

## Substituenteneinfluß auf sigmatrope Reaktionen, I

**3-Methylhomotropiliden.  
Synthese und Lage des Gleichgewichtes**

Richard Bicker, Horst Kessler\*, Alois Steigel und Wolf-Dieter Stohrer

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad,  
D-6000 Frankfurt a. M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

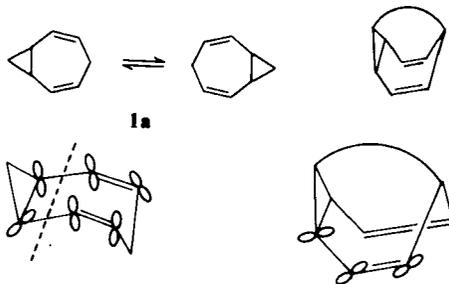
Eingegangen am 29. Januar 1975

Im thermischen Gleichgewicht ist das 3-Methylhomotropiliden (**1b**) gegenüber dem 1-Methylhomotropiliden (**2b**) nach Auskunft der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bevorzugt. Die quantitative Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren liefert  $\Delta H^0 = 1.6 \pm 0.3$  kcal/mol,  $\Delta S^0 = 2.0 \pm 0.7$  Clausius und  $\Delta G_{273}^0 = 1.05 \pm 0.05$  kcal/mol. EHT-Berechnungen werden zur Deutung dieses Befundes herangezogen. – Die Herstellung der Titelverbindung und des unsubstituierten Grundkörpers **1a** erfolgt durch Hydrolyse der Acetale **3** zu den thermolabilen Ketonen **4**, die mit Diazomethan/ $\text{CuCl}$  zu **5** homologisiert werden. Die Thermolyse ergibt die Homotropilidene **1**.

**The Influence of Substituents on Sigmatropic Reactions, I  
3-Methylhomotropilidene. Synthesis and Equilibrium**

According to  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectroscopy 3-methylhomotropilidene (**1b**) is favored relative to 1-methylhomotropilidene (**2b**) in the thermal equilibrium. The quantitative interpretation of the  $^{13}\text{C}$ -n.m.r. spectra yields  $\Delta H^0 = 1.6 \pm 0.3$  kcal/mole,  $\Delta S^0 = 2.0 \pm 0.7$  Clausius and  $\Delta G_{273}^0 = 1.05 \pm 0.05$  kcal/mole. EHT-calculations are utilized to understand these results. – The synthesis of the title compound and the unsubstituted homotropilidene **1a** is achieved *via* hydrolysis of the acetals **3** yielding the thermally unstable ketones **4**, the treatment of which with diazomethane/ $\text{CuCl}$  yields **5**, which are decarbonylized on heating to the homotropilidenes **1**.

Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3,4-Homotropiliden) (**1a**) unterliegt schon bei Raumtemperatur einer entarteten [3,3]-sigmatropen Reaktion (Cope-Umlagerung)<sup>11</sup>.



<sup>11</sup> W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

Inzwischen wurden neben einigen substituierten Homotropilidenen<sup>2a- j)</sup> eine Vielzahl von 4,8-überbrückten Derivaten<sup>3)</sup> synthetisiert. Systematische Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Gleichgewichtslage und Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung in dem System **1** liegen jedoch nur vereinzelt vor<sup>2b, c, g)</sup>.

Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf den Grundzustand bei [3,3]-sigmatropen Reaktionen erschienen uns substituierte Homotropilidene geeigneter als deren überbrückte Derivate, weil die zur Konjugation mit den Doppelbindungen befähigten Walsh-Orbitale<sup>4)</sup> des Dreirings in der im Grundzustand vorliegenden Sesselform<sup>2c)</sup> des Homotropilidens nahezu senkrecht<sup>5)</sup> auf den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung stehen.

Die Konjugation zwischen dem Dreiring und den Doppelbindungen ist daher weitgehend unterbrochen<sup>6)</sup>. Im Gegensatz dazu stellt man in den überbrückten Homotropilidenen, über die schon eine Reihe von Untersuchungen des Substituenteneinflusses vorliegen<sup>3)</sup>, eine nahezu parallele Anordnung der p-Orbitale im Modell fest. Möchte man daher den Einfluß eines Substituenten auf die Gleichgewichtslage der Cope-Umlagerung bei Substitution an der Doppelbindung bzw. am Dreiring studieren, so sind die überbrückten Homotropilidene für derartige Untersuchungen nur bedingt geeignet, da der Einfluß eines Substituenten durch die Doppelbindung vinylog weitergeleitet wird. Im Rahmen eines größeren Konzeptes über den Substituenteneinfluß von Methylgruppen auf Gleichgewichtslage und Aktivierungsparameter in Homotropilidenen beschreiben wir in der vorliegenden Arbeit die Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchung des 1- bzw. 3-substituierten Methylderivates.

## Syntheseplanung und Synthese

Die bisherigen Zugänge in das Homotropilidensystem sind im Schema I zusammengestellt.

Die Darstellung von substituierten 3,4-Homotropilidenderivaten nach Weg A ist beschränkt, weil Carbene bevorzugt in 1,2-Stellung des Cycloheptatriens reagieren und schwer trennbare Substanzgemische anfallen<sup>1, 2c, 7, 8)</sup>. Nach Weg B wurde das Homotropion ( $X_2 = O$ ,  $R = CO_2CH_3$ )<sup>9)</sup> hergestellt, dessen Reduktion das 4-Hydroxyhomotropiliden liefert<sup>2d)</sup>. Nach dem gleichen Syn-

2) 2a) W. R. Roth und B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965). — 2b) L. Birladeanu, D. L. Harris und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6387 (1970). — 2c) H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, *Angew. Chem.* **84**, 539 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 517 (1972). — 2d) J. A. Berson und J. A. Jenkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8907 (1972). — 2e) H. Dürr, R. Sergio und G. Scheppers, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 63 (1970). — 2f) W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1623. — 2g) T. Troll, Dissertation, Univ. Regensburg 1971. — 2h) H. Kessler und W. Ott, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1383. — 2i) R. Criegee und G. Louis, *Chem. Ber.* **90**, 417 (1957). — 2j) R. Criegee und G. Schroeder, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1 (1959).

3) Eine Übersicht findet man bei B. Decock-Le Révérend und P. Goudmand, *Bull. Soc. Chim. France* **1973**, 389.

4) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949); R. Hoffmann in *Special Lectures at XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Bd. 2, S. 223, Butterworth, London 1971.

5) Im Dreiring-Modell bestimmt man einen Winkel von 80–85°. Im Bullvalen beträgt er 10–15°.

6) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970).

