

Chem. Ber. 115, 1857–1874 (1982)

# Thermolyse des *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-tetramethylesters

## Eine effiziente intramolekulare 1,4-Cyclohexandiyl-Abfangreaktion – Eine vielstufige Isomerisierungssequenz

*Karl-Heinz Lehr*<sup>a</sup>, *Dieter Hunkler*<sup>a</sup>, *Erich Hädicke*<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  
Ammoniaklaboratorium der BASF Aktiengesellschaft<sup>b</sup>,  
D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 14. September 1981

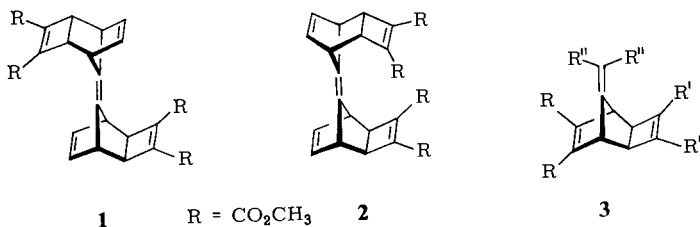
Die im Zusammenhang mit der Photochemie interessierende Thermolyse des *anti*-Pentaen-tetraesters **1** wird untersucht. **1** geht bei 120 °C unter Beteiligung von vier Bindungen einheitlich in den isomeren Octacyclus **4** über. Aus dem Verhalten mehrerer Modellverbindungen (**2**, **10**–**14**) wird geschlossen, daß die Umwandlung **1** → **4** mit der 1,6-Überbrückung in einem der orthogonalen 1,5-Diensegmente eingesetzt und über eine Kaskade stabilisierter Diradikale (**5**–**7**) abläuft. Damit ist impliziert, daß die 1,4-Diyl-Vorstufe der Cope-Reaktion (**5**) quantitativ intramolekular abgefangen wird. Ausgehend von **4** werden zwischen 160 und 210 °C mit **21** und **24**–**26** vier weitere konsekutiv gebildete hepta- bzw. hexacyclische Isomerisierungsprodukte isoliert. Davon ist die Struktur **24** durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

### Thermolysis 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

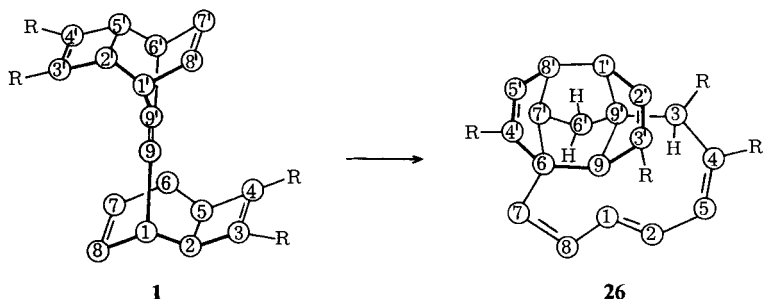
#### An Efficient Intramolecular 1,4-Cyclohexandiyl Interception – A Multistep Isomerisation Sequence

The thermolysis of the *anti*-pentaene-tetraester **1**, which is of interest in connection with its photochemistry, is examined. At 120 °C **1** undergoes a uniform isomerisation with participation of four bonds to the octacycle **4**. From the behaviour of several model compounds (**2**, **10**–**14**) it is concluded that the transformation **1** → **4** begins with the 1,6-bridging between one of the orthogonal 1,5-diene segments and proceeds via a cascade of stabilised diradicals (**5**–**7**). This implies a quantitative, intramolecular interception of the 1,4-diyl intermediate (**5**) of the Cope reaction. Starting from **4** four additional, consecutively formed hepta- and hexacyclic isomerisation products (**21** and **24**–**26**) are isolated between 160 and 210 °C. An x-ray structural analysis confirms the structure of **24**.

Grundsätzliche Unterschiede in der Photochemie der *anti/syn*-isomeren Pentaentetraester **1/2**<sup>1,2)</sup> machten es wünschenswert, die Thermochemie von **1/2** in diese Diskussion mit einzubeziehen. Dabei konnten wir auf Erfahrungen zurückgreifen, die wir mit zahlreichen Tricyclen **3** gesammelt hatten<sup>2,3)</sup>.



Eine Besonderheit zeichnete sich in den ersten Thermolyseexperimenten mit **1** darin ab, daß zwischen 110 und 240 °C fünf konsekutiv und selektiv auftretende Isomere unterscheidbar waren. Das nachstehend skizzierte Ausmaß der Positionsänderungen zwischen Anfang (**1**) und Ende (**26**) dieser Isomerisierungsreihe macht den präparativ wie mechanistisch begründeten Reiz verständlich, neben der eigentlich interessierenden ersten (**1** → **4**) auch die nachfolgenden Etappen aufzuklären.

