

Bicyclofulvene, IV¹⁾

Synthesen von Methylenetricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan- und -tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivaten

Reinhard W. Hoffmann*, Hans R. Kurz, Johannes Becherer und Manfred T. Reetz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, Postfach 1929, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 30. Juni 1977

Die Darstellung von 9-Methylenetricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (3), 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (2) und ihrer Derivate, sowie von Methylenhomocuban (37) und 9-Methylenpentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan (38) wird beschrieben.

Bicyclofulvenes, IV¹⁾

Syntheses of Methylenetricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonane- and -tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane Derivatives

The synthesis of 9-methylenetricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonane (3), 8-methylenetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane (2) and their derivatives as well as that of methylenhomocubane (37) and 9-methylenepentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonane (38) is described.

Aus dem Photoelektronenspektrum²⁾ des 7-Methylenbornadiens (1)³⁾ erkennt man, daß die drei π -Teilsysteme durch den Raum miteinander in Wechselwirkung treten. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 1 läßt sich deuten⁴⁾, wenn man eine Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung als Folge dieser Wechselwirkung annimmt. Through-space-Wechselwirkungen sind aber nicht nur zwischen π -Systemen, sondern auch mit den Walsh-Orbitalen von Cyclopropan-^{5,6)} oder Cyclobutan-Ringen⁶⁾ möglich. Deswegen interessierte uns, ob sich in den ¹³C-NMR-Spektren und der Reaktivität von Verbindungen des Typs 2 und 3 die an den Dimethyl-Derivaten bereits photoelektronen-

¹⁾ Als III. Mitteil. soll gelten: H. D. Martin, C. Heller, R. Haider, R. W. Hoffmann, J. Becherer und H. R. Kurz, Chem. Ber. 110, 3010 (1977).

²⁾ R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. 84, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 512 (1972); vgl. E. Heilbronner, Isr. J. Chem. 10, 143 (1972); E. Heilbronner und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 55, 1490 (1972).

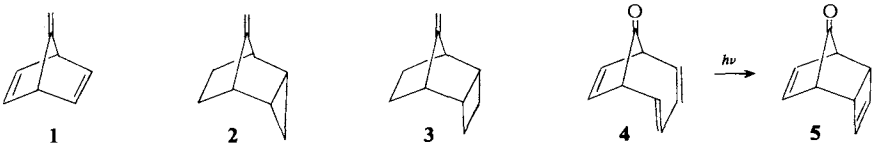
³⁾ R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler, Chem. Ber. 108, 109 (1975).

⁴⁾ R. W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. 108, 119 (1975).

⁵⁾ P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta 54, 1072 (1971); H. D. Martin, C. Heller und J. Werp, Chem. Ber. 107, 1393 (1974); H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H. D. Martin, Angew. Chem. 89, 111 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 103 (1977).

⁶⁾ P. Bruckmann und M. Klessinger, Angew. Chem. 84, 543 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 524 (1972).

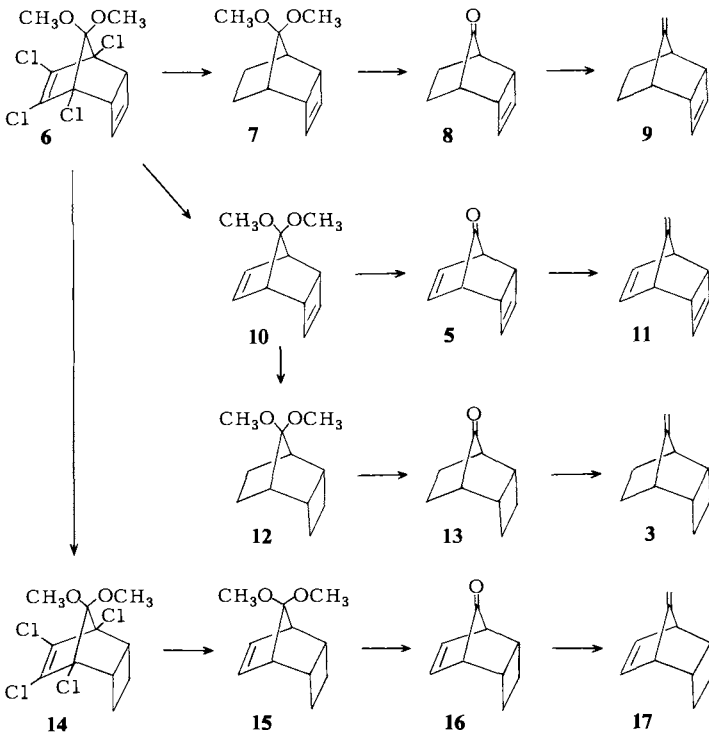
spektroskopisch nachgewiesene⁷⁾ Wechselwirkung der Walsh-Orbitale mit der semi-cyclischen Doppelbindung niederschlägt.



Zur Vervollständigung der Information sollten auch Derivate von 2 und 3 mit weiteren endocyclischen Doppelbindungen untersucht werden. Hier berichten wir über die Synthese dieser Verbindungen, deren Photoelektronenspektren bereits mitgeteilt wurden¹⁾.

9-Methylen-*endo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-Derivate

Zur Synthese der Tricyclen 9, 11, 3 und 17 bestand die Möglichkeit, das Shechter-Keton 4⁸⁾ oder eines seiner Derivate^{9,10)} einer Photocyclisierung zu unterwerfen.



⁷⁾ E. Heilbronner und H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972); H. D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger, *Chem. Ber.* **107**, 3130 (1974).

⁸⁾ T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5366 (1972).

