

Zur Chemie des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens („Triquinacen“), I Photoisomerisierungen und Cycloadditionen

Dieter Bosse und Armin de Meijere*

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

Eingegangen am 23. Juni 1977

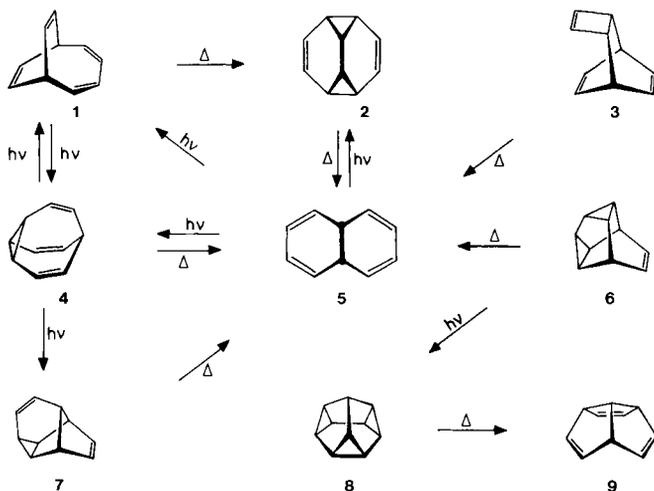
Bei der Tieftemperatur-Photolyse des Triquinacens (**9**) in Lösung entstehen überwiegend die zwei neuen (CH)₁₀-Isomeren Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decan („Baretan“) (**12**) und Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,9}]dec-7-en (**13**) neben fünf weiteren C₁₀-Kohlenwasserstoffen. **12**, das trotz seiner extrem hohen Ringspannung thermisch bemerkenswert stabil ist, läßt sich leicht zum Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan (**15**) katalytisch hydrieren. Unabhängig kann **12** durch zweifache Carbeneinschiebung bei alkalisch-thermischer Spaltung des Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion-bis(tosylhydrazons) (**15h**) als Hauptprodukt gewonnen werden. Das *exo*-Monohomotriquinacen (**28**), das neben dem *endo*-Isomeren **29** sowie den jeweils zwei isomeren Bis-**30**, **31** und Trishomotriquinacenen **32** bzw. **33** durch Cyclopropanierung von **9** erhalten wurde, lieferte als einziges Photoisomerisierungsprodukt das Hexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{9,11}]undecan (**34**). Der Strukturtyp von **34** entspricht dem von **13**, eine Di- π -Methan-Umlagerung, wie sie bei **9** mit einer nachfolgenden intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition zu **12** führt, tritt bei **28** nicht auf. Bei der sensibilisierten Bestrahlung von Maleinsäureanhydrid (MSA) und **9** reagiert dieses wie ein Monoolefin; die Produkte waren *endo/exo*- bzw. *anti/syn*-isomere Dicarbonsäureanhydride, wie sie nur durch [2 + 2]-Cycloaddition von MSA an eine der drei Doppelbindungen in **9** entstehen können.

On the Chemistry of Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triene (“Triquinacene”), I Photoisomerizations and Cycloadditions

Triquinacene (**9**) upon low temperature photolysis in solution predominantly yields the two new (CH)₁₀ isomers hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decane (“baretane”) (**12**) and pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,9}]dec-7-ene (**13**) along with five other C₁₀-hydrocarbons. **12**, which is remarkably stable thermally in spite of its extremely high ring strain, can easily be hydrogenated to yield tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decane (**15**). In an independent synthesis **12** is formed as the main product by a double carbene insertion upon alkaline thermolysis of tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion-bis(tosylhydrazone) (**15h**). The *exo*-monohomotriquinacene (**28**), which was obtained upon cyclopropanation of **9** along with the *endo*-isomer **29** as well as the two isomeric bis- **30**, **31** and the two trishomotriquinacenes **32** and **33** respectively, yields hexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{9,11}]undecane (**34**) as the only photoisomerization product. The structural type of **34** corresponds to that of **13**; **28** does not undergo a di- π -methane rearrangement, as it was found for **9** to lead to an intermediate which upon intramolecular [2 + 2]-cycloaddition gave **12**. Upon sensitized irradiation of maleic anhydride (MA) and **9** the latter reacts like a monoolefin; the products were *endo/exo*- and *anti/syn*-isomeric dicarboxylic acid anhydrides, respectively, which can only be formed by [2 + 2]-cycloadditions of MA onto one of the three double bonds in **9**.

Die zahlreichen thermischen, photochemischen und metallkatalysierten Umlagerungen von Kohlenwasserstoffen des Typs $(CH)_{10}^{1,2)}$ lassen vielfältige Wechselbeziehungen zwischen den Isomeren erkennen. Die zentrale Rolle innerhalb dieser Verbindungsreihe nimmt *cis*-4a,8a-Dihydronaphthalin (**5**)³⁾ ein, wie die Auswahl einiger wichtiger Reaktionen in Schema 1 verdeutlicht.

Schema 1



Eine vergleichbar enge Verknüpfung mit anderen $(CH)_{10}$ -Isomeren ist dagegen für das Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-trien (**9**)^{4,5)} („Triquinacen“⁶⁾) bisher nicht aufgezeigt worden.

Lediglich die sehr leicht verlaufende thermische Isomerisierung⁹⁾ des Hexacyclus **8**¹⁰⁾ („Diademan“) führt zu **9**. Es war deshalb von Interesse, das photochemische Verhalten von **9** zu untersuchen, nicht zuletzt um Wechselbeziehungen zu anderen $(CH)_{10}$ -Isomeren aufzuzeigen. Da von den 91 theoretisch denkbaren¹¹⁾ $(CH)_{10}$ -Kohlenwasser-

^{1) 1a)} L. T. Scott und M. Jones jr., Chem. Rev. **72**, 181 (1972). — ^{1b)} S. Masamune und N. Darby, Acc. Chem. Res. **5**, 272 (1972).

²⁾ J. M. Brown in Alicyclic Compounds, Organic Chemistry Series One, Bd. 5, S. 192, MTP Int. Rev. Science, Butterworths, London 1973.

³⁾ E. E. van Tamelen und B. Pappas, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3296 (1963); **93**, 6111 (1971).

⁴⁾ R. B. Woodward, T. Fukunaga und R. C. Kelly, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3162 (1964).

^{5) 5a)} T. Jacobsen, Acta Chem. Scand. **21**, 2235 (1967); Chem. Scr. **1972**, 2, 121. — ^{5b)} C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen und P. Deslongchamps, Synth. Commun. **3**, 161 (1973). — ^{5c)} M. J. Wyratt und L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. **1974**, 2433.

⁶⁾ Nach einem Vorschlag von J. Jennen, Farm. Tijdschr. Belg. **54**, 98 (1977), sollte an Stelle der Bezeichnung „Triquinacen“ besser „Triquintacen“ gebraucht werden, um die Zugehörigkeit zur Gruppe der Polyquintane (nicht Polyquinane)⁷⁾ deutlich zu machen. Wir verwenden jedoch hier und in der nachfolgenden Mitteilung⁸⁾ weiterhin den ursprünglich vorgeschlagenen⁴⁾ und allgemein eingeführten⁵⁾ Namen Triquinacen, da es sich ohnehin um einen Trivialnamen handelt.

⁷⁾ T. Jacobsen, Habilitationsschrift, Univ. Lund (Schweden) 1973.

⁸⁾ D. Bosse und A. de Meijere, Chem. Ber. **111**, 2243 (1978), nachstehend.

⁹⁾ A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, Tetrahedron Lett. **1973**, 553.

¹⁰⁾ A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, Angew. Chem. **83**, 404 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 417 (1971).

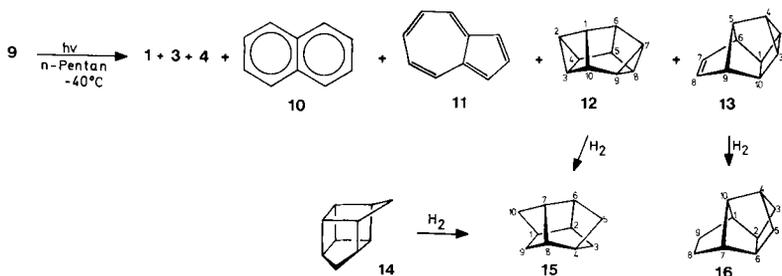
¹¹⁾ A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. **11**, 1097 (1966).

stoffen bisher lediglich 21 bekannt waren, war es dabei nicht unwahrscheinlich, ausgehend von **9** einen Zugang zu einem oder mehreren dieser unbekanntenen Isomeren zu finden.

Photoisomerisierung¹²⁾ von Triquinacen (**9**)

Das Elektronenspektrum⁴⁾ des Triquinacens (**9**) zeigt zwar nur das für ein isoliertes Olefin typische kurzwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 187$ nm, ($\epsilon = 13000$), jedoch beträgt der Absorptionskoeffizient bei 200 nm noch 6000, so daß eine photochemische Anregung des Moleküls in Lösung möglich sein sollte.

Dazu wurden 0,3–0,8proz. Lösungen von Triquinacen **9** in n-Pentan bei -40°C in einer Fallfilm-Umlaufapparatur¹³⁾ durch einen Quarztauchkühler mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Nach 30–50 h hatten sich 39–45% des Ausgangsmaterials umgesetzt. Neben polymeren Produkten ließen sich im Reaktionsgemisch acht neue Komponenten gaschromatographisch nachweisen. Durch wiederholte präparative Gaschromatographie an verschiedenen Phasen gelang es, sieben Komponenten rein zu isolieren und NMR- sowie massenspektroskopisch zu identifizieren.



Dabei handelte es sich um die drei bereits bekannten $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (**1**)¹⁴⁾ (rel. Anteil 9%), Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (**3**)¹⁵⁾ (6%) und Bullvalen (**4**)¹⁶⁾ (5%) sowie die C_{10}H_8 -Kohlenwasserstoffe Naphthalin (**10**) (3%) und Azulen (**11**) (Spur). Diese fünf bekannten Kohlenwasserstoffe wurden zusätzlich durch Vergleich mit authentischen Proben, Bullvalen außerdem durch ein Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektrum bei 130°C charakterisiert.

