

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 8

S. 2589 – 2832

## Synthese bicyclischer, nicht-konjugierter Polyene. Stereochemie und transanulare Wechselwirkungen<sup>1a)</sup>

*Hans-Dieter Martin\**, *Constanze Heller*, *Bernhard Mayer*  
und *Hans-Dieter Beckhaus*<sup>1b)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 23. November 1979

Die Synthese der bicyclischen Polyene **8** – **11** gelang durch Spaltung der gespannten  $\sigma$ -Bindung der Dreiring-Dimethanole **14b/15b** bzw. der Vierring-Dimethanol-bis(methansulfonate) **16c/17c** mit  $P_2I_4$  bzw.  $Zn/KBr$ . Aus  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird auf eine bevorzugte *endo*-Konformation für **8** bzw. eine verdrehte Konformation für **10** geschlossen. Das für diese Geometrien erwartete Ausmaß an transanularer Konjugation ist in Einklang mit den photoelektronen-spektroskopischen Ergebnissen.

### Synthesis of Bicyclic Non-conjugated Polyenes. Stereochemistry and Transanular Interactions<sup>1a)</sup>

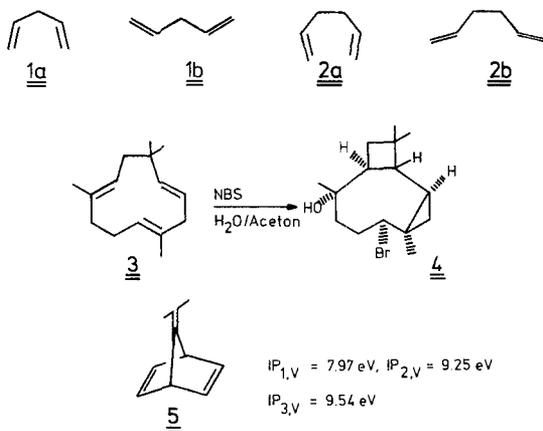
The synthesis of the bicyclic polyenes **8** – **11** has been achieved by cleavage of the strained  $\sigma$ -bonds of suitable cyclopropanedimethanols **14b/15b** and cyclobutanedimethanol-bis(methanesulfonates) **16c/17c** using  $P_2I_4$  (**14b/15b**) or  $Zn/KBr$  (**16c/17c**), respectively. From an inspection of the  $^1H$  NMR spectra a preferred *endo*-conformation (chair) for **8** and a twisted structure (twist-chair) for **10** is proposed. The predicted extent of transanular conjugation for these geometries is in accordance with the photoelectron spectroscopic measurements.

Wechselwirkungen zwischen nicht-konjugierten Doppelbindungen mit ein oder zwei Methylengruppen als formalen Isolatoren (Topologie **1** bzw. **2**) sind von erheblicher Bedeutung für die Reaktivität oder spektroskopischen Eigenschaften dieser Polyene. Als typische Beispiele seien die Cyclisierung des Humulens (**3**)<sup>2,3</sup> zu **4** und die Aufspaltung der ersten drei Ionisationspotentiale des Isopropylidennorbornadiens (**5**)<sup>4</sup> genannt.

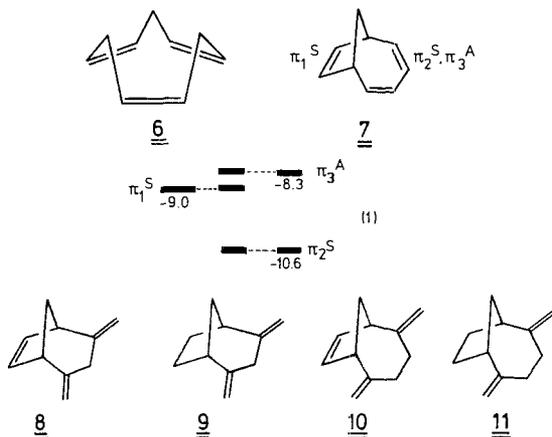
Chem. Ber. **113**, 2589 – 2600 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0808 – 2589 \$ 02.50/0



Es ist einsichtig, daß sowohl direkte through-space-Überlappung (Homokonjugation) als auch indirekte through-bond-Kopplungen (Hyperkonjugation) die chemischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten kontrollieren<sup>5)</sup>. Da aus der photoelektronen-spektroskopischen Analyse des homokonjugierten Triens **6** eine 1,3-Wechselwirkung (Typ 1) mit einem Wechselwirkungsparameter  $\langle \pi_1 | \mathcal{H} | \pi_2 \rangle = m \cdot \beta / 2$  ( $\beta = -2.5 \text{ eV}$ ,  $m \approx 0.3$ ) resultierte<sup>6)</sup>, war es auf den ersten Blick überraschend, daß sich das Spektrum des Triens **7** als eine Superposition der Spektren von Norbornen und 1,3-Cycloheptadien erwies<sup>6)</sup>.

