

Cyclopropanierung von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien und Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]deca-3,6,9-trien. Trishomobarrelen und Trishomobullvalen

Armin de Meijere*, Christian Weitemeyer und Otto Schallner

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 15. Juli 1976

Die Cyclopropanierung des Monohomobarrelens (12), für das eine ergiebige Synthese entwickelt wurde, führt zu einem Gemisch der isomeren Bishomobarrelene 14 bzw. 15 und des Trishomobarrelens (5). Analog liefert die Methylierung von Bullvalen (20) mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid ein Gemisch aller sterisch möglichen Homobullvalene 21, 22, 23 und 10, dagegen entsteht mit dem Simmons-Smith-Reagenz aus 20 überwiegend Trishomobullvalen (10) neben *exo,exo*-Bishomobullvalen (23). – Die thermische Stabilität von 14, 15 und 5 ist größer als die von 22, 23 und 10, jedoch lagern sich auch letztere bei Kontaktzeiten von 30 s erst bei 400–450°C um. Die photochemische Umlagerung von 14 führt unter intramolekularer [_r2 + _a2]-Cycloaddition zum Pentacyclo[5.2.1.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (24). 5 und 10 werden durch Dichlorcarben-Einschiebung, Autoxidation und Photochlorierung selektiv in den Brückenkopfpositionen substituiert. Die Brückenkopfchloride 25c, 26c und 27c hydrolysieren außergewöhnlich rasch und vollständig zu den unumgelagerten Brückenkopfalkoholen 25b, 26b und 27b.

Cyclopropanation of Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-diene and Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]deca-3,6,9-triene. Trishomobarrelene and Trishomobullvalene

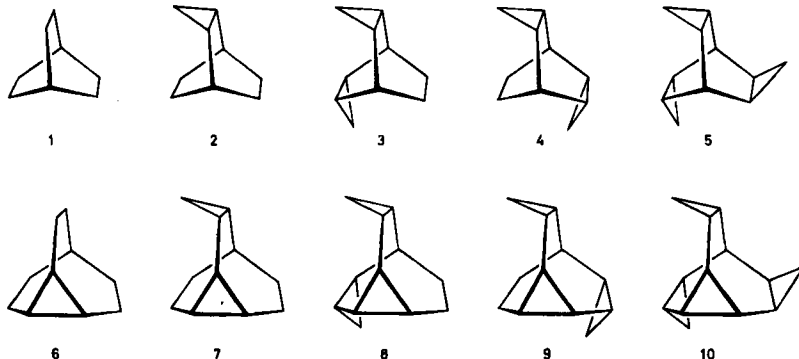
A convenient synthesis for monohomobarrelene (12) has been developed. 12 upon cyclopropanation yields a mixture of two isomeric bishomobarrelenes 14 and 15, respectively, and trishomobarrelene (5). Analogously the methylation with diazomethane/cuprous chloride of bullvalene (20) leads to a mixture of all sterically possible homobullvalenes 21, 22, 23, and 10; however, with Simmons-Smith reagent trishomobullvalene (10) is formed predominantly from 20 besides some *exo,exo*-bishomobullvalene (23). – 14, 15, and 5 are thermally more stable than 22, 23, and 10, but even these three with a contact time of 30 s require a temperature range of 400–450°C in order to undergo rearrangement. The photochemical rearrangement of 14 yields pentacyclo[5.2.1.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]decane (24) by an intramolecular [_r2 + _a2]cycloaddition process. Both 5 and 10 can be selectively substituted in the bridge-head position by dichlorocarbene insertion, autoxidation, and photochlorination. The bridge-head chlorides 25c, 26c, and 27c are hydrolyzed extraordinarily fast and completely to yield the unrearranged bridge-head alcohols 25b, 26b, and 27b, respectively.

Es ist vielfach belegt, daß Carbeniumionen durch α -ständige Cyclopropylgruppen in besonders hohem Maße stabilisiert werden¹⁾. Die Elektronendonatorfähigkeit des

¹⁾ Literaturübersichten bei: ^{1a)} H. G. Richey jr. in Carbonium Ions, Vol. 3, S. 1201 (G. Olah und P. v. R. Schleyer Ed.), Interscience Publ., New York, N. Y. 1969. – ^{1b)} K. B. Wiberg, B. A. Hess jr. und A. J. Ashe in Lit.^{1a)}, S. 1295. – ^{1c)} M. Hanack und H. J. Schneider, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 554 (1967); Angew. Chem. 79, 709 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 666 (1967). – ^{1d)} P. v. R. Schleyer und V. Buss, J. Am. Chem. Soc. 91, 5880 (1969).

Cyclopropylrestes ist dabei vergleichbar derjenigen des Phenylrestes oder übertrifft sie gar noch²⁾. Eine Voraussetzung ist allerdings, daß die Geometrie des Systems eine Anordnung zuläßt, in der die C—C-Bindungorbitale (Walsh-Orbitale)³⁾ des Cyclopropanringes und das leere p-Orbital des Carbeniumionenzentrums überlappen. Diese Überlappung ist bei paralleler Anordnung benachbarter Orbitale am größten, daher stellt sich die sog. „bisektierte“ Konformation eines offenkettigen Cyclopropylmethylcarbeniumions als die energetisch günstigste ein, sobald das Carbeniumion gebildet wird⁴⁾. Bei „senkrechter“ Konformation eines Cyclopropylmethylsystems, wie sie durch geeigneten Einbau in ein tricyclisches Gerüst festgehalten werden kann, beobachtet man eine Destabilisierung des Carbeniumions, zurückzuführen auf den bei dieser Anordnung ausschließlich zur Wirkung kommenden negativen induktiven Effekt eines Cyclopropylrestes⁵⁾.

Cyclopropylmethylsysteme mit festgelegter intermediärer Konformation zwischen der „bisektierten“ und der „senkrechten“ waren bei Beginn unserer Arbeiten noch nicht untersucht worden. Auch derartige Anordnungen lassen sich durch Einbau von Cyclopropylmethyleinheiten in bi- oder tricyclische Kohlenwasserstoffgerüste verwirklichen. Um den Einfluß der α -ständigen Cyclopropylgruppe auf die Stabilität eines Carbeniumions bei intermediären Konformationen untersuchen zu können, haben wir vor allem die Synthese der beiden Reihen von Kohlenwasserstoffen 2–5 und 7–10 bearbeitet. Sie leiten sich formal vom Bicyclo[2.2.2]octan (1) bzw. Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]decan (Hexahydrobullvalen) (6) durch sukzessive Anellierung von Cyclopropanringen an die drei C₂-Brücken ab. Besonderes Interesse kommt dabei den beiden hochsymmetrischen Verbindungen 5 und 10 zu, die ringfixierte Tricyclopropylmethylsysteme enthalten.



Als geeignete Ausgangsmaterialien für die beiden vollständigen Serien von Verbindungen kamen das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien („Barrelen“)⁶⁾ bzw. das Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]deca-3,6,9-trien („Bullvalen“)⁷⁾ in Betracht. Leichter zugänglich als das Barrelen und als

²⁾ H. Volz, J.-H. Shin und H.-J. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1297.

³⁾ A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949); vgl. C. A. Coulson und W. E. Moffitt, *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949); Th. Förster, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, Abt. B **43**, 58 (1939).

⁴⁾ C. U. Pittmann jr. und G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2998, 5123 (1965); N. C. Deno, J. S. Liu, J. O. Turner, D. N. Lincoln und R. E. Fruit jr., *ebenda* **87**, 3000 (1965).

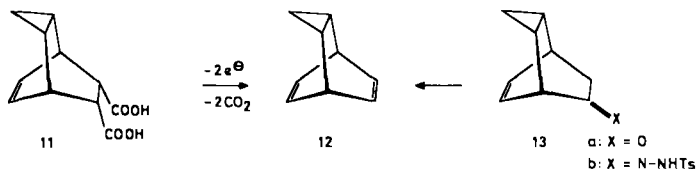
⁵⁾ ^{5a)} B. R. Ree und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1660 (1970). — ^{5b)} V. Buss, R. Gleiter und P. v. R. Schleyer, *ebenda* **93**, 3927 (1971).

⁶⁾ H. E. Zimmermann, G. L. Grunewald und R. M. Paufler, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2330 (1969).

⁷⁾ G. Schröder, *Chem. Ber.* **97**, 3140 (1964).

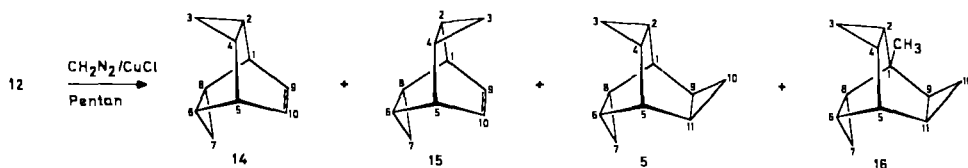
Ausgangsmaterial für **2–5** gleich gut geeignet ist das Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien („Homobarrelen“) (**12**)^{8,9)}.

Die bisher bequemste Darstellungsmethode für **12** war die anodische Oxidation des Dianions der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8,9-dicarbonsäure (**11**); sie eignet sich jedoch nicht zur Gewinnung von **12** in Mengen von mehr als einigen Gramm, da die in der Literatur⁹⁾ angegebenen Ausbeuten nicht reproduziert werden konnten und die Größe eines Ansatzes aus apparativen Gründen nicht beliebig gesteigert werden kann. Wir haben daher eine alternative Methode ausgearbeitet, nach der in einem Ansatz bequem bis zu 50 g **12** dargestellt werden können. Dazu geht man aus von dem nach Freeman et al.¹⁰⁾ leicht zugänglichen Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-on (**13a**), dessen Tosylhydrazon **13b** bei der Umsetzung mit Methylolithium in Ether^{11,12)} **12** mit einer Ausbeute von 77% liefert; mit Butyllithium werden schlechtere Ausbeuten erzielt¹³⁾.