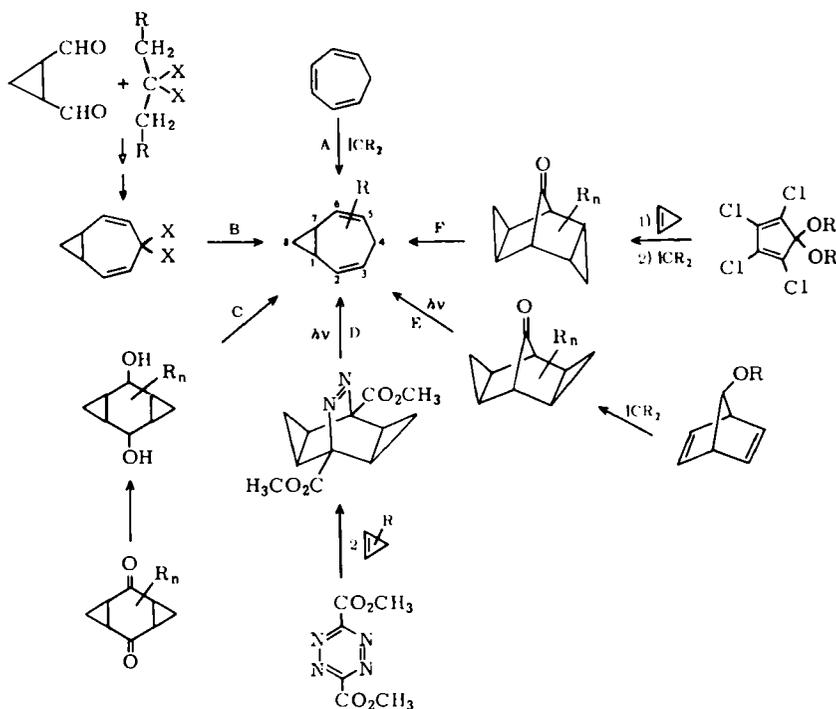
7) F. Korte, K. H. Büchel und F. F. Wiese, *Liebigs Ann. Chem.* **664**, 114 (1963).

8) R. B. Dran und B. Decock-Le Révérend, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **270**, 1036 (1970).

9) O. L. Chapman und R. A. Fugiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 215 (1969).

these Konzept ( $R = PPh_3$ ,  $X = H$ ) konnte der unsubstituierte Grundkörper durch doppelte Wittig-Reaktion mit dem *cis*-Cyclopropandialdehyd dargestellt werden<sup>10)</sup>. Eine Variante des Weges B eröffnete sich durch eine einfache Synthese von alkylsubstituierten 4-Cycloheptenonen<sup>11)</sup>, die mit Diazomethan homologisiert und in das Homotropionsystem übergeführt wurden<sup>12)</sup>. Die Wege C–F können unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der 1,4-Eliminierung aus dem Tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octansystem betrachtet werden. Der Weg C wurde von *Winstein*<sup>2b)</sup> zur Darstellung

Schema I. Synthesezugänge zu Homotropilidenen



des 1,3,5,7-Tetramethylhomotropilidens eingeschlagen, indem er das Bisaddukt von Diazomethan an Durochinon<sup>13)</sup> in das *syn*-Bishomochinonderivat überführte und das entsprechende Homotropiliden über das 1,4-Dichlorid gewann. Die Darstellung des unsubstituierten Grundkörpers nach Weg C<sup>2b)</sup> war erst möglich, nachdem ein Syntheszugang zum Bishomochinon<sup>14)</sup> gefunden wurde. Auf diese Weise sind 2,6-disubstituierte Homotropilidene zugänglich geworden, wobei die 1,4-Eliminierung hier durch Anwendung der *Kuhn-Winterstein*-Reaktion auf die entsprechenden Dirole durchgeführt wurde, da die Herstellung der Dichloride unter Homoallylumlagerung erfolgt<sup>2b)</sup>. Das dienophile Reaktionsvermögen von Cyclopropenen gegenüber Tetrazinen<sup>15)</sup> und

<sup>10)</sup> E. Vedejs, M. F. Salomon und P. O. Weeks, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6770 (1973).

<sup>11)</sup> R. Noyori, S. Makino und H. Takaya, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1272 (1971).

<sup>12)</sup> R. Noyori, Y. Hayakawa, S. Makino und H. Takaya, Chem. Lett. **1973**, 3.

<sup>13)</sup> W. C. Howell, M. Ktenas und J. M. Mac Donald, Tetrahedron Lett. **1964**, 1719.

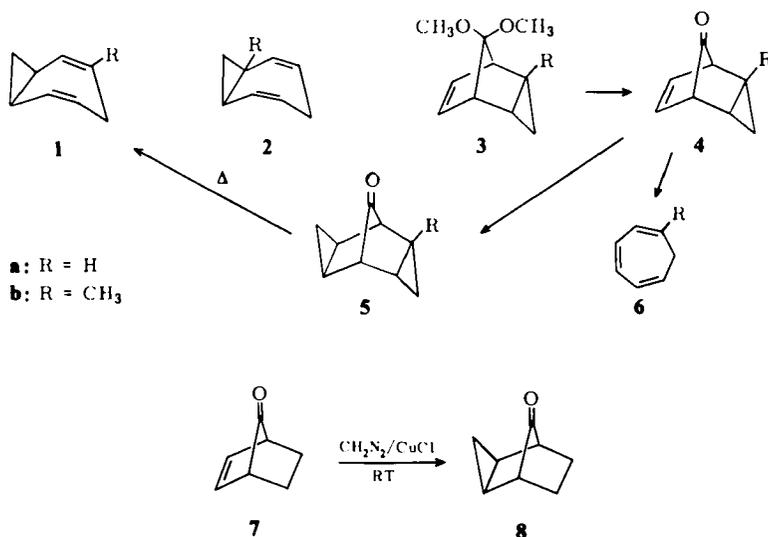
<sup>14)</sup> I. Heller, A. Jøgeve und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **55**, 1003 (1972).

<sup>15)</sup> G. Heinrich, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Lett. **1970**, 1617.

die Carbenaddition an ein Norbornadienderivat werden bei Weg D<sup>20</sup>) bzw. E<sup>16)</sup>) zur Herstellung eines für die 1,4-Eliminierung geeigneten Edukts benutzt. Die Einführung von Substituenten im Tetrazinweg D kann über die Cyclopropenkomponente und im Weg E über das Carben erfolgen. Beide Wege sind jedoch beschränkt durch die geringe Additionsbereitschaft der Monoaddukte (Diazanorcaradiene) der Diensynthese<sup>2f, 15)</sup>) und der Monoaddukte der Carbenaddition an Norbornadiene (Weg E)<sup>16)</sup>). Der Weg F ist durch einen stufenweisen Aufbau des Grundgerüsts durch Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Carbenaddition charakterisiert, wobei man über die Cyclopropenkomponente und über das Carben Substituenten einführen kann.

Schließlich sei noch auf spezielle Darstellungsmethoden des Homotropilidengerüsts hingewiesen, die auf Veränderung des C<sub>3</sub>-Gerüsts beruhen: Bestrahlung von 1,3,6-Cyclooctatrien<sup>2a)</sup>) und die Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Na<sub>2</sub>Te<sup>17)</sup>.