⁹⁾ M. Sakai, A. Diaz und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4452 (1970).

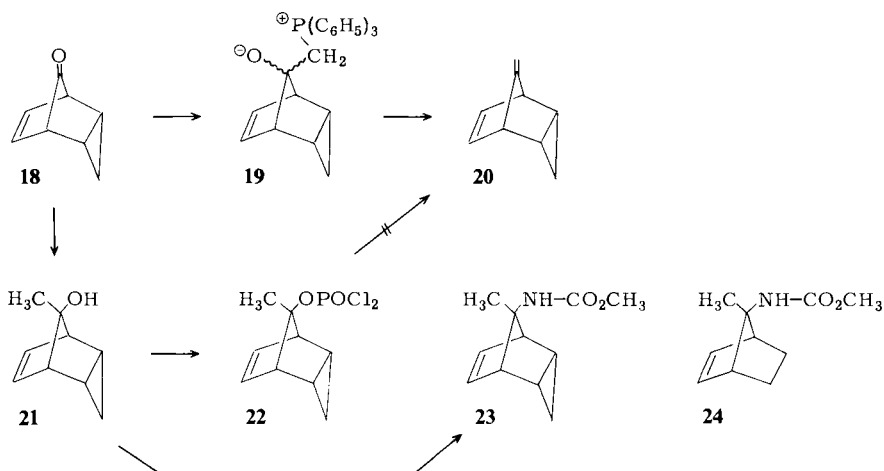
¹⁰⁾ D. I. Schuster und C. W. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7437 (1974); *J. Org. Chem.* **40**, 505 (1975).

Um die Doppelbindungen am Tricyclononan-Gerüst (**5**) differenzieren zu können, schien uns ein Aufbau aller Verbindungen ausgehend von **6**^{11,12)} günstiger¹³⁾. Die erzielten Umwandlungen sind in vorstehendem Schema zusammengefaßt.

Die Verbindungen **7**¹⁰⁾, **5**^{8,9)} und **13**⁹⁾ waren bereits früher aus **4** gewonnen worden.

8-Methylen-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivate

Während sich **2**¹⁴⁾ problemlos durch *Wittig*-Olefinierung des zugrunde liegenden Ketons¹⁵⁾ gewinnen ließ, erforderte die entsprechende Umsetzung von **18** zu **20** längeres Erhitzen des Reaktionsgutes, da die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid aus **19** unerwartet langsam verlief.



Deswegen wurden zwischenzeitlich andere Wege zu **20** erprobt: Addition von Methyl-lithium an **18** führte zu einem kristallisierten Alkohol, der die *syn*-Konfiguration besitzen dürfte¹⁶⁾.

Denn beim Versuch der Wasserabspaltung mit POCl₃/Pyridin resultierte das Phosphorsäure-Derivat **22**, in dessen ¹H-NMR-Spektrum die Signale aller Cyclopropyl-Protonen relativ zu **21** zu höherem Feld verschoben sind, während die olefinischen Protonen ihre Signallage nicht änderten. Durch Erhitzen von **22** auf 140°C¹⁷⁾ ließ sich **20** nicht gewinnen. Ebenso wenig entstand es aus **21** bei Einwirkung des *Burgess*-Reagenzes¹⁸⁾; vielmehr erhielt man in 28proz. Ausbeute den Carbamidsäureester **23**.

¹¹⁾ C. M. Anderson, J. B. Bremner, I. W. McCay und R. N. Warrenner, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1255; R. N. Warrenner, C. M. Anderson, I. W. McCay und M. N. Paddon-Row, *Aust. J. Chem.* **30**, 1481 (1977).

¹²⁾ W. G. Dauben und C. N. Reitman, *J. Org. Chem.* **40**, 835 (1975).

¹³⁾ Für einen anderen möglichen Zugang zu dieser Reihe s. A. Roedig, H. H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, *Chem. Ber.* **107**, 558 (1974).

¹⁴⁾ M. S. Baird und C. B. Reese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 523.

¹⁵⁾ S. C. Clarke, K. J. Frayne und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **25**, 1265 (1969).

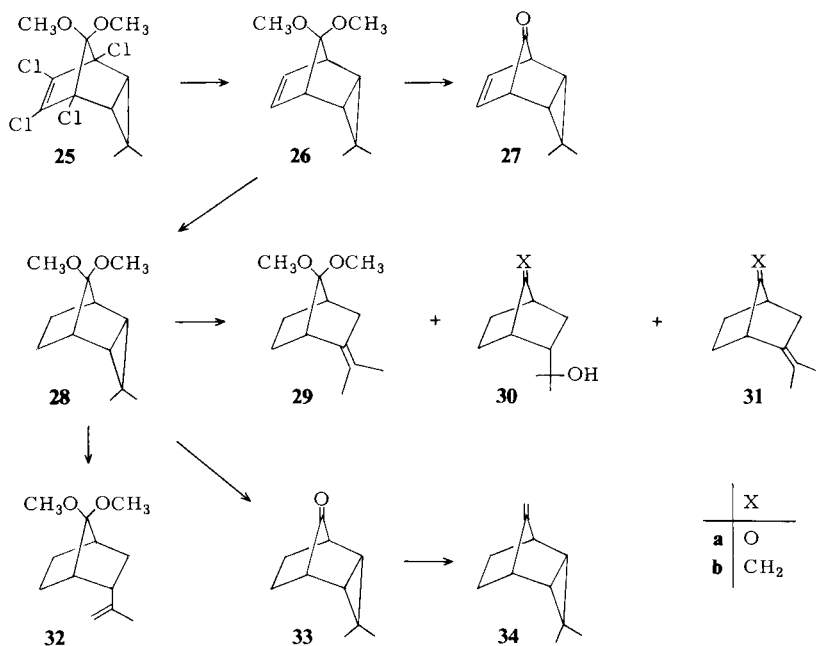
¹⁶⁾ Es wurde nicht geprüft, ob in der Mutterlauge der *anti*-konfigurierte Alkohol enthalten ist.

