

(C₆H₆)_n-Kohlenwasserstoffe¹⁾**Synthese von hexacyclischen (C₆H₆)₃-Derivaten durch eine mehrstufige, stereospezifische Eintopfreaktion**

Jörg Daub*, Ulrich Erhardt und Volker Trautz

Chemisches Institut der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg *)

Eingegangen am 24. Oktober 1975

Aus Cyclooctatetraen (1) und Vinylencarbonat (2) entsteht durch Umsetzung bei 180°C Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-carbonat (3) in 50% Ausbeute. Die Bildung von 3 ist stereospezifisch und verläuft über das Cyclooctatetraendimere Pentacyclo[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadeca-4,6,13,15-tetraen (11). Die Konfiguration von 3 ist als **4a** ⇌ **4b** nachgewiesen. Für die Bildung von 3 muß ein selektives Abfangen von 11 aus dem Gemisch der Cyclooctatetraendimeren verantwortlich sein. Diese Selektivität wird hervorgerufen durch die Einstellung der Valenzisomerengleichgewichte n-Cyclus ⇌ (n + 1)-Cyclus des Cyclooctatetraens und der Cyclooctatetraendimeren sowie durch die Reaktivität des Cyclohexadien-Strukturteils. Die Allgemeingültigkeit dieses Synthesepinzips wird diskutiert.

(C₆H₆)_n-Hydrocarbons¹⁾**Synthesis of Hexacyclic (C₆H₆)₃-Derivatives by a Multistep and Stereospecific Eintopf-Reaction**

At 180°C hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-triene-5,6-carbonate (3) is formed from cyclooctatetraene (1) and vinylene carbonate (2) in 50% yield. It is shown, that pentacyclo[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadeca-4,6,13,15-tetraene (11) is the precursor of 3, the configuration of 3 is established as **4a** ⇌ **4b**. The mechanism of formation of 3 can be described as selective interception of the cyclooctatetraene dimer 11 by the dienophile. This selectivity is caused by the equilibrium position n-cycle ⇌ (n + 1)-cycle in 11, in cyclooctatetraene, and in the other cyclooctatetraene dimers and by the reactivity of the cyclohexadiene moiety. The generality of this type of reactions is discussed.

Die Darstellung höhermolekularer, nichtpolymerer Verbindungen erfordert in vielen Fällen einen stufenweisen Aufbau aus kleineren Molekülfragmenten als Syntheseprinzip. Eine große synthetische Erleichterung sind Reaktionen, deren kinetisches Muster so abgestimmt ist, daß mit hoher Selektivität ein Mehrstufenprozeß begünstigt ist gegenüber Seitenreaktionen. Wir haben mit der Reaktion in Gl.(1) ein derartiges Beispiel für die Synthese von C₁₈H₁₈-Derivaten gefunden²⁾. Im folgenden werden diese Synthese und die Strukturauflklärung beschrieben, außerdem wird der Bildungsmechanismus diskutiert.

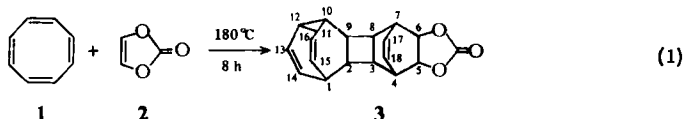
*) Diese Untersuchungen wurden hauptsächlich im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt (1969–1972).

1) Vorhergehende Mitteilung in dieser Reihe: U. Erhardt und J. Daub, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 83.

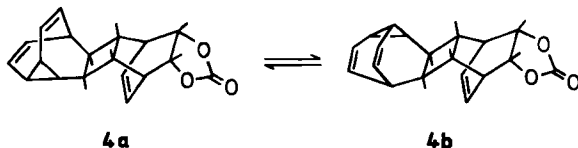
2) Kurzmittel.: J. Daub und V. Trautz, Tetrahedron Lett. 1970, 3265; J. Daub, Vortrag – Chemie-Dozententagung, Heidelberg 1972, Abstrakt S. 11.