Cyclopropanierung von Homobarrelen (**12**)

Nach dem freien Methylen ist das bei der kupfer(I)-chlorid-katalysierten Zersetzung von Diazomethan auftretende Carbenoid das reaktivste und zugleich sterisch am wenigsten anspruchsvolle Cyclopropanierungsreagenz¹⁴⁾. Deshalb haben wir diese Methode¹⁵⁾ als erste auf das Homobarrelen (**12**) angewendet, um **5** zu erhalten. Je nach dem Mengenverhältnis des eingesetzten Diazomethans zum Dien **12** ließen sich im Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches mit wechselnden Anteilen drei neue Komponenten nachweisen. Die Strukturzuordnung der präparativ gaschromatographisch getrennten Produkte konnte aufgrund ihrer ¹H-NMR- und massenspektroskopischen Daten eindeutig getroffen werden (s. Tab. 1).



⁸⁾ J. Daub und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **80**, 446 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 468 (1968); J. Daub, V. Trautz und U. Ehrhardt, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4435.

⁹⁾ H. H. Westberg und J. Dauben jr., *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5123; P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen und T. Whitesides, ebenda **1968**, 5117.

¹⁰⁾ P. K. Freeman, D. M. Balls und D. J. Brown, *J. Org. Chem.* **33**, 2211 (1968).

¹¹⁾ R. H. Shapiro und M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5734 (1967); vgl. J. Meinwald und F. Uno, ebenda **90**, 800 (1968).

¹²⁾ Vorläufige Mittel.: A. de Meijere, O. Schallner und C. Weitemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3483.

¹³⁾ Diese Beobachtung wurde auch von anderen Anwendern dieser Methode gemacht. Siehe z. B. R. H. Shapiro, M. F. Lipton, K. J. Kolonko, R. L. Buswell und L. A. Cupuano, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1811.

¹⁴⁾ Vgl. W. Kirmse und K. Pöhlmann, *Chem. Ber.* **100**, 3564 (1967).

¹⁵⁾ E. Müller, H. Kessler und B. Zeeh, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 128 (1966); Variante nach W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).

Danach war die im Gaschromatogramm auf das Ausgangsmaterial folgende Komponente ein Gemisch der beiden Isomeren *endo,exo*-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en¹⁶⁾ (*endo,exo*-Bishomobarrelen) (14) und *exo,exo*-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en¹⁶⁾ (*exo,exo*-Bishomobarrelen) (15). Bei Anwendung eines sechsfachen molaren Überschusses an Diazomethan war das Verhältnis von 14 zu 15 1:1.84 (vgl. Tab. 2). Die beiden Isomeren unterscheiden sich charakteristisch in ihren ¹H-NMR-Spektren, jedoch ließen sie sich gaschromatographisch nur auf einer mit Silbernitrat imprägnierten Säule trennen. Das Isomere mit der längeren Retentionszeit zeigte im NMR-Spektrum im Bereich olefinischer Protonen ein Multipllett bei $\tau = 4.14$ (2H), das mit der kürzeren Retentionszeit dagegen eine Absorption bei $\tau = 4.73$ (4 Linien, 2H). Demnach muß die Verbindung mit der längeren Retentionszeit das *endo,exo*-Isomere 14 sein, in der die Doppelbindung und damit auch die olefinischen Protonen nur durch einen Dreiring abgeschirmt werden. Ein Vergleich mit den Daten des Homobarreleus 12⁸⁾ zeigt (s. Tab. 1), daß der Abschirmungseffekt durch die diamagnetische Anisotropie je eines Dreirings am Bicyclo[2.2.2]-octyl-Gerüst auf die olefinischen Protonen eine Verschiebung um 0.6 zu höheren τ -Werten bewirkt¹⁷⁾.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Cyclopropanierungsprodukte des Homobarreleus (12) (chem. Verschiebung in τ)

14	15	5	16
4.14 (d, d); 9(10)-H	4.72 (d, d); 9(10)-H		
7.16 (m); 1(5)-H	7.09 (m); 1(5)-H	7.73 (m); 1(5)-H	7.66 (q); 5-H
			8.80 (s); Methyl-H
8.37 (m); 3-H _s		9.10 (m); 3(7,10)-H _s	9.21 (m); 3(7,10)-H _s
8.91 – 9.12 (m); 2(4)-H	8.93 (m); 2(4,6,8)-H		9.53 (m); 4(6,11)-H
		9.52 (m); 2(4,6,8,9,11)-H	
9.26 – 9.56 (m); 6(8)-H, 3-H _a			9.79 (m); 2(8,9)-H
9.97 – 10.26 (m); 7-H _a , 7-H _s	9.62 – 9.91 (m); 3(7)-H _a , 3(7)-H _s	9.97 (m); 3(7,10)-H _a	10.01 (m); 3(7,10)-H _a

Die dritte isolierte Komponente war das Pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan (Trishomobarrelen), dem nach seinem ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) eindeutig die Konstitution 5 mit drei gleichsinnig angeordneten Cyclopropanringen (*endo,exo,syn*-Konfiguration¹⁶⁾) zukommt. Auch das relativ liniararme IR-Spektrum spricht für dessen hohe Symmetrie (Punktgruppe C_{3h}). Nach Betrachtungen an Molekülmodellen erscheint ein zweites stereoisomeres Trishomobarrelen mit *endo,endo,syn*-Konfiguration aus sterischen Gründen nicht existenzfähig, weil sich die van der Waals-Radien der *syn*-ständigen Wasserstoffatome an den beiden Methylengruppen der *endo*-ständigen Cyclopropanringe stark überschneiden würden. Da dementsprechend bisher bei keinem Versuch (s. u.) ein derartiges Isomeres gefunden wurde, muß man annehmen, daß sich die Doppelbindung in 15 nicht weiter cyclopropanieren läßt.

¹⁶⁾ Zur Notation derartiger Verbindungen vgl. H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippoasian, Chem. Ber. 107, 1971 (1974).

¹⁷⁾ G. Tori und K. Kitahonoki, J. Am. Chem. Soc. 87, 386 (1965); K. Kitahonoki, K. Sakurawi, K. Tori und M. Ueyama, Tetrahedron Lett. 1976, 263.

Überraschenderweise konnte bei einem Versuch neben **14**, **15** und **5** mit rd. 1% Ausbeute ein weiteres Produkt isoliert werden, dessen Retentionszeit im Gaschromatogramm kürzer war als die von **5**. Das im Gesamtcharakter demjenigen von **5** ähnliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung zeigte neben vier Multiplettsignalen im Bereich der Absorptionen von Cyclopropylprotonen und einem Quadruplett der relativen Intensität 1 bei $\tau = 7.64$ (1 Brückenkopfproton) ein scharfes Singulett der Intensität 3 bei $\tau = 8.80$. Danach und nach dem Massenspektrum mit einem Molekülpeak (M^+) bei $m/e = 160$, einem Peak bei 145 ($\text{M} - 15$) und einem im übrigen Teil demjenigen von **5** sehr ähnlichen Fragmentierungsschema handelte es sich bei diesem Produkt um das 1-Methyltrishomobarrelen (**16**).

Die Entstehung von **16**¹⁸⁾ ist nur durch eine C–H-Einschiebungsreaktion von photochemisch erzeugtem Methylen zu erklären, eine C–H-Insertion des Kupfer(I)-chlorid/Diazomethan-Reagenz wurde nie beobachtet¹⁵⁾. Bei der Wiederholung der Reaktion von **12** in einem lichtgeschützten Reaktionsgefäß entstand kein **16**.

Da die Handhabung größerer Mengen gasförmigen Diazomethans nicht ungefährlich¹⁵⁾ und zeitaufwendig ist, wurde zur Darstellung der homologisierten Barrelele **14**, **15** und **5** im Gramm-Maßstab die *Simmons-Smith*-Reaktion in der Modifikation von *Furukawa*²⁰⁾ angewendet. Mit einem ca. 9fachen Überschuß an Reagenz entstand dabei **5** in 16proz. Ausbeute und in 69proz. Ausbeute ein Gemisch der Bishomobarrelele **14** und **15** im Verhältnis 1:4. Hauptprodukt dieser Umsetzung war also das *exo,exo*-Isomere **15**, das nicht zu **5** weiterreagieren kann (Tab. 2). Bei Verwendung eines äquimolaren Anteils an Cyclopropanierungsreagenz in der *Simmons-Smith*-Reaktion (Variante nach *Conia*²¹⁾) läßt sich die Bildung von **5** nahezu vollständig unterdrücken. Dies sind die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung der isomeren Bishomobarrelele **14** und **15** aus **12** in größerem Maßstab. Die präparative Trennung von **14** und **15** gelingt durch Säulenchromatographie an silbernitrat-belegtem Kieselgel, dabei wird **15** mit Pentan erheblich rascher eluiert als **14**.

Gezielte Synthese von **14** und **5**¹²⁾

Bei allen von **12** ausgehenden Cyclopropanierungsreaktionen entsteht, wie oben gezeigt wurde (s. Tab. 2), vorwiegend das *exo,exo*-Bishomobarrelen (**15**). Zur bequemeren Darstellung von **5** in größeren Mengen war daher ein gezielter Aufbau des *endo-exo*-Isomeren **14** nötig, das quantitativ in das Trishomobarrelen überführbar sein sollte.

Hierzu bot sich die Cyclopropanierung des Tricyclononenons **13a** oder eines geeigneten Derivates von **13a** mit anschließender Einführung einer weiteren Doppelbindung an. **13a** reagierte jedoch nicht unter den Bedingungen der *Simmons-Smith*-Reaktion^{21, 22)}. In dem durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid aus **13a** erhältlichen Gemisch von

¹⁸⁾ Dies war ein erster Hinweis auf eine besondere Reaktivität der Brückenkopfpositionen in **5**. Vgl. Lit.¹⁹⁾

¹⁹⁾ A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer und W. Spielmann, Chem. Ber. in Vorbereitung.

