

Chem. Ber. 115, 1835 – 1856 (1982)

## Zur Chemie des Biquadricyclanyliden Inter- und Intramolekulare $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloadditionen

Karl-Heinz Lehr<sup>a</sup>, Jürgen Werp<sup>a</sup>, Horst Bingmann<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup>  
und Horst Prinzbach<sup>\*a</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.<sup>a</sup>,

Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,

Lembkestr. 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Eingegangen am 14. September 1981

Die Brauchbarkeit des Biquadricyclanyliden **6** zum Aufbau polychromophorer Gerüste vom Typ 1–5 durch  $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloaddition von bishomodienophilen Partnern wird untersucht. Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Dicyanacetylen, Maleinsäureanhydrid und Azodicarbonsäure-dimethylester werden in diesem Sinn mit sehr guten bis guten Gesamtausbeuten (90–50%) *exo*-spezifisch, bei zweifacher Addition mit hoher Bevorzugung der *anti*-Isomeren, addiert. *N*-Phenyl-1,2,4-triazolindion greift **6** an der zentralen C=C-Doppelbindung unter Ausbildung eines vorläufig als 1,2,4-Triazolium-3-olat **40** angesprochenen 1:1-Adduktes an. Mit der Umwandlung **41** → **42** wird erstmals eine intramolekulare  $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Thermocycloaddition verwirklicht. Von *anti*-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dienyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (**14a**) und seinem *exo*-Epoxid **23** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

### The Chemistry of Biquadricyclanylidene

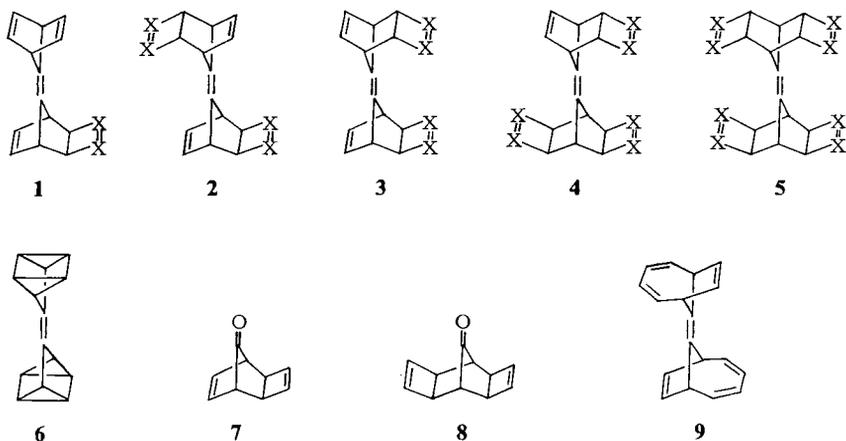
#### Inter- and Intramolecular $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloaddition Reactions

The value of biquadricyclanylidene **6** for the synthesis of polychromophoric frameworks of the type 1–5 through  $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -cycloaddition of bishomodienophilic partners is elucidated. Thus, dimethyl acetylenedicarboxylate, dicyanoacetylene, maleic anhydride, and dimethyl azodicarboxylate are added with very good to good yields (90–50%) *exo*-specifically and in the case of the bis-adducts with high *anti*-selectivity. *N*-Phenyl-1,2,4-triazolinedione, however, attacks the central C=C-double bond of **6** forming a 1:1-adduct considered to be the 1,2,4-triazolium-3-olate **40**. With the conversion of **41** into **42** an intramolecular  $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -cycloaddition has been realized for the first time. X-ray structural analyses of tetramethyl *anti*-9,9'-bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dienylidene]-3,3',4,4'-tetracarboxylate (**14a**) and its *exo*-epoxide **23** have been performed.

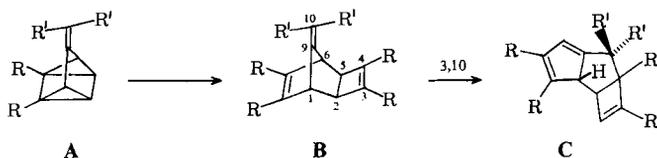
Für die in den nachfolgenden Arbeiten behandelten Vorhaben wurden die Pentaen-Polycyclen 1–5 (X = CR, N) benötigt<sup>1–3</sup>. Zugang zu solchen Gerüsten suchen wir auf mehreren Wegen: so durch sukzessive Vierringanellierung an das Biquadricyclanyliden **6**<sup>4</sup>, durch reduktive Dimerisierung der Ketone **7** und **8** sowie durch Photoisomerisierung von Valenzisomeren wie **9**<sup>5</sup>.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/0505–1835 \$ 02.50/0



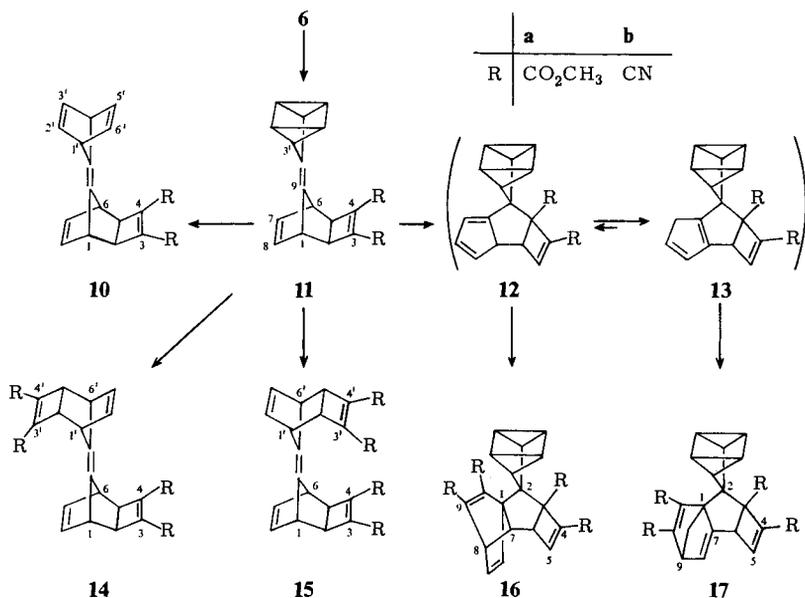
In dieser Arbeit berichten wir über die von **6** ausgehenden präparativen Arbeiten. Dessen Einsatz für die Synthese der Gerüste **2/3** und eventuell **4/5** war lohnend geworden, da jetzt Ausbeuten von 75 % auf das gut zugängliche Quadricyclanon reproduzierbar sind<sup>5)</sup>. Vor allem aber hatten wir für zahlreiche Methylenequadricyclane **A** – die strukturelle Untereinheit in **6** – schon nachgewiesen, daß sie wie Quadricyclane<sup>6)</sup> oder Quadricyclanone *exo*-spezifisch [ $\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2$ ]-Cycloadditionen zu Addukten des Typs **B** eingehen<sup>7-9)</sup>. Diese Additionen erfolgen mit nur wenigen Ausnahmen – z.B. 8,8-Dicyan-Derivate von **A**<sup>10)</sup> – in einem so niedrigen Temperaturbereich, daß Isomerisierungsreaktionen der hochgespannten Edukte **A** vermieden werden können. Dabei war es vorteilhaft, daß **6** eher stabiler ist als einfache Quadricyclane<sup>11)</sup> und sich erst oberhalb 180 °C – unspezifisch – verändert. Allerdings gehen die Addukte **B** über ihre 3,9-Dienanordnung je nach Substitution mehr oder weniger leicht eine sigmatrope [3,3]-Wanderung (Cope) zu **C** ein. Dieses Problem wird dadurch verdeutlicht, daß der 10,10-Diphenyltetraester **B** (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zwar bis 130 °C beständig ist, die 10,10-Dimethylverbindung hingegen schon ab 70 °C zu **C** isomerisiert. Wegen ihrer hohen Dienreaktivität sind diese polymerisationsfreudigen Folgeprodukte der Monoaddukte **B** über häufig stereoselektiv und mit hoher Ausbeute ablaufende Diels-Alder-Additionen identifizierbar<sup>12)</sup>.



### Umsetzung mit Acetylen-Dienophilen

Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) setzt sich **6** schon weit unterhalb seiner Umwandlungstemperatur (180 °C) um, was die mechanistische [ $\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2$ ] Klassifizierung bestätigt<sup>14)</sup>. In Übereinstimmung mit den bei den 10,10-Dialkyltetra-

estern **B** gemachten Erfahrungen werden Konkurrenzreaktionen erst oberhalb 80°C der Adduktbildung abträglich. In einer zwischen 60 und 70°C unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen durchgeführten Versuchsserie treten laut <sup>1</sup>H-NMR- und DC-Analyse das *exo*-1:1-Addukt **11a**, die *anti/syn-exo,exo*-2:1-Addukte **14a/15a** sowie ein weiteres 2:1-Addukt **16a** (s. unten) auf. Typisch für die Beeinflussbarkeit der Produktzusammensetzung sind die in Tab. 1 aufgeführten, als Richtwerte brauchbaren Prozentzahlen. Demnach sind Erst- und Zweitaddition kinetisch kaum verschieden; das Monoaddukt **11a** kann aber in präparativ brauchbarem Ausmaß angereichert werden, wobei der Isolierung die chromatographisch glatte Trennbarkeit zugustehen kommt. Stärker als erwartet ist allerdings die sterische Behinderung des *syn*-Angriffs an **11a**, so daß **15a** auf diese Weise präparativ nicht zugänglich wird. Der 25proz. Polymeranteil unter den auf **14a/15a** ausgerichteten Bedingungen dürfte weitgehend auf das instabile Cope-Produkt **12a** zurückgehen. Bei 80°C zersetzt sich **11a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H-NMR) mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h zu einem rasch polymerisierenden Gemisch aus mindestens fünf Komponenten (**12a** und Isomere, z. B. **13a**)<sup>15</sup>. In Gegenwart des PdI<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sb]<sub>2</sub>-Katalysators<sup>16</sup> wird **11a** bei 40°C (CHCl<sub>3</sub>) quantitativ in den farblosen, kristallinen Pentaendiester **10a** umgewandelt.