¹⁷⁾ R. R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4873 (1959).

¹⁸⁾ E. M. Burgess, H. R. Penton jr. und E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **38**, 26 (1973).

Wiederum sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** die Signale der Dreiring-Protonen relativ zu **21** nach höherem Feld verschoben. In gleicher Weise ließ sich auch 7-Methylnorborn-2-en-*anti*-7-ol¹⁹⁾ in **24** überführen.

Das Ausmaß der Wechselwirkung des Dreirings in **2** mit der semicyclischen Doppelbindung dürfte durch Substituenten am Dreiring verändert werden. So sollten Methylgruppen die Donorfähigkeit des Dreirings erhöhen²⁰⁾. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes wurde **34** dargestellt: Die reduktive Enthlogenierung des chlorierten Ketals **25**²¹⁾ mit Li/tBuOH/THF ergab stets Mischungen von **26** und **28**²²⁾. Deswegen war es günstiger, **25** erst zu **26**²¹⁾ zu reduzieren, dessen Diimid-Reduktion²³⁾ mit 92% Ausbeute einheitliches **28** ergab.



Bei der Hydrolyse des Acetals **28** stört die Säureempfindlichkeit des tetrasubstituierten Cyclopropanringes²⁴⁾. Unter der Einwirkung wäßriger Perchlorsäure entstand **31a**, verunreinigt mit wenig **29** und **30a**. Zur Charakterisierung wurde das Gemisch einer Wittig-Olefinierung unterworfen, wonach die Substanzen **29**, **30b** und **31b** abgetrennt werden konnten. Bei der Ozonolyse von **31a** entstand Aceton, was das Vorliegen einer Isopropyliden-Gruppe stützt. Eine schonendere Hydrolyse mit Weinsäure in THF/

¹⁹⁾ J. Warkentin, Can. J. Chem. **48**, 1391 (1970).

²⁰⁾ Vgl. H. C. Brown, E. N. Peters und M. Ravindranathan, J. Am. Chem. Soc. **99**, 505 (1977).

²¹⁾ R. W. Hoffmann und F. Frickel, Synthesis **1975**, 444.

²²⁾ Vgl. P. G. Gassman und P. G. Pape, J. Org. Chem. **29**, 160 (1964).

²³⁾ E. J. Corey, W. L. Mock und D. J. Pasto, Tetrahedron Lett. **1961**, 347; S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 271 (1965).

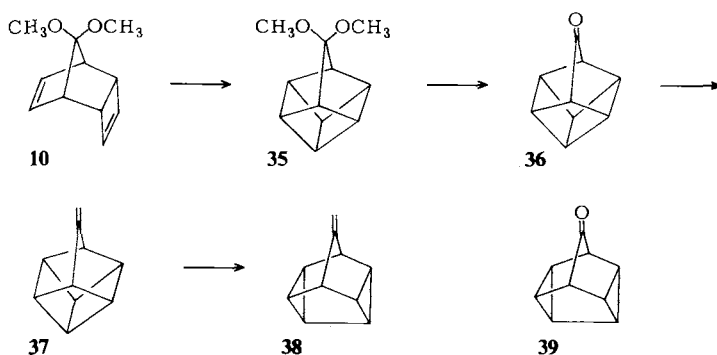
²⁴⁾ J. F. King und P. de Mayo, Herausg.: Molecular Rearrangements, Bd. II, S. 804; Interscience, New York 1964; C. H. DePuy, Fortsch. Chem. Forsch. **40**, 73 (1973).

Wasser (3 : 1) führte im wesentlichen zum Acetal **32**. Hydrolyse mit Weinsäure in THF/H₂O (4 : 3) ergab schließlich mit 85% Ausbeute das gesuchte Keton **33**, dessen Olefinierung zu **34** ohne Mühe gelang.

Angesichts der Säurelabilität des Dreirings in **28** ist es bemerkenswert, daß die Hydrolyse des Acetals **26** zu **27** glatt mit wäßriger Perchlorsäure gelang²¹⁾. Das Keton **27** ließ sich bei tiefer Temperatur kristallisieren, verlor aber bereits bei -30°C langsam, rasch bei 0°C Kohlenmonoxid. Die im Vergleich zu **18** erhöhte thermische Labilität²⁵⁾ von **27** kann sterische Ursachen haben oder an der Donor-Wirkung der Alkylgruppen liegen²⁶⁾. Die Wittig-Olefinierung von **27** gelang bisher nicht, obwohl sich das Primäraddukt augenscheinlich bildete (vgl. die Situation bei **18**, S. 1266).

9-Methylenpentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan (**38**)

Als weiteres Olefin war **38** von Interesse, da in ihm die semicyclische Doppelbindung gleichzeitig mit zwei Cyclopropanringen in Wechselwirkung treten könnte. Wegen der Alkali-Empfindlichkeit²⁷⁾ des Ketons **39** stellten wir **38** ausgehend vom Tricyclus **10** her, der beim Belichten mit 55% Ausbeute das Homocubanon-acetal **35** ergab. Das durch Hydrolyse freigesetzte Homocubanon (**36**) wurde zu **37** olefiniert, dessen für Homocuban-Derivate typische Ag⁺-katalysierte Umlagerung²⁸⁾ dann **38** ergab.