Bei der von uns verwendeten Synthese (Weg F) geht man von den tricyclischen Acetalen **3a**<sup>18)</sup>) und **b**<sup>19)</sup>) aus, deren Hydrolyse zu den Ketonen **4a** und **b** führt, die schon bei Raumtemperatur zu Cycloheptatrienen decarboxylieren<sup>16, 20)</sup>). Diese Reaktion stellt zugleich eine gute Darstellungsmethode zu isomerenfreiem 1-Methylcycloheptatrien<sup>21)</sup>) dar.



Die Homologisierung der ungereinigten Ketone **4** erfolgt unter CuCl-Katalyse mit Diazomethan<sup>22, 23)</sup>) bei  $-10^\circ\text{C}$  ausschließlich an der Doppelbindung zu den Ketonen **5**, von denen **5a** auch auf anderem Wege<sup>18, 19)</sup>) hergestellt wurde, während **5b** früher nicht zugänglich war<sup>19)</sup>). Die überraschend eindeutige *exo*-Cyclopropanierung der Doppel-

<sup>16)</sup> S. C. Clarke und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **27**, 3555 (1971); J. Haywood-Farmer, R. E. Pincock und J. I. Wells, ebenda **22**, 2007 (1966).

<sup>17)</sup> E. Cuthbertson und D. D. Mac Nicol, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 498.

<sup>18)</sup> S. C. Clarke, K. J. Frayne und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **25**, 1265 (1969).

<sup>19)</sup> R. Bicker, H. Kessler und A. Steigel, *Chem. Ber.* **107**, 3053 (1974).

<sup>20)</sup> B. Halton, M. A. Battiste, R. Rehberg, C. L. Deyrup und M. E. Brennan, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5964 (1967).

<sup>21)</sup> Eug. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, *Liebigs Ann. Chem.* **675**, 63 (1964).

<sup>22)</sup> R. Bicker, H. Kessler und A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2391.

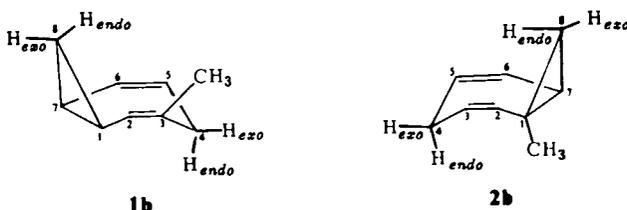
<sup>23)</sup> Eug. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 155 (1966).

bindung durch den Carben-Kupfersalz-Komplex<sup>23)</sup> ohne Angriff an der Carbonylgruppe zum Homoketon bzw. Epoxid beobachten wir auch bei dem Norbornenon **7**<sup>24, 25)</sup>.

Die Wahl des Katalysators führt im Einklang mit den mechanistischen Interpretationen<sup>23)</sup> zu hoher Regioselektivität (Kupfersalz, unpolares Lösungsmittel: Angriff an der Doppelbindung; Lewis-Säure, polares Solvens: Angriff am Carbonylkohlenstoff). Die Decarbonylierung der Ketone **5** erfolgt wegen der *endo*-Stellung des einen Cyclopropanringes<sup>16, 20)</sup> bereits unterhalb von 160°C.

### Bestimmung der Lage des Gleichgewichtes

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1b**, **2b** ist temperaturabhängig. Die folgenden Ergebnisse der partiellen Analyse der Spektren<sup>26)</sup> bei tiefen Temperaturen zeigen, daß im Gleichgewicht **1b** ⇌ **2b** das Isomere **1b** überwiegt.



1. Das Signal des Protons 4-*exo*-H ist von den Signalen der übrigen Protonen getrennt<sup>1, 2b)</sup>. Es erscheint im Spektrum von **1b** bei  $\delta = 2.53$  ppm als doppeltes Dublett mit  $J_{4\text{exo}, 4\text{endo}} = 19$  und  $J_{4\text{exo}, 5} = 8$  Hz und nicht als doppeltes Triplet, was man für die Form **2b**, die in diesem Teil des Moleküls dem unsubstituierten Homotropiliden entspricht, erwarten sollte.

2. Ein Vergleich der Integrationshöhen des vinylicischen Signals bei  $\delta = 6.6 - 6.0$  ppm mit dem Signal von 4-*exo*-H ergibt ein relatives Verhältnis von 22 : 7. Für **2b** erwartet man olefinische Signale der relativen Intensität 4 : 1, bezogen auf das Signal bei 2.53 ppm.

3. Das Signal der Methylgruppe ragt aus dem breiten Berg der aliphatischen Protonen heraus. Die chemische Verschiebung ( $\delta = 1.93$  ppm) und die deutlich erkennbare Verbreiterung (Kopplung mit 2-H ca. 1 Hz) entsprechen dem Isomeren **1b**.

4. Das am stärksten abgeschirmte Proton 8-*endo*-H bei  $\delta = 0.12$  ppm erscheint als doppeltes Triplet mit  $J_{8\text{endo}, 8\text{exo}} = 3$ ,  $J_{8\text{endo}, 1} = 7$  Hz. Dies ist nur möglich, wenn der Cyclopropanring keine CH<sub>3</sub>-Gruppe trägt. Zur Zuordnung der restlichen Protonen s. exp. Teil.

Eine Bestimmung der freien Enthalpiedifferenz von **1b** und **2b** ( $\Delta G^0$ ) gelingt aus dem Protonenspektrum nicht, da die einzelnen Signalgruppen überlappen und daher ein Vergleich der Integrationshöhen nicht möglich ist. Eine grobe Abschätzung der Gleichgewichtslage kann aus der mittleren chemischen Verschiebung des Signals von 5-H (**1b**) und 7-H (**2b**) bei 420 K vorgenommen werden. Daraus ( $\delta^{420\text{K}} = 4.6$  ppm,  $\delta_{5\text{-H}}^{233\text{K}}$

<sup>24)</sup> Die Homologisierung eines  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketons gelang auch bei 2,7-Dimethyl-4-cycloheptenon mit Diazomethan und einem Cu<sup>II</sup>-Salz als Katalysator<sup>12)</sup>.

<sup>25)</sup> Mit LiCl als Katalysator reagiert Diazomethan mit Bicyclo[4.2.1]nonatrien-9-on ausschließlich an der Carbonylgruppe: J. B. Press und H. Shechter, Tetrahedron Lett. 1972, 2677.

<sup>26)</sup> Eine vollständige Analyse des 12-Spin-Systems ist im 90-MHz-Spektrum nicht möglich.

(1b) = 6.0–6.6 ppm,  $\delta_{7-H}^{233K}$  (2b) = 1.2–2.0 ppm) ergibt sich bei 420 K ein Anteil von 29–39% 2b am Gleichgewicht.

Eine bessere Aussage über die Gleichgewichtslage erlaubt der Vergleich der Tieftemperatur- und Hochtemperatur- $^{13}C$ -NMR-Spektren.

