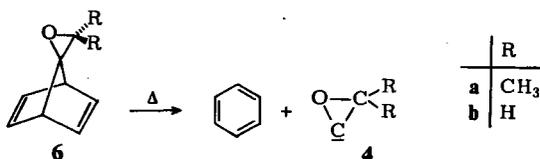




phase und die photochemische Wolff-Umlagerung in erheblichem Umfang über ein Oxiren (1) verlaufen. Daß Oxirene ihrerseits thermisch über 2 reagieren, wurde unabhängig gezeigt<sup>3)</sup>.

Auch vom Keten 5 ausgehend sind die anderen Isomeren erreichbar, wie die Photoisomerisierung der Ketene zeigt<sup>2)</sup>. Ob dabei neben Oxiren (1) weitere Zwischenstufen auftreten, ist noch nicht abschließend geklärt: Eine Gruppe von Autoren<sup>2a,4)</sup> begünstigt einen photochemisch induzierten electrocyclic Ringschluß<sup>5)</sup> des Ketens zum Carbenaoxiran, das zu 1 umlagern soll. Eine andere Gruppe<sup>6)</sup> zieht ein Zwitterion 3 als Zwischenstufe vor, weil nach EHT-Rechnungen 4b im Gegensatz zu 3b um ca. 40 kcal energiereicher als 1b sein soll, so daß es photochemisch nicht aus 5 erreichbar sei. Andere Rechnungen bestätigen diese Reihenfolge jedoch nicht: Nach ab initio-Rechnungen<sup>7)</sup> soll 4b um 10 kcal stabiler als 1b, nach einer MINDO/3- bzw. NDDO-Rechnung<sup>8)</sup> um 15 kcal stabiler als 1b sein, wobei der Übergang eine zusätzliche Aktivierung von 30 kcal erfordern soll. Insofern lassen die Rechnungen die Frage offen, ob 4 spontan oder gar nicht in 1 übergeht. Auch der Befund, daß die Bildung von Keten aus Methylen und Kohlenmonoxid<sup>9)</sup> über 1b verläuft, läßt nicht erkennen, ob 4b beteiligt ist.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen des Systems, die meist von Diazoketonen, Ketenen oder von Acetylenen ausgingen, suchten wir einen Weg zum Carbenaoxiran 4, der von 5 und von den Zwischenstufen 1 und 2 unabhängig ist. Aus diesem Grund untersuchten wir das thermische Verhalten zweier Spiro[bicyclo[2.2.1]heptadien-7,2'-oxiran]-Derivate (6a, b), von denen wir annahmen, daß sie sich in einen Aromaten und ein Carbenaoxiran spalten lassen sollten<sup>10)</sup>:



### 3',3'-Dimethylspiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,2'-oxiran]-2,3-dicarbonsäuredimethylester (9)

Ausgehend von 7<sup>11)</sup> ist ein Derivat von 6 ohne großen präparativen Aufwand zugänglich, so daß daran geprüft werden konnte, ob 6 überhaupt thermisch im gewünschten Sinne gespalten wird.

<sup>3)</sup> P. W. Concannon und J. Ciabattoni, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3284 (1973), dort weitere Literatur.

<sup>4)</sup> R. L. Russell und F. S. Rowland, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7508 (1970).

<sup>5)</sup> Vgl. H. R. Ward und E. Karafiath, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 7475 (1969).

<sup>6)</sup> I. G. Csizmadia, H. E. Gunning, R. K. Gosavi und O. P. Strauß, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 133 (1973); vgl. auch A. C. Hopkinson, J. C. S. Perkin II **1973**, 794.

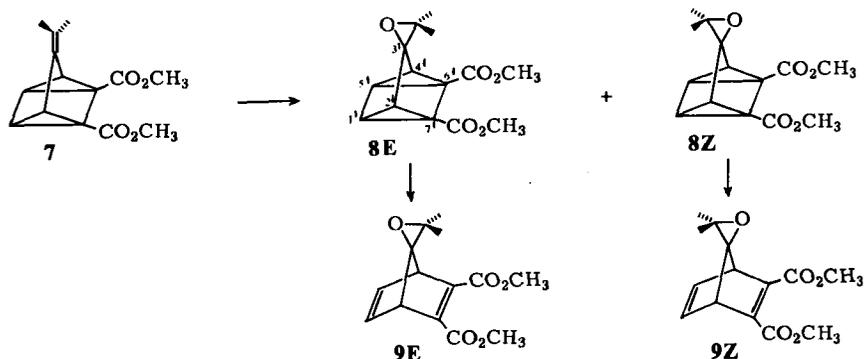
<sup>7)</sup> W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, Fortschr. Chem. Forsch. **40**, 1 (1973).

<sup>8)</sup> M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 688.

<sup>9)</sup> D. C. Montague und F. S. Rowland, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5381 (1971).

<sup>10)</sup> R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **83**, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 529 (1971).

<sup>11)</sup> H. Prinzbach und J. Rivier, Helv. Chim. Acta **53**, 2201 (1970).



Epoxidierung mit gepufferter Peressigsäure gab mit 91% Ausbeute ein 2:1-Gemisch der stereoisomeren Spiroverbindungen **8E** und **8Z**, die chromatographisch getrennt werden konnten. Erwartungsgemäß überwiegt das Isomere mit der *E*-Konfiguration, das Produkt der Epoxidierung von der sterisch weniger gehinderten Seite.

