	40.5

4anti-Cyan-endo-pentacyclo[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan-1,7-dicarbonensäure-dimethylester (7b): Die Lösung von 500 mg (2.0 mmol) **6b** in 300 ml Äther wird bei –20°C entsprechend **6a** 8 h belichtet und anschließend bei –20°C auf ca. 20 ml eingengt. Beim Abkühlen auf –40°C fällt ein kristallines Produkt aus, das bei –40°C dreimal aus Äther umkristallisiert wird:

300 mg (60%) **7b**, Schmp. 65.5–67°C bei raschem Aufheizen. Die Mutterlauge enthält lt. NMR-Analyse **7b**, **6b** und polymeres Material im Verhältnis 4:5:1. Nach 4stdg. Stehenlassen einer ätherischen Lösung von **7b** bei 20°C sind ca. 80% zu **6b** isomerisiert.

UV (Methanol): $\epsilon_{230} = 2800$. — IR (KBr): 2262 (sh), 1730 (br) cm^{-1} . — ¹H-NMR (60 MHz): s. Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (259.3) Ber. C 64.86 H 5.05 Gef. C 64.70 H 4.63

4 *syn-Cyan-endo-pentacyclo*[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan-1,7-dicarbon säure-dimethylester (**7c**): Die Lösung von 500 mg (2.0 mmol) **6c** wird entsprechend **6b** belichtet und aufgearbeitet: 300 mg (60%) **7c**, farblose Kristalle, Schmp. 85.5°C (Äther). Die Mutterlauge enthält **6c** und **7c** im Verhältnis 4:3 (NMR). **7c** (in Äther) ist nach 4 d bei 20°C zu ca. 90% zu **6c** isomerisiert; $t_{1/2}$ (52°C): 60 min.

UV (Methanol): $\epsilon_{230} = 3000$. — IR (KBr): 2262 (sh), 1730 cm^{-1} . — ¹H-NMR (60 MHz): s. Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (259.3) Ber. C 64.86 H 5.05 Gef. C 64.55 H 5.62

4 *anti-Cyan-1,7-bis(trifluormethyl)-endo-pentacyclo*[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan (**7d**): Die Lösung von 500 mg (1.78 mmol) **6d** in 300 ml Äther wird 8 h bei –30°C belichtet (Vycorfilter). Nach Einengen auf ca. 20 ml fällt **7d** bei 0°C langsam aus: 450 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 100–102°C. **7d** ist nach 3 d bei 20°C unverändert; $t_{1/2}$ (85.5°C): 22 min.

UV (Methanol): $\epsilon_{230} = 360$. — IR (KBr): 2232, 1143 cm^{-1} . — ¹H-NMR (270 MHz): s. Tab.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$ (279.2) Ber. C 51.62 H 2.53 Gef. C 51.92 H 2.73

4 *syn-Cyan-1,7-bis(trifluormethyl)-endo-pentacyclo*[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan (**7e**): 500 mg (1.78 mmol) **6e** werden wie **6d** belichtet und aufgearbeitet. Man erhält 440 mg (88%) farblose Kristalle, Schmp. 113.5–115.5°C. **7e** bleibt bei 20°C während mehrerer Tage unverändert; $t_{1/2}$ (85.5°C): 215 min.

UV (Methanol): $\epsilon_{230} = 230$. — IR (KBr): 2237, 1143 cm^{-1} . — ¹H-NMR (270 MHz): s. Tab.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$ (279.2) Ber. C 51.62 H 2.53 Gef. C 51.46 H 2.58

endo-4-Oxapentacyclo[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]nonan-1,7-dicarbon säure-dimethylester (**11**): Die Lösung von 150 mg (0.63 mmol) **10** in 60 ml Äther wird 2 h belichtet (Pyrexfilter). Man engt bei 0°C ein, fügt 1 ml auf –20°C gekühltes Methanol zu und läßt bei –20°C stehen. **11** kristallisiert in feinen Nadeln, 135 mg (90%). Beim Stehenlassen der ätherischen Lösung isomerisiert sich **11** quantitativ zurück zu **10**; $t_{1/2}$ (40°C) ca. 30 min. — ¹H-NMR (60 MHz): s. Tab.