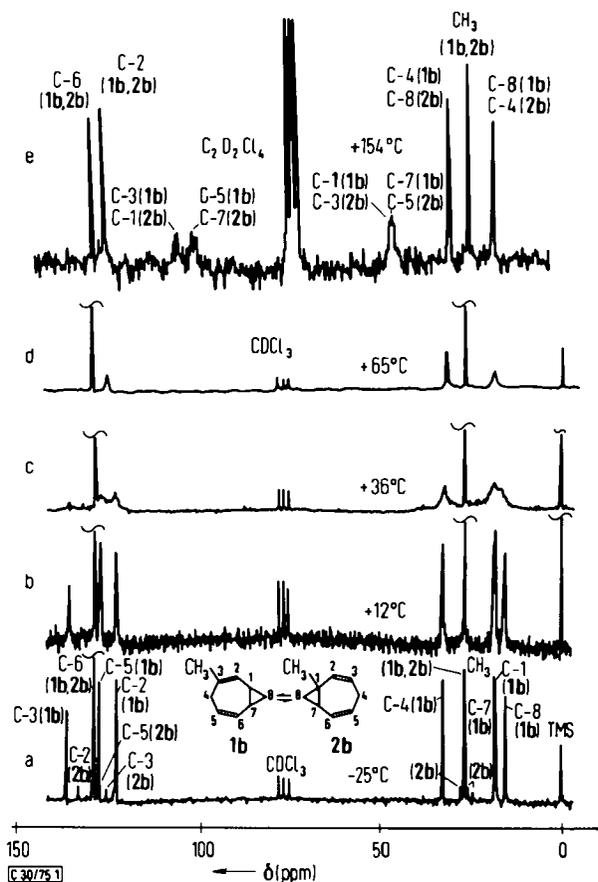


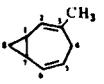
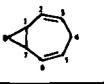
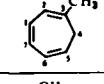
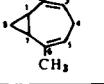
Abb. 1. Temperaturabhängige  $^{13}C$ -NMR-Spektren von 1b. Spektren a–d in  $CDCl_3$  mit TMS als innerem Standard. Spektrum e mit 1,2-Dideuteriotetrachloräthan als Lösungsmittel

Die Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR-Signale des im Gleichgewicht überwiegend vorliegenden Isomeren 1b im Tieftemperaturspektrum gelingt durch Off-Resonance-Technik und Vergleich mit Modellverbindungen und Abschätzung der Verschiebungsincremente der Methylgruppe<sup>27)</sup>. Das off-resonance-entkoppelte Spektrum erlaubt die exakte Zuordnung der Signale von C-8, C-4, C-3 sowie der  $CH_3$ -Gruppe aufgrund der Multiplizität der Aufspaltungsmuster. Außerdem zeigt das Off-Resonance-Spektrum eindeutig, daß die  $CH_3$ -Gruppe überwiegend vinylich gebunden ist, da die Resonanzen bei  $\delta = 130.2$ , 128.8 und 123.9 ppm als Dublett erscheinen, das Signal bei  $\delta = 137.7$  ppm aber nicht auf-

<sup>27)</sup> G. B. Savitsky und K. Namikawa, J. Phys. Chem. 68, 1956 (1964).

gespalten wird, also quartär ist. Die weitere Zuordnung, z. T. auch die der Satellitenpeaks, gelingt durch einen Vergleich mit Modellverbindungen und durch Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Signale (s. Tab. 1).

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) einiger Homotropilidene und Tropilidene<sup>a)</sup>

		1	2	3	4	5	6	7	8	CH <sub>3</sub>	Literatur
<b>1b</b>		17.9*	123.9	137.7	32.4	128.8	130.2	18.3*	15.2	26.6	diese Arbeit <sup>b)</sup>
<b>1a</b>		19.4	129.8	127.8	28.8	127.8	129.8	19.4	20.1		21) <sup>b), c)</sup>
		131.0	126.8	120.4	28.1	120.4	126.8	131.0			28) <sup>d)</sup>
<b>6</b>		130.7*	122.1	132.4	34.0	120.3	126.7	128.7*		24.3	diese Arbeit <sup>c)</sup>
		21.6	136.6	125.7	25.2	125.7	136.6	21.6	11.4	24.1	29)
		128.8	122.2	130.6	40.1	130.6	122.2	128.8		24.6	28) <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Innerer Standard: TMS; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; unsichere Zuordnungen sind *bestenr.* Um einander entsprechende C-Atome gleich beziffern zu können, wurde eine nicht den Regeln entsprechende Zählweise der Cycloheptatrienkohlenstoffe gewählt.

<sup>b)</sup> Chemische Verschiebungen der Homotropilidene **1a** und **b** bei  $-30^\circ\text{C}$ .

<sup>c)</sup> Die bisher noch unsichere Zuordnung<sup>2b)</sup> von C-2 und C-3 in **1a** konnte durch Verfolgung der Temperaturabhängigkeit des Signals von C-3 gesichert werden.

<sup>d)</sup> In  $\text{CCl}_4$ .

<sup>e)</sup> Zur isomerenfreien Darstellung von **6** siehe oben. Die Zuordnung gelingt durch stufenweise single frequency off resonance-Technik<sup>30)</sup>.

Die in der Tabelle angegebenen Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale für die C-Atome 6, 5 und 2 in **1b** ergeben sich aus folgenden Gesichtspunkten: Das Signal bei  $\delta = 130.2$  ppm bleibt, wie die temperaturabhängigen Spektren zeigen, scharf. Es muß also mit einem vinyliischen C-Atom austauschen, dessen chemische Verschiebung annähernd 130.2 ppm beträgt. Es kommt somit nur C-6 bzw. C-2 in Frage. Das Signal von C-2 sollte aber relativ zum entsprechenden Signal des Homotropilidens (129.8 ppm) eine Hochfeldverschiebung von ca. 7 ppm aufweisen ( $\beta$ -Effekt der Methylgruppe in vinyliischer Position, vgl. z. B. das Paar Cycloheptatrien, Methylcycloheptatrien in Tab. 1). Somit entspricht dem C-Atom 6 das Signal bei  $\delta = 130.2$  ppm. Dies steht in Übereinstimmung mit dem erwarteten kleinen  $\delta$ -Effekt der Methylgruppe beim Vergleich mit **1a**. Das Signal bei 123.9 ppm kann

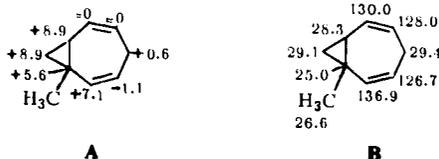
<sup>28)</sup> H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber. **106**, 1863 (1973).

<sup>29)</sup> W. Ott, persönl. Mitteil.

<sup>30)</sup> G. C. Levy und G. L. Nelson in Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 9, Wiley-Interscience, London, New York 1972; J. B. Stothers, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, London 1972.

aufgrund des oben erwähnten  $\beta$ -Effektes dem C-Atom 2 zugeordnet werden, so daß für C-5 das Signal bei 128.8 ppm verbleibt. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren im Bereich des schnellen Austausches bestätigt diese Zuordnung. Das Signal, daß durch den Austausch zwischen C-2 (**1b**) und C-2 (**2b**) entsteht, baut sich bei  $\delta = 125$  ppm auf und verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu tiefem Feld auf 126.7 ppm bei 423 K. Das dem thermodynamisch instabileren Isomeren **2b** zugehörige Signal des Atoms C-2 (**2b**) muß deshalb bei tieferem Feld liegen als das Signal von C-2 (**1b**). Damit entfällt die Möglichkeit, das Signal bei 128.8 ppm dem C-Atom 2 in **1b** zuzuordnen.