Die zwei Hauptprodukte dieser Reaktion waren nach massenspektrometrischer Molemassenbestimmung ebenfalls Isomere der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$.

Dem einen Hauptprodukt (rel. Anteil 49%) kommt auf Grund seines ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrums, die Konstitution des Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decans („Barettan“¹⁷⁾ (**12**) zu. Wegen der C_2 -Symmetrie des Moleküls sollte man im ¹H-NMR-Spektrum

¹²⁾ Vorläufige Mittel.: D. Bosse und A. de Meijere, Angew. Chem. **86**, 706 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 663 (1974).

¹³⁾ Fa. Otto Fritz GmbH (Normag), Hofheim/Taunus.

¹⁴⁾ M. Jones jr., S. D. Reich und L. T. Scott, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3118 (1970).

¹⁵⁾ M. Avram, E. Sliam und C. D. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. **636**, 184 (1960).

¹⁶⁾ G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merenyi, Angew. Chem. **77**, 774 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 752 (1965).

¹⁷⁾ Da die Molekülgestalt dieses Kohlenwasserstoffes an eine müzenartige Kopfbedeckung erinnert, haben wir ihn nach einem Vorschlag von Prof. W. Walter, Hamburg, in unserem Arbeitskreis „Barettan“ (baretta = Kopfbedeckung der Basken) genannt.

fünf Signale gleicher Intensität erwarten. Gefunden wurden vier Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 4:2:2:2 bei $\tau = 7.13$ (mc, 1(6,5,10)-H); 8.11 (mc, 3(8)-H); 8.47 (mc, 2(7)-H); 9.03 (mc, 4(9)-H). Zusätzlich wurde diese Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente gesichert. Im protonenrauschenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum wurden fünf Signale bei $\delta = 14.39, 19.10, 24.24, 36.83$ und 52.66 gefunden, wie man es auf Grund der Molekülsymmetrie (C_2) erwarten würde. Da im nichtenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum jedes Signal durch ^{13}C -H-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist, handelt es sich wirklich um ein Molekül, das nur aus CH-Einheiten aufgebaut ist. Die gefundenen Werte der ^{13}C -H-Kopplungskonstanten stehen in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur¹⁸⁾ bekannten Werten für vergleichbare Struktureinheiten.

Außerdem konnte die Konstitution des Baretans (**12**) auf chemischem Wege bewiesen werden. Bicyclo[2.1.0]pentane lassen sich katalytisch sehr leicht zu Cyclopentanen hydrieren^{19, 20)}. **12** nahm bei Normaldruck und Raumtemperatur über 10proz. Palladium auf Aktivkohle in Methanol zwei Äquivalente Wasserstoff auf.

Das Hydrierungsprodukt von **12** war das bereits bekannte^{21, 22)} Tetracyclo-[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan (**15**) („Bisnorditwistan“), es war in allen seinen Eigenschaften wie GC-Retentionszeiten, Schmelzpunkt, NMR- und IR-Spektrum identisch mit einer aus Bishomocuban (**14**) gewonnenen authentischen Probe²²⁾.

Barettan (**12**) erwies sich als thermisch außerordentlich stabil. Selbst nach fünfstündigem Erhitzen in Toluollösung auf 190°C konnte **12** unverändert zurückgewonnen werden. Dies ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß bei einer Spannungsenergie des Bicyclopentans von mindestens 51 kcal/mol^{23, 24)} als untere Grenze der Spannungsenergie des Baretans (**12**) 102 kcal/mol anzusetzen sind.

Das zweite Hauptprodukt (rel. Anteil 26%) war auf Grund seines NMR- und Massenspektrums ebenfalls ein zur Zeit dieser Untersuchungen unbekannter $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff, dem die Konstitution eines Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,9}]dec-7-en (**13**) zugeordnet werden konnte. **13** wurde mittlerweile von zwei Arbeitsgruppen auf unabhängigen Wegen synthetisiert^{25, 5c)}.

Da **13** außer einer C=C-Doppelbindung auch eine leicht hydrierbare^{19, 20)} Bicyclopentaneinheit enthält, nahm es erwartungsgemäß bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol-äquiv. Wasserstoff auf. Das NMR-Spektrum des Hydrierprodukts **16** mit Signalen bei $\tau = 7.72 - 8.24$ (m, 7H); 8.46 - 8.82 (m, 6H) und 9.08 - 9.20 (m, 1H) und seine massenspektrometrisch ermittelte relative Molmasse von 134 sind weitere Indizien für die vorgeschlagene Konstitution **13** des zweiten Hauptprodukts.

Eines der acht Produkte dieser Photoisomerisierung (rel. Anteil 2%) konnte nicht identifiziert werden. Da es eine dem Produkt **13** ähnliche Retentionszeit hatte, wurde es

¹⁸⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.

¹⁹⁾ R. Criegee und A. Rimelin, *Chem. Ber.* **90**, 414 (1957).

²⁰⁾ P. Gassmann und G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2090 (1970).

²¹⁾ K. I. Hirao, T. Iwakuma, M. Taniguchi, E. Abe, O. Yonemitsu, T. Date und K. Kotera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 691.

²²⁾ J. E. Baldwin, pers. Mitteilung.

²³⁾ K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965); K. B. Wiberg, *Small Ring Bicyclo[n.m.0]alkanes in Advances in Alicyclic Chemistry*, Vol. II, S. 188, Academic Press, New York 1968.

²⁴⁾ P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).

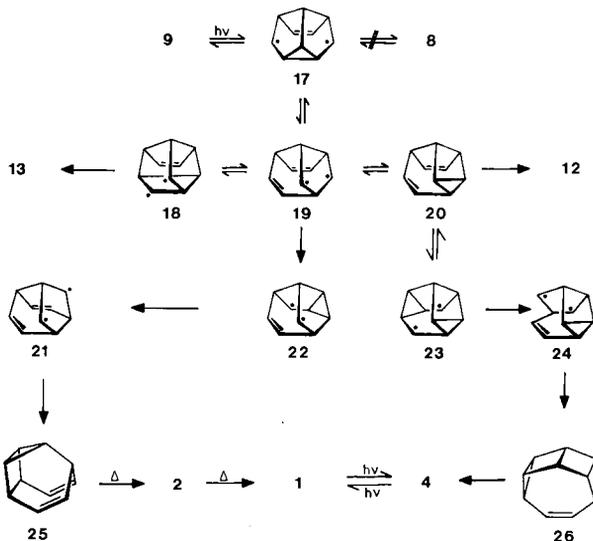
²⁵⁾ B. R. Beck, Dissertation, University of Utah, Salt Lake City, USA 1973.

bei der präp. GC zusammen mit **13** aufgefangen. Die wegen der chemischen Verwandtschaft zwischen **8** und **9** vermutete Identität dieses Produktes mit Diademan **8** konnte durch Koinjektion der rohen Photolyse Lösung mit einer authentischen Probe **8** ausgeschlossen werden.

Obwohl keine zusätzlichen Untersuchungen über den Mechanismus der Photoisomerisierung von **9** angestellt wurden, kann man auf der Basis bekannter Mechanismen plausible Umlagerungswege aufzeigen: So kann das Hauptprodukt Baretan (**12**) über eine primär ablaufende *Di- π -Methan-Umlagerung*²⁶⁾ gebildet werden (s. Schema 2), die zu dem Kohlenwasserstoff **20** führt. Nach Aufnahme eines zweiten Lichtquants cyclisiert **20** dann zu **12**. Zwar konnte das Zwischenprodukt **20** im Reaktionsgemisch nicht aufgefunden werden, obwohl es als Bicyclopentanderivat vergleichbar stabil sein sollte wie **12**, jedoch kann man vermuten, daß es bevorzugt in einem zweiten Photolyseschritt weiterreagiert. Das in **20** vorhandene Vinylcyclopropan-System hat mit Sicherheit eine längerwellige Absorption und damit einen erheblich größeren Extinktionskoeffizienten oberhalb 200 nm als **9** ($\epsilon_{200} = 6000$).

Die in Schema 2 aufgeführten Diradikale **17**, **18** und **19** sind, wie von der *Di- π -Methan-Umlagerung* bekannt ist²⁶⁾, nicht notwendigerweise Zwischenstufen dieser Photoisomerisierung. Sie dienen nur der Verdeutlichung des grundsätzlichen Umlagerungsweges.

Schema 2



Die Bildung des zweiten Hauptproduktes ist zwar formal als einfache $[2 + 2]$ -Cycloaddition aufzufassen, jedoch sind die Doppelbindungen in einem 1,4-Diensystem wie demjenigen in **9** zu weit voneinander entfernt ($r_{C-3/C-8} = 3.852 \text{ \AA}^{27)}$, so daß es zu keiner nennenswerten Wechselwirkung im angeregten Zustand als Voraussetzung für einen Ringschluß zu einem Cyclobutan kommen kann. Wie Untersuchungen an Bicyclo[3.3.0]octadienen²⁸⁾ zeigen, läßt sich die Bildung eines $[2 + 2]$ -Cycloadduktes ebenso zwang-

²⁶⁾ S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman, Chem. Rev. **73**, 531 (1973).

²⁷⁾ E. D. Stevens, J. D. Kramer und L. A. Paquette, J. Org. Chem. **41**, 2266 (1976).

²⁸⁾ H. Hart und M. Kuzuya, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3709 (1974).

los über einen *Di- π -Methan-Mechanismus* erklären (s. Schema 2). Damit ist es wahrscheinlich, daß beide Hauptprodukte über einen gemeinsamen Weg, (eventuell mit den Zwischenstufen **17** und **19**) entstehen (s. Schema 2).