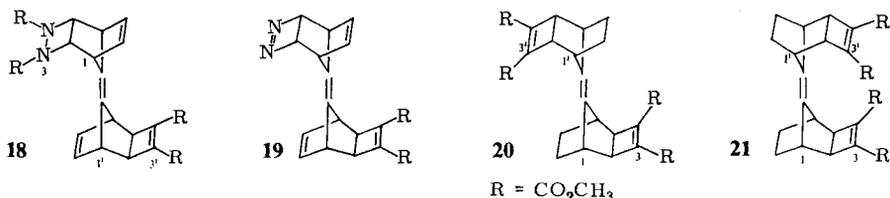


Tab. 1. Prozentuale Ausbeuten der Thermolyse von **6** in 20 Äquivv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester

	<b>6</b>	<b>11a</b>	<b>14a</b>	<b>15a</b>	<b>16a</b>	Polymere
70°C, 3 h	26	51	16	1	1	5
60°C, 2 d	<1	5	65	2	3	25

Daß in **12a** sehr rasch [1,5]-H-Verschiebungen z. B. zu **13a** ablaufen, geht aus Additionsversuchen mit vergleichsweise geringem ADM-Überschuß hervor. In einem  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgten Ansatz von **11a** mit nur 3.5 Äquiv. ADM ( $80^\circ\text{C}$ ) wird neben **14a/15a** statt **16a** ein 2:1-Addukt sichtbar und chromatographisch isoliert (ca. 80:20:1), dem auf Grund der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\text{CH}_2$ -Gruppe, 2 olefinische Protonen) die aus **13a** abgeleitete Struktur **17a** zugewiesen wird. Dabei bestehen Unsicherheiten insofern, als die NMR-Daten auch mit dem 2:1-Addukt kompatibel sind, welches sich auf ein drittes Tautomeres von **12a** (eine [1,5]-H-Verschiebung entgegen Uhrzeigersinn) zurückführen läßt, und als die Seite der Addition an **13** nicht geklärt ist<sup>12)</sup>.

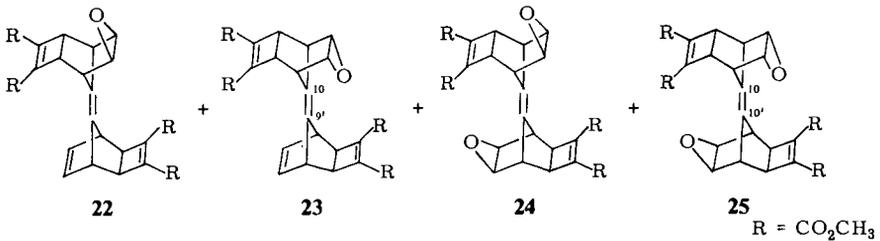
Die Leichtigkeit der Isomerisierung **11a**  $\rightarrow$  **12a** schränkt auch die Brauchbarkeit von **11a** für Reaktionen mit anderen, weniger reaktiven bishomodienophilen Partnern ein. So bestand im Zusammenhang mit der Photolyse bzw. Thermolyse von **14a** Interesse an der Azoverbindung **19**. Da sich jedoch **11a** mit Azodicarbonsäure-dimethylester (AzDM) erst oberhalb  $80^\circ\text{C}$  brauchbar rasch umsetzt, bleibt die Ausbeute an der Vorstufe **18** neben polymerem Material bescheiden (20–30%). **18** ist bei umgekehrter Reihenfolge der beiden Additionen – über das AzDM-Monoaddukt **34** – problemlos erhältlich.



Das gegenüber ADM bei  $[\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloadditionen aggressivere Dicyanacetylen wurde mit **6** in der Erwartung umgesetzt, daß sich wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Cyanreste der relative Anteil an *syn*-Bisaddukt (**15b**) signifikant erhöhen ließe. Diese Erwartung wurde nicht erfüllt. Bei dreifachem Überschuß an Dienophil und Totalumsatz ( $\text{CDCl}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 2 d) ist der Polymeranteil zwar geringer als bei der ADM-Reaktion, die prozentualen Anteile von **14b/15b** und (wahrscheinlich) **16b** sind aber weitgehend gleich. Es wurde deshalb auch nur das leicht abtrennbare **14b** rein isoliert; **15b/16b** wurden im Gemisch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert.

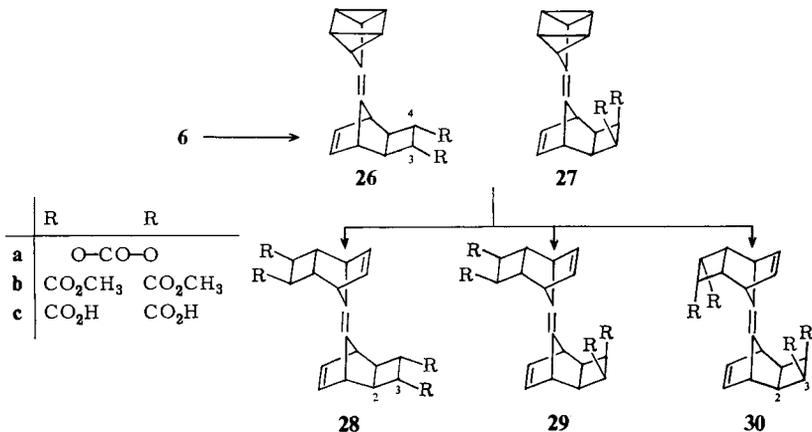
Die *exo*-Anordnung der Vierringe in den durchweg kristallinen  $[2 + 2 + 2]$ -Addukten **10a**, **11a**, **14a,b** und **15a,b** ist in üblicher Weise durch  $J_{1,2}(J_{1',2'}) \leq 1 \text{ Hz}$  gesichert. Dementsprechend weisen die Addukte auch eine für die  $\sigma$ -gekoppelte 1,5-Dien-Anordnung charakteristische langwellige UV-Absorption zwischen 257 und 264 nm auf<sup>17)</sup>. Bei nur geringfügigen, untypischen spektroskopischen Verschiedenheiten basiert die Unterscheidung von **14a,b/15a,b** auf den Ausbeuteverhältnissen. Sie ist durch die unten besprochene Röntgenstrukturanalyse von **14a** bewiesen. Auch für die unsymmetrischen 2:1-Addukte **16a,b/17a** sind die strukturellen Details durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren abgedeckt; mit der Einschränkung, daß hinsichtlich der Richtung der ADM-Addition an **12a,b/13a** angenommen werden mußte, daß diese von der dem Cyclobutenring abgewandten Seite des Cyclopentadiens erfolgt. Für **16a** werden wir unten den Beweis hierfür nachliefern.

Die katalytische Hydrierung von **14a/15a** zu den Tetrahydroderivaten **20/21** bereitet keine Schwierigkeiten, da die zentrale Doppelbindung auch bei großem  $H_2$ -Überschuß nicht tangiert wird. Auch die Epoxidierung bleibt auf die Norbornen-C=C-Doppelbindungen beschränkt. Mit knapp einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure fällt neben restlichem Edukt (32%) ein Gemisch der Mono-**22** (6%)/**23** (44%) und Diepoxide **24** (2%)/**25** (6%) an, aus dem **23** chromatographisch abgetrennt werden kann. Die *exo/endo*-Unterscheidung basiert auf vicinalen Kopplungswerten und typischen Verschiebungsdifferenzen<sup>18)</sup>. Bemerkenswert im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **23** ist der erhebliche  $\Delta\delta$ -Wert von 29.0 ppm für C-9' (145.7 ppm) und C-10 (116.7 ppm). Der Anisotropieeffekt des Epoxidsauerstoffs<sup>19)</sup> ist beim Vergleich mit  $\delta C-9(9')$  (133.9 ppm) für **14a** und  $\delta C-10(10')$  (128.6 ppm) für **25** keine hinreichende Erklärung. Es dürfte eine Polarisierung der zentralen C=C-Doppelbindung in **23** mitspielen, wie sie für Methylennorbornene bzw. Methylenbornadiene bekannt ist<sup>20)</sup>.



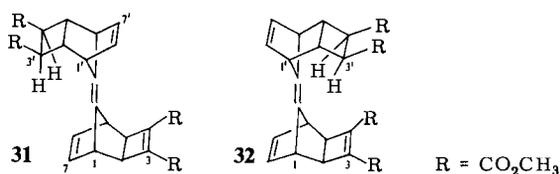
### Umsetzung mit olefinischen Dienophilen

Als potentielle Vorstufen für die Grundgerüste **1–5** wurden die Addukte von **6** mit Vinylencarbonat<sup>21)</sup> und Maleinsäureanhydrid (MSA) angestrebt. Vinylencarbonat, als träges Dienophil bekannt, reagiert bis 140–150°C nicht mit **6**. Bei noch höheren Temp. wird die Zersetzung von **6** beherrschend. MSA addiert sich in benzolischer Lösung ab 80°C. Für die Isolierung des Monoadduktes **26b** wird zweckmäßigerweise ein Äquivalent MSA (sied. Toluol) eingesetzt, das Rohgemisch zur besseren Trennung sofort mit Natriummethylat bzw. Diazomethan in die Diester umgewandelt. An Kieselgel können 48–52% **26b** von restlichem **6** (25–30%) und wenig der Bisaddukte abge-



trennt werden; **27b** wird nicht gefunden. In 75–80% Gesamtausbeute wurde bei Einsatz von vier Äquivalenten MSA und nach säurekatalysierter Veresterung ein Gemisch der drei kristallinen *anti*-Tetraester **28b–30b** gewonnen, deren Unterscheidung an Hand der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ( $J_{2,3} = 4.3$  bzw. 9.3 Hz) der Vierringprotonen gelingt. Bemerkenswert ist der hohe Anteil der *endo-cis*-Addition zu **29a** und **30a**, was bei Quadricyclan mit MSA (oder Maleindiester) nicht<sup>7)</sup> – sehr wohl aber mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Maleinsäuredinitril<sup>22)</sup> – bekannt ist.

Es ist bisher nicht gelungen, die aus **28b–30b** hergestellten *anti*-Tetracarbonsäuren **28c–30c** (mit jeweils *trans*-ständigen R-Resten) oxidativ mit Bleitetraacetat zum Grundgerüst **2** abzubauen. Ab 50°C (Pyridin) setzt zwar Gasentwicklung ein, nach Totumsatz findet sich jedoch kein monomeres Produkt.