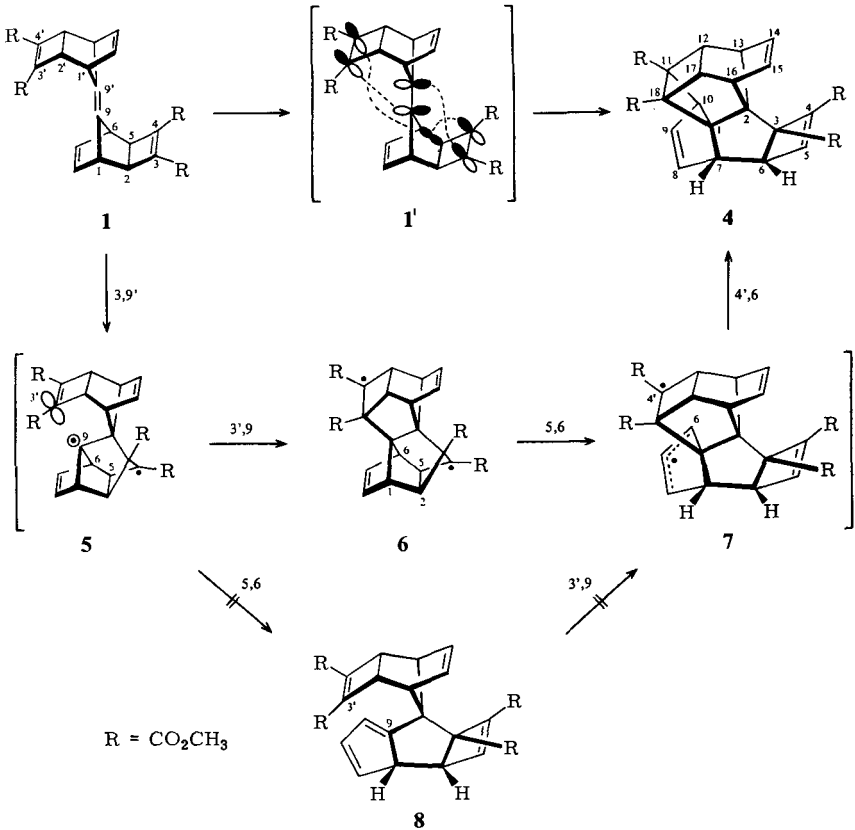


### Vierbindungs-Isomerisierung **1** → **4**

Beim Erhitzen von **1** in ca.  $10^{-1}$  M Lösungen (Benzol) auf 120 °C ( $t_{1/2}$  ca. 9 h) entsteht praktisch quantitativ ein aus Methanol kristallin isoliertes (Schmp. 173 °C), mit **1** isomeres Produkt (Elementaranalyse, MS). Zu keinem Zeitpunkt der Reaktion fand sich ein Hinweis (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ) auf eine andere Komponente. Diese Einheitlichkeit bleibt auch in Gegenwart reaktiver, in großem Überschuß angebotener, dienophiler Partner, wie z. B. Acetylendicarbonsäure-dimethylester ( $10^1 - 10^2$  M), gewahrt. **8**, das Produkt der für **3** typischen Cope-Isomerisierung (Schema 1)<sup>4)</sup> – bzw. eines seiner eventuell stabileren 5-Ringtautomeren<sup>2,3)</sup> – war damit schon ziemlich unwahrscheinlich geworden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit nur fünf olefinischen H-Signalen schloß diese Möglichkeiten endgültig aus. In einer aufwendigen spektroskopischen Analyse konnte die octacyclische Struktur **4** abgeleitet werden. Demnach sind – wie in **1'** ohne mechanistische Implikation bilanziert – unter Beteiligung von einer der vier äquivalenten, dreifach allyl-aktivierten C–C-Einfachbindungen (hier C5–C6), der zentralen und der beiden estersubstituierten Cyclobuten-C=C-Doppelbindungen „diagonal“ durch **1** drei C–C-Einfachbindungen und zusätzlich eine C=C-Doppelbindung neu entstanden. Der mit **4** implizierte Verlust beider  $\sigma$ -gekoppelter und für die langwellige Absorption in **1** verantwortlicher 1,5-Dien-Einheiten ( $3 = 4/7 = 8$  bzw.  $3' = 4'/7' = 8'$ )<sup>2)</sup> ging schon aus dem UV-Spektrum hervor, welches nurmehr Endabsorption mit  $\epsilon_{230} = 3200$  aus-

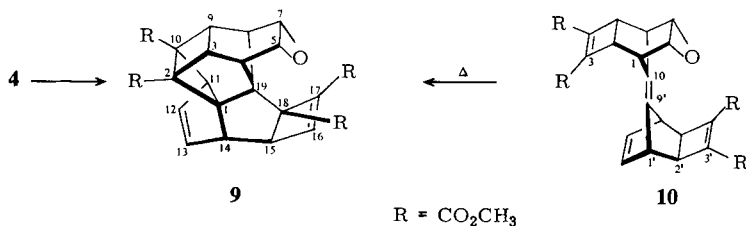
weist. Klärende Informationen lagen vor, als unter Hochfeld-NMR-Bedingungen (360 MHz) sämtliche Signale der zwölf Skelettprotonen (Abb. 1) und der achtzehn Skelettkohlenstoffatome (Abb. 1 und 2) zugeordnet und miteinander durch selektive Entkoppelungsexperimente verknüpft werden konnten. Damit waren u. a. die zwei durch quartäre Zentren isolierten Struktureinheiten („oben“, „unten“ in Abb. 1) mit jeweils sechs Protonen gesichert, von denen die mit der geschlossenen Verknüpfung („oben“) die Charakteristika des Norbornenteils in **1** noch weitgehend aufweist. Die sinnvolle Kombination mit den sechs quartären C-Atomen führt zwangsläufig zu **4**. Die mechanistisch relevante Frage nach der Stellung von 6-H/7-H ist durch  $J_{6,7} = 8$  Hz eindeutig entschieden (*cis*). Wegen zusätzlicher Einzelheiten der spektroskopischen Analyse sei auf die in der nachstehenden Arbeit<sup>1)</sup> besprochene Strukturaufklärung des mit **4** strukturell eng verknüpften Singulett-Photoproduktes (**16**) verwiesen.

Schema 1



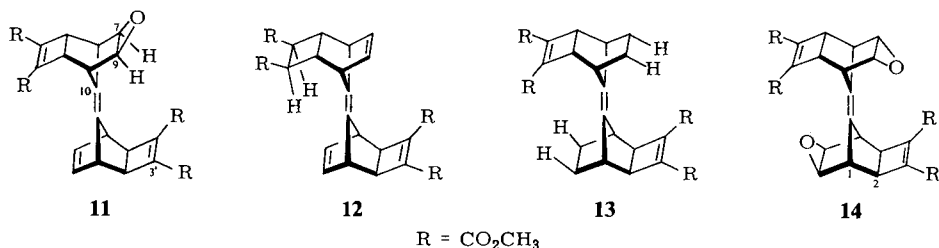
Zur „Derivatisierung“ sollte **4** – möglichst selektiv – epoxidiert werden. Wie es sich herausstellte, entsteht mit einem Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure indes schon bei geringem Umsatz ein Gemisch von mindestens fünf Komponenten (Gemisch von Chem. Ber. 115 (1982)

Mono-/Diepoxiden), von denen nur eine, das kristalline *exo*-Epoxid **9**, chromatographisch (16%) abgetrennt wurde. Speziell **9** galt unsere Aufmerksamkeit im Zusammenhang damit, daß es bei einem zu **1** → **4** analogen Verlauf das Thermolyseprodukt des aus **1** hergestellten und röntgenographisch vermessenen *exo*-Epoxids **10** ist. Der Vergleich von **10** und **1** sollte den Einfluß der beiden an der Umwandlung **1** → **4** formal nicht beteiligten Norbornen-C=C-Doppelbindungen belegen und vor allem wegen der sterischen Konsequenzen des *exo*-Sauerstoffatoms zum Verstehen des Reaktionsablaufs beitragen. **10** ist kinetisch merklich stabiler als **1**; in den zwischen 160 und 170°C pyrolysierten Proben [Toluol,  $t_{1/2}$  (160°C) ca. 9 h] liegt in der Tat bei einem gegenüber der Umwandlung **1** → **4** höheren Polymeranteil nur der kristalline Nonacyclus **9** (Schmp. 188°C) vor. Nach Totalumsatz von **10** wird **9** in 80–85proz. Ausbeute neben 15–20% Polymeren isoliert.



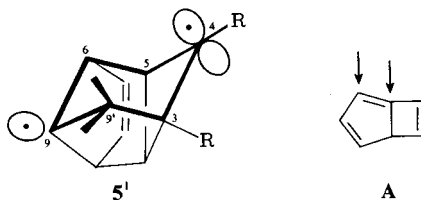
Die bei 360 MHz vollständige <sup>1</sup>H-NMR-Analyse stützt in allen Einzelheiten die bei **4** getroffenen Zuordnungen. Anders als **4** aber, welches ab 160°C Ringöffnung zu **21** erleidet, bleibt **9** auch bei 200°C unverändert. Am Modell von **9** wird dies dadurch einsichtig, daß mit der Dehnung der C15–C18-Bindung eine zunehmend intensivere sterische Wechselwirkung der Estergruppe an C-18 mit dem Epoxidsauerstoff einhergeht. Daß unter diesen Bedingungen auch die in **21** schon bei 160°C beginnende Bicyclo[2.2.0]hexan-Homolyse (zu **22**) in **9** nicht stattfindet, charakterisiert die Subtilität der sterischen Zwänge, welche die in Schema 2 skizzierte Aufeinanderfolge von Isomerisierungsschritten erzwingen bzw. ihre Unterscheidbarkeit ermöglichen.

Um die für die Leichtigkeit bzw. Richtung der Reaktionen **1** → **4** und **10** → **9** maßgeblichen strukturellen Faktoren noch besser eingrenzen zu können, wurden mit **11** und **12** zwei weitere im „oberen“, mit **13** und **14** zwei auch im „unteren“ Molekülteil modifizierte Vergleichssubstanzen thermolytisch. Bei der Selektivität der Umwandlung **10** → **9** ist es auf den ersten Blick überraschend, daß das *endo*-isomere Epoxid **11** bei einer gegenüber **10** eher etwas verringerten, besser der von **1** vergleichbaren Beständigkeit [Toluol,  $t_{1/2}$  (130°C) ca. 10 h] unspezifisch und mit starker Polymerbildung verändert wird. Im gleichen Temperaturbereich und mit gleichem Ergebnis



wandelt sich auch das Dihydroderivat **12** um. Sind die beiden Norbornen-C=C-Doppelbindungen von **1** hydriert (**13**) bzw. epoxidiert (**14**), so steigt die für eine thermische Umwandlung notwendige Minimaltemperatur um rund 100°C an, wobei nur polymere Produkte feststellbar sind.