19 kann entweder mit einer der im Molekül vorhandenen Doppelbindungen über **18** zu dem $[2 + 2]$ -Cycloaddukt **13** reagieren, oder es cyclisiert zu **20**, das nach Aufnahme eines zweiten Lichtquants über eine analoge Schrittfolge zu Barettan (**12**) umlagern kann.

Es verwundert, daß zwar im ersten Schritt sowohl das Produkt einer *Di- π -Methan*-Umlagerung als auch das einer $[2 + 2]$ -Cycloaddition erhalten wird, im zweiten Quantenprozeß aber scheinbar nur $[2 + 2]$ -Cycloaddition stattfindet, denn das Produkt einer zweiten *Di- π -Methan*umlagerung **26** konnte nicht nachgewiesen werden. **26**, das bereits von *M. Jones jr.*¹⁴⁾ als Zwischenprodukt bei der Photoumlagerung des Bullvalens (**4**) postuliert wurde, sollte mit seiner gespannten Bicyclo[2.2.0]hexaneinheit thermisch sehr instabil sein und daher leicht weiter umlagern. Tatsächlich wurde das Bullvalen (**4**) als mögliches Produkt der Thermolyse von **26** unter den restlichen Photolyseprodukten des Triquinacens aufgefunden.

Die Entstehung der weiteren Produkte **1** und **3** läßt sich ebenfalls über das intermediäre Auftreten von **19** erklären (s. Schema 2). Eine Umlagerung von **19** sollte nicht nur zu **18** sondern auch zu **22** möglich sein. Ringöffnung der Cyclopropylcarbinylnradikal-Einheit in **22** würde dann über **21** zu dem Kohlenwasserstoff **25** führen. Dieses Molekül enthält eine stark gespannte *cis*-Divinylcyclobutan-Einheit²⁹⁾ in der für eine *Cope*-Umlagerung idealen Konformation. Aus **25** sollte daher sehr leicht irreversibel Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]decadien (**2**)³⁰⁾ entstehen, das unter den angewandten Temperaturen um -40°C sofort zu Bicyclo[4.2.2]decatetraen (**1**) und 4a,8a-Dihydronaphthalin (**5**) umlagert. **1** reagiert unter den Photolysebedingungen zu Naphthalin (**10**), Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decatrien (**3**) und Bullvalen (**4**) weiter³¹⁾. Eine Erklärung für die Bildung des C_{10}H_8 -Isomeren Azulen (**11**) steht bisher aus.

Die nur sehr langsam verlaufende Photolyse des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens (**9**) führt, wie schon bei den anderen $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren beobachtet, lediglich zu Umwandlungen innerhalb dieser geschlossenen Gruppe.

Mit den beiden neuen Kohlenwasserstoffen **12** und **13** sind jetzt 23 der theoretisch 91 möglichen $(\text{CH})_{10}$ -Valenzisomeren bekannt¹¹⁾. Die zentrale Stellung von 4a,8a-Dihydronaphthalin (**5**) und Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]decadien (**2**) wurde durch diese Untersuchung der Photolyse des Triquinacens (**9**) erneut bestätigt.

Unabhängige Synthese des Barettaus (**12**)³²⁾

Wie oben gezeigt wurde, ließ sich **12** durch katalytische Hydrierung in den tetracyclischen Kohlenwasserstoff **15** überführen, der auch aus Bishomocuban (**14**) entsteht. Umgekehrt sollte man aus einem geeigneten Derivat von **15** durch Verknüpfung der Kohlenstoffatome C-3/C-5 und C-9/C-10 zu Barettan (**12**) gelangen können. Diese Kohlenstoffatome sind, wie Molekülmodelle zeigen, in dem tetracyclischen Gerüst von

²⁹⁾ E. Vogel, K.-H. Ott und K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. **644**, 172 (1961).

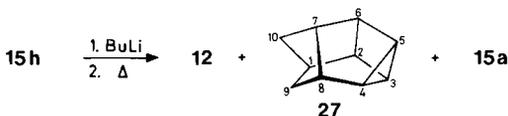
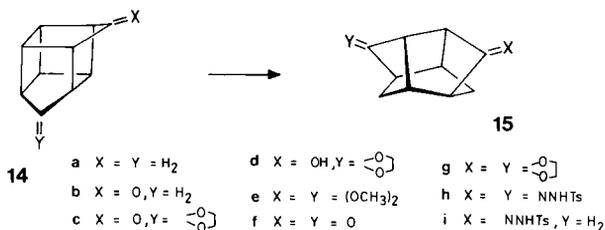
³⁰⁾ S. Masamune, R. T. Seidner, J. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5286 (1968).

³¹⁾ K. Hojo, R. T. Seidner und S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6641 (1970).

³²⁾ Vorläufige Mittel.: D. Bosse und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1977**, 1155.

15 für einen Ringschluß beispielsweise durch intramolekulare Carben-Einschiebungen günstig angeordnet. Da sich Carbene durch alkalische Spaltung von Keton-sulfonylhydrazonen (*Bamford-Stevens-Reaktion*³³⁾ bequem erzeugen lassen, war zu prüfen, ob sich ebenso wie beim Kohlenwasserstoff **14a** oder bei dem Monoketon **14b**²¹⁾ auch disubstituierte Bishomocubane in die entsprechenden Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decane überführen lassen.

Es zeigte sich, daß das Bishomocuban-6,10-dion-monoethylenacetal (**14c**)³⁴⁾ bei Normaldruck über 10proz. Palladium auf Aktivkohle in Eisessig nur sehr langsam Wasserstoff aufnahm, der Umsatz war selbst nach einer Woche nicht vollständig, jedoch führte die Reaktion zu dem gewünschten Tetracyclodecandion-mono(ethylenacetal) (**15c**). Bei höherem Druck (50 bar) wurde primär die freie Carbonylgruppe unter Bildung von 10-Hydroxy-bishomocuban-6-on-6-ethylenacetal (**14d**) reduziert. Auch bei Verwendung von Platindioxid in Eisessig wurde nur Reduktion der Carbonylgruppe beobachtet.



Wie zu erwarten, verlief die Hydrierung auch mit Palladium auf Aktivkohle in Methanol nur sehr langsam, jedoch war ihr eine spontane Acetalisierung bzw. Umacetalisierung vorgelagert, wobei das Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion-bis(dimethylacetal) (**15e**) resultierte. Daher erschien es günstig, beide Carbonylfunktionen in **14f** durch Acetalisierung mit Methanol oder Ethylenglycol zu schützen. Die Acetale **14e** bzw. **14g**³⁵⁾ ließen sich dann in Methanol oder Ethanol bei 120 bar über 10proz. Palladium auf Aktivkohle quantitativ in die entsprechenden Tetracyclodecane **15e** bzw. **15g** überführen.

Behandeln der Acetale **15e** bzw. **15g** mit einer Mischung aus 10proz. Schwefelsäure und Tetrahydrofuran (5:2) bei Raumtemperatur führte zu dem gewünschten Diketon **15f**, das nach Umkristallisieren aus n-Hexan in feinen Nadeln (Schmp. 189 °C) gewonnen werden konnte.

15f oder auch die Acetale **15e** bzw. **15g** ließen sich in 3 N HCl/Methanol in das Bis-(tosylhydrazon) **15h** überführen. Das Dilithiumsalz von **15h** wurde bei 180 °C/0.1 Torr pyrolysiert. Es resultierte ein Gemisch von C₁₀-Kohlenwasserstoffen, das nach dem

³³⁾ W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. **1952**, 4735.

³⁴⁾ E. Vogel und E. G. Wyes, Chem. Ber. **98**, 3680 (1965).

³⁵⁾ N. B. Chapman, J. M. Key und K. J. Toyne, J. Org. Chem. **35**, 3860 (1970).

Gaschromatogramm aus drei Komponenten im Verhältnis 5:19:76 bestand. Das durch präp. GC isolierte Hauptprodukt war nach seinen spektroskopischen Daten identisch mit dem durch Photoisomerisierung aus Triquinacen (**9**) erhaltenen Baretan (**12**).

Den Nebenprodukten (rel. Anteile 19% und 5%) wurden auf Grund ihrer Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Konstitution **27** und **15a** zugeordnet. Das Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}.0^{4,8}]decan (**27**) wurde unabhängig durch *Bamford-Stevens*-Reaktion des Tosylhydrazons **15i** aus dem bekannten³⁶⁾ Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5-on (**15b**) gewonnen.

Photoisomerisierung von *exo*-Monohomotriquinacen (**28**)

Wie oben dargelegt, ist die Photoisomerisierung des Triquinacens **9** zu Baretan (**12**) als Di- π -Methan-Umlagerung mit nachfolgender [2 + 2]-Cycloaddition aufzufassen. Es stellte sich die interessante Frage, ob durch Ersatz einer Ethyleneinheit durch einen Cyclopropanring das grundsätzliche Isomerisierungsschema erhalten bleibt, das heißt, ob sich auch der Dreiring an [2 + 2]-Cycloadditionen oder Di- π -Methan-Umlagerungen beteiligt. In einem Homotriquinacen ist nur bei *exo*-Anordnung des Dreirings eine nennenswerte Überlappung seines quasi- π -Orbitals mit dem π -Orbital einer Ethyleneinheit zu erwarten. Eine Di- π -Methan-Umlagerung unter Beteiligung eines Dreirings, also formal eine „Homo-Di- π -Methan-Umlagerung“, ist bisher noch nicht beobachtet worden. Sie sollte, wenn sie dem von *Zimmerman*²⁶⁾ aufgestellten Umlagerungsschema folgt, zu einem Bicyclopropylsystem führen (s. Schema 3).

Schema 3



Systeme, die man formal als „Homo-Di- π -Methan-Systeme“ auffassen kann, sind zwar wiederholt photolysiert worden, doch reagieren diese Systeme bei Bestrahlung immer unter [$\pi 2_s$ + $\sigma 2_s$]-Cycloaddition^{37–39)}.