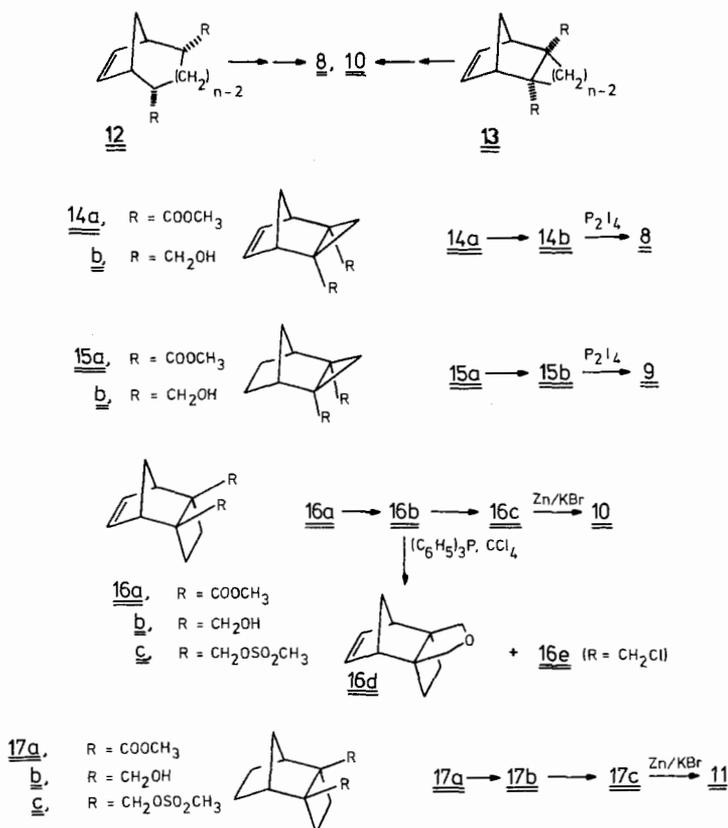


Die Abwesenheit jeder experimentell beobachtbaren Wechselwirkung zwischen  $\pi_1^S$  und  $\pi_2^S$  in **7** wurde auf die beträchtliche Energiedifferenz von 1.6 eV zwischen diesen Orbitalen zurückgeführt, welche selbst eine Homokonjugation mit  $m\beta = 0.25\beta$  nicht mehr erkennen läßt. Alle Effekte, die zu einer Verminderung dieser Energiedifferenz führen, sollten somit das Ausmaß der Homokonjugation vergrößern. Unterbricht man deshalb die direkte Konjugation des Butadienteils in **7** durch Einbau von  $\text{CH}_2$ -Iso-

latoren, behält aber die homokonjugative 1,3-Wechselwirkung bei, so lassen sich die Triene **8** und **10** als möglicherweise effizientere transanular-konjugierte Polyene konzipieren. Wir berichten hier über Synthese und NMR- bzw. PE-spektroskopische Eigenschaften von **8**–**11**.

## Synthese

Zwei mögliche Synthesestrategien standen zur Diskussion: Ausgehend von Bicyclo[n.2.1]alkanen **12** ( $n = 3,4$ ) könnten die exocyclischen Methylengruppen eingeführt werden, oder, beginnend mit Tricyclo[n.2.1.0<sup>2,n+1</sup>]alkanen **13**, werden durch Spaltung der 2,n+1-Brücke die Methylendoppelbindungen erzeugt. Da letzteres Verfahren in der Regel brauchbare Ausbeuten an Dienen ergibt<sup>7)</sup>, wurde dieser Weg zuerst eingeschlagen.

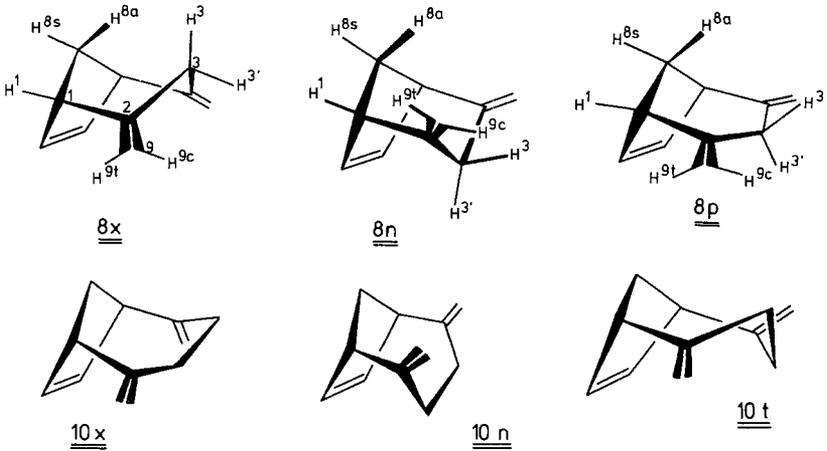


Das Diol **14b**<sup>8)</sup> gibt bei der *Kuhn-Winterstein-Reaktion*<sup>7)</sup> ( $\text{P}_2\text{I}_4/\text{CS}_2/\text{Pyridin}$ ) mit 15% Ausbeute eine außerordentlich zur Polymerisation neigende Substanz, die durch die analytischen und spektroskopischen Daten als **8** ausgewiesen ist und nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit aufbewahrt werden kann. Analog läßt sich das in der 6,7-Position gesättigte Dien **9** aus **15a** gewinnen.

Das Diels-Alder-Addukt **16a**<sup>9)</sup> wird über das Diol **16b** in das Methansulfonat **16c** umgewandelt, welches mit aktiviertem Zink und KBr in DMSO<sup>10)</sup> mit 35% Ausbeute zu **10** gespalten wird. Analoge Umsetzungen ausgehend von **17a** führen zum Dien **11**, dessen Abtrennung von einem nicht identifizierten Nebenprodukt jedoch Schwierigkeiten bereitet.

### NMR-Spektren und Konformation

Für **8** – **11** sind prinzipiell mehrere Konformere zu diskutieren: Die *exo*- und *endo*-Geometrien **8x** bzw. **8n** (Boot bzw. Sessel,  $C_5$ -Symmetrie) sowie die eingebnete Form **8p**, die entsprechenden Anordnungen **10x** und **10n** ( $C_5$ -Symmetrie) sowie **10t**, das entfernt an die Twist-Chair-Konformation des Cycloheptans erinnert und unter mehreren möglichen verdrillten Boot- und Sesselkonformationen als Vertreter herausgegriffen ist. Die Übertragung der konformativen Verhältnisse der bicyclischen Stammverbindungen auf **8** bzw. **10** ohne weitere Betrachtungen ist problematisch.



Da sich die einzelnen Konformeren im Hinblick auf transannuläre  $\pi, \pi$ -Wechselwirkungen beträchtlich unterscheiden, ist die Kenntnis der Vorzugskonformation in diesem Zusammenhang bedeutsam.

Das 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** (Abb. 1) erlaubt einige Zuordnungen. Die beiden Triplets ( $J \approx 2.5$  Hz mit kleineren zusätzlichen Kopplungen) bei 4.68 und 4.50 ppm sind eindeutig den olefinischen Protonen der exocyclischen Methylengruppen zugehörig. Das AB-System der 3-Methylengruppe zeigt im A-Teil Quintett-Struktur und wird dort vom breiten Dublett ( $J \approx 5$  Hz) der Brückenkopfprotonen überlagert. Der B-Teil läßt die charakteristische geminale Kopplung erkennen, die mit  ${}^2J = 17$  Hz (vermutlich negativ) die erwartete Größenordnung erreicht und den Einfluß der benachbarten  $\pi$ -Bindungen anzeigt. Das Hochfeld-AB-System schließlich kann 8s-H (A-Teil, Dublett von Triplets) und 8a-H (B-Teil) zugeordnet werden, wie eine Betrachtung der Torsionswinkel zwischen diesen und den Brückenkopfprotonen lehrt. Mit gewissen Einschränkungen können dem NMR-Spektrum jedoch weitergehende Informationen und Hinweise auf die vorherrschende Konformation entnommen werden.