7 *endo-Chlor-endo-tetracyclo*[4.2.1.0^{2,8}.0^{3,5}]nonan-1,9 *syn*-dicarbon säure-dimethylester (**13a**)

1) *Addition von HCl an 7a*: In die Lösung von 1.4 g eines 4:1-Gemisches aus **7a** und **6a** (6.0 mmol **7a**) in 20 ml CH_2Cl_2 (–20°C) leitet man während 2 h Chlorwasserstoff (2–3 Gasblasen/s) und zieht anschließend das Lösungsmittel ab. Lt. NMR-Analyse des Rückstandes hat sich **7a** quantitativ umgesetzt, während **6a** weitgehend unverändert blieb. Bei der Chromatographie an einer SiO_2 -Säule ($\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ 3:1) wird zuerst **6a** im Gemisch mit **14a**, dann **14a** mit **13a** und schließlich reines **13a** eluiert. 0.94 g (59%) farblose Kristalle, Schmp. 87–89°C (n-Hexan).

UV (Isooctan): Endabsorption ($\epsilon_{215\text{ nm}} = 400$). — IR (KBr): 1742, 1709 cm^{-1} . — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl_3): $\tau = 5.70$ (m, 7-H), 6.29 (s, OCH_3), 6.36 (s, OCH_3), 6.77 (d, 9-H), 7.25 (q, 6-H), 7.54 (dd, 2-H), 8.00 (m, 8-H), 8.29 (m, 4_s-H), 8.66 (m, 3-H), 9.21 (m, 5-H), 9.46 (td, 4_a-H); $J_{2,3} = 3.5$, $J_{2,4a} < 1$, $J_{2,8} = 8.0$, $J_{3,4s} = 3.7$, $J_{3,4a} = 7.8$, $J_{3,5} = 8.0$, $J_{4s,4a} = 4.8$, $J_{4s,5} = 3.7$, $J_{4a,5} = 7.8$, $J_{5,6} = 4.8$, $J_{6,7} = 4.5$, $J_{6,8} = 1.8$, $J_{6,9} = 5.1$,

$J_{7,8} = 3.2$; $J_{2,5}$, $J_{2,7}$, $J_{2,9}$, $J_{3,6}$, $J_{3,7}$, $J_{3,8}$, $J_{5,7}$ und $J_{8,9}$: < 1 Hz. — MS: m/e 270 (M^+), 210 (Basisspitze).

$C_{13}H_{15}ClO_4$ (270.7) Ber. C 57.68 H 5.59 Gef. C 57.75 H 5.69

2) *Belichtung von 6a in Gegenwart von HCl*: Die Lösung von 1.00 g (4.2 mmol) **6a** in 300 ml CH_3CN , gesättigt mit Chlorwasserstoff, wird 2 h bei $-15^\circ C$ belichtet (Vycorfilter). Man engt auf 10 ml ein, versetzt mit 50 ml Wasser und äthert aus. Nach üblicher Aufarbeitung isoliert man 1.15 g eines viskosen, gelblichen Öls, das lt. NMR-Analyse **13** und **14** im Verhältnis 9:1 enthält.

7endo-Methoxy-endo-tetracyclo[4.2.1.0^{2,8}.0^{3,5}]nonan-1,9-syn-dicarbonsäure-dimethylester (13b)

1. *Addition von Methanol an 7a*: Der Lösung von 300 mg eines 7:3-Gemisches aus **7a** und **6a** (0.90 mmol **7a**) in 20 ml absol. Methanol ($-20^\circ C$) fügt man 2 Tropfen 70proz. Perchlorsäure zu. Man engt die Lösung auf 5 ml ein, gibt 20 ml Wasser zu und äthert aus. Lt. NMR-Analyse des viskos-ölgigen Rückstandes (315 mg) hat sich **7a** quantitativ zu **13b** umgesetzt.