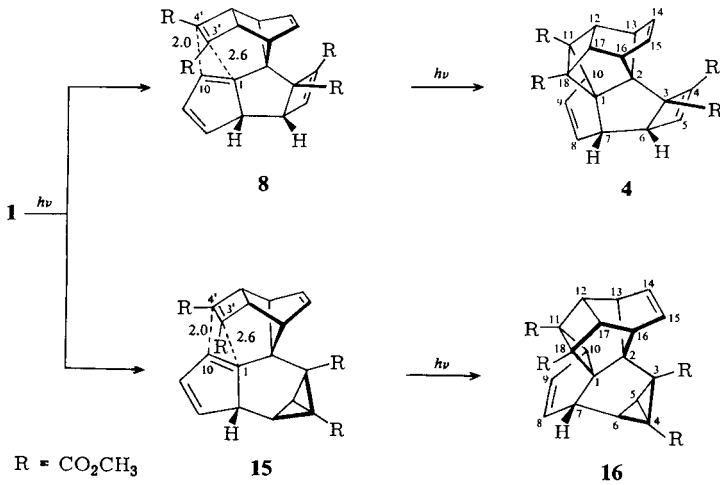
In Schema 1 sind die Etappen skizziert, über welche unseres Erachtens die drei neuen C-C-Einfachbindungen auf dem Weg von **1** zu **4** geknüpft werden. Danach beginnt die Reaktion mit der 1,6-Überbrückung zwischen Cyclobuten- und zentraler C=C-Doppelbindung zu dem 1,4-Diradikal **5**, welches durch die Norbornen-C=C-Doppelbindung – wenn überhaupt – nur mäßig<sup>5)</sup>, durch den Methoxycarbonyl-Rest<sup>6)</sup> erheblich stabilisiert wird. In der Perspektive von **5** (siehe **5'**) ist die fast ideale Sesselgeometrie dieses 1,4-Cyclohexandiyls<sup>7)</sup> erkennbar. Die Nähe von C-9 zu C-3' bzw. die effiziente Überlappung der zugehörigen  $\sigma, \pi$ -Orbitale machen es indes plausibel, daß **5** schon in einem frühen Stadium seines Entstehens, also vor Erreichen der perfekten Sesselgeometrie, mit der C3' = C4'-Doppelbindung zum zweifach Methoxycarbonyl-stabilisierten 1,6-Diradikal **6** reagiert. Auch für die Spaltung der allylischen C5–C6-Einfachbindung in **6** zu dem wegen der Allylresonanz eher noch besser stabilisierten Diradikal **7** gilt, daß eine wirksame Orbitalwechselwirkung zwischen C6 und C4' schon frühzeitig einsetzen kann. Bei einem solchen Ablauf muß – wie spektroskopisch belegt – die *cis*-Orientierung von 1-H und 2-H in **1** auch im Produkt (6-, 7-H) erhalten bleiben.



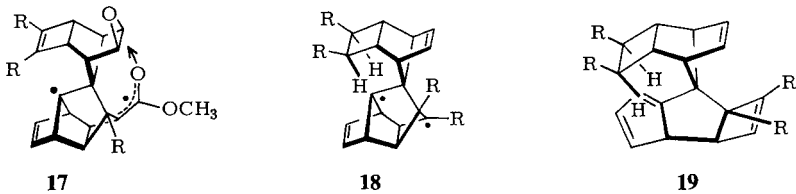
Wir halten es für wenig wahrscheinlich, daß das Cope-Produkt **8** (Bezifferung von **1**) als Zwischenstufe fungiert, wengleich thermische [2 + 2]-Cycloadditionen an torsionsgespannte C=C-Doppelbindungen<sup>8)</sup>, vgl. die Dimerisierung des Bicycloheptatriens **A**<sup>9)</sup>, durchaus bekannt sind. Bei der Einheitlichkeit der Reaktion **1** → **4** müßte angenommen werden, daß die [1,5]-H-Verschiebungen im Cyclopentadien-Teil von **8** sehr viel langsamer sind bzw. Tautomere von **8** nicht wie üblich<sup>2,3)</sup> durch Polymerisation verlorengehen.

Gegen eine Zwischenstufe **8** läßt sich auch die in der nachfolgenden Arbeit<sup>2)</sup> behandelte Temperaturabhängigkeit der direkten Photolyse von **1** anführen. Bei 120°C reduziert sich die über 80proz. Ausbeute an **4/16** (ca. 1 : 10) auf rund 25% (ca. 2 : 1). Der Rest ist polymer. Da auch **16** bei 120°C beständig ist, dürfte die für **4** thermisch kompensierte und deshalb nur für **16** erkennbare erhebliche Ausbeuteminderung der Photolyse auf die Polymerisation des Zwischenproduktes **15** zurückgehen. Letzteres kann sich demnach thermisch nicht nennenswert zu **16** stabilisieren. Bei der strukturellen Ähnlichkeit von **15** und **8** sollte auch **8** die Vierringbildung zu **4** nicht in signifikantem Ausmaß eingehen.

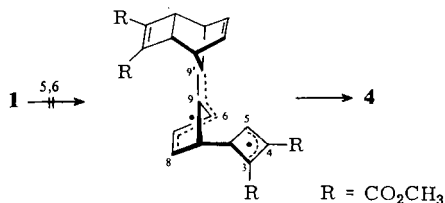
Wir meinen, daß die Thermolyseergebnisse mit den Derivaten **10**–**14** den in Schema 1 postulierten Reaktionsablauf stützen. Die gegenüber **1** höhere Stabilität des *exo*-Epoxids **10** erklärt sich



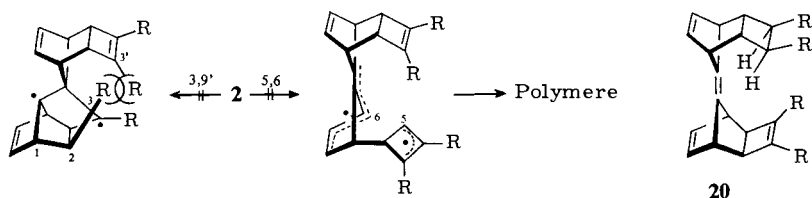
mit der am Modell erheblichen sterischen Behinderung der einleitenden Überbrückung (C3'–C10), die vor allem durch die Wechselwirkung des Epoxidsauerstoffs mit der C3'-Estergruppe verursacht wird. Im *endo*-Epoxid **11** ist diese Behinderung durch die eher „auf Lücke“ einschwenkenden 7-, 9-Wasserstoffe schwächer. Daß aus **11** trotz der niedrigeren – **1** vergleichbaren – Umwandlungstemperatur lediglich Polymere entstehen, läßt sich durchaus auf das primäre Diradikal **17** zurückführen, in welchem sehr günstige stereoelektronische Verhältnisse für einen radikalischen Angriff auf den Epoxidring<sup>10)</sup> bestehen. Die gleiche Stufe (**18**) sollte im Falle von **12** zum Cope-Produkt **19** reagieren, welches nach allen Erfahrungen<sup>2,3)</sup> unter den gegebenen Bedingungen rasch polymerisiert.