Während eine Isomerisierung von **8** in **9** durch Einwirkung von (Norbornadien)-palladiumchlorid wegen der Anwesenheit der Estergruppen mißlang<sup>12)</sup>, ließen sich **8E** und **8Z** bei 160–190°C thermisch<sup>13)</sup> mit 70–85% Ausbeute in **9E** und **9Z** umlagern. Die Strukturzuordnung gelang NMR-spektroskopisch<sup>14)</sup> mit Hilfe von Verschiebungsreagentien. Die Isomeren von **9** besitzen bei nahezu identischen Spektren zufällig den gleichen Schmelzpunkt, zeigen aber gegenseitig eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Auffallend ist, daß sich **9Z** innerhalb weniger Tage zersetzt, während **9E** normal lagerfähig ist.

Die saubere thermische Isomerisierung von **8** → **9** bietet die Möglichkeit, zur Thermolyse unmittelbar die quadricyclischen Spirane **8** einzusetzen. In einem orientierenden Versuch wurden Proben von **8E**, **8Z**, **9E** und **9Z** parallel auf 250°C erhitzt. In allen Fällen war die gewünschte Cycloelimination eingetreten, denn durch Chromatographie des Rückstandes gewann man 80, 87, 68 und 71% Phthalsäure-dimethylester (**11**), wobei die höhere Ausbeute bei der Thermolyse der quadricyclischen Spirane auffällt<sup>15)</sup>. Bei Istdg. Thermolyse von **8Z** in Paraffinöl bei 230°C blieb die Reaktion unvollständig, wie die Isolierung von 50% **9Z** und 39% **11** auswies. Eine gleichartige Thermolyse von **8E** bei 260°C ergab 60% **11**. Um das Schicksal der abgespaltenen Brücke zu klären, wurden die flüchtigen Produkte mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Dabei zeigte die gelbe Farbe und die IR-Absorption des Kondensats ( $2125\text{ cm}^{-1}$ ), daß Dimethylketen (**5a**) vorlag, so daß nahelegt, daß die Brücke als **4a** abgespalten und in **5a** umgewandelt wurde. Nach Kontakt mit der Luft isolierte man als Folgepro-

12) H. Hogeveen und B. J. Nusse, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3667; A. Bruggink und H. Hogeveen, ebenda **1972**, 4961.

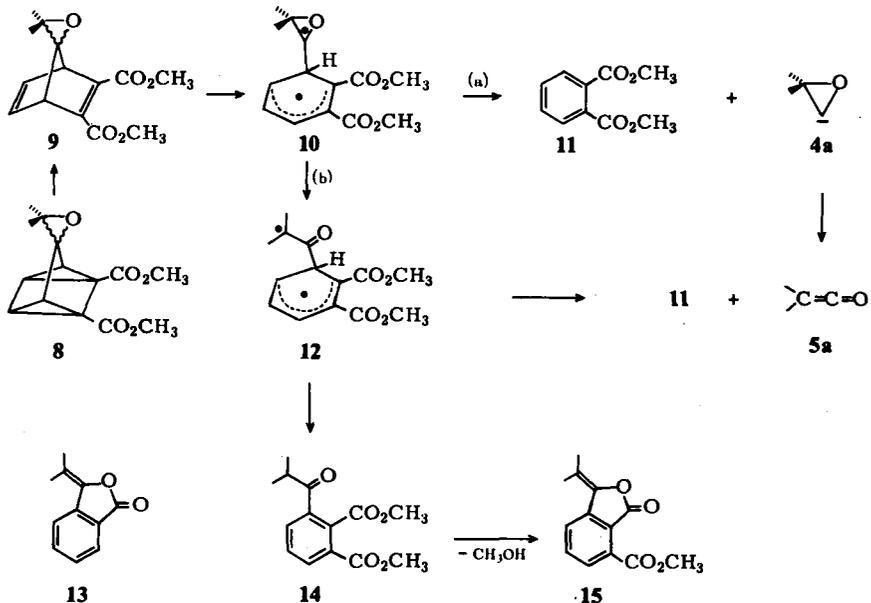
13) Vgl. W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, F. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971); R. K. Lustgarten und H. G. Richey, jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6393 (1974).

14) R. Schüttler und R. W. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5109.

15) Möglicherweise werden die bicyclischen Spirane vom entstehenden Dimethylketen angegriffen.

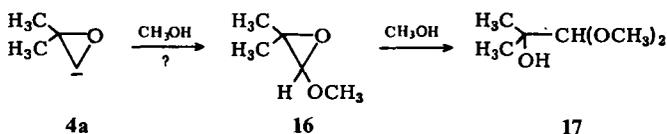
16) J. Rigaudy und P. Derible, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 3047.

dukte von **5a** Isobuttersäure-methylester, Tetramethyl-1,3-cyclobutandion und Isobuttersäure-anhydrid zu 10–15, 0–50 und 5–10%, bezogen auf gebildetes **11**. Die Bildung von Isobuttersäure-methylester setzt das Auftreten von Methanol voraus und steht im Zusammenhang mit der Bildung eines Nebenproduktes, dem wir auf Grund spektroskopischer Daten die Struktur **15** zuschreiben. Die Verbindung zeigt im NMR-Spektrum zwei verschiedene vinylständige Methylgruppen. Das IR-Spektrum ( $1760$ ,  $1730$ ,  $1675\text{ cm}^{-1}$ ) entspricht dem des Phthalids **13**<sup>16</sup>). Die Entstehung von **15** als Nebenprodukt wirft die Frage nach dem Mechanismus der Cycloeliminiierung auf.