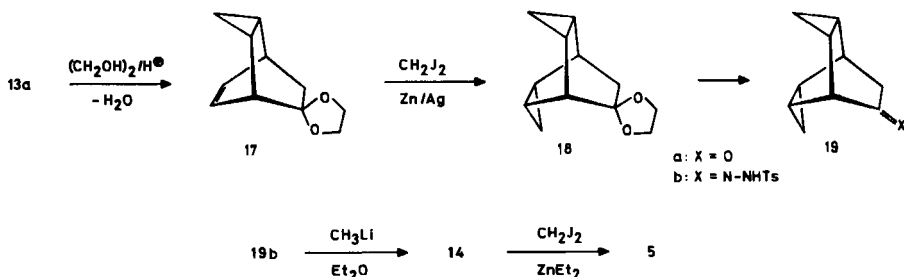
²⁰⁾ J. Furukawa, N. Kuwabata und J. Nishimura, Tetrahedron **24**, 53 (1968); Tetrahedron Lett. **1968**, 3495.

²¹⁾ J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis **1972**, 549.

²²⁾ H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4257 (1959); E. LeGoff, J. Org. Chem. **29**, 2048 (1964).

syn- und *anti-endo*-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-ol^{16,23}), dürfte unter diesen Bedingungen²¹) in Analogie zu bekannten Fällen²⁴) nur das *anti*-Isomere cyclopropaniert werden.

Als wesentlich ergiebiger erwies sich der Weg über das Ethylenacetal 17, dessen Methylierung²¹) in 63proz. Ausbeute zum tetracyclischen Ethylenacetal 18 führte. Die saure Hydrolyse von 18 zum Keton 19a (93%) und dessen Umsetzung zum Tosylhydrazon 19b (92%) verliefen glatt. Die Reaktion von 19b mit Methylolithium in Ether lieferte reines 14 in einer Ausbeute von 72%. Die Cyclopropanierung des isomerenfreien 14 nach der *Simmons-Smith*-Methode ergab das Trishomobarrelen 5 mit 67% (Variante nach *Conia*²¹) bzw. 69% Ausbeute (Variante nach *Furukawa*²⁰) (vgl. Tab. 2). Damit läßt sich 5 im Maßstab bis zu 50 g in einer Gesamtausbeute von 24% aus 13a¹⁰) gewinnen.



Tab. 2. Produktverteilung und Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Homobarrelen (12) und *endo,exo*-Bishomobarrelen (14) nach verschiedenen Methoden

Ausgangs- verb.	Methode	Einges. Reagenzmenge [mol]	Produkte, isolierte Ausb. in %			
			12	14	15	5
12	CH ₂ N ₂ /CuCl ¹⁵)	6.0	1	16	30	18
12	CH ₂ I ₂ /Zn - Ag ²¹)	2.0	14	22	35	0.1
12	CH ₂ I ₂ /Zn(C ₂ H ₅) ₂ ²⁰)	8.9	0	14	55	16
14	CH ₂ I ₂ /Zn - Ag ²¹)	2.3	—	22	—	67
14	CH ₂ I ₂ /Zn(C ₂ H ₅) ₂ ²⁰)	5.2	—	16	—	69

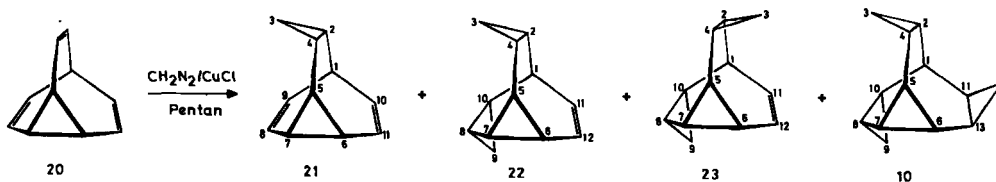
Cyclopropanierung von Bullvalen (20)

Bei Einwirkung von Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid auf eine Lösung von Bullvalen (20)⁷⁾ in Pentan entstand wie im Falle von 12 ein Gemisch aller sterisch möglichen Cyclopropanierungsprodukte (s. Tab. 3). Die vier neuen Kohlenwasserstoffe 21, 22, 23 und 10 ließen sich präparativ gaschromatographisch trennen und anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren und massenspektroskopisch bestimmten relativen Molmassen eindeutig charakterisieren.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Tetracyclo[4.3.2.0^{2,4}.0^{5,7}]undeca-8,10-diens (Monohomobullvalen) (21) hat große Ähnlichkeit mit demjenigen des Dichlorcarbenaddukts an

²³) G. R. Wenzinger und J. A. Ors, J. Org. Chem. 39, 2060 (1974).

²⁴) ^{24a}) E. Pincock und J. I. Wells, J. Org. Chem. 29, 965 (1964). — ^{24b}) J. Haywood-Farmer, R. E. Pincock und J. I. Wells, Tetrahedron 22, 2007 (1966).



Tab. 3. Produktverteilung und Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Bullvalen (20) nach verschiedenen Methoden

Ausgangsverb.	Methode	Einges. Reagenzmenge [mol]	20	21	22	23	10
20	CH ₂ N ₂ /CuCl ¹⁵⁾	9.0	8	19	17	9	6
20	CH ₂ I ₂ /Zn - Cu ²³⁾	17.7	2	4	7	11	21
20	CH ₂ I ₂ /Zn(C ₂ H ₅) ₂ ²⁰⁾	16.8	0	0	3	18	59

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der Cyclopropanierungsprodukte des Bullvalens (20) (chem. Verschiebungen in τ)

21	22	23	10
4.32 (t, d); 8(11)-H	4.55 (m); 11(12)-H	4.32 (d, d); 12-H 4.97 (d, d); 11-H	
6.16 (t, d); 6(10)-H 6.49 (t, d); 7(9)-H 7.77 (t, t); 1(5)-H	7.03 (m); 1-H 8.44 - 8.88 (m); 3-H _a , 8(10)-H, 5(7)-H, 6-H	7.08 (d, m); 1-H 8.62 - 9.00 (m); 5(7)-H, 6-H, 2(10)-H, 4(8)-H	7.14 (q); 1-H 8.79 (breites s); 5(6,7)-H
9.10 (m); 2(4)-H 9.31 (d, t); 3-H _a	8.88 - 9.10 (m); 2(4)-H 9.16 - 9.46 (m); 3-H _a , 9-H _a	9.14 (t, m); 3(9)-H _a	9.07 (m); 3(9,12)- H _a , 2(4,8,10,11,13)- H
9.75 (t, d); 3-H _a	9.62 (t, d); 9-H _a	9.48 (m); 3(9)-H _a	9.46 (m); 3(9,12)-H _a

Bullvalen²⁵⁾, es bestätigt das Vorhandensein einer Homotropilideneinheit mit fluktuierenden Bindungen in diesem Molekül (vgl. Tab. 4). Die isomeren Bishomobullvalene, *endo,exo*- und *exo,exo*-Pentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodec-11-en (22) bzw. (23) unterscheiden sich analog 14 und 15 in ihren ¹H-NMR-Daten. Allerdings ist die Struktur dieser Moleküle durch den „Gerüst“-Dreiring C⁵C⁶C⁷ gegenüber dem Barrelen-System einseitig aufgeweitet, daher wirken die beiden „Flügel“-Cyclopropanringe in 23 überwiegend auf das räumlich nähere 11-H der beiden olefinischen Protonen abschirmend (τ = 4.97 für 11-H und τ = 4.32 für 12-H). In 22 ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen von 11-H und 12-H erheblich kleiner, da wiederum nur ein „Flügel“-Cyclopropanring auf 11-H abschirmend wirkt (τ ≈ 4.55 für 11-H und 12-H). Analog dem Isomerenpaar 14/15 lassen sich auch 22 und 23 aufgrund der unterschiedlichen sterischen Abschirmung

²⁵⁾ R. Merenyi, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3150 (1964).

ihrer Doppelbindungen säulenchromatographisch an Silbernitrat-belegtem Kieselgel bequem trennen²⁶⁾.

Auch das Hexacyclo[4.4.3.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}.0^{11,13}]tridecan („Trishomobullvalen“) (10) hat wie das analog gebaute Trishomobarrelen 5 die *endo,exo,syn*-Konfiguration¹⁶⁾ (gleichsinnige Anordnung aller drei „Flügel“-Cyclopropanringe), wie das Verhältnis 3:3:6:3 der ¹H-NMR-Signalintensitäten beweist (Tab. 4). Auch hier erscheint aus sterischen Gründen die Bildung eines *endo,endo,syn*-Isomeren durch weitere Cyclopropanierung von 23 nicht möglich.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der relativen Produktausbeuten bei der Cyclopropanierung von 12 und 20. Bei gleichem Reagenzüberschuß (3 mol pro Doppelbindung) entsteht aus 12 mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid 14 + 5 und 15 im Verhältnis 1:0.9 (Tab. 2), aus 20 dagegen 22 + 10 und 23 im Verhältnis 1:0.4, d. h. bei der Methylenaddition an Monohomobullvalen (21) überwiegt das zum Trishomobullvalen weiterreagierende *endo,exo*-Isomere 22 weit stärker als das entsprechende 14 beim Monohomobarrelen (12). Im Gegensatz zu 12 entstand aus 20 auch bei der *Simmons-Smith*-Cyclopropanierung²⁴⁾ überwiegend 22 + 10, jedoch war die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen bei dieser Reaktion mit knapp 50% relativ niedrig. Ein erheblicher Produktanteil bestand aus polymerem Material, offenbar sind die Produkte zum Teil oder alle nicht stabil gegen die bei der Reaktion gebildete Lewis-Säure Zinkiodid. Es lag daher nahe, die auch für extrem säureempfindliche Olefine gut geeignete Umsetzung mit Diiodmethan/Diethylzink²⁰⁾ auf das Bullvalen anzuwenden. Mit einem ausreichenden Reagenzüberschuß entstand mit dieser Methode in einer Gesamtausbeute von 80% ein Gemisch von 10 (59%) und 23 (18%), das intermediär gebildete 22 reagierte fast vollständig weiter zu 10 (Tab. 3). Damit ist es möglich, in einer einstufigen Reaktion Trishomobullvalen (10) aus Bullvalen (20) in über 50proz. Ausbeute zu gewinnen.