Offensichtlich legt gerade die gegenüber **1** sehr viel größere Stabilität von **13** und **14** eine mechanistische Alternative nahe, bei der die Geschwindigkeit der Umwandlung von **1** durch die primäre Homolyse einer der vier dreifach allylaktivierten C–C-Einfachbindungen (z. B. C5–C6) zum Pentadienyl-Allyl-Diradikal bestimmt wird. Dieser Weg wird in der Tat – mit nachfolgender C3–C8-Rekombination – in sensibilisierten Lichtreaktionen von **1** beschriftet<sup>1)</sup>.



Wegen der praktisch quantitativen Ausbeute an **4** würde diese Alternative die nur mit Bedenken akzeptable Forderung beinhalten, daß die Rekombination im hochdelokalisierten Thermolyse-Diradikal ausschließlich zwischen C3 und C9' erfolgt. Als gewichtiges Gegenargument kann der Befund gelten, daß das wahrscheinlich energiereichere *syn*-Pentaen **2** eine mit **1** vergleichbare Geschwindigkeit des Umsatzes erst bei einer um ca. 120 °C höheren Reaktionstemperatur erreicht. Bei den in hochverdünnten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (CDCl<sub>3</sub>)-Lösungen durchgeführten, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (FT) verfolgten Thermolyseexperimenten (230–250 °C) entsteht bei kontinuierlichem Verbrauch von **2** ein sehr komplexes, nicht weiter analysiertes Produktgemisch. Am Molekülmodell läßt sich absehen, daß die C3–C9'-Verknüpfung auf prohibitiv wirkende sterische Kompressionen zwischen den Esterresten an C3 und C3' stößt. Für diesen Fall sollten die Thermolysebedingungen für **2** die Aktivierungsbarriere markieren, die bei der Homolyse der dreifach allylaktivierten C5–C6-Einfachbindung als primärem Thermolyseschritt auch in **1** zu überwinden wäre. Ein vergleichbarer Stabilitätsunterschied – bei allerdings gleichem Ergebnis (Polymerisation) – besteht zwischen den *syn/anti*-Dihydroverbindungen **12/20**.



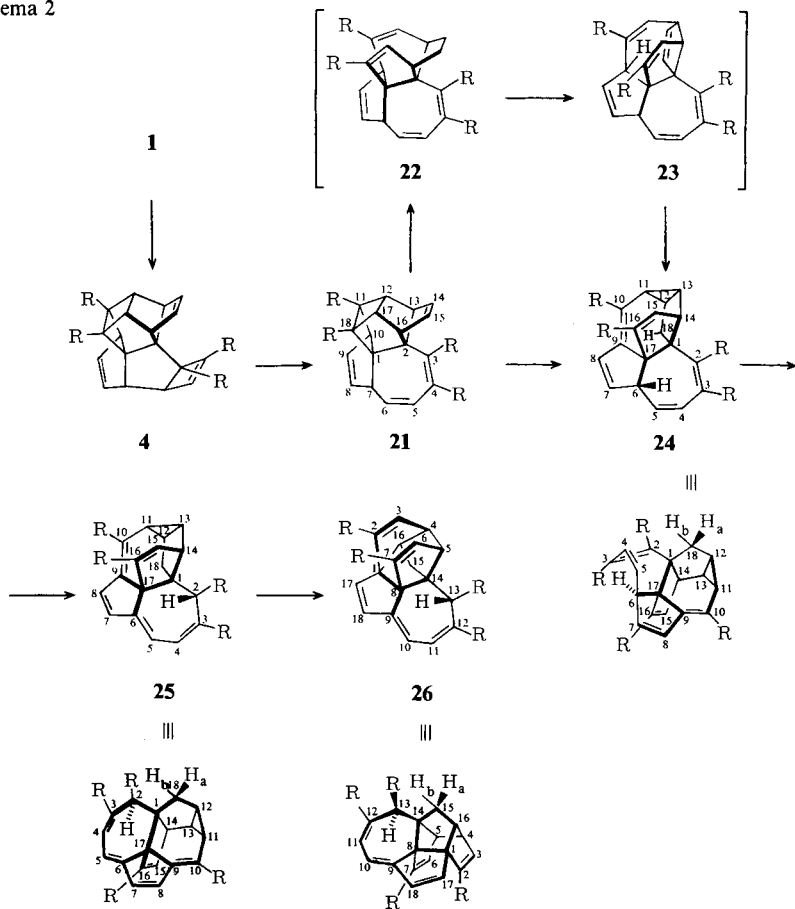
Akzeptiert man die mit der Reaktionsfolge **1** → **5** → **6** → **7** → **4** postulierte Begründung für Leichtigkeit und Einheitlichkeit der Thermolyse von **1** (bzw. **10**), so ist als spezieller mechanistischer Aspekt bemerkenswert, daß die für die Cope-Umlagerung der Triene **3** formulierte 1,4-Cyclohexandiyl-Zwischenstufe<sup>7)</sup> in **5** durch die C3' = C4'-Nachbargruppe quantitativ umdirigiert wird<sup>11)</sup>. Zu den bisherigen *intermolekularen* Abfangreaktionen<sup>12)</sup> kommt somit eine besonders effiziente *intramolekulare* Variante.

### Thermolysesequenz **4** → **21** → **24** → **25** → **26**

Für ein Pyrolyseprodukt war die Struktur **4** anfänglich insofern überraschend, als sie eine erheblich verkantete Bicyclo[2.2.0]hexan-Einheit einschließt, deren zentrale C–C-Einfachbindung zusätzlich durch die Estergruppen geschwächt sein sollte<sup>6,13)</sup>. Bei den Bemühungen, diese vermeintliche Schwachstelle zur Derivatisierung zu nutzen, sind wir auf die eingangs erwähnte Isomerisierungssequenz gestoßen, deren einzelne Glieder in Schema 2 skizziert sind. **4** ist bis ca. 160 °C beständig. Von der bei 170 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 5 h ablaufenden Umwandlung ist, was zuerst überraschte, nicht die Bicyclo[2.2.0]hexan-, sondern die Bicyclo[3.2.0]hepten-Untereinheit betroffen, welche die übliche Spaltung der Brückenbindung<sup>14)</sup> zum heptacyclischen **21** (Schmp. 185 °C) erleidet. Da bei 170 °C schon langsam die Fortreaktion von **21** zu **24** einsetzt, liegen neben **21** mit dem Umsatz von **4** ansteigende Anteile an **24** vor. In einem typischen, auf die Anreicherung von **21** ausgerichteten Thermolyseexperiment (Toluol, 170 °C, 22 h) werden bei ca. 80proz. Umsatz von **4** (in situ aus **1** erzeugt) nach chromatographischer Vortrennung und Kristallisation 52% **21** und 24% **24** (Schmp. 240 °C) isoliert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich der beiden 6-Protonen-Segmente von **4** und **21** (Abb. 1)

werden bei sonst weitgehender Übereinstimmung nur die charakteristischen Unterschiede im betroffenen Molekülteil konstatiert. Auffallend im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** ist die Temperaturabhängigkeit, welche vor allem die Signale des auch im Modell recht mobilen, neu geschaffenen Cycloheptadien-Teils betrifft. Typisch für diesen Siebenring ist der  $J_{5,6}$ -Wert von 12 Hz<sup>15</sup>. Auch die UV-Absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 268 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 7500$ ) entspricht dem nicht-planaren 1,2-dimethoxycarbonylsubstituierten Cycloheptadien-Chromophor<sup>16</sup>.