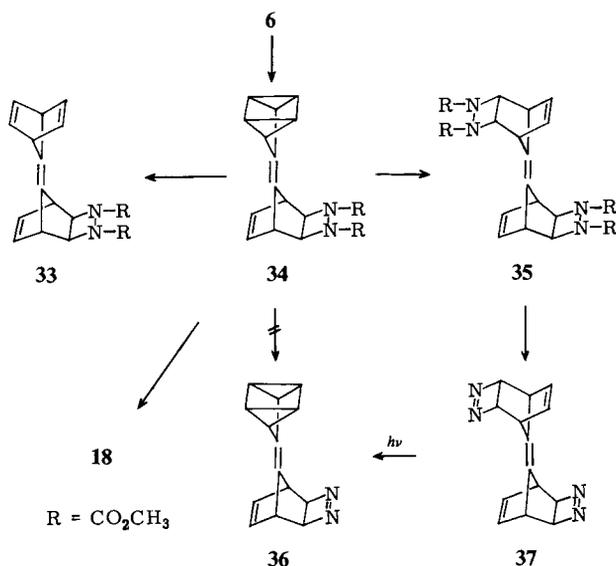


Über die ADM-Addition an **26b** (110°C) erhält man mit 75–80% Ausbeute ein Gemisch (1:2) der *anti/syn*-Addukte **31/32** ( $J_{2,3'} = J_{4,5'}$ , jeweils < 5 Hz). Aus den <sup>1</sup>H-NMR Verschiebungsänderungen bei Zusatz von Eu(DPM)<sub>3</sub> muß gefolgert werden, daß überraschend dem höher-anteiligen Isomeren die *syn*-Struktur **32** zukommt. So wird bei **31** das 7'(8')-H-Signal ( $\delta = 6.02$ ) viel stärker als das 7(8)-H-Signal ( $\delta = 6.37$ ) paramagnetisch verschoben. Bei **32** werden die entsprechenden Signale ( $\delta = 6.36, 6.10$ ) kaum, intensiv aber das 3'(4')-H-Signal ( $\delta = 2.37$ ) beeinflusst. Diese Effekte sind bei einer Komplexierung der jeweils gegenüberliegenden Estergruppen durchaus verständlich. Für die Richtigkeit dieser Zuordnung spricht auch die typisch verschiedene thermische Stabilität von **31** und **32**. Der für die Addukte **B** übliche, in **31** glatt ablaufende Cope-Prozeß ist nämlich in **32** sterisch erheblich behindert<sup>1)</sup>.

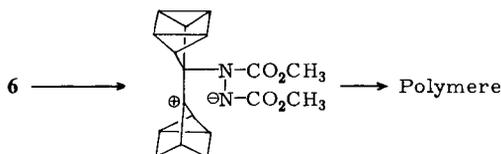
### Umsetzung mit Azo-Dienophilen

Mit dem Ziel, N=N-Partialchromophore in die Gerüste **1–5** einzubauen, wurde die Reaktivität von **6** gegenüber Azodicarbonsäure-dimethylester (AzDM)<sup>23,24)</sup> überprüft. Wie erwartet, setzt Umsetzung erst bei einer gegenüber der ADM-Reaktion deutlich erhöhten Temperatur – aber noch weit unterhalb der Zersetzungstemperatur von **6** (180°C) – ein. Wie sich indes unter mehrfach variierten Bedingungen herausstellte, muß immer ein 40–50proz. Polymeranteil in Kauf genommen werden. In siedendem Toluol (110°C) und mit ca. drei Äquivalenten AzDM werden umsatzbezogen 55% Monoaddukt **34** und 5% *anti*-Bisaddukt **35**, in reinem Dienophil (ca. 6 Äquivv., 100°C) 43% **35**, isoliert. Laut <sup>1</sup>H-NMR- und DC-Kontrolle tritt neben **35** das zu **15** analoge *syn*-Bisaddukt nicht auf. Anders als bei **26b** verläuft die ADM-Addition an **34** völlig einheitlich zu **18**; bei rund 25fachem ADM-Überschuß (90°C, 5 h) beträgt die Ausbeute an isoliertem Produkt 95%. Problemlos ist die katalytische  $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomeri-

sierung von **34** zu **33** (vgl. **11a** → **10a**). Glatt gelingt auch unter Standardbedingungen<sup>25)</sup> der Abbau des Tetraesters **35** zu der kristallinen, bis ca. 100°C stabilen Bisazo-Verbindung **37** (vgl. **2**), während **36** wegen der Empfindlichkeit des Quadricyclan-Restes auf diese Weise nicht aus **34** zugänglich ist. Aus den in anderem Zusammenhang durchgeführten Photolyseexperimenten<sup>2)</sup> geht hervor, daß **36** neben **6** das Produkt direkter bzw. indirekter Anregung von **37** ist<sup>26)</sup>.



Als eine von mehreren möglichen Ursachen für die geminderte Ausbeute an **34/35** bei der AzDM-Reaktion mit **6** wurde eine konkurrierende Addition an die zentrale C=C-Doppelbindung vermutet. Dieser Angriff sollte durch die Stabilität des Quadricyclan-Kations in der 1,4-dipolaren Zwischenstufe begünstigt sein, wobei letztere der Vierringbildung – eventuell unter Isomerisierung des Quadricyclan-Kations – durch Polymerisation ausweicht<sup>27)</sup>. Eine ausgeprägte Präferenz für derartige elektrophile Ad-

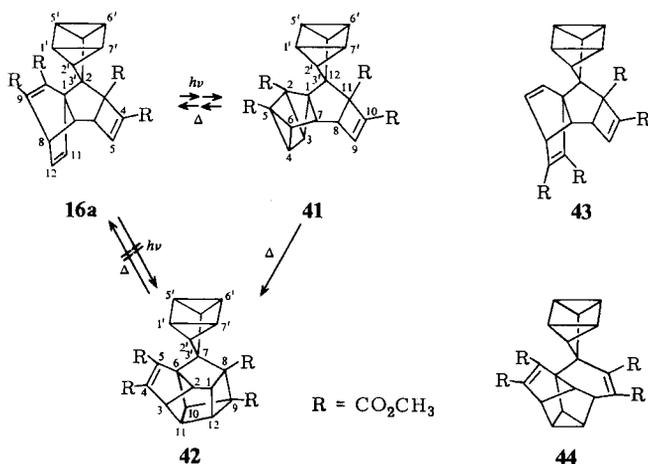


ditionen ist für das *N*-Phenyl-1,2,4-triazolindion (NPTD) an zahlreichen Vinylcyclopropan-Gerüsten<sup>28)</sup> bzw. gespannten Olefinen<sup>29)</sup> konstatiert worden. In Übereinstimmung mit diesen Literaturangaben reagiert **6** mit NPTD in Aceton langsam schon bei 0°, schnell bei 20°C zu einem in diesem Milieu schwerlöslichen, farblosen und durch Filtrieren praktisch rein (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) isolierten (64–80%) 1:1-Addukt (MS); laut <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle von Feststoff und Mutterlauge ist die Umsetzung einheitlich. Diese Art der Isolierung ist essentiell. Das Addukt ist nämlich in Lösung (CDCl<sub>3</sub>, Methanol)



## Eine intramolekulare $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloaddition

Bei der Strukturaufklärung von **16a** konnte spektroskopisch die Alternativstruktur **43** – resultierend aus dem Angriff von der zum aliphatischen Cyclopentadien-H in **12a** abgewandten Seite<sup>34)</sup> – nicht ausgeschlossen werden. Die Unterscheidung wäre eindeutig, sofern eine intramolekulare Photo- $[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloaddition zwischen der C4=C5-Cyclobuten- und der benachbarten unsubstituierten (**16a**) bzw. zweifach substituierten C=C-Doppelbindung (**43**), wenigstens in Konkurrenz zur üblicherweise sehr effizienten Norbornadien  $\rightarrow$  Quadricyclan-Isomerisierung (**16a**  $\rightarrow$  **41**), erreicht werden könnte. Da das UV-Maximum von **16a** ( $\lambda_{\max} = 247$  nm ( $\epsilon = 8200$ )) einen ausreichend langsamen Abfall aufweist, wurde – im Hinblick auf eventuelle Instabilität der Produkte bei kurzweiliger Anregung – mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 280$  nm (Pyrex) direkt angeregt. Spektroskopisch ( $^1\text{H-NMR}$ ) bzw. chromatographisch wird nur ein Photoprodukt gefunden, welches dann auch mit 75 % Ausbeute kristallin isoliert wird. Aus dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ersichtlich, daß bei Erhaltung des Cyclobutenringes ( $\lambda_{\max} = 221$  nm ( $\epsilon = 9500$ )) der zweite Quadricyclan-Teil von **41** entstanden ist. Die Unterscheidung **16a/43** wird schließlich aber dadurch erreicht, daß **41** bei  $110^\circ\text{C}$  einerseits die für derartig substituierte Quadricyclane<sup>11,35)</sup> in diesem Temperaturbereich übliche radikalische  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu **16a** erleidet (35 %), andererseits aber parallel eine  $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Bishomodien-Addition zu **42** (50 %) eingeht. Der Hexacyclus **42** ist trotz



der starken Verkantung im neu entstandenen Bicyclo[2.2.0]hexan-Teil in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bis mindestens  $150^\circ\text{C}$  stabil, was auch klar macht, daß **41** nicht über **42** zu **16a** rückisomerisiert wird. Im voll analysierten 360-MHz-Spektrum von **42** fällt vor allem die relativ große  $J_{10,12}$ -Kopplung von 5 Hz auf. Für gewinkelte starre Cyclobutanringe sind W-Kopplungen dieser Größenordnung jedoch bekannt<sup>36)</sup>. Auch in den übrigen  $J$ -Werten (z. B.  $J_{2,11} = 1$ ,  $J_{1,12} = 7.5$ ,  $J_{11,12} = 4$  Hz) kommen die sterischen Gegebenheiten von **42**, speziell die verschiedenen H,H-Interplanarwinkel, zum Ausdruck. Mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verträglich – mechanistisch allerdings unwahrscheinlich – wäre auch die Struktur **44**. Sie scheidet aber aus, nachdem das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nur zwei olefinische Gerüstkohlenstoffatome zuläßt.

Der Neuigkeitswert der Umwandlung von **41** → **42** liegt darin, daß nach zahlreichen intermolekularen Beispielen erstmals eine intramolekulare [ $\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2$ ]-Cycloaddition realisiert wurde<sup>3)</sup>. Daß sie in **41** zum Zuge kommt, ist den günstigen stereoelektronischen Verhältnissen zuzuschreiben. Bei einem Abstand von jeweils ca. 3.2 Å zwischen den beteiligten Zentren (C-3(4) und C-9(10)) ist die Cyclobuten-C=C-Doppelbindung in der für diesen Additionstyp notwendigen *exo*-Orientierung fixiert. Dieser entropische Vorteil kompensiert offensichtlich auch den Nachteil einer erheblichen Parallelverschiebung der in Wechselwirkung tretenden  $\pi$ - und Walsh-Orbitale (Abb. 1), deren Achsen allerdings weitgehend in einer gemeinsamen Ebene liegen.