2. *Belichtung von 6a in Methanol in Gegenwart von HClO₄*: Die Lösung von 1.70 g (7.2 mmol) **6a** in 300 ml Methanol (0.1 M an $HClO_4$) wird 4 h bei $-10^\circ C$ belichtet (Pyrexfilter). Nach üblicher Aufbereitung und Destillation bei 10^{-2} Torr erhält man **13b** als Öl (1.54 g; 80%), das nach Zugabe von 1 ml Methanol kristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. $70-71^\circ C$ (n-Hexan).

UV (Isooctan): Endabsorption ($\epsilon_{215} = 400$). — IR (KBr): 1739, 1712 cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): $\tau = 6.21$ (m, 7-H), 6.33 (s, OCH_3), 6.39 (s, OCH_3), 6.72 (s, OCH_3), 6.96 (d, 9-H), 7.39 (q, 6-H), 7.72 (dd, 2-H), 8.21 (dm, 8-H), 8.48 (q, 4s-H), 8.8 (m, 3-H), 9.3 (m, 5-H), 9.67 (td, 4a-H); $J_{2,3} = 3.8$, $J_{2,8} = 7.8$, $J_{3,4} \approx J_{4,5,4a} \approx J_{4,5,5} \approx 3.9$, $J_{5,6} \approx J_{6,7} \approx 4.8$, $J_{6,8} = 1.8$, $J_{6,9} = 4.8$. — MS: m/e 266 (M^+), 59 (Basisspitze).

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3) Ber. C 63.14 H 6.81 Gef. C 63.16 H 6.57

7endo-Acetoxy-endo-tetracyclo[4.2.1.0^{2,8}.0^{3,5}]nonan-1,9-syn-dicarbonsäure-dimethylester (13d): Die Lösung von 6.00 g **6g** in 4 Liter Wasser wird bei Raumtemp. bis zum vollständigen Umsatz (UV-Kontrolle) durch Vycorfilter belichtet. Nach Abziehen des Wassers und Trocknen über P_4O_{10} wird das Produkt (**13c**) nach Standardvorschriften verestert und acetyliert. Aus einer konzentrierten heißen Lösung des so erhaltenen Rohproduktes in Chloroform scheiden sich beim Abkühlen 4.8 g (58%) farblose Kristalle **13d** ab. Schmp. $102-103^\circ C$. — IR (KBr): 1730 cm^{-1} . — 1H -NMR: s. Abb.

$C_{15}H_{18}O_6$ (294.3) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 61.17 H 6.20

Addition von Tetracyanäthylen an 7a

Der auf $-20^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.64 g (5.0 mmol) Tetracyanäthylen (TCÄ) in 200 ml CH_2Cl_2 werden 1.7 g einer Mischung (ca. 7:3) von **7a** (5 mmol) und **6a** zugefügt. Nach 3 Wochen bei $-30^\circ C$ hat sich die anfänglich rot-orange Färbung nach schwach gelblich aufgehellt; man zieht das Lösungsmittel ab, gibt den viskosen Rückstand (2.3 g) auf eine SiO_2 -Säule (20 g) und eluiert mit ca. 300 ml CH_2Cl_2 (überschüssiges TCÄ und polymere Anteile werden zurückgehalten). Laut NMR-Analyse enthält das ölige Rohprodukt (2.14 g) 32% **15**, 28% **16** und 20% **X** (Gesamtausb. 80%, bez. auf **7a**). Das Rohprodukt wird in 20 ml $CCl_4/CHCl_3$ (1:1) gelöst und bei $20^\circ C$ gehalten: nach ca. 8 h filtriert man 330 mg weitgehend reines **15** ab. Die nächste, nach ca. 12 h aus der auf $0^\circ C$ gekühlten Mutterlauge isolierte Fraktion (300 mg) besteht aus etwa gleichen Teilen von **15** und **16**. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in 15 ml CCl_4 gelöst. Nach 3 d ($0^\circ C$) sind 290 mg eines Gemisches aus **15** und **16** (1:9) ausgefallen. Das Filtrat wird wieder zur Trockne eingengt,

der feste, gelbliche Rückstand (1.2 g) über eine SiO₂-Säule (40 g) mit CH₂Cl₂ chromatographiert. In den 10-ml-Fractionen werden folgende Anreicherungen erreicht:

- Frakt. 1–2: 250 mg; **X** (90%), **15** und **16** (10%)
 3–5: 230 mg; **X** (50%), **15** und **16** (20%), **6a** (30%)
 6–8: 350 mg; **15**, **16** und **X** (10%), **6a** (90%)
 9–20: 280 mg; **6a** (rein).