Schema 2



Offensichtlich komplex ist die Stabilisierung von **21** zum hexacyclischen **24** (Schmp.  $240^\circ\text{C}$ ), von der jetzt mit dem Bicyclo[2.2.0]hexan-Ring die „obere“ Molekülhälfte betroffen ist. Die Isolierung von **24** wird dadurch einfach, daß die kinetische Barriere zum Folgeprodukt **25** groß genug ist, um zwischen  $170$  und  $180^\circ\text{C}$  seine praktisch einheitliche Bildung zu garantieren. Von eventuell restlichem **21** ist **24** zudem durch Kristallisation gut trennbar. Auf Grund von umfangreichen Entkopplungsexperimenten an den



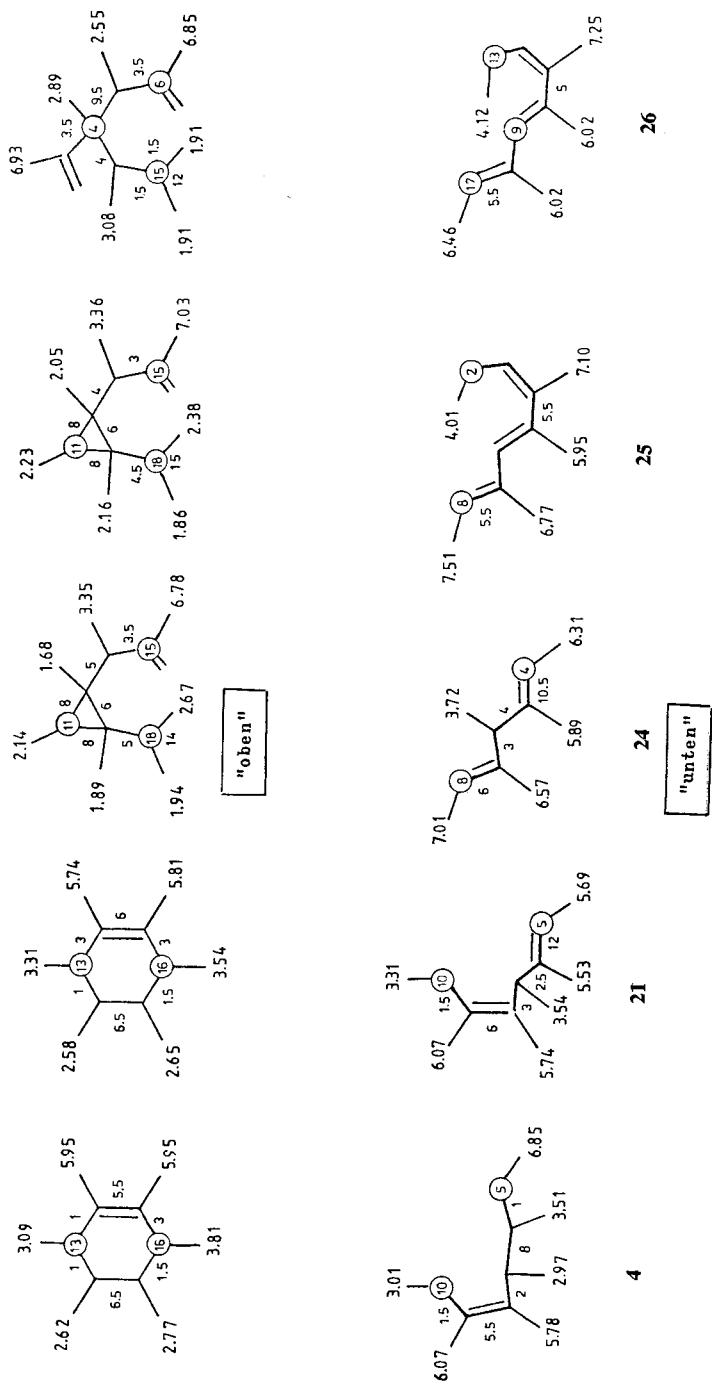


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-, Teilspektren (CDCl<sub>3</sub>, δ, J in Hz) der Isomeren 4, 21 und 24–26

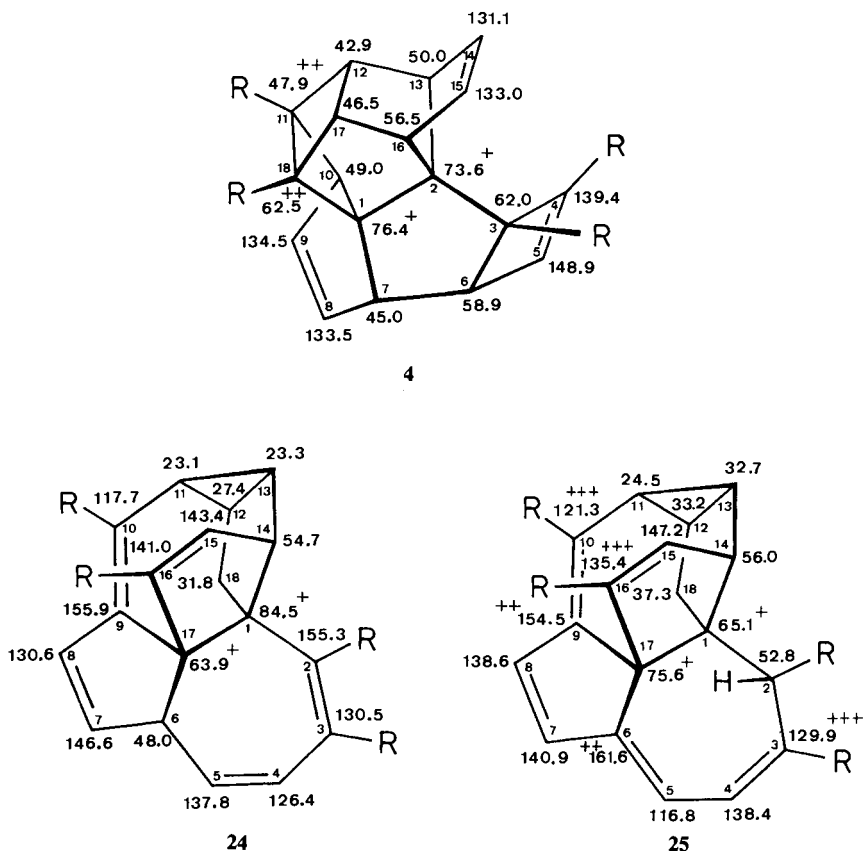
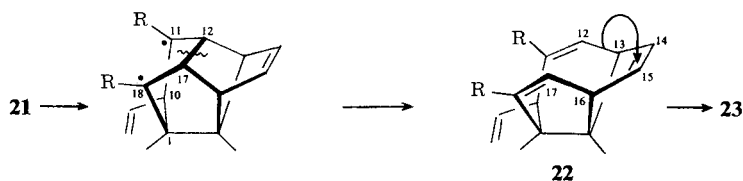


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) der Isomeren 4, 24 und 25

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ließen sich für die zwölf Skelettprotonen wiederum zwei voneinander unabhängige Strukturelemente formulieren (Abb. 1/2), aus denen hervorgeht, daß ein Wasserstoffatom aus dem „unteren“ in das „obere“ Segment verschoben wurde. Deren Verknüpfung mit den quartären Kohlenstoffatomen zum Gerüst **24** wurde an Hand von C,H-Fernkopplungen, die Zuordnung der 18- $\text{H}_a$ , - $\text{H}_b$ -Signale auf Grund der Interplanarwinkel mit 12-H von ca.  $90^\circ$  und  $30^\circ$  vorgenommen. Als eine von mehreren plausiblen mechanistischen Alternativen werten wir die Reaktionsfolge über die stufenweise  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung<sup>17)</sup> zu **22**, suprafaciale [1,3]-C-Verschiebung zu **23** und abschließende En-Addition. Mit einem solchen Ablauf ist auch die im Hinblick auf die hohe Ausbeute an **24** verlangte Einheitlichkeit der einzelnen Schritte durchaus verträglich. Auf der Stufe des aus **21** zuerst erwarteten 1,4-Diradikals (Bezifferung von **21**) ist am Modell die selektive Spaltung der homoallylischen C12–C17-Bindung zum überbrückten *all-cis*-Cyclodecatrien-Ring<sup>18)</sup> von **22** abzusehen. Das aus der Spaltung der allylischen C1–C10-Bindung resultierende *trans,trans,cis*-Nonatrien wäre demgegenüber hochgespannt. Unter gleichen Gesichtspunkten versteht es sich auch, daß in **22**

die C12–C13-Bindung zu C15 und nicht die C16–C17-Bindung zu C14 wandert. Sehr günstige stereoelektronische Voraussetzungen weist das Modell auch für die En-Reaktion im 1,4-Octadien-Segment von **23** aus<sup>19)</sup>.