Zunächst darf man annehmen, daß **9** die Brücke zu **10** öffnet. Hieran könnte sich (Weg a) die Eliminierung des Carbenaoxirans **4a** anschließen, das zu Dimethylketen (**5a**) isomerisiert. Andererseits wäre eine Öffnung des Dreiringes bereits bei **10** denkbar (Weg b). Die Zwischenstufe **12** könnte dann unmittelbar Keten abspalten, bzw. nach einer H-Verschiebung über **14** zu **15** führen.

Zur Klärung der Frage, welcher Weg für die Entstehung des Ketens maßgeblich ist, versuchten wir, das vermutete Carbenaoxiran **4a** mit Methanol abzufangen: Bei der Pyrolyse von **8E** in Methanol erhielt man **11** und Isobuttersäure-methylester, jedoch kein **17**, das unter den Reaktionsbedingungen aus **16** gebildet wird<sup>17)</sup>, wie ein Kontrollversuch zeigte.



<sup>17)</sup> C. L. Stevens und B. T. Gillis, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3448 (1957).

Die Frage, ob das Keten bei der Pyrolyse von **8** über das Carbenaoxiran **4a** entsteht, bleibt demnach experimentell ungeklärt. Man weiß aber, daß Cyclopropyl-Radikale den Ring nur unter dem Einfluß stabilisierender Substituenten zu Allyl-Radikalen öffnen<sup>18a)</sup>, was abgeschwächt auch für Oxiranyl-Radikale<sup>18b)</sup> gilt. Falls also die beiden Methylgruppen in **10** eine Ringöffnung zu **12** auslösen, sollte doch beim unsubstituierten **6b** die Abspaltung des Carbens (Weg a) gegenüber der Ringöffnung (Weg b) begünstigt sein. Deswegen und zur Klärung der Frage, ob **4** mit **1** äquilibriert, wandten wir uns der Untersuchung des unsubstituierten **6b** zu. Denn das unsubstituierte System **4b** dürfte größere Chancen als das methylsubstituierte **4a** für die Äquilibrierung  $4 \rightleftharpoons 1$  bieten<sup>19)</sup>, da Wasserstoff bei Carben-Umlagerungen besonders leicht wandert<sup>21)</sup>.

### Spiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,2'-oxiran]

Zur Gewinnung von **6b** wurde Quadricyclanon (**18**)<sup>22)</sup> mit Dimethyloxosulfonium-methylid<sup>23)</sup> zu **21** methyleniert. Um Ausbeuten bis zu 65 % zu erhalten, war es wichtig, daß man nicht vom Trimethyloxosulfoniumjodid, sondern vom entsprechenden *Chlorid* ausging. Denn in Gegenwart von Jodid erreichten die Ausbeuten bei teilweiser Isomerisierung von **21** zu **6b** nur 15 %, da Jodid nicht nur ester-substituierte<sup>24)</sup>, sondern offensichtlich auch unsubstituierte Quadricyclane angreift und damit die Zersetzung von **18** wie auch **21** begünstigt. Weiterhin war es entscheidend, daß man einen Ylid-Überschuß vermied. Denn nach Methylenierung mit überschüssigem Ylid isolierte man nicht **21**, sondern 16 % eines Dimeren, dem vermutlich Struktur **20** zukommt.

Der Strukturvorschlag gründet sich auf die OH-Bande ( $3470\text{ cm}^{-1}$ ) im IR- und eine ABC-Signalgruppe im NMR-Spektrum ( $\tau = 6.06, 7.58$ ). Es ist denkbar, daß überschüssiges Ylid dem gebildeten **21** ein Proton entreißt<sup>25)</sup>, worauf das resultierende Anion sich an ein weiteres Molekül **21** addiert.

Auch ausgehend von (Dimethylamino)methylphenyloxosulfonium-tetrafluoroborat<sup>26)</sup> ließ sich eine Methylenierung von **18** zu **21** mit ca. 50 % Rohausbeute erreichen, doch erwies sich hierbei die weitere Reinigung als verlustreich. Denn **21** zersetzte

18) J. W. Wilt in J. K. Kochi, Free Radicals, Bd. I, J. Wiley, New York 1973. — 18a) S. 398. — 18b) S. 410.

19) Während die geringe Wanderungsfähigkeit der Methylgruppen bei Carbenumlagerungen<sup>20)</sup> eine Äquilibrierung von **4a** mit **1a** hemmt, begünstigt sie aber die Oxirenbildung ausgehend von 3-Diazo-2-butanon bzw. **2a**.

20) L. Friedman und H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5512 (1959); B. H. Philip, F. S. C. und J. Keating, Tetrahedron Lett. **1961**, 523; vgl. aber K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Tetrahedron **28**, 5831 (1973).

21) R. F. C. Brown und K. J. Harrington, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 1175; vgl. auch H. Shechter, zitiert bei P. G. Gassman, T. J. Atkins und F. J. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1812 (1971).

22) R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969).

23) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965); vgl. auch R. K. Bly und R. S. Bly, J. Org. Chem. **28**, 3165 (1963).

24) S. F. Nelsen und J. C. Calabrese, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8385 (1973).

25) Vgl. A. C. Cope, G. A. Berchtold, P. E. Peterson und S. H. Sharman, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6370 (1960); J. K. Crandall und L.-H. Chang, J. Org. Chem. **32**, 435 (1967).