Ein entsprechender Weg zu Homocubanon, bei dem lediglich die Folge von reduktiver Enthaloxygenierung und Photocyclisierung vertauscht sind, wurde unabhängig von der Arbeitsgruppe *Dauben*¹²⁾ entwickelt. Der Weg von *Dauben* ist wegen der höheren Ausbeute bei der Photocyclisierung günstiger.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchung. Wir danken weiterhin der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Shell Chemie GmbH* für Chemikalienspenden.

²⁵⁾ S. C. Clarke und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **27**, 3555 (1971); dort weitere Literatur.

²⁶⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

²⁷⁾ W. G. Dauben und R. J. Twieg, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 531.

²⁸⁾ W. G. Dauben, C. H. Schallhorn und D. L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1446 (1971); L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **4**, 280 (1971); L. A. Paquette, J. S. Ward, R. A. Boggs und W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1101 (1975).

Experimenteller Teil²⁹⁾

Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-Reihe

1. *9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-3-en (7)*: Zu 6.0 g (0.86 mol) Lithiumschnitzeln in 180 ml siedendem THF wurde langsam eine Lösung von 10.0 g (30 mmol) 1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (**6**)¹¹⁾ und 25 g (0.33 mol) *tert*-Butylalkohol in 20 ml THF getropft. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde von überschüssigem Lithium dekantiert und i. Vak. eingengt. Nach Versetzen mit 300 g Eis wurde die wäßrige Lösung 5 mal mit je 250 ml Ether extrahiert. Die Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. destilliert: 4.1 g (77%) **7** vom Sdp. 64°C/2 Torr, dessen spektroskopische Daten mit den Angaben in Lit.¹⁰⁾ übereinstimmen.

2. *endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-3-en-9-on (8)*: 4.0 g (22 mmol) **7** wurden mit 25 ml 20proz. wäßriger Perchlorsäure 1 h kräftig gerührt. Nach Verdünnen mit 20 ml Wasser wurde 4 mal mit je 25 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Destillation i. Vak. 2.6 g (87%) **8** vom Sdp. 64°C/2 Torr, dessen spektroskopische Daten mit den Angaben in Lit.¹⁰⁾ übereinstimmen.

3. *9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-3-en (9)*: Eine Lösung von 10.2 g (28 mmol) Methyltriphenylphosphonium-bromid in 70 ml THF wurde mit 27 mmol einer ca. 2 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Dazu tropfte man eine Lösung von 3.2 g (24 mmol) **8** in 10 ml THF. Nach 3 h unter Rückfluß wurde abgekühlt, mit 50 g Eis versetzt und 4 mal mit je 50 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Da das ¹H-NMR-Spektrum die Anwesenheit erheblicher Mengen von **8** anzeigte, wurde das Rohprodukt einmal i. Vak. umkondensiert und **9** gaschromatographisch abgetrennt (1.8 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 160–200°C, 1.5 kp N₂): 200 mg (8%) **9** vom Sdp. 162°C/760 Torr.

IR (Film): 3050, 2950, 2900, 1690, 1675, 1300, 1165, 1110, 890, 870, 800, 750, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.6 (s, 4H), 7.7 (m, 2H), 7.1 (m, 2H), 5.5 (s, 2H), 3.7 (s, 2H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 161.4 (s), 142.2 (d), 97.6 (t), 48.4 (d), 44.2 (d), 25.2 (t).

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.90 H 9.05

4. *9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (10)*: Eine Mischung von 9.4 g (30 mmol) **6**¹¹⁾ und 15 g (0.65 mol) Natrium und 25 g *tert*-Butylalkohol wurde in 130 ml THF unter Stickstoff 10 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 300 ml Methanol versetzt und, nachdem sich das Natrium gelöst hatte, mit 150 ml Wasser verdünnt. Man extrahierte 4 mal mit je 150 ml Ether. Die organische Phase wurde mit Wasser und mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. destilliert: 4.0 g (75%) **10** vom Sdp. 42–46°C/0.5 Torr.

IR (Film): 1450, 1265 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.2 (m, 2H), 6.9 (breites s, 2H), 6.85 (s, 3H), 6.80 (s, 3H), 4.2 (s, 2H), 4.1 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.15 H 7.92 Gef. C 74.13 H 7.85

5. *endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on (5)*: 4.5 g (25 mmol) **10** wurden wie unter 2. hydrolysiert: 2.7 g (81%) **5** vom Sdp. 35°C/2 Torr.

IR (Film): 2970, 1845, 1785, 1755, 1300, 1090, 860, 830, 790, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.1 (m, 2H), 6.9 (m, 2H), 4.3 (m, 2H), 3.8 (t, *J* = 3 Hz, 2H).

C₉H₈O (132.2) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.81 H 6.30

²⁹⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; IR: Perkin-Elmer 157 und 457; ¹H-NMR: Varian T 60; ¹³C-NMR: Varian XL 100 und Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711.

6. *9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (11)*: Eine Lösung des wie unter 3. bereiteten Wittig-Reagenzes wurde zur Lösung von 1.3 g (10 mmol) **5** in 10 ml THF getropft. Nach Aufarbeitung wie unter 3. erhielt man durch Destillation bei 57°C/12 Torr 800 mg (63%) **11** vom Sdp. 159°C.

IR (Film): 3080, 3020, 2950, 1690, 1390, 880, 860, 840, 805, 795, 780, 710, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.2 (m, 4H), 5.9 (s, 2H), 4.2 (m, 4H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 167.4 (s), 139.4 (d), 131.1 (d), 91.5 (t), 48.6 (d), 44.1 (d).