Die Struktur von **24**, speziell die Konformation des Cycloheptadienrings (Abb. 3, 4), liefert die Erklärung für die nächste Etappe: Mit einer Halbwertszeit von ca. 9 h bei 200 °C (Tetrachlorethylen) läuft in diesem Siebenring die suprafaciale [1,5]-H-Verschiebung<sup>20)</sup> des quasi-axialen 6-H nach C2 zum gelbfarbigen Hexacyclus **25** (Schmp. 177 °C) ab. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle ist dieser Schritt zwar weitgehend einheitlich, einmal mehr jedoch die Folgereaktion (zu **26**) kinetisch nur ungenügend abgesetzt, so daß die Isolierung von **25** immer auf eine Abtrennung von **24** (geringer Umsatz) und/oder **26** hinausläuft, was durch Chromatographie bzw. fraktionierende Kristallisation mit Verlusten gelingt. Nach völligem Umsatz von **24** wurden Ausbeuten von 50–60% **25** und 10–15% **26** – neben Polymeren – erreicht. **26** ist das Ergebnis einer Vinylcyclopropan → Cyclopenten-Umlagerung<sup>21)</sup> in **25**, die hier für eine Halbwertszeit von ca. 5 h immerhin 240 °C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) braucht. Verständlich, daß unter diesen Bedingungen verstärkt Konkurrenzreaktionen (Polymerisation) ins Spiel kommen und bei völligem Verbrauch von **25** bestenfalls 50% **26** isoliert werden. Der an beiden Enden estersubstituierte und durch den bisectierten<sup>22a)</sup> Cyclopropanring noch verlängerte Octatetraen-Chromophor in **25** kann ohne großen Zwang weitgehend koplanar ausgerichtet werden, was gegenüber **24** die Rotverschiebung des längstwelligsten UV-Maximums ( $\lambda_{\max} = 368$  nm,  $\epsilon = 14200$ ) um 130 nm und – wegen der weit ins Sichtbare reichenden Absorption – die Farbigkeit verursacht. In den trotz einiger offener Zuordnungen (<sup>13</sup>C) eindeutigen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Analysen von **25** (Abb. 1/2) ist die für den synchronen Reaktionsverlauf **24** → **25** geforderte Konfiguration an C2 nicht gesichert. Als Hinweis kann die diamagnetische Verschiebung des 18-H<sub>a</sub>-Signals ( $\Delta\delta = 0.29$  ppm) gelten, welche einen nur bei dieser Anordnung plausiblen anisotropen Effekt der C2-Estergruppe avisieren dürfte. Für den verkürzten Chromophor im farblosen **26** wird ein UV-Maximum von 344 nm ( $\epsilon = 10500$ ) registriert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das 15-H<sub>a</sub>-Signal im Einklang mit der weiteren Annäherung von 15-H<sub>a</sub> an die C13-Estergruppe noch stärker hochfeld-verschoben ( $\Delta\delta = 0.47$  ppm).

Im Rückblick auf die komplexe Isomerenfolge **1** → **4** → **21** → **24** → **25** → **26** (insgesamt werden 18  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Bindungen gebrochen) beeindruckt vor allem die hohe Selektivität fast aller Einzelschritte. Bei allem Reiz, den die simple Erzeugung dieser neuartigen, komplizierten Polycyclen ausübt, ist natürlich der sehr spezielle – und sicherlich auch substituentenbedingte – Charakter des Zugangs nicht zu übersehen. So dürfte die deutliche kinetische Differenzierung der Schritte **1** → **4** und **4** → **21** zu einem guten Teil auf einen beschleunigenden Einfluß der Esterreste auf die Umwandlung **1** → **4** zurückgehen. Wie sehr Leichtigkeit und Verlauf der einzelnen Umwandlungen mit der

ganz speziellen Topologie der jeweiligen Verbindung verknüpft sind, war schon beim Vergleich von **4** und seinem Epoxid **9** deutlich geworden und manifestiert sich einmal mehr am Beispiel des Photoproduktes **16**. Der gegenüber **4** anscheinend geringfügige strukturelle Unterschied hat zur Folge, daß in **16** bis 240 °C keinerlei Veränderung eintritt, also auch der in **4** ab 160 °C geöffnete Bicyclo[2.2.0]hexan-Teil intakt bleibt<sup>22b)</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse von **24**

Den durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse bestätigten Aufbau des Hexacyclus **24** mit der Bezeichnung der Atome zeigt Abb. 3. Die Bindungsabstände und -winkel sowie die Winkel zwischen den besten Ebenen der sieben Ringe sind in Tab. 1 angegeben. Die intermolekularen Abstände sind alle größer als die Summe der van-der-Waals Radien.

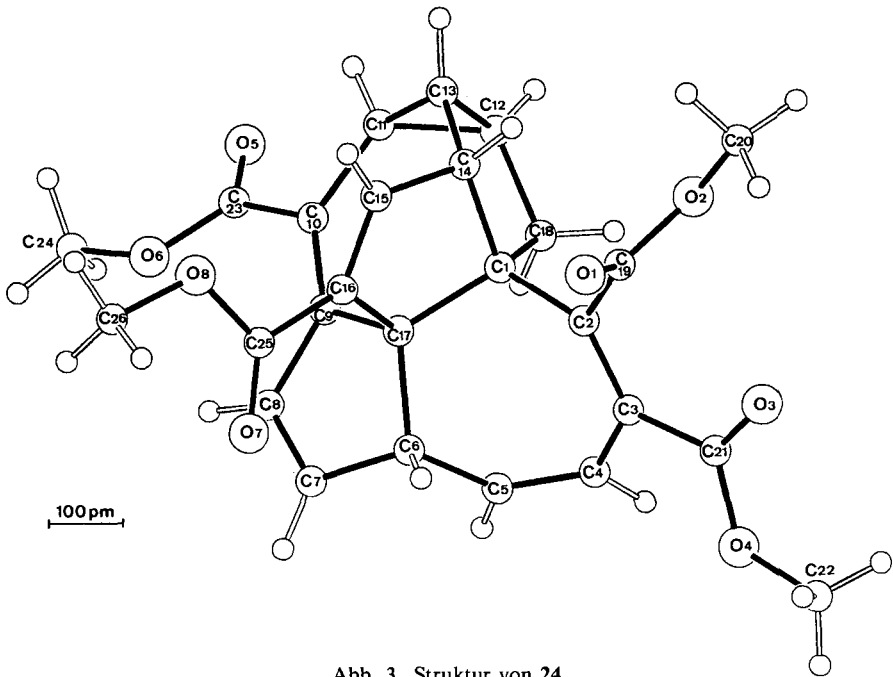


Abb. 3. Struktur von **24**

Die Bindungslängen in **24** (C=C zwischen 132 und 135 pm,  $C_{sp^2}-C_{sp^2} = 146$  pm, C-C = 157 pm) entsprechen den Erwartungswerten für überbrückte Ringerüste. Spannung im Polycyclus wird vor allem durch die in Abb. 4 und 5 dargestellten konformativen Verhältnisse in den einzelnen Ringen gemindert bzw. vermieden.

