

Photoisomerisierung in Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-Derivaten¹⁾

Horst Prinzbach* und Hans-Georg Schmidt

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

Eingegangen am 15. Januar 1974

Aus dem photochemischen Verhalten geeignet substituierter Derivate (Diester **3a**, Dicarbonsäure **3b**, Bis-trifluormethyl-Derivat **3c**) wird geschlossen, daß im Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-Gerüst **1** ($n = 3$) die $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zu **2** ($n = 3$) weder bei direkter noch bei sensibilisierter Lichtanregung stattfindet. Als Ersatzreaktionen werden 1,3-Alkylverschiebung (**3a** → **6a**) und Di- π -Methanumlagerung (**3a** → **7a**, **3c** → **8c**) beobachtet. Gründe für dieses von den niedrigeren Homologen **1** ($n = 0, 1, 2$) abweichende Verhalten werden diskutiert.

Photoisomerisation Reactions in Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-diene Derivatives¹⁾

From the photochemical behavior of suitably substituted derivatives (dicarboxylic ester **3a**, dicarboxylic acid **3b**, bis(trifluoromethyl)-derivative **3c**) it is concluded, that in the bicyclo[3.2.2]nona-6,8-diene skeleton **1** ($n = 3$) the $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition to **2** ($n = 3$) neither by direct nor by sensitized excitation takes place. Instead 1,3-alkyl shift (**3a** → **6a**) and di- π -methane-rearrangement **3a** → **7a**, **3c** → **8c** are observed. Arguments for this behavior differing from the lower homologues **1** ($n = 0, 1, 2$) are discussed.

Intramolekulare $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloadditionen sind in der homologen Reihe der überbrückten 1,4-Diene für eine Vielzahl von Beispielen mit $n = 0, 1$ und 2 bekannt geworden^{1,2)}. Für die Ausweitung dieser Untersuchungen auf das nächsthöhere homologe System mit $n = 3$ hatten wir mehrere, hier kurz skizzierte Gründe.

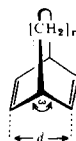
Die Vergrößerung der Methylenbrücke (n) verändert nur unwesentlich den Abstand (d) zwischen den homokonjugierten Äthylen-Einheiten, hat aber wegen der zunehmenden Verflachung (ω) des überbrückten Cyclohexadien-Ringes eine zunehmend parallele Ausrichtung der π -Orbitale zur Folge³⁾. Die daraus resultierende Schwächung

¹⁾ 55. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 54. Mitteil.: H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1971 (1974), vorstehend.

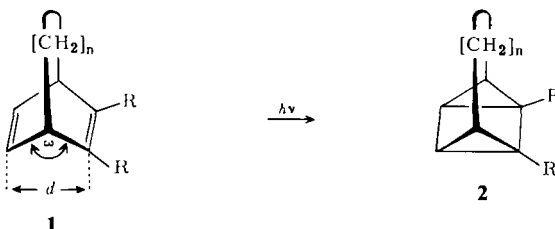
²⁾ H. Prinzbach, W. Eberbach, H. Hagemann und G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1957 (1974).

³⁾ Als Maß hierfür werden üblicherweise die Interplanarwinkel ω angeführt, welche in der untenstehenden Größenordnung aus Photoelektronenspektren abgeleitet wurden (vgl. E. Heilbronner, Isr. J. Chem. 10, 143 (1972); G. Dallinga und L. H. Toneman Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 805 (1968); A. Yokozeki und K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 1783 (1971).

n	1	2	3	4
d (Å) (Modell)	2,36	2,42	2,45	2,45
ω (°)	112	117	130	135
Symmetrie des HOMO	b_2	b_2	a_1	a_1



der transannularen π/π -Wechselwirkung wurde mit UV-spektroskopischen als auch Reaktivitäts-Phänomenen⁴⁾ in Zusammenhang gebracht. Einen mehr quantitativen Einblick vermitteln jüngste PE-spektroskopische Arbeiten⁵⁾: der „through-space“-Anteil der π/π -Wechselwirkung nimmt mit steigendem n ab und läßt sich mit dem ω -abhängigen Überlappungsintegral $\beta_{1,3}$ korrelieren. An dieser sicherlich auch für



angeregte Zustände gültigen Geometrieabhängigkeit der π/π -Homokonjugation entzündete sich schon frühzeitig die Frage, bei welcher Brückenlänge n die $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloaddition nicht mehr stattfindet, bzw. welcher Art die Konkurrenz- oder Ersatzreaktionen sind.

Diese Fragestellung wurde dadurch besonders aktuell, daß für die $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloadditionen $1 \rightarrow 2$ ein mehrstufiger, über die tricyclischen Diradikale (vgl. **4**) verlaufender Reaktionsweg postuliert wurde, wobei in den Diradikal-Zwischenstufen die Überlappung der Einelektronen-Orbitale (p) sehr viel nachhaltiger von der Brückenlänge n abhängig ist als in den Dienen **1**⁶⁾. Speziell für $n = 3$ sollte diese – am Modell abgeschätzte – Wechselwirkung so abgeschwächt sein, daß die Cyclisierung zu **2** ($n = 3$) gegenüber Konkurrenzreaktionen entscheidend benachteiligt ist. In dieses Bild paßt die Tatsache, daß selbst in weitgehend planaren Cyclohexadien-1,4-Derivaten ($n = \infty$)⁷⁾ eine einfache transannulare Bindungsbildung zu Bicyclo[3.1.0]hexen-Verbindungen nachgewiesen ist²⁾.

Aus den schon mehrfach erörterten Gründen einer möglichst selektiven Anregung der Edukte haben wir auch für diese Studie den Diester (**3a**) bzw. die Dicarbonsäure (**3b**), aus Gründen der Stabilisierung der Produkte das Bis-trifluormethyl-Derivat (**3c**) eingesetzt. Diese Substrate sind aus 1,3-Cycloheptadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Hexafluor-2-butin gut zugänglich⁸⁾. Zur Illustration der mit der Brückenlänge gekoppelten Änderung der UV-spektroskopischen Eigenschaften auf der Dien-Stufe **3** sind in der Abbildung die Absorptionskurven der homologen

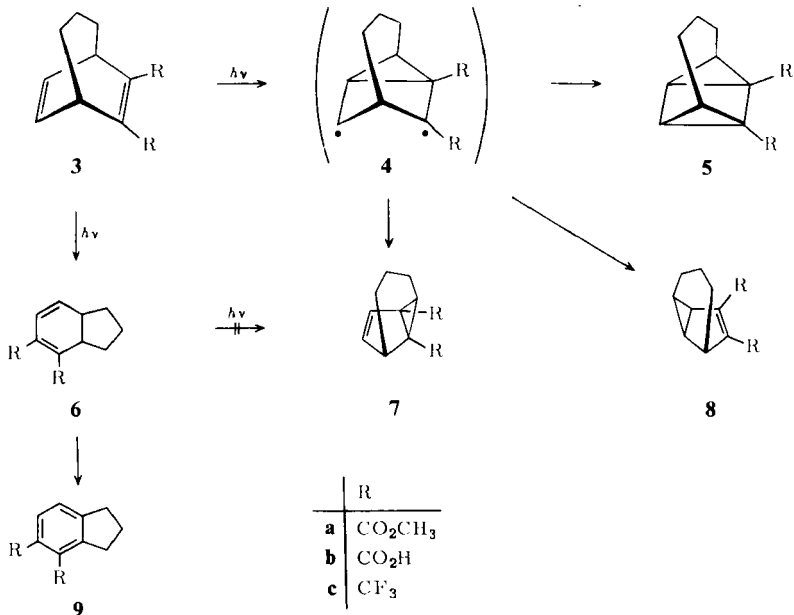
4) J. M. Mellor in *Aliphatic, Alicyclic and Saturated Heterocyclic Chemistry*, Bd. 1, Teil III, S. 318, The Chemical Society, London 1973.

5) E. Heilbronner, 23. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Bd. 7, Butterworth, London 1971, S. 9; R. Hoffmann, E. Heilbronner und R. Gleiter, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 706 (1970); M. J. Goldstein, S. Natowsky, E. Heilbronner und V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **56**, 294 (1973); F. Marschner, H. Juds und H. Goetz, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3983.

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

7) G. Dallinga und L. H. Toneman, *J. Mol. Structure* **1**, 117 (1967/68); H. Oberhammer und S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 10 (1969); C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc.* **1**, 333 (1972/73); J. W. Paschal und P. Rabiéau, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 272 (1974).

8) H. Wollweber, *Diels-Alder-Reaktionen*, S. 52, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.



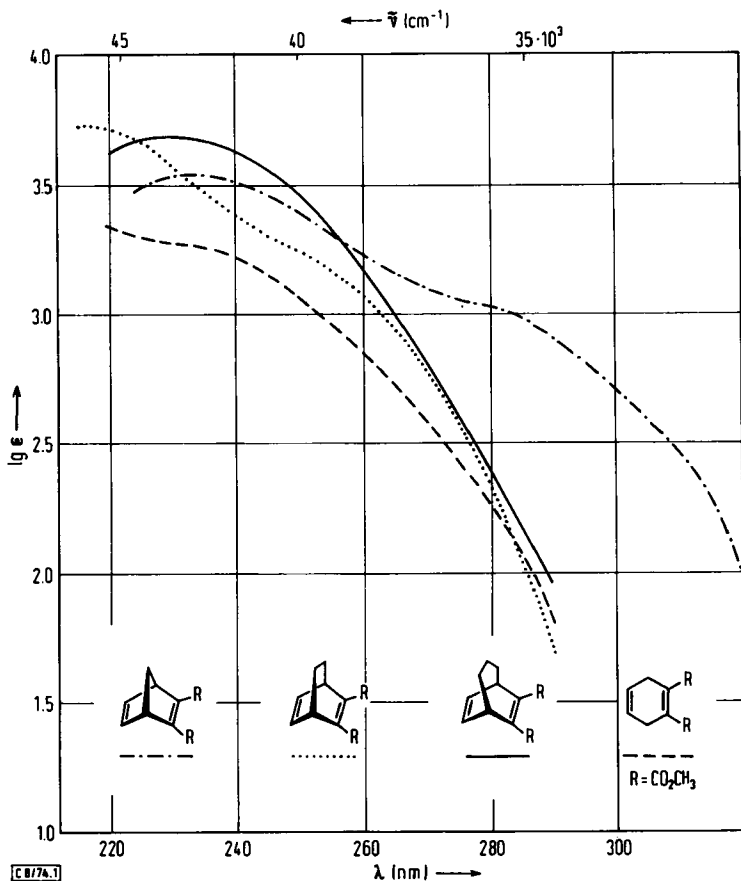
Diester **1** ($R = \text{CO}_2\text{CH}_3$) mit $n = 1^9$, 2^{10} , 3 (**3a**)¹¹ sowie des annähernd planaren 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester¹⁰ wiedergegeben. Die schon frühzeitig konstatierte auffallende Blauverschiebung der Absorption beim Übergang vom Norbornadien-diester (— · · · —) zum Bicyclo[2.2.2]octadien-diester (· · · · ·) wird für **3a** (—) nicht wesentlich fortgesetzt; wie im Falle des Cyclohexadien-diester (- - -) wird oberhalb 250 nm ein rascher Abfall der Extinktion registriert.

Der Diester **3a** ($n = 3$) wurde deshalb wie die Modellsubstanz mit $n = 2^2$ mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 230$ nm (Vycorfilter, Acetonitril; -30°C) direkt angeregt. Die UV-kinetische Verfolgung macht Unterschiede zur Modellreaktion offenkundig; es entstehen zwei Photoprodukte, von denen das eine, durch ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 290 nm charakterisiert, bei längerer Belichtung irreversibel verändert wird. Um diese Komplikation zu vermeiden, haben wir die Acetonitril-Lösung von **3a** dem monochromatischen Licht einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm, 20°C) ausgesetzt. Nach ca. 70proz. Umsatz erreicht die 290-nm-Absorption ihre maximale Extinktion. Der daraufhin chromatographisch aufgearbeitete Ansatz liefert neben polymerem Material (ca. 25%) und mehreren sehr geringfügigen ($< 1\%$) und nicht aufgeklärten monomeren Anteilen zwei Hauptprodukte in jeweils 36–38proz. Ausbeute (bezogen auf umgesetzten Diester **3a**). Diese sind nach allen Vergleichskriterien identisch mit den Primärprodukten der 230-nm-Belichtung und als der Dihydroindandienester **6a** bzw. Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-7-en-1,9-dicarbonsäure-dimethylester (**7a**) identifiziert. Im Rahmen der Genauigkeit der ¹H-NMR-Analyse ergeben sich keine Hinweise für das Auftreten des Tetracyclus **5a** bzw. des zu **7a** isomeren Diesters **8a**.

⁹⁾ R. C. Cookson, J. Dance und M. Godfrey, *Tetrahedron* **24**, 1529 (1968).

¹⁰⁾ G. Philippossian, Dissertation, Univ. Lausanne 1971.

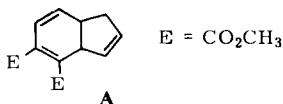
¹¹⁾ H.-G. Schmidt, Dissertation, Univ. Freiburg 1974.



Elektronenspektren (C_2H_5OH) der Diester **1** ($n = 1, 2, 3$) und des 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters

Die Identifizierung des gaschromatographisch als viskoses Öl rein dargestellten, unter Luftausschluß stabilen **6a** erfolgte primär an Hand der spektroskopischen Daten. Insbesondere das UV-Maximum bei 290 nm (Äthanol, $\epsilon = 3400$)¹²⁾ und das durch Fernkopplungen strukturierte AB-Quartett mit $\tau = 3.97$ und 4.30 ($J = 10.0$ Hz)¹³⁾ haben zahlreiche literaturbekannte Analogien. Durch Oxidation mit 2-Chlor-2-nitropropan^{14a)} zum Indan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester **9a** ist diese Zuordnung

¹²⁾ Vgl. z. B. **A** $\lambda_{max}(\epsilon) = 296$ nm (4950) (Äthanol); *W. Eberbach*, Univ. Freiburg, Privatmitteilung.

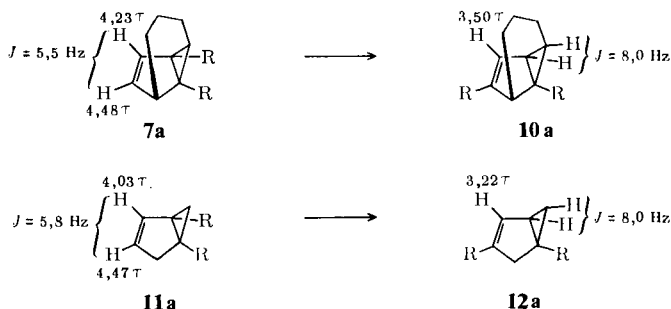


¹³⁾ *D. H. Williams* und *I. Fleming*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 112, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

¹⁴⁾ ^{14a)} *G. Kaupp*, *Chimia* **25**, 230 (1971). — ^{14b)} *W. Eberbach*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.

abgesichert. **9a** ist in seinen Eigenschaften (s. exp. Teil) identisch mit einem durch partielle Hydrierung des 4,5-Inden-dicarbonsäure-dimethylesters erhaltenen Präparat^{14b)}. Die durch Belichtung von isoliertem Material bestätigte Empfindlichkeit gegenüber polychromatischem Licht mit $\lambda > 230$ nm war für zahlreiche, sehr ähnliche Beispiele beschrieben¹⁵⁾.

Den wegen seiner thermischen Labilität gaschromatographisch nicht zu reinigenden, öligen Tricyclus **7a** haben wir säulenchromatographisch nur in 95proz. Reinheit gewinnen können. Die Strukturauflösung wurde durch weitgehende Ähnlichkeit des ¹H-NMR-Spektrums mit dem des Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-1,5-dicarbonsäure-dimethylesters (**11a**)¹⁶⁾ erleichtert. Sie wurde durch das gleichartige thermische Verhalten von **7a** und **11a** zusätzlich gestützt. Bei 160°C geht **7a** einheitlich die für **11a** (zu **12a**) typische Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung zum kristallinen und voll analysierten **10a** ein.



Auch in der Gegenüberstellung der spektroskopischen Daten dieser Thermolyseprodukte wird die strukturelle Verwandtschaft bekräftigt. Charakteristisch sind gerade die durch die zusätzliche Trimethylenbrücke in **7a** bzw. **10a** bedingten Änderungen der chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten.

Im Hinblick auf die Frage nach der Herkunft von **7a** war eine mögliche Isomerisierung **6a** → **7a** zu überprüfen¹⁷⁾. Unter den diversen Photolysebedingungen von **3a** liefert **6a** jedoch kein **7a** sondern ausschließlich Polymere.

Bezüglich der hier anstehenden Frage nach einer $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition im Bicyclo[3.2.2]nonadien-Gerüst **1** ($n = 3$) sind diese Befunde allerdings nicht eindeutig. Bedenkt man nämlich die vom Quadricyclan-diester (**2**, $n = 1$; $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$) zum Diester mit $n = 2$ stark abnehmende thermische Stabilität²⁾, so ist für **5a** eine noch erhöhte Thermolabilität nicht ausgeschlossen. Die vergleichsweise langsame Bildungsgeschwindigkeit der Photoprodukte **6a**, **7a** könnte gar als Indiz für einen konkurrierenden und quantenverbrauchenden, thermisch reversiblen Isomerisierungsschritt **3a** → **5a** gelten. Vor allem die beim Einsatz der monochromatischen Lichtquelle notwendige relativ hohe Temperatur von 20°C macht unter diesen Gesichts-

¹⁵⁾ H. Prinzbach und E. Druckrey, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2959; E. Vogel, W. Grimme und E. Dinné, ebenda **1965**, 391.

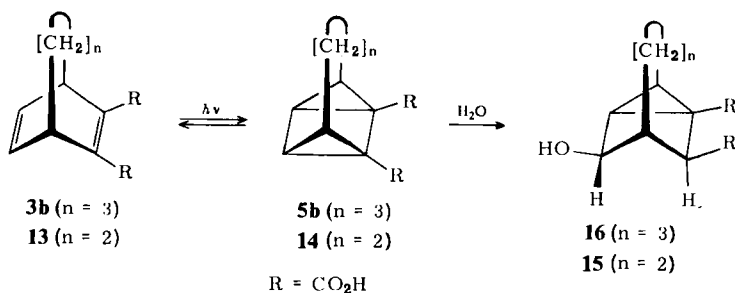
¹⁶⁾ H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein und R. Kitzing, *Chem. Ber.* **98**, 2201 (1965).

¹⁷⁾ W. G. Dauben, M. S. Kellog, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer und P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* **33**, 197 (1973).

punkten die direkte Nachweisbarkeit von **5a** recht zweifelhaft. Bei -60°C durchgeführte Belichtungsexperimente mit $\lambda > 230\text{ nm}$ weichen in Verlauf und Ergebnis (NMR-Analyse bei -60°C) von den -30° -Versuchen nicht ab. Schon nach kurzer Belichtungsdauer wird das 290-nm-Maximum registriert.

Daß die Umwandlung **3a** \rightarrow **6a** keine der Isomerisierung **3a** \rightarrow **5a** nachfolgende Alternative ist, erscheint vor allem dadurch angezeigt, daß bei der Belichtung in einer Matrix (-190°C) das 290-nm-Maximum gleich zu Beginn auftritt¹⁸⁾.

Gegen die rasche Bildung von **5a** spricht auch die Photostudie mit der Dicarbonsäure **3b**. Es sei daran erinnert, daß die Dicarbonsäure **13** bei direkter Anregung in Wasser sehr rasch und einheitlich das Carbinol **15** liefert, wobei der Tetracyclus **14** der durch Lichtaufnahme oder thermisch verursachten Rückreaktion zu **13** durch die Wasseranlagerung entzogen wird^{1,2)}.



Unter denselben Bedingungen setzt sich **3b** wieder nur sehr langsam und zu einem sehr komplexen Produktgemisch um, welches nach Ausweis der Roh-NMR-Spektren, wenn überhaupt, nur sehr geringfügige Anteile des Carbinols **16** enthält. Zwar sollte die Geschwindigkeit der katalysierten Wasseraddition an die σ -Gerüste **5b** und **14** mit der Brückenlänge n nicht sehr variieren; in Unkenntnis der – wahrscheinlich sehr viel größeren – Geschwindigkeit der Rückreaktion **5a** \rightarrow **3a** ist dieses Argument gegen **5a** jedoch letztlich nicht überzeugend.

Eine Möglichkeit, die thermische Stabilität des in Frage stehenden Photoproduktes **5a** zu erhöhen und dessen Nachweis zu erleichtern, bestand im Austausch der CO_2CH_3 - durch CF_3 -Reste. Das Ausmaß dieser Stabilisierung der σ -Strukturen durch die CF_3 -Substituenten ist durch die in Tab. 2 von l.c.²⁾ zusammengestellten Halbwertszeiten der thermischen $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierung der zu **5a** homologen Tetracyclen mit $n = 1, 2$ belegt. Wird indes **3c** unter Bedingungen belichtet (Q 81-Lampe, Vycorfilter, -30°C), die bei den Bis-trifluormethyl-Derivaten des Norbornadiens und Bicyclo[2.2.2]octadiens eine weitgehend einheitliche $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition herbeiführten, so ist einmal mehr die Reaktion sehr langsam. Im UV-Kontroll-Spektrum bildet sich ein Maximum bei 250 nm aus, welches nach ca. 40proz. Umsatz seine maximale Extinktion erreicht. Eine zu diesem Zeitpunkt NMR-spektroskopisch analysierte Probe läßt keine für **5c** typischen Signale erkennen; eine gaschromatographische Analyse weist mindestens neun Produkte aus. Durch präparative Gaschromatographie haben wir das thermisch recht beständige Hauptprodukt (15%, bezogen auf umgesetztes **3c**)

¹⁸⁾ Herrn Dozent Dr. G. Kaupp danken wir für einige Tieftemperatur-UV-Messungen.

in 95proz. Reinheit abtrennen können. IR-, MS- und NMR-Daten (s. exp. Teil) machen hierfür die Struktur **8c** sehr wahrscheinlich. Auf eine Charakterisierung der übrigen Produkte (sämtliche geringer als 10%) wurde wegen extremer Trennschwierigkeiten verzichtet.

Unter Verwendung von Aceton als Sensibilisator bleiben **3a** wie auch **3c** während einer Bestrahlungsdauer (Pyrexfilter) von 12 h unverändert. Noch längere Belichtungszeiten führen lediglich zu geringfügiger Polymerbildung¹⁹⁾.

Anmerkungen

Die hier vorgelegten Befunde belegen einen klaren Bruch im photochemischen Verhalten der homologen 1,4-Diene **1** zwischen den Gliedern $n = 2$ und $n = 3$. Der relativ raschen und einheitlichen $[2\pi + 2\pi]$ -Cyclisierung der Diester bzw. Bis-trifluormethyl-Derivate mit $n = 0, 1, 2$ ²⁾ steht ein recht komplexes, prinzipiell verschiedenes Reaktionsverhalten der Homologen mit $n = 3$ (**3a – c**) gegenüber. Unsicherheit bezüglich der für die $[2 + 2]$ -Cycloaddukte zu erwartenden Stabilität (**5a**) lassen zwar die Beteiligung der $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition nicht zuverlässig ausschließen; eindeutig aber sind 1,3-Alkylverschiebung²⁰⁾ und Di- π -Methanumlagerung²¹⁾ jetzt die dominanten Stabilisierungsprozesse. In beiden Prozessen üben die CO₂R-Reste produktbestimmende Wirkung aus: Alkylverschiebung in **3a** (zu **6a**) erfolgt zum unsubstituierten, in **4a** (zu **7a**) zum substituierten C-Atom^{21,22)}. Sicherlich nicht gleichermaßen signifikant ist — bei der unzulänglichen Produktanalyse — die anscheinend bevorzugte Bildung des Di- π -Methanproduktes **8c** bei CF₃-Substitution. Dieser eklatante Wechsel in der Photochemie der Homologen **1** erscheint uns mechanistisch insofern bedeutsam, als die Benachteiligung bzw. das Ausbleiben der $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition für $n = 3$ auf der Basis der diradikalischen Zwischenstufen **4** postuliert worden war⁶⁾. Im Einklang mit einer geometriebedingten Verzögerung der Cyclisierung **4** \rightarrow **5** ist das Auftreten der ebenfalls aus **4** hervorgehenden Di- π -Methanprodukte **7a** bzw. **8c**. Die verringerte π/π -Wechselwirkung auf der Ausgangsstufe **3a** und damit die Verzögerung der Bindungsbildung zu **4a** wäre eine plausible Ursache für die in den Homologen **1** bislang ungewöhnliche Alkylverschiebung **3a** \rightarrow **6a**.

Betrachtet man die Isomerisierung **1** \rightarrow **2** als symmetrieerlaubten Synchronprozeß, so bietet sich eine weitere, sehr hypothetische Deutung für ein Ausbleiben der Cycloaddition bei $n = 3$ an. Es fällt nämlich auf, daß bei eben dieser Brückenlänge $n = 3$ — im Falle der unsubstituierten Diene — die Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals von $b_2(n = 1, 2)$ zu $a_1(n = 3, 4)$ wechselt⁵⁾. Sofern sich die Sequenz der antibindenden Orbitale entsprechend ändert wäre eine synchrone Photocycloaddition nicht mehr symmetrieerlaubt²³⁾.

¹⁹⁾ Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß diese Unempfindlichkeit gegenüber Aceton-Sensibilisierung auch bei dem niedrigeren Homologen Diester **1** ($R = CO_2CH_3, n = 2$) besteht.

²⁰⁾ Z. Goldschmidt und A. Worchel, Tetrahedron Lett. **1973**, 3623.

²¹⁾ S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman, Chem. Rev. **73**, 531 (1973).

²²⁾ M. Thyes, Dissertation, Univ. Lausanne 1970.

²³⁾ Vgl. die gleichartige Begründung im Fall des Hypostrophens oder des *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiens: W. Schmidt und B. I. Wilkins, Tetrahedron **28**, 5649 (1972); R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin, Chem. Ber. **106**, 28 (1973); s. auch G. Ahlqren, Tetrahedron Lett. **1974**, 989.

Die Extrapolation der bisherigen Befunde in der Reihe der homologen 1,4-Diene 1 führt zu der Voraussage, daß die $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloaddition bei einer Brückengröße $n \geq 3$ nicht mehr erreicht werden kann. In späteren Untersuchungen wird zu klären sein, ob die bei **3a** parallel zur Di- π -Methanumlagerung ablaufende 1,3-Verschiebung in solchen Fällen ein genereller und präparativ nutzbarer Konkurrenzweg wird²⁴⁾. Zukünftigen Bemühungen muß auch die Beantwortung der Frage vorbehalten bleiben, inwieweit die mit einer *exo,endo*-Fixierung einer — relativ langen — Brücke verursachte Geometrieänderung bei den notwendigerweise langen Ketten eine Cycloaddition zuläßt²⁵⁾.

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

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit dem Gerät „Monoskop“ (Fa. H. Bock) bestimmt und wie die Siedepunkte nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss RPQ 20 A/C, die IR-Spektren mit einem PE Infracord, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 A bzw. HA 100, die Massenspektren an einem Atlas CH-4 Spektrometer registriert. Alle τ -Werte der NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Für die gaschromatographischen Trennungen stand ein Aerograph A-90-P (Varian) zur Verfügung (Säulen: 10% Apiezon/Chrom W 60/80; 300 cm \times 9.5 mm; 10% SE-30/Chrom W N. A. W. 45/60, 300 cm \times 9.5 mm). Die Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß (Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (Hanau Q 81, 70 Watt; Hanovia 450 Watt) unter Verwendung von Vycor- bzw. Pyrexglas als Filter oder mit einem Hg-Niederdruckbrenner (Hanau TNN 30/89, 30 Watt) durchgeführt.

Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-6,7-dicarbonensäure-dimethylester (3a): Ein Gemisch aus 3.0 g (32 mmol) 1,3-Cycloheptadien und 6.5 g (47 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester (ADM) wird im Einschlußrohr 25 h auf 100°C erhitzt. Anschließend trennt man den überschüss. ADM säulenchromatographisch ab (Kieselgel/Benzol) und eluiert das auf der Säule verbliebene Reaktionsprodukt mit Aceton. Nach Abziehen des Acetons i. Vak. destilliert man den Rückstand: 6.3 g (83%) farblose, viskose Flüssigkeit; Sdp. 93°C/0.05 Torr.

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 230$ nm (4750). — IR (NaCl): u. a. 1725 (C=O), 1660 (C=C), 1630 (C=C) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 3.73$ (m, 8-H, 9-H), 6.27 (s, OCH₃), 6.75 (m, 1-H, 5-H), 8.1–8.7 (m, 2-H, 3-H, 4-H).

C₁₃H₁₆O₄ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 65.45 H 6.89

Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-6,7-dicarbonensäure (3b): 1.0 g (4.2 mmol) **3a** wird mit einer Lösung von 5.0 g KOH in 2.5 ml Wasser und 10 ml Methanol versetzt sowie 24 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren und Ansäuern des Filtrats mit 20proz. Salzsäure erhält man bei 0°C 0.4 g (45%) farblose Nadeln, Schmp. 177°C (Wasser).

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 232$ nm (5100). — IR (KBr): u. a. 1740 (C=O), 1660 (C=C), 1640 (C=C) cm^{-1} . — ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\tau = 3.65$ (m, 8-H, 9-H), 6.78 (m, 1-H, 5-H), 8.1–8.9 (m, 2-H, 3-H, 4-H).

C₁₁H₁₂O₄ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.83 H 6.05

²⁴⁾ H. Prinzbach und H.-G. Schmidt, in Vorbereitung.

²⁵⁾ P. G. Gassman und R. P. Thummel, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7183 (1972).

6,7-Bis(trifluormethyl)bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien (**3c**): 6.50 g (69 mmol) 1,3-Cycloheptadien und 14.0 g (87 mmol) Hexafluor-2-butan werden 40 h im Einschlußrohr auf 100°C erhitzt. Fraktionierte Destillation bei Normaldruck erlaubt die Abtrennung von nicht umgesetztem Dien. Anschließende fraktionierte Destillation des Rückstandes bei 15 Torr ergab 11.8 g (71%), Sdp. 61°C/15 Torr. Gaschromatographische Reinigung lieferte eine analysenreine Probe (Apiezon, $T = 100^\circ\text{C}$, 120 ml/min He, $R_f = 19$ min).

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 232$ nm (sh, 680). — IR (NaCl): u. a. 1680 (C=C), 1640 (C=C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.65$ (m, 8-H, 9-H), 6.62 (m, 1-H, 5-H), 8.0–8.7 (m, 2-H, 3-H, 4-H). — MS (70 eV): $m/e = 256$ (M^+ , 35%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6$ (256.2) Ber. C 51.61 H 3.94 Gef. C 51.48 H 3.90

Photolyse von **3a** mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 230$ nm: 2.10 g **3a** werden in 600 ml Acetonitril ($1.5 \cdot 10^{-2}$ M) mit Licht der Wellenlänge > 230 nm (Hanovia 450 W, Vycorfilter) 17 h bei -30°C bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion läßt sich UV-spektrometrisch ($\lambda_{\text{max}} = 290$ nm) verfolgen, wobei die Maximalextinktion bereits nach 2 h erreicht wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt sich aus dem Roh-NMR-Spektrum des gelben, viskosen Rückstandes ein ca. 50proz. Umsatz. Säulenchromatographisch (Kieselgel/Chloroform) wird in zwei Fraktionen aufgetrennt, wobei die erste Ausgangsprodukt, die zweite im wesentlichen Photoprodukt enthält. Mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Benzol) läßt sich die zweite Fraktion in drei weitere Fraktionen auftrennen. Sowohl Fraktion 1 wie auch 3 bestanden aus einem Gemisch nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Fraktion 2 enthält in öligiger Form 300 mg (30%) Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-7-en-1,9-dicarbonsäure-dimethylester (**7a**) in 95proz. Reinheit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.23$ (dd, $J_{7,8} = 5.5$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 8-H), 4.48 (dd, $J_{8,7} = 5.5$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 7-H), 6.30 (s, OCH_3), 7.30 (m, 6-H), 7.8–8.9 (m, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H).

Wegen der Verunreinigungen wurde auf andere analytische Daten verzichtet.

Thermolyse von **7a**: Zur Thermolyse von **7a** erhitzt man eine Lösung von 0.50 g **7a** in 5 ml Xylol im Einschlußrohr 1 h auf 160°C . Nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Benzol) isoliert man 0.45 g (90%) Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-7-en-1,7-dicarbonsäure-dimethylester (**10a**), welcher nach gaschromatographischer Reinigung (SE-30, 10%, $T = 200^\circ\text{C}$, 120 ml/min He, $R_f = 42$ min) in farblosen Kristallen (Schmp. 63°C) anfällt.

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 246$ nm (6420). — IR (KBr): u. a. 1720 (C=O), 1630 (C=C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 3.50$ (d, $J_{8,9} = 2.5$ Hz, 8-H), 5.92 (m, 6-H), 6.58 (s, OCH_3), 6.61 (s, OCH_3), 7.62 (dd, $J_{9,2} = 8.0$ Hz, $J_{9,8} = 2.5$ Hz, 9-H), 7.8–9.1 (m, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H). — MS (70 eV): $m/e = 236$ (7%, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 65.95 H 6.97

Photolyse von **3a** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 253.7$ nm: Die Lösung von 2.0 g **3a** in 2 Liter ($4 \cdot 10^{-3}$ M) Acetonitril wird mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 253.7 nm (Hanau TNN 30/89) bei 20°C solange bestrahlt (8 h), bis kein weiteres Anwachsen des Maximums bei 290 nm mehr erfolgt (ca. 70% Umsatz). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt die säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Benzol) des Rückstandes zwei Fraktionen. Die erste Fraktion enthält 0.50 g (36%) **7a**, die zweite Fraktion 0.50 g (36%) **3a,7a-Dihydroindan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (6a)**.

Nach chromatographischer Reinigung von **6a** (SE-30, 10%, $T = 180^\circ\text{C}$, 150 ml/min He, $R_f = 36$ min) erhält man eine farblose, viskose Flüssigkeit, die in Lösung unter Stickstoff stabil ist.

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 290$ nm (3400). — IR (NaCl): u. a. 1725 (C=O), 1640 (C=C), 1575 (C=C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.97$ (dd, $J_{6,7} = 10.0$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 6-H),

4.30 (dd, $J_{7,6} = 10.0$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 7-H), 6.30 (s, OCH₃), 6.9–7.3 (m, 7a-H, 3a-H), 7.7–8.7 (m, 1-H, 2-H, 3-H). — MS (70eV): $m/e = 236$ (36%, M⁺).

C₁₃H₁₆O₄ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.09 H 6.47

Oxidation von 6a: 400 mg (1.70 mmol) **6a** werden mit einer Lösung von 1.35 g Natrium-methylat in 25 ml absol. Methanol versetzt. Man fügt 4 ml 2-Chlor-2-nitropropan zu und kocht unter N₂ 4 h unter Rückfluß. Nach Ansäuern mit 2 N HCl, Zerstörung des Säureüberschusses mit Diazomethan, äthert man aus und trocknet die organ. Phase über CaCl₂. Nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Benzol) erhält man 220 mg (55%) farblosen, viskosen Indan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**9a**). Gaschromatographische Reinigung ergibt eine analysenreine Probe (SE-30, 10%, $T = 200^{\circ}\text{C}$, 150 ml/min He, $R_t = 24$ min).

UV (Äthanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 288$ (2700), 241 nm (8650). — IR (NaCl): u. a. 1740 (C=O), 1610, 1450 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): $\tau = 2.28$ (d, $J_{6,7} = 8.0$ Hz, 6-H), 3.08 (d, $J_{7,6} = 8.0$ Hz, 7-H), 6.30 (s, OCH₃), 6.48 (s, OCH₃), 7.15 (t, $J_{3,2} = 7.5$ Hz, 3-H), 7.48 (t, $J_{1,2} = 7.5$ Hz, 1-H), 8.33 (m, 2-H).

C₁₃H₁₄O₄ (234.2) Ber. C 66.65 H 6.02 Gef. C 66.36 H 6.26

Belichtung von 3c: 1.5 g **3c** werden in 300 ml ($2 \cdot 10^{-2}$ M) Acetonitril mit Licht der Wellenlänge > 230 nm (Hanau Q 81/Vycor) solange bestrahlt (3 h), bis kein weiteres Anwachsen des Maximums bei 250 nm mehr erfolgt (40% Umsatz). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (25 Torr) wird der gelbe, flüssige Rückstand gaschromatographisch aufgearbeitet (Apiezon, $T = 100^{\circ}\text{C}$, 120 ml/min He). Es ergeben sich mindestens 9 Fraktionen, von welchen nur die Fraktion mit der Retentionszeit 22 min relativ einheitlich war (ca. 95%). Auf umgesetztes **3c** bezogen, beträgt die Ausbeute an 7,8-Bis(trifluormethyl)tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-7-en (**8c**) 90 mg (15%).

IR (NaCl): u. a. 1670 (C=C) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 6.3$ –6.7 (m, 6-H), 7.7–8.9 (m, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 9-H). — MS (70eV): $m/e = 256$ (77%, M⁺).

[8/74]