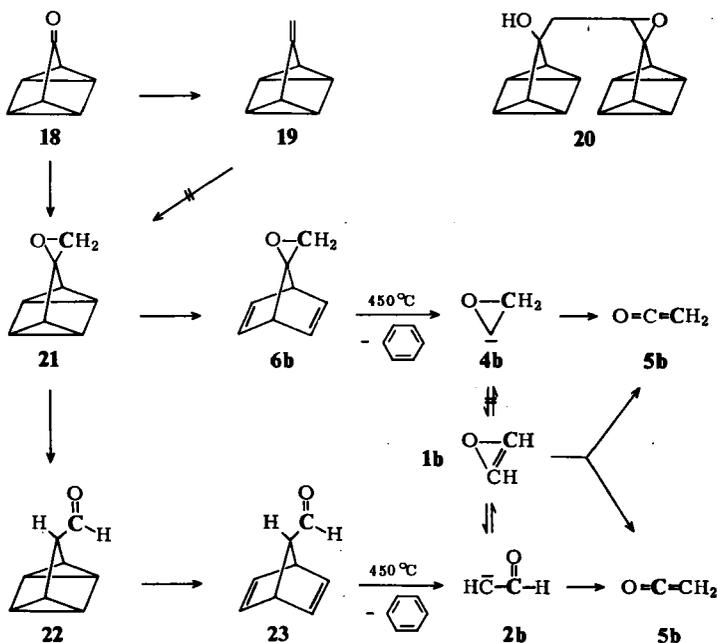
26) C. R. Johnson, M. Haake und C. W. Schroeck, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6594 (1970); wir danken Herrn Dr. Haake für die Substanzprobe.

sich partiell beim Umkristallisieren oder Chromatographieren an Kieselgel. Beim Versuch der gaschromatographischen Reinigung lagerte **21** sich teilweise in **22** um<sup>27)</sup>. Wegen dieser Komplikationen wurde kurz geprüft, ob **21** nicht besser über **19** zugänglich ist: Zwar erhielt man bei der Wittig-Olefinierung von **18** mit 50% Ausbeute das Olefin **19**<sup>28)</sup>, doch ließ sich dieses weder mit gepufferter Peressigsäure noch mit einem Molybdän-peroxid<sup>29)</sup> in **21** überführen.

Die Isomerisierung von **21** in **6b** gelang durch Einwirkung von (Norbornadien)-palladiumchlorid<sup>12)</sup> bei 85°C, aber auch thermisch durch 40 min Erhitzen auf 200°C. Insofern wurde zur Thermolyse auf eine vorhergehende Isomerisierung zu **6b** verzichtet und **21** unmittelbar bei 0.2 Torr durch ein auf 400–450°C erhitztes Rohr sublimiert. Die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage war mit Methanol beschickt, um das erwartete Keten abzufangen.

Die NMR-spektroskopische und gaschromatographische Untersuchung des Kondensats zeigte die Anwesenheit von 80% Benzol und 56% Methylacetat neben geringen Mengen einer weiteren Substanz.

Diese Resultate lassen sich dahingehend interpretieren, daß **6b** im gewünschten Sinne zu Benzol und **4b** gespalten wurde, das dann zu **5b** umlagerte.



Die Empfindlichkeit von **21** läßt jedoch die Möglichkeit offen, daß die Reaktion mit einer Umlagerung zu **22** beginnt, das dann zu **23** isomerisiert. Sofern **23** thermisch

<sup>27)</sup> Die Reaktionsfolge **18** → **22** wurde auch von G. W. Klumpp und W. J. G. Reidman untersucht: G. W. Klumpp, persönl. Mitteil. vom 26. 6. 1973.

<sup>28)</sup> R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972); L. A. Paquette und M. J. Broadhurst, J. Org. Chem. **38**, 1893 (1973).

<sup>29)</sup> H. Mimoun, I. Sere de Roch und L. Sajus, Tetrahedron **26**, 37 (1970).

in Benzol und Formylcarben (**2b**) spaltet, könnte das erhaltene Keten auch auf diesem Wege<sup>30</sup>) entstanden sein. Um zwischen diesen Alternativen zu entscheiden, wurde **22** aus **21** durch eine LiClO<sub>4</sub>-katalysierte Umlagerung in Benzol gewonnen. Günstiger erwies sich jedoch die Isomerisierung von **21** bei der Gaschromatographie. Allerdings hing der Erfolg stark von den Säurespuren und damit der „Vorgeschichte“ im Einspritzblock ab. Die weitere Isomerisierung zu **23** setzte beim Erhitzen auf 170°C ein, wie sich NMR-spektroskopisch zeigen ließ. Deswegen wurde auch hier unmittelbar **22** zur Pyrolyse bei 400–450°C eingesetzt. Dabei entstand zwar Benzol neben mehreren nicht identifizierten Substanzen höherer Molekülmasse, doch lag die Benzol-Ausbeute mit max. 8% wesentlich niedriger als bei der Thermolyse von **21**.

Insofern legt das einfache Produkt-Spektrum bei der Pyrolyse von **21** nahe, daß die Reaktion, wenn überhaupt, dann nur zum geringen Teil über **22** verlief. Eine gesicherte Aussage ist mit Hilfe einer Kohlenstoff-Markierung möglich: Nach <sup>14</sup>C-Markierung der Methylengruppe von **21** müßte bei Reaktion über **4b** die Markierung an C-2 des Ketens auftreten, bei Reaktion über **22** und **2b** an C-1 des Ketens.

Weiterhin sollte diese Markierung zeigen, ob und in welchem Umfang **1b** am Reaktionsgeschehen beteiligt ist. Bei vollständiger Äquilibrierung entweder von **4b**, aber auch von **2b** mit **1b**, sollte die Markierung gleichmäßig auf beide Positionen des Ketens verteilt sein. Eine partielle Reaktion über **22** würde allerdings dasselbe Markierungsmuster erzeugen wie eine partielle Äquilibrierung **4b** → **1b**.