Von den zu erwartenden 9 Satellitensignalen für **2b** sind nur 6 direkt sichtbar:  $\delta = 134.2, 128.4, 126.5, 27.5, 25.5$  und  $24.1$  ppm. Aufgrund der weiter unten zu besprechenden Argumente können jedoch 5 Signale in ihrer Lage zugeordnet werden. Der Vergleich mit den Paaren 3-Methylcyclohexen/Cyclohexen<sup>30)</sup> und Methylcyclopropan/Cyclopropan<sup>31)</sup> ergibt folgende Verschiebungskremente (A) und die nebenstehenden erwarteten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen für **2b** (B):



Da sowohl das Signal für C-6 (**1b**) als auch das der Methylgruppe bei Temperaturerhöhung scharf bleibt, müssen die mit ihnen austauschenden Satellitensignale die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Somit können auch die Verschiebungen bei 130.2 und 26.6 ppm dem C-6 und der Methylgruppe in **2b** zugeordnet werden. Von den drei weiteren Satellitenpeaks im Vinylbereich muß der Peak bei  $\delta = 134.2$  ppm aufgrund des Temperaturverhaltens des Signals von C-2 in **1b** dem C-Atom 2 in **2b** zugeordnet werden. Die Peaks bei 128.4 bzw. 126.5 ppm entsprechen aufgrund obiger Abschätzungen den Atomen C-5 und C-3 in **2b**, wobei hier wegen der geringen Verschiebungsdifferenz eine sichere Zuordnung nicht möglich ist. Die Signale im aliphatischen Bereich für die Form **2b** des 3-Methylhomotropilidens fallen in einem engen Bereich zwischen 24.0 bis 27.5 zusammen, wobei nur drei Satellitenpeaks sichtbar werden; das Signal für die Methylgruppe und ein weiterer Peak werden von dem  $\text{CH}_3$ -Signal bei 26.6 ppm verdeckt.

Der Vergleich der Signalintensitäten von „Haupt- und Satellitenpeaks“ im Tieftemperaturspektrum und die Änderung der Verschiebung der Signale bei Temperaturerhöhung ermöglichen eine genauere Bestimmung von  $\Delta G^\circ$ . Die Integration im Tieftemperaturspektrum bei  $-25^\circ\text{C}$  ergibt einen durchschnittlichen Anteil von  $8.1 \pm 1.1\%$  der Form **2b** am Cope-Gleichgewicht, was einem  $\Delta G^\circ$ -Wert von  $1.2 \pm 0.1$  kcal/mol entspricht. Der relativ große Fehler von 13%<sup>\*)</sup> ist nicht zu vermeiden, da für die einzelnen C-Atome unterschiedliche Overhauser-Effekte und Relaxationszeiten in Rechnung zu stellen sind und Phasenfehler bei der Fourier-Transformation, besonders bei den kleinen „Satellitenpeaks“, stark ins Gewicht fallen. Da man bei der Bestimmung von  $\Delta G^\circ$  aus den Spektren bei schnellem Austausch den kleinsten Fehler macht, wenn man die austauschenden Signale mit dem größten Unterschied in der chemischen Verschiebung

<sup>31)</sup> J. D. Roberts, persönl. Mitteil.

<sup>\*)</sup> Bei der Intensitätsbestimmung.

berücksichtigt, untersuchten wir zunächst das Verhalten der austauschenden Paare C-3 (**1b**)/C-1 (**2b**); C-5 (**1b**)/C-7 (**2b**); C-7 (**1b**)/C-5 (**2b**) und C-1 (**1b**)/C-3 (**2b**). Bei schnellem Austausch (154°C) tauchen Signale bei 106.8, 101.8 und 47.4 ppm auf (siehe Abb. 1; die erwarteten zwei Signale bei 47.7 ppm sind noch nicht getrennt), und man bestimmt einen durchschnittlichen Anteil von  $26.8 \pm 0.7\%$  von **2b**, wenn man für die chemischen Verschiebungen von C-1, -7, -5 und -3 in **2b** einen Bereich von 24.0–27.5 ppm annimmt. Aus dem Austausch zwischen C-2 (**1b**) und C-2 (**2b**), dem einzigen sicher zugeordneten Signalpaar, ermittelt man bei 154°C 26.8%, einen Wert, der also mit dem schon genannten übereinstimmt. Die Fehler ( $\pm 3\%$ ) ergeben sich bei dieser Methode aus der Nichtbeachtung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der unexakten Bestimmung der chemischen Verschiebungen der noch verbreiterten Hochtemperatursignale bei  $\delta = 106.8, 101.0$  und  $47.4 \text{ ppm}$ <sup>32)</sup>. Ein Gehalt von 26.8% an **2b** im Cope-Gleichgewicht bei 154°C entspricht einem  $\Delta G^0$ -Wert von 0.85 kcal/mol. Aus den Gleichgewichtslagen bei -30 und 154°C folgen die thermodynamischen Daten zu  $\Delta H^0 = 1.6 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S^0 = 2.0 \pm 0.7 \text{ Clausius}$  und  $\Delta G_{273}^0 = 1.05 \pm 0.05 \text{ kcal/mol}$ .

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen also, daß die Methylgruppe im Gleichgewicht **1b**  $\rightleftharpoons$  **2b** die vinylische Position gegenüber der Substitution am Dreiring bevorzugt. Dies steht in Übereinstimmung mit den bisherigen experimentellen Befunden über die Beeinflussung der Gleichgewichtslage der Cope-Umlagerung durch die Methylgruppe: von einer Ausnahme abgesehen<sup>28)</sup> bevorzugt die Methylgruppe die vinylische Position (Tab. 2).

Die zum Substituenteneinfluß auf die Gleichgewichtslage der Cope-Umlagerung durchgeführten theoretischen Untersuchungen beschränken sich auf überbrückte Homotropilidene<sup>40, 41)</sup> und können daher nicht ohne weiteres auf unser System ausgedehnt werden, in dem die Konjugation zwischen den Doppelbindungen und dem Dreiring – im Gegensatz zu den überbrückten Derivaten – vernachlässigbar ist<sup>5, 42)</sup>. Während nämlich im Fall der überbrückten Homotropilidene die Wechselwirkung der Methyl-

<sup>32)</sup> Eine Messung bei noch höheren Temperaturen war wegen des Siedepunktes der Substanz nicht möglich. Der Lösungsmittelwechsel wurde vernachlässigt.

<sup>33)</sup> J. C. Barborak, S. Chori und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).

<sup>34)</sup> <sup>34a)</sup> L. A. Paquette, D. R. James und G. H. Birnberg, J. C. S. Chem. Commun. **1974**, 722. –

<sup>34b)</sup> D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7465 (1974).

<sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> L. A. Paquette, J. R. Malpass, G. R. Krow und T. J. Barton, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5296 (1969). – <sup>35b)</sup> H. Klose und H. Günther, Chem. Ber. **102**, 2230 (1969).

<sup>36)</sup> L. A. Paquette, R. H. Meisinger und R. E. Wingard, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2155 (1972).

<sup>37)</sup> <sup>37a)</sup> E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Lett. **1965**, 609. – <sup>37b)</sup> S. Berger und A. Rieker, Org. Magn. Resonance **6**, 78 (1974). – <sup>37c)</sup> E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).

<sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> G. Schröder und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 458 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 414 (1967). – <sup>38b)</sup> J. F. M. Oth, E. Machens, H. Röttele und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **745**, 112 (1971).

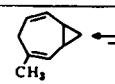
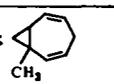
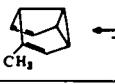
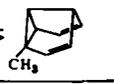
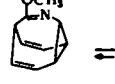
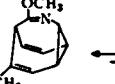
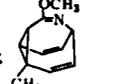
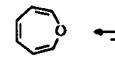
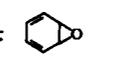
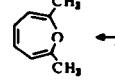
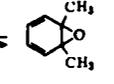
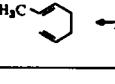
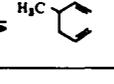
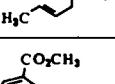
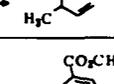
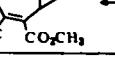
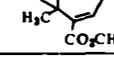
<sup>39)</sup> A. Amano und U. Uschiyama, J. Phys. Chem. **69**, 1278 (1965).

<sup>40)</sup> R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).

<sup>41)</sup> M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 7201 (1971).

<sup>42)</sup> Wie die EH-Ergebnisse zeigen, ist diese Separation zwischen Walsh- und Homobutadien-Orbitalen nur bei den in Abb. 2 gezeigten LUMOs streng erfüllt; bei den entsprechenden HOMOs findet trotz der Orthogonalität eine schwache Kopplung der Dreiring- und Doppelbindungs-Orbitale statt, offensichtlich über die relativ hoch liegenden  $\sigma$ -Orbitale. Damit ist aber das Homotropiliden nur gegenüber Donorsubstituenten als Modell für die Wechselwirkung mit einer Doppelbindung oder einem Dreiring brauchbar.

Tab. 2. Einfluß der Methylgruppe auf die Gleichgewichtslage der Cope-Umlagerung

A	B	% B	Lösungsmittel	Temp. °C	Lit.
		14	$\text{CDCl}_3$	25	diese Arbeit
		<25	-	25	33)
		~5 13-18	$\text{CS}_2$	-101 42	34a,b)
		90 ~100	$\text{CS}_2$ $\text{CCl}_4$	25 38	35a,b)
		<10	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	36	
		<15	$\text{CDCl}_3$	-	36)
		30 90	isooctan $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (85:15)	25	37a)
		33-40 11	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$ $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Pentan}$ (2:1)	25 27	37b) 37c)
		0 0	$\text{CS}_2$ $\text{CD}_3\text{COCD}_3$		37a,b)
		?	$\text{CS}_2$	-	38a,b)
		13.4	Gaaphase	173-250	39)
		~0	Gaaphase	230	39)
		>95	$\text{CDCl}_3$	-	2g)

gruppe an den jeweils zur Diskussion stehenden Positionen mit den über Dreiring und Doppelbindungen delokalisierten Orbitalen betrachtet werden muß, stellt unser System ein optimales Modell für die direkte Untersuchung der thermodynamischen Stabilisierung eines Systems durch Methylsubstitution an einer Doppelbindung bzw. einem Dreiring dar<sup>4,2)</sup>. EH-Berechnungen stehen in Übereinstimmung mit der gefundenen Gleichgewichtslage ( $\Delta E_{1b/2b} = 2.3 \text{ kcal/mol}$ ) und bestätigen die übliche Annahme, wonach die Methylgruppe<sup>4,3)</sup> in erster Linie mit den unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitalen stabilisierend wechselwirkt. Abb. 2 zeigt diese EH-berechneten unbesetzten Orbitale des Homotropilidens.

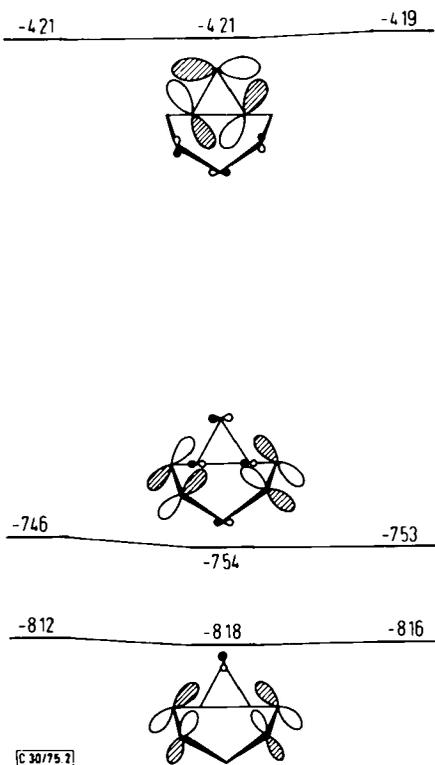


Abb. 2. Die tiefsten unbesetzten Orbitale im Homotropiliden (Mitte) und deren energetische Änderung beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe an der Doppelbindung (links) und am Dreiring (rechts)

Die besetzten Donororbitale der Methylgruppe treten mit den beiden niedrig liegenden unbesetzten Acceptororbitalen der Homobutadieneinheit stärker in Wechselwirkung als mit dem höherliegenden unbesetzten Acceptororbital des Cyclopropanes, wie die verschieden starke Anhebung dieser unbesetzten Orbitale in **1b** und **2b** im Vergleich zum unsubstituierten Homotropiliden deutlich demonstrieren. Die mögliche Behandlung der Methylgruppe als Acceptor<sup>4,3)</sup> läßt qualitativ – wenn auch in geringerem Aus-

<sup>4,3)</sup> L. Libit und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1370 (1974).

maße – den gleichen Trend erwarten: die Wechselwirkung zwischen den unbesetzten Acceptororbitalen der Methylgruppe sollte mit den energetisch etwas höher liegenden besetzten Orbitalen des Homobutadiens stärker ausgeprägt sein als mit den beiden tiefer liegenden besetzten Walsh-Orbitalen des Cyclopropanes. Die EH-berechneten Elektronendichten zeigen, daß die Gesamtelektronendichte der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im stabileren Isomeren **1b** geringfügig kleiner ist als in **2b** (**1b**: 6.98; **2b**: 7.00). Dies bestätigt den Donorcharakter der Methylgruppe bei der Wechselwirkung mit dem Homotropilidensystem.

Entsprechende Berechnungen für das System Methylcyclopropan/Propen zeigen den gleichen Effekt, jedoch nur halb so stark ausgeprägt. Dies dokumentiert den erhöhten Acceptorcharakter des Homobutadiens im Vergleich zu einer isolierten Doppelbindung.