Synthese und Struktur

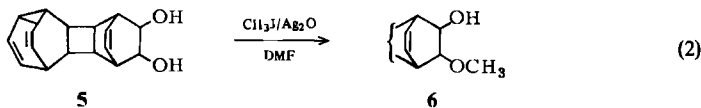
Bei der Umsetzung von Cyclooctatetraen (**1**)³⁾ mit Vinylencarbonat (**2**)⁴⁾ entsteht neben Dimeren und Oligomeren des Cyclooctatetraens das Carbonat **3** (MS: Molekülion $m/e = 294.127$) in 50 proz. Ausbeute²⁾. Die einzelnen Strukturelemente von **3** werden durch spektroskopische Daten belegt⁵⁾. So beispielsweise die Carbonatfunktion (IR: $\nu_{\text{CO}} = 1790 \text{ cm}^{-1}$), der Homotropiliden-Strukturteil durch die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums und durch das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} \approx 225 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 2900$). Die C_2 -Symmetrie des Moleküls (im Falle schneller Valenzisomerisierung) mit der Symmetrieebene durch C=O, Mitte C-5/C-6, Mitte C-2/C-9 und durch C-13 und C-16 ergibt sich aus den Intensitäten und der Zahl der Banden des Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrums.



Die Konfiguration von **3** wurde durch Verknüpfung von spektroskopischen Aussagen und Strukturüberlegungen bestimmt. Sieht man von sehr energiereichen Verknüpfungen in **3**, wie z. B. der *trans*-Anellierung eines polycyclischen Molekülrestes am Cyclobutaning, ab und betrachtet man die Konfiguration in einer – verglichen mit der Cope-Umlagerung des Homotropiliden-Strukturteils – langsameren Zeitskala, so sind 8 mögliche Diastereomere mit den in Tab. 1 angegebenen Struktureigenschaften zu diskutieren. Die Zahl dieser Isomeren wird durch Einfrieren des Homotropiliden-Strukturteils erhöht auf 8 Paare von Enantiotopomeren⁶⁾. Wir konnten nachweisen, daß bei der Reaktion (1) lediglich das Enantiomerenpaar **4a** und **4b** gebildet wird.



Die Strukturzuordnung ¹T, d. h. die relative Position der Carbonatgruppe gegenüber Vinylenbrücke oder Cyclobutanrest wurde durch Anwendung des Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{fod})_3$ möglich. Dabei mußten die Messungen aus Gründen der Löslichkeit am Monoäther **6**, erhältlich aus dem Glycol **5** nach (2), vorgenommen werden.

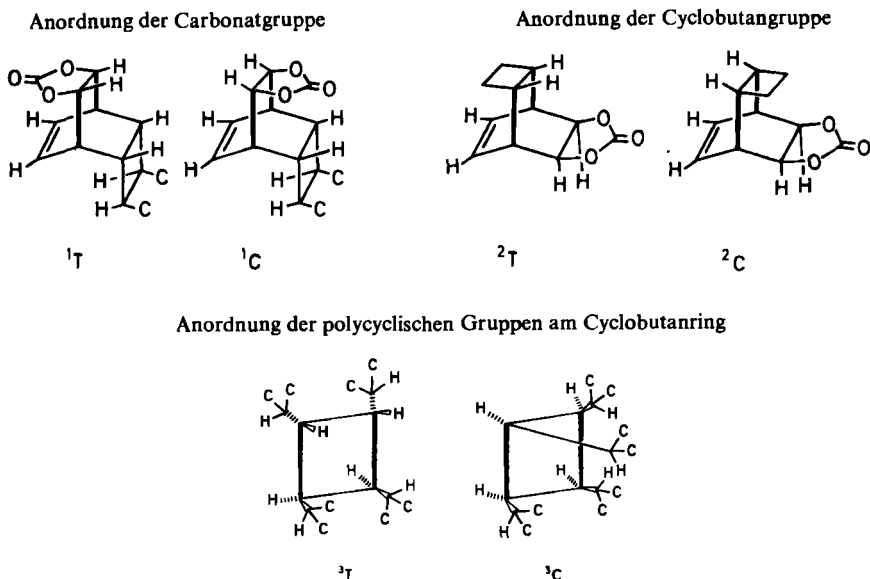


³⁾ Übersichtsartikel: G. Schröder, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1965; H. Röttle in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1d, S. 417, Thieme, Stuttgart 1972. L. A. Paquette, Trans. N. Y. Acad. Sci. **1974**, 357.

⁴⁾ M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1263 (1953).

⁵⁾ Vergleichbare Verbindungen, die durch die Umsetzung von Cyclooctatetraendimeren mit Dienophilen entstehen: G. Schröder, Chem. Ber. **97**, 3131 (1964); **97**, 3150 (1964).

⁶⁾ Begriff: G. Binsch, E. L. Eliel und H. Kessler, Angew. Chem. **83**, 618 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 570 (1971).