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.25 H 7.78

7. *9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (12)*: 4.5 g (25 mmol) **10** wurden in 250 ml Ether mit 1.0 g 5proz. Palladium auf Kohle bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Filtration wurde eingengt und i. Vak. destilliert: 4.0 g (88%) **12** vom Sdp. 53°C/2 Torr.

IR (Film): 2950, 2870, 1470, 1330, 1300, 1240, 1230, 1185, 1175, 1145, 1110, 1085, 1060, 1030, 990 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.9–8.3 (m, 10H), 7.2 (m, 2H), 6.8 (s, 3H), 6.7 (s, 3H).

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.74 H 9.95

8. *endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-9-on (13)*: 4.0 g (22 mmol) **12** wurden wie unter 2. hydrolysiert: 2.9 g (97%) **5** vom Sdp. 95°C/2 Torr.

IR (Film): 2950, 1770, 1490, 1470, 1330, 1300, 1130, 1085, 1060, 760, 740 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.3–7.8 (m, 8H), 7.8 (m, 2H), 7.2 (m, 2H).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.29 H 9.06

9. *9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (3)*: 2.9 g (21 mmol) **13** wurden wie unter 3. umgesetzt. Durch Destillation bei 72°C/12 Torr erhielt man 1.6 g (56%) **3** vom Sdp. 177°C.

IR (Film): 3100, 2950, 1690, 1485, 1465, 885, 835, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.2–8.9 (m, 4H), 8.0 (t, J = 2 Hz, 4H), 7.8 (m, 2H), 7.4 (m, 2H), 5.5 (s, 2H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 160.3 (s), 96.8 (t), 43.8 (d), 38.0 (d), 23.1 (t), 19.6 (t).

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.30 H 10.60

10. *1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (14)*: 10.0 g (30 mmol) **6** wurden wie unter 7. hydriert: 10.0 g (99%) **14** vom Schmp. 112°C aus Pentan.

IR (KBr): 2995, 2955, 1610, 1290, 1220–1130, 1085, 1110, 970, 890, 790, 775, 760, 710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.6–8.7 (m, 4H), 6.9 (m, 2H), 6.5 (s, 6H).

C₁₁H₁₂Cl₄O₂ (318.0) Ber. C 41.54 H 3.80 Gef. C 41.67 H 3.69

11. *9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (15)*: 10.0 g (29 mmol) **14** wurden wie unter 4. enthalogeniert. Durch Destillation bei 68°C/2 Torr erhielt man 4.3 g (81%) **15**.

IR (Film): 3100, 2950, 2850, 1650, 1610, 1460, 1280, 1220, 1130, 1100, 1070, 1050, 1020, 920, 810, 745 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.8–9.0 (m, 4H), 7.3 (m, 4H), 7.0 (s, 6H), 3.7 (m, 2H).

C₁₁H₁₆O₂ (180.3) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.26 H 8.76

12. *endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-9-on (16)*: 4.2 g (23 mmol) **15** wurden wie unter 2. hydrolysiert: 2.4 g (77%) **16** vom Sdp. 68°C/2 Torr.

IR (Film): 2950, 1785, 1720, 1650, 1450, 1265, 1220, 1090, 925, 825, 770, 740, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.6–9.2 (m, 4H), 7.1 (m, 4H), 3.0 (m, 2H).

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.40 H 7.49

13. *9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (17)*: 2.4 g (17 mmol) **16** wurden wie unter 3. umgesetzt. Durch Destillation bei 71°C/12 Torr erhielt man 1.3 g (55%) **17** vom Sdp. 171°C.

IR (Film): 3100, 3000, 2960, 1730, 1680, 1655, 1445, 1435, 1340, 1220, 880, 750, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.9-9.0$ (m, 4H), 7.4 (m, 2H), 7.1 (m, 2H), 6.0 (s, 2H), 3.5 (t, $J = 3$ Hz, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 165.5$ (s), 135.2 (d), 91.0 (t), 49.7 (d), 37.5 (d), 21.4 (t).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 91.01 H 9.04

Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Reihe

14. *8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (2)*: Zu einer Lösung von 0.15 mol des Wittig-Reagenzes, das aus Methyltriphenylphosphonium-iodid und etherischer Phenyllithium-Lösung wie unter 3. bereitet worden war, tropfte man eine Lösung von 23 g (ca. 0.14 mol) rohem (25% Verunreinigung durch 8,8-Dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan und Cycloheptatrien) endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-on in 50 ml THF. Zunächst wurde die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert, dann noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wie unter 3. erhielt man 10 g (ca. 60%) **2** vom Sdp. 35–40°C/11 Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (1.6 m \times 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 120°C, 300 ml N_2 /min).

IR (Film): 1695, 1490, 1320, 1120, 1050, 1040, 950, 890, 880, 870, 790, 710, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.3-9.4$ (m, 8H), 7.68 (m, 2H), 5.73 (s, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.91$ (t), 19.71 (d), 25.95 (t), 39.71 (d), 91.00 (t), 167.45 (s). – MS (70 eV): $m/e = 120$ (M^+ , 4%), 119 (9), 105 (35), 92 (67), 91 (100), 79 (55), 78 (17), 77 (31), 65 (14), 41 (13), 39 (18).

