

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, II¹⁾

Über die Hydrierung von Basketan- und Snoutanderivaten

Hans Musso

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

Eingegangen am 1. August 1974

cis- und *trans*-Basketan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (1 und 3) werden unter Normalbedingungen mit Pd/C in Methanol über die isomeren Dihydrozwischenstufen (4–7) zu *cis*- und den beiden *trans*-Twistan-4,5-dicarbonsäure-dimethylestern (9 und 11, 13) hydriert. Bei der Hydrogenolyse der ersten C–C-Bindung erfolgt teilweise Umlagerung zu Snoutanderivaten (22 und 24). Die Öffnung der zweiten Bindung am Basketangerüst geschieht ausschließlich an der zur ersten hydrierten Bindung gegenüberliegenden Molekülseite. *cis*- und *trans*-Snoutan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (22 und 24) reagieren unter den gleichen Bedingungen ebenfalls, aber langsamer, über die Zwischenstufen (25, 27 und 29, 31) zu *cis*- und *trans*-Isotwistan-dicarbonsäure-dimethylester (33 und 35). An den getrennt untersuchten Zwischenstufen 27, 37 und 38 wird gezeigt, daß im Snoutangerüst beide Cyclopropanringe ausschließlich von der gleichen Molekülseite angegriffen werden. Aus Basketan (21) erhält man bei der Hydrierung ein Gemisch von 70–75% Twistan (17) und 25–30% Isotwistan (39). Die Ursachen für den verschiedenen Hydrierungsverlauf in beiden Systemen werden erörtert, und die Konfiguration aller Zwischenstufen und Endprodukte wird aufgeklärt.

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, II¹⁾

Hydrogenation of Basketane- and Snoutane-Derivatives

cis- and both *trans*-dimethyl twistane-4,5-dicarboxylates (9 and 11, 13) are formed *via* the dihydro intermediates 4–7 by hydrogenation of *cis*- and *trans*-dimethyl basketane-9,10-dicarboxylates (1 and 3) over Pd/C under normal conditions. During the uptake of the first mole-equivalent of hydrogen all the basketane derivatives were rearranged to snoutane derivatives (22 and 24) to some extent. The second C–C bond is cleaved on that side of the basketane skeleton, which is opposite to the first hydrogenated one. *cis*- and *trans*-dimethyl snoutane-9,10-dicarboxylates (22 and 24) were hydrogenated under the same conditions but more slowly *via* the dihydro derivatives (25, 27 and 29, 31) to yield *cis*- and *trans*-dimethyl isotwistanedicarboxylates (33 and 35). In snoutane derivatives the second cyclopropane ring is cleaved exclusively from the same side of the molecule as the first one. This is shown by separate hydrogenations of dihydro snoutane derivatives (27, 37 and 38). Hydrogenation of basketane (21) provides a mixture containing 70–75% of twistane (17) and 25–30% of isotwistane (39). The reasons for the different ways of hydrogenation in both systems are discussed. The configurations of all dihydro intermediates and endproducts have been established.

¹⁾ Als I. Mitteil. gilt: N. A. Sasaki, R. Zunker und H. Musso, Chem. Ber. 106, 2992 (1973).

Es ist lange bekannt, daß bei der katalytischen Hydrierung eine C--C-Bindung im Cyclopropan bereits bei tieferer Temperatur gespalten wird als im Cyclobutan²⁾. Die etwas größere Spannungsenergie im Dreiring mag dafür verantwortlich sein. In polycyclischen Käfigverbindungen können jedoch Kohlenstoffvierringe leichter hydrierbar werden als Dreiringe. So nehmen Derivate des Basketans (Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decans, **20**) mit vier aneinandergrenzenden Vierringen bei der Hydrierung über Palladium/Kohle in n-Hexan bei 20°C ohne Überdruck glatt ein Moläquivalent Wasserstoff auf³⁾, wobei nicht die symmetrische Bindung (C-4–C-5) zu **2** sondern die längste und am stärksten vorgespannte Bindung zwischen C-4 und C-7 aufgeht. Unter den gleichen Bedingungen werden jedoch Derivate des Snoutans (Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decans (**41**)) praktisch nicht angegriffen, obwohl sie zwei Dreiringe besitzen¹⁾. Der um ca. 50 kcal/mol höhere Energiegehalt des Basketangerüsts überspielt offensichtlich die viel geringere Energiedifferenz isolierter Drei- und Vierringe (27.6 und 26.4 kcal/mol).

Unter verschärften Bedingungen nehmen Basketanderivate noch ein zweites Moläquivalent Wasserstoff auf, und auch Snoutanderivate lassen sich hydrieren. In dieser Arbeit wird geprüft, an welcher Stelle sich in den Hydrierungsprodukten des Basketans die noch verbliebenen Cyclobutanringe hydrogenolytisch öffnen lassen und zu welchen Produkten Snoutanderivate hydriert werden. Das ist deshalb von Interesse, weil in der Literatur Fälle beschrieben sind, in denen die Hydrierung substituierter Cyclopropane und Cyclobutane nur ein Produkt liefert⁴⁾ und solche, bei denen mehrere Isomere entstehen. Eine theoretische Begründung ist dafür noch nicht gegeben worden⁵⁾.

Basketanderivate (Formelschema 1)

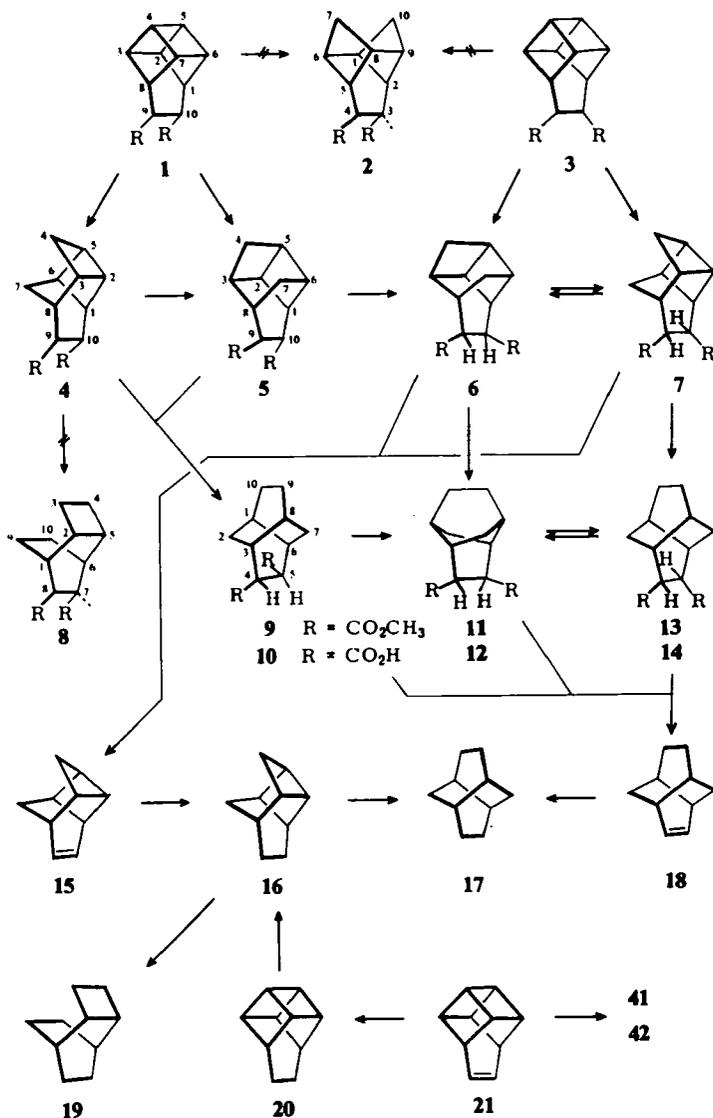
Die bei der Hydrierung von *cis*-Basketanester **1** mit Pd/C in n-Hexan gebildeten isomeren *cis*-Dihydroester **4** und **5**¹⁾ nehmen in n-Hexan nur sehr langsam, in Methanol jedoch etwa in 4 h ein weiteres Moläquivalent Wasserstoff auf und liefern beide den gleichen *cis*-Tetrahydroester, für den deshalb nur die Formel **9** des *cis*-Twistan-4,5-dicarbon säureesters in Frage kommt. Da dieser Ester im NMR-Spektrum zwei Signale bei 3.61 und 3.58 ppm für zwei nicht äquivalente Methoxygruppen aufweist, kann es sich nicht um den Ester **8** handeln, der eine Symmetrieebene zwischen den Estergruppen besitzt. Bei der alkalischen Hydrolyse von **9** wird nicht die Säure **10** sondern ein Gemisch der *trans*-Säuren **12** und **14** gebildet. Nur die schwerer lösliche Säure **14** konnte rein erhalten werden. Das Gemisch von **12** und **14** liefert mit Diazomethan die beiden *trans*-Ester **11** und **13**, die sich chromatographisch trennen lassen und auch gebildet werden, wenn man den *cis*-Ester **9** mit Natrium-methylat in Methanol erwärmt. Die bereits beschriebenen¹⁾ Hydrierungsprodukte **6** und **7** des *trans*-Basketanesters **3** lassen sich in Methanol ebenfalls weiter hydrieren.

²⁾ R. Willstätter und J. Bruce, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 3979, 4456 (1907).

³⁾ S. Masamune, H. Cuts und M. Hogben, Tetrahedron Lett. **1966**, 1017.

⁴⁾ P. v. R. Schleyer und V. Buss, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5880 (1969); N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, E. S. Finkelshtein und A. M. Popov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **205**, 630, russ. 855 (1972) [C. A. **77**, 151536v (1972)]; E. L. Allred und J. C. Hinshaw, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6885 (1968); W. Cocker, P. V. R. Shannon und P. A. Staniland, Chem. Commun. **1965**, 254.

⁵⁾ J. Newham, Chem. Rev. **63**, 123 (1963).



Im Formelschema 1 wird bei chiralen Verbindungen, z. B. 4–7, 9, 11, 13, 15–18, nur ein Enantiomeres angegeben, was zur Folge hat, daß bei der Überführung von zwei Diastereomeren in die gleiche Verbindung jeweils einmal der angezeigte Weg zum falschen Enantiomeren führt, z. B. 5 → 9, 11 → 18

Dabei entsteht aus 6 nur 11 und aus 7 nur 13. Einen unabhängigen Beweis für die Konstitution des Grundgerüsts der Ester 9, 11 und 13 liefert der *Grob*-Abbau der Säuren 12 und 14 zum Olefin 18, das in allen Eigenschaften mit authentischem Twisten⁶⁾ übereinstimmt. Auch wurde das Olefin 18 zu Twistan 17 hydriert.