Tab. 1 enthält die am Modell gemessenen, für eine Zuordnung relevanten Winkel von **8x**, **8n** und **8p**.

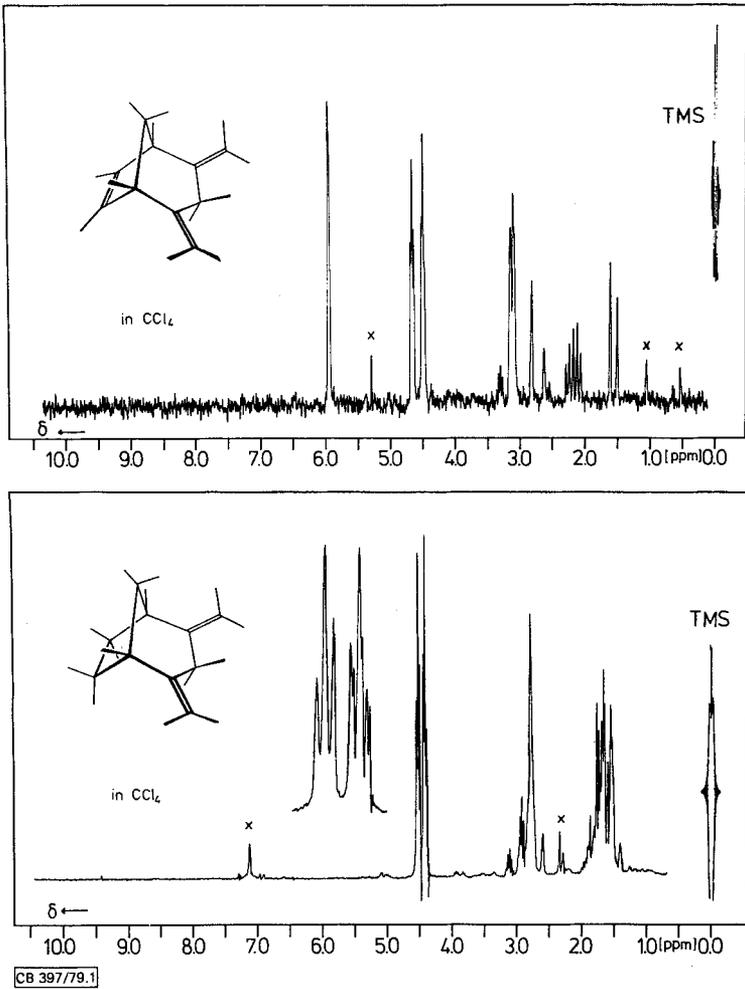


Abb. 1. 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8** und **9**. Bei x Verunreinigung

Tab. 1. Am Modell gemessene Torsionswinkel  $\varphi$ .  $\varphi(\text{H}, \pi)$  gibt den Winkel zwischen Allylprotonen und C-2- $\pi$ -Orbital an (parallel:  $0^\circ$ , orthogonal, *s-cis*:  $90^\circ$ , Definition s. Lit.<sup>11a)</sup>)

	<b>8x</b>	<b>8n</b>	<b>8p</b>
$\varphi(3\text{-H}, \pi)$	5	73	30
$\varphi(3'\text{-H}, \pi)$	125	190	150
$\varphi(1\text{-H}, \pi)$	60	90	75
$\varphi(1\text{-H}, \text{C-1}, \text{C-8}, 8s\text{-H})$	45	45	45
$\varphi(1\text{-H}, \text{C-1}, \text{C-8}, 8a\text{-H})$	80	80	80

In Tab. 2 finden sich die aufgrund bekannter Winkelabhängigkeit vorhergesagten Kopplungskonstanten.

Tab. 2. Mit Hilfe der Winkel aus Tab. 1 für **8x**, **8n** und **8p** vorhergesagte<sup>11a,b)</sup> Kopplungskonstanten in Hz

Lit.	<b>8x</b>		<b>8n</b>		<b>8p</b>	
	11 a)	11 b)	11 a)	11 b)	11 a)	11 b)
${}^4J_{1,9t}$	-1.0	-1.0	0	-0.5	-0.2	-0.6
${}^4J_{1,9c}$	0	-0.6	+0.7	0	+0.5	-0.2
${}^4J_{3,9t}$	-3.5	-3.0	+0.6	-0.2	-2.3	-2.5
${}^4J_{3,9c}$	-3.0	-2.5	0	-0.6	-2.3	-2.0
${}^4J_{3',9t}$	-0.5	-1.0	-3.5	-2.5	-2.3	-2.5
${}^4J_{3',9c}$	-0.6	-1.3	-3.0	-2.5	-2.3	-2.0
${}^3J_{1,8s}$	4-6		4-6		4-6	
${}^3J_{1,8a}$	0-3		0-3		0-3	

Doppelresonanzexperimente bestätigen folgende Kopplungen: a) Beide Olefinprotonen 9c und 9t koppeln mit ein und demselben allylischen Proton an C-3 ( $J = 2.5$  Hz), b) die Kopplung von 9c,t-H mit 1-H bzw. dem anderen Allylproton an C-3 ist  $\leq 1$  Hz, c) 1-H koppelt mit nur einem Brückenproton an C-8 ( $J = 5$  Hz), d) die Brückenprotonen 8s-H und 8a-H zeigen eine geminale Kopplung von  $J = 10$  Hz, e) die geminale Kopplung  $J_{3,3'} = 17$  Hz.