Die Homologisierung des Triquinacens (**9**)⁴⁰⁾ gelang beispielsweise mit gasförmigem Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid⁴¹⁾. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt; sie wurde abgebrochen, als sich der Anteil an dreifach cyclopropanierten Produkten nicht mehr änderte (s. Tab. 1). Nach dem analytischen Gaschromatogramm waren im Reaktionsgemisch sechs neue Komponenten enthalten, die durch präp. GC isoliert und mit spektroskopischen Methoden identifiziert werden konnten. Im Gaschromatogramm folgten jeweils zwei Produkte dicht aufeinander; nach ihren Massenspektren und C,H-Analysen handelte es sich jeweils um Isomerenpaare mit den relativen Molmassen 144, 158 und 172.

³⁶⁾ R. R. Sowers und T. R. Henderson, *J. Org. Chem.* **39**, 1850 (1974).

³⁷⁾ H. Prinzbach, W. Eberbach und G. von Veh, *Angew. Chem.* **77**, 454 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 436 (1965).

³⁸⁾ P. K. Freeman, D. K. Kuper und V. N. Mallikarjuna Rao, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3301.

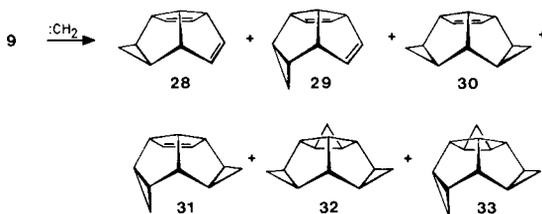
³⁹⁾ H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 883 (1969).

⁴⁰⁾ Vorläufige Mittel.: D. Bosse und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 881.

⁴¹⁾ 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).

Auf Grund ihrer ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 2) wurden den sechs Produkten die Konstitutionen des *exo*- (**28**) und *endo*-Tetracyclo[5.3.1.0^{4,11}.0^{8,10}]undeca-2,5-diens (**29**) (*exo*- bzw. *endo*-Monohomotriquinacen), des *exo,exo*- (**30**) und des *endo,exo*-Pentacyclo[6.3.1.0^{2,4}.0^{5,12}.0^{9,11}]dodec-6-ens (**31**) (*exo,exo*- bzw. *endo,exo*-Bishomotriquinacen), des *all-exo*- (**32**) und des *endo,exo,exo*-Hexacyclo[7.3.1.0^{2,4}.0^{5,13}.0^{6,8}.0^{10,12}]tridecans (**33**) (*all-exo*- bzw. *endo,exo,exo*-Trishomotriquinacen) zugeordnet.

Berücksichtigt man, daß für jeden Dreiring am Triquinacen-Gerüst eine *exo*- und eine *endo*-Stellung möglich ist, so sollte man eigentlich das Auftreten von zwei monodrei bis- und vier trishomologisierten Derivaten erwarten. Bei Betrachtung von Molekülmodellen erscheint es jedoch sterisch unmöglich, daß mehr als ein Dreiring die *endo*-Stellung einnimmt.



Die Tatsache, daß nur sechs Cyclopropanierungsprodukte gefunden wurden, bestätigt diese Erwartung. Keine der isolierten Verbindungen enthielt mehr als einen *endo*-ständigen Dreiring.

So wird zwar bei der Cyclopropanierung der ersten Doppelbindung im Triquinacen (**9**) sowohl *exo*- (**28**) als auch *endo*-Monohomotriquinacen (**29**) gebildet und bei der Addition eines zweiten Methylens kann **28** zu *exo,exo*- (**30**) und *endo,exo*-Bishomotriquinacen (**31**) weiterreagieren, das *endo*-Isomere (**29**) wird dagegen nur von der *exo*-Seite her angegriffen. Analog verhalten sich **30** und **31** bei der Weiterreaktion zu **32** bzw. **33**.

Um das Verhältnis von *exo*- zu *endo*-Addition zu bestimmen, wurde eine 10proz. Lösung von **30** in Pentan mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid umgesetzt. Bei Anwendung eines 60fachen Überschusses an Reagenz wurde *all-exo*- (**32**) und *endo,exo,exo*-Trishomotriquinacen (**33**) im Verhältnis 2.2:1 mit 33% Ausbeute erhalten.

Das aus Diazomethan und Kupfer(I)-chlorid entstehende Carbenoid hat von allen bekannten Carbenoiden den geringsten Raumbedarf⁴²⁾. Es ist daher verständlich, daß der sterisch günstige Angriff von der *exo*-Seite gegenüber demjenigen von der abgeschirmten *endo*-Seite der C=C-Doppelbindung nur um den Faktor 2 bevorzugt ist.

Bei Anwendung eines Carbenoids mit größerem Raumbedarf war ein höheres *exo/endo*-Verhältnis zu erwarten. Diese Vermutung wurde experimentell bestätigt durch Umsetzung von **9** mit dem Simmons-Smith-Reagenz⁴³⁾ (Variante nach Conia⁴⁴⁾). Auch hierbei tritt z. T. noch ein Angriff von der *endo*-Seite des Moleküls ein und trotz eines 3.3fachen Überschusses erhielt man neben dreifach cyclopropanierten Produkten vor allem Bis- und Monohomoderivate (s. Tab. 1).

⁴²⁾ Vgl. W. Kirmse und K. Pöhlmann, Chem. Ber. **100**, 3564 (1967).

⁴³⁾ H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959).

⁴⁴⁾ J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis **1972**, 549.

Tab. 1. Produktzusammensetzung (Relativanteile in %) bei der Cyclopropanierung von Triquinacen (**9**)

Ausgangs- verbindung	Reagenz (mol)	9	28	29	30	31	32	33
9	CH ₂ N ₂ /CuCl (20)	26	29	17	12	10	2	4
9	CH ₂ N ₂ /CuCl (40)	20	31	11	18	12	3	5
30	CH ₂ N ₂ /CuCl (12)	—	—	—	86	—	9	5
30	CH ₂ N ₂ /CuCl (60)	—	—	—	66	—	22	12
9	CH ₂ I ₂ /Zn-Ag (3.3)	4	19	5	41	4	22	5

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Homotriquinacene (chemische Verschiebungen in der τ-Skala)

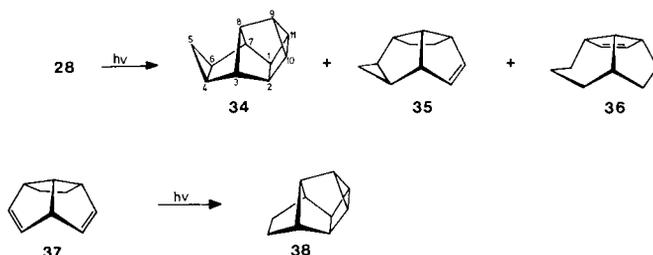
Ver- bindung	Olefinische Protonen	Brückenkopf- Protonen	Cyclopropyl- Methin- Protonen	Cyclopropyl- Methylen- Protonen
28	4.39 (A ₂ B ₂ X ₂ - System, 4 H)	6.23 (m, 1 H) 6.85 (m, 3 H)	8.71 (dd, 2 H)	9.43 (dt, 1 H) 10.10 (dt, 1 H)
29	4.58 (A ₂ B ₂ X ₂ - System, 4 H)	6.30 (m, 1 H) 6.58 (m, 3 H)	8.52 (m, 2 H)	9.66 (dt, 1 H) 9.90 (dt, 1 H)
30	4.46 (s, 2 H)	6.88 (d, 2 H) 7.36 (dt, 1 H) 7.45 (d, 1 H)	8.72 (m, 4 H)	9.40 (dt, 2 H) 10.21 (dt, 2 H)
31	4.50 (AB- System, 2 H)	6.50 (dd, 1 H) 6.74 (dt, 1 H) 7.06–7.26 (m, 2 H)	8.48 (m, 2 H) 8.76 (dd, 2 H)	9.37–9.77 (m, 3 H) 10.28 (dt, 1 H)
32	—	7.47 (s, 4 H)	8.59 (dd, 6 H)	9.45 (dt, 3 H) 10.35 (dt, 3 H)
33	—	7.16 (m, 3 H) 7.72 (m, 1 H)	8.44 (m, 2 H) 8.68 (m, 4 H)	9.07 (dt, 1 H) 9.38–9.76 (m, 3 H) 10.44 (dt, 2 H)

Die Mono- und Bishomotriquinacene sind ähnlich wie die Stammverbindung **9** farblose Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur unter Sauerstoffzutritt schnell polymerisieren. Das *all-exo*-Trishomotriquinacene (**32**) ist ein kristalliner Festkörper (Schmp. 76.5 °C).

Um das photochemische Verhalten von *exo*-Monohomotriquinacenen (**28**) mit dem des Stammsystems **9** zu vergleichen, wurde eine 0.2proz. Lösung von **28** in *n*-Pentan bei –28 °C in einer Fallfilm-Umlaufapparatur¹³⁾ mit einer 150-Watt-Quecksilbermitteldrucklampe 54 h durch einen Quarztauchkühler bestrahlt. Gaschromatographisch waren nach dieser Zeit im Reaktionsgemisch vier Komponenten nachweisbar, die sich durch präp. GC isolieren ließen. Nach ihrem ¹H-NMR-Spektrum war die Komponente mit der längsten Retentionszeit identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Von den restlichen drei Komponenten war nur eine ein Isomerisierungsprodukt mit der massenspektrometrisch bestimmten relativen Molmasse 144. Sein ¹H-NMR-Spektrum mit Signalen im Bereich von Cyclopropylprotonen zeigte in Linienzahl und

Kopplungsaufspaltungen eine deutliche Ähnlichkeit mit demjenigen des Kohlenwasserstoffs **13** der Triquinacen-Photolyse. Diese Befunde und die zwanglose Zuordnung der Signale bei $\tau = 7.61$ (bd, 3(7)-H); 7.84 (bs, 1(2)-H); 7.92–8.03 (m, 10(11)-H); 8.09–8.25 (m, 8-H); 8.41–8.61 (m, 9-H); 9.35–9.51 (m, 4(6)-H) und 9.73–10.09 (m, *endo(exo)*-5-H) sprechen für die Konstitution des Hexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{9,11}]undecans (**34**).