Das markierte **21** wurde ausgehend von <sup>14</sup>CH<sub>3</sub>J in der gleichen Weise wie das unmarkierte **21** gewonnen. Das bei der Gasphasen-Pyrolyse gebildete Keten wurde in Natriumacetat übergeführt, das dieselbe spezifische Aktivität (0.261 µCi/mmol) aufwies wie das eingesetzte **21** (0.264 µCi/mmol). Das erhaltene Natriumacetat wurde einem Schmidt-Abbau unterworfen<sup>31</sup>), wobei das freigesetzte Kohlendioxid mit Phenylmagnesiumbromid in Benzoesäure übergeführt wurde<sup>32</sup>), die sich als inaktiv erwies. Zur Kontrolle wurde das Methylamin aus dem Schmidt-Abbau zu Kohlendioxid oxidiert, das wie oben in Benzoesäure übergeführt wurde. Diese zeigte dieselbe spezifische Aktivität (0.250 µCi/mmol) wie das eingesetzte **21**.

Diese Resultate zeigen unzweideutig, daß keine konkurrierende Isomerisierung zu **22** an der Gasphasen-Pyrolyse von **21** beteiligt ist. Damit wird es zwar in hohem Maße wahrscheinlich, ist allerdings nicht bewiesen, daß bei der Thermolyse von **6b** das Carbenaoxiran **4b** freigesetzt wird, das einheitlich zum Keten **5b** isomerisiert. Die Lage der Markierung in **5b** schließt jegliche Äquilibrierung von **4b** mit **1b** unter den Reaktionsbedingungen aus.

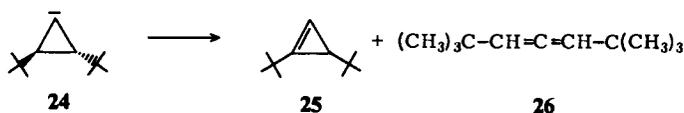
Da die Isomerisierung von **4b** in **5b** keine nennenswerte Aktivierungsenergie aufweisen soll<sup>7)</sup>, bleibt es offen, ob eine Äquilibrierung mit **1b** nur wegen einer höheren Aktivierungsschwelle unterblieb, oder aber, wie die Rechnungen<sup>8)</sup> nahelegen, weil **1b** als Antiaromat instabiler als **4b** ist. Für letztere Deutung spricht ein Vergleich mit dem System **24**<sup>33)</sup>:

<sup>30)</sup> Z. Arnold, J. C. S. Chem. Commun. **1967**, 299.

<sup>31)</sup> E. F. Phares, Arch. Biochem. Biophys. **33**, 173 (1951).

<sup>32)</sup> Tz-Hong Lin und H. Pohlit, Anal. Biochem. **28**, 150 (1969).

<sup>33)</sup> F. D. Greene, R. L. Camp, V. P. Abegg und G. O. Pierson, Tetrahedron Lett. **1973**, 4091.



Bei **24** läßt sich eine Wasserstoff-Verschiebung zu **25** beobachten, die der Äquilibrierung  $4b \rightleftharpoons 1b$  entspricht. Diese Wasserstoff-Verschiebung konkurriert mit der Ringöffnung zu **26**, die dem Vorgang  $4b \rightarrow 5b$  entspricht, obwohl bei der Bildung von **25** die sterische Hinderung zunehmen dürfte. Insofern sollte auch bei **4b** die Wasserstoff-Verschiebung  $4 \rightarrow 1$  rascher als die Ringöffnung ablaufen, so daß das Ausbleiben der Äquilibrierung auf destabilisierende elektronische Effekte in **1** hinweist.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. Der *BASF-AG* und der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* danken wir für Chemikalienspenden.

### Experimenteller Teil<sup>34)</sup>

1. *3,3-Dimethyl-(E)- bzw. -(Z)-spiro[oxiran-2,3'-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan]-6',7'-dicarbonsäure-dimethylester (8E bzw. 8Z)*: Zu einer Lösung von 5.00 g (20.1 mmol) **7<sup>11</sup>** in 30 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren eine Lösung von 51 mmol Peressigsäure in 10 ml Eisessig getropft, die mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat gepuffert war. Anderntags wurde mit Äther verdünnt, mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende kristalline Rückstand (5.12 g) wurde über 300 g Kieselgel mit Äther/Petroläther (40–60°C) (2:1) chromatographiert. Dabei gewann man zunächst 2.64 g **8E**, dann 1.01 g einer Mischfraktion und schließlich 1.19 g **8Z**; Gesamtausb. 91%.

**8E**: aus Äther Schmp. 102–104°C. — IR (KBr): 3080, 1720, 1700, 1440, 1380, 1200  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 6.29$  (s, 6H), 7.21 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 8.04 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 8.46 (s, 6H).

$C_{14}H_{16}O_5$  (264.3) Ber. C 63.67 H 6.10 Gef. C 63.80 H 6.06

**8Z**: aus Äther Schmp. 99–101°C. — IR (KBr): 3080, 1720, 1700, 1440, 1370–1390, 1220  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 6.28$  (s, 6H), 7.39 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 8.46 (s, 6H).

$C_{14}H_{16}O_5$  (264.3) Ber. C 63.67 H 6.10 Gef. C 63.86 H 6.09

2. *3',3'-Dimethyl-(Z)-spiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,2'-oxiran]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (9Z)*: 500 mg (1.89 mmol) **8Z** wurden unter Stickstoff 1 h auf 160°C erhitzt. Die Schmelze wurde in Äther aufgenommen und über 80 g Kieselgel, wie unter 1. beschrieben, chromatographiert. Nach 10 mg Dimethylphthalat (**11**) und 5 mg einer unbekanntenen Substanz erhielt man 425 mg (85%) **9Z** als farblose Kristalle vom Schmp. 69–70°C.