Einige chemische Umsetzungen der Homobarrelene und Homobullvalene

Die Bishomobarrelene 14 bzw. 15 und das Trishomobarrelen (5) sind thermisch vergleichbar stabil wie offenkettige Dialkylcyclopropanderivate²⁷⁾. Bei ausreichend hohen Temperaturen (z. B. 600°C, 0.01 Torr im Strömungssystem) tritt bei 14 und 15 nach primärer Öffnung eines Cyclopropanringes Umlagerung zu verschiedenen Produkten ein²⁸⁾. 5 isomerisiert unter den gleichen Bedingungen noch langsamer als 14 und 15 zum Tetraacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}]undec-9-en²⁹⁾. Über die Details dieser thermischen Umlagerungen soll noch berichtet werden.

Bei der direkten Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge > 200 nm in Pentan-Lösung geht 14 eine intramolekulare [_π2 + _σ2]-Cycloaddition zum Pentacyclo[5.2.1.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (24) ein³⁰⁾. Nach 24 h war 14 zu rd. 50% umgesetzt, neben polymerem Material (32%) und geringen Anteilen nicht identifizierter Nebenprodukte (4%) war 24 in einer Ausbeute von 32% entstanden. Unter gleichen Bedingungen wurde aus dem *exo,exo*-

²⁶⁾ E. Proksch, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1974.

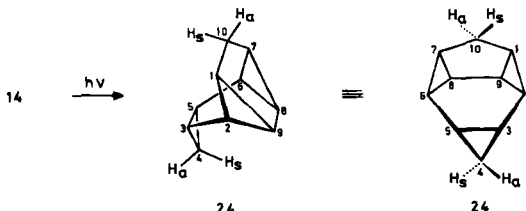
²⁷⁾ Vgl. M. R. Willcott, R. L. Cargill und A. B. Sears, *Prog. Phys. Org. Chem.* 9, 25 (1972).

²⁸⁾ D. Kaufmann und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3831.

²⁹⁾ D. Kaufmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1975.

³⁰⁾ A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3835.

Isomeren **15** kein **24**³¹⁾, sondern polymeres Material gebildet²⁹⁾. Dagegen entsteht bei der thermischen Umlagerung von **15** vorwiegend **24**³⁰⁾, während **14** in Gegenwart von Rhodium(I)-Komplexen vollständig in **24** umgewandelt wird³²⁾.



Die Struktur von **24** ist aufgrund seiner ¹H-NMR-Daten gesichert; seine photochemische Bildung aus **14** steht in Analogie zu der von *Prinzbach* und Mitarbeitern³³⁾ beobachteten Umlagerung verschiedener Derivate mit dem gleichen Grundgerüst. **24** enthält einen Sechsring mit drei anellierten Cyclopropanringen, d. h. die Strukturmerkmale eines Tris- σ -homobenzols. Als überbrücktes *trans*-Tris- σ -homobenzol verdient u. a. seine thermische Umlagerung²⁸⁾ Interesse im Vergleich zu denjenigen anderer Verbindungen mit diesem Gerüst³⁴⁾ bzw. demjenigen des *cis*-Tris- σ -homobenzols³⁵⁾.

Bei der katalytischen Hydrierung über Palladium auf Aktivkohle in Methanol wird aus **14** glatt und quantitativ das *endo,exo*-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan (**3**) gebildet. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus **15** neben dem *exo,exo*-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan (**4**) eine zweite, bisher in der Konstitution nicht aufgeklärte Verbindung, wahrscheinlich ist sie ein Hydrierungsprodukt von **4**. Zur Erzielung optimaler Ausbeuten an **4** wurde daher die Reaktion gaschromatographisch verfolgt und nach 80proz. Umsatz abgebrochen.

Die isomeren Bishomobullvalene **22** bzw. **23** und das Trishomobullvalen (**10**) sind thermisch weniger stabil als die entsprechenden Homologen des Barrelens **14**, **15** bzw. **5**. Obwohl die Produkte dieser thermischen Umlagerungen, die im Strömungssystem bei Temperaturen von 400–450°C und einer Kontaktzeit von 30 s ablaufen, noch nicht im einzelnen aufgeklärt sind, wurde festgestellt, daß in allen Fällen höchstwahrscheinlich der „Gerüst“-Dreiring nicht erhalten bleibt. Dieses Verhalten ist verständlich, da bei primärer Öffnung des „Gerüst“-Dreirings die Abnahme der

³¹⁾ Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu Befunden am *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-System: ^{31a)} *H. Prinzbach* und *W. Eberbach*, *Chem. Ber.* **101**, 4083 (1968). — ^{31b)} *P. K. Freeman*, *D. K. Kuper* und *V. N. Mallikarjuna Rao*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3301.

³²⁾ *A. de Meijere* und *L.-U. Meyer*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1849.

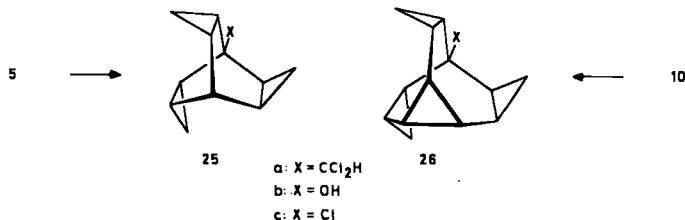
³³⁾ *H. Prinzbach*, *M. Klaus* und *W. Mayer*, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 276 (1969).

³⁴⁾ ^{34a)} *M. Engelhard* und *W. Lüttke*, *Angew. Chem.* **84**, 346 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 310 (1972). — ^{34b)} *E. Vogel*, *H. J. Altenbach* und *E. Schmidbauer*, *Angew. Chem.* **85**, 862 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 838 (1973), und dort zitierte Literatur. — ^{34c)} *H. Prinzbach*, *R. Keller* und *R. Schwesinger*, *Angew. Chem.* **87**, 627 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 633 (1975), dort frühere Lit. — ^{34d)} *P. Binger* und *J. McMeeking*, *Angew. Chem.* **87**, 383 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 371 (1975).

³⁵⁾ ^{35a)} *A. de Meijere*, *D. Kaufmann* und *O. Schallner*, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971); *Tetrahedron Lett.* **1973**, 553. — ^{35b)} *E. Vogel*, *H. J. Altenbach* und *C. D. Sommerfeld*, *Angew. Chem.* **84**, 986 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 939 (1972). — ^{35c)} *R. Schwesinger* und *H. Prinzbach*, *Angew. Chem.* **87**, 625 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 630 (1975), dort frühere Lit.

Ringspannungsenergie groß ausfallen und die weitere Umlagerung besonders leicht³⁶⁾ verlaufen sollte.

Das Auftreten des 1-Methyltrishomobarrelen (**16**) als offensichtliches Methylen-Insertionsprodukt von **5** war ein erster Hinweis auf eine möglicherweise ausgezeichnete Reaktivität der Brückenkopfpositionen in **5** und **10**. Um diese Vermutung zunächst qualitativ zu stützen, haben wir **5** und **10** mit Dichlorcarben umgesetzt unter Bedingungen, unter denen an gesättigten Kohlenwasserstoffen Einschiebungreaktionen beobachtet wurden³⁷⁾. In beiden Fällen konnten als einzige Produkte die Brückenkopf-Dichlor-methyl-derivate **25a** bzw. **26a** in guten Ausbeuten (64 bzw. 59%) isoliert werden.



Unter den verschiedensten Bedingungen gelang es nicht, **25a** bzw. **26a** zu den Brückenkopfaldehyden zu verseifen oder zu den Carbonsäuren zu oxidieren.

Trishomobullvalen (**10**) wird außerordentlich leicht bereits beim Stehenlassen an der Luft autoxydiert. Ein Brückenkopfhidroperoxid konnte bisher nicht isoliert werden, in 8–15proz. Ausbeute erhielt man aus einer in Lösung mit Sauerstoff oxidierten Probe das 1-Hydroxytrishomobullvalen (**26b**). Analog ließ sich auch aus Trishomobarrelen (**5**) 1-Hydroxytrishomobarrelen (**25b**) in 7proz. Ausbeute gewinnen.

Durch Tieftemperatur-Photochlorierung (-40°C) von **10** mit *tert*-Butylhypochlorit ist das 1-Chlortrishomobullvalen (**26c**) in guter Ausbeute zugänglich. **26c** ist ein für Brückenkopfchloride extrem reaktives Chlorid, es wird bereits bei Raumtemperatur durch Luftfeuchtigkeit hydrolysiert³⁸⁾. Diese Hydrolyse verläuft in 80proz. wäßrigem Dioxan in Gegenwart von Natriumhydroxid bei Raumtemperatur in wenigen Minuten vollständig³⁹⁾ und führt ausschließlich zum Brückenkopfkohol **26b**.

Bei der analog durchgeführten Photochlorierung des Trishomobarrelen (**5**), das zwei reaktive Brückenkopfpositionen besitzt, erhielt man neben dem 1-Chlortrishomobarrelen (**25c**) das 1,5-Dichlorid **27c** und ein weiteres Nebenprodukt. Mit einem mehr als 2 molaren Überschuß an *tert*-Butylhypochlorit wird **27c** zum Hauptprodukt. Der Anteil des weiteren Produktes schwankte mit der Reinheit des verwendeten *tert*-Butylhypochlorits und der Reaktionstemperatur zwischen <1% und 5%, er erreichte ca. 5% mit einer älteren Probe Hypochlorit und beim Arbeiten bei 0°C . Aufgrund der massenspektrometrisch ermittelten Molekülmassen von 216, 218, 220 im Intensitätsverhältnis 9:6:1 und des ¹H-NMR-

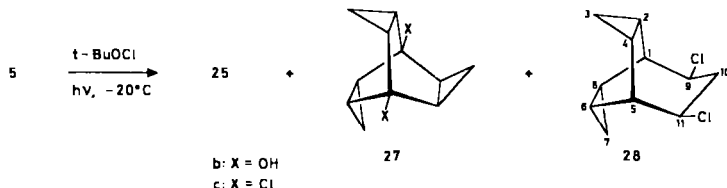
³⁶⁾ Die Umlagerung eines Cyclopropylcarbinyl- in ein Homoallylradikal erfordert eine verschwindend geringe Aktivierungsenergie. Vgl. J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1877 (1969).