An den Cyclopropanring **a** mit seinen normal verkürzten C-C-Bindungsabständen von 151 pm schließt sich der Cyclopentanring **b** an. Seine regelmäßig angeordneten Torsionswinkel und die Abstände seiner Atome von der besten Ringebene weisen auf eine zweizählige Drehachse ( $C_2$ ) durch das Atom C12 und durch die Mitte der Bindung

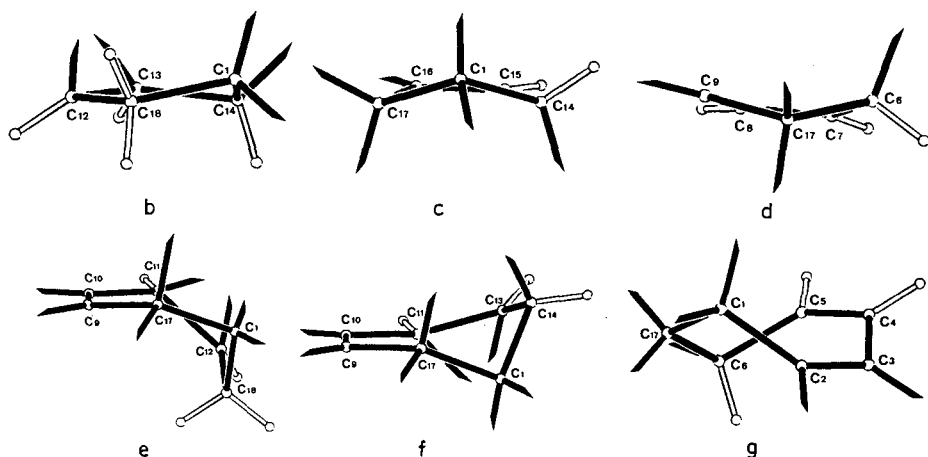


Abb. 4. Konformation der Ringe von 24

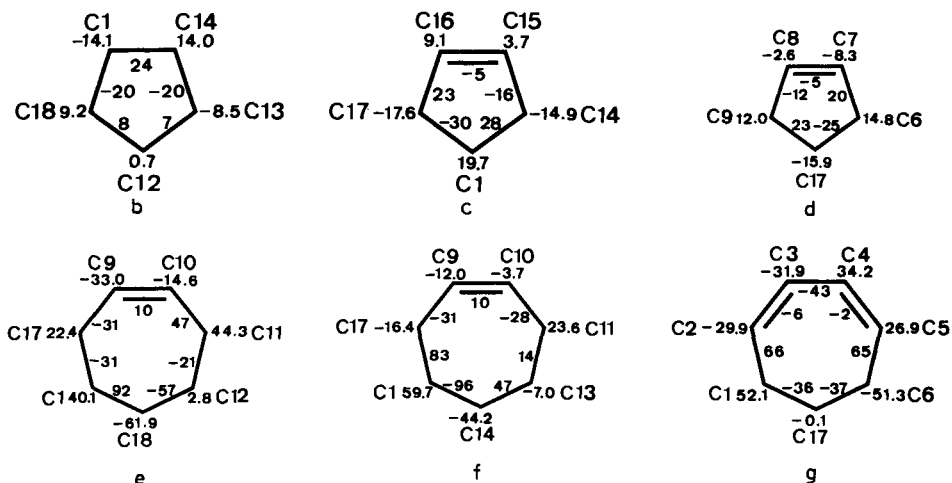


Abb. 5. Endocyclische Torsionswinkel und Abstände der Atome in pm von der besten Ebene jedes Ringes

C1–C14 („verdrittelter Briefumschlag“<sup>23</sup>). Bei beiden Cyclopentanringen c/d sind die vier Atome im Bereich der Doppelbindungen bis auf 3 pm koplanar, während das der Doppelbindung gegenüberstehende Atom C1 bzw. C17 aus dieser Ebene ragt („Briefumschlag“). Die beiden Cycloheptanringe e und f, die den gleichen bis auf 4 pm ebenen Doppelbindungsbereich C17–C9–C10–C11 aufweisen und nur am Cyclopropan- und am Cyclopentanring b unterschiedlich verknüpft sind, bilden Wannenkongformationen aus. Während die der Doppelbindung entgegengesetzten Atome C1, C18 und C12 bei e gleichartig abgelenkt sind, sind die entsprechenden Atome C1, C14 und C13 bei f gegenseitig verdreht. Mehr Symmetrie als diese beiden verzerrten Ringe weist

Tab. 1. Molekülgeometrie von **24** (Bindungslängen in pm)

a) Bindungslängen							
C1-C2	154.1(2)	C6-C7	149.6(2)	C12-C13	149.5(3)	C21-03	119.7(2)
C1-C14	155.3(3)	C6-C17	155.9(3)	C12-C18	150.7(3)	C21-04	132.9(3)
C1-C17	157.2(2)	C7-C8	132.0(3)	C13-C14	150.7(3)	C22-04	144.0(3)
C1-C18	155.9(3)	C8-C9	145.7(2)	C14-C15	149.9(3)	C23-05	120.4(3)
C2-C3	134.4(3)	C9-C10	135.2(3)	C15-C16	132.8(2)	C23-06	133.0(2)
C2-C19	150.5(2)	C9-C17	154.5(2)	C16-C17	153.8(3)	C24-06	144.3(3)
C3-C4	146.8(2)	C10-C11	149.0(2)	C16-C25	147.7(3)	C25-07	119.8(3)
C3-C21	149.1(2)	C10-C23	149.2(2)	C19-01	119.5(3)	C25-08	132.6(3)
C4-C5	131.9(2)	C11-C12	151.9(3)	C19-02	134.1(2)	C26-08	145.1(4)
C5-C6	150.7(3)	C11-C13	151.7(2)	C20-02	144.9(2)		
b) Bindungswinkel (°)							
C2-C1-C14	111.7(1)	C7-C6-C17	101.9(1)	C11-C13-C14	121.9(2)	C2-C19-01	124.9(2)
C2-C1-C17	111.7(1)	C6-C7-C8	112.3(2)	C12-C13-C14	108.8(2)	C2-C19-02	110.3(2)
C2-C1-C18	111.0(1)	C7-C8-C9	111.3(2)	C1-C14-C13	105.4(1)	01-C19-02	124.7(2)
C14-C1-C17	102.3(1)	C8-C9-C10	128.8(1)	C1-C14-C15	103.6(1)	C3-C21-03	125.7(2)
C14-C1-C18	105.1(1)	C8-C9-C17	105.2(1)	C13-C14-C15	117.6(1)	C3-C21-04	111.2(2)
C17-C1-C18	114.6(1)	C10-C9-C17	126.0(1)	C14-C15-C16	112.1(2)	03-C21-04	123.0(2)
C1-C2-C3	124.3(1)	C9-C10-C11	126.5(1)	C15-C16-C17	110.5(2)	C10-C23-05	123.7(2)
C1-C2-C19	116.4(2)	C9-C10-C23	121.8(2)	C15-C16-C25	123.9(2)	C10-C23-06	113.9(2)
C3-C2-C19	119.3(1)	C11-C10-C23	111.4(2)	C17-C16-C25	125.6(2)	05-C23-06	122.4(2)
C2-C3-C4	122.8(2)	C10-C11-C12	122.6(2)	C1-C17-C6	117.3(1)	C16-C25-C7	126.2(2)
C2-C3-C21	120.1(2)	C10-C11-C13	128.7(2)	C1-C17-C9	116.2(1)	C16-C25-C8	111.2(2)
C4-C3-C21	117.0(2)	C12-C11-C13	59.0(1)	C1-C17-C16	101.6(1)	07-C25-08	122.6(2)
C3-C4-C5	122.3(2)	C11-C12-C13	60.4(1)	C6-C17-C9	102.5(1)	C19-02-C20	115.2(2)
C4-C5-C6	125.3(2)	C11-C12-C18	115.7(2)	C6-C17-C16	114.6(2)	C21-04-C22	115.9(2)
C5-C6-C7	108.6(2)	C13-C12-C18	108.8(2)	C9-C17-C16	104.5(1)	C23-06-C24	116.9(2)
C5-C6-C17	114.1(2)	C11-C13-C12	60.6(1)	C1-C18-C12	106.3(2)	C25-08-C26	115.8(2)
c) Gleichungen der Ebenen (X,Y,Z in pm)							
a	0.1859 $\bar{X}$ + 0.9756 $\bar{Y}$ - 0.1168 $\bar{Z}$ = 839.68						
b	0.8640 $\bar{X}$ + 0.1836 $\bar{Y}$ + 0.4688 $\bar{Z}$ = 1600.13						
c	0.3794 $\bar{X}$ - 0.6533 $\bar{Y}$ + 0.6552 $\bar{Z}$ = 837.70						
d	0.7126 $\bar{X}$ - 0.0222 $\bar{Y}$ - 0.7012 $\bar{Z}$ = -314.33						
e	-0.2923 $\bar{X}$ + 0.3852 $\bar{Y}$ + 0.8753 $\bar{Z}$ = 1084.44						
f	0.7811 $\bar{X}$ - 0.1360 $\bar{Y}$ - 0.6094 $\bar{Z}$ = -198.18						
g	0.3462 $\bar{X}$ + 0.5429 $\bar{Y}$ - 0.7651 $\bar{Z}$ = -414.80						
d) Winkel (°) zwischen den besten Ebenen							
	a	b	c	d	e	f	
b	73.4						
c	130.0	59.0					
d	78.9	73.6	100.1				
e	77.3	76.8	77.8	146.2			
f	85.2	68.6	90.8	9.3	144.5		
g	46.9	87.7	136.4	39.5	124.2	48.5	