IR (KBr): 1720, 1625, 1430, 1320, 1220, 725  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 8.73$  (s, 6H), 6.20 (s, mit Schulter, 8H), 3.08 (t,  $J = 2.3$  Hz, 2H).

$C_{14}H_{16}O_5$  (264.3) Ber. C 63.67 H 6.10 Gef. C 63.85 H 6.30

<sup>34)</sup> Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel Merck, 0.2–0.5 mm, verwendet.

3. 3',3'-Dimethyl-(E)-spiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,2'-oxiran]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**9E**): 500 mg (1.89 mmol) **8E** wurden unter Stickstoff 1.5 h auf 185°C erhitzt. Danach gewann man, wie unter 2. beschrieben, 345 mg (69%) **9E** als farblose Kristalle vom Schmp. 69–71°C.

IR (KBr): 1710, 1610, 1440, 1280, 1110, 1050 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.68 (s, 6H), 6.18 (s, mit Schulter, 8H), 3.08 (t, J = 2.3 Hz, 2H).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (264.3) Ber. C 63.67 H 6.10 Gef. C 63.65 H 6.36

4. Thermolyse von **8** bzw. **9**: Je 1.0 g **8E**, **8Z** und je 770 mg **9E** und **9Z** wurden unter Stickstoff 1 h auf 250°C erhitzt. Durch Chromatographie, wie unter 2. beschrieben, erhielt man 587 mg (80%), 641 mg (87%), 383 mg (68%) und 403 mg (71%) Dimethyl-phthalat (**11**).

a) Thermolyse von **8E**: In einen auf 260°C geheizten Kolben, der über eine kurze Vigreux-Kolonnen mit einer in flüssiger Luft gekühlten Vorlage verbunden war, tropfte man langsam bei 20 Torr Stickstoff-Druck eine Suspension von 1.00 g (3.78 mmol) **8E** in 5 ml Paraffinöl. Nach 1 h wurde mit Stickstoff gefüllt. Das IR-Spektrum des Kondensats zeigte eine mittelstarke Bande bei 2125 cm<sup>-1</sup>, die nach 3 h verschwunden war. Das Pyrolysat wurde in CCl<sub>4</sub> aufgenommen und gaschromatographisch getrennt (6 m × 1 cm-Säule mit 30% SE 30 auf Chromosorb W, 167–190°C, 140 ml He/min). Die spektroskopischen Daten der Einzelprodukte stimmten mit denen von Vergleichspräparaten überein. Die Ausbeuten wurden mit Toluol als innerem Standard ermittelt: Isobuttersäure-methylester (15%), 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutan-1,3-dion (30%), Isobuttersäure-anhydrid (7%).

Der Pyrolyserückstand wurde, wie unter 2. beschrieben, an Kieselgel chromatographiert und ergab 440 mg (60%) **11** und 70 mg (8%) 1-Isopropyliden-3-oxo-4-isobenzofurancarbonsäure-methylester (**15**) vom Schmp. 137–139°C.

IR (KBr): 1760, 1730, 1675, 1600, 1590, 1430, 1020 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7.89 (s, 3H), 7.82 (s, 3H), 6.01 (s, 3H), 1.93–2.37 (m, 3H).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (232.2) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.05 H 5.29

b) Thermolyse von **8Z**: 1.00 g (3.78 mmol) **8Z** wurden wie oben bei 230°C pyrolysiert. In der Vorlage befanden sich 37 mg Kondensat, in dem wie oben Isobuttersäure-methylester, Isobuttersäure und Isobuttersäure-anhydrid nachzuweisen waren. Der Thermolyserückstand wurde an Kieselgel wie oben chromatographiert und ergab 285 mg (39%) **11** sowie 500 mg (50%) **9Z**.

5. Thermolyse von **8E** in Methanol: 793 mg (3 mmol) **8E** wurden in einem Bombenrohr in 6 ml Methanol 1 h auf 250°C erhitzt. Im Gaschromatogramm (1.8 m × 0.6 cm-Säule mit 15% SE 30 auf Chromosorb W, 100–200°C, 30 ml N<sub>2</sub>/min) ließen sich Isobuttersäure-methylester und Dimethyl-phthalat (**11**), nicht aber **17** nachweisen.

6. Thermolyse von 3-Methoxy-2,2-dimethyloxiran (**16**) in Methanol: 500 mg (4.9 mmol) **16** wurden in 6 ml Methanol, wie unter 5. beschrieben, erhitzt. Laut Gaschromatogramm war neben Methanol nur eine Substanz vorhanden, die gaschromatographisch abgetrennt wurde (1.8 m × 0.6 cm-Säule mit 15% SE 30 auf Chromosorb W, 100°C, 30 ml N<sub>2</sub>/min) und mit dem auf folgendem Wege hergestellten **17** identisch war.

7. 2-Hydroxy-2-methylpropionaldehyd-dimethylacetal (**17**): Zu einer Lösung von 0.175 mol Natriummethylat in 50 ml Methanol gab man langsam 18.56 g (0.174 mol) α-Chlorisobutyraldehyd. Anderntags gewann man durch fraktionierende Destillation 16.5 g (70%) **17** vom Sdp. 90°C/90 Torr.