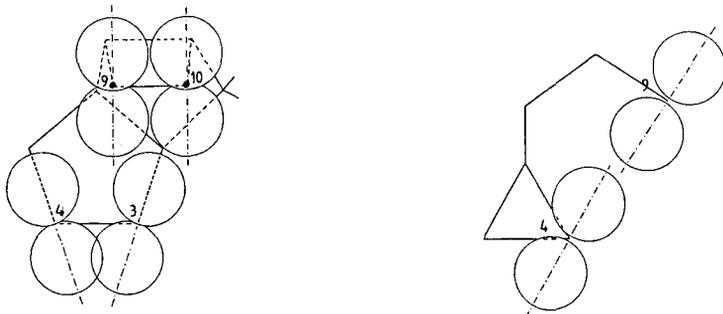


Abb. 1. Orbitalausrichtung an C3(4) und C9(10) in **41**

### Röntgenstrukturanalysen von **14a** und **23**

Zur Beurteilung der für die Thermolyse<sup>1)</sup> und Photolyse-Reaktionen<sup>2)</sup> in den *anti/syn*-Pentaen-Gerüsten **14a/15a** maßgeblichen „through-space“-Wechselwirkungen, insbesondere für eine Erklärung der durch den Epoxidsauerstoff in **23** verursachten Unterschiede im Photoverhalten, war es wichtig, die genauen Strukturdaten zu kennen. Für **14a** und **23** wurden deshalb Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Wie Tab. 2 zu entnehmen ist, kristallisieren die Verbindungen **14a** und **23** isomorph im monoklinen System. Durch Kristallisation um ein Symmetriezentrum ( $Z = 2$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$ ) ergibt sich kristallographisch zwingend die Molekülsymmetrie  $\bar{1}$  ( $C_i$ ). Für **23** folgt hieraus ein Fehlordnungsproblem der Epoxid-Gruppe. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die für beide Moleküle gefundenen identischen Gerüste in vergleichbarer Anordnung und Numerierung aller Atome. Das Inversionszentrum beider Moleküle befindet sich zwischen den Brückenkopf- $C_{sp^2}$ -Atomen C9 und C9'. Durch die *exo*-Anordnung der anellierten Vierringe C1, C2, C3, C4 (C1', C2', C3', C4') in Verbindung mit der nahezu koplanaren Anordnung der Gruppe C5, C9, C8 (C5', C9', C8') (Torsionswinkel C5'–C9'–C9–C5: 5.36°) ergeben sich mittlere intramolekulare Abstände der Doppelbindungen C1=C2 zu C6'=C7' von 4.415 Å in **14a** bzw. 4.406 Å in **23**. Während sämtliche C–C-Abstände wie auch Winkel des Bicycloheptengerüstes (C3 bis C9) (s. Tab. 3) den Erwartungswerten entsprechen, fällt in beiden Molekülen die Bindung C3–C4 (C3'–C4') (1.585 bzw. 1.592 Å) aus diesem Rahmen. Die gefundenen Werte zeigen starke Spannungen in diesem Teil des Kohlenstoffgerüstes an. Packungs-

effekte im Kristallgitter stören die Koplanarität und damit die Konjugation der an C1 und C2 befindlichen Methoxycarbonylgruppen (Torsionswinkel C12–C1–C2–C10: 6.39°). Auch die Isomorphie zwischen **14a** und **23** zeigt an, daß die Einbringung dieser Epoxy-Gruppe das Grundgerüst des Moleküls nur wenig stört (s. Tab. 3).

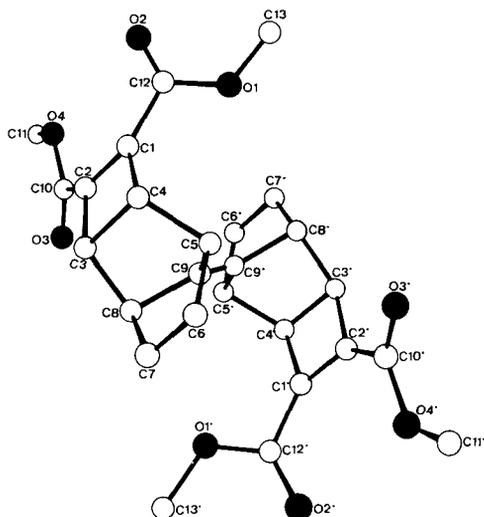


Abb. 2. Kristallstruktur von **14a** (die Numerierung entspricht nicht der Nomenklatur)

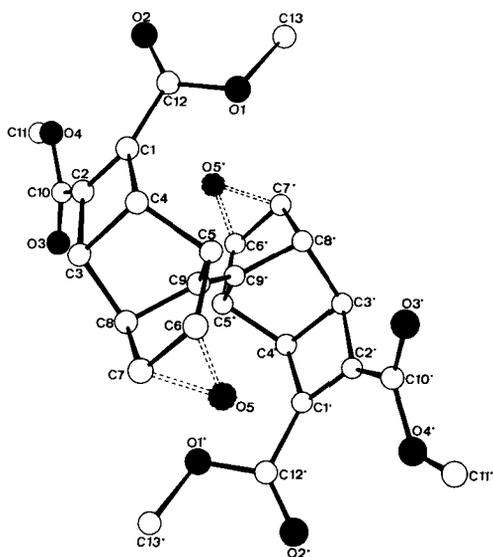


Abb. 3. Kristallstruktur von **23** (die Numerierung entspricht nicht der Nomenklatur; die Positionen O5 und O5' sind jeweils zu 50% besetzt)

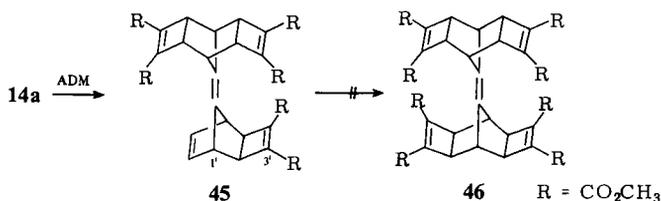
Tab. 2. Kristalldaten von **14a** und **23**\*)

	<b>14a</b>	<b>23</b>
	$C_{26}H_{24}O_8$	$C_{26}H_{24}O_9$
Mol.-Masse	464.45	480.45
$a$ (Å)	9.7661(4)	9.833(1)
$b$ (Å)	9.0212(4)	8.980(1)
$c$ (Å)	13.1861(5)	13.160(2)
$\beta$ (°)	74.376(3)	106.003(7)
$d_{\text{ber}}$ (gcm <sup>-3</sup> )	1.379	1.428
$Z$	2	2
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1118.79	1116.95
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Nonius Diffraktometer CAD-4; Nickel-Filter; $\lambda(\text{Cu-K}\alpha)$ = 1.54178 Å		
gem. Reflexe	2354	2514
davon unbeobachtet ( $I/\sigma(I) \leq 2.0$ )	872	448
$R$	0.045	0.061
$R_w$	0.049	0.125

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50095, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Anmerkungen

Mit dem gut zugänglichen Tetraester **14a** haben wir die Chancen eruiert, durch photochemische oder katalysierte Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) zu ersten Derivaten von **4** und **5** ( $X = \text{CR}$ ) zu kommen. Wie das Produktverhältnis **14a**/**15a** vermuten läßt, muß die *syn*-Anellierung zu **45** und mehr noch zu **46** erheblich sterisch behindert sein. Es überrascht deshalb wenig, daß die schon in einfachen Norbornen-Modellen<sup>37)</sup> nicht sehr ergiebige Photoaddition von ADM im Falle von **14a** völlig versagt. Unter mehrfach modifizierten Bedingungen werden immer nur die Photoprodukte von **14a** gefunden<sup>2)</sup>. Mit dem  $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4]$ -Katalysator<sup>38)</sup> ließ sich in Modellstudien zwar die Ausbeute der thermischen [2 + 2]-Addition von ADM an Norbornen von 21 auf 60% (75% Umsatz) steigern, unter gleichen Bedingungen bzw. auch bei größeren Katalysator- und ADM-Anteilen blieb **14a** aber weitgehend unverändert; län-



Tab. 3. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°)

a) Abstände			b) Winkel		
	<u>14a</u>	<u>23</u>		<u>14a</u>	<u>23</u>
C1-C2	1.347(3)	1.347(4)	C2-C1-C4	94.7(2)	94.6(2)
C1-C4	1.522(3)	1.517(4)	C4-C1-C12	132.0(2)	131.4(2)
C1-C12	1.478(3)	1.485(4)	C2-C1-C12	132.5(2)	132.7(3)
C2-C3	1.518(3)	1.519(4)	C1-C2-C3	94.3(2)	94.6(2)
C2-C10	1.478(3)	1.482(4)	C1-C2-C10	134.7(2)	133.6(3)
C3-C4	1.585(3)	1.592(4)	C3-C2-C10	129.1(2)	129.7(2)
C3-C8	1.554(3)	1.552(4)	C2-C3-C4	85.8(2)	85.3(2)
C4-C5	1.555(3)	1.558(4)	C2-C3-C8	116.2(2)	115.5(2)
C5-C6	1.531(3)	1.528(4)	C4-C3-C8	103.0(2)	103.2(2)
C5-C9	1.518(3)	1.521(4)	C1-C4-C3	85.2(2)	85.4(2)
C6-C7	1.322(4)	1.395(4)	C1-C4-C5	116.0(2)	115.9(2)
C7-C8	1.527(4)	1.536(4)	C3-C4-C5	102.5(2)	102.6(2)
C8-C9	1.515(3)	1.508(4)	C4-C5-C6	104.3(2)	104.3(2)
C9-C9*	1.313(3)	1.314(4)	C4-C5-C9	100.3(2)	99.8(2)
C10-O3	1.204(3)	1.205(4)	C6-C5-C9	99.0(2)	99.8(2)
C10-O4	1.316(3)	1.327(4)	C5-C6-C7	107.9(2)	107.1(2)
C11-O4	1.449(5)	1.439(5)	O5-C6-C7		62.7(2)
C12-O1	1.343(3)	1.341(4)	O5-C7-C6		59.8(3)
C12-O2	1.189(3)	1.200(4)	C6-C7-C8	108.3(2)	106.6(2)
C13-O1	1.444(4)	1.444(4)	C3-C8-C7	104.8(2)	104.3(2)
O5-C6		1.431(6)	C3-C8-C9	99.9(2)	99.8(2)
O5-C7		1.471(5)	C7-C8-C9	98.9(2)	100.0(2)
			C5-C9-C8	97.0(2)	98.0(2)
			C5-C9-C9*	131.2(2)	130.5(2)
			C8-C9-C9*	131.7(2)	131.4(3)
			C2-C10-O3	123.1(2)	122.9(3)
			C2-C10-O4	113.6(2)	113.1(3)
			O3-C10-O4	123.3(3)	123.9(3)
			C10-O4-C11	116.6(3)	116.3(3)
			C1-C12-O1	109.4(2)	109.1(2)
			C1-C12-O2	126.5(2)	126.0(3)
			O1-C12-O2	124.1(2)	124.9(3)
			C12-O1-C13	117.3(2)	117.4(2)

gere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen führen hauptsächlich zu Folgereaktionen von **14a**. Im bislang besten Fall wurden chromatographisch hauptsächlich Thermolyseprodukt von **14a**<sup>1)</sup> und Benzolhexacarbonsäure-hexamethylester (aus ADM)<sup>39)</sup> und nur sehr wenig (2.5 %) **45** erhalten. Weitere Bemühungen in Richtung auf **45** bzw. **46** wurden daraufhin in der Erwartung zurückgestellt, daß solche Additionen an die esterfreien Grundgerüste **2/3** (X = CH) leichter und selektiver erreichbar sein würden. Zu überprüfen ist auch die Lewis-Säure-katalysierte Addition von Acetylen-Derivaten<sup>40)</sup> an das aus **6** herstellbare Binorbornadienyliden<sup>4)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementanalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 457. – UV: Zeiss DMR 21. –  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian EM 390, Bruker WM 250, HX 360 (wo nicht anders spezifiziert, sind die 90-MHz-Daten angegeben;  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ; die mit \* gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4.

### Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an 6

a) *Herstellung von 11a*: Die Lösung von 5.0 g (27.8 mmol) **6** in 50 g (350 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) wird 3 h bei 70 °C ( $\text{N}_2$ ) gerührt. Überschüss. ADM wird bei 45 °C/1 Torr, schließlich bei 60 °C Badtemp. und ca. 0.2 Torr, abdestilliert. Der Rückstand wird an 550 g (5/100 cm) Kieselgel chromatographiert. Mit 1.5 l Cyclohexan/Essigester (9:1), dann 1.5 l Benzol/Essigester (9:1) und endlich mit Benzol/Essigester (2:1) werden 1.3 g (26 %) **6**, wenig ADM, 4.5 g (51 %) **11a**, 2.0 g (16 %) **14a** und 0.40 g (3 %) eines Gemisches aus **15a** und **16a** eluiert. Alle ADM-Addukte kristallisieren aus Methanol in farblosen Kristallen ( $R_{\text{F}}$ -Werte s. Tab. 4).

b) *Herstellung von 14a*: Die Lösung von 745 mg (4.1 mmol) **6** in 10 g (70 mmol) ADM wird 2 d bei 60 °C ( $\text{N}_2$ ) gerührt. Dann wird langsam auf –5 °C abgekühlt und der kristalline Niederschlag nach 12 h abgesaugt. Aus Methanol 900 mg **14a**. Das Filtrat wird mit der von Methanol befreiten Mutterlauge vereint, überschüss. ADM bei 45 °C/1 Torr abdestilliert und der Rückstand an 120 g (3/50 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Folgende Fraktionen werden nacheinander eluiert ( $R_{\text{F}}$ -Werte s. Tab. 4): Spuren von **6**, ADM, 60 mg (5 %) **11a**, 350 mg **14a** (insgesamt also 1.25 g (65 %)) und eine letzte Fraktion, die durch mehrmaliges Chromatographieren an Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) in 47 mg (2 %) **15a** und 60 mg (3 %) **16a** aufgetrennt werden kann.

Tab. 4.  $R_{\text{F}}$ -Werte und Nachweis der Produktkomponenten bei der Addition von ADM an **6**

Verb.	$R_{\text{F}}$	Laufmittel		UV	$\text{I}_2$	$\text{KMnO}_4$
<b>6</b>	0.5	Cyclohexan/Essigester	(9:1)	–	×	×
ADM	0.35	Benzol/Essigester	(9:1)	×	–	×
<b>11a</b>	0.2	Benzol/Essigester	(9:1)	×	×	×
<b>14a</b>	0.4	Benzol/Essigester	(2:1)	×	×	×
	0.55	Methylenchlorid/Ether	(3:1)	×	×	×
<b>15a</b>	0.35	Methylenchlorid/Ether	(3:1)	×	×	×
<b>16a</b>	0.5	Methylenchlorid/Ether	(3:1)	×	×	×

9-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-(1  $\alpha$ , 2  $\beta$ , 5  $\beta$ , 6  $\alpha$ -tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**10a**): Die Lösung von 130 mg (0.40 mmol) **11a** und 30 mg (0.030 mmol)  $\text{PdI}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}]_2^{16}$  in 3 ml Chloroform ( $\text{N}_2$ ) wird bei 40 °C Badtemp. bis zum völligen Umsatz ( $^1\text{H}$ -NMR, 10 h) gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an 30 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Nach dem tiefroten Katalysator wird **10a** ( $R_{\text{F}} = 0.45$ ) eluiert. Es kristallisiert aus wenig Methanol in farblosen Kristallen: 120 mg (92%), Schmp. 102 °C. – IR (KBr): 3040, 2990, 2940, 1730, 1710, 1640, 1430  $\text{cm}^{-1}$ . – UV(Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 262 nm (2100). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.77 (m, 2',3'-H\*), 6.68 (m, 5',6'-H\*), 6.23 (m, 7-,8-H), 3.79 (m, 2OCH<sub>3</sub>, 1',4'-H), 3.13 (m, 1-,6-H), 2.55 (s, 2-,5-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.54 H 5.44

*9-(Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-3-yliden)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (11a):* Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 95 °C. – IR (KBr): 2950, 1710, 1620, 1435, 1425 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 263 nm (2200). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.48 (m, 7-,8-H), 3.79 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 3.41 (m, 1-,6-H), 2.70 (s, 2-,5-H), 1.9–1.3 (m, 6H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 322 (9%, M<sup>+</sup>), 263 (46, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 231 (41), 204 (47), 203 (100), 202 (60).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.28 H 5.51

*anti-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dienyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (14a):* Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 184 °C. In Lösung (CDCl<sub>3</sub> oder Tetrachlorethylen) isomerisiert **14a** langsam oberhalb 120 °C ( $t_{1/2}$  ca. 9 h)<sup>1)</sup>. – IR (KBr): 2950, 1715, 1625, 1430 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 264 nm (3750). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.24 (m, 7-,7'-,8-,8'-H), 3.79 (s, 4OCH<sub>3</sub>), 3.07 (m, 1-,1'-,6-,6'-H), 2.57 (s, 2-,2'-,5-,5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.9 (s, CO), 145.2 (s, C-3,-3',-4,-4'), 136.2 (d, C-7,-7',-8,-8'), 133.9 (s, C-9,-9'), 51.7 (q, OCH<sub>3</sub>), 44.7 (d, C-2,-2',-5,-5'), 42.2 (d, C-1,-1',-6,-6'); <sup>1</sup>J<sub>C-1,H</sub> = 152, <sup>1</sup>J<sub>C-2,H</sub> = 155, <sup>1</sup>J<sub>C-7,H</sub> = 173, <sup>1</sup>J<sub>OCH<sub>3</sub>,H</sub> = 147 Hz.

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 **14a**: Gef. C 67.06 H 5.11

**15a**: Gef. C 66.95 H 5.20

*syn-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dienyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (15a):* Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 201 °C. – IR (KBr): 3000, 2950, 2840, 1740, 1700, 1630, 1435 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 257 nm (3800). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.43 (m, 7-,7'-,8-,8'-H), 3.88 (s, 4OCH<sub>3</sub>), 3.21 (m, 1-,1'-,6-,6'-H), 2.53 (s, 2-,2'-,5-,5'-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 464 (100%, M<sup>+</sup>), 433 (36), 432 (31, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 373 (67).

*Spiro[(1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,6 $\beta$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha$ )-tetracyclo[6.2.2.0<sup>1,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]dodeca-4,9,11-trien-2,3'-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan]-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester (16a):* Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 189 °C (Zers.). – IR (KBr): 3070, 3010, 2950, 1725, 1600, 1550, 1435 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 247 nm (8200). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 6.76 (d, 11-H), 6.70 (d, 5-H), 6.42 (dd, 12-H), 4.16 (m, 8-H), 3.75 (s), 3.73 (s), 3.72 (s), 3.61 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 7-H), 3.42 (s, 6-H), 1.9–1.4 (m, 6H),  $J_{5,6} = 1$ ,  $J_{6,7} = 7$ ,  $J_{7,8} = 1$ ,  $J_{8,12} = 3$ ,  $J_{11,12} = 5$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.9 (3-CO), 166.8, 163.7, 161.9 (CO), 157.7 (C-9\*), 154.5 (C-11), 152.7 (C-10\*), 146.8 (C-12), 134.7 (C-5), 131.2 (C-4), 85.9 (C-7), 79.8, 72.6, 58.3 (C-1,-2,-3), 52.0, 51.7, 51.6, 51.3 (OCH<sub>3</sub>), 51.3, 50.2 (C-6,-8), 31.3, 28.3 (C-2',-4'), 18.6, 17.3, 17.2, 16.2 (C-1',-5',-6',-7'). – MS (70 eV):  $m/e$  = 464 (0.1%, M<sup>+</sup>), 373 (100, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH – CH<sub>3</sub>OH), 315 (78), 283 (64), 226 (66).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 **16a**: Gef. C 66.99 H 5.15

**17a**: Gef. C 67.11 H 5.03

*Spiro[tetracyclo[7.2.1.0<sup>1,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]dodeca-4,7,10-trien-2,3'-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan]-3,4,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (17a):* Die Lösung von 60 mg (0.19 mmol) **11a** und 100 mg (0.70 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) in 0.4 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird auf 80 °C erhitzt. Nach 18 h ist laut <sup>1</sup>H-NMR **11a** völlig verbraucht bzw. liegen **14a**, **15a** und **17a** im groben Verhältnis 80:20:1 vor. Signale irgendwelcher Zwischenprodukte können im Verlauf der Reaktion nicht gesehen werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von wenig Methanol kristallisiert **14a** aus. Die Mutterlauge wird an 6 g (1/30 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Nach ADM wird **17a** ( $R_F = 0.4$ ) eluiert. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 140 °C (Zers.). – IR (KBr): 3080, 3010, 2960, 1740, 1720, 1615, 1608, 1440, 1320, 1308, 1280, 1263 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta$  = 6.98 (d, 5-H), 6.27 (d, 8-H), 4.09 (m, 9-H), 3.97 (br.s, 6-H), 3.89 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.37 (dd,

12a-H\*), 2.23 (dd, 12b-H\*), 1.78, 1.72, 1.68, 1.60, 1.53, 1.49 (1',-2',-4',-5',-6',-7'-H);  $J_{5,6} = 1$ ,  $J_{6,8} \approx 0.5$ ,  $J_{8,9} = 3$ ,  $J_{9,12a} = J_{9,12b} = 1.5$ ,  $J_{12a,12b} = 6.5$  Hz.

*anti/syn-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dienyliden]-3,3',4,4'-tetracarbo-*  
*nitril (14b/15b)*: Die Lösung von 180 mg (1.0 mmol) **6** und 230 mg (3.0 mmol) Dicyanacetylen in  
5 ml Chloroform wird bei 60°C gerührt. Nach 2 d zieht man i. Vak. das Lösungsmittel ab und  
chromatographiert den schwarzen Rückstand an Kieselgel (2/40 cm, 50 g, Methylchlorid/Aceton  
9:1). Nach restlichem Dicyanacetylen werden 230 mg (70%) **14b** (farblose Kristalle aus Chloroform,  
Schmp. 237°C), anschließend 68 mg (20%) eines 5:4-Gemisches **15b/16b** (Schmp. 180–195°C) eluiert.