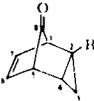
Im Gegensatz zu unseren experimentellen Befunden liegt das Gleichgewicht in dem von *Sauer* und *Troll* untersuchten 2,6-bis(methoxycarbonyl)-substituierten Methylhomotropiliden (s. Tab. 2), das unserer Verbindung strukturell am ähnlichsten ist, gerade umgekehrt<sup>29)</sup>. Die Tatsache, daß eine EH-Rechnung für ein 1- bzw. 3-Methylhomotropiliden, das in 2,6-Stellung durch Cyangruppen substituiert ist, dieselbe Gleichgewichtslage wie in **1b**, **2b** anzeigt, stützt die Annahme von *Sauer* und *Troll*, wonach die Gleichgewichtslage in ihrer Verbindung weniger durch elektronische als durch sterische Einflüsse bestimmt wird.

### NMR-spektroskopischer Konstitutions- und Konfigurationsnachweis

Die *endo*-Stellung des Cyclopropanringes in den Acetalen **3a** und **b**<sup>18, 19)</sup> bleibt bei der Solvolyse erhalten, wie die Kopplungskonstanten der Brückenkopfprotonen des Norbornansystems mit den Dreiringprotonen beweisen ( $J = 3.0 - 5 \text{ Hz}$ ).

Die *exo*-Stellung des durch die Homologisierung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuCl}$  in **4a** eingeführten Cyclopropanringes ergibt sich direkt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Ketons **5a**: während für ein Keton mit zwei *endo*-Dreiringen im Cyclopropanbereich nur zwei Signale des Intensitätsverhältnisses 2:1 auftreten sollten, zeigt das <sup>13</sup>C-Spektrum des Ketons **5a** vier Signale (Tab. 3), wodurch eindeutig die ungleiche sterische Anordnung und damit die *exo*-Stellung des neu eingeführten Cyclopropanringes bestätigt wird.

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen ( $\delta$ -Werte in ppm) der Ketone **4a, b** und **5a, b**<sup>a)</sup>

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	R = CH <sub>3</sub>
	<b>4a</b>	45,8	3,8	2,1	3,8	45,8	126,4	126,4	192,5	
	<b>b</b>	51,6	10,8	8,3	10,5	46,9	126,3*	128,3*	191,5	18,6
	<b>5a</b>	42,0	6,7	6,5	6,7	42,0	9,7	5,3	9,7	194,5
	<b>b</b>	17,7	13,3*	12,5*	14,0	43,2	11,1*	6,9	10,1*	192,9

<sup>a)</sup> Die Zuordnung der Signale erfolgte durch off-resonance-Technik. Unsichere Zuordnungen sind besternt. Bei **5a** wurde durch Anwendung von  $\text{Et}_3\text{fod}$  als Verschiebungsreagenz (0.1 und 0.2 Mol-Äquivalente) die Zuordnung gesichert. Die auf 1 Mol-Äquivalent Verschiebungsreagenz umgerechneten Verschiebungen betragen: 49 (C-9); 8.7 (C-1.5); 14.3 (C-2.4); 8.5 (C-3); 11.1 (C-6.8) und 10.4 ppm (C-7).

Das Protonenspektrum von **5a** zeigt im Bereich von 0.91–0.13 ppm das gleiche Aufspaltungsmuster wie das Spektrum des Ketons **8**. So kann das doppelte Dublett bei  $\delta = 0.80$  ppm den tertiären Cyclopropanprotonen des *exo*-Dreiringes ( $J_{cis} = 6$ ,  $J_{trans} = 3$  Hz), das Quartett bei 0.51 ppm dem *exo*-Proton ( $J_{cis} = J_{gem} = 6$  Hz) und das Fünfliniensystem bei 0.24 ppm ( $J_{gem} = 6$ ,  $J_{trans} = 3$  Hz) dem *endo*-Proton des *exo*-Cyclopropanrings zugeordnet werden. Die Resonanzen der vier Protonen des *endo*-Cyclopropanrings erscheinen als komplexes Multipllett zwischen  $\delta = 1.49$  und 0.91 ppm.

Die zu erwartende *exo*-Stellung des neu eingeführten Cyclopropanrings im Keton **5b** läßt sich aus dem Cyclopropanteil des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums nicht nachweisen, da die  $\text{CH}_3$ -Gruppe die beiden Dreiringe magnetisch nicht äquivalent werden läßt. Die *exo*-Stellung ergibt sich aber aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, denn während das der Methylgruppe benachbarte Brückenkopffproton ( $\delta = 2.23$  ppm) als Singulett erscheint (Fehlen einer Kopplung zum *exo*-Cyclopropanring), erscheint das andere Brückenkopffproton ( $\delta = 2.4$  ppm) als Dublett ( $J = 3.5$  Hz), verursacht durch die charakteristische Kopplung<sup>44)</sup> mit dem tertiären Cyclopropanproton des *endo*-Dreiringes. Bei 0.33 ppm zeigt sich wieder das charakteristische „Fünfliniensystem“ für das *endo*-Proton der geminalen H-Atome des *exo*-Dreiringes.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen, Herrn *K.-H. Sämann* danken wir für die tatkräftige Mithilfe bei den Synthesen. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Frankfurt durchgeführt.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. —  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Gerät HX 90/4-15" der Firma Bruker-Physik mit Akkumulations- und Fourier-Transformeinheit 1080 der Firma Nicolet sowie T-60 NMR-Gerät der Firma Varian; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Skala, TMS innerer Standard. Die Temperaturbestimmung bei der Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren erfolgte im 10-mm-Proberöhrchen jeweils nach jeder Messung mit geeichten Thermometern. Um ein Absinken des Teflon-Stopfens bei den Temperaturmessungen zu vermeiden, wurde eine feine Perlonschnur zwischen Stopfen und Verschlusskappe des Röhrchens gespannt. — IR-Spektren: Infrarot-Spektrometer 257 der Firma Perkin-Elmer. — UV-Spektren: UV-VIS-Gitterspektrometer 124 der Firma Perkin-Elmer.

*2-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en-8-on (4b)*: 2.3 g Dimethylacetal **3b**<sup>19)</sup> in 10 ml THF werden zu einer auf  $-5^\circ\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 20 ml 3 N  $\text{HClO}_4$  und 30 ml THF gegeben und 4 h bei  $-15^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend neutralisiert man mit festem  $\text{NaHCO}_3$  und extrahiert 4mal mit je 100 ml vorgekühltem Äther. Die ätherischen Phasen werden dann mit 50 ml kalter gesätt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und 50 ml kaltem Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  unter Eiskühlung getrocknet. Während des Abziehens des Äthers bei  $0^\circ\text{C}$  scheiden sich farblose Kristalle ab, die aber bei vollständigem Abziehen wieder schmelzen. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung sofort umgesetzt. Man erhält 1.71 g (95%) eines Rohöls, das einen nicht geringen Anteil an 1-Methylcycloheptatrien enthält, da das Keton **4b** schon bei Raumtemperatur  $\text{CO}$  eliminiert (s. S. 2711). Daher können auch keine analytischen Daten angegeben werden.