Tab. 1. Mögliche Diastereomeren von 3^{7,8)}

Als Resultat der Messung mit Shiftreagens (Abb. 1) folgt eindeutig die Nachbarstellung von Carbonat und Vinylenbrücke, d. h. die Konfiguration ¹T. Die Konfiguration des Cyclobutan-Strukturteils im Gesamtmolekül kann aus ¹H-NMR-Daten abgeleitet werden. Tab. 2 enthält die chemischen Verschiebungen der Protonen der Vinylenbrücken in 3, 7¹²⁾, 8¹³⁾ und 9¹⁴⁾. Wie der Vergleich von 7 und 8 zeigt, werden die olefinischen Protonen unterhalb des Cyclobutanringes in 7 im Vergleich zu den olefinischen Pro-

⁷⁾ Die Verknüpfungen zwischen den für die Stereoisomerie verantwortlichen Molekülresten sind fettgedruckt.

⁸⁾ Für die Nomenklatur wird eine Anlehnung an die *E/Z*-Bezeichnungsweise gewählt⁹⁾. Die für die Diastereomerie an der Verknüpfung verantwortlichen Gruppen sind in ihrer gegenseitigen räumlichen Anordnung zur Symmetrieebene, die durch die Verknüpfungen definiert ist, gekennzeichnet. Die einzelnen Gruppen sind dann entsprechend ihrer *Cahn-Ingold-Prelog*-Sequenz¹⁰⁾ eingestuft, die Gruppen werden dabei wie Liganden behandelt. Wenn die Molekülreste (Gruppen) höherer Priorität auf der gleichen Seite der Symmetrieebene liegen, ist die Bezeichnung *C* (von *cis*), falls sie auf verschiedenen Seiten liegen ist die Bezeichnung *T* (wie *trans*). Durch hochgestellte Präfixe wird die Folge der Stereoisomerenzentren, ausgehend vom Molekülende mit dem Zentrum relativ höherer Priorität, angegeben¹¹⁾.

⁹⁾ IUPAC, *J. Org. Chem.* **35**, 2849 (1970).

¹⁰⁾ *R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

¹¹⁾ Anderer Nomenklaturvorschlag: *H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippoosian, Chem. Ber.* **107**, 1971 (1974).

¹²⁾ *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).

¹³⁾ *O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem.* **460**, 98 (1928).

¹⁴⁾ *J. Daub und U. Erhardt, Tetrahedron* **28**, 181 (1972); *J. Daub, V. Trautz und U. Erhardt, Tetrahedron Lett.* **1972**, 4435.

tonen von **8** nach tieferem Feld verschoben^{15,16}. In **9** absorbieren die olefinischen Protonen der neuen Vinylenbrücke bei höherem Feld, was der Anordnung ²T entsprechen muß¹⁷. Wie bei ähnlich strukturierten Verbindungen¹⁸) muß in **3** die Verknüpfung der Gruppen am Cyclobutanring *trans* sein (damit ³T).

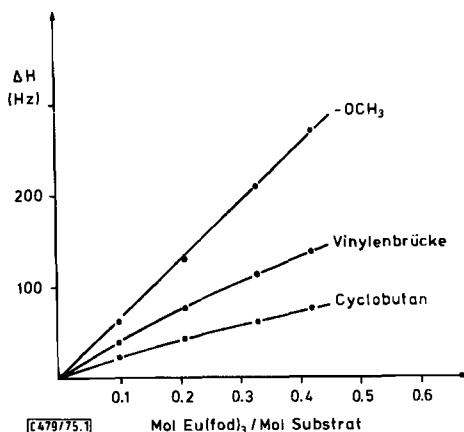
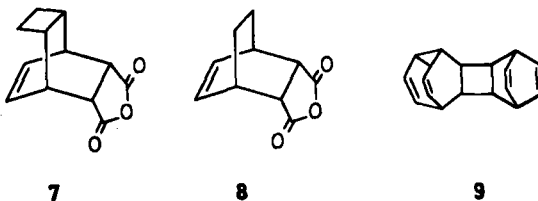


Abb. 1. Relative Verschiebung verschiedener Protonen in **6** bei der ¹H-NMR-Messung mit Eu(fod)₃



Tab. 2. Chemische Verschiebungen der Vinylenbrückenprotonen in verschiedenen polycyclischen Verbindungen

	3	7	8	9
δ (ppm)	6.25 ^{a)}	6.48 ^{a)}	6.32 ^{a)}	6.25 ^{b)} 6.11

^{a)} In CDCl₃ (≈ 10proz. Lösung).

^{b)} In CS₂.