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.93 H 10.06 Gef. C 90.04 H 9.98

15. *8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (20)*: Eine Lösung von 9.0 g (54 mmol) 8,8-Dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en¹⁵⁾ in 10 ml Pentan wurde bei -20°C mit einem vorgekühlten Gemisch aus 20 g 60proz. wäbr. Perchlorsäure, 40 ml Wasser und 15 ml Methanol in einem Scheidetrichter 10 min kräftig geschüttelt. Nach dreimaligem Extrahieren mit vorgekühltem Pentan wurde die organische Phase bei -20°C über MgSO_4 getrocknet und zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 54 mmol eines Wittig-Reagenzes getropft, das wie unter 3. bereitet worden war. Innerhalb 1 h wurde die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert, anschließend weitere 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Eingießen in Wasser wurde 4 mal mit Pentan extrahiert. Nach Aufarbeitung wie unter 3. gewann man 3.5 g (55%) **20** vom Sdp. 37°C/11 Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch wie unter 14. gereinigt.

IR (Film): 1690, 1440, 1335, 1245, 1215, 1055, 995, 920, 870, 835, 795, 785, 720, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.17-9.75$ (m, 2H), 8.57–8.88 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.22 (s, 2H), 4.28 (t, $J = 2$ Hz, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.06$ (d), 12.89(t), 45.50(d), 84.07(t), 130.08(d), 171.28(s). – MS (70 eV): $m/e = 118$ (M^+ , 11%), 117 (100), 115 (34), 91 (30), 79 (16), 77 (13), 65 (10), 39 (13).

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.34 H 8.65

16. *syn-8-Hydroxy-anti-8-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (21)*: Zu einer aus 10.0 g (60 mmol) 8,8-Dimethoxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en wie unter 15. frisch hergestellten Lösung von **18** wurden bei 0°C 1.1 Äquivalente einer etherischen Lösung von Methylithium getropft. Nach 5 min wurde mit 20 g Eis versetzt und 4 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Waschen mit 10 ml Wasser wurde eingeeengt und der Rückstand an einer Kieselgel-Trockensäule (30 cm/2 cm) chromatographiert: mit Pentan wurde das als Nebenprodukt entstehende Cycloheptatrien abgetrennt. Mit Chloroform erhielt man 2.9 g rohes **21**, das aus Pentan umkristallisiert wurde: 2.7 g (33%) vom Schmp. 64–65°C.

IR (KBr): 3495, 1500, 1380, 1340, 1325, 1240, 1135, 1095, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.2$ (m, 2H), 8.7 (s, 3H), 8.5 (m, 2H), 7.8 (m, $J = 3$ Hz, 2H), 6.6 (s, 1H), 4.3 (t, $J = 3$ Hz, 2H). – (Pyridin): $\tau = 9.5$ (m, 2H), 8.7 (s, 3H), 8.5 (m, 2H), 7.7 (m, $J = 3$ Hz, 2H), 4.4 (t, $J = 3$ Hz, 2H).

Die Lage des OH-Signals ist lösungsmittelabhängig; hier dürfte es unter den Signalen des Lösungsmittels selbst verborgen sein.

$C_9H_{12}O$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.62 H 8.96

17. *anti-8-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-syn-8-yl-dichlorphosphat* (**22**): 2.0 g (14.8 mmol) **21** wurden in 10 ml Pyridin mit 6 ml Phosphoroxychlorid versetzt. Nach 5 min bei 110°C wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. vom Pyridin und Phosphoroxychlorid befreit. Der ölige Rückstand zeigte folgende Signale im ¹H-NMR-Spektrum (Pyridin): $\tau = 9.9$ (m, 2H), 9.2 (m, 2H), 8.7 (s, 3H), 6.3 (m, 2H), 4.4 (t, $J = 3$ Hz, 2H).

Eine Eliminierung gelang nicht durch Erhitzen auf 140°C, bei 190°C trat weitgehende Verharzung ein.

18. *N-(anti-8-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-syn-8-yl)carbamidsäure-methylester* (**23**): 0.50 g (3.7 mmol) **21** wurden mit 1.0 g (4.2 mmol) des inneren Salzes Carboxysulfamoyl-triethylammoniumhydroxid-methylester¹⁸⁾ in 2 ml Benzol erhitzt. Unter exothermer Reaktion färbte sich die Lösung dunkel. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde der Rückstand mit 10 ml Wasser versetzt und 2 mal mit je 5 ml Ether extrahiert. Nach Einengen und 5 maligem Umkristallisieren aus Pentan wurden 200 mg (28%) **23** vom Schmp. 75–76°C erhalten.

IR (KBr): 3375, 1700, 1540, 1250, 1080, 815, 785, 730 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): $\tau = 9.3$ (m, 2H), 8.6–8.7 (5H), 7.2 (m, $J = 2$ Hz, 2H), 6.3 (s, 3H), 4.6 (1H), 4.3 (t, $J = 2$ Hz, 2H).

$C_{11}H_{15}NO_2$ (193.3) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.57 H 7.93 N 7.15

19. *N-(syn-7-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-anti-7-yl)carbamidsäure-methylester* (**24**): 500 mg (4 mmol) *anti-7-Hydroxy-syn-7-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en* wurden mit 1.0 g (4.2 mmol) des *Burgess-Reagenzes*¹⁸⁾ 5 min auf 100°C erhitzt. Durch Aufarbeitung wie unter 18. und dreimaliges Umkristallisieren aus Ether erhielt man 150 mg (21%) **24** vom Schmp. 73°C.

IR (KBr): 3335, 2960, 1700, 1530, 1325, 1260, 1075, 720 cm^{-1} . – ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\tau = 9.0$ (m, 2H), 8.6 (s, 3H), 8.1 (m, 2H), 7.1 (m, 2H), 6.2 (s, 3H), 5.1 (1H), 3.8 (t, $J = 2$ Hz, 2H).