IR (Film): Keton verunreinigt mit 1-Methylcycloheptatrien: 1862, 1820, 1770  $\text{cm}^{-1}$ . — 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR: 6-H, 7-H, m  $\delta = 5.98$  ppm (2H); 1-H, m 3.10 (1H); 5-H, m 2.73 (1H);  $\text{CH}_3$ , s, 1.35 (3H); 4-H, m, 1.06 (1H); 3-*exo*-H, „t“ 0.53 (1H); 3-*endo*-H, dd 0.23 (1H). Die restlichen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können durch einen Vergleich mit den Literaturwerten<sup>45)</sup> dem 1-Methylcycloheptatrien zugeordnet werden.

<sup>44)</sup> P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964).

<sup>45)</sup> H. Kessler und Eug. Müller, Z. Naturforsch. **22 B**, 283 (1967).

*endo-exo-Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonan-9-on (5a)*: Unter Rühren leitet man in 6.4 g (0.053 mol) des ungesättigten Ketons **4a**<sup>18, 46)</sup> bei  $-10^{\circ}\text{C}$  Diazomethan unter CuCl-Katalyse ein. Das Diazomethan wird durch Eintragen von 55 g *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff in 100 ml 50proz. Kalilauge mit 25 ml Decalin entwickelt und mit einem  $\text{N}_2$ -Strom durch einen KOH-Turm in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Die Diazomethanausbeute wurde bei dieser Reaktionsführung zu 20% (bezogen auf den Nitrosomethylharnstoff) bestimmt. Damit entspricht die hier eingesetzte Menge einem doppelten Diazomethanüberschuß. Nach beendeter Homologisierung filtriert man vom CuCl ab, spült den Rückstand mit Petroläther nach und erhält nach Abziehen des Lösungsmittels 5.3 g (75%) eines blaßgelben Öls. Man erhitzt nun 1 h auf  $60^{\circ}\text{C}$ , um nicht umgesetztes Edukt in Cycloheptatrien zu überführen. Durch Säulenchromatographie über  $\text{SiO}_2$  mit Benzol als Eluiermittel kann das Keton **5a** vom Cycloheptatrien abgetrennt werden. Kristallisation aus Petroläther ( $30-40^{\circ}\text{C}$ ) liefert ein kristallines Produkt vom Schmp.  $25-26^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>18)</sup>  $26-28^{\circ}\text{C}$ ). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

*2-Methyl-endo-exo-tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonan-9-on (5b)*: Unter Rühren leitet man, wie oben beschrieben, in 5.2 g (0.039 mol) **4b**, verdünnt mit 3 ml Petroläther ( $30-70^{\circ}\text{C}$ ) bei  $-10^{\circ}\text{C}$  Diazomethan unter CuCl-Katalyse ein (40 g *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff). Nach beendeter Homologisierung filtriert man vom CuCl ab und erwärmt das Filtrat 1 h auf  $60^{\circ}\text{C}$  bis zur beendeten CO-Abspaltung des nicht umgesetzten Eduktes. Das blaßgelbe Öl wird auf eine  $\text{SiO}_2$ -Säule aufgetragen und mit Benzol eluiert. Die ersten Eluate enthalten 1.3 g 1-Methylcycloheptatriens. Dies entspricht 32% nicht umgesetztem Edukt. Nach Zusatz von 10 Vol.-% Essigester können 1.8 g (32%) des homologisierten Ketons **5b** eluiert werden. Erneute Säulenchromatographie über  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/10 Vol.-% Essigester liefert ein analysenreines öliges Produkt.

IR (Film): 3080, 3040, 1865, 1765, 1480, 1450, 1385  $\text{cm}^{-1}$ . — 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ : 5-H, d  $\delta = 2.46$  ppm (1H); 1-H, s 2.23 (1H); 4-H, m 1.33 (1H);  $\text{CH}_3$ , s 1.20 (3H); 7-*exo*-H, 6-H, 8-H, 3-*endo*-H, 3-*exo*-H, m 1.07–0.50 (5H); 7-*endo*-H, q 0.33 (1H). — UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 268$  mm ( $\epsilon = 26.3$ ).  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.80 H 7.85

*Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (1a)*: 1.32 g **5a** werden in Substanz in einer Mikrodestillationsapparatur erhitzt. Bei ca.  $100^{\circ}\text{C}$  beginnt die CO-Abspaltung, die nach 2 h bei  $160^{\circ}\text{C}$  beendet ist. Die Reaktion wird volumetrisch durch Auffangen der entwickelten Gasmenge verfolgt. Anschließend kann das 3,4-Homotropiliden **1a** bei  $70-73^{\circ}\text{C}/50$  Torr, abdestilliert werden. Ausb. 0.82 g (78%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein<sup>11)</sup>.

*3- und 1-Methylbicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (1b, 2b)*: 1.8 g **5b** werden in Substanz in einer Mikrodestillationsapparatur erhitzt. Bei ca.  $100^{\circ}\text{C}$  beginnt die CO-Abspaltung, die nach 2 h bei  $170^{\circ}\text{C}$  beendet ist. Anschließend wird **1b**, **2b** bei  $86-87^{\circ}\text{C}/60$  Torr, abdestilliert. Ausb. 720 mg (50%).

IR (Film): 3070, 3010, 2985, 2910, 2850, 1660, 1440  $\text{cm}^{-1}$ . — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^{\circ}\text{C}$ ): 2-H, 5-H, 6-H, m  $\delta = 6.6-6.0$  ppm (3H); 4-*endo*-H, d 3.6 (1H); 4-*exo*-H, dd 2.53 (1H); 1-H, 7-H,  $\text{CH}_3$ , m 2.03–1.17 (5H);  $\text{CH}_3$ , br. s 1.93 (3H); 8-*exo*-H, m 1.00 (1H); 8-*endo*-H, dt 0.12 (1H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.13 H 10.15

*exo-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-8-on (8)<sup>16)</sup>*: 5.08 g des ungesättigten Ketons **7<sup>47)</sup>** werden, wie oben beschrieben, bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit gasförmigem Diazomethan homologisiert und anschließend über eine  $\text{SiO}_2$ -Säule mit Benzol chromatographiert. Die Produkt enthaltenden Eluate werden vereinigt und das Benzol abdestilliert. Man erhält so 4.5 g **8** (70%), dessen spektroskopische Daten mit den Angaben der Literatur<sup>48)</sup> übereinstimmen.

<sup>46)</sup> Bei der Darstellung des Ketons **4a** durch Acetalhydrolyse des Äthylenacetals von **4a** müssen schärfere Bedingungen angewendet werden als bei der Hydrolyse des Dimethylacetals: 10.6 g Äthylenacetal werden in 45 ml THF gelöst, zu einer auf  $-5^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 90 ml 45proz. Perchlorsäure und 120 ml THF gegeben und 3 h bei  $-5^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie bei **4b** beschrieben.

<sup>47)</sup> P. G. Gassmann und P. G. Pape, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964).

<sup>48)</sup> R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4759.