¹⁵⁾ Vgl. auch N. Nakagawa, S. Saito, A. Suzuki und M. Itoh, Tetrahedron Lett. 1967, 1003.

¹⁶⁾ Diese Anisotropieverhältnisse unterscheiden sich von denen des Cyclopropan: R. C. Hahn und P. H. Howard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3143 (1972), und dort zitierte Literatur.

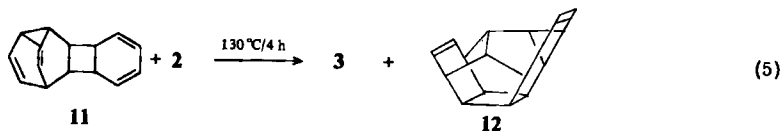
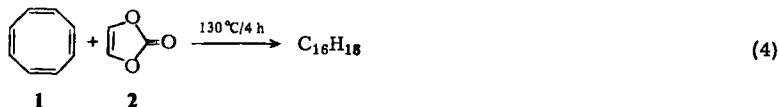
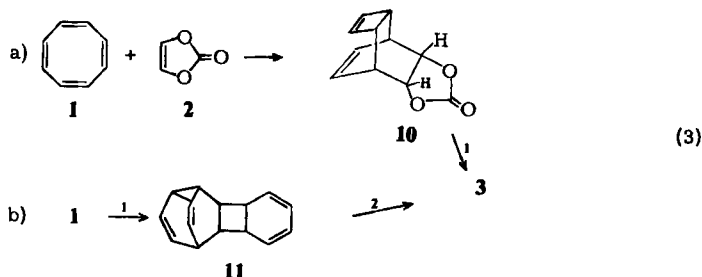
¹⁷⁾ Durch Deuteriummarkierung konnte nachgewiesen werden, daß die olefinischen Protonen δ = 6.11 ppm denen der ursprünglichen Carbonatgruppe entsprechen. J. Schmetzer, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1973.

¹⁸⁾ H. W. Moore, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3398 (1964).

Die dadurch sich ergebende Gesamtkonfiguration von **3** ist somit **4a** ($^1T, ^2T, ^3T$) \rightleftharpoons **4b** ($^1T, ^2T, ^3T$), wobei das dynamische Gleichgewicht **4a** \rightleftharpoons **4b** bei Raumtemperatur schnell in der 1H -NMR-Zeitskala ist. Die inzwischen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von **4** bestätigt diese Strukturzuordnung¹⁹⁾.

Bildungsmechanismus von **3**

Cyclooctatetraen und Vinylencarbonat können über zwei Wege, die sich lediglich in der Reihenfolge der Bindungsverknüpfung unterscheiden, zum hexacyclischen Carbonat **3** reagieren (3). In Weg a) erfolgt als Primärschritt die *Diels-Alder* Reaktion zu **10** und anschließend eine Cycloaddition zwischen **1** und der Cyclobutendoppelbindung²⁰⁾. Der zweite Weg bedeutet anfängliche Dimerisierung von Cyclooctatetraen zu **11** und anschließende *Diels-Alder*-Reaktion zwischen **11** und **2**.



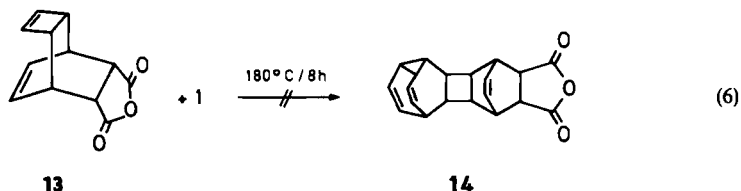
Drei Experimente geben einen Hinweis dafür, daß die Reaktion den Ablauf b) wählt. Das Dimere **11** ist, aufgrund der planaren 1,3-Dienstruktur, das reaktivere Dien im Vergleich zu Cyclooctatetraen. Dies wird durch die vergleichenden Umsetzungen (4, 5) bei 130°C und 4 h bewiesen. Unter diesen Bedingungen bildet ein Gemisch aus Cyclooctatetraen (**1**) und Vinylencarbonat (**2**) lediglich Cyclooctatetraendimeres (**4**), während **11** und **2** unter Cycloaddition zu **3** reagieren (5). Zusätzlich wird bei der letzten Reaktion noch das polycyclische Dimere **12** nachgewiesen^{18, 21)}. Die bei der Synthese von **3** angewandten Bedingungen reichen außerdem nicht für die Cycloaddition von Cyclobuten

¹⁹⁾ J. J. Stezowski, *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 329 (1975).