der Cycloheptadienring **g** auf. Die beiden Doppelbindungen sind über die Bindung C3–C4 mit einem Torsionswinkel von  $-43^\circ$  verknüpft. Durch C17 und durch die Mitte der Bindung C3–C4 verläuft eine zweizählige Drehachse ( $C_2$ ).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementanalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 475. – 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;  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ; mit \* gekennzeichnete Zuordnungen sind vertauschbar; bei den  $^{13}\text{C}$ -Daten in Klammern aufgeführte Werte sind  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen). – MS: Varian-MAT CH-4.

*D,L*-(1*R*\*,3*R*\*,7*R*\*,10*S*\*)-Octacyclo[8.8.0.0<sup>1,7</sup>.0<sup>2,13</sup>.0<sup>2,16</sup>.0<sup>3,6</sup>.0<sup>11,18</sup>.0<sup>12,17</sup>]octadeca-4,8,14-trien-3,4,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (**4**): 200 mg **1** werden in 1.5 ml entgastem Benzol 20 h bei 120 °C gehalten. Dann wird das Lösungsmittel entfernt; der Rückstand ist laut DC- und <sup>1</sup>H-NMR einheitlich; aus Methanol 190–196 mg (95–98%) farblose Kristalle, Schmp. 173 °C. – IR (KBr): 3060, 3000, 2950, 1730, 1435 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): ε<sub>230 nm</sub> = 3200. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): s. Abb. 1; δ = 3.75 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.60 (s, OCH<sub>3</sub>); J<sub>7,9</sub> = J<sub>7,10</sub> = 1.5, J<sub>8,10</sub> = 2, J<sub>13,15</sub> < 1, J<sub>14,16</sub> < 1 Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): s. Abb. 2; δ = 172.1 (CO), 171.6 (CO), 169.8 (CO), 161.4 (4-CO), 52.0 (OCH<sub>3</sub>), 51.6 (OCH<sub>3</sub>), 51.5 (2 OCH<sub>3</sub>). C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 Gef. C 67.13 H 5.04

*D,L*-(1*R*\*,5*S*\*,11*S*\*,14*R*\*,18*R*\*)-6-Oxanonacyclo[9.8.0.0<sup>1,14</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,19</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,19</sup>.0<sup>15,18</sup>]nonadeca-12,16-dien-2,10,17,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (**9**): 120 mg (0.26 mmol) **4** und 160 mg (0.79 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure werden in 5 ml Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-gepuffertem Methylenchlorid 13 h gerührt. Dann wird nacheinander mit NaHSO<sub>3</sub>-, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand (150 mg) – laut DC mindestens 5 Produkte und Polymere – wird an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert. Mit R<sub>F</sub> = 0.35 werden zunächst 15 mg (13%) **4** eluiert, dann ein Produktgemisch mit R<sub>F</sub> ≈ 0.3 und schließlich eine Fraktion mit R<sub>F</sub> = 0.2, aus der nach Zugabe von Methanol 20 mg (16%) **9** als farblose Kristalle, Schmp. 188 °C, ausfallen. Insgesamt werden nur 50 mg Substanz von der Säule eluiert, der Rest, vermutlich polymere Zersetzungsprodukte, bleibt auf der Säule zurück. – IR (KBr): 2950, 1730, 1620, 1440 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril): ε<sub>230 nm</sub> = 2900. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): δ = 6.88 (d, 16-H), 6.05 (ddd, 12-H), 5.80 (ddd, 13-H), 3.79 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.72 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (m, 4-H), 3.59 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.49 (dd, 15-H), 3.36 (dd, 5-H), 3.22 (dd, 7-H), 3.08 (dd, 3-H), 3.07 (m, 11-H), 3.02 (m, 8-H), 2.94 (m, 14-H), 2.83 (dd, 9-H); J<sub>3,4</sub> = 1.5, J<sub>3,9</sub> = 6.5, J<sub>4,5</sub> = 1.5, J<sub>5,7</sub> = 3.5, J<sub>7,8</sub> = 1.5, J<sub>8,9</sub> = 1, J<sub>11,12</sub> = 1.5, J<sub>11,13</sub> = 2, J<sub>11,14</sub> = 2, J<sub>12,13</sub> = 5.5, J<sub>12,14</sub> = 1.5, J<sub>13,14</sub> = 2, J<sub>14,15</sub> = 8, J<sub>15,16</sub> = 1 Hz. C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> (480.5) Ber. C 65.00 H 5.00 Gef. C 64.82 H 4.95

*Thermolyse von 2*: Beim 1stdg. Erhitzen einer Lösung von 4.4 mg **2** in 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bis 230 °C keine Änderung erkennbar. Bei 250 °C wird **2** mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h verbraucht. Laut 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und DC-Analyse entsteht neben Polymeren eine Vielzahl von Produkten.

*Thermolyse von 10*: Die Lösung von 200 mg **10** in 4 ml entgastem Toluol wird in einer Glasampulle 24 h bei 160 °C gehalten. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand (laut DC neben restlichem **10** nur eine monomere Komponente) an 20 g (2/20 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (2:1) chromatographiert: Zuerst (R<sub>F</sub> = 0.2) eluiert man 130 mg (65%) **9** (aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 188 °C), dann (R<sub>F</sub> = 0.1) 45 mg (23%) **10