Die photochemische Isomerisierung des *exo*-Monohomotriquinacens (**28**) erfolgt also ohne Beteiligung des Cyclopropanrings. Das Molekül zeigt damit dasselbe Verhalten wie das Dihydrotriquinacene (**37**), aus dem bei der Bestrahlung⁴⁵⁾ auch als einziges Isomerisierungsprodukt **38** entsteht. Sowohl bei **28** wie auch bei **37** treten keine Produkte einer vollständigen Di- π -Methan-Umlagerung auf.

Das Produkt mit der zweitlängsten Retentionszeit war ein olefinischer Kohlenwasserstoff der Masse 146. Sein ¹H-NMR-Spektrum zeigte Signale bei $\tau = 4.40$ (m, 1H); 4.75 (m, 1H); 6.85 (m, 2H); 7.39 (m, 1H); 7.71 (m, 1H); 8.07–8.95 (m, 6H); 9.39 (m, 1H); 10.14 (m, 1H). Danach ist ihm die Konstitution des Dihydro-monohomotriquinacens (**35**) zuzuordnen, das offenbar durch Photoreduktion⁴⁶⁾ aus **28** entsteht. Für den Kohlenwasserstoff mit der kürzesten Retentionszeit wurde massenspektrometrisch eine Molmasse von 148 bestimmt; nach dem ¹H-NMR-Spektrum, in dem die für einen gesättigten Polycyclolefin typischen hochkomplexen Signalgruppierungen auftreten, handelt es sich um ein Monoolefin ohne Cyclopropanring. Danach dürfte ihm die Konstitution des Tricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undec-2-ens (**36**) zukommen.

Photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an **9**

Für die Gruppe der symmetrieerlaubten [2 + 2 + 2 + 2]-Cycloadditionen⁴⁷⁾ sind bisher lediglich zwei Beispiele bekannt^{48,49)}. In der Regel sind polymolekulare Umsetzungen dieses Typs aus Entropiegründen sehr unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit für eine derartige Reaktion steigt, wenn eine möglichst große Zahl reaktionsfähiger 2 π -Systeme in geometrisch günstiger Anordnung in einem Molekül vereinigt sind. Diese Voraussetzungen wären für eine Reaktion von **9** mit einem Dienophil wie Maleinsäureanhydrid (MSA) erfüllt, die bei photochemischer Anregung im Sinne einer Homo-Diels-Alder-Reaktion zu einem 1:1-Addukt der Struktur **41** führen sollte.

⁴⁵⁾ L. A. Paquette, J. D. Kramer, P. B. Lavrik und M. J. Wyvratt, J. Org. Chem. **42**, 503 (1977).

⁴⁶⁾ Vgl. z. B. H. Prinzbach und W. Eberbach, Chem. Ber. **101**, 4083 (1968).

⁴⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

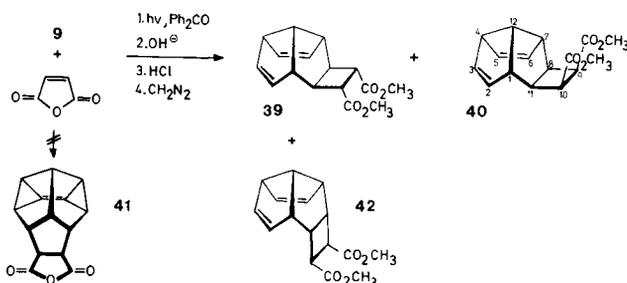
⁴⁸⁾ R. Askani, Chem. Ber. **98**, 3618 (1965).

⁴⁹⁾ M. Takahashi, Y. Kitahara, J. Murata und T. Nitta, Tetrahedron Lett. **1968**, 3387.

Daher wurde **9** in Methylenechlorid zusammen mit MSA und Benzophenon als Sensibilisator, um nur MSA photochemisch anzuregen, mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Schon 5 min nach Beginn fiel ein farbloser Niederschlag aus, bei dem es sich nach dem IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um ein Copolymeres aus **9** und MSA handelte. In dem Reaktionsgemisch konnten nach Verseifung und anschließender Veresterung mit Diazomethan fünf neue Komponenten sehr unterschiedlicher Retentionszeit gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Die beiden Komponenten mit kürzeren Retentionszeiten, die sich durch präp. GC nicht trennen ließen, waren nach massenspektrometrischer Molmassenbestimmung Monochloride der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}$. In ihrem gaschromatographischen Verhalten und ihrem NMR-Spektrum waren sie identisch mit 2-Chlor-2,3-dihydrotriquinacen, das als Nebenprodukt (0,6%) bei der radikalischen Chlorierung von **9** mit *tert*-Butylhypochlorit isoliert wurde⁸⁾ und das als Gemisch von *endo*- und *exo*-Isomeren auftreten sollte. Da Dichlormethan bei der UV-Bestrahlung leicht Chlorwasserstoff abspaltet⁵⁰⁾, ist die Bildung von 2-Chlor-2,3-dihydrotriquinacen durch Addition von Chlorwasserstoff an eine der C=C-Doppelbindungen von **9** zu erklären.

Die drei Komponenten mit längeren Retentionszeiten waren schwerflüchtige Dicarbonsäure-dimethylester, denen aufgrund ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Konstitutionen des *exo*-Tetracyclo[5.4.1.0^{4,12}.0^{8,11}]dodeca-2,5-dien-*anti*-9,10-dicarbonsäure-dimethylesters (**39**) (rel. Anteil 44%), des *exo*-Tetracyclododecadien-*syn*-dimethylesters **40** (44%) und des *endo*-Tetracyclododecadien-*anti*-dimethylesters **42** (12%) zukamen.



Von diesen drei isomeren Dimethylestern **39**, **40** und **42** zeigte der mit der kürzesten Retentionszeit im NMR-Spektrum ein Signal der Doppelbindungsprotonen bei $\tau = 4.41$, der mit der zweitlängsten bei $\tau = 4.44$ und der mit der längsten Retentionszeit bei $\tau = 4.34$. Daraufhin wurden diesen Komponenten in der angegebenen Reihentolge die *endo,anti*-**42**; die *exo,anti*-**39** und die *exo,syn*-Konfiguration **40** zugeordnet, denn in **39** werden die olefinischen Protonen durch die diamagnetische Anisotropie der Estercarbonylgruppen zu höherem Feld verschoben. Dieser Effekt wirkt sich auf die räumlich benachbarten Protonen 2-H und 6-H besonders stark aus, deshalb erhält man für die Doppelbindungsprotonen dieser Verbindung ein deutlich aufgespaltenes Signal als Teil eines $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_2$ -Systems. Durch die Anisotropie des *endo*-ständigen Cyclobutanrings in **42** werden auch die Protonen in diesem Isomeren zu höherem Feld verschoben, jedoch ist der Effekt einerseits nicht so groß wie der der Carbonylgruppe, andererseits befinden sich alle Doppelbindungsprotonen innerhalb des Anisotropiekegels, so daß sie sich in ihren

⁵⁰⁾ P. G. Sammes, Photochemistry of the C-X-group in S. Patai, The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, Part 2, S. 747, Wiley-Interscience, New York 1973.

chemischen Verschiebungen nur unwesentlich unterscheiden. Im NMR-Spektrum von **42** erscheint deshalb das Signal dieser Protonen als verbreitertes Singulett.

Eine Addition von Maleinsäureanhydrid an Triquinacen im Sinne einer [2 + 2 + 2 + 2]-Cycloaddition konnte also nicht nachgewiesen werden. **39**, **40** und **42** sind Produkte einer [2 + 2]-Cycloaddition, wie sie auch bei bicyclischen Olefinen⁵¹⁾ mit isolierten Doppelbindungen beobachtet wurden. Wie chemische⁵²⁾ und PE-spektroskopische Untersuchungen⁵³⁾ zeigen, ist die Wechselwirkung zwischen den drei Ethyleneinheiten in **9** gering; **9** verhält sich weitgehend wie ein Olefin mit isolierten Doppelbindungen. Dies wird durch die photochemische Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an **9** bestätigt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Me 405/8) und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100 und NV 14 (bezogen auf $\tau = 10.00$ für Tetramethylsilan). ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100. IR-Spektren: hochauflösendes Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 125. Massenspektren: CH-4 und SM-1 (Hochauflösung) der Firma Varian MAT. 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 L402 der Firma Siemens (Trärgas Stickstoff), Kurzbezeichnung GC 402. 2. Gaschromatograph Typ 90 P und Typ 920 der Firma Varian Aerograph (Trärgas Wasserstoff), Kurzbezeichnung GC 90 P und GC 920. Für analytische Trennungen verwendete man Säulen mit einem Durchmesser von $1/8''$, für präparative Isolierungen $3/8''$ -Säulen. Weitere Angaben bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

Die Ausgangsverbindungen **9**^{5b)} und **14c**³⁴⁾ wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die folgenden Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren mit Literaturdaten bzw. durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert: **1**¹⁴⁾, **3**¹⁵⁾, **4**¹⁶⁾, **10**, **11**, **15a**^{21, 22)}, **15b**³⁶⁾.

Bestrahlung von Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-trien (Triquinacen) (9): In einer Fallfilm-Umlaufapparatur¹³⁾ mit Gaseinleitungsfrötte, Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem Quarz-Tauchkühler für die UV-Lampe (150-Watt-Hg-Mitteldrucklampe Hanau TQ 150) wurde eine Lösung von 1.28 g (9.8 mmol) **9** in 160 ml n-Pentan bei -40°C 50 h bestrahlt. Während der Photolyse wurde der Rückflußkühler mit -40°C kaltem Methanol, der Lampenkühler mit Leitungswasser gekühlt. Vor und während der Bestrahlung perlte Reinstickstoff durch die Lösung. Der Tauchkühler mußte alle 4 h innen mit konz. Salzsäure gereinigt und außen durch einen hellgelben polymeren Belag befreit werden. Der Fortgang der Reaktion ließ sich gaschromatographisch verfolgen (GC 402, 1.50 m 3% SE 30, 75°C). Nach 50 h hatten ca. 45% des Ausgangsmaterials reagiert. Das Pentan wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der hellblaue Rückstand (etwa 5 ml) wurde gaschromatographisch in 5 Fraktionen (I–V) getrennt (GC 920, 5 m 10% SE 30, 110°C):

⁵¹⁾ ^{51a)} R. N. Warrener und J. B. Bremner, *Pure Appl. Chem.* **16**, 177 (1969). – ^{51b)} W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966). – ^{51c)} R. Steinmetz, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 445 (1967).