²⁰⁾ Reaktionen unter Cyclobutendoppelbindungbeteiligung: J. A. Elix, W. S. Wilson und R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1837.

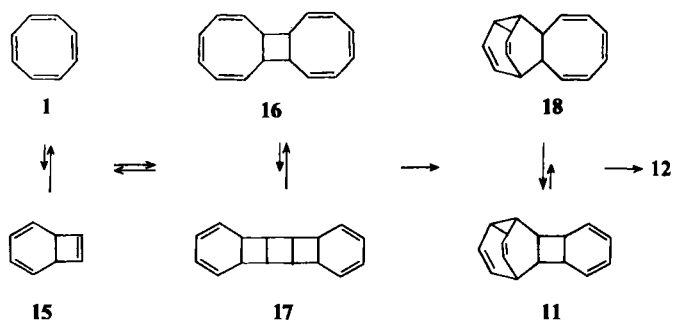
²¹⁾ G. Schröder und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **79**, 458 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 414 (1967).

und Cyclooctatetraen aus. Dies wurde mit dem tricyclischen Anhydrid **13**¹²⁾ als Modellsubstanz bewiesen (6)²²⁾.



Für die Gesamtbetrachtung des Reaktionsablaufes (1) müssen das reaktive Verhalten von Cyclooctatetraen und die Dienophilie von Vinylencarbonat gegenseitig abgewogen und verknüpft werden. Verschiedene Freiheitsgrade gibt es für Cyclooctatetraen, der ungünstigen cyclischen Wechselwirkung von 8π -Elektronen auszuweichen. Erstens, die Verdrängung von **1** in die nichtplanare Kronenkonfiguration²³⁾, zweitens, die Bildung eines schnellen reversiblen Gleichgewichtes mit Bicyclo[4.2.0]octatrien (**15**)²⁴⁾ oder drittens, die Dimerisierung mit anschließender Oligomerisierung^{5, 12, 21)}. Von den bekannten, synthetisch direkt aus Cyclooctatetraen ableitbaren $C_{16}H_{16}$ -Verbindungen besitzen die Valenzisomeren **16/17** und **18/11** die Voraussetzungen für Cycloadditionen nach dem Prinzip $\pi_4 + \pi_2$ (Schema).

Schema 1.



Vinylencarbonat zählt zu den reaktionsträgen Dienophilen, wie aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 3) abgeleitet werden kann. Sein Reaktionsvermögen ist daher auf reaktionsfähige Diene beschränkt. Von den in Schema 1 aufgezeichneten Verbindungen eignen sich **11**, **15** und **17** durch die planare *cis*-Dieneinheit für *Diels-Alder*-Reaktionen. Da die Dienreaktivität in **15**, **17** und **11** als nahezu gleich anzusehen

²²⁾ Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu dem postulierten direkten Bildungsweg von **12** über einen hochgeordneten Übergangszustand: H. Iwamura und K. Morio, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 3599 (1972).

²³⁾ M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **20**, 1724 (1966).

²⁴⁾ R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. **76**, 36 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 83 (1964); R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche und H. Seidl, Chem. Soc. Spec. Pub. **19**, 3 (1964); E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, Angew. Chem. **76**, 432 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 442 (1964).

Tab. 3. Dienophilie in relativen Geschwindigkeitskonstanten^{a)}

Dienophil	k_{rel}
Maleinsäureanhydrid ^{b)}	8800
Citraconsäureanhydrid ^{b)}	46
2 ^{c)}	1

^{a)} Gegenüber 9,10-Dimethylantracen.

^{b)} J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).

^{c)} H.-D. Scharf, W. Küsters und J. Fleischhauer, Chem. Ber. **104**, 3030 (1971).

ist, muß ein Maß für die Reaktivität mit **2** die Konzentration des Diens sein. Das bedeutet, die Lage des Gleichgewichts n -Cyclus \rightleftharpoons $(n+1)$ -Cyclus geht in die Reaktionsgeschwindigkeit ein. In den Gleichgewichten $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{15}^{24)}$, $\mathbf{16} \rightleftharpoons \mathbf{17}^{25)}$ und $\mathbf{18} \rightleftharpoons \mathbf{11}^{5)}$ ist lediglich $\mathbf{18} \rightleftharpoons \mathbf{11}$ zum Dien verschoben und reagiert daher bevorzugt und zu **3**. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von **3** aus **11** und **2** muß dabei schneller oder vergleichbar mit der Geschwindigkeit der innermolekularen *Diels-Alder*-Reaktion von **11** zu **12** sein. Mit diesem Reaktionsablauf läßt sich auch die Bildung von **3** in dem bewiesenen sterischen Aufbau **4** erklären. Aufgrund der sterischen Hinderung hat das Valenzisomere **11** die *trans*-Anordnung am Cyclobutanring²¹⁾. Das Cyclohexadien-Strukturelement hat zwei diastereotope Flächen²⁶⁾. Der Angriff des Carbonats erfolgt von der sterisch offenen Seite. Außerdem ist durch die Sekundärwechselwirkung zwischen Carbonat und CC-Doppelbindung die Bildung des *endo*-Produktes begünstigt (Abb. 2)²⁷⁾.