³⁷⁾ ^{37a)} I. Tabushi, Z. Yoshida und N. Takahashi, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6670 (1970). — ^{37b)} E. V. Dehmlo, Tetrahedron **27**, 4071 (1971).

³⁸⁾ A. de Meijere, O. Schallner und C. Weitemeyer, Angew. Chem. **84**, 63 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 56 (1972).

³⁹⁾ B. Andersen, O. Schallner und A. de Meijere, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3521 (1975).

Spektrums kommt dieser Verbindung eindeutig die Konstitution **28** eines Chloradditionsprodukts an einen Cyclopropanring in **5** zu. Die *syn*-Konfiguration der Chlorsubstituenten in 9,11-Position folgt aus dem Signal der 9(11)-H bei $\tau = 6.26$, das aufgrund der Kopplung 10-H_a ($^3J = 9.0$ Hz) und 10-H_b ($^3J = 8.0$ Hz) als Dublett von Dubletts erscheint; die Linien dieses Signals sind durch Kopplung mit dem 1- bzw. 5-H nur verbreitert, weil offenbar wegen des Torsionswinkels von annähernd 90° zwischen 1-H und 9-H (bzw. 5-H und 11-H) die Kopplungskonstante kleiner als 1 Hz ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Hauptbrücke C-9,C-10,C-11 die aus sterischen Gründen bevorzugte *syn*-Konformation einnimmt.



Auch **25c** und **27c** lassen sich quantitativ zu den Brückenkopfkoholen **25b** bzw. **27b** hydrolysieren, jedoch erfordert diese Reaktion bei **25c** in 80proz. wäßrigem Dioxan in Gegenwart von Natriumhydroxid bei Raumtemperatur rund 15 h³⁹⁾. Die Hydrolyse verläuft noch erheblich langsamer für **27c**⁴⁰⁾, vollständige Umsetzung zu **27b** wurde in 60proz. Dioxan bei 80°C in 6 h erreicht.

Die hohen Solvolysereaktivitäten besonders der Chloride **25c** und **26c** sind ein sicherer Hinweis darauf, daß die Brückenkopfkatienen des Trishomobarrelens (**5**) und Trishomobullvalens (**10**) gegenüber denjenigen des Bicyclooctans **1** und Hexahydrobullvalens **6** erheblich stabilisiert sind. Dies ist eine Auswirkung der zu den Brückenkopffpositionen α -ständigen Cyclopropylgruppen, der gleiche Effekt sollte in abgestuft unterschiedlichem Ausmaß auch für die Systeme **2–4** bzw. **7–9** zu finden sein. Über die quantitativen Aspekte der Brückenkopfkatien-Stabilitäten bei diesen Systemen wird in einer gesonderten Mitteilung berichtet¹⁹⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch Sachspenden der Firmen *BASF AG* und *Deutsche Shell-Chemie GmbH* unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. Lüttke* für die nachhaltige Förderung der Untersuchungen durch Institutsmittel. Einer von uns (C. W.) dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und HA 100 (bezogen auf $\tau = 10$ für Tetramethylsilan). Wenn nicht anders erwähnt, beziehen sich die Angaben auf 60-MHz-Spektren. IR-Spektren: hochauflösendes Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 125. Massenspektren: CH-4 und SM-1 (Hochauflösung) der Firma Varian MAT. UV-Spektren: Perkin-Elmer Modell 137 und Varian Cary 14. Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten – wenn nicht anders vermerkt – mit dem Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien. Die Werte sind unkorrigiert.

Für gaschromatographische Arbeiten wurden die folgenden Geräte verwendet: 1. Analytischer Gaschromatograph Typ 1740 der Firma Varian Aerograph (Trägergas Stickstoff); Kurzbezeichnung:

⁴⁰⁾ *W. Spielmann*, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.

GC 1740. 2. Gaschromatograph 90 P der Firma Varian Aerograph für präparative Trennungen (Trägergas Wasserstoff); Kurzbezeichnung: GC 90 P. Für analytische Trennungen verwendete man Säulen mit einem Durchmesser von $\frac{1}{8}$ " , für präparative Isolierungen $\frac{3}{8}$ "-Säulen. Weitere Angaben bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

*Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-carbonitril*¹⁰⁾: 400 g (4.35 mol) frisch destilliertes Cycloheptatrien und 308 g (5.71 mol) frisch destilliertes Acrylnitril ließ man unter Zusatz von 1 g 4-*tert*-Butylbrenzcatechin in einer Stickstoffatmosphäre im Stahlautoklaven 40 h bei 170°C miteinander reagieren. Anschließend Destillation lieferte eine Hauptfraktion bei 70–76°C/0.1 Torr, 456 g (73%).

8-Chlor*tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-carbonitril*¹⁰⁾: 270 g (1.86 mol) des vorstehenden Nitrils wurden zu einer Lösung von 580 g (2.78 mol) Phosphorpentachlorid und 294 g (3.72 mol) Pyridin in 2.8 Liter wasserfreiem Chloroform gegeben und 72 h in einer Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Danach wurde auf 4 kg Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Hauptfraktion Sdp. 92°C/0.9 Torr, 287 g (86%).

*Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-on (13a)*¹⁰⁾: 430 g (2.40 mol) des Chlornitrils in 2.8 Liter Dimethylsulfoxid wurden auf 50°C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 430 g Kaliumhydroxid in 140 ml Wasser gegeben. Die Mischung wurde 48 h unter Rühren auf 50°C gehalten und danach mit Wasserdampf destilliert. 6 Liter Kondensat wurden aufgefangen und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert. Ausb. 191 g (59%). Sdp. 72°C/0.9 Torr.

*Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-on-tosylhydrazon (13b)*¹¹⁾: 44 g (0.33 mol) Keton **13a** wurden in 500 ml ketonfreiem Ethanol gelöst, mit 61 g (0.33 mol) Tosylhydrazid versetzt und bei Raumtemp. 20 h gerührt. Danach filtrierte man das ausgefallene Hydrazon ab, wusch mit wenig Ethanol nach und trocknete zuerst 12 h bei Raumtemp. und 14 Torr, dann 10–12 h bei 40°C und 0.1 Torr. Ausb. 90.0 g (91%), Schmp. 201°C.

IR (KBr): 3200 (νNH), 3050 (νCH, arom.); 3040 (νCH, vinyl.), 3000 (νCH, cyclopr.) 2930 (νCH aliph.); 1642 (νC=N) 1590 (aromat. Gerüstschw.); 1330 und 1160 cm⁻¹ (νS=O, antisym. bzw. sym.).

C₁₆H₁₈N₂O₂S (302.4) Ber. C 63.55 H 6.00 N 9.26 S 10.60

Gef. C 63.89 H 6.07 N 9.40 S 10.82

*Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (12) (Monohomobarrelen)*¹¹⁾: 600 ml einer etherischen Lösung von Methylithium, hergestellt aus 13 g (1.88 mol) Lithium und 136 g (0.96 mol) Methyljodid, wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Suspension von 90 g (0.67 mol) Tosylhydrazon **13b** in ca. 600 ml wasserfreiem Ether bei Raumtemp. innerhalb von 4 h getropft, danach 24 h gerührt und zum Schluß 3 h zum Sieden erhitzt. Man versetzte vorsichtig und unter schnellem Rühren mit Wasser, trennte die organische Phase ab und wusch die wäßrige noch zweimal mit je 100 ml Ether. Der Ether wurde über eine 1-m-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne (Höhe 30 cm) destilliert. Man erhielt 27 g **12** (77%), Sdp. 45°C/14 Torr.

Cyclopropanierung von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (12)

a) Mit Diazomethan¹⁵⁾: 2.0 g (17 mmol) **12** wurden mit gasförmigem Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid cyclopropaniert. Das Diazomethan wurde in einem getrennten Kolben folgendermaßen erzeugt: In eine bei 50–60°C gehaltene Lösung von 30 g Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser und 240 ml Diethylenglycolmonoethylether tropfte man, während ständig Stickstoff durch die vorgelegte Lösung strömte, langsam eine Lösung von 62 g (290 mmol) *N*-Methyl-

N-nitroso-*p*-toluolsulfonamid in 100 ml Anisol. Das entstehende Diazomethan wurde von dem Stickstoffstrom durch Schlauchverbindungen in das Reaktionsgefäß mit dem vorgelegten Homobarrelen getrieben.

Das Reaktionsgemisch wurde vom Katalysator abfiltriert, die Feststoffe mit wenig Ether gewaschen, und die resultierende etherische Lösung gaschromatographisch getrennt (5m 20% DOW 710-Säule, 150°C), außer 20 mg (1%) Ausgangsmaterial wurden 3 Komponenten aufgefangen:

I: Gemisch von 65% *exo,exo*-Bishomobarrelen (15) und 35% *endo,exo*-Bishomobarrelen (14) (rel. Anteil 71%). Ausb. 1.03 g (46%).

Das Gemisch der Isomeren 14 und 15 ließ sich unter erheblichen Verlusten auf einer 6 m 20% Dinitril-Säule gaschromatographisch trennen. Säulentemp. 120°C. Ausb. 73 mg 14 (farblose Flüssigkeit) und 182 mg 15 (farblose Flüssigkeit). Die Charakterisierung erfolgte anhand der NMR-Spektren (s. Tab. 1) und der Elementaranalyse.

$C_{10}H_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 14: Gef. C 90.66 H 9.35

15: Gef. C 90.86 H 9.23

II: 447 mg (18%) Trishomobarrelen (5) (rel. Anteil 27%), Schmp. 51–52°C. – NMR: s. Tab. 1. – IR (KBr): 3080, 3005 cm^{-1} (vCH, cycloprop.); 2905 cm^{-1} (vCH); 1032 cm^{-1} (Cyclopropyl-Def.). – UV (Cyclohexan): Endabsorption $\epsilon_{200} = 412$. – MS: Molekülion bei $m/e = 146$.