⁶⁾ M. Tichy und J. Sicher, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4609; *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1972, 3106; M. Tichy, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2001.

Damit ist sichergestellt, daß die zweite C—C-Bindung im Basketangerüst, die bei der Hydrogenolyse gespalten wird, diejenige zwischen C-2 und C-5 ist, also die einzige Bindung in 4—7, die noch von zwei Cyclobutanringen flankiert wird. Die Hydrierung erfolgt spezifisch, andere Produkte konnten im Gaschromatogramm nicht entdeckt werden. Würde eine andere Bindung in 4—7 aufgehen, so müßte im Produkt (z. B. 8) noch ein Vierring erhalten bleiben. Die Hydrierung erfolgt also offenbar an der Bindung, deren Öffnung den größten Verlust an Spannungsenergie liefert.

Hydriert man 1 gleich in Methanol, so wird ein Moläquivalent Wasserstoff in ca. 20 min, das zweite in ca. 8 h aufgenommen, und im Gaschromatogramm des Produktes erkennt man als Hauptkomponente mit 86% 9. Unter den Nebenprodukten findet man noch 1—2% 5 und zwei Hydrierungsprodukte des *cis*-Snoutanesters 22, nämlich 8% 33 und 5% 27. Unter den gleichen Bedingungen liefert der *trans*-Basketanester 3 als Hauptprodukt mit 86% etwa gleiche Teile 11 und 13 und wiederum 8% des Tetrahydro-snoutanesters 35. Die Hauptprodukte lassen sich säulenchromatographisch rein abtrennen. Die isomeren Tetrahydroester *cis*- und *trans*-8 konnten auch in geringen Mengen dabei nicht nachgewiesen werden.

Bei der Hydrierung von Basketen (21) mit Pd/C in Methanol entsteht ein Gemisch aus 70—75% Twistan (17) und 25—30% Isotwistan (39), das aber noch 1% des symmetrischen Tetrahydroproduktes 19 und noch 6% eines unbekanntes Dihydroderivates enthält. Die Hauptprodukte wurden gaschromatographisch rein abgetrennt und eindeutig identifiziert. Hydriert man jedoch das aus den Dihydroestern 4—7 erhältliche Olefin 15¹⁾ oder 16, so erhält man isomerenfreies Twistan (17)*).

In getrennten Versuchen zeigte es sich, daß die *cis*- und *trans*-Ester 1 und 3 durch den Pd/C-Katalysator in 24 h bei 20°C zu 10% jeweils in *cis*- und *trans*-Snoutanester 22 und 24 umgelagert werden. Auch Basketen 21 erfährt unter diesen Bedingungen eine Umwandlung in Snouten 42; in 70 h sind es aber nur 8.5%. Die Umlagerung erfolgt also in Gegenwart von Wasserstoff zu Beginn der Hydrierung viel rascher als am reinen Katalysator, offenbar wird 20 rascher umgelagert als 21.

Twistan (17) wurde erstmals von Whitlock⁷⁾ und danach auf verschiedenen Wegen^{6,8,9)} dargestellt. Die hier angegebenen Synthesen von 17 und 39 bieten keine Vorteile, vielmehr wird die bei der Belichtung des Maleinsäureanhydridadduktes an Cyclooctatetraen zum Aufbau des Basketangerüsts benötigte Energie hinterher bei der Hydrierung wieder verschwendet.

Erwähnt sei ferner, daß die zum GC-Vergleich benötigten *cis*- und *trans*-Ester 8 nach Reppe¹⁰⁾ dargestellt wurden. Das daraus durch *Grob*-Abbau erhaltene Olefin und der Kohlenwasserstoff 19 waren als Flüssigkeiten bereits beschrieben¹⁰⁾; sie konnten hier GC-rein und kristallisiert erhalten werden.

*) *Ann. b. d. Korr.* (5. 11. 74): Zum gleichen Ergebnis kamen auch E. Osawa, P. v. R. Schleyer, L. Chang und V. V. Kane „One-step Conversion of Basketane to Twistane. Catalytic Hydrogenation of Cyclobutane Rings in Strained Polycyclic Hydrocarbons“. *Tetrahedron Letters* 1974, im Druck.

Ich danke Herrn Prof. P. v. R. Schleyer und Herrn Prof. E. Osawa für die Mitteilung und Diskussion ihrer Ergebnisse vor der Publikation.

7) H. W. Whitlock, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3412 (1962); H. W. Whitlock und M. W. Siefken, ebenda **90**, 4929 (1968).

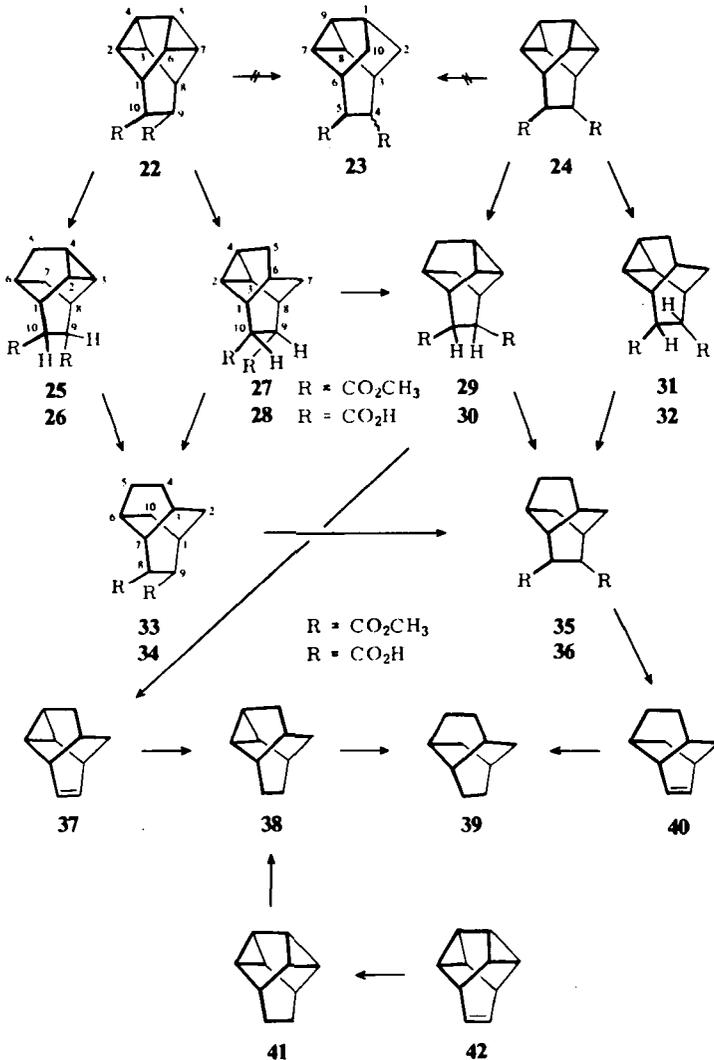
8) J. Gauthier und P. Deslongchamps, *Can. J. Chem.* **45**, 297 (1967); A. Bélanger, J. Poupart und P. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2127.

9) K. Adachi, K. Naemura und M. Nakazaki, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5467.

10) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).

Snoutanderivate (Formelschema 2)

cis-Snoutanester (Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9*endo*,10*endo*-dicarbonsäure-dimethylester, **22**) nimmt in Methanol über Pd/C recht rasch ein Moläquivalent Wasserstoff auf, wobei, wie im Gaschromatogramm gut zu erkennen, zwei isomere Dihydroderivate A und B in vergleichbaren Mengen entstehen. Beide werden unterschiedlich rasch weiter hydriert. Aus Ansätzen, bei denen die Wasserstoffaufnahme nach mehreren Stunden und Verbrauch von ca. 1.6 bis 1.7 Moläquivalenten fast zum Stillstand gekommen ist, kristallisiert das eine Dihydroisomere B bei -40°C aus *n*-Pentan mit Ausbeuten bis zu 30% aus. Als Hauptprodukt erhält man mit 40–50% *cis*-Isotwistanester **33**. Bei der Hydrierung von **22** mit PtO_2 in Eisessig werden in 3 h



bereits 2 Moläquivalente Wasserstoff verbraucht, und man isoliert 92–95% **33** und nur noch 5% **B**. Im IR-Spektrum des Dihydroderivates **B** (3028 cm^{-1}) und NMR-Spektrum (0.57 ppm , Tab. 1) ist der Cyclopropanring nachweisbar; da im NMR-Spektrum zwei Methoxysignale bei 3.56 und 3.37 ppm auftreten, darf die symmetrische Bindung zwischen C-6 und C-7 in **22** nicht angegriffen worden sein und die Struktur **23** nicht zutreffen. Die andere Dihydroverbindung **A** ließ sich bei der chromatographischen Auftrennung der Hydrieransätze nicht rein abtrennen, da sie mit dem *trans*-Snoutanester **24**, der auch aus **22** in geringer Menge gebildet wird, überlappt. Da beide Dihydroderivate zum gleichen *cis*-Tetrahydro-isotwistanester **33** weiter hydriert werden können, müssen die beiden *cis*-Dihydroderivate **A** und **B** die Formeln **25** und **27** besitzen, die Zuordnung erfolgt weiter unten.

Beim Erhitzen des einen *cis*-Dihydroesters **27** mit Natriummethylat in Methanol werden zwei isomere *trans*-Dihydroester **29** und **31** gebildet, die auch bei der partiellen Hydrierung des *trans*-Snoutanesters **24** entstehen. Durch Chromatographie lassen sich beide rein abtrennen. Bei der weiteren Hydrierung entsteht aus beiden der gleiche *trans*-Tetrahydroester **35** und dieser wird ebenfalls bei der alkalischen Isomerisierung des *cis*-Tetrahydroesters **33** als einziges Produkt erhalten (GC). Präparativ erhält man den *trans*-Isotwistanester **35** am besten durch Hydrierung von *trans*-Snoutanester **24** mit PtO_2 in Eisessig. Das Rohprodukt enthält 95% **35** und nur 3% **29** und **31** und liefert beim Umkristallisieren reines **35**.