$C_{10}H_{15}NO_2$ (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73 Gef. C 66.59 H 8.23 N 7.43

20. *8,8-Dimethoxy-3,3-dimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan* (**28**): Durch eine kräftig gerührte Lösung von 10.0 g (51.5 mmol) *8,8-Dimethoxy-3,3-dimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en* (**26**)²¹⁾, 100 ml Hydrazinhydrat, 40 ml Wasser und 300 mg Kupfersulfat in 300 ml Methanol wurde über Nacht ein schwacher Sauerstoffstrom geleitet. Nach Eingießen in 1 l Wasser wurde mit Petroleumäther (40–60°C) extrahiert. Der Extrakt wurde über $MgSO_4$ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. fraktioniert: 9.3 g (92%) **28** vom Sdp. 87°C/11 Torr.

IR (Film): 2990, 1475, 1465, 1380, 1330, 1290, 1235, 1190, 1115, 1080, 1040, 1020, 950, 925, 825, 775 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): $\tau = 9.1$ (m + s, 5H), 8.5 (m + s, 7H), 7.87 (m, 2H), 6.92, 6.85 (2s, 6H). – MS (70 eV): $m/e = 196$ (M^+ , 0.3%), 121 (4), 102 (6), 101 (100), 93 (3), 91 (4), 79 (5), 59 (3), 55 (21), 43 (3), 41 (6).

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.56 H 10.12

21. *2-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]heptan-7-on* (**31a**): 20.0 g (102 mmol) **28** wurden 15 min mit 120 ml 20proz. wäbr. Perchlorsäure geschüttelt. Nach 3 maligem Extrahieren mit 50 ml Pentan wurde die organische Phase mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Bei der Fraktionierung gewann man 12.0 g (78%) **31a** vom Sdp. 88–100°C/12 Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (1.6 m \times 2.5 cm-Säule, 5% SE 30 auf Chromosorb G, 150°C, 300 ml N_2 /min).

IR (Film): 2950, 1790, 1460, 1385, 1150, 1045, 885, 750 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): wenig charakteristisches m + s von $\tau = 7.3$ –8.6. – MS (70 eV): $m/e = 150$ (M^+ , 55%), 122 (26), 107 (100), 93 (24), 91 (34), 79 (94), 53 (16), 41 (30), 39 (16).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.88 H 9.51

Ozonolyse: Durch eine Lösung von 0.5 g (3 mmol) **31a** in 2 ml Pentan wurde bei 0°C für 3 min ein Ozon/Sauerstoffstrom geleitet. Es schied sich ein Öl ab. In der überstehenden Lösung konnte gaschromatographisch (10 m Glaskapillarsäule Squalan, Trägergas Stickstoff) die Anwesenheit von Aceton nachgewiesen werden.

22. *2-Isopropyliden-8-methylenbicyclo[2.2.1]heptan (31b):* Zu einer Lösung des wie unter 14. hergestellten Wittig-Reagenzes (45 mmol) wurde eine Lösung von 6.6 g (44 mmol) rohem **31a** in 20 ml THF getropft. Nach Reaktionsführung und Aufarbeitung wie unter 14. gewann man 5.6 g (ca. 70%) rohes **31b**, das laut ¹H-NMR-Spektrum mit je 10% **30b** und **29** verunreinigt war. Bei der gaschromatographischen Trennung (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 150°C, 300 ml N₂/min) erhielt man zunächst **31b**, dann **30b** und schließlich **29**.

31b: IR (Film): 3100, 3000, 2950, 1659, 1460, 1380, 1105, 890, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.0–8.9 (m + s), 5.48 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.68, 19.85, 28.28, 28.79, 38.37, 41.20, 45.11, 96.24, 118.89, 135.10, 158.59. – MS (70 eV): m/e = 148 (M⁺, 50%), 133 (87), 120 (26), 119 (20), 106 (12), 105 (100), 91 (40), 79 (25), 77 (19), 41 (25).

C₁₁H₁₆ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.87 Gef. C 89.21 H 10.80

2-Isopropyliden-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan (29): IR (Film): 2995, 1470, 1450, 1330, 1200, 1180, 1115, 1080, 1040, 1010 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.3–9.0 (m + s), 6.81, 6.87 (2s, 6H). – MS (70 eV): m/e = 196 (M⁺, 73%), 181 (19), 165 (29), 149 (25), 136 (53), 132 (65), 121 (100), 119 (32), 107 (21), 105 (22), 101 (65), 93 (41), 91 (27), 79 (53), 75 (29), 55 (32), 43 (47), 41 (32).

C₁₂H₂₀O₂ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.48 H 10.35

2-endo-(α-Hydroxyisopropyl)-7-methylenbicyclo[2.2.1]heptan (30b): IR (Film): 3500, 2950, 1690, 1470, 1370, 1190, 1130, 885 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.5–9.2 (m + s), 5.55 (s, 2H). – MS (70 eV): m/e = 166 (M⁺, 3%), 108 (M – Aceton, 23), 93 (23), 91 (29), 80 (79), 79 (55), 78 (100), 77 (35), 59 (71), 44 (52), 42 (42), 41 (34), 40 (32).