$C_{11}H_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.30 H 9.46

III: 14 mg (0.5%) 1-Methyltrishomobarrelen (16) (rel. Anteil $\approx 1\%$). – NMR: s. Tab. 1. – MS: Molekülion $m/e = 160$.

$C_{12}H_{16}$ (160.3) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.90 H 10.17

b) Mit Diiodmethan und Diethylzink^{20, 24}: Zu 187 g (1.50 mol) Diethylzink tropfte man unter Stickstoff bei 60°C innerhalb von 8 h eine Mischung aus 22.0 g (0.19 mol) 12 in 150 ml wasserfreiem Ether und 450 g (1.7 mol) Diiodmethan. Gegen Ende der Reaktion fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die erhaltene Suspension tropfte man langsam und unter schnellem Rühren in 500 ml 3proz. Salzsäure; reichte diese Menge nicht aus, wurde noch etwas Salzsäure zugegeben, bis beide Phasen nicht mehr getrübt waren. Danach wurde die Etherphase abgetrennt und nacheinander 3- bis 4mal mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-, 5proz. Natriumhydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde, nachdem die größte Menge Ether durch Destillation über eine Füllkörperkolonne abdestilliert worden war, über eine Spaltrohrkolonne⁴¹ rektifiziert. Nach Abtrennen des gesamten Ethyliodids erhielt man zwei Hauptfraktionen. Die erste Fraktion, 14.3 g (69%), bestand aus einem Gemisch von 20% *endo,exo*-(14) und 80% *exo,exo*-Bishomobarrelen (15). Sdp. 60°C/14 Torr. Die zweite Fraktion, 4.35 g (16%), Sdp. 95–100°C/14 Torr, war Trishomobarrelen (5).

c) Mit Diiodmethan und Zink-Silber²¹: Zur nahe an den Sdp. erhitzten Lösung von 80 mg Silberacetat in 80 ml Eisessig wurden 13.5 g Zinkpulver gegeben, 30 s gerührt und vom Zink dekantiert. Nach dem Waschen mit 80 ml Eisessig und fünfmal mit je 80 ml Ether wurden 120 ml wasserfreier Ether und 9.3 g (78.8 mmol) Homobarrelen dazugegeben.

Dann wurden 42.0 g (156.8 mmol) Diiodmethan langsam zutropft, wobei von Zeit zu Zeit erwärmt wurde, um die Reaktion in Gang zu halten. Darauf wurde 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf 0°C und Zugabe von 120 ml Ether wurden unter Rühren 15.5 g Pyridin zutropft. Es wurde filtriert, mit Ether nachgewaschen, erneut etwas Pyridin zugegeben und die Nachfällung abfiltriert. Die Niederschläge wurden mit Pentan nochmals ausgewaschen, das Filtrat mit der etherischen Lösung vereinigt. Ahermaliger Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft.

⁴¹) Fa. Fischer, Bonn-Bad Godesberg.

Das gaschromatographisch untersuchte Verhältnis von Monohomobarrelen (12) zu Bishomobarrelen (14) und (15) zu Trishomobarrelen (5) betrug 1:4.6:0.01. Das Verhältnis von 14 zu 15 betrug 1:1.6. Die Ausbeuten nach der gaschromatographischen Trennung (1.5 m, SE 30 10%, 130°C): Monohomobarrelen (12) 1.3 g (14.0%), Bishomobarrelen (14) und (15) 5.9 g (56.7%) und Trishomobarrelen (5) 0.013 g (0.14%).

Säulenchromatographische Trennung von endo,exo-(14) und exo,exo-Bishomobarrelen (15): 2.0 g des Isomerengemisches wurden an einer mit 12% Silbernitrat belegten 75 × 3 cm-Kieselgelsäule (Merck 0.05–0.2 mm) in Pentan chromatographiert. Die Säule mußte mit Wasser gekühlt und vor Licht geschützt werden. Nach 1.5 bis 2 h konnte 1.2 g 15 isoliert werden. 0.8 g 14 erhielt man durch Eluieren mit Ether.

Herstellung des Adsorbens: Zur Lösung von 60 g Silbernitrat in 800 ml Acetonitril gab man 500 g Kieselgel und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 60°C/12 Torr ab. Das Säulenmaterial muß im Dunkeln gelagert werden.

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-on-ethylenacetal (17)⁴²⁾: 382 g (2.85 mol) 13a wurden in 200 g (3.55 mol) Ethylenglycol und 765 g (5.25 mol) Orthoameisensäure-triethylester 12 h bei Raumtemp. unter Zusatz von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat gerührt. Danach wurde mit 500 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt (dabei fiel Natrium-*p*-toluolsulfonat aus) und die wäbr. Phase zweimal mit Ether extrahiert. Durch Destillation der vereinigten organischen Phasen unter Zusatz von Natriumcarbonat konnten 485 g (95%) Ethylenacetal 17 isoliert werden. Sdp. 51°C/0.1 Torr.

NMR (60 MHz, CCl₄): τ = 4.42 (m, 2H), 6.20 (s, 4H), 7.86 (m, 2H), 8.42 (d, 2H), 8.80–9.10 (m, 2H), 9.70–9.95 (m, 2H).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.02 H 7.99

endo,exo-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9-on-ethylenacetal (18)²¹⁾: Zu einer heißen Lösung von 1.60 g Silberacetat in 400 ml Eisessig wurde 262 g granuliertes Zink (Riedel de Haen) (4.00 mol) gegeben. Nach ca. 5 min wurde die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand zweimal mit je 200 ml Eisessig und fünfmal mit je 100 ml Ether gewaschen. Den Kolben versah man danach mit einem 500-ml-Tropftrichter und einem Rückflußkühler mit Trockenrohr, gab 178 g (1.00 mol) Ethylenacetal 17, gelöst in 100 ml wasserfreiem Ether, in den Kolben und tropfte zum Starten der Reaktion 2 ml Diiodmethan zu. Danach wurden weitere 540 g (2.02 mol) Diiodmethan so zugeetropft, daß die Etherlösung ständig siedete. Im Anschluß daran wurde noch 3 h unter Rückfluß erwärmt. Die erkaltete Lösung verdünnte man mit 1 Liter Ether und versetzte sie so lange mit Pyridin, bis kein Niederschlag mehr ausfiel (ca. 150 g). Es wurde filtriert, mit etwas Pyridin nachgefällt und die vereinigten Niederschläge mit Ether nochmals gewaschen. Der Ether wurde über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand unter Zusatz von Natriumcarbonat über eine Spaltrohrkolonne rektifiziert. Man erhielt zwei Fraktionen: 37.4 g (21%) Ausgangsverbindung 17 und 121 g (63%) 18. Sdp. 65–69°C/0.05 Torr.

NMR (CCl₄): τ = 6.29 (s, 4H), 7.80 (m, 2H), 8.47 (d, 2H), 8.76–9.35 (m, 4H), 9.35–9.95 (m, 4H).

C₁₂H₁₆O₂ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.14 H 8.37

Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9-on (19a)⁴³⁾: 110 g 18 (0.57 mol) wurden in einer Mischung von 800 ml Methanol und 800 ml 8proz. Schwefelsäure 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach versetzte man mit 1600 ml Wasser, neutralisierte mit festem Natriumhydrogencarbonat und extrahierte viermal mit je 100 ml Ether. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Isoliert wurden 72 g (92%) Keton 19a. Schmp. 73°C, Sdp. 60–65°C/0.2 Torr.

⁴²⁾ A. Morquet, M. Ovolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlock, C. Quannes und J. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 1822.

⁴³⁾ S. Bernstein und R. H. Lenhard, J. Am. Chem. Soc. 77, 2331 (1955).

NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 7.19$ (t, 1H), 7.48 (m, 1H), 8.16 (m, 2H), 8.68 (q, 1H), 9.10 (m, 4H), 9.42 (m, 1H), 9.54–9.88 (m, 2H). — IR (KBr): 1720 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). — MS: Molekülion bei $m/e = 148$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.91 H 8.17

*Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9-on-tosylhydrazon (19b)*¹¹⁾: Wie für **13b** beschrieben, wurden 72 g (0.49 mol) **19a** mit 90.5 g Tosylhydrazid zum Tosylhydrazon **19b** umgesetzt. Ausb. 141 g (92%). Schmp. 205°C.

IR (KBr): 3220 (νNH); 3065 (νCH , arom.); 3000 (νCH , cycloprop.), 2920 (νCH , aliph.); 1638 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1590 (aromat. Gerüstschw.); 1330 und 1160 cm^{-1} ($\nu\text{S}=\text{O}$, antisym. bzw. sym.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (316.4) Ber. C 64.53 H 6.37 N 8.85 S 10.13
Gef. C 64.67 H 6.40 N 8.90 S 10.27

*endo,exo-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en (14) (endo,exo-Bishomobarrelen)*¹¹⁾: Wie für **12** beschrieben, wurden 130 g (0.41 mol) Tosylhydrazon **19b** mit 1 Liter Methylolithiumlösung, hergestellt aus 21 g (3.03 mol) Lithium und 220 g (1.55 mol) Methyljodid, umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch über eine Spaltrohrkolonne (Höhe 30 cm) destilliert. Man isolierte 39 g **14** (72%). Sdp. 66°C/14 Torr, in den Spektren übereinstimmend mit der aus **12** erhaltenen Probe.

Cyclopropanierung von *endo,exo*-Bishomobarrelen (**14**)

a) Mit Diiodmethan und Diethylzink²⁰⁾: Wie für **12** beschrieben, wurde **14** mit Diethylzink und Diiodmethan cyclopropaniert. In Abwandlung der Vorschrift wurden 27.6 g (0.21 mol) **14** in 100 ml Ether sowie 84 g (0.68 mol) Diethylzink vorgelegt und 294 g (1.10 mol) Diiodmethan zugepft. Nach Aufarbeitung und Abtrennung des Lösungsmittels über eine 25-cm-Füllkörperkolonne wurde die Ausgangsverbindung **14** über eine Spaltrohrkolonne abdestilliert: 4.4 g (16%). Der feste Rückstand wurde in Pentan gelöst und nach Entfernung des Lösungsmittels über eine Füllkörperkolonne bei 50°C/2 Torr sublimiert. Ausb. 21 g (69%) Trishomobarrelen (**5**).

b) Mit Diiodmethan und Zink-Silber²¹⁾: Wie für **12** beschrieben, wurden 10 g (75.8 mmol) **14** mit 170 mg Silberacetat, 24 g Zn und 47.0 g (175.4 mmol) Diiodmethan in 20 ml wasserfreiem Ether umgesetzt. Die Hydrolyse erfolgte mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung. Ausb. 2.3 g (22%) Ausgangsverbindung **14** und 7.3 g (67%) Trishomobarrelen (**5**), nach Destillation über eine Spaltrohrkolonne.