Bei der alkalischen Hydrolyse von **33** und **35** entsteht die gleiche *trans*-Dicarbonsäure **36**; die *cis*-Säure **34** konnte nach Rückveresterung nicht nachgewiesen werden. Der *Grob*-Abbau der Säure **36** liefert ein Olefin **40**, das bei der Hydrierung einen gesättigten tricyclischen Kohlenwasserstoff ergibt, der nach Schmelzpunkt und den Spektren mit Isotwistan **39**⁶⁾ übereinstimmt.

Genauso wurde auch der *cis*-Dihydroester **27** zum Säuregemisch **30**, **32** verseift und daraus das Olefin **37** erhalten. Dieses ergibt bei der Hydrierung nach Aufnahme von einem Moläquivalent den bekannten Tetracyclus **38**⁶⁾, der bei der weiteren Hydrierung ebenfalls und ausschließlich Isotwistan **39** ergibt. So liefert auch die Hydrierung von Snouten **42** über **41** und **38** nur Isotwistan **39**. *Tichy* und *Sicher*⁶⁾ haben bereits festgestellt, daß bei der Hydrierung von **38** mit Platin in Eisessig praktisch nur Isotwistan **39** entsteht. Damit ist die Konstitution aller vom Snoutan abgeleiteten Di- und Tetrahydroderivate bewiesen, die Konfigurationsbestimmung wird weiter unten vorgenommen.

In dieser Arbeit wurde bei der Hydrierung der Snoutanderivate **22**, **24** und **42** sowie der Dihydro-Zwischenprodukte **27**, **29**, **31**, **37** und **38** erfolglos nach geringen Mengen der Twistanderivate **9**, **11** und **13** sowie Twistan **17** gesucht. 1% hätten leicht, 0.1% noch mit Sicherheit gaschromatographisch in den Hydrierungsprodukten gefunden werden können, denn die Retentionszeiten von **9** und **33**, von **11**, **13** und **35** sowie **17** und **39** unterscheiden sich hinreichend (Tab. 2 und 3).

Diskussion

Unter den hier angegebenen Bedingungen verläuft die Hydrierung der Basketanderivate so, daß zunächst eine der längsten Bindungen zwischen C-2–C-5, C-5–C-6, C-3–C-4 oder C-4–C-7 aufgeht und dann im gebildeten Dihydroprodukt (z. B. **16**)

eine zur Ebene durch die Atome C-1, C-10, C-9, C-8, C-5, C-4 schräg gegenüberliegende Bindung. Bei den Snoutderivaten (z. B. 41) werden jedoch beide Bindungen von der gleichen Seite des Moleküls geöffnet, wenn man es mit der Symmetrieebene betrachtet, die durch die C-Atome C-4, C-5 geht und die Bindung zwischen C-9 und C-10 halbiert. Es entsteht in jedem Falle das energieärmste System, Isotwistan 39 ist nach Berechnungen von Engler, Andose und Schleyer¹¹⁾ um 5 kcal/mol energieärmer als Twistan 17. Im Dihydrobasketan 16 ist die Bindung zwischen C-5 und C-2 die einzige aller C—C-Bindungen der Cyclobutanringe, die beim Öffnen aus zwei Vierringen einen Sechsring werden läßt; offenbar ist diese Bindung im Dihydroderivat 16 die längste und am meisten vorgespannte¹²⁾. Im Dihydrosnoutan 38 sind alle Bindungen des noch verbliebenen Dreiringes verschieden. Bei der Hydrogenolyse wird spezifisch nur diejenige zwischen C-3 und C-4 gespalten. Nach Öffnung der ersten Bindung (C-5—C-7) im Snoutan 41 wird offenbar im Molekülgerüst des Dihydrosnoutans 38 die Bindung zwischen den Atomen C-3 und C-4 mechanisch am stärksten belastet; diese Bindung sollte von allen des Dreiringes die längste sein. Eine Röntgenstrukturanalyse ist notwendig, um diese Voraussage zu prüfen. Es bedarf weiterer Beispiele, um zu sehen, ob diese jetzt an zwei Beispielen gefundene Regelmäßigkeit allgemeine Gültigkeit besitzt. Es ist eine interessante Frage, ob in solchen Polycyclen immer die längste Bindung am kleinsten Ring diejenige ist, deren hydrogenolytische Öffnung zum thermodynamisch stabilsten aller möglichen Hydrierungsprodukte führt.

Konfigurationsbestimmung an den Dihydrozwischenstufen¹³⁾

Die Konfiguration der Twistanester 9, 11 und 13 geht aus den NMR-Spektren eindeutig hervor (Tab. 1). Die α -Wasserstoffatome an C-4 und C-5 vom *cis*-Twistanester 9 erkennt man im NMR-Spektrum als Dublett von Dubletts bei 2.98 ($J = 10$ und 3.6 Hz) und verbreitertes Dublett bei 2.80 ppm ($J = 10$ und < 1 Hz). Am Dreiding-Modell (Abb. 1) nehmen sie einen Torsionswinkel von $\alpha 28^\circ$ zueinander ein und sie koppeln mit einer Konstante von 10 Hz. Das $H\alpha$ -Atom an C-4 steht zum tertiären $H\beta$ -Atom an C-3 in einem Winkel β von 76° , was zu einer Kopplungskonstante von $J < 1$ Hz führt. Das verbreiterte Dublett bei 2.80 ppm gehört somit zum $H\alpha$ an C-4. Zwischen den Wasserstoffatomen an C-5 und C-6 liest man am Modell einen Winkel von $\beta' = 46^\circ$ ab, so daß man die Kopplungskonstante von 3.6 Hz diesen beiden H-Atomen zuordnen muß. Das Quartett bei 2.98 Hz muß also dem $H\alpha'$ -Atom an C-5 zugeordnet werden. Anhand dieser Daten kann man nun die Konfiguration der beiden möglichen *trans*-Twistanester 11 und 13 festlegen. Das tiefer schmelzende Isomere (Schmp. $43-45^\circ\text{C}$) wandert bei der DC und GC schneller als das höher schmelzende (Schmp. $76-77^\circ\text{C}$). In 11 und 13 sind die α -Wasserstoffatome an C-4 und C-5 jeweils isochron, sie unterscheiden sich jedoch in den Torsionswinkeln zueinander ($\alpha = 92^\circ$ und 150°) und entsprechend zu den β -Wasserstoffatomen ($\beta = 46^\circ$ und 76° , Abb. 1). Der tiefer schmelzende Ester liefert im NMR-Spektrum bei 3.21 ppm ein mit 3.6 Hz aufgespaltenes Dublett für zwei $H\alpha'$ -Atome und muß demnach die *4endo,5exo*- oder *anti-trans*-Konfiguration 11 besitzen.

¹¹⁾ E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).

¹²⁾ Bicyclo[2.2.0]hexan wird ausschließlich zu Cyclohexan hydriert; E. E. v. Tamelen und D. Carty, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6102 (1971). Die mittlere Bindung wurde mit 1.58 Å deutlich länger als die anderen (1.56, 1.54 Å) gefunden; B. Anderson und R. Srinivasan, Acta Chem. Scand. **26**, 3468 (1972).

¹³⁾ Bei 4—9, 11, 13, 25, 27, 29 und 31 bezieht sich die *exo*- und *endo*-Bezeichnung der Substituenten auf die Lage zur Hauptbrücke im zugrunde liegenden bicyclischen System.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Ester

	IR (CCl ₄) cm ⁻¹	Lsm.	CO ₂ CH ₃	H ₂ c ^α	J _{αα'}	NMR δ = ppm (Protonenzahl), J (Hz)	übrige
	ν _{CH}				J _{αβ}	H _{ββ'}	
1	2983	CCl ₄	3.57	s	2.74 vb	<1	m 2.95–3.40 Sp 3.12 (8)
	2955 sh	C ₆ H ₆	3.41	s	2.65 vb	<1	m 2.70–3.30 (8)
3	2979	CCl ₄	3.66	s	2.96 vb	<1	m 2.95–3.20 Sp 3.10 (6)
	2956	C ₆ H ₆	3.38	s	3.30 vb	<1	sbr 2.85–3.15 Sp 3.02 (8)
4	2955	CCl ₄	3.59	dd	2.81	2.8	m 1.85–3.00 (10)
		C ₆ H ₆	3.49	dd	2.43 ^a vb	<1	m 1.70–2.80 (10)
5	2956	CCl ₄	3.40	dd	2.81	2.8	m 2.00–2.50 (6) d 1.88 (1) d 1.62 (1)
		C ₆ H ₆	3.58	dd	2.40 ^a vb	<1	m 1.60–2.80 (7) dd 1.20 (1) J = 12.0 und 4.0 Hz
6		CCl ₄	3.65	dd	3.32	3.8	m 1.40–3.00 (10)
		CDCl ₃	3.64	dd	3.04	?	m 1.40–3.00 (10)
7		CCl ₄	3.71	t	3.14	3.0	m 1.45–2.90 (10)
		CDCl ₃	3.68	d	3.03 vb	<1	m 1.40–2.90 (10)
cis-8	2953 br	CCl ₄	3.64	d	2.75	?	m 1.70–2.22 Sp 1.81 (10)
		C ₆ H ₆	3.76	d	3.16	3.0	m 1.70–2.25 Sp 1.90 (12)
trans-8	2951 br	CCl ₄	3.70	d	2.89	<1	m 1.20–2.20 Sp 2.07 (12)
		C ₆ H ₆	3.59	s	2.61 vb	2.2	m 1.15–2.20 Sp 1.92 (10)
9	2951	CCl ₄	3.46	s	2.58 vb	?	m 1.00–2.00 Sp 1.55 (10)
		C ₆ H ₆	3.67	dd	3.14	3.6	m 0.90–1.80 Sp 1.39 (9)
11	2954	CCl ₄	3.64	dt	2.91	1.5	m 2.35 (2)
		C ₆ H ₆	3.36	dd	3.50	?	m 2.17 (2)
13	2952	CCl ₄	3.35	dm	3.27	3.7	m 2.22 (3)
		C ₆ H ₆	3.61	dd	2.98	3.6	m 2.25 (2)
2874	2893	CCl ₄	3.58	d	2.80 vb	<1	m 1.70 (2) m 0.80–1.55 Sp 1.33 (8)
		C ₆ H ₆	3.54	dd	2.96	<1	m 1.00–2.00 Sp 1.55 (10)
2874	2893	CCl ₄	3.38	d	2.66 vb	<1	m 0.85–1.80 Sp 1.53 (10)
		C ₆ H ₆	3.66	d	3.21	3.6	m 1.70 (2) m 0.80–1.55 Sp 1.33 (8)
2874	2893	CCl ₄	3.32	d	3.48	<1	m 1.00–2.00 Sp 1.55, 1.32 (10)
		C ₆ H ₆	3.64	s	3.00 vb	<1	m 0.80–1.80 Sp 1.32 (10)