**14b**: IR (KBr): 3070, 2980, 2220, 1602, 1558, 1301, 1231, 1180, 1138, 942, 817, 728, 713,  
631 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 276$  nm (3130). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 180 MHz):  $\delta = 6.47$   
(m, 7-,7',-8-,8'-H), 3.17 (m, 1-,1',-6-,6'-H), 2.88 (br.s, 2-,2',-5-,5'-H).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (332.4) Ber. C 79.50 H 3.64 N 16.86 Gef. C 79.20 H 3.48 N 17.20

**15b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 180 MHz):  $\delta = 6.47$  (m, 7-,7',-8-,8'-H), 3.38 (m, 1-,1',-6-,6'-H), 2.94  
(br.s, 2-,2',-5-,5'-H).

*anti-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-3-enyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-*  
*tetramethylester (20)*: 500 mg (1.08 mmol) **14a** werden in 50 ml Methylchlorid über Palladium/  
Calciumcarbonat (10%) bei Raumtemp. hydriert. Nach ca. 20 h (ca. 50 ml H<sub>2</sub>-Verbrauch) wird  
filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 470 mg  
(93%) farblose Kristalle, Schmp. 178°C. – IR (KBr): 2980, 2960, 2880, 1745, 1720, 1430 cm<sup>-1</sup>.  
– UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 229$  nm (13000). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.81$  (s, 4 OCH<sub>3</sub>),  
2.72 (s, 2-,2',-5-,5'-H), 2.60 (m, 1-,1',-6-,6'-H), 1.6–1.1 (m, 8H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$   
161.7 (s, CO), 142.7 (s, C-3,-3',-4,-4'), 133.2 (s, C-9,-9'), 51.6 (q, OCH<sub>3</sub>), 46.6 (d, C-2,-2',-5-,5'),  
38.3 (d, C-1,-1',-6-,6'), 27.0 (dd, C-7,-7',-8,-8').

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> (468.5) Ber. C 66.67 H 5.98 Gef. C 66.44 H 6.05

*Epoxidierung von 14a*: Die Lösung von 3.0 g (6.5 mmol) **14a** und 1.1 g (5.5 mmol) 85proz.  
*m*-Chlorperbenzoesäure in 100 ml Methylchlorid wird 16 h bei 20°C gerührt. Es wird mit  
NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser ausgewaschen, nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lö-  
sungsmittels i. Vak. der Rückstand an 300 g (3/90 cm) Kieselgel mit je 1 l Methylchlorid/Ether  
(9:1, dann 3:1) chromatographiert. Nacheinander werden eluiert ( $R_F$ -Werte in Methylchlorid/  
Ether 3:1) 970 mg (32%) **14a** ( $R_F = 0.55$ ), 180 mg (6%) **22** ( $R_F = 0.45$ ), mindestens zwei Pro-  
dukte in Ausbeuten < 0.5%, 1.35 g (44%) **23** ( $R_F = 0.2$ ) und 200 mg (6%) **25** ( $R_F = 0.1$ ). Die  
Fraktion von **23** enthält zu ca. 5% eine Substanz gleicher Symmetrie, jedoch ohne olefinische  
Protonen und mit einer um 16 größeren Molmasse (**24**).

*anti-10-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-9-yliden]-*  
*8-oxa-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-tetracyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]dec-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester*  
**(22)**: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 197°C. – IR (KBr): 2990, 2950, 1730, 1710, 1630,  
1430 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\epsilon_{265\text{nm}} = 3700$ ,  $\epsilon_{230\text{nm}} = 8500$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.17$   
(m, 7',-8'-H), 3.77 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.70 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.37 (m, 7-,9-H), 3.02 (m, 1',-6'-H), 2.92 (s,  
2-,5-H), 2.73 (m, 1-,6-H), 2.60 (s, 2',-5'-H).

*anti-10-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-9-yliden]-*  
*8-oxa-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,9 $\beta$ )-tetracyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]dec-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester*  
**(23)**: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 204°C (Zers.). – IR (KBr): 3000, 2950, 1720,  
1630, 1430 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\epsilon_{265\text{nm}} = 3500$ ,  $\epsilon_{230\text{nm}} = 9400$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$   
6.22 (m, 7',-8'-H), 3.79 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.12 (m, 7-,9-H, 1',-6'-H), 3.01 (m,  
1-,6-H), 2.88 (s, 2-,5-H), 2.59 (s, 2',-5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 162.2$  (s, CO), 161.2 (s,

CO), 145.7 (s, C-9'), 145.0 (s, C-3',-4'), 142.6 (s, C-3,-4), 136.1 (d, C-7',-8'), 116.7 (s, C-10), 51.7 (q, OCH<sub>3</sub>), 50.5 (d, C-7,-9), 44.6 (d, C-2',-5'), 44.1 (d, C-2,-5), 42.7 (d, C-1',-6'), 41.1 (d, C-1,-6).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 22: Gef. C 65.16 H 4.89

23: Gef. C 64.83 H 5.13

*anti-10,10'-Bi[8-oxa-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,9 $\beta$ )-tetracyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>.0<sup>7,9</sup>]dec-3-enyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (25)*: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 255 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 1730, 1630, 1440 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 234 nm (12000). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.87 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 4H), 3.16 (s, 4H), 2.95 (s, 2,-2',-5,-5'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.7 (s, CO), 142.5 (s, C-3,-3',-4,-4'), 128.6 (s, C-10,-10'), 51.8 (q, OCH<sub>3</sub>), 50.7 (d, C-7,-7',-9,-9'), 43.9 (d, C-2,-2',-5,-5'), 41.5 (d, C-1,-1',-6,-6').

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (496.5) Ber. C 62.90 H 4.84 Gef. C 62.71 H 5.04

#### Addition von Maleinsäureanhydrid an 6

a) *Herstellung von 26b*: Die Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) **6** und 600 mg (6.1 mmol) frisch sublimiertem Maleinsäureanhydrid (MSA) in 25 ml Toluol wird 12 h rückfließend gekocht, anschließend zu einer Lösung von 450 mg (17.4 mmol) Natrium in 100 ml wasserfreiem Methanol gegeben und 12 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wird mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und mit jeweils 150 ml Wasser und Ether versetzt. Die wäßr. Phase wird noch zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die gesammelten Ether-Extrakte werden zweimal mit je 75 ml Wasser gewaschen, die org. Phase mit 12 ml einer etherischen Diazomethanlösung (ca. 0.8 mol/l) versetzt und 5 min gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung über NaSO<sub>4</sub> getrocknet. 1.85 g Rohprodukt werden an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Nacheinander werden 280 mg (28 %) **6**, 860 mg (48 %) **26b** und 200 mg (8 %) eines Gemisches von Tetraestern eluiert und aus Methanol umkristallisiert. R<sub>F</sub>-Werte in Benzol/Essigester (3:1): **6** 0.65, **26b** 0.5, Tetraester ca. 0.4.

b) *Herstellung von 28b – 30b*: Die Lösung von 850 mg (4.7 mmol) **6** und 1.79 g (18.2 mmol) MSA in 20 ml wasserfreiem Benzol wird 24 h rückfließend gekocht. Schwerlösliche MSA-Addukte fallen aus. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und überschüss. MSA bei 0.1 Torr sublimiert. Der Rückstand wird mit 60 ml wasserfreiem Methanol und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure 16 h rückfließend gekocht, wobei eine klare Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an 160 g (3/60 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) chromatographiert. Nach 950 mg (43 %) **28b** (R<sub>F</sub> = 0.43) eluiert man 750 mg eines 5:1-Gemisches von (28 %) **29b** (R<sub>F</sub> = 0.3) und (6 %) **30b** (R<sub>F</sub> = 0.25). Der Rest, vermutlich polymeres Material, bleibt auf der Säule zurück. Das **29b/30b**-Gemisch wird durch wiederholte Chromatographie an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Methylenchlorid/Ether (9:1) getrennt.

*9-(Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-3-yliden)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (26b)*: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 105 °C. – IR (KBr): 3060, 2960, 1730, 1435 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.23 (m, 7,-8-H), 3.65 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.28 (m, 1,-6-H), 2.75 (m, 3,-4-H), 2.48 (m, 2,-5-H), 1.82 (m, 4H), 1.63 (m, 2H).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 73.83 H 6.00

*anti-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-enyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (28b)*: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 217 °C. – IR (KBr): 2960, 1735, 1435 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\delta$  = 6.22 (m, 7,-7',-8,-8'-H), 3.65 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 3.13 (m, 1,-1',-6,-6'-H), 2.54 (m, 3,-3',-4,-4'-H), 2.46 (m, 2,-2',-5,-5'-H); J<sub>2,3</sub> = 4.3, J<sub>2,5</sub> = 6.5,

$J_{3,4} = 10$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.2$  (s, CO), 136.1 (d, C-7,-7',-8,-8'), 133.3 (s, C-9,-9'), 51.8 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 45.9 (d, C-1,-1',-6,-6'), 39.9 (d, C-3,-3',-4,-4'), 38.7 (d, C-2,-2',-5,-5').

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (466.5) Ber. C 66.67 H 5.98 **28b**: Gef. C 66.66 H 5.88

**29b**: Gef. C 66.38 H 5.86

**30b**: Gef. C 66.21 H 6.01

*anti-9-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]non-7-en-9-yliden)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]non-7-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (29b)*: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 179°C. – IR (KBr): 2960, 1740, 1725, 1435  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.28$  (m, 7,-8-H), 6.05 (m, 7',-8'-H), 3.70 (m, 1,-6-H), 3.63 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.60 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.47 (m, 3,-4-H), 3.12 (m, 1',-6'-H), 2.50 (m, 3,-4-H), 2.33 (m, 2,-2',-5,-5'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.6$  (s, CO), 170.4 (s, CO), 138.2 (d), 134.2 (d), 133.0 (s, C-9,-9'), 51.7 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 51.4 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 46.1 (d, C-1',-6'), 44.3 (d, C-1,-6), 39.6 (d), 39.2 (d), 38.8 (d), 37.1 (d).

*anti-9,9'-Bi[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]non-7-enyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (30b)*: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 258°C. – IR (KBr): 3050, 2960, 2950, 1740, 1425  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 6.02$  (m, 7,-7',-8,-8'-H), 3.56 (s, 4  $\text{OCH}_3$ ), 3.53 (m, 1,-1',-6,-6'-H), 3.45 (m, 3,-3',-4,-4'-H), 2.27 (m, 2,-2',-5,-5'-H);  $J_{2,3} = 9.3$ ,  $J_{2,5} = 7.1$ ,  $J_{3,4} = 12.8$  Hz.