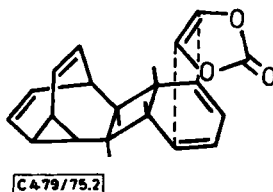


Abb. 2. Angenäherte Struktur des Übergangszustandes der Reaktion (1)

In das Reaktionskonzept (Schema 1) können ähnliche Umsetzungen des Cyclooctatetraens 1 eingereicht werden. Citraconsäureanhydrid (**19**) und **1** ergeben **20** und **21** (**7**)²⁸⁾. Citraconsäureanhydrid ist wie Vinylencarbonat ein schlechtes, im Vergleich zu Vinylencarbonat jedoch reaktionsfähiges Dienophil (Tab. 3). Dies ermöglicht die konkurrierende Bildung der Cycloaddukte **20** und **21** aus den Dimeren **17** und **11**. Beim Erhitzen von Cyclooctatetraen kann ein Tetrameres in einer Ausbeute $< 4\%$ isoliert werden (**8**)⁵⁾.

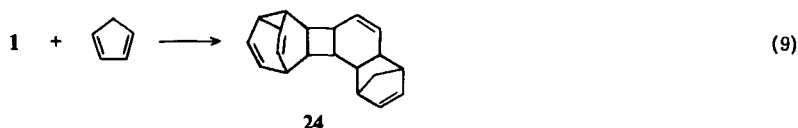
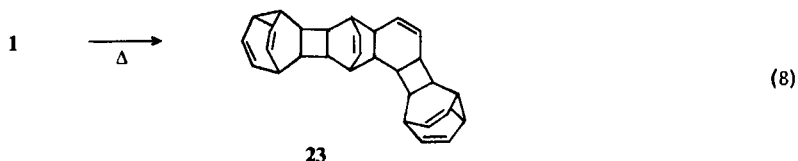
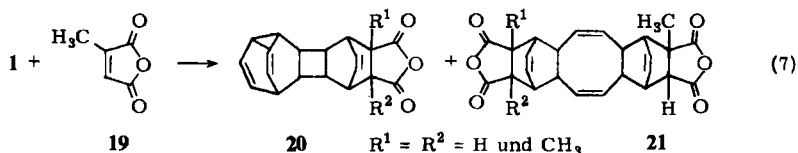
²⁵⁾ G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 130 (1966).

²⁶⁾ K. Mislow und M. Raban, Top. Stereochem. **1**, 1 (1967); D. Arigoni und E. L. Eliel, ebenda **4**, 127 (1969); E. L. Eliel, J. Chem. Ed. **48**, 163 (1971).

²⁷⁾ K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. **50**, 510 (1937); R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969), und dort zitierte Literatur.

²⁸⁾ R. R. Deshpande, A. Gilbert, G. I. Fray und R. G. Saxton, Tetrahedron Lett. **1971**, 2163; Strukturberichtigung: G. I. Fray und R. G. Saxton, ebenda **1973**, 3579.

Diesem konnte die Struktur **23** zugeordnet werden²⁹⁾. In diesem Fall ist somit **11** als Dien und als Dienophil wirksam. Die Dienophilie von **11** wird durch die Reaktion von Cyclooctatetraen und Cyclopentadien zu **24** belegt (9)³⁰⁾. Die Ursache der Bildung von **24** ist auf die höhere Dienreaktivität von Cyclopentadien im Vergleich zu Cyclohexadien zurückzuführen³¹⁾.



Weitere Beispiele der innermolekularen stereoselektiven Mehrstufenreaktion sind die Reaktion von Dihydrofulvalen und Acetylendicarbonester³²⁾ und die Überführungen von acyclischen in cyclische Terpene³³⁾.