Addukt X: Das nach der fraktionierten Kristallisation in den ersten Fractionen des Rückstandes angereicherte dritte Addukt (ca. 350 mg farbloses, zähes Öl) konnte trotz vielfach modifizierter Reinigungsoperationen (Kristallisation, Chromatographie, Sublimation) nicht rein erhalten werden.

¹H-NMR (CHCl₃): τ = 3.50 (d, 1H, J = 1 Hz), 5.60 (m, 1H), 6.26 (s, OCH₃), 6.56 (s, OCH₃), 6.81 (m, 1H), 7.56 (m, 2H), 8.0–9.7 (m, 3H (+ Verunreinigungen?)), 9.83 (q, 1H).

3,3,4,4-Tetracyan-endo,exo-tetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undec-10-en-2-exo,5-exo-dicarbon säure-dimethylester (15): Die 330 mg durch Kristallisation angereicherter Diester **15** werden aus 10 ml Methanol umkristallisiert: 232 mg feine, farblose Nadeln, Schmp. 182–184°C (Zers.).

UV (Äthanol): Endabsorption ($\epsilon_{230\text{ nm}}$ = 4900). – IR (KBr): 2252, 1742, 1608 cm⁻¹. – ¹H-NMR (100 MHz, CD₃CN): τ = 4.18 (m, 10-H, 11-H), 6.16 (m, 1-H, 6-H), 6.24 (s, 2 OCH₃), 7.94 (m, 7-H, 9-H, $J_{7,8a}$ = $J_{9,8a}$ = 7.5, $J_{7,8s}$ = 3.2 Hz), 9.56 (m, 8a-H, 8s-H, $J_{8a,8s}$ \approx 5.0 Hz). – MS: m/e 362 (M⁺), 92 (Basisspitze).

C₁₉H₁₄N₄O₄ (362.4) Ber. C 62.98 H 3.90 N 15.47 Gef. C 63.11 H 4.07 N 15.34

10,10,11,11-Tetracyan-endo-tetracyclo[6.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}]undec-6-en-8,9-dicarbon säure-dimethylester (16): 950 mg des bei der Kristallisation anfallenden 1:9-Gemisches von **15** und **16** werden über eine SiO₂-Säule (30 g) mit CH₂Cl₂ chromatographiert. In den 10-ml-Fractionen werden folgende Anreicherungen erreicht:

- Frakt. 1–3: 190 mg; **15** (50%), **16** (50%).
 4–7: 284 mg; **15** (8%), **16** (92%).
 8–24: 274 mg; **16** (rein).
 25–35: 15 mg; Zersetzungsprodukte.

Die 274 mg Reinprodukt werden aus 6 ml Methanol umkristallisiert: 172 mg feine farblose Nadeln, Schmp. 171–173°C (Zers.).

UV (Äthanol): Endabsorption ($\epsilon_{230\text{ nm}}$ = 2600). – IR (KBr): 2247, 1757, 1739 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): τ = 4.56 (AB, 7-H, $J_{7,6}$ = 6.0, $J_{7,5}$ = 0.6 Hz), 5.10 (AB, 6-H, $J_{6,7}$ = 6.0, $J_{6,5}$ = 3.6 Hz), 6.47 (s, OCH₃), 6.60 (s, OCH₃), 6.73 (m, 5-H, $J_{5,4}$ = 6.4, $J_{5,6}$ = 3.6, $J_{5,7}$ = 0.6 Hz), 7.55 (d, 1-H, $J_{2,1}$ = 1 Hz), 8.5–9.1 (m, 2-H, 3a-H, 4-H), 9.7–10.1 (m, 3s-H). – MS: m/e 362 (M⁺), 78 (Basisspitze).

C₁₉H₁₄N₄O₄ (362.4) Ber. C 62.98 H 3.90 N 15.47 Gef. C 62.75 H 4.10 N 15.28