Aus diesen Daten kann eine eindeutige Konformationszuordnung nicht getroffen werden, die relevanten Kopplungsunterschiede der Konformeren **8x** und **8n** sind für diesen Zweck zu gering. Die vorliegenden Daten sind jedoch eher mit **8n** oder **8x** vereinbar als mit **8p**, da in letzterem eine merkliche Kopplung beider Allylprotonen 3-H und 3'-H mit 9c-H bzw. 9t-H auftreten sollte, was offensichtlich nicht beobachtet wird. Für **8n** beispielsweise würden sich dann folgende Aussagen ergeben: a) Die Tripletstruktur der 9t-H- und 9c-H-Signale rührt her von  ${}^4J_{9t,3'} = {}^4J_{9c,3'} = {}^2J_{9t,9c} = 2.5$  Hz; eines der beiden Olefinprotonen zeigt eine zusätzliche Kopplung von ungefähr 1 Hz, vermutlich mit 3-H, b) 3'-H erscheint seinerseits als zum Quintett aufgespaltener A-Teil ( ${}^2J_{3',3} = 17$  Hz), der vom Dublett 1-H/5-H ( ${}^3J_{1,8s} = 5$  Hz) überlagert wird, c) das 5-Linien-Multiplett um 2.2 ppm ist dem A-Teil 8s-H zuzuordnen ( ${}^3J_{1,8s} = 5$  Hz,  ${}^2J_{8a,8s} = 10$  Hz).

Im Dien **9** sind die Kopplungsverhältnisse für den Molekülteil C-2, C-3, C-4 denen in **8** völlig entsprechend, so daß die oben abgeleiteten Ergebnisse auf **9** übertragen werden können. Welche der Konformationen **10x**, **10n** oder **10t** bei den Bicyclen **10** und **11** vorherrscht, ist nicht klar. Die durch das NMR-Spektrum angezeigte  $C_2$ -Symmetrie ist beispielsweise mit einem raschen Konformerengleichgewicht zwischen **10t** und seinem Enantiomeren vereinbar. Da die vier allylischen Methylenprotonen als breites Singulett erscheinen, kann ihnen keine Information entnommen werden. Lediglich die in **8** bereits beobachtete Kopplung zwischen 1-H und 8s-H ist in **10** mit  ${}^3J_{1,9s} = 6$  Hz wiederzufinden. Für Bicyclo[4.2.1]nonan kann die *endo*-Konformation angenommen werden<sup>12)</sup>. Das breite Singulett bei  $\delta = 2.25$  in **10** scheint jedoch eher für ein Konformerengleichgewicht **10t/10t'** zu sprechen, doch ist auch das Gleichgewicht **10x/10n** nicht völlig auszuschließen.

## Photoelektronenspektren

Tab. 3 enthält die den He(I)-Photoelektronenspektren entnommenen vertikalen Ionisierungsenergien.

Tab. 3. Vertikale Ionisierungsenergien in eV für **8**–**10**. Werte auf 0.05 gerundet

	IE <sub>1,v</sub>	IE <sub>2,v</sub>	IE <sub>3,v</sub>
<b>8</b>		≈ 9.00	9.30
<b>9</b>	≈ 8.90	9.20	
<b>10</b>	8.90	9.25	9.25

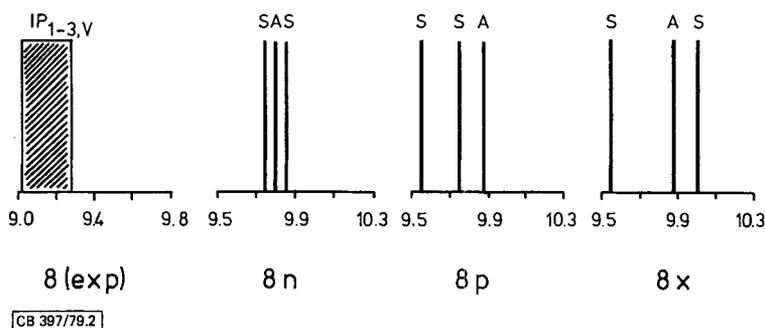
Für die Diskussion werden folgende Bezeichnungen verwendet:  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  sind die  $\pi$ -Orbitale der exocyclischen Doppelbindungen in **8**, **9** und **10t**, die in **8** und **9** aufgrund vorherrschender  $C_s$ -Symmetrie entartet sind, in **10t** hingegen nicht (Zeitskala des PE-Experiments).  $\pi_3$  stellt das  $\pi$ -Orbital der endocyclischen Doppelbindung in **8** bzw. **10t** dar. Wechselwirkungen zwischen nicht-konjugierten exocyclischen oder endocyclischen Doppelbindungen können in through-bond- und through-space-Anteile aufgespalten werden<sup>13</sup>). Diese Wechselwirkungen können gleich- oder gegenläufig sein, und dementsprechend werden die Gesamteffekte beträchtlich oder verschwindend sein.

**Dien 9:** Für die Homo- bzw. Hyperkonjugation zwischen  $\pi_1$  und  $\pi_2$  ist die Konformation irrelevant. Sowohl in **9x** als auch **9n** (Formeln analog zu **8x**, **n**) wird die through-space-Wechselwirkung durch den 2,4-Abstand (etwa 0.24 nm), den Winkel zwischen den Orbitalachsen (etwa 35°) und das Überlappungsintegral (etwa 0.05) bestimmt. Eine Aufspaltung der beiden  $\pi$ -Niveaus mit  $\pi_- > \pi_+$  und  $\Delta\epsilon_\pi \approx 0.4$  eV wäre ein realistischer Erwartungswert. Hyperkonjugative Wechselwirkung von  $\pi_+ = 1/\sqrt{2}$  ( $\pi_1 + \pi_2$ ) mit  $\sigma_{CH}$  muß  $\Delta\epsilon_\pi$  verkleinern. Die beobachtete Allylkopplung ( $\sigma$ - $\pi$ -Mechanismus)  ${}^4J_{3',9t} = {}^4J_{3',9c} = 2.5$  Hz bestätigt die vom Modell her erwartete through-bond-Kopplung und erklärt den kleinen, im Spektrum kaum mehr aufgelösten Energieunterschied zwischen  $\pi_-$  und  $\pi_+$ . Da beide Konformere **9x** und **9n** in dieser Hinsicht gleiches PE-spektroskopisches Verhalten zeigen sollten, ist eine Entscheidung zugunsten einer Konformation mit dieser Methode nicht möglich. In Analogie zu **8** (s. u.) wird jedoch eine *endo*-Geometrie favorisiert.