Die gaschromatographischen Messungen wurden von Frau Koller, die Aufnahme der Massenspektren von Dr. W. Rozdzinski (Univ. Stuttgart) und Dr. W. Hess (Fa. Bayer, Leverkusen) ausgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten und Herrn Professor Bredereck für die großzügige Förderung beim Beginn dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Registrierphotometer, Modell 221, der Firma Perkin-Elmer, Bodenseewerk. UV-Spektren: Mit dem Gerät Cary 14. ¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer A 60 bzw. T 60 der Firma Varian. Massenspektren: Varian Massenspektrometer MAT 711. Gaschromatographische Arbeiten: Varian Gaschromatograph 1200 mit Helium als Trägergas und FID, Integration mit dem Zusatzgerät 477 der Firma Varian. Säule: 1.7-m-Kapillare mit Silikon Se 30 auf Chromosorb G. Präp. Trennungen mit Hilfe des Varian Autoprep 70.

²⁹⁾ L. Hoesch, A. S. Dreiding und J. F. M. Oth, *Isr. J. Chem.* **10**, 439 (1972).

³⁰⁾ C. S. Baxter und P. J. Garratt, *Tetrahedron* **27**, 3285 (1971).

³¹⁾ J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16 (1967).

³²⁾ L. A. Paquette und M. J. Wyvratt, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4671 (1974); D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos und E. Hedaya, ebenda **96**, 4673 (1974).

³³⁾ Übersicht: W. S. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **1**, 1 (1968); E. E. van Tamelen, ebenda **1**, 111 (1968).

Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-carbonat (3): 123.2 g (1.18 mol) Cyclooctatetraen (1) und 34.0 g (0.34 mol) Vinylencarbonat (2) werden bei 180°C 8 h im Autoklaven erhitzt. Nach dem Abkühlen werden dem Reaktionsgemisch eine ihm äquivalente Menge trockenen Äthers zugesetzt. Durch Filtrieren erhält man 51.2 g (51.1 %) 3, Schmp. 229–230°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 3050, 3020 (C–H), 1800, 1790 (C=O), 1635 (C=C). – Raman: 1620, 1645. – UV (Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (2900). – ¹H-NMR (CDCl₃, 25°C): δ = 6.25 ppm (q, 17-H, 18-H), 5.7 (m, 13-H, 16-H), 4.45 (t, 5-H, 6-H), 3.7 (m, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H), 3.0 (m, 4-H, 7-H), 2.2 (m, 2-H, 3-H, 8-H, 9-H), 1.8 (m, 1-H, 10-H). – MS (55 eV): m/e = 294 (60%, M⁺), 167 (8), 165 (8), 157 (19), 155 (19), 141 (15), 130 (60), 129 (62), 128 (30), 117 (15), 115 (30), 104 (9), 91 (100).

C₁₉H₁₈O₃ (294.3) Ber. C 77.53 H 6.16

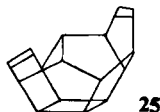
Gef. C 77.51 H 6.26 Mol.-Masse 289 (kryoskop., Chloroform)

Gaschromatographische Auswertung über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus 1 und 2: 3.6 g (34.6 mmol) 1 und 1.0 g (11.6 mmol) 2 werden mit wenig Hydrochinon 8 h bei 180°C im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 1.54 g 3 als Feststoff isoliert. Die verbleibenden 3.0 g gelbes Öl werden gaschromatographisch untersucht (Tab. 4).

Tab. 4. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von 1 und 2

Produkte	Erscheinungstemp. im GC (°C)	Integralwert
25	178	23085
16	184	1479
11	189	3902
12	194	143413
a) {	160	625
	≈ 202	250
	263	6007
3	274	6971

a) Nicht identifizierte Produkte.



Die Zuordnung der Banden des Gaschromatogramms erfolgte für 3 und 11³⁴⁾ durch Vergleichs-substanzen. Die Verbindungen 12 und 25 wurden durch präp. Gaschromatographie getrennt. Die IR- und UV-Daten der isolierten Substanzen stimmen mit Literaturangaben¹⁸⁾ überein. Peak 178°C: ¹H-NMR (CDCl₃): 6.0 (m, 4H), 2.4 (m, 12H). Peak 194°C: ¹H-NMR (CDCl₃): 5.9 (m, 4H), 2.3 (m, 9H), 1.0 (m, 3H). Die Zuordnung von 16 zu dem Peak 184°C ist angenommen.

Hexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5,6-diol (5): 34.2 g (0.116 mol) Carbonat 3 in 100 ml Äthanol werden mit einer Lösung von 14.0 g KOH in 100 ml Wasser 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäure angesäuert (pH 5). Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet. Es verbleiben 25.32 g (81.2%) des Glycols 5 mit Schmp. 213°C (aus Dimethylformamid).