⁵²⁾ R. Kelly, Dissertation, Harvard University, Cambridge/Mass., USA 1965.

⁵³⁾ ^{53a)} J. C. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1159. – ^{53b)} P. Bischof, D. Bosse, R. Gleiter, M. J. Kukla, A. de Meijere und L. A. Paquette, *Chem. Ber.* **108**, 1218 (1975).

I (rel. Anteil 7.3%): 38 mg eines Gemisches von 79% Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,9}]dec-7-en (**13**), 14% Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (**3**) und 7% **9**. Das Gemisch der Isomeren **13**, **3** und **9** ließ sich auf einer 2-m-Säule mit 10% Poly-*meta*-phenylether (PMPE, Fa. Varian) bei 65°C trennen. Ausb. 21 mg **13**, 8 mg **3** und 4 mg **9**. Im ¹H-NMR-Spektrum von **13** waren mindestens drei Signale einer weiteren, nicht abtrennbaren Substanz vorhanden.

II (rel. Anteil 77.3%): 305 mg **9**.

III (rel. Anteil 13.4%): 48 mg eines Gemisches von 78% **12**, 10% **9** und 12% Bicyclo[4.2.2]-deca-2,4,7,9-tetraen (**1**). Dieses Gemisch konnte auf einer 2 m 10% Dow 710-Säule (115°C) getrennt werden: Ausb. 9 mg **9**, 16 mg **1** und 32 mg Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decan (**12**): Farblose Kristalle, Schmp. 42°C. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 7.13 (m, 4H); 8.11 (m, 2H); 8.47 (m, 2H); 9.03 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.39 (d, J_{13C-H} = 163 Hz); 19.10 (d, J = 163 Hz); 24.24 (d, J = 183 Hz); 36.83 (d, J = 143 Hz); 52.66 (d, J = 149 Hz). – MS: Molekülion *m/e* = 130.

C₁₀H₁₀ (130.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.23 H 7.82

IV (rel. Anteil 2%): 16 mg eines Gemisches aus 38% Naphthalin (**10**) und 62% Bullvalen (**4**). V (Spur): Azulen (**11**).

Hydrierung von Baretan (12): Eine Lösung von 13.0 mg (0.1 mmol) **12** in 1.5 ml Methanol wurde bei 25°C mit 5.2 ml Wasserstoff (ber. 4.5 ml) über 5proz. Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die dekantierte Reaktionslösung wurde direkt durch präp. GC (GC 920, 2 m 10% Dow 710, 100°C) aufgetrennt. Man erhielt als einziges Produkt 11 mg (82%) Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan (**15**). Farblose Kristalle, Schmp. 159°C. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 7.86 (m, 4H); 8.17 (m, 2H); 8.39 (dt, 2H); 8.85 (AB-System, 4H); 9.27 (dd, 2H). – MS: Molekülion *m/e* = 134.

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 88.54 H 9.95

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan (15): 56.0 mg (0.42 mmol) Bishomocuban (**14**)⁵⁴⁾ wurden in 2 ml Methanol über 6 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle mit 9.6 ml Wasserstoff (ber. 9.3 ml) bei 25°C hydriert. Die Reaktion war bereits nach 30 min beendet. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402, 2 m 3% PMPE-Säule, 80°C) dieses Reaktionsgemisches zeigte ein einziges Produkt. Die Lösung wurde durch Dekantieren von der Aktivkohle befreit und der entstandene Kohlenwasserstoff durch präp. GC (GC 920, 2 m 10% PMPE-Säule, 90°C, Gasstrom 100 ml/min) abgetrennt: 34 mg (60%) **15** vom Schmp. 159°C.

Hydrierung von Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,9}]dec-7-en (13): Eine Lösung von 18.0 mg (0.14 mmol) **13** in 1 ml Methanol wurde mit 6.36 ml Wasserstoff über 10proz. Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die von der Aktivkohle dekantierte Reaktionslösung wurde direkt durch präp. GC (GC 920, 2 m 10% SE 30, 85°C) aufgearbeitet. Ausb. 12 mg (65%) Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,10}]decan (**16**). Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 7.72–8.24 (m, 7H); 8.46 bis 8.82 (m, 6H); 9.08–9.20 (m, 1H). – MS: Molekülion *m/e* = 134.

Hydrierung des Bishomocuban-6,10-dion-monoethylenacetals (14c)

a) *In Eisessig über Palladium/Aktivkohle*: Eine Lösung von 3.20 g (0.02 mol) **14c**⁵⁴⁾ in 25 ml Eisessig wurde bei Raumtemp. über 300 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte langsam, nach 1 Woche wurde die Reaktion abgebrochen. Nach Filtration wurde die Essigsäure bei 10 Torr abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 150°C) war neben dem Ausgangsmaterial **14c** (37%) lediglich eine neue Komponente (63%) vorhanden. Durch

⁵⁴⁾ G. O. Schenck und R. Steinmetz, Chem. Ber. **96**, 520 (1963).

präp. GC konnten beide getrennt werden (GC 920, 0,75 m 10% SE 30, 150°C). Ausb. 1.11 g (34%) Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion-5-ethylenacetal (**15c**), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃); τ = 6.07 (bs, 4H); 7.24 (m, 2H); 7.44–8.57 (m, 8H). — IR (Film): ν_{C=O} = 1768 cm⁻¹.

b) *In Eisessig unter Druck*: Eine Lösung von 11.5 g (56.4 mmol) **14c** in 50 ml Eisessig wurde über 1 g 10proz. Palladium auf Aktivkohle bei 50 bar 12 h hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Da im IR-Spektrum des Rohproduktes neben einer Carbonylbande geringer Intensität eine starke OH-Streckschwingungsbande vorhanden war, wurden 1.7 g (ca. 8.2 mmol) des rohen Hydrierproduktes bei 0°C in 50 ml Aceton mit 8.8 ml Jones-Reagenz (26.7 g Chromtrioxid, 23 ml konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt) oxidiert. Das Aceton wurde i. Vak. entfernt, die wäßrige Phase fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 1.36 g eines farblosen Öls zurück, das nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 160°C) drei Komponenten enthielt: **15f** (rel. Anteil 8%), **14c** (36%) und **15c** (56%).

c) *Über Platindioxid in Eisessig*: Eine Lösung von 10.45 g (0.065 mol) **14c** in 100 ml Eisessig wurde mit 125 mg Platindioxid unter Wasserstoff geschüttelt, wobei ein Moläquiv. H₂ in 2 h aufgenommen wurde. Der ölige Abdampfückstand der filtrierten Lösung zeigte im IR-Spektrum neben einer Ketocarbonylbande geringer Intensität eine starke OH-Streckschwingungsbande. Deshalb wurden 9.4 g (45.7 mmol) des rohen Hydriergemisches mit 48.9 ml Jones-Reagenz oxidiert. Ausb. 4.93 g **14c**.

d) *Über Palladium/Aktivkohle in Methanol*: Eine Lösung von 5.0 g (24.5 mmol) **14c** in 100 ml Methanol wurde mit 500 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 d waren 0.4 Moläquiv. aufgenommen. Das analytische Gaschromatogramm der Reaktionslösung (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 150°C) zeigte neben dem Ausgangsmaterial (rel. Retentionszeit 1.00) drei weitere Komponenten mit den rel. Retentionszeiten 1.11, 1.35, 1.56. Eine präparative Trennung dieser Komponenten gelang nicht, jedoch konnte durch Koinjektion mit authentischen Proben gezeigt werden, daß die Komponente mit der rel. Retentionszeit 1.35 **14e**, die mit der rel. Retentionszeit 1.56 **15e** war.

Bishomocuban-6,10-dion-bis(ethylenacetal) (**14g**)³⁵: Eine Mischung von 5.7 g (28.0 mmol) **14c**, 2.08 g Ethylenglycol und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml Benzol wurde 6 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml 2 N NaOH und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, anschließend über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 5.96 g (86%) einer kristallinen Substanz zurück, aus der durch Umkristallisation (Ethanol) analysenreines **14g** gewonnen wurde. Schmp. 96°C.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.72 H 6.50 Gef. C 67.90 H 6.50

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion-bis(ethylenacetal) (**15g**): Eine Lösung von 0.42 g (1.69 mmol) **14g** in 3 ml Ethanol wurde über 50 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle bei 120 bar und Raumtemp. 48 h hydriert. Nach Entfernen des Katalysators wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der kristalline Rückstand anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.41 g (96%) **15g**, Schmp. 78°C. — ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃); τ = 6.10 (bs, 8H, —OCH₂CH₂O—); 7.62–7.98 (m, 1(4,6,7)-H); 8.03–8.56 (m, 2(3,8,9)-H). — IR (KBr): Starke Banden bei 2989, 2980, 2870, 1355 und 1190 cm⁻¹.

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.08 H 7.27

Bishomocuban-6,10-dion-bis(dimethylacetal) (**14e**): Eine Lösung von 5.0 g (24.0 mmol) **14c** in 100 ml 4proz. methanolischer Salzsäure wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde

in 300 ml 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers blieb ein farbloser Festkörper zurück. Ausb. 4.4 g (71%) **14e**, Schmp. 86 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\tau = 6.75$ (s, 6H); 6.83 (s, 6H); 6.96–7.34 (m, 8H). – IR (KBr): Starke Banden bei 2990, 2930, 2825, 1312, 1105, 1090, 1055 cm^{-1} .