**Trien 8:** Zusätzlich zur oben diskutierten Wechselwirkung zwischen  $\pi_1$  und  $\pi_2$  ist nun noch das Mischen von  $\pi_3$  mit  $\pi_+ = 1/\sqrt{2}(\pi_1 + \pi_2)$  zu berücksichtigen (die in  $\pi_+$  enthaltenen  $\sigma$ -Beiträge sind der Einfachheit wegen weggelassen). Diese Homokonjugation ist deutlich konformationsabhängig, sie sollte in **8n** verschwindend sein, in **8x** jedoch ein Aufspalten zwischen  $\pi_3$  und  $\pi_+$  um  $2H_{ij} = \sqrt{2}\beta$  verursachen ( $\beta$  ist das 2,7(4,6)-Resonanzintegral). Aus Untersuchungen an 5-Methylenbornen wurde  $\beta \approx -0.4$  eV abgeleitet<sup>13</sup>). Die ursprünglich nahezu entarteten Orbitale  $\pi_3$  und  $\pi_+$  sollten demzufolge um etwa 0.5 eV aufgespalten sein. Der experimentelle Abstand ist jedoch merklich kleiner. Diese Ergebnisse sind eher mit der *endo*-Konformation **8n** zu vereinbaren (Abb. 2). In Tab. 4 ist der berechnete Energieunterschied zwischen **8x** und **8n** angegeben. Auch diese Daten stützen das Vorliegen einer *endo*-Geometrie<sup>12,14</sup>).

Tab. 4. Nach verschiedenen Methoden berechnete Totalenergien bzw. Bildungswärmen von **8x** und **8n**

	<b>8x</b>	<b>8n</b>	$\Delta$ (kcal/mol)
EHT (eV)	-916.43	-916.58	3.5
CNDO/2 (au)	-80.255	-80.262	4.4
MNDO, $\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	68.5	65.0	3.5
Kraftfeld, $\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	62.9	60.1	2.8 <sup>16a)</sup>
	50.6	48.9	1.7 <sup>16b)</sup>

Abb. 2. Experimentelle und MNDO-berechnete  $\pi$ -Ionisierungsenergien von **8** (in eV)

In **8n** stehen 1-H und 3-H ekliptisch (oder nahezu so) zur C-2,C-9-Bindung. Dies entspricht der experimentell beobachteten und theoretisch erklärbaren, bevorzugten Konformation von Propen<sup>17)</sup>.

**Trien 10:** Prinzipiell sind die homokonjugativen Möglichkeiten in **10** analog den Verhältnissen in **8** zu diskutieren. **10x** weist gute, **10n** hingegen verschwindende transannulare Überlappungsmöglichkeiten auf. In **10t** bietet sich, je nach Verdrillungsgrad unterschiedlich vorteilhaft,  $\pi_1$  zur Homokonjugation mit  $\pi_3$  an, während  $\pi_2$  weder durch through-bond- noch durch through-space-Kopplung beeinflusst werden sollte. Die transannulare Konjugation sollte deshalb bestenfalls einseitig, analog zu 5-Methylenbornen, ausgebildet sein. Da die Basisorbitalenergien von  $\pi_1$  und  $\pi_3$  beide bei  $\epsilon_1 \approx \epsilon_3 = -9.1$  eV liegen<sup>13,18)</sup>, sollte die Aufspaltung 1. Ordnung mit  $\beta = -0.4$  eV (vgl. **8**) zu zwei  $\pi$ -Niveaus bei etwa  $-8.9$  und  $-9.3$  eV führen. Das unbeeinflusste  $\pi_2$ -Niveau würde bei etwa  $-9.1$  eV zu finden sein. Das Experiment bestätigt diese Überlegungen (Tab. 3). Bei  $IE_{1,v}$ , dürfte es sich um die Ionisierung aus  $(\pi_3 - \pi_1)$  handeln, während die beiden Ionisationsereignisse bei 9.25 eV vermutlich der Entfernung eines Elektrons aus  $(\pi_1 + \pi_3)$  und  $\pi_2$  zuzuordnen sind.

## Schlussfolgerung

In offenkettigen Dienen **1** und **2** dominieren die konformationsabhängigen through-space-Wechselwirkungen mit entsprechenden Konsequenzen für Reaktivität und insbesondere lichtinduzierte Cyclisierung<sup>13)</sup>. Dies scheint auch für cyclische Polyene wie **3** zu gelten<sup>3,19)</sup>. In **8** und **10** wird lediglich eine konformationsbedingte Homokonjugation

vom Typ 1 beobachtet. Konformationen, die eine weitreichende direkte Kopplung *aller drei*  $\pi$ -Bindungen erlauben würden, gehören offensichtlich nicht zu den stabilsten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. W. Wilker, Freiburg i. Br., für die Durchführung einiger Rechnungen, Herrn Prof. Dr. R. Gleiter für die Aufnahme der PE-Spektren von **8** und **9** und den Rechenzentren der Universitäten Würzburg und Freiburg i. Br. für Rechenzeit gedankt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Varian EM-360, EM-390. – PE-Spektren: PS-18 Photoelektronenspektrometer (Perkin-Elmer).

*2,4-Dimethylenbicyclo[3.2.1]oct-6-en (8)*:  $P_2I_4$  (19 g, 33 mmol) wird aus einem Soxhlet-Extraktor mit 300 ml wasserfreiem  $CS_2$  bis zur Farblosigkeit des Rücklaufs extrahiert. Nach Einengen der roten Lösung auf 250 ml versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung des Diols **14b**<sup>8)</sup> (2.0 g, 12 mmol) in 100 ml wasserfreiem Pyridin. Das braune, trübe Reaktionsgemisch wird 3 h zum Sieden erhitzt und bei Raumtemp. 8 h stehengelassen. Die Hauptmenge  $CS_2$  wird bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen entfernt, bis bei einer Badtemp. von etwa 120°C eine Übergangstemp. von 60°C erreicht ist. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit 300 ml Ether versetzt, filtriert und der Rückstand gewaschen. Die vereinigten Filtrate wäscht man sukzessive mit 200 ml 10proz. Kalilauge, 200 ml 10proz. wäbr.  $Na_2S_2O_3$ -Lösung, 200 ml Wasser, 200 ml verd. Schwefelsäure und Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen mit  $Na_2SO_4$  und Entfernen des Ethers bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen wird mit 10 ml Pentan aufgenommen und dieses, um Etherspuren zu beseitigen, auf die gleiche Weise wieder entfernt. Der ölige Rückstand wird mehrmals bei Raumtemp. (0.01 Torr) umkondensiert. Man erhält eine außerordentlich zur Polymerisation neigende Flüssigkeit, die nur bei -196°C längere Zeit aufbewahrt werden kann. Ausb. 0.23 g (15%).

<sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ , 90 MHz):  $\delta$  = 1.55 (AB-d,  $J$  = 10 Hz; 8a-H), 2.05–2.30 (quint,  $J$  = 5 Hz; 8s-H), 2.64, 2.83 (AB-d,  $J$  = 17 Hz; 3-H), 3.00–3.20 (m; enthält 1 quint des A-Teils von 3'-H und 1-H, 5-H), 3.30–3.40 (quint,  $J$  = 2.5 Hz; zum A-Teil von 3'-H gehörig), 4.50 (td,  $J$  = 2.5 Hz,  $J \approx 1$  Hz; 9c-H, 10c-H oder 9t-H, 10t-H), 4.68 (t,  $J$  = 2.5 Hz; 9t-H, 10t-H oder 9c-H, 10c-H), 5.95 (m eng; 6-H, 7-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 132 (2%,  $M^+$ ), 117 (13,  $M - CH_3$ ), 104 (2,  $M - C_2H_4$ ), 91 (100,  $M - C_3H_5$ ).

*exo-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (15a)*: Die Lösung des Diesters **14a**<sup>8)</sup> (7.72 g, 35.0 mmol) in 100 ml Ethanol wird mit 12 ml einer 2proz. wäbr. Kupfersulfatlösung versetzt und auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 22.3 g Hydrazinhydrat (0.35 mol, 80proz.) werden unter Rühren und Eiskühlung 42.2 g Wasserstoffperoxid (0.43 mol, 35proz.) so zuge-  
tropt, daß die Gasentwicklung nicht zu heftig wird. Anschließend rührt man 1 h bei Raumtemp., läßt 8 h stehen, versetzt mit 50 ml Wasser und schüttelt mit Petrolether (40–60°C) mehrmals aus. Die organische Phase wird mit verd. Salzsäure, wäbr.  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man ein farbloses, weitgehend reines Produkt (*endo-exo*-Gemisch, 1:4). Ausb. 5.70 g (73%), Sdp. 78°C/0.05 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ , 60 MHz):  $\delta$  = 0.60–2.30 (m; 8 H,  $CH_2$ ), 2.57, 2.85 (m; 2 H, CH), 3.65 (s; 6 H,  $OCH_3$ ).

$C_{12}H_{16}O_4$  (224.2) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.68 H 7.42 Molmasse 224 (MS)

*exo-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-2,4-dimethanol (15b)*: Zu  $LiAlH_4$  (4.40 g, 115 mmol) in 50 ml wasserfreiem Ether wird unter Eiskühlung die Lösung von **15a** (8.18 g, 36.4 mmol) in 70 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vorsichtig mit Wasser versetzt. Die Etherlösung wird filtriert und der Rückstand zuerst mit Ether, dann mit Methanol ge-

waschen. Man engt das Methanolfiltrat i. Vak. ein und nimmt mit Ether auf. Nach Trocknen der vereinigten etherischen Lösungen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es bleiben farblose Kristalle des Diols zurück (*endo-exo*-Gemisch, 1:4). Ausb. 5.20 g (85%), Schmp. 89–91 °C (aus  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 0.1$  (d,  $J = 6$  Hz; 1 H, Dreiring-H), 0.50–2.00 (m; 7 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (m; 2 H, CH), 3.20 (m; 2 H, OH), 3.43, 3.63, 3.93, 4.10 (AB-q,  $J = 12$  Hz; 4 H *exo*,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.35, 3.55, 4.06, 4.25 (AB-q,  $J = 12$  Hz; 4 H *endo*,  $\text{CH}_2\text{O}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 150$  (6%, M –  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.58 Gef. C 71.26 H 9.42

*2,4-Dimethylenbicyclo[3.2.1]octan* (**9**)<sup>20</sup>): Diol **15b** (2.00 g, 11.9 mmol) und  $\text{P}_2\text{I}_4$  (19 g, 32 mmol) werden, wie bei **8** beschrieben, umgesetzt. Ausb. 220 mg (12.5%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 90 MHz):  $\delta = 1.30$ –2.00 (m; 6a,b-H, 7a,b-H, 8a,s-H), 2.60–2.80 (m; 1-H, 5-H/AB-d,  $J = 16$  Hz; 3-H), 2.94, 3.20 (dq,  $J = 16$ ,  $J = 2.7$  Hz; 3'-H), 4.40 (td,  $J = 2.7$ ,  $J = 1$  Hz; 9c-H, 10c-H oder 9t-H, 10t-H), 4.51 (t,  $J = 2.7$  Hz; 9t-H, 10t-H oder 9c-H, 10c-H). – MS (70 eV):  $m/e = 134$  (5%,  $\text{M}^+$ ), 119 (3, M –  $\text{CH}_3$ ), 91 (100, M –  $\text{C}_3\text{H}_7$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  Ber. 134.1095 Gef. 134.1098 (massenspektrometr.)

*endo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-2,5-dicarbonsäure-dimethylester* (**16a**): 1-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (7.50 g, 44.0 mmol), in wenig Ether gelöst, wird mit frisch destilliertem Cyclopentadien (29.6 g, 450 mmol) versetzt und 5 d bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. reinigt man das Rohprodukt durch SC ( $\text{CHCl}_3$ /Kieselgel). Das so erhaltene farblose Öl kristallisiert auf Zugabe von Petrolether (60–70 °C) und Eiskühlung. Ausb. 9.10 g (87%), Schmp. 49 °C (aus Petrolether).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\delta = 0.90$ –1.40, 2.20–2.60 (AA'BB'-m; 4 H, Cyclobutan), 1.54, 1.69 (AB-d,  $J = 9$  Hz; 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97, 2.12 (AB-d,  $J = 9$  Hz; 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05 (m; 2 H, Brückenkopf), 3.65 (s; 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.50 („t“; 2 H, Olefin-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (236.2) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.60 H 6.88