IR (Film): 3500, 2980, 2830, 1175, 1105, 1075  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 8.95$  (s, 6H), 7.60 (s, 1H), 6.55 (s, 6H), 6.15 (s, 1H).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$  (134.2) Ber. C 53.72 H 10.52 Gef. C 53.89 H 10.45

8. *Spiro[oxiran-2,3'-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan]* (**21**): 250 mg (10.4 mmol) Natriumhydrid und 1.40 g (10.9 mmol) Trimethyloxosulfoniumchlorid wurden unter  $\text{N}_2$  mit 20 ml DMSO (dest. über  $\text{CaH}_2$ ) übergossen, wobei sich innerhalb von 2 h ca. 240 ml Gas entwickelten. Danach wurde mit einer Lösung von 1.06 g (10.0 mmol) Quadricyclanon (**18**) in 10 ml DMSO versetzt. Nach 1.5 h Nachrühren wurde mit 100 ml Eiswasser hydrolysiert und 6 mal mit je 25 ml Petroläther (40–60°C) extrahiert. Die Extrakte wurden einmal mit 30 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 600 bis 780 mg (50–65%) **21** zurück, das aus Petroläther (40–60°C) umkristallisiert und bei 10 Torr/40–50°C sublimiert wurde: 500–550 mg (40–45%) farblose Kristalle vom Schmp. 63 bis 65°C.

IR (KBr): 3070, 1485, 1420, 1230, 920, 785, 755  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.90$  (s, 2H), 8.0–8.5 (m, 4H), 9.15 (t, 2H).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$  (120.2) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 78.91 H 6.82

9. *Quadricyclanon und überschüssiges Trimethyloxosulfoniumjodid*: Aus 11.0 g (50 mmol) Trimethyloxosulfoniumjodid<sup>23</sup>) und 1.44 g (60 mmol) Natriumhydrid wurde mit 35 ml DMSO, wie unter 8. beschrieben, das Ylid bereitet. Dazu tropfte man langsam eine Lösung von 3.7 g (35 mmol) Quadricyclanon (**18**) in 10 ml wasserfreiem DMSO. Anderntags wurde mit 65 ml Wasser hydrolysiert und 6 mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand (1.65 g) aus Äther umkristallisiert: 670 mg (16%) **20** vom Schmp. 110–112°C.

IR (KBr): 3470, 3070, 1100, 930, 785, 760  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.06$  (t, 1H), 7.58 (dd, 2H), 7.94 (s, 1H), 8–9 (m, 12H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.07 H 6.66

#### 10. *Spiro[bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7,2'-oxiran]* (**6b**)

a) *Thermisch*: 30 mg (0.25 mmol) **21** wurden in einem Glasrohr eingeschmolzen und 40 min auf 200°C erhitzt. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte nur noch die Signale von **6b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 3.30$  (t, 4H), 6.82 (p, 2H), 7.34 (s, 2H).

b) *Übergangsmetall-katalysiert*: In einem NMR-Rohr wurden 15 mg **21** in  $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$  (1:10) gelöst und mit einer Spatelspitze (Norbornadien)palladium(II)-chlorid<sup>12</sup>) versetzt. Nach 1.5 h bei 85°C zeigte das NMR-Spektrum der Probe ausschließlich die Signale von **6b**.

11. *Thermische Spaltung von 21*: 300 mg (2.5 mmol) **21** wurden bei etwa 0.2 Torr innerhalb von 2 h durch ein auf 450°C geheiztes, mit Glasfüllkörpern gepacktes Rohr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage verdampft, in der 300 mg (9.4 mmol) Methanol vorgelegt waren. Das NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) des Kondensats zeigte neben Benzol (80%), Methanol und Methylacetat (56%) nur sehr geringe Mengen weiterer Substanzen. Das Gaschromatogramm (6 m  $\times$  0.3 cm-Säule mit 10% Marlophen 87 auf Teflon, 70–120°C, 30 ml  $\text{N}_2/\text{min}$ ) zeigte neben den Peaks der oben genannten Substanzen nur einen weiteren, dessen Fläche max. 10% dessen des Benzols ausmachte.

#### 12. *Isomerisierung von 21 zu 22*

a) *Mit  $\text{LiClO}_4$  in Benzol*: 441 mg (3.67 mmol) **21** in 3 ml Benzol wurden mit 130 mg (1.22 mmol) wasserfreiem  $\text{LiClO}_4$  versetzt und 80 min auf 55°C erhitzt. Nach Zugabe von

10 ml Äther wurde mit 5 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde kurz getrocknet, eingengt und der Rückstand bei 10 Torr und 40–50°C Badtemp. an einen Kühlfinger destilliert: 25 mg (5.7%) **22**.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 0.69$  (d,  $J = 5$  Hz, 1 H), 6.93 (td,  $J_1 = 5$ ,  $J_2 = 1.5$  Hz, 1 H), 8.1 bis 8.6 (m, 6H)<sup>35</sup>.

b) *Gaschromatographisch*: 400 mg (3.33 mmol) **21** wurden in 2.4 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst. Jeweils 300  $\mu\text{l}$  davon wurden über 20 s in den 170°C heißen Verdampferblock eines präparativen Gaschromatographen eingespritzt und über eine 1.6 m  $\times$  2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G. 100°C, 500 ml  $\text{N}_2/\text{min}$ , chromatographiert. So wurden 170 mg (42.5%) reines ( $^1\text{H-NMR}$ ) **22** gewonnen, das sich bei Stehenlassen über Nacht weiter zersetzte.