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-bis(dimethylacetal) (**15e**): Eine Lösung von 4.2 g (17.0 mmol) **14e** in 60 ml Methanol wurde bei 120 bar mit 500 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle 12 h hydriert. Der ölige Abdampfückstand der filtrierten Lösung wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 3.9 g (92%) **15e**, Sdp. 88–90 °C/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\tau = 6.77$ (s, 6H); 6.80 (s, 6H); 7.56–7.94 (m, 6H); 8.24–8.59 (m, 4H). – IR (Film): Starke Banden bei 2970, 2950, 2820, 1315 und 1065 cm^{-1} .

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion (**15f**): Eine Lösung von 4.4 g (17.0 mmol) Bis(dimethylacetal) **15e** in 40 ml THF wurde mit 100 ml 4 N H_2SO_4 versetzt. Die klare Lösung wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 2.15 g **15f** (76%). Eine analysenreine Probe erhielt man durch Umkristallisieren aus n-Hexan. Schmp. 189 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.49$ (m, 6(7)-H); 7.77 (m, 1(2,4,8)-H); 8.07 (AB-System, 3(9)-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.37$ (C-5(10)); 43.34 (C-6(7)); 39.69 (C-1(4)); 29.01 (C-2(8)); 24.65 (C-3(9)). – IR: Starke Banden bei 2982, 2875, 1755 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1143 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.12 H 5.88

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5,10-dion-bis(tosylhydrazon) (**15h**)

a) *Aus dem Bis(dimethylacetal)* (**15e**): Eine Lösung von 0.176 g (0.69 mmol) **15e** in 40 ml 3 N HCl wurde mit 0.282 g (1.52 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid versetzt. Es bildete sich zuerst eine klare Lösung, aus der aber bereits nach 5 min ein farbloser flockiger Niederschlag ausfiel. Nach 3stündigem Rühren wurde der Niederschlag abgesaugt und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.195 g (48%) **15h**, Schmp. 142 °C. – IR: Starke Banden bei 3200 ($\nu\text{N}-\text{H}$); 1165 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (498.6) Ber. C 57.81 H 5.26 N 11.24 Gef. C 57.64 H 5.26 N 11.06

b) *Aus dem Diketon* **15f**: Zu einer Lösung von 1.01 g (5.43 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in einer Mischung aus 100 ml 3 N HCl und 20 ml Methanol wurden 0.40 g (2.47 mmol) **15f** in 30 ml 3 N HCl gegeben. Die klare Lösung wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 50 ml Wasser versetzt. Dabei fiel ein farbloser flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 0.836 g (68%) **15h**, Schmp. 142–142.5 °C.

Thermische Zersetzung des Dilithiumsalzes von 15h: Eine Lösung von 3.20 g (6.43 mmol) Bis(tosylhydrazon) **15h** in 25 ml wasserfreiem THF wurde bei 0–5 °C unter Stickstoff mit 5.46 ml 15proz. Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach 15 min bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 40 °C/0.05 Torr getrocknet. Zur Zersetzung des Lithiumsalzes wurde der Reaktionskolben mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle verbunden und anschließend bei 0.1 Torr die Temperatur des Kolbens auf 180 °C erhöht und dort 15 min belassen. Ab 140 °C war die Zersetzung des Lithiumsalzes am Zerplatzen der Kristalle sichtbar. Der Falleninhalt wurde nach dem Erwärmen auf Raumtemp. in 2 ml Dichlormethan aufgenommen und gaschromatographisch (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 100 °C) untersucht. Analytisch waren drei Komponenten (I–III) mit rel. Anteilen von 5, 19 und 76% nachweisbar. Sie wurden durch präp. GC (GC 920, 2 m 10% Dow 710, 120 °C) getrennt.

I: 3 mg (0.3%) Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan (**15a**).

II: 11 mg (1.3%) Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}.0^{4,8}]decan (**27**), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): τ = 7.44 (m, 8-H); 7.63 (bs, 1(2,6)-H); 8.14 (m, 7-H); 8.26 (dd, 3(5)-H); 8.65 (AB-System, 10-H); 8.82 (m, 4(9)-H). — MS: Molekülion *m/e* = 132.

III: 67 mg (8%) Baretan (**12**).

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5-on (**15b**): 0.213 g (1.46 mmol) Bishomocubanon **14b**⁵⁵⁾ wurden in 5 ml Methanol über 25 mg 10proz. Palladium auf Aktivkohle bei 30°C mit 36.4 ml Wasserstoff (ber. 32.7 ml) hydriert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 140°C) war im Reaktionsgemisch lediglich eine Komponente enthalten, die mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch war. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Ausb. 0.198 g (92%) **15b**, Schmp. 174°C.

Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan-5-on-tosylhydrazon (**15i**): 0.198 g (1.34 mmol) **15b** wurden zu einer Lösung von 0.27 g (1.80 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 20 ml wasserfreiem Ethanol gegeben, drei Tropfen Eisessig zugesetzt und anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde 5 min zum Sieden erhitzt und dann auf 20 ml Eiswasser gegeben; dabei fiel ein gelbliches Öl aus, das nicht kristallin erhalten werden konnte. Es wurde dekantiert und die überstehende klare Lösung in der Siedehitze mit so viel Wasser versetzt, daß gerade eine leichte Trübung bestehen blieb. Nach dem Abkühlen fielen lange, farblose Kristalle aus. Ausb. 0.166 g (40%) **15i**, Schmp. 152°C.

C₁₇H₂₀N₂O₂S (316.4) Ber. C 64.53 H 6.37 N 8.85 Gef. C 64.64 H 6.24 N 8.94

Pentacyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}.0^{4,8}]decan (**27**): Eine Lösung von 0.151 g (0.48 mmol) Tosylhydrazon **15i** in 5 ml wasserfreiem THF wurde bei 0°C unter Stickstoff mit 204 µl 15proz. *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Die Mischung wurde noch 10 min bei Raumtemp. gerührt, anschließend das Lösungsmittel bei 10 Torr abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde zuerst 15 min bei 10 Torr und 55°C, dann weitere 5 min bei 0.1 Torr/55°C getrocknet. Anschließend wurde das Lithiumsalz wie oben für **15h** beschrieben pyrolysiert. Der Falleninhalt wurde nach dem Erwärmen auf Raumtemp. in 0.5 ml CCl₄ aufgenommen. Im analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% PMPE, 80°C) war neben einer Spur einer zweiten Komponente lediglich ein Hauptprodukt sichtbar, das durch präp. GC (GC 920, 2 m 10% PMPE auf Chromosorb WAW 60/80 mesh, 80°C) isoliert wurde. Ausb. 12 mg (22%) **27**.

*Cyclopropanierung von Triquinacen (9) mit Diazomethan/CuCl⁴*¹⁾: In eine Lösung von 0.258 g (1.98 mmol) **9**, in der ca. 30 mg Kupfer(I)-chlorid suspendiert waren, wurde unter magnetischem Rühren gasförmiges Diazomethan eingeleitet, das aus insgesamt 50.0 g (0.234 mol) *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfonsäureamid in einem getrennten Dreihalskolben generiert wurde. Nach beendeter Reaktion wurde von den Feststoffen abzentrifugiert und aus der Lösung anschließend durch präp. GC (GC 920, 3 m 10% Tris(β-cyanethoxy)propan, 80–100°C) 7 Komponenten (I–VII) isoliert:

I (rel. Retentionszeit 1.00): 52 mg (20%) **9**.

II (1.15): 14 mg (5%) *endo*-Tetracyclo[5.3.1.0^{4,11}.0^{8,10}]undeca-2,5-dien („*endo*-Monohomotriquinacen“) (**29**), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 4.58 (m, 4H); 6.30 (m, 1H); 6.58 (m, 3H); 8.52 (m, 2H); 9.66 (dt, 1H); 9.90 (dt, 1H). — MS: Molekülion *m/e* = 144.

C₁₁H₁₂ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.50 H 8.44

III (1.33): 54 mg (19%) *exo*-Monohomotriquinacen (**28**), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 4.39 (m, 4H); 6.23 (m, 1H); 6.85 (m, 3H); 8.71 (dd, 2H); 9.43 (dt, 1H); 10.10 (dt, 1H). — MS: Molekülion *m/e* = 144.

C₁₁H₁₂ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.49 H 8.50

⁵⁵⁾ K. Takeda und H. Minato, Tetrahedron Lett. **1960**, 33.

IV (1.59): 11 mg (4%) *endo,exo*-Pentacyclo[6.3.1.0^{2,4}.0^{5,12}.0^{9,11}]dodec-6-en („*endo,exo*-Bishomotriquinacen“) (31), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 4.50 (m, 2H); 6.50 (dd, 1H); 6.74 (dt, 1H); 7.06–7.26 (m, 2H); 8.48 (m, 2H); 8.76 (dd, 2H); 9.37–9.77 (m, 3H); 10.28 (dt, 1H). — MS: Molekülion *m/e* = 158.

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.97 H 8.92

V (1.77): 55 mg (18%) „*exo,exo*-Bishomotriquinacen“ (30), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 4.46 (bs, 2H); 6.88 (d, 2H); 7.36 (dt, 1H); 7.45 (d, 1H); 8.72 (m, 4H); 9.40 (dt, 2H); 10.21 (dt, 2H). — MS: Molekülion *m/e* = 158.

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.07 H 8.84

VI (2.14): 16 mg (5%) *endo,exo,exo*-Hexacyclo[7.3.1.0^{2,4}.0^{5,13}.0^{6,8}.0^{10,12}]tridecan („*endo,exo,exo*-Trishomotriquinacen“) (33), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 7.16 (m, 3H); 7.72 (m, 1H); 8.44 (m, 2H); 8.68 (dd, 4H); 9.07 (dt, 1H); 9.38–9.76 (m, 3H); 10.44 (dt, 2H). — MS: Molekülion *m/e* = 172.