*endo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-2,5-dimethanol* (**16b**): Die Lösung von **16a** (10.9 g, 46.0 mmol) in 50 ml wasserfreiem Ether wird so zu  $\text{LiAlH}_4$  (5.0 g, 0.13 mmol) in 100 ml wasserfreiem Ether getropft, daß das Lösungsmittel schwach siedet. Anschließend rührt man 4 h bei Raumtemp. Nach vorsichtiger Hydrolyse wird filtriert und mit Methanol gewaschen. Man engt das Filtrat i. Vak. ein, nimmt mit Ether und verd. Salzsäure auf, trennt die etherische Phase ab, wäscht mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach Entfernen des Ethers bleibt farbloses Diol **16b** zurück. Die Substanz beginnt bei etwa 110 °C merklich zu sublimieren, bei etwas höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein. Ausb. 6.90 g (88%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 0.90$ –1.40, 1.70–2.10 (AA'BB'-m; 4 H, Cyclobutan), 1.50 (m; 2 H, Brücken- $\text{CH}_2$ ), 2.50 (m; 2 H, Brückenkopf-CH), 3.67 (AB-q,  $J = 7.4$  Hz; 4 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.50 („t“; 2 H, Olefin-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.00 H 9.02

*endo-2,5-Bis(methylsulfonyloxymethyl)tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en* (**16c**): Zu einer eisgekühlten Lösung von **16b** (1.00 g, 6.0 mmol) in 5 ml wasserfreiem Pyridin werden 18 ml (23 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben. Nach 3 d bei 0 °C wird auf Eis gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Waschen, Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels liefern gut kristallisierendes **16c**. Ausb. 2.20 g (84%), Schmp. 112 °C (aus Essigester/Petrolether).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_6$  (336.3) Ber. C 46.43 H 5.99 S 18.32 Gef. C 46.63 H 5.83 S 18.91  
Analog wird das Bis-*p*-toluolsulfonat erhalten, Schmp. 116 °C (aus Essigester).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{O}_6$  (488.4) Ber. C 61.47 H 5.78 S 13.10 Gef. C 61.59 H 6.06 S 13.22

8-Oxatetracyclo[4.3.2.1<sup>2,5</sup>.0<sup>1,6</sup>]dodec-3-en (**16d**) und endo-2,5-Bis(chlormethyl)tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en (**16e**): Die Lösung von **16b** (2.00 g, 0.011 mol) und Triphenylphosphan (11.0 g, 0.044 mol) in 50 ml wasserfreiem CCl<sub>4</sub> wird 14 d bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wird an Kieselgel chromatographiert (9 × 3 cm, CCl<sub>4</sub>). Zuerst wird das Dichlorid **16e**, danach der Ether **16d** eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erstarrt **16e** wachsig, während **16d** als charakteristisch riechendes Öl vorliegt. Durch Sublimation bzw. Kurzwegdestillation können **16e** bzw. **16d** weiter gereinigt werden.

**16d**: Ausb. 750 mg (41 %). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz): δ = 1.25–1.90 (m; 6H, Brücken- und Vierring-CH<sub>2</sub>), 2.60 (m; 2H, Brückenkopf-CH), 3.32 (AB-d, J = 9.5 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.77 (AB-d, J = 9.5 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.40 („t“; 2H, Olefin-H). – MS (70 eV): m/e = 162 (60 %, M<sup>+</sup>), 132 (41, M – CH<sub>2</sub>O), 117 (93, M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O), 96 (100, M – C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, Retro-Diels-Alder).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O Ber. 162.1044 Gef. 162.1050 (massenspektrometr.)

**16e**: Ausb. 160 mg (6.7 %). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz): δ = 1.00–1.95 (m; 6H, Brücken- und Vierring-CH<sub>2</sub>), 2.85 (m; 2H, Brückenkopf-CH), 3.40 (AB-d, J = 11 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.78 (AB-d, J = 11 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 6.35 („t“; 2H, Olefin-H). – MS (70 eV): m/e = 216, 218, 220 (20, 13, 2 %, M<sup>+</sup>), 181 (65, M – Cl), 167 (66, M – CH<sub>2</sub>Cl), 131 (61, M – CH<sub>2</sub>Cl, HCl), 66 (100, M – 150, Retro-Diels-Alder).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. 216.0472 Gef. 216.0466 (massenspektrometr.)

2,5-Dimethylenbicyclo[4.2.1]non-7-en (**10**): Eine Suspension aus **16c** (2.85 g, 8.0 mmol), aktiviertem Zink (1.80 g, 27 mmol) und wasserfreiem KBr (4.20 g, 35 mmol) in 30 ml wasserfreiem DMSO wird 52 h bei 80 °C unter N<sub>2</sub> und Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Nach weiterem 18stdg. Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und mit Pentan gewaschen. Die organische Phase wird mit Wasser ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter N<sub>2</sub> bei Normaldruck an einer Vigreux-Kolonnen eingengt. Den Rückstand chromatographiert man an einer auf 0 °C gekühlten Säule (Kieselgel, Pentan). Zuerst werden etwa 220 mg **10** eluiert, die mit 7 % einer isomeren Verbindung (vermutlich Tetracyclo[4.2.2.1<sup>2,5</sup>.0<sup>1,6</sup>]undec-3-en<sup>21</sup>) verunreinigt sind, dann folgt reines Trien **10**. Die Substanz ist unbeständig und polymerisiert allmählich. Ausb. 210 mg (18 %), Rohausb. 430 mg (35 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz): δ = 1.70–2.20 (m; 2H, Brücken-CH<sub>2</sub>), 2.25 (s; 4H, allylische CH<sub>2</sub>), 3.35 (dm, J = 6 Hz; 2H, Brückenkopf-CH), 4.60 (m; 4H, =CH<sub>2</sub>), 5.65 (m; 2H, =CH–). – MS (70 eV): m/e = 146 (70 %, M<sup>+</sup>), 131 (52, M – CH<sub>3</sub>), 117 (35, M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 105 (24, M – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 91 (100, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

endo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (**17a**): Wie bei **15a** wird **16a** (8.40 g, 0.035 mol) mit 19.0 g Hydrazinhydrat (0.30 mol, 80proz.), 1 ml 2proz. wäfr. CuSO<sub>4</sub>-Lösung und 35.4 g Wasserstoffperoxid (0.36 mol, 35proz.) umgesetzt. Man erhält ein farbloses Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Ausb. 7.90 g (93 %), Schmp. 40 °C.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238.2) Ber. C 65.53 H 7.61