13. *Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-carbaldehyd* (**23**): Ca. 5 mg **22** wurden in 0.3 ml  $\text{CCl}_4$  im NMR-Rohr auf 170°C erhitzt. Nach 30 min war laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum  $1/3$  der Substanz zu **23** isomerisiert:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 0.69$  (d,  $J = 2$  Hz, 1 H), 3.15 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H), 3.25 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H), 6.12 (m, 2 H), 7.05 (d,  $J = 2$  Hz, 1 H).

Auch bei der gaschromatographischen Isomerisierung von **21** zu **22** entstanden, vor allem bei stark benutzten Säulen und bei Säulentemperaturen oberhalb 100°C, nennenswerte Mengen an **23**.

14. *Thermolyse von 22*: 165 mg (1.37 mmol) **22** wurden bei 10 Torr/40°C verdampft und mit einem  $\text{N}_2$ -Strom durch ein auf 470°C geheiztes, mit Glasfüllkörpern gepacktes Rohr geleitet. Als Auffanggefäß dienten bei  $-78^\circ\text{C}$  eine leere und eine mit Methanol beschickte Vorlage. Die NMR-spektroskopische und gaschromatographische Untersuchung des Kondensats (100 m  $\times$  0.2 mm-Kapillarsäule mit Carbowax 20 M, 60 und 150°C, 2.7 at He) zeigte, daß neben einer Reihe nicht identifizierter, höhermolekularer Substanzen nur ca. 4% Benzol entstanden waren.

15. [ $^{14}\text{C}$ ]Spiro[oxiran-2,3'-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2</sup>.7.0<sup>4,6</sup>]heptan] ([ $^{14}\text{C}$ ]-**21**): 100  $\mu\text{Ci}$  Methyljodid (Amersham-Buchler, 60 mCi/mmol) wurden mit inaktivem Material zu 20.78 g (146 mmol) verdünnt, mit 22.80 g (292 mmol) DMSO vermischt und im Bombenrohr 4 d auf 50°C erwärmt. Die entstandenen Kristalle wurden mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen (29.21 g, 91%), aus Wasser umkristallisiert und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet: 25.47 g (79%) Trimethyloxosulfoniumjodid. Dieses wurde nach Lit.<sup>23)</sup> in das Chlorid übergeführt: 10.46 g (70.8%). Das erhaltene [ $^{14}\text{C}$ ]Trimethyloxosulfoniumchlorid (81.5 mmol) wurde in 7 Ansätzen, wie unter 8. beschrieben, mit 7.52 g (71 mmol) **18** umgesetzt. Nach Sublimation und dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°C) gewann man 3.266 g (38.5%, bezogen auf **18**) an markiertem **21**.

Die spezif. Aktivitäten wurden in 20 ml Szintillator, der 5 g 5-(4-Biphenyl)-2-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol in 1 Liter Toluol p. a. enthält, in einem Packard „TRI-CARB“ Liquid Scintillation Spectrometer mit Recheneinheit für absolute Aktivität zu  $0.264 \pm 0.008 \mu\text{Ci}/\text{mmol}$  bestimmt.

16. *Thermolyse von markiertem 21*: 360 mg (3.0 mmol) [ $^{14}\text{C}$ ]-**21** wurden bei 10 Torr/50°C verdampft und mit Hilfe eines  $\text{N}_2$ -Stromes durch ein auf 470°C geheiztes, mit Glasfüllkörpern gepacktes Rohr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage getrieben. Anschließend ließ man die Vorlage unter  $\text{N}_2$  auftauen und drückte die flüchtigen Komponenten mit  $\text{N}_2$  durch eine Fritte in ca. 50 ml 40°C warme, 0.1 N NaOH. Die Natronlauge wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, worauf Essigsäure und Wasser abdestilliert und noch zweimal mit 10 ml Wasser nachdestilliert wurde. Die gewonnene Essigsäure wurde mit 0.1 N NaOH gegen

<sup>35)</sup> Diese Angaben stimmen mit einem Spektrum überein, das uns Herr Dr. Klumpp freundlicherweise zur Verfügung stellte.

Phenolphthalein titriert. Bei 5 Pyrolysen wurden so insgesamt 37.9 ml (25.3%) 0.1 N NaOH verbraucht. Nach Einengen der Lösung blieben 318 mg Natriumacetat zurück, das aus Methanol/Äther (6 + 12 ml) umkristallisiert wurde und eine spezif. Aktivität von  $0.261 \pm 0.008 \mu\text{Ci}/\text{mmol}$  besaß (bestimmt in „Szintigel Roth“).

17. *Abbau des Natriumacetats*: 78 mg (0.95 mmol) des unter 16. erhaltenen Natriumacetats wurden nach *Phares*<sup>31)</sup> abgebaut und das entstandene  $\text{CO}_2$  in 2 ml Grignard-Lösung (hergestellt aus 0.2 mol Mg und Brombenzol in 70 ml Äther) absorbiert<sup>32)</sup>. Nach Hydrolyse mit 6 ml Wasser und Ansäuern mit 2 ml 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde 3mal mit 15 ml Äther extrahiert. Die Äther-Lösung wurde 4mal mit je 5 ml 0.1 N NaOH extrahiert, dieser Extrakt angesäuert und mit  $3 \times 15$  ml Äther extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wurde der Äther abgezogen und der Rückstand im Rohr sublimiert: 38 mg (31%) inaktive Benzoesäure.

Das entstandene Methylamin wurde nach *Phares*<sup>31)</sup> oxidiert und das entstandene  $\text{CO}_2$  wie oben zu Benzoesäure umgesetzt: 45 mg (37%) Benzoesäure der spezif. Aktivität (wie unter 15. bestimmt)  $0.250 \pm 0.008 \mu\text{Ci}/\text{mmol}$ .

[341/74]