VII (2.39): 11 mg (3%) „*all-exo*-Trishomotriquinacen“ (32), farblose Kristalle, Schmp. 76.5 °C. — ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 7.47 (s, 4H); 8.59 (dd, 6H); 9.45 (dt, 3H); 10.35 (dt, 3H). — MS: Molekülion *m/e* = 172.

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.20 H 9.27

Cyclopropanierung von Triquinacen mit Diiodmethan/Zink-Silber-Paar (Simmons-Smith-Reaktion⁴³, Variante nach Conia⁴⁴): Zu dem entsprechend der Vorschrift⁴⁴) aus 20.1 g (0.31 mol) Zink frisch dargestellten Zink-Silber-Paar in 15 ml Ether wurden 2.0 g (15.4 mmol) Triquinacen (9) in 10 ml Ether schnell zugetropft. Anschließend wurden 41.2 g (0.154 mol) Diiodmethan unter Rühren tropfenweise mit solcher Geschwindigkeit zugefügt, daß die Lösung unter Rückfluß siedete. Danach wurde weitere 12 h unter Rückfluß erhitzt; nach Erkalten wurde die Lösung mit 150 ml Ether verdünnt und solange mit Pyridin versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Nach Filtration wurde der Ether über eine 30-cm-Füllkörperkolonne bis auf ein Volumen von 5 ml abdestilliert. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 2 m 3% SE 30, 40 °C) enthielt die Lösung ebenfalls 7 Komponenten, die durch präp. GC (GC 920, 3.0 m 10% Tris(β-cyanethoxy)propan, 80–100 °C, Gasstrom: 100 ml/min) isoliert werden konnten. Ausb. 38 mg (2%) 9, 43 mg (2%) 29, 210 mg (10%) 28, 43 mg (2%) 31, 495 mg (21%) 30, 69 mg (3%) 33, 283 mg (11%) 32.

*Cyclopropanierung von *exo,exo*-Bishomotriquinacen (30) mit Diazomethan/CuCl⁴¹):* Eine etherische Lösung von 0.3 g (1.9 mmol) 30 (Reinheit des eingesetzten 30: 92% *exo,exo*- (30) und 8% *endo,exo*-Bishomotriquinacen (31)) wurde, wie oben für 9 beschrieben, mit gasförmigem Diazomethan umgesetzt, das aus 25 g (117 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfonsäureamid entwickelt worden war. Die Reaktionsmischung wurde zentrifugiert, die klare Lösung gaschromatographisch aufgetrennt (GC 920, 3 m 10% Tris(β-cyanethoxy)propan, 100 °C):

I (rel. Retentionszeit 1.00): 10 mg (3%) *endo,exo*-Bishomotriquinacen (31).

II (1.21): 77 mg (26%) *exo,exo*-Bishomotriquinacen (30).

III (1.64): 15 mg (5%) *endo,exo,exo*-Trishomotriquinacen (33).

IV (2.01): 28 mg (9%) *all-exo*-Trishomotriquinacen (32).

*Bestrahlung von *exo*-Monohomotriquinacen (28):* Eine Lösung von 288 mg (2 mmol) *exo*-Monohomotriquinacen (28) in 180 ml *n*-Pentan wurde bei –28 °C (Temp. der Reaktionslösung während der Bestrahlung) in einer Fallfilm-Umlaufapparatur mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Quarztauchkühler 54 h bestrahlt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h vor und während der Bestrahlung mit Stickstoff gespült. Um Verunreinigungen am Quarztauchkühler zu entfernen, wurde nach jeweils 4 h der Kühler innen mit konz. Salzsäure, nach jeweils 12 h zusätzlich außen mit Scheuersand, dest. Wasser und Aceton gereinigt. Nach 16, 33 und 54 h

wurden jeweils Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht (GC 402, 1.5 m 3% Tris(β -cyanethoxy)propan, 60°C). Nach Beendigung der Bestrahlung wurde der größte Teil des Lösungsmittels über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde durch PGC (GC 920, 3 m 10% Tris(β -cyanethoxy)propan, Säule 80°C, Detektor 170°C, Gasstrom 100 ml/min) aufgetrennt:

I (rel. Anteil 4%): 16 mg (4%) Tricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undec-2-en (**36**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 4.56 (m, 2H); 6.88 (m, 2H); 7.24 (A-Teil eines AB-Systems, 1H); 7.64–9.32 (m, 11H). – MS: Moleküleon m/e = 148.

II (rel. Anteil 16%): 29 mg (10%) *exo*-Tetracyclo[5.3.1.0^{4,11}.0^{8,10}]undec-2-en (**35**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 4.40 (m, 1H); 4.75 (m, 1H); 6.85 (m, 2H); 7.39 (m, 1H); 7.71 (m, 1H); 8.07–8.95 (m, 6H); 9.39 (m, 1H); 10.14 (m, 1H). – MS: Moleküleon m/e = 146.

Hochauflösungs-MS: C₁₁H₁₄ Ber. 146.2342 Gef. 146.2342

III (rel. Anteil 10%): 27 mg (9%) Hexacyclo[5.4.0.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{9,11}]undecan (**34**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): τ = 7.61 (bd, 2H); 7.84 (bs, 2H); 7.92–8.03 (m, 2H); 8.09–8.25 (m, 1H); 8.41–8.61 (m, 1H); 9.35–9.51 (m, 2H); 9.73–10.09 (m, 2H). – MS: Moleküleon m/e = 144.

Hochauflösungs-MS: C₁₁H₁₂ Ber. 144.2183 Gef. 144.2181

IV (rel. Anteil 70%): 80 mg (28%) **28**.

Photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid an 9: Eine Lösung von 1.15 g (8.8 mmol) **9**, 375.0 mg (3.7 mmol) Maleinsäureanhydrid (MSA) und 180 mg Benzophenon in 40 ml Dichlormethan wurde 1 h mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Hanau TQ 150) durch einen Pyrex-Tauchschacht bestrahlt. Schon nach ca. 5 min Bestrahlungsdauer begann ein farbloser Festkörper auszufallen, der nach Beendigung der Bestrahlung abfiltriert wurde. Ausb. 370 mg polymeres Triquinacen/MSA-Addukt. – ¹H-NMR (100 MHz, [D₆]Aceton): zwei breite nicht aufgelöste Banden bei τ = 4.35 und 6.82. – IR (KBr): Starke Banden bei 3035, 2930, 2890 (ν C=O Anhydrid); 1620 (ν C=C) und 1220 cm⁻¹ (ν C–O). – Mittlere Molmasse (osmometr. in Aceton): 2332.

Die Lösung wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 30-cm-Füllkörperkolonne auf ca. 2 ml eingengt, anschließend wurde der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff **9** und das restliche Dichlormethan durch Umkondensation i. Vak. entfernt. Aus dem Kondensat ließ sich durch präp. GC (GC 920, 2 m 10% SE 30, 90°C) 203 mg Triquinacen (**9**) wiedergewinnen. Zurück blieb ein kristalliner Festkörper (ca. 250 mg), der zur Verseifung der Anhydridfunktion zusammen mit 50 ml 40proz. Natriumcarbonat-Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Anschließend wurde die so erhaltene Lösung dreimal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherextrakte nach Trocknen über Magnesiumsulfat auf 2 ml eingengt. Im analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 160°C) waren neben zwei Komponenten kurzer Retentionszeit ein Hauptprodukt nachweisbar, die durch präp. GC (GC 920, 0.5 m 10% SE 30, 140°C) isoliert wurden:

I: 14 mg, Gemisch von *endo*- und *exo*-8-Chlortricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5-dien. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): τ = 4.02–4.64 (m, 4H); 5.96–6.78 (m, 5H); 8.01 (m, 2H). – MS: Molekülonen m/e = 166 und 168 im Verhältnis 3:1.

II: 67 mg Benzophenon.

Die Natriumcarbonat-Lösung wurde mit 3 N HCl angesäuert und dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Der Rückstand (83 mg) wurde in 2 ml Methanol gelöst und mit so viel etherischer Diazomethan-Lösung versetzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der

Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat der Ether wieder entfernt. Zurück blieben 72 mg eines öligen Rohproduktes. Im analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 0.8 m 3% SE 30, 180°C) waren drei Komponenten (I–III) sichtbar, die präparativ (GC 920, 1 m 10% SE 30, 150°C, Gasstrom 120 ml/min) getrennt werden konnten:

I (rel. Retentionszeit 1.00): rel. Anteil 12%, 7 mg (0.4%) *endo*-Tetracyclo[5.4.1.0^{4,12}.0^{8,11}]-dodeca-2,5-dien-*anti*-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**42**). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 4.41 (bs, 4H); 6.34 (bs, 8H); 6.62–7.88 (m, 6H).

Hochauflösungs-MS: C₁₆H₁₈O₄ Ber. 274.3195 Gef. 274.3195

II (1.72): rel. Anteil 44%, 21 mg (1.1%) *exo*-Tetracyclo[5.4.1.0^{4,12}.0^{8,11}]dodeca-2,5-dien-*anti*-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**39**). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 4.44 (AB-Teil eines A₂B₂X₂-Systems, 4H); 6.21 (m, 2H); 6.33 (s, 6H); 6.46–6.93 (m, 4H); 7.04 (m, 2H).

Hochauflösungs-MS: C₁₆H₁₈O₄ Ber. 274.3195 Gef. 274.3194

III (1.91): rel. Anteil 44%, 12 mg (0.6%) *exo*-Tetracyclo[5.4.1.0^{4,12}.0^{8,11}]dodeca-2,5-dien-*syn*-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**40**). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): τ = 4.34 (AB-Teil eines A₂B₂X₂-Systems, 4H); 6.24 (m, 2H); 6.36 (s, 6H); 6.48–6.94 (m, 4H); 6.98 (m, 2H).

Hochauflösungs-MS: C₁₆H₁₈O₄ Ber. 274.3195 Gef. 274.3195

[202/77]