*anti/syn-9-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]non-7-en-9-yliden)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (31/32)*: Die Lösung von 300 mg (0.92 mmol) **26b** und 300 mg (2.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) in 10 ml Toluol wird 24 h rückfließend erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) chromatographiert. Zunächst werden überschüss. ADM und restliche Spuren von **26b**, dann 340 mg (79%) **31/32** ( $R_F = 0.1$ ) (1:2) eluiert. Der Rest bleibt – vermutlich polymer – auf der Säule. Bei der Trennung durch – eventuell wiederholte – Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) wird **31** vor **32** eluiert. Aus Methanol 100 mg **31** (23%), Schmp. 135°C) und 210 mg **32** (49%, Schmp. 162°C).

**31**: IR (KBr): 3000, 2950, 1740, 1720, 1710, 1630, 1435  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 262 nm (1900). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.37$  (m, 7,-8-H), 6.02 (m, 7',-8'-H), 3.75 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.63 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.20 (m, 1,-6-H), 2.93 (m, 1',-6'-H), 2.62 (s, 2,-5-H), 2.53 (m, 3',-4'-H), 2.35 (m, 2',-5'-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (466.5) Ber. C 66.94 H 5.62 **31**: Gef. C 66.82 H 5.55

**32**: Gef. C 66.71 H 5.56

**32**: IR (KBr): 2980, 2950, 1740, 1730, 1700, 1625, 1435  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 259 nm (2000). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.36$  (m, 7,-8-H), 6.10 (m, 7',-8'-H), 3.74 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.63 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.22 (m, 1,-6-H), 3.02 (m, 1',-6'-H), 2.63 (s, 2,-5-H), 2.37 (m, 3',-4'-H), 2.30 (m, 2',-5'-H).

#### Addition von Azodicarbonsäure-dimethylester an 6

a) *Herstellung von 34*: Die Lösung von 320 mg (1.78 mmol) **6** und 720 mg (4.92 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester (AzDM) in 15 ml destilliertem Toluol wird 9 h rückfließend erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an 50 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Nach 40 mg (12%) **6** ( $R_F = 0.6$ ) und restlichem AzDM ( $R_F = 0.45$ ) eluiert man 280 mg (55% auf Umsatz) **34** ( $R_F = 0.3$ ). Nach Wechsel des Laufmittels zu Methylenchlorid/Aceton (3:1) werden fortwährend AzDM-Oligomere eluiert; mit  $R_F = 0.5$  erhält man eine Fraktion, aus der nach Zugabe von Methanol 40 mg (5%) **35** als farblose Kristalle anfallen.

b) *Herstellung von 35*: Die Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) **6** in 5.0 g (34 mmol) AzDM wird 16 h auf 100 °C (N<sub>2</sub>) erhitzt. Überschüss. AzDM wird bei 0.2 Torr und 80 °C abdestilliert, der Rückstand mit 5 ml Methanol aufgekocht. Langsam kristallisieren 1.12 g (43 %) **35**. Die Mutterlauge enthält laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse noch wenig **35** neben hauptsächlich AzDM-Oligomeren.

*9-(Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-3-yliden)-3,4-diaza-(1 α,2 β,5 β,6 α)-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (34)*: Aus Methanol farblose Kristalle; Schmp. 179 °C. – IR (KBr): 1735, 1715, 1435 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.27 (m, 7-,8-H), 4.30 (s, 2-,5-H), 3.88 (m, 1-,6-H), 3.70 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 4H), 1.63 (m, 2H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (326.4) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.14 H 5.37 N 8.45

*anti-9,9'-Bi[3,4-diaza-(1 α,2 β,5 β,6 α)-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-enyliden]-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (35)*: Aus Methanol feine farblose Kristalle, Schmp. > 270 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 1750, 1700, 1445 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.15 (m, 7-,7',8-,8'-H), 4.18 (s, 2-,2',5-,5'-H), 3.71 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 3.66 (m, 1-,1',6-,6'-H).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (472.5) Ber. C 55.93 H 5.12 N 11.86 Gef. C 55.30 H 5.18 N 11.27

*anti-9,9'-Bi[3,4-diaza-(1 α,2 β,5 β,6 α)-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dienyliden] (37)*: Die Aufschlammung von 1.0 g (2.12 mmol) **35** und 40 g KOH in 100 ml Methanol wird 2.5 h bei 110 °C (N<sub>2</sub>) rückfließend gekocht. Laut DC (Methylenchlorid/Aceton 3:1) ist der Umsatz vollständig. Zur Lösung werden 200 ml Wasser gegeben und unter Rühren und Eiskühlung ca. 70 ml konz. Salzsäure zugepfropft, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Dann wird mit Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von 100 ml Methylenchlorid und 3.5 g (40 mmol) Mangandioxid (frisch gefällt) 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von weiteren 300 ml Methylenchlorid wird die Lösung in einen Scheidetrichter filtriert, die org. Phase abgetrennt und die wäßr. Phase noch dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen. Nach Zugabe von 5 ml Methanol kristallisieren 400 mg (80 %) **37** als farblose Kristalle; Schmp. > 185 °C (Zers.). – IR (KBr): 3000, 1555, 1455, 1300 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 348 (sh, 280), 341 nm (310). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.22 (m, 7-,7',8-,8'-H), 3.97 (m, 2-,2',5-,5'-H), 3.33 (m, 1-,1',6-,6'-H).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (236.2) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71 Gef. C 69.97 H 4.94 N 24.65

*9-(Tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]hept-3-yliden)-3,4-diaza-(1 α,2 β,5 β,6 α)-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (36)*: Die Lösung von 300 mg (1.27 mmol) **37** in 160 ml N<sub>2</sub>-gesätt. Acetonitril wird bei 0 °C Außenkühlung mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau Q 81) unter Pyrexfiltration bis zu ca. 40proz. Umsatz (DC, <sup>1</sup>H-NMR, 20 min) bestrahlt. Laut DC (Benzol/Essigester 9:1) liegen neben Polymeren und restlichem **37** drei Produkte vor: **6** (R<sub>F</sub> = 0.6), eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht identifizierbare unbekannte Substanz (R<sub>F</sub> = 0.25) und **36** (R<sub>F</sub> = 0.2). Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand an 40 g (2/40 cm) Kieselgel zunächst mit 300 ml Benzol/Essigester (9:1), dann mit 300 ml Methylenchlorid/Ether (3:1) chromatographiert. Nacheinander werden 10 ml (4 %) **6**, 60 mg (23 %) **36** und 190 mg (63 %) **37**, nicht aber die Substanz mit R<sub>F</sub> = 0.25, eluiert. **36** zersetzt sich teilweise auf Kieselgel, wie auch beim Versuch, es aus Methanol umzukristallisieren. Es ist deshalb nur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.37 (m, 7-,8-H), 4.05 (m, 2-,5-H), 3.60 (m, 1-,6-H), 1.78 (m, 4H), 1.53 (m, 2H).

*9-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-3,4-diaza-(1 α,2 β,5 β,6 α)-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (33)*: 300 mg (0.92 mmol) **34** werden in 20 ml Chloroform mit 25 mg (0.020 mmol) PdI<sub>2</sub>[Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> versetzt und bis zum vollständigen Umsatz (<sup>1</sup>H-NMR, 2 h) bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand an 30 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Nach dem tiefroten Katalysator wird (R<sub>F</sub> = 0.3)

33 eluiert. Aus Methanol 240 mg (80 %) farblose Kristalle, Schmp. 202 °C (Zers.). Der Rest bleibt – vermutlich polymer – auf der Säule. – IR (KBr): 3010, 2960, 1753, 1740, 1445, 1348, 1310  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\epsilon_{252\text{nm}}$  (sh) = 220. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.75 (m, 2',3',5',6'-H), 6.03 (m, 7-,8-H), 4.10 (s, 2-,5-H), 3.85 (m, 1',4'-H), 3.68 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.57 (m, 1-,6-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  (326.4) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.00 H 5.58 N 8.29

*anti-9-[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]nona-3,7-dien-9-yliden]-3,4-diaza-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-tricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]non-7-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (18)*: Die Lösung von 300 mg (0.92 mmol) **34** in 3.0 g (21 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) wird 5 h bei 90 °C gehalten. Überschüss. ADM wird bei 0.2 Torr und 50 °C (Badtemp.) abdestilliert und der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 340 mg (79 %) **18**, farblose Kristalle, Schmp. 182 °C. Der Rückstand der Mutterlauge wird an 10 g Kieselgel (1/30 cm) mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Nach ADM-Oligomeren werden ( $R_F$  = 0.1) weitere 70 mg **18** (Gesamtausbe. 410 mg, 95 %) eluiert. – IR (KBr): 3000, 2950, 1750, 1700, 1440  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 264 nm (1800). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.20 (m, 7',8'-H), 5.97 (m, 7-,8-H), 4.12 (s, 2-,5-H), 3.68 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.63 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.48 (m, 1',6'-H), 3.17 (m, 1-,6-H), 2.55 (s, 2',5'-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$  (468.5) Ber. C 61.53 H 5.16 Gef. C 61.32 H 5.01

*4'-Phenyl-dispiro[tetracyclo[3.2.0.0 $^{2,7}$ .0 $^{4,6}$ ]heptan-3,7'-[6]oxa[1]azonia[2,4]diazabicyclo[3-3.0]octa-2,5(1)-dien-8',3'-tetracyclo[3.2.0.0 $^{2,7}$ .0 $^{4,6}$ ]heptan]-3'-olat (40)*: 300 mg (1.67 mmol) **6** werden in 15 ml wasserfreiem Aceton gelöst und bei 0 °C mit 310 mg (1.77 mmol) *N*-Phenyl-1,2,4-triazolindion (NPTD) versetzt. Die langsam entfärbte Lösung wird noch 30 min bei Raumtemp. gerührt, der farblose Niederschlag über eine Fritte (D3) abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. 380–475 mg (64–80 %) farblose Kristalle, die sich ab 140 °C verfärben und bei ca. 155 °C unter Zersetzung schmelzen. Laut  $^1\text{H-NMR}$  enthält die Mutterlauge nur restliches NPTD und **40**. Im DC zeigt **40** kein einheitliches Laufverhalten. – IR (KBr): 3080, 2920, 1770, 1700, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  = 272, 220 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.79 (d, 2H), 7.48 (t, 2H), 7.34 (t, 1H), 2.17 (m, 2H), 2.11 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.67 (m, 2H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 158.5 (s, CO), 150.6 (s, CO), 132.2 (s-C), 129.3 (m-C), 127.6 (p-C), 122.7 (o-C), 115.7 (s), 79.9 (s), 28.7 (d), 27.7 (d), 17.8 (d), 17.6 (d), 17.3 (d), 15.8 (d). – MS (70 eV):  $m/e$  = 355 (11 %,  $\text{M}^+$ ), 194 (100), 178 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  (355.4) Ber. C 74.35 H 4.82 N 11.82 Gef. C 74.01 H 4.65 N 11.54