Cyclopropanierung von *Tricyclo[3.3.2.0^{2,8}]deca-3,6,9-trien (Bullvalen) (20)*⁷⁾

a) Mit Diazomethan¹⁵⁾: Wie für **12** beschrieben, wurden 2.2 g (17 mmol) **20** mit gasförmigem Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid cyclopropaniert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde gaschromatographisch getrennt (2 m 20% Dow 710-Säule, 170°C).

I: 177 mg (8%) Ausgangsmaterial **20**, rel. Retentionszeit 1.00.

II: 465 mg (19%) *Tetracyclo[4.3.2.0^{2,4}.0^{5,7}]undeca-8,10-dien (Monohomobullvalen) (21)*, rel. Retentionszeit 1.32, farblose Flüssigkeit, kristallisiert im Kühlschrank. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe des NMR-Spektrums (s. Tab. 4) und der Analyse.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.8 H 8.43

III: 698 mg (26%) Gemisch von 64% *endo,exo*-(**22**) und 36% *exo,exo*-*Pentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}]dodec-11-en (23) (Bishomobullvalen)*, rel. Retentionszeit 1.8.

Die beiden Isomeren konnten auf einer 5 m 20% DOW-710-Säule bei 180°C gaschromatographisch getrennt werden. **22**: Schmp. 77–79°C, Ausb. 268 mg, **23**: Schmp. 44–45°C, Ausb. 150 mg, NMR-Spektren s. Tab. 4, Analyse des Isomerengemisches:

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.90 H 8.94

IV: 175 mg (6%) Hexacyclo[4.4.3.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}.0^{11,13}]tridecan (10) (Trishomobullvalen), rel. Retentionszeit 2.6. Nach Sublimation und Umkristallisation aus Ethanol Schmp. 141–143 °C im geschlossenen Rohr. – NMR s. Tab. 4. – IR (KBr): 3075, 2988 cm⁻¹ (νCH, cycloprop.), 1021 (Cyclopropyl-Def.). – UV (Cyclohexan): Endabsorption ε₂₀₀ = 660. – MS: Molekülion bei m/e = 172.

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.37 H 9.30

b) Mit Diiodmethan und Zink-Kupfer²⁴⁾: Zu einer heißen Lösung von 1 g Kupfer(II)-acetat-Monohydrat in 900 ml Eisessig wurde unter ständigem Rühren 593 g granuliertes Zink (Riedel de Haën) gegeben. Nach Verschwinden der grünen Farbe wurde die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand zweimal mit 200 ml Eisessig und fünfmal mit 100 ml Ether gewaschen. Der Kolben wurde jetzt mit einem 500-ml-Tropftrichter und einem Rückflußkühler mit Trockenrohr versehen, die Reaktion durch Zutropfen von wenig Diiodmethan in Gang gebracht und danach unter ständigem Rühren eine Lösung von 20 g (0.15 mol) Bullvalen (20) und 730 g (2.64 mol) Methylendiiodid in 250 ml Ether so zutropft, daß der Ether ständig siedete. Anschließend wurde noch 3 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen der Lösung der feste Rückstand auf einer Glasfritte (G3) abgesaugt. Das Filtrat enthielt noch sehr viel Zinkiodid. Man mußte deshalb so lange vorsichtig Wasser zugeben, bis auf weiteren Zusatz keine Trübung der Lösung mehr eintrat. Danach wurde dreimal mit 100 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung, einmal mit 100 ml 2proz. Natriumcarbonatlösung, fünfmal mit 100 ml gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat (wasserfrei) getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und der leicht grün gefärbte Rückstand gaschromatographisch getrennt (2 m 20% DOW 710, 170 °C). Außer nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 20 wurden 3 Fraktionen aufgefangen. Isolierte Ausbeute: 0.4 g (2%) Bullvalen (20), 0.8 g (4%) Monohomobullvalen (21), 4.4 g (18%) *endo,exo*- und *exo,exo*-Bishomobullvalen (22) bzw. (23) im Verhältnis 1:1.4 und 5.5 g (21%) Trishomobullvalen (10).

c) Mit Diiodmethan und Diethylzink²⁰⁾: Wie für 12 beschrieben, wurde 4.9 g (38 mmol) Bullvalen (20) in 50 ml wasserfreiem Ether mit 50 g (405 mmol) Diethylzink und 200 g (747 mmol) Diiodmethan umgesetzt. Man isolierte ein Gemisch aus den Bishomobullvalenen 22 und 23 und Trishomobullvalen (10). Isolierte Ausbeute nach der gaschromatographischen Trennung (2 m 20% DOW 200, 160 °C) 3.8 g (59%) 10 und 1.24 g (21%) 22 und 23 im Verhältnis 1:6.

Photolyse von *endo,exo*-Bishomobarrelen (14): 6.0 g (45 mmol) 14 wurden in 780 ml n-Pentan in einer Fallfilmbestrahlungsapparatur⁴⁴⁾ 24 h bei –10 bis –20 °C bestrahlt (Quarzkühler, 450-Watt-Hg-Mitteldrucklampe Hanovia 479 A 36). Das Pentan destillierte man über eine Füllkörperkolonne (30 cm) zuerst unter Normaldruck, dann bei 14 Torr ab, kondensierte den Rückstand bei 0.01 Torr um und isolierte 4.05 g Kohlenwasserstoffgemisch. Gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung (1.6 m 3% SE 30 auf Chromosorb W 80/100 mesh, 70 °C): mit der rel. Retentionszeit 1.0 48.5% Ausgangsverbindung 14 (33% Ausb.), mit der rel. Retentionszeit 1.2 47.5% Pentacyclo[5.2.1.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (24), farblose Flüssigkeit (32% Ausb.), und zusammen 4% nicht identifiziertes Material mit den rel. Retentionszeiten 0.75 und 0.59.

NMR (100 MHz/CCl₄): τ = 7.79–8.42 (komplexes m, 1(7)-H, 10-H_{α(ia)}); 8.66 (m, 8(9)-H); 8.95 (m, 2(3,5,6)-H); 9.28 (td, 4-H_a); 9.79 (dt, 4-H_a). – MS: Molekülion m/e = 132.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.14 Gef. C 91.07 H 9.00

Hydrierung von *endo,exo*-Bishomobarrelen (14): 2.3 g (17 mmol) 14 wurden über 130 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle in 50 ml Methanol 12 h hydriert. Die Hydrierung verlief nach gaschromatographischer Prüfung (1.5-m-Säule 10% SE 30 auf Chromosorb P 60/80) vollständig. Ausb. 2.0 g (87%) *endo,exo*-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan (3), Schmp. 83 °C.

⁴⁴⁾ Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim am Taunus.

NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 7.75$ (m, 2H), 8.60 (d, 4H), 8.83–9.01 (m, 1H), 9.07–9.26 (m, 2H), 9.26–9.44 (m, 2H), 9.48–9.65 (m, 1H), 9.65–9.92 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.60 H 10.68

Hydrierung von *exo,exo*-Bishomobarrelen (15): 3.6 g (27 mmol) 15 wurden über 180 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle in 75 ml Methanol hydriert. Da unter den gleichen Bedingungen wie für 14 über 90% des Produktes zu einem nicht identifizierten Kohlenwasserstoff weiterhydriert werden, muß der Reaktionsverlauf alle 15 min gaschromatographisch überprüft werden. Bei ca. 80% Umsatz von 15 ist die Reaktion abbrechen. Gaschromatographische Trennung (1.5-m-Säule 10% SE 30 auf Chromosorb P 60/80) ergab 1.85 g (51%) *exo,exo*-Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan (4). Relative Retentionszeit gegenüber 15: 1.2, Schmp. 86°C.

NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 7.75$ (m, 2H), 8.65–8.80 (m, 4H), 8.80–8.86 (m, 4H), 9.01–9.18 (m, 2H), 9.25–9.44 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.47 H 10.53

1-(Dichlormethyl)trishomobarrelen (25a)^{37,45}: Eine Mischung aus 100 mg (0.69 mmol) 5, 1.4 ml 50proz. wäbr. Natriumhydroxid-Lösung, 0.1 ml Benzol und 2.0 mg *N*-Benzyltriethylammoniumchlorid wurde bei 40–50°C mit einem „Ultra-Turrax“-Rührer durchmischt. Man tropfte 0.6 ml Chloroform zu und rührte die Mischung insgesamt 6 h. Die Emulsion wurde zentrifugiert, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase fünfmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Man zog das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den festen Rückstand aus *n*-Hexan um. Ausb. 100 mg (64%) 25a, Schmp. 74°C.

NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 4.38$ (s, 1H), 7.65 (q, 5-H) 9.17 (m, 3(7,10)-H_a, 4(6,11)-H), 9.40 (m, 2(8,9)-H), 9.90 (m, 3(7,10)-H_a). – IR (KBr): 3090, 3030, 3020 (vCH, cycloprop.); 2985, 2935 (vCH); 740 cm^{-1} (vCCl). – MS: Molekülionen bei $m/e = 228, 230, 232$, Intensitätsverhältnis 9:6:1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (229.2) Ber. C 62.90 H 6.16 Cl 30.94 Gef. C 63.09 H 6.12 Cl 31.00

1-(Dichlormethyl)trishomobullvalen (26a)^{37,45}: 10 wurde nach der für 25a beschriebenen Methode umgesetzt. Aus 515 mg (3 mmol) 10, 6 ml 50proz. wäbr. Natriumhydroxid-Lösung, 0.6 ml Chloroform und 12 mg *N*-Benzyltriethylammoniumchlorid erhielt man nach dem Umkristallisieren aus *n*-Hexan 450 mg (59%) 26a, Schmp. 91°C.

NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 4.21$ (s, 1H), 8.89 (m, 3(9,12)-H_a, 5(6,7)-H), 9.13 (m, 2(10,11)-H), 9.35 (m, 3(9,12)-H_a). – IR (KBr): 3078, 3010, 2997 (vCH, vCH, cycloprop.); 719 cm^{-1} (vCCl). – MS: Molekülionen bei $m/e = 254, 256, 258$, Intensitätsverhältnis 9:6:1.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (255.2) Ber. C 65.89 H 6.31 Cl 27.78 Gef. C 66.01 H 6.23 Cl 27.63

1-Hydroxytrishomobullvalen (26b): 500 mg (2.9 mmol) Trishomobullvalen (10) wurden zu einer Lösung von 100 mg Kalium-*tert*-butylat und 300 mg *tert*-Butylhydroperoxid in 2 ml *tert*-Butylalkohol und 2 ml Dimethylformamid gegeben und unter Erwärmen auf 80°C 48 h lang Sauerstoff durch die Mischung geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt, mit 2 N HCl angesäuert und dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach Trocknen der Pentan-Lösung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (GC 90 P, 2 m 20% DOW 710-Säule, 180°C):

I: 50 mg Ausgangsmaterial 10 (rel Retentionszeit 1.00).

II: 45 mg 1-Hydroxytrishomobullvalen (26b) (8% Ausb.) (rel. Retentionszeit 2.38). Schmp. 186°C (im geschlossenen Rohr unter Zers.). – NMR (100 MHz, CCl_4): $\tau = 8.85$ (m, 3(9,12)-H_a), 8.93 (m, 5(6,7)-H), 9.22 (m, 2(4,8,10,11,13)-H), 9.42 (m, 3(9,12)-H_a), 8.35 (s, 1H, tauscht mit D_2O aus). – IR (KBr): 3350 (vOH), 3075, 2975 cm^{-1} (vCH, cycloprop.). – MS: Moleküliion bei $m/e = 188$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.93 H 8.56 Gef. C 82.98 H 8.65

⁴⁵ M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

1-Hydroxytrishomobarrelen (25b): 500 mg (34 mmol) Trishomobarrelen (5) wurden unter den gleichen Bedingungen wie für **26b** beschrieben autoxydiert. In Abwandlung der Vorschrift extrahierte man mit Dichlormethan. Die gaschromatographische Trennung (GC 90 P, 1.5 m 10% SE 30, 150°C) lieferte neben 164 mg Ausgangsmaterial **5** (rel. Retentionszeit 1.0) 39 mg (7%) 1-Hydroxytrishomobarrelen (**25b**) (rel. Retentionszeit 2.4). Schmp. 119°C. — NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 7.75$ (m, 5-H), 9.08 (m, 3(7,10)-H_s), 9.44 (m, 2(4,6,8,9,11)-H); 9.89 (m, 3(7,10)-H_a), 7.81 (s, 1 H, tauscht mit D₂O aus). — IR (KBr): 3230 (νOH), 3080 und 3010 (νCH, cycloprop.), 2920 und 2900 cm⁻¹ (νCH). — MS: Molekülion bei $m/e = 162$.

C₁₁H₁₄O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.40 H 8.72

Photochlorierung von Trishomobarrelen (5)⁴⁶⁾: 5.0 g (34.3 mmol) **5** in 450 ml wasserfreiem Trichlorfluormethan wurden mit 5 g (46.0 mmol) *tert*-Butylhypochlorit⁴⁷⁾ in einer Umlauf-Bestrahlungsapparatur unter Stickstoff bei -40°C 100 min bestrahlt (Quarztauchkühler mit Pyrex-Filter, 450-Watt-Hg-Mitteldrucklampe Hanovia A 36). Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der kristalline Rückstand sublimiert. Das Sublimat konnte durch präp. Gaschromatographie in vier Fraktionen getrennt werden (20% DOW 710 auf Chromosorb W, 1 m Teflonsäule, 160°C).

I: 0.34 g (7%) Trishomobarrelen (**5**) (rel. Retentionszeit 1.0).

II: 3.0 g (52%) 1-Chlortrishomobarrelen (**25c**) (rel. Retentionszeit 2.1). Schmp. 130°C. — NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 7.74$ (q, 5-H), 8.92 (m, 3(7,10)-H_s), 9.08 (m, 2(8,9)-H), 9.43 (m, 4(6,11)-H), 9.81 (m, 3(7,10)-H_a). — IR (KBr): 3080, 3025 und 3005 (νCH, cycloprop.); 2945, 2930 (νCH); 1038 (Cyclopropyl-Def.); 815 cm⁻¹ (νCCL). — MS: Molekülion bei $m/e = 180$ und 182, Intensitätsverhältnis 3:1.

C₁₁H₁₃Cl (180.7) Ber. C 73.13 H 7.25 Cl 19.62 Gef. C 73.29 H 7.22 Cl 19.64

III: 1.12 g (16%) 1,5-Dichlortrishomobarrelen (**27c**) (rel. Retentionszeit 3.4). Schmp. 141°C. — NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 8.73$ (m, 3(7,10)-H_s), 8.97 (m, 2(4,6,8,9,11)-H), 9.63 (q, 3(7,10)-H_a). — IR (KBr): 3080, 3015 (νCH, cycloprop.); 815 cm⁻¹ (νCCL). — MS: Molekülonen bei $m/e = 214$, 216 und 218, Intensitätsverhältnis 9:6:1.

C₁₁H₁₂Cl₂ (215.1) Ber. C 61.42 H 5.62 Cl 32.96 Gef. C 61.41 H 5.50 Cl 32.94

IV: 0.07 g (1%) 9-*syn*,11-*syn*-Dichlor-*endo,exo*-tetracyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}]undecan (**28c**) (rel. Retentionszeit 5.8). Schmp. 88°C. — NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 6.26$ (doppeltes d, 9(11)-H), 7.30 (m, 1(5)-H), 7.72 (m, 10-H_{s(a)}), 8.84 (m, 2(4)-H), 9.19 (q, 3-H_s), 9.35 (m, 6(8)-H), 9.54 (m, 3-H_a), 9.72 bis 9.86 (m, 7-H_{s(a)}). Die Zuordnung ist aufgrund von Doppelresonanzaufnahmen gesichert. — IR (KBr): 3080, 3010 (νCH, cycloprop.); 2915, 2940 (νCH); 1038 (Cyclopropyl-Def.); 815 cm⁻¹ (νCCL). — MS: Molekülonen bei $m/e = 216$, 218 und 220, Intensitätsverhältnis 9:6:1.

C₁₁H₁₄Cl₂ (217.1) Ber. C 60.48 H 6.50 Cl 32.65 Gef. C 60.45 H 6.36 Cl 32.38

Photochlorierung von Trishomobullvalen (10): 1.0 g (5.8 mmol) **10** in 80 ml Trichlorfluormethan wurden mit 0.8 g *tert*-Butylhypochlorit (7.4 mmol) in einer Bestrahlungsapparatur unter Durchleiten von Stickstoff 80 min wie **5** bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (67%) 1-Chlortrishomobullvalen (**26c**). Schmp. 129°C.

NMR (100 MHz, CCl₄): $\tau = 8.68$ (m, 2(10,11)-H, 3(9,12)-H_s); 8.92 (m, 5(6,7)-H, 4(8,13)-H), 9.27 (m, 3(9,12)-H_a). — IR (KBr): 3080, 3004 (νCH, cycloprop.); 1038 (Cyclopropyl-Def.); 709 cm⁻¹ (νCCL). — MS: Molekülion bei $m/e = 206$ und 208, Intensitätsverhältnis 3:1.

C₁₃H₁₅Cl (206.7) Ber. C 75.74 H 7.31 Cl 17.15 Gef. C 75.46 H 7.29 Cl 17.32

⁴⁶⁾ E. S. Huysler, *Synthesis* **1**, 7 (1970); K. B. Wiberg und D. S. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4437 (1966).

⁴⁷⁾ H. M. Teeter und E. W. Bell, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 125 (1973).

Hydrolyse von 1-Chlortrishomobarrelen (25c): 90 mg (0.5 mmol) **25c** in 20 ml Dioxan wurden mit 10 ml 10proz. Natriumhydroxid-Lösung 6 h auf 60°C erwärmt. Danach destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels über eine Kolonne ab und extrahierte den Rückstand mit Ether. Die Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 0.2 Torr/100°C sublimiert. Ausb. 73.6 mg (91%) 1-Hydroxytrishomobarrelen (**25b**), charakterisiert durch Vergleich mit authentischem Material.

Hydrolyse von 1-Chlortrishomobullvalen (26c): 100 mg (0.48 mmol) **26c** wurden wie für **25c** beschrieben solvolysiert. Dabei entstanden 77 mg (85%) 1-Hydroxytrishomobullvalen (**26b**), charakterisiert durch Vergleich mit authentischem Material aus der direkten Oxidation von **10**.

Hydrolyse von 1,5-Dichlortrishomobarrelen (27c): 0.9 g (4.18 mmol) **27c** wurden wie für **25c** beschrieben, jedoch bei 80°C solvolysiert. In Abwandlung der Methode extrahierte man das Reaktionsgemisch wegen der schlechten Löslichkeit in Ether mit Methylenchlorid. Das Produkt wurde durch Sublimation bei 0.1 Torr/120°C gereinigt und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (81%) 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (**27b**). Schmp. 201°C.

NMR (100 MHz, [D₅]Pyridin): τ = 8.76 (m, 3(7,10)-H_n, 3H), 9.05 (m, 2(4,6,8,9,11)-H), 9.78 (m, 3(7,10)-H_a), 3.59 (s, 2H). – IR (KBr): 3290 (νOH), 3085, 3010 cm⁻¹ (νCH, cycloprop.). – MS: Molekülion bei m/e = 178.

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.10 H 7.93

[323/76]