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.47 H 10.91 Gef. C 80.08 H 10.71

23. *2-endo-Isopropenyl-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan (32):* Eine Lösung von 27 g (ca. 110 mmol) rohem **28** und 10 g (66 mmol) Weinsäure wurden in 200 ml Wasser und 650 ml THF 20 h bei 30–35°C gerührt. Nach 4maligem Extrahieren mit je 250 ml Petrolether (40–60°C) wurden die Extrakte über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Bei 95–110°C/15 Torr erhielt man 20 g einer farblosen Flüssigkeit, die zu zwei Drittel aus **32** bestand. Daneben lag **33** und weitere Verbindungen vor. Durch gaschromatographische Trennung wie unter 22. erhielt man reines **32**.

IR (Film): 2995, 1655, 1480, 1460, 1335, 1210, 1120, 1080, 890, 805 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.7–9.1 (m, 12H), 6.67 und 6.70 (2s, 6H), 5.12 (d, weiter aufgespalten J = 7 Hz, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.81, 27.78, 30.63, 23.62, 38.56, 44.06, 40.77, 50.11, 50.36, 109.79, 115.06, 146.13. – MS (70 eV): m/e = 196 (M⁺, 28%), 165 (15), 155 (16), 141 (46), 136 (19), 121 (15), 101 (100), 97 (24), 79 (15), 55 (21), 41 (19).

C₁₂H₂₀O₂ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.53 H 10.18

24. *3,3-Dimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-on (33):* Eine Lösung von 4.9 g (25 mmol) **28** und 1.7 g (11 mmol) Weinsäure in 120 ml Wasser und 160 ml THF wurden 18 h bei 25°C gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter 23. gewann man 3.2 g (85%) **33** vom Sdp. 90°C/13 Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (3 m × 0.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 130°C, 150 ml N₂/min).

IR (Film): 3000, 1810, 1770, 1490, 1460, 1390, 1130, 1070, 800, 750 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.8–9.2 (m, 2H), 8.97 (s, 3H), 8.5 (s, 3H), 8.28 (m, 4H), 7.7 (m, 2H). – ¹³C-NMR (C₆D₆):

$\delta = 18.78, 20.47, 21.29, 27.79, 32.67, 41.79, 197.48$. — MS (70 eV): $m/e = 150$ (M^+ , 1%), 122 (25), 107 (54), 105 (12), 95 (14), 93 (18), 91 (45), 80 (16), 79 (100), 78 (24), 77 (26), 67 (18), 41 (19), 39 (14), 28 (33).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 80.07 H 9.48

25. 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**34**): Zu einer Lösung von 14 mmol des wie unter 14. hergestellten Wittig-Reagenzes wurde eine Lösung von 2.1 g (14 mmol) **33** in 10 ml THF getropft. Nach Reaktionsführung und Aufarbeitung wie unter 14. gewann man 1.6 g (77%) **34**. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (1.6 m \times 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 120°C, 300 ml N_2 /min).

IR (Film): 3000, 1690, 1490, 1465, 1380, 1130, 1085, 950, 880, 810, 735 cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 9.12$ (s, 3H), 8.9–9.1 (m, 2H), 8.1–8.7 (m, 4H), 8.48 (s, 3H), 7.52 (m, 2H), 5.88 (s, 2H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 18.00$ (q), 25.37 (t), 32.44 (d), 33.29 (q), 36.34 (s), 43.13 (d), 89.13 (t), 167.14 (s). — MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+ , 2%), 133 (55), 120 (17), 105 (100), 92 (28), 91 (58), 79 (36), 77 (24), 41 (34).

$C_{11}H_{16}$ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.87 Gef. C 89.21 H 10.89

Pentacyclische Reihe

26. 9,9-Dimethoxypentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan (**35**): 1.8 g (10 mmol) **10** wurden in 800 ml wasserfreiem Aceton 12 h mit einer Tauchlampe Q 1200 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, bestrahlt. Die Lösung wurde über eine Kolonne eingeeengt, der Rückstand i. Vak. destilliert: 1.0 g (55%) **35** vom Sdp. 42–46°C/0.2 Torr, das in den spektroskopischen Daten mit Literaturangaben¹²⁾ übereinstimmt.

27. 9-Methylenpentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan (**37**): 3.2 g (24 mmol) Homocubanon¹²⁾ (**36**) wurden wie unter 3. umgesetzt: Durch Umkondensation des Rohproduktes bei 2 Torr gewann man 2.0 g (63%) **34** vom Sdp. 184°C.

IR (Film): 3000, 1680, 1320, 1240, 1120, 1080, 895, 805 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 6.8$ (m, 2H), 6.6 (m, 6H), 5.4 (s, 2H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 165.1$ (s), 99.1 (t), 46.9 (d), 44.8 (d), 42.4 (d).

$C_{10}H_{10}$ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.09 H 7.76

28. 9-Methylenpentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonan (**38**): 400 mg (3 mmol) **37** in 4 ml Aceton wurden portionsweise mit 2 g Silber-tetrafluoroborat versetzt. Nach dem Abklingen der stark exothermen Reaktion wurde die Lösung 15 h bei 25°C belassen. Nach Versetzen mit 15 ml Wasser wurde 4 mal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde einmal mit 5 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Durch Umkondensation des Rohproduktes bei 2 Torr gewann man 380 mg (95%) **38**, das noch geringe Mengen Ether enthielt. Die Probe wurde bei 175°C/760 Torr an einem Kühl-finger destilliert.

IR (Film): 3100, 3000, 1675, 1295, 1200, 1060, 1030, 980, 920, 870, 970, 770, 740 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.9$ (m, $J = 3$ Hz, 4H), 7.7 (m, 2H), 7.3 (m, $J = 3$ Hz, 2H), 5.8 (s, 2H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 172.6$ (s), 89.4 (t), 44.5 (d), 37.5 (d), 37.2 (d).

$C_{10}H_{10}$ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.35 H 7.66