*D,L-(1R\*,7R\*,8R\*)-Spiro[hexacyclo[5.5.0.0 $^{1,3}$ .0 $^{2,5}$ .0 $^{4,6}$ .0 $^{8,11}$ ]dodec-9-en-12,3'-tetracyclo[3.2.0.0 $^{2,7}$ .0 $^{4,6}$ ]heptan]-2,5,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (41)*: Die Lösung von 160 mg **16a** in 80 ml Acetonitril (0 °C) wird mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau Q 81) unter Pyrexfilterung ( $\lambda > 280$  nm) bis zu totalem Umsatz ( $^1\text{H-NMR}$ , 1 h) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand an 45 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Nach ( $R_F$  = 0.35) restlichen Spuren an **16a** eluiert man ( $R_F$  = 0.25) 120 mg (75 %) **41**: Farblose Kristalle, Schmp. 165 °C (Methanol). – IR (KBr): 3070, 2950, 1740, 1730, 1715, 1610, 1435  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 221 nm (9500). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 180 MHz):  $\delta$  = 6.57 (d, 9-H), 3.47 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.38 (dd, 8-H), 3.33 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.28 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.06 (dd, 7-H), 2.33 (d, 3-H), 2.16 (dd, 4-H), 2.07 (dd, 6-H), 1.8–1.4 (m, 6H);  $J_{3,4}$  = 2,  $J_{4,6}$  = 4,  $J_{6,7}$  = 1.5,  $J_{7,8}$  = 7.5,  $J_{8,9}$  < 1 Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 Gef. C 67.10 H 5.39

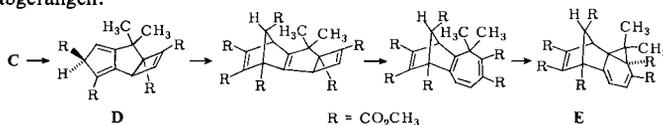
*Spiro[hexacyclo[6.4.0.0 $^{2,6}$ .0 $^{3,11}$ .0 $^{6,10}$ .0 $^{9,12}$ ]dodec-4-en-7,3'-tetracyclo[3.2.0.0 $^{2,7}$ .0 $^{4,6}$ ]heptan]-4,5,8,9-tetracarbonsäure-tetramethylester (42)*: Die Lösung von 220 mg **41** in 5 ml Benzol wird in einer Glasampulle 9 h auf 110 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand

an 35 g (2/40 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Nacheinander gewinnt man **42** ( $R_F = 0.4$ ), **16a** ( $R_F = 0.35$ ) und **41** ( $R_F = 0.25$ ). Aus wenig Methanol 100 mg (50% auf Umsatz) **42** (farblose Kristalle, Schmp. 135 °C), 70 mg (35% auf Umsatz) **16a** und 20 mg (9%) **41**.

**42**: IR (KBr): 3000, 2940, 1730, 1590, 1435  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 245 nm (3900). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\delta = 3.81$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.73 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.64 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.57 (dd, 3-H), 3.46 (ddd, 12-H), 3.26 (dd, 10-H), 3.19 (br.d, 2-H), 3.11 (dd, 1-H), 2.79 (m, 11-H), 1.7–1.4 (m, 5H), 1.13 (m, 1H);  $J_{1,2} = 5.5$ ,  $J_{1,12} = 7.5$ ,  $J_{2,3} = 2$ ,  $J_{2,11} = 1$ ,  $J_{3,11} = 2$ ,  $J_{10,11} = 6$ ,  $J_{10,12} = 5$ ,  $J_{11,12} = 4$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.7$  (CO), 170.5 (CO), 166.1 (CO), 163.6 (CO), 143.8, 136.6 (C-4,-5), 72.9, 70.5, 68.1, 67.2, 53.2, 52.9, 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.9 (2  $\text{OCH}_3$ ), 51.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.4, 45.4, 41.7, 40.7, 25.4, 23.8, 16.9 (2  $\times$ ), 15.3, 14.7.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 Gef. C 66.99 H 4.99

- 1) K.-H. Lehr, D. Hunkler, E. Hädicke und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 1857 (1982), nachstehend.
- 2) K.-H. Lehr, R. Hildebrand, H. Fritz, L. Knothe, C. Krüger und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 1875 (1982), nachstehend, und dort zit. Lit.
- 3) H. Prinzbach, K. Weidmann, B. Trah und L. Knothe, Tetrahedron Lett. **1981**, 2541.
- 4) H. Sauter, H.-G. Hörster und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1106 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 991 (1973).
- 5) H. Prinzbach und K. Weidmann, in Vorbereitung.
- 6) C. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4273 (1966).
- 7) H. Prinzbach und J. Rivier, Angew. Chem. **79**, 1102 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1069 (1967); H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. Chim. Acta **53**, 2219 (1970); G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **104**, 182 (1971).
- 8) H. P. Figeys, M. Destrebecq und G. Van Lommen, Tetrahedron Lett. **1980**, 2369.
- 9) H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. **16**, 17 (1968).
- 10) J. Werp, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- 11) D. S. Kabakoff, J.-C. G. Bünzli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond und J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1510 (1975), und dort zit. Lit.
- 12) Für das bei der Herstellung des ADM-Adduktes **B** ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) bei höherer Temp. mitgebildete bzw. daraus gezielt machbare und lange ungeklärte 2:1-Addukt<sup>9</sup> wurde die spektroskopisch bzw. durch mannigfaltige Umwandlungen abgeleitete Konstitution **E**<sup>10</sup> inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert<sup>13</sup>. Mit der Vorstufe **D** wird selektiv ein aus zweifacher [1,5]-H-Verschiebung resultierendes – neben 12/13 drittes – Tautomeres von **C** abgefangen.



- 13) R. E. Davis, Privatmitteilung; vgl. auch J. P. Declercq, G. Germain und H. Henke, Cryst. Struct. Commun. **1973**, 405.
- 14) E. Haselbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **57**, 472 (1974), und dort zit. Lit.
- 15) Vgl. G. W. Klumpp und J. Stapersma, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 670.
- 16) P. Senise und F. Levi, Analyt. Chim. Acta **30**, 422 (1964); W. G. Dauben und A. J. Kielbania jr., J. Am. Chem. Soc. **93**, 7345 (1971).
- 17) F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Hornung und D. M. Lemal, Helv. Chim. Acta **56**, 1933 (1973); W. Eberbach, Chem. Ber. **107**, 3287 (1974).
- 18) N. S. Zefirov, L. I. Kasyan, L. Y. Gnedenkov, A. S. Shashkov und E. G. Cherepanova, Tetrahedron Lett. **1979**, 949; K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji, ebenda **1964**, 559.
- 19) D. Zimmermann, J. Reisse, J. Coste, F. Plénat und H. Christol, Org. Magn. Res. **6**, 492 (1974); S. G. Davies und G. H. Whitham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 861.
- 20) R. W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. **108**, 119 (1975); L. A. Paquette und M. J. Broadhurst, J. Org. Chem. **38**, 1893 (1973); S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, J. Am. Chem.

- Soc. **98**, 4693 (1976); *L. Knothe, J. Werp, H. Babsch und H. Prinzbach*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 709; *T. Sasaki, K. Hayakawa, T. Manabe und S. Nishida*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 565 (1981).
- <sup>21)</sup> *H. D. Scharf*, Angew. Chem. **86**, 567 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 520 (1974), und dort zit. Lit.; *W. Ried, H. Schinzel und A. H. Schmidt*, Chem. Ber. **113**, 255 (1980).
- <sup>22)</sup> *I. Tabushi, K. Yamamura und Z. Yoshida*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 787 (1972).
- <sup>23)</sup> *N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky und D. M. Lemal*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5668 (1969).
- <sup>24)</sup> *M. E. Landis, J. C. Mitchell und D. L. Offen*, J. Org. Chem. **46**, 501 (1981).
- <sup>25)</sup> *L. A. Paquette, M. J. Wyratt, H. C. Berk und R. E. Moerck*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5845 (1978).
- <sup>26)</sup> *N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach und M. J. Mirbach*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7388 (1977).
- <sup>27)</sup> *J. J. Tufariello, T. F. Mich und P. S. Miller*, Tetrahedron Lett. **1966**, 2293.
- <sup>28)</sup> *D. J. Pasto und A. F.-T. Chen*, Tetrahedron Lett. **1973**, 713, *D. J. Pasto, A. F.-T. Chen und G. Binsch*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1553 (1973); *T. J. Katz und N. Acton*, ebenda **95**, 2738 (1973); *A. R. Browne und L. A. Paquette*, J. Org. Chem. **43**, 4522 (1978); *C. A. Seymour und F. D. Greene*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6384 (1980).
- <sup>29)</sup> *W. Adam, O. De Lucchi und I. Erden*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4806 (1980); Angew. Chem. **91**, 512 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 468 (1979); *W. Weber, I. Erden und A. De Meijere*, ebenda **92**, 387 (1980); **19**, 387 (1980); *W. Adam und O. De Lucchi*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4367; vgl. *E. Körner von Gustorf, D. V. White, B. Kim, D. Hess und J. Leitich*, J. Org. Chem. **35**, 1155 (1970).
- <sup>30)</sup> *C. A. Ramsden*, Meso-ionic-Heterocycles in Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 4, S. 1201, Pergamon Press, Oxford 1979, und dort zit. Lit.
- <sup>31)</sup> *H. G. Richey jr.*, in Carbonium Ions, Vol. 3, S. 1201, Wiley-Interscience, New York 1972; *P. R. Story und B. C. Clark jr.*, ebenda, S. 1007; *R. E. Leone, J. C. Barborak, P. v. R. Schleyer*, ebenda Vol. 4, S. 1837, 1973.
- <sup>32)</sup> *L. A. Paquette und M. J. Broadhurst*, J. Org. Chem. **38**, 1893 (1973); vgl. auch *J. Becherer, N. Haul und R. W. Hoffmann*, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 312.
- <sup>33)</sup> *R. Schug und R. Huisgen*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 60.
- <sup>34)</sup> *H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke*, Chem. Ber. **114**, 1697 (1981).
- <sup>35)</sup> *H. Prinzbach und M. Thyse*, Chem. Ber. **104**, 2489 (1971).
- <sup>36)</sup> *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, S. 122 f., Thieme, Stuttgart 1973.
- <sup>37)</sup> *M. Hara, Y. Odaira und S. Tsutsumi*, Tetrahedron **22**, 95 (1966); *R. L. Cargill und M. R. Willcott III*, J. Org. Chem. **31**, 3938 (1966).
- <sup>38)</sup> *T.-A. Mitsudo, K. Kokuryo und Y. Takegami*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 722.
- <sup>39)</sup> *R. M. Acheson und N. F. Elmore*, Adv. Heterocycl. Chem. **23**, 268 (1978).
- <sup>40)</sup> *B. B. Snider, D. M. Roush, D. J. Rodini, D. Gonzalez und D. Spindell*, J. Org. Chem. **45**, 2773 (1980).

[329/81]