Tab. 1 (Fortsetzung)

22	IR (CCl ₄) cm ⁻¹ ν _{C=O}	Lam.	CO ₂ CH ₃	Hax'	Jax'	NMR δ = ppm (Protonenzahl), J(Hz)		übrige
						J _{αβ}	J _{αβ'}	
	3061, 2845	CCl ₄	3.58	s	2.98 vb	<1	<1	m 1.30-1.90 (6)
	3031							
	2997	C ₆ H ₆	3.43	s	2.92 vb	<1	<1	m 1.38-1.90 (4) m 1.16 (2)
	2954							
24	3033	CCl ₄	3.72	s	3.17 vb	<1	<1	m 1.10-1.90 (6)
	2998							
	2956	C ₆ H ₆	3.38	s	3.52 vb			m 1.20-1.80 (6)
	2846							
27	3028	CCl ₄	3.59	dd	2.87	9.5	<1	m 2.48 (2)
	2997			d	2.80	9.5		
	2954	C ₆ H ₆	3.56	dd	2.88	9.8	<1	m 2.65 (1)
	2871		3.37	d	2.63	9.8	<1	m 2.52 (1)
29	3025	CCl ₄	3.65	dd	3.47	2.5	3.2	m 2.54 (2)
	2996			dd	3.01	2.5		m 2.58 (2)
	2955	C ₆ H ₆	3.36	dd	3.80			m 0.80-1.95 (7) q 0.57 (1) J = 6.8 Hz
	2870		3.33	ca	3.30			m 1.77 (2) m 0.95-1.60 (5) q 0.67 (1) J = 6.8 Hz
31	3025	CCl ₄	3.68	dd	3.10	9.0	≈1	m 0.50-1.90 (8)
	2998		3.64	dt	2.92	9.0		m 0.70-2.20 (8)
	2955	C ₆ H ₆	3.44	3.42				m 2.42 (2)
	2871		3.38	dd	3.27			m 2.47 (2)
		CDCl ₃	3.75	dd	3.20	9.0	1.2	m 0.55-1.80 (8)
			3.70	dt	3.03	9.0	1.2	m 0.80-2.15 (8)
33	2995	CCl ₄	3.58	dd	3.08	11.5	2.3	m 2.48 (2)
	2954 sh			dt	2.66	11.5	2.0	m 0.70-2.30 (12)
	2875	C ₆ H ₆	3.46	dd	3.00	11.0	2.0	m 0.60-2.00 (10)
			3.44	dt	2.57	11.0	1.8	m 2.32 (2)
35	2998	CCl ₄	3.65	dd	3.26	6.2	2.0	m 0.70-2.20 (12)
	2952			dt	2.87	6.2	1.9	m 0.65-2.15 (12)
	2873	C ₆ H ₆	3.38	dd	3.61	6.5	1.7	
			3.36	dt	3.20	6.5	1.8	

sh = Schulter, vb = verbreitert, br = breit, Sp = Spitze.
*) Extrapoliert aus verschobenen Spektren mit (DPM)₃Eu.

Der höher schmelzende Ester zeigt dagegen für die H α -Atome nur ein wenig verbreitertes Singulett bei 3.00 ppm ($J_{H\alpha, H\beta} < 1$ Hz) und kann nur die andere *4exo,5endo*- oder *syn-trans*-Konfiguration **13** haben, in der die Estergruppen näher beieinander ($\alpha = 92^\circ$) stehen als in **11** ($\alpha = 150^\circ$).

Die isomeren *cis*-Dihydro-basketanester **4** und **5** sowie die *trans*-Dihydro-basketanester **6** und **7** wurden in der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ noch nicht den Formelpaaren zugeordnet. Da der tiefer schmelzende *trans*-Dihydroester (Schmp. 33°C), der auch im Dünnschicht- und Gaschromatogramm schneller wandert, spezifisch zum *anti-trans*-Twistanester **11** hydriert wird, muß ihm ebenfalls die *9endo,10exo*- oder *anti-trans*-Konfiguration **6** zukommen. Dementsprechend zeigt sein NMR-Spektrum die beiden anisochronen H $\alpha\alpha'$ -Atome als doppeltes Dublett und Triplett bei 3.41 und 3.14 ppm; die drei Kopplungskonstanten $J_{9-H\alpha'-10-H\alpha}$, $J_{9-H\alpha'-8-H\beta'}$ und $J_{10-H\alpha-1-H\beta}$ liegen alle in der Größe von 3.0–3.8 Hz. Der höher schmelzende *trans*-Dihydroester (Schmp. $65-66^\circ\text{C}$) wird bei der Hydrierung spezifisch in den *4exo,5endo*- oder *syn-trans*-Twistanester **13** übergeführt und muß daher die gleiche Konfiguration **7** besitzen. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung erscheinen im NMR-Spektrum von **7** die H $\alpha\alpha'$ -Atome als AB-Quartett bei 3.16 und 2.89 ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{9-H\alpha-10-H\alpha'} = 9$ Hz, die beiden Kopplungskonstanten $J_{9-H\alpha-8-H\beta}$ und $J_{10-H\alpha'-1-H\beta'}$ sind beide < 1 Hz.

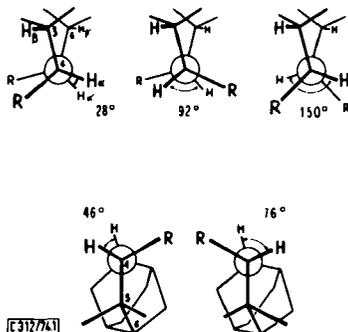


Abb. 1. Winkel zwischen den 3-H-, 4-H-, 5-H- und 6-H-Bindungen zu den C-Atomen am Twistangerüst (z. B. **9**, **11** und **13**); bei **4-7**, **25**, **27**, **29** und **31** sind die Winkel für die 8-H-, 9-H-, 10-H- und 1-H-Bindungen ähnlich

Die Konfiguration der *cis*- und *trans*-Isotwistanester **33** und **35** ergibt sich aus der Herstellung und Isomerisierung **33** \rightarrow **35** eindeutig. Bei beiden Dihydro-snoutanestern **29** und **31** ist die Situation der miteinander koppelnden Atome 8-H β , 9-H α , 10-H α und 1-H β analog zu der in **6** und **7**, so daß man deren Konfiguration aus den NMR-Signalen der H α -Atome ohne Zweifel festlegen kann. Im bei $60-61.5^\circ\text{C}$ schmelzenden Isomeren beobachtet man bei 3.47 und 3.01 ppm je ein doppeltes Dublett mit $J_{H\alpha\alpha'} = 2.5$, $J_{H\alpha H\beta} = 3.2$ und $J_{H\alpha' H\beta'} = 3.8$ Hz, was wie bei **6** eine *9endo,10exo*- oder *anti-trans*-Konfiguration der Estergruppen und Formel **29** anzeigt. Im anderen Isomeren vom Schmp. $59-60^\circ\text{C}$ erkennt man analog zu **7** die H α -NMR-Signale bei 3.10 und 2.92 ppm jeweils als doppeltes Dublett und Dublett von kaum aufgelösten Triplets mit $J_{H\alpha\alpha'} = 9.0$ und $J_{H\alpha H\beta}$ sowie $J_{H\alpha' H\beta'} \approx 1$ Hz, womit nur die *9exo,10endo*- oder *syn-trans*-Konfiguration **31** vereinbar ist.

Bei den Isomerenpaaren der *cis*-Dihydroester des Basketans **4** und **5** sowie des Snoutans **25** und **27** sind für die H α - und H β -Atome in den NMR-Spektren sehr ähnliche Kopplungsmuster zu erwarten, und außerdem sind die entsprechenden Signale nicht genügend vom großen Haufen der übrigen abgesetzt. Deshalb wurden die NMR-Spektren von **4**, **5** und **27** und zum Vergleich auch von **9** mit dem Verschiebungsreagenz Tris(dipivaloymethan)euro-

pium ((DPM)₃Eu) auseinandergezogen. Mit steigender Zugabe des Europiumkomplexes werden dabei die einzelnen Signale entsprechend der Entfernung ihrer Protonen zum Schwermetall unterschiedlich stark zu tieferem Magnetfeld verlagert. Aus den so erhaltenen Verschiebungsdiagrammen läßt sich die Konfiguration des Substanzpaares **4** und **5** und des einen *cis*-Dihydro-snoutanesters zu den beiden Formeln **25** und **27** zweifelsfrei zuordnen.

In den Verschiebungsbildern (Abb. 2) erkennt man, daß stets eine der Estergruppen viel stärker verschoben wird als die andere; hier seien aber nur die für die Konfigurationsbestimmung wichtigsten Argumente aus den Spektren angeführt.

Nach dem Ausmaß der Verschiebung (von 0.0 bis 0.3 mol (DPM)₃Eu pro mol Substanz) kann man die Signale der H-Atome am Molekülgerüst in jedem Verschiebungsbild in drei Gruppen ordnen, I solche, die so stark oder sogar noch stärker verschoben werden als die der einen Estergruppe, II solche, die im Ausmaß der Verschiebung der anderen Estergruppe folgen, und III solche, die deutlich weniger vom Shiftreagenz beeinflußt werden. Anhand der am Dreiding-Modell abgelesenen und gemittelten Abstände der einzelnen Wasserstoffatome zu den Carbonyl-Sauerstoffatomen der beiden Estergruppen lassen sich die Wasserstoffatome ebenfalls in Gruppen I, II und III einteilen. Die so gemittelten Abstände (in Å) sind natürlich fiktiv, denn es wurden auch solche Konformationen der beweglichen Estergruppen berücksichtigt, in denen das Verschiebungsreagenz nicht genügend Platz hat. Der Fehler zum wirklichen mittleren Abstand der H-Atome zum Schwermetall wird bei den kleinen Abständen natürlich besonders groß sein, so daß die Reihenfolge der gemessenen Verschiebungen und am Modell ermittelten Abstände innerhalb einer Gruppe nicht immer richtig herauskommt. Der Vergleich zwischen den Formeln, in denen die H-Atome der I-Gruppe (2.0–3.2 Å) als schwarze Kreise, die der II-Gruppe (3.3–4.3 Å) als schraffierte Kreise und die der III-Gruppe (> 4.6 Å) als leere Kreise markiert sind, und den Verschiebungsbildern lehrt aber, daß die Übereinstimmung am in der Geometrie bekannten Modell **9** befriedigt.