Gef. C 65.57 H 7.81 Molmasse 238 (MS)

endo-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan-2,5-dimethanol (**17b**): Wie bei **16b** wird **17a** (2.00 g, 8.40 mmol) in 30 ml wasserfreiem Ether mit LiAlH<sub>4</sub> (7.00 g, 0.18 mol) in 50 ml Ether reduziert. Ausb. 1.10 g (72 %), Schmp. 163 °C (aus Essigester/Petrolether).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182.2) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.26 H 10.02

endo-2,5-Bis(methylsulfonyloxymethyl)tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan (**17c**): Wie bei **16c** wird **17b** (1.00 g, 5.60 mmol) mit Methansulfonylchlorid umgesetzt. Es fällt ein rotes Öl an, das in Essigester über Celite und Aktivkohle filtriert wird. Einengen des Filtrates und Versetzen mit Ether ergibt farblose Kristalle. Ausb. 600 mg (31 %), Schmp. 83 °C.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (338.4) Ber. C 46.13 H 6.55 S 18.94 Gef. C 45.35 H 6.28 S 18.67

2,5-Dimethylenbicyclo[4.2.1]nonan (**11**): Eine Suspension aus **17c** (2.20 g, 6.50 mmol), aktiviertem Zink (1.32 g, 20.1 mmol) und wasserfreiem KBr (3.00 g, 25.2 mmol) in 40 ml wasserfreiem DMSO wird 60 h bei 90 °C unter N<sub>2</sub> und Feuchtigkeitsausschluß geführt. Anschließend filtriert man, wäscht mit Pentan, schüttelt die organische Phase mit Wasser aus und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Pentan wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 0.01 Torr umkondensiert. Destillation im Wasserstrahlvakuum liefert ein farbloses, unbeständiges Öl, das laut NMR-Analyse nicht einheitlich ist und zur Polymerisation neigt. Der Versuch einer GC-Reinigung führte zu erheblicher Zersetzung. Ausb. 152 mg (15%), Sdp. 65–75 °C/17 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz): δ = 1.00–2.50 (m; 6H + Nebenprodukt, CH<sub>2</sub>), 2.30 (s; 4H, allylische CH<sub>2</sub>), 2.98 (m; 2H, Brückenkopf-CH), 4.63 (m; 4H). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (2%, M<sup>+</sup>), 91 (100, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> Ber. 148.1252 Gef. 148.1250 (massenspektrometr.)

## Literatur

- 1) <sup>1a)</sup> Aus der Dissertation C. Heller, Univ. Würzburg 1980. Kleine und mittlere Ringe, 36. Mitteil., 35. Mitteil.: H.-D. Martin und C. Heller, Monatsh. Chem. **110**, 1271 (1979). – <sup>1b)</sup> Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
- 2) J. M. Greenwood, M. D. Solomon, J. K. Sutherland und A. Torre, J. Chem. Soc. C **1968**, 3004.
- 3) J. K. Sutherland, Tetrahedron **30**, 1651 (1974), und dort zit. Lit.
- 4) E. Heilbronner und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972); R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972).
- 5) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. **4**, 1 (1971).
- 6) P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1425 (1970). Vgl. dort auch die Diskussion anderer *m*-Werte.
- 7) H. Kessler und W. Ott, Tetrahedron Lett. **1974**, 1383; T. Hanafusa, S. Imai, K. Ohkata, H. Suzuki und Y. Suzuki, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 73.
- 8) T. Toda, K. Nakano, A. Yamae und T. Mukai, Tetrahedron **31**, 1597 (1975).
- 9) D. Bellus, K. v. Bredow, H. Sauter und C. D. Weis, Helv. Chim. Acta **56**, 3004 (1973).
- 10) P. S. Wharton und G. O. Spessard, J. Org. Chem. **37**, 550 (1972).
- 11) <sup>11a)</sup> S. Sternhell, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 236 (1969). – <sup>11b)</sup> M. Barfield, R. J. Spear und S. Sternhell, Chem. Rev. **76**, 593 (1976).
- 12) Bevorzugte *endo*-Konformationen sind in der Bicyclo[3.2.1]octan-Reihe bekannt: C. W. Jefford, D. T. Hill und J. Gunsher, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6881 (1967); J. Fournier und B. Wae-gell, Tetrahedron **28**, 3407 (1972); E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973); vgl. auch Lit.<sup>16a)</sup>.
- 13) P. Hemmersbach, M. Klessinger und P. Bruckmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6344 (1978); S. A. Cowling, R. A. W. Johnstone, A. A. Gorman und P. G. Smith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 627; J. C. Bünzli, A. J. Burak und D. C. Frost, Tetrahedron **29**, 3735 (1973); C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 333 (1972/73).
- 14) Eine Geometrieoptimierung mit der MNDO-Methode ergibt für **8** eine weitgehend planare Struktur **8p** mit Δ*H*<sub>f</sub><sup>0</sup> = 51.9 kcal/mol. Dieses Resultat ist jedoch aufgrund bekannter Tendenz des Verfahrens, planare Anordnungen zu begünstigen<sup>15)</sup>, mit Vorsicht zu bewerten.
- 15) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- 16) <sup>16a)</sup> N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971). – <sup>16b)</sup> D. N. J. White und M. J. Bovill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 1610.
- 17) A. Veillard in Quantum Mechanics of Molecular Conformations (B. Pullman), S. 27, John Wiley & Sons, London 1975.
- 18) K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendolowski, C. R. Brundle und N. A. Kuebler, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7179 (1976); P. Asmus und M. Klessinger, Tetrahedron **30**, 2477 (1974); H.-D. Martin, C. Heller und J. Werp, Chem. Ber. **107**, 1393 (1974).
- 19) H.-D. Martin und B. Albert, noch unveröffentlicht.
- 20) **9** kann auch durch Thermolyse eines tetracyclischen Propellans erhalten werden: D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Org. Chem. **39**, 2315 (1974).
- 21) K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier und P. Warner, J. Am. Chem. Soc. **93**, 246 (1971).