³⁴⁾ Synthese nach l. c.⁵⁾, siehe auch G. Schröder, G. Kirsch und J. F. M. Oth, Chem. Ber. 107, 460 (1974).

IR (KBr): 3485 (OH), 3020 (=CH). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.20 ppm (t, 17-H, 18-H), 5.90, 5.60 je (t, 13-H bzw. 16-H), 4.40 (s, OH), 3.75 (m, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H), 2.6 (m, 4-H, 7-H), 2.05 (m, 2-H, 3-H, 8-H, 9-H), 1.85 (m, 1-H, 10-H).

C₁₈H₂₀O₂ (268.3) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.58 H 7.42

6-Methoxyhexacyclo[9.3.2.2^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]octadeca-13,15,17-trien-5-ol (**6**): Zu einer Mischung von 1.34 g (5 mmol) Glycol **5** und 4.5 g (31.8 mmol) Methyljodid in 50 ml Dimethylformamid werden bei 20°C unter Rühren 3.48 g (15 mmol) frisch gefälltes Silberoxid³⁵⁾ gegeben. Danach wird 15 h gerührt. Das ausgefallene Silberjodid wird abfiltriert und aus der organischen Phase das DMF i. Vak. abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen und das erneut ausgefallene Silberjodid abfiltriert. Nach Abziehen des Chloroforms verbleiben 1.6 g eines gelben Feststoffes, aus dem durch Umkristallisieren mit Methanol/Wasser (3:1) 0.6 g (43%) **6** mit Schmp. 100.3°C gewonnen werden.

IR (KBr): 3480 (O—H), 3040 und 3020 (=C—H). — ¹H-NMR (CDCl₃): 3.38 (s, CH₃), 2.98 (s, OH).

C₁₉H₂₂O₂ (282.4) Ber. C 80.81 H 7.85 Gef. C 80.03 H 7.44

¹H-NMR-Spektren von **6** in Gegenwart von Eu(fod)₃: 99.5 mg **6** werden in 0.5 ml CDCl₃ gelöst. 2% TMS dienen als Standard, Meßwerte s. Tab. 5.

Tab. 5. ¹H-NMR-Spektren von **6** in Gegenwart von Eu(fod)₃

Konzentration Eu(fod) ₃ [mg]	mol Eu(fod) ₃ mol Substrat	relative Verschiebung in Hz		
		OCH ₃	Vinylenbrücke	Cyclobutan
0	0	0	0	0
37	0.101	61	38	22
77	0.210	129	75	43
120	0.328	207	112	61
153	0.418	268	135	76

Umsetzung von Cyclooctatetraen (**1**) bzw. **11** mit Vinylencarbonat (**2**): Versuch a) 50 mg (0.48 mmol) **1** werden mit 20.6 mg (0.24 mmol) **2** und 20 mg Eicosan als Standard in 0.5 ml wasserfreiem Xylol in einer Ampulle 4 h auf 130°C erhitzt.

Versuch b) 50 mg (0.24 mmol) **11**³⁴⁾ werden mit 20.6 mg (0.24 mmol) **2** und 20 mg Eicosan in 0.5 ml wasserfreiem Xylol erhitzt, wie unter a) beschrieben.

Die Reaktionsergebnisse wurden gaschromatographisch untersucht (Tab. 6).

Tab. 6. Vergleichende Umsetzung von **1** und **11** mit **2**

Edukte	Produkte	Erscheinungs- temp. (°C) im GC ^{a)}	Integralwert
1 + 2	11	194	365
	12	199	Spuren
11 + 2	11	194	8584
	12	199	7463
	3	274	2924

^{a)} Im Vergleich zu Tab. 4 sind Erscheinungstemperaturen linear verschoben.

³⁵⁾ B. Helferich und W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 225 (1926).

Umsetzung von Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäureanhydrid (**13**) mit Cyclooctatetraen (**1**): 100 mg (0.495 mmol) **13**^{1,2)} werden mit 1 ml Cyclooctatetraen in einer Ampulle für 8 h auf 180°C erhitzt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, gaschromatographisch ermittelt, ist in Tab. 7 angegeben.

Tab. 7. Umsetzung von **13** mit Cyclooctatetraen

Produkt	Erscheinungstemp. im GC (°C) ^{a)}	Integralwert
13	197	263
25	201	8023
16	207	280
11	213	102
12	217	68

^{a)} Im Vergleich zu Tab. 4 und 6 liegt eine lineare Verschiebung der Erscheinungstemp. vor.

[479/75]