Im NMR-Spektrum von **9** (Abb. 2a) wird das Signal des 2'-H γ_1 , das den Estergruppen am nächsten ist, auch am stärksten verschoben, dann folgen in Gruppe I 4-H α , 3-H β und 5-H α' , in Gruppe II sind es drei H-Atome und in III sieben.

Nun können die beiden isolierten *cis*-Dihydro-basketanester vom Schmp. 43–44°C und 55–56°C (Verbindungen A und B in Lit.¹¹) den Formeln **4** und **5** zugeordnet werden. Das Verschiebungsbild des tiefer schmelzenden Isomeren (Abb. 2b) zeigt, wie das von **9**, ein den Estergruppen zugewandtes und am stärksten verschobenes 7-H γ_1 -Atom an und in den Gruppen I vier, II drei und III fünf H-Atome, was nur mit der Konfiguration Tetracyclo-[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9*exo*,10*exo*-dicarbonsäure-dimethylester (**4**) vereinbar ist. Im Verschiebungsbild des höher schmelzenden Isomeren (Abb. 2c) ist kein so stark verschobenes H γ zu erkennen, und die Verteilung auf die Gruppen wird zu I drei, II drei und III sechs abgelesen, wie es den Abständen im Formelbild 5 entspricht. Somit besitzt dieses Isomere die Konfiguration des Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9*endo*,10*endo*-dicarbonsäure-dimethylesters (**5**).

Der eine isolierte *cis*-Dihydro-snoutanester zeigt im Verschiebungsdiagramm (Abb. 2d) eine Aufteilung der Signale in die Gruppen: I vier, II zwei und III sechs H-Atome, die nur zur Formel **27** und nicht zu **25** (I vier, II drei, III fünf) paßt. Im Verschiebungsbild von **25** müßte man wie in dem von **9** und **4** ein besonders stark verschobenes 7-H γ erkennen können, da das eine H-Atom der einen CH₂-Gruppe den Estergruppen zugewandt ist, und das ist in Abb. 2d nicht zu finden. Auffallend dagegen ist das mittelstark verschobene und somit den Estergruppen recht nahe stehende 3-H γ -Cyclopropan-Wasserstoffatom bei 0.57 ppm im Spektrum von **27**. In **25** gehören alle H-Atome am Dreiring zur Gruppe III. Deshalb muß der isolierte *cis*-Dihydro-snoutanester vom Schmp. 83–84°C die 9*endo*,10*endo*-Konfiguration **27** besitzen.

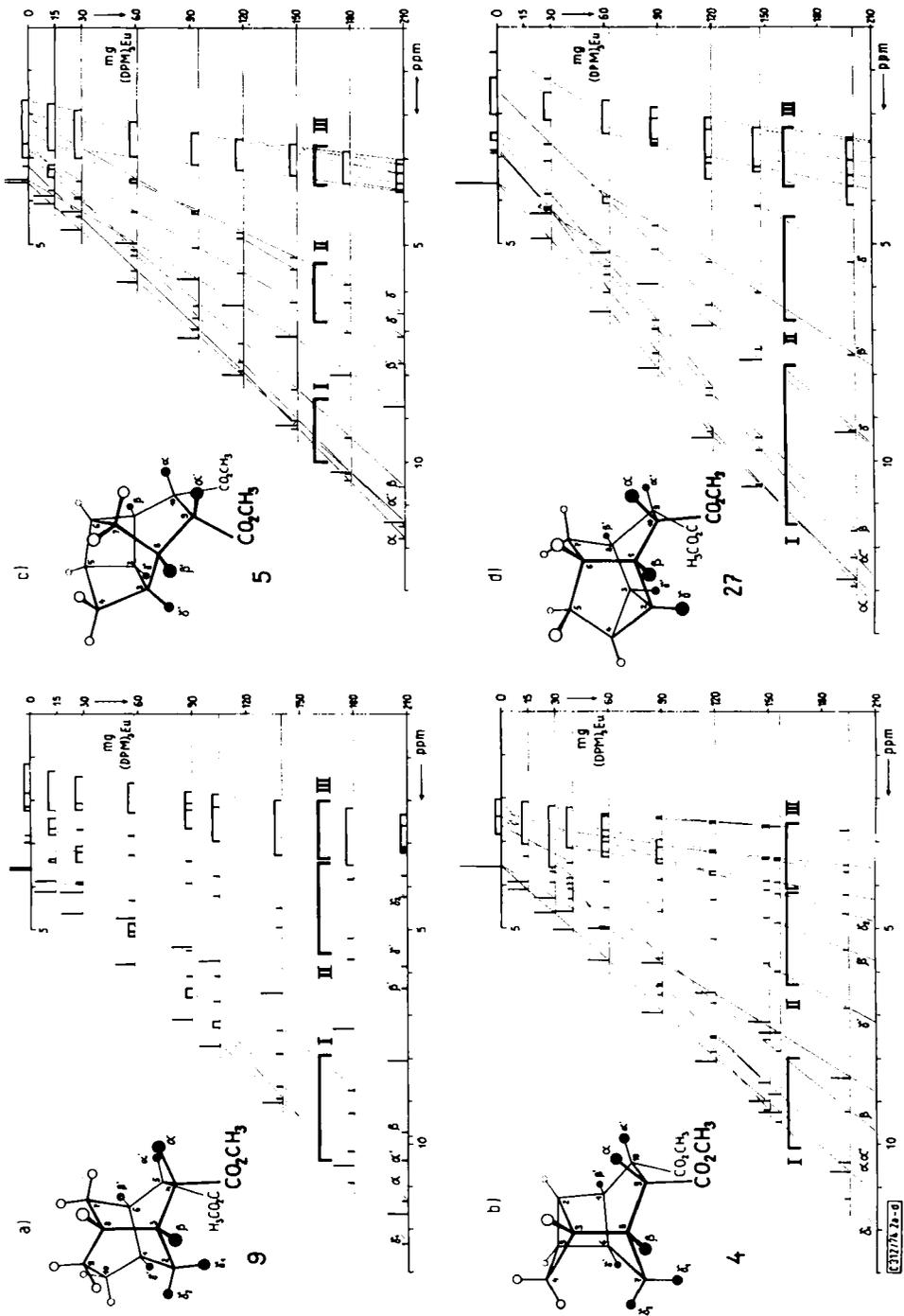


Abb. 2. Formeln und Verschiebungsbilder der Verbindungen: a) cis-Twistanester 9, b) cis-Dihydro-basketanester 4, c) cis-Dihydro-basketanester 5, d) cis-Dihydro-basketanester 27

Diese Zuordnungen wurden durch Entkopplungsversuche einzelner Protonensignale in den verschobenen NMR-Spektren bekräftigt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die finanzielle Unterstützung, *Frl. I. Gerhardt* für die Aufnahme der IR-Spektren, *Frl. I. Schneider* für die experimentelle Mitarbeit, *Frl. A. Dietrich* für viele Gaschromatogramme, Herrn Dr. *U. I. Záhorszky* und Herrn *U. Tanger* für die Massenspektren und den Herren Dr. *H. Röttele* und *W. Dehm* für zahlreiche NMR-Spektren. Vergleichspräparate von **17** und **18** wurden mir freundlicher Weise von Herrn Dr. *M. Tichy*, Prag, und Cyclooctatetraen von der *BASF AG*, Ludwigshafen, überlassen, wofür ich mich ebenfalls herzlich bedanke.

Experimenteller Teil

Schmp.: Heitzschmikroskop Reichert, Wien; bei leicht sublimierenden Verbindungen in abgeschmolzenen Kapillaren im Ölbad und stets mit Eichsubstanzen korrigiert. IR: Perkin Elmer 421, wenn nicht anders vermerkt in KBr, in CCl_4 in ca. 10^{-3} M Lösung und 5 cm Schichtdicke. NMR 60 MHz: Varian 56/60 A mit TMS als internem Standard; 100 MHz: Jeolco JNM-MH-100 Spektrometer. GC analytisch: Perkin Elmer F6, Flammenionisationsdetektor; GC präparativ: Varian Autoprep A-700. Für die Säulenchromatographie verwendete man feines Kieselgel < 0.08 mm (Merck). Hydrierkatalysatoren: Palladium (10%) auf Aktivkohle (Merck); PtO_2 (Degussa).

Alle präparativen Hydrierungen wurden an einer Schüttelapparatur bei Raumtemp. ($18-22^\circ\text{C}$) und Normaldruck ausgeführt; Mengen < 100 mg hydrierte man ebenso, jedoch bei $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ und thermostatisierter Gasbürette.

Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen, bei den flüchtigen Kohlenwasserstoffen destillierte man sie über eine Vigreux-Kolonnen ab. Zur Analyse wurden alle Substanzen bei 1 Torr und $50-80^\circ\text{C}$ sublimiert.

Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan-4-exo,5-endo-dicarbonsäure-dimethylester (cis-Twistanester, 9)

a) 1.720 g *9-endo,10-endo*-Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (Ester B, Schmp. $57-59^\circ\text{C}$, Lit.¹⁾: $55-56^\circ\text{C}$, **5**) wurden in 80 ml Methanol mit 600 mg Pd/C hydriert, wobei nach einer h ca. 180 ml H_2 und nach vier h 240 ml H_2 verbraucht wurden und die Reaktion zum Stillstand kam. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand bei -40°C aus wenig n-Pentan kristallisiert: 1.694 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. $35-38^\circ\text{C}$.

b) 1.900 g *cis*-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (*cis*-Basketanester, **14**) wurden wie unter a) hydriert. Nach ca. 8 h und einem Verbrauch von 395 ml H_2 wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. verdampft. Der ölige Rückstand enthielt nach dem Gaschromatogramm 86% **9**, 8% *cis*-Isotwistanester **33**, 5% *cis*-Dihydro-snoutanester **27** sowie 1-2% **5** und wurde an SiO_2 mit Cyclohexan/Äther (85:15) chromatographiert. Die erste substanzhaltige Fraktion (8 mg) wurde verworfen, die folgenden Fraktionen (je 12 ml) 2-14 enthielten 1.362 g weitgehend reines **9**, die Fraktionen 20-23 zusammen 239 mg hauptsächlich **27**. Die Hauptmenge ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Pentan bei -40°C 851 mg (44%) farblose Kristalle, die nach Sublimation bei 1 Torr und 100°C bei $35-38^\circ\text{C}$ schmolzen und nach GC und IR-Spektrum rein waren und mit dem obigen Präparat übereinstimmen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99

Gef. C 66.51 H 8.03 Mol.-Masse 252 (MS)

¹⁴⁾ *W. G. Dauben, C. H. Schallhorn und D. L. Whalen, J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1446 (1971).

Aus den Fraktionen 20–23 erhielt man analog 84 mg (4.4 %) farblose Kristalle vom Schmp. 81–83°C, die mit 27 übereinstimmen (GC. IR, Schmp.).

Umlagerungen am Katalysator: 10 mg im GC reines 1 wurden mit 20 mg Pd/C in 5 ml Methanol 24 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren und Abdampfen i. Vak. zeigte der Rückstand im GC 1 mit 10% *cis*-Snoutanester 22 an, in n-Hexan waren es unter gleichen Bedingungen ca. 4.0%. *trans*-Basketanester 3 wurde in Methanol analog ebenfalls zu 10% in *trans*-Snoutanester 24 umgelagert.

Die Isomerisierung von Basketen (21) konnte nicht gaschromatographisch verfolgt werden, da sich 21 bereits beim Einspritzen in den 150°C heißen Einspritzblock teilweise in Snouten (42) umlagert, bei Blocktemperaturen unter 120°C war 42 noch deutlich nachweisbar, die Peaks wurden jedoch breiter und bildeten Schwänze. Deshalb wurde eine Lösung von 70 mg 21 in 2 ml Tetradeuteriomethanol mit 100 mg Pd/C bei 20°C gerührt und NMR-spektroskopisch zu bestimmten Zeiten untersucht. Die Bildung von Snouten (42) war nach 6 h gerade eben und nach 70 h mit 8.5% gut an der Intensitätsabnahme der Signale bei 3.70 und 2.66 ppm und dem Auftauchen der Signale von 42 bei 2.16 und 1.57 ppm erkennbar.

*exo-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan-7*exo,8*exo-dicarbonsäure-dimethylester (cis-8):* 3.80 g *cis*-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester¹⁰⁾ wurden mit 500 mg Pd/C in 70 ml Methanol hydriert, wobei in 2 h ca. 730 ml H₂ (ber. 740 ml) aufgenommen wurden. Filtrieren, Abdampfen i. Vak. und Trocknen des zunächst öligen Rückstandes ergaben 3.69 g (96%) farblose Kristalle vom Schmp. 61–63°C. Zur Analyse sublimierte man bei 1 Torr und 50–60°C und kristallisierte aus Methanol/Wasser; farblose Blättchen vom Schmp. 64–65°C (Lit.¹⁰⁾: 60–62°C).

*exo-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan-7*endo,8*exo-dicarbonsäure-dimethylester (trans-8):* 500 mg *cis*-8 wurden in einer Lösung von 20 mg Natrium in 50 ml Methanol 3 h rückfließend unter H₂O- und CO₂-Ausschluß gekocht, dann wurde die Lösung i. Vak. bis zu einem dicken Brei eingengt, dieser in Benzol aufgenommen und mit 2 N H₂SO₄ sowie H₂O gewaschen. Die getrocknete Benzollösung verdampfte man i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus n-Pentan bei –40°C. Dabei erhielt man 225 mg (45%) farblose Kristalle, die nach Sublimation i. Vak. und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei 54–56°C schmolzen.

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99

cis-8: Gef. C 66.40 H 8.04 Mol.-Masse 252 (MS)

trans-8: Gef. C 66.61 H 8.27 Mol.-Masse 252 (MS)

exo-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-7-en (7-Olefin entspr. 19): 3.69 *cis*-8 wurden in 25 ml Methanol mit 1.40 g NaOH in 25 ml H₂O 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann zog man das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend ab und säuerte den Rückstand bei 0°C mit 2 N H₂SO₄ langsam an, wobei 3.18 g (94%) *exo*-Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan-7*endo,8*exo-dicarbonsäure vom Schmp. 230–231°C kristallin ausfielen; aus Methanol/Benzol Schmp. 231–232°C (Lit.¹⁰⁾: 228–230°C), Mol.-Masse 224 (MS).

Eine Lösung von 1.32 g obiger Säure in 10 ml trockenem Pyridin versetzte man mit 2.60 g Blei(IV)-acetat und erwärmte unter Rühren, bis bei 40°C CO₂-Entwicklung einsetzte. Man rührte noch 20 min bei 60°C, kühlte, versetzte mit n-Pentan und säuerte mit 2 N H₂SO₄ an. Die Pentanphase wurde mit H₂SO₄ und H₂O gewaschen, getrocknet und vorsichtig eingedampft. Die Destillation des Rückstandes bei ca. 1 Torr lieferte 222 mg (28%) farbloses Öl, das z. T. erstarrte. Fraktionierte Sublimation bei 1 Torr und 50°C ergab als Hauptfraktion 170 mg wachsartige Kristalle, die ab 60°C erweichten, der Rest schmolz bei 65–67°C. Diese Hauptfraktion, sowie z. T. flüssige Vor- und Nachläufe enthielten nach dem GC über 99%

einer Komponente. Dieses Olefin wurde bereits auf anderem Wege als farblose Flüssigkeit erhalten¹⁰.

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51
Gef. C 89.13 H 10.68 Mol.-Masse 134 (MS)

Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan (19): 78 mg des obigen reinen Olefins (entspr. 19) hydrierte man in 8 ml Methanol mit 100 mg Pd/C, wobei in wenigen min ca. 14 ml H₂ verbraucht wurden. Nach einer h wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung zwischen viel H₂O und n-Pentan verteilt. Die Pentanphase ergab nach mehrfachem Waschen mit H₂O, Trocknen, Abdampfen und Sublimation des Rückstandes bei ca. 1 Torr und 50°C 59 mg (75%) farblose wachsartige Kristalle, die ab 100°C zu einem Film zusammenliefen, aber erst bei 110–112°C richtig schmolzen. Auch 19 wurde bereits als farblose Flüssigkeit beschrieben¹⁰. Nach dem GC enthielt das Präparat nur < 1% des Olefins.

$C_{10}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84
Gef. C 88.37 H 11.58 Mol.-Masse 136 (MS)

Hydrierung von trans-Basketanester 3: 10 mg wurden mit 20 mg Pd/C in 3 ml Methanol 8 h hydriert, der Abdampfrückstand der filtrierten Lösung zeigte im GC etwa gleiche Teile 11 und 13 (zusammen 86%) sowie 8% 35 und 6% 31.

Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan-4endo,5exo- und -4exo,5endo-dicarbonsäure-dimethylester (anti-trans- und syn-trans-Twistanester 11 und 13)

a) Die bei der Hydrierung von *trans*-Basketanester 3 erhaltenen *trans*-Dihydro-basketanester 6 und 7¹⁾ wurden jeder für sich mit 50 mg Pd/C in 50 ml Methanol hydriert. 33.4 mg 6 (Schmp. 33°C) nahmen 4.9 ml H₂ auf und gaben nach Kristallisation (n-Pentan) und Sublimation bei 1 Torr und 100°C 28.4 mg farblose Kristalle 11 vom Schmp. 42–45°C. 21.4 mg 7 (Schmp. 65–66°C) ergaben analog 20.1 mg 13 vom Schmp. 74–76°C, beide Präparate stimmten im IR, GC und DC mit denen nach b) überein.

b) Durch Isomerisierung von *cis*-Twistanester 9: 120 mg 9 wurden in 3 ml 0.5 N Natriummethylatlösung in Methanol 2.5 h rückfließend unter CO₂-Ausschluß gekocht, dann wurde die Lösung i. Vak. eingengt und der Rückstand mit 2 N H₂SO₄ angesäuert und mit Benzol aufgenommen. Der Benzolextrakt wurde gewaschen, getrocknet und i. Vak. abgedampft. Das GC zeigte ca. 40% 11 und 60% 13 aber kein 9 an. 105 mg des Gemisches chromatographierte man an SiO₂ mit n-Hexan/Essigester (9:1) und erhielt in den ersten Fraktionen 23.4 mg reines 11, dann folgten 6 mg Gemisch und dann 48 mg reines 13. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Pentan bei –40°C und Vakuumsublimation erhielt man jeweils farblose Kristalle: 13.5 mg *anti-trans*-Twistanester 11 vom Schmp. 43–45°C und 33 mg *syn-trans*-Twistanester 13 vom Schmp. 77.5–78°C.

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99
11: Gef. C 66.80 H 7.82 Mol.-Masse 252 (MS)
13: Gef. C 66.52 H 8.08 Mol.-Masse 252 (MS)

Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan-4endo,5exo- und -4exo,5endo-dicarbonsäuren (anti-trans- und syn-trans-Twistandicarbonsäuren 12 und 14): 1.639 g 9 wurden in 15 ml Methanol mit 620 mg Natriumhydroxid in 15 ml Wasser versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht und anschließend i. Vak. fast zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, der Äther verworfen und der Rückstand bei 0°C mit 2 N H₂SO₄ langsam unter Rühren angesäuert, wobei die sich zuerst zäh abscheidende Säure kristallin wurde. Abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, resultierten 1.384 g (95.4%) farblose Kristalle vom Schmp. 238–244°C. Bei mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol/Benzol erhält man eine

Spitzenfraktion vom Schmp. 290–295°C, die Hauptmenge schmilzt von 250–257°C und der Rest von 220–240°C. Eine hochschmelzende Probe wurde bei 140–150°C i. Hochvak. sublimiert.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.20 H 7.39 Mol.-Masse 224 (MS)

Eine hochschmelzende Probe wurde in Methanol mit äther. Diazomethanlösung verestert. Abdampfen und Umkristallisieren aus n-Pentan ergab **13** vom Schmp. 76–77.5°C.

Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]dec-4-en (Twisten, 18): Eine trockene Lösung von 1.120 g Gemisch der Säuren **12** und **14** in 15 ml Pyridin wurde mit 2.24 g trockenem Bleitetraacetat versetzt und unter Rühren erwärmt. Bei 45°C setzte lebhaftes CO₂-Entwickeln ein, die in 5 min bei 50°C beendet war. Man erwärmte noch 15 min auf 60°C, kühlte und säuerte die hellbraune Lösung unter n-Pentan mit 2 N H₂SO₄ bei 0°C an. Die Lösung wurde mehrmals mit n-Pentan ausgeschüttelt, die Apparatur und Vorlage mit n-Pentan gespült und die vereinigten Pentanlösungen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann destillierte man das Lösungsmittel weitgehend über eine Vigreux-Kolonnen ab und chromatographierte rasch mit n-Pentan an SiO₂. Das Eluat wurde wie oben abgedampft und der Rückstand bei 1 Torr und 80°C sublimiert: 212 mg (36%) wachsartige farblose Kristalle vom Schmp. 122–124°C, nach Umkristallisieren einer Probe aus Methanol 124–126°C (Lit.⁶): 128.5–129°C), im Schmp., Misch-Schmp., GC und NMR-Spektrum übereinstimmend mit einer authent. Probe. Mol.-Masse: Ber. 134, Gef. 134 (MS).

Im GC konnten keine Verunreinigungen > 1% erkannt werden. Eine Probe wurde mit Pd/C in Methanol hydriert, das Produkt war im GC einheitlich und stimmte mit authent. **17** überein.

Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan (Twistan, 17)

a) 10 mg **15**¹⁾ wurden in 5 ml Methanol mit 50 mg Pd/C bei Raumtemp. hydriert, wobei ein Moläquiv. H₂ in wenigen Minuten aufgenommen wurde und nach einem Verbrauch von ca. 3 ml die H₂-Aufnahme nach 3 h langsam zum Stillstand kam. Die filtrierte Lösung wurde mit n-Pentan und Wasser versetzt und die Pentanphase 3 mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das GC zeigte 95% **17** und 5% **16** an.

b) 100 mg **21** wurden in 5 ml Methanol mit 100 mg Pd/C wie oben hydriert, wobei ein Moläquiv. H₂ in ca. 5 min, das zweite in ca. 20 min und das dritte erst nach ca. 10 h aufgenommen wurde, insgesamt 58.6 ml H₂. Die Aufarbeitung wie oben ergab eine n-Pentan-Lösung, die vorsichtig i. Vak. in der Kälte abgedampft wurde. Den kristallinen Rückstand sublimierte man bei 1 Torr und 30–40°C, wobei 61 mg farblose Kristalle vom Schmp. 130–135°C erhalten wurden. Im GC erkannte man 69% **17** und 24% **39**, ca. 1% **19** und eine weitere Verunreinigung **Y** mit 6% und größerer Retentionszeit. Präparative GC von 48 mg ergaben 8.3 mg **39**, die noch durch 5% **17** verunreinigt waren, und 31 mg GC vollkommen reines **17**, farblose, leicht flüchtige wachsartige Kristalle vom Schmp. 162–163.5°C (Lit.: 163–164.8°C⁷), 163–163.5°C⁶). — NMR 100 MHz (CCl₄): verbr. s 1.65 (1), 1.53 (2) und 1.35 (1) ppm (Lit.⁷): 1.63 (1), 1.55 (2), 1.35 (1) ppm). Mol.-Masse: Ber. 136, gef. 136 (MS).

Unterbricht man die Hydrierung nach 6 h, so erkennt man im GC als Schulter des Peaks von **39** noch deutliche Mengen Dihydro-snoutan **38**; Dihydro-basketan **16** ist nicht mit Sicherheit nachweisbar, da es fast die gleichen Retentionszeiten besitzt wie **39** (Tab. 2).

Die Hydrierung von **21** in Eisessig mit PtO₂ liefert ein ähnliches Gemisch, das jedoch 12% eines weiteren unbekanntes Produktes **X** mit kleinerer Retentionszeit enthält, 25% **39**, 47% **17**, 5% **19** und 9% der bereits erwähnten unbekanntes Verbindung **Y**. Mit einer GC-MS-Kombination wurden die Mol.-Massen für **X** und **Y** zu 134 ermittelt, während **17** und **39** 136 lieferten. **X** und **Y** sind also Dinydro-basketanderivate.

Hydrierung von Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9endo,10endo-dicarbonsäure-dimethylester (cis-Snoutanester, 22)

a) 2.07 g 22¹⁴⁾ wurden mit 560 mg Pd/C in 100 ml Methanol 12 h hydriert, wobei 295 ml H₂ (ca. 1.5 Moläquiv.) verbraucht wurden und die H₂-Aufnahme sehr langsam wurde. Abfiltrieren und Auswaschen des Katalysators und Abdampfen i. Vak. ergaben 2.01 g farbloses Öl, das im GC 7 Komponenten anzeigte: Ausgangsmaterial 22 < 1%, 27 38%, 25 5%, 33 51%, 29 und 31 < 1%, 35 3%. Aus der Lösung des Hydrierungsproduktes in 10 ml n-Pentan kristallisierten bei -40°C farblose Kristalle; zweimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan/n-Pentan und fraktionierte Kristallisation der Mutterlaugen lieferten 626 mg 27, Schmp. 84–86°C. Der Mutterlaugenrückstand wurde an feinem Kieselgel mit n-Hexan/Essigester (9:1) chromatographiert und in Fraktionen von 10 ml aufgefangen. In den ersten vier wurden ca. 60 mg 35, 29, 31 und bereits etwas 33 verworfen, die folgenden 21 Fraktionen lieferten die Hauptmenge 33, das stets noch etwas < 5% 25 enthielt. Ab Frakt. 27 wurden die Abdampfrückstände fest und bestanden hauptsächlich aus 27. Umkristallisieren der letzten Fraktionen aus n-Pentan ergaben noch 130 mg 27 vom Schmp. 83–85°C.

Tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]decan-8exo,9exo-dicarbonsäure-dimethylester (cis-Isotwistanester, 33): Insgesamt 965 mg (46.3%) farbloses Öl, das zur Analyse bei 1 Torr und 125–130°C destilliert wurde; n_D^{20} 1.4981.

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.65 H 7.99

Gef. C 66.70 H 8.06 Mol.-Masse 252 (MS)

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}]decan-9endo,10endo-dicarbonsäure-dimethylester (anti-cis-Dihydro-snoutanester, 27): Insgesamt 756 mg (36.4%) farblose Stäbchen vom Schmp. 83–84°C (Cyclohexan/n-Pentan).

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25

Gef. C 66.98 H 7.36 Mol.-Masse 250 (MS)

Bei der Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig wurde nach 2.5 h quantitativ reines 33 erhalten, das im IR und GC mit dem obigen Präparat übereinstimmte.

b) Aus einem Ansatz gleicher Größe, der nach 7 h und 243 ml H₂-Aufnahme abgebrochen wurde, isolierte man analog 840 mg 33, 577 mg (28.3%) 27 und 130 mg Ausgangsmaterial zurück. Bei der erneuten Chromatographie von 33 wurde versucht, 25 rein abzutrennen. Aus einer Fraktion, die kurz vor der Hauptmenge 33 eluiert wurde, kristallisierten aus n-Pentan bei -40°C 15.5 mg vom Schmp. 78–80°C, die sich nach Misch-Schmp., IR- und NMR-Spektrum sowie GC als *trans*-Snoutanester 24 erwiesen. 24 und 25 überlappen im GC (Tab. 3).

c) Bei der Hydrierung von 500 mg 22 mit 280 mg PtO₂ in 30 ml Eisessig wurden 2 Moläquiv. H₂ in ca. 1 h aufgenommen, nach 5 h wurde abgebrochen und ein Rohprodukt erhalten, das nach dem GC zu 92% aus 33 bestand; nach Reinigung erhielt man 457 mg (90%) farbloses Öl, das im IR-Spektrum und GC mit dem reinen nach a) erhaltenen 33 übereinstimmte.

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9exo,10endo-dicarbonsäure-dimethylester (trans-Snoutanester, 24): 2.52 g 22 wurden in einer Lösung von 200 mg Natrium in 50 ml Methanol 3 h unter CO₂-Ausschluß rückfließend gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen in Benzol, Ansäuern mit 2 N H₂SO₄, Waschen und Trocknen der Benzolphase, Abdampfen und Kristallisieren aus Cyclohexan/n-Pentan erhielt man 2.15 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 74–76°C.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50

Gef. C 67.83 H 6.58 Mol.-Masse 248 (MS)

Hydrierung von Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9_{exo},10_{endo}-dicarbonsäure-dimethylester (trans-Snoutanester, 24)

a) partiell: 600 mg **24** hydrierte man mit 300 mg Pd/C in 30 ml Methanol, wobei nach 5.5 h und einer Aufnahme von 48.5 ml H₂ abgebrochen wurde. Der Abdampfrückstand der filtrierten Lösung enthielt nach dem GC 23% **35**, 9% **29**, 25% **31** und 43% Ausgangsmaterial **24**, von dem aus Pentan bei -40°C 220 mg auskristallisierten. Den Mutterlaugenrückstand chromatographierte man wie bei der Hydrierung von **22** und erhielt nach Umkristallisieren aus n-Pentan aus Frakt. 1-3 44 mg **35** (Schmp. 33-37°C), Frakt. 4-8 enthielten etwa gleiche Mengen **35** und **29**, aus denen **29** nicht rein erhalten werden konnte, aus Frakt. 9-15 118 mg (19%) reines **31** (Schmp. 59-60°C) und aus Frakt. 16-22 nochmals 50 mg **24**. Bei der Hydrierung in n-Hexan wurden nach 5 h die gleichen Produkte gebildet, jedoch über 80% **24** zurückerhalten.

b) vollständig: 480 mg **24** wurden mit 210 mg PtO₂ in 30 ml Eisessig hydriert. Nach 3 h war der H₂-Verbrauch mit 90 ml beendet, und im Abdampfrückstand der filtrierten Lösung waren nach dem GC 95% **35** und 3% **29** + **31** enthalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus n-Pentan bei -40°C lieferte 416 mg (85%) **35** vom Schmp. 37-40°C.

Tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]decan-8_{exo},9_{endo}-dicarbonsäure-dimethylester (trans-Isotwistanester, 35)

a) 108 mg **33** kochte man in 3 ml 0.5 N Natriummethylatlösung in Methanol und arbeitete wie bei **24** auf. Das ölige Rohprodukt (97 mg) zeigte im GC nur **35** und kein **33** mehr an und ergab nach Chromatographie an SiO₂ wie oben, Umkristallisieren aus n-Pentan bei -40°C und Sublimation 47.5 mg (44%) farblose Kristalle vom Schmp. 38-41°C, im IR und GC mit dem Hydrierungsprodukt von **24** übereinstimmend.

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99

Gef. C 66.91 H 8.26 Mol.-Masse 252 (MS)

b) 20.8 mg **29** wurden mit 20 mg PtO₂ in 10 ml Eisessig 1.5 h hydriert, wobei nach Sublimation des Abdampfrückstandes der filtrierten Lösung 13 mg **35** vom Schmp. 34-36°C anfielen, die im IR und GC mit dem Präparat nach a) übereinstimmten.

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}]decan-9_{endo},10_{exo}- und -9_{exo},10_{endo}-dicarbonsäure-dimethylester (anti-trans- und syn-trans-Dihydro-snoutanester, 29 und 31): 142 mg cis-Dihydro-snoutanester **27** wurden wie bei **35** isomerisiert. Das Rohprodukt (139 mg) enthielt nach dem GC 77% **29**, 22% **31** und 1% **27**. Bei der Chromatographie an SiO₂ mit n-Hexan/Äther (85:15) erhielt man aus den ersten 3 Fraktionen reines **29**, nach Umkristallisieren aus n-Pentan bei -40°C 42 mg (30%) farblose Blättchen vom Schmp. 60-61.5°C. Die Fraktionen 4 und 5 lieferten 16 mg (11%) **31** vom Schmp. 59-60°C (n-Pentan), übereinstimmend mit dem Produkt aus der Hydrierung.

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25

29: Gef. C 66.95 H 7.40 Mol.-Masse 250 (MS)

31: Gef. C 67.20 H 7.40 Mol.-Masse 250 (MS)

20 mg **29** wurden mit 20 mg PtO₂ in 10 ml Eisessig hydriert. Nach 1.5 h isolierte man durch Sublimation 13 mg nach IR und GC reines **35** vom Schmp. 34-36°C.

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}]decan-9_{endo},10_{exo}- und -9_{exo},10_{endo}-dicarbonsäuren (trans-Dihydro-snoutansäuren, 30 und 32): 522 mg **27** wurden in 5 ml Methanol mit 250 mg Natriumhydroxid in 5 ml H₂O 2.5 h unter Rückfluß gekocht, die Lösung i. Vak. bis zum Sirup eingengt und dieser mit verd. Schwefelsäure bei 0°C angesäuert, wobei 450 mg rohes Säuregemisch auskristallisierten. Aus Methanol/Benzol kristallisierten zunächst 308 mg farblose Kristalle vom Schmp. 240°C, beim Einengen der Mutterlauge noch 129 mg (zusammen 94%) vom

Schmp. 222–233°C. Zur Analyse kristallisierte man die Spitzenfraktion nochmals um und sublimierte i. Hochvak. bei 150°C.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.3) Ber. C 64.85 H 6.35
Gef. C 65.06 H 6.45 Mol.-Masse 222 (MS)

Die 1. und 2. Frakt. unterschieden sich geringfügig im IR-Spektrum. Bei der Rückveresterung in Methanol mit äther. Diazomethanlösung ergab eine Probe der 1. Frakt. nach GC reinen Ester **29** vom Schmp. 58–62°C, die 2. Frakt. ein Gemisch aus 80% **29** und 20% **31**.

Tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]decan-8-oxo,9-endo-dicarbonsäure (**36**): 457 mg **33** wurden in 5 ml Methanol mit 200 mg Natriumhydroxid in 50 ml H₂O wie bei **30** und **32** verseift. Aus Methanol/Benzol erhielt man nach Einengen der Mutterlauge 404 mg (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 234–236°C, die zur Analyse i. Hochvak. bei 150°C sublimiert wurden.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19
Gef. C 64.01 H 7.34 Mol.-Masse 224 (MS)

Aus 245 mg **35** erhielt man 200 mg (92%) der gleichen Säure vom Schmp. 234–238°C. Rückveresterung der Säure aus **33** mit Diazomethan ergab mit 79% **35** vom Schmp. 33 bis 35°C (n-Pentan, –40°C).

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}]dec-9-en (**37**): Eine Lösung von 910 mg Säuregemisch **30** + **32** in 10 ml trockenem Pyridin wurde mit 1.82 g Blei(IV)-acetat versetzt und unter Rühren erwärmt, bis bei 40–45°C die CO₂-Entwicklung einsetzte und nach 5 min beendet war. Es wurde noch 20 min auf 50°C gehalten, auf 0°C gekühlt und unter n-Pentan mit 2 N H₂SO₄ angesäuert. Aus der Pentanschicht isolierte man wie üblich leicht flüchtige weiche Kristalle, nach Sublimation bei 1 Torr und 50°C waren es 189 mg (35%) vom Schmp. 65–66°C, die nach dem GC keine Verunreinigungen über 0.1% enthielten.

IR (Gas, 100°C): 3051, 2947, 2876 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = td 6.51 (1), td 6.24 (1) (2 = CH, J = 7.5, 6.2, 1.2 Hz); m 2.88 (2); m 1.2–2.0 (6); m 0.62–1.08 (2) ppm.

$C_{10}H_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15
Gef. C 90.93 H 9.10 Mol.-Masse 132 (MS)

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}]decan (**38**): 56 mg **37** wurden über 56 mg Pd/C in 5 ml Methanol hydriert. Nach Aufnahme von 10 ml H₂ (ber. 10.4) in 5 min wurde abgebrochen, die filtrierte Lösung mit n-Pentan und viel H₂O versetzt und die Pentanschicht wie üblich aufgearbeitet. Nach Sublimation erhielt man 45 mg (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 117–118°C (Lit.⁶): 117–118°C); Mol.-Masse: ber. 134, gef. 134 (MS). Nach GC 99proz.

Tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]dec-8-en (*Isotwisten*, **40**): Eine Lösung von 1.032 g **36** in 10 ml trockenem Pyridin versetzte man mit 2.20 g Blei(IV)-acetat und erwärmte unter Rühren, wobei die CO₂-Entwicklung bereits bei 30°C einsetzte und in 5 min beendet war. Es wurde noch 30 min bei 50°C gerührt und bei 0°C mit n-Pentan und verd. Schwefelsäure aufgearbeitet. Die eingeeengte Pentanlösung chromatographierte man mit n-Pentan an SiO₂ und isolierte aus dem Eluat durch Abdampfen und Destillation des Rückstandes bei 1 Torr und 80–100°C Badtemp. 292 mg (47%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem GC zu 99.9% aus einer Komponente bestand; Schmp. 17.5–19.5°C, n_D²⁰ 1.5117. — IR (Gas, 100°C): 3062, 2953, 2873 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ = td 6.35 (1), td 6.15 (1) (2 = CH, J = 8.2, 6.7, 1.5 Hz); m 2.37 (2), m 1.3–2.0 (8), dd 1.13 (2) (J = 12.2, 2.7 Hz).

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51
Gef. C 89.29 H 10.60 Mol.-Masse 134 (MS)

Tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]decan (Isotwistan, 39)

a) 120 mg **40** wurden mit 100 mg Pd/C in 5 ml Methanol hydriert, wobei 21 ml H₂ in 5 min und insgesamt nach 5 h 21.7 ml H₂ (ber. 22.2) verbraucht wurden. Die filtrierte Lösung wurde in n-Pentan und viel H₂O aufgenommen, die Pentanphase mehrfach mit H₂O gewaschen, getrocknet und vorsichtig abgedampft. Die Sublimation des Rückstandes bei 1 Torr und 50°C ergab 106 mg (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 86–87°C, bei raschem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen im Kofler-Heiztischmikroskop 92–95°C (Lit.⁶): 92°C); NMR (CCl₄): τ = m 1.00–2.10 ppm. Mol.-Masse ber. 136 gef. 136 (MS).

b) 51.6 mg **37** wurden analog hydriert und ergaben nach Aufnahme von 18.3 ml H₂ (ber. 19.1) in 5 h 38 mg (72%) sublimiertes Produkt vom Schmp. 88–89°C, in dessen GC nur eine Komponente und kein Twistan (**17**) zu erkennen war. Die Präparate nach a) und b) stimmten im GC und Misch-Schmp. überein.

Weitere Hydrierungen: Analog wurden Mengen von 10–20 mg mit 50 mg Pd/C in 3 ml Methanol 5 h hydriert und nach der Aufarbeitung die Produkte in der n-Pentanlösung durch GC analytisch bestimmt. Twisten **18**, Dihydro-twisten **15**¹⁾ und Dihydro-twistan **16** ergaben jeweils Twistan **17** mit > 95proz. Reinheit; Snouten **42** und Isotwisten **40** ergaben Isotwistan **39** mit > 99proz. Reinheit.

Tab. 2. Relative Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe im GC, Perkin Elmer F 6, 50-m-Kapillarsäule 1 G1 Apiezon L, 90°C, Einspritzblock 150°C, Trägergas N₂, FID. 1.000 entspricht ca. 23 min

15	1.054		19	1.420	37	1.032	41	1.196
16	1.210	7-Olefin entspr. 19		1.138	38	1.186	42	1.064
17	1.310		20	1.196	39	1.208		
18	1.180		21	1.111	40	1.000		

Tab. 3. Relative Retentionszeiten der Ester im GC: Perkin Elmer 900, 2 m gepackte Säule LAC 3R 728 Chromosorb W 180°C, Einspritzblock 220°C, Trägergas H₂, WLD. 1.000 entspricht ca. 23 min. Bei einigen Verbindungen nimmt die Retentionszeit mit steigenden Mengen deutlich zu, bei anderen kaum. Bei den hier angegebenen schwanken die Mengen höchstens im Bereich 1:5

1	1.000	<i>cis</i> - 8	0.936	22	1.392	33	0.823
3	0.687	<i>trans</i> - 8	0.633	24	0.969	35	0.528
4	0.892	9	0.976	25	0.974		
5	1.060	11	0.668	27	1.063		
6	0.648	13	0.684	29	0.679		
7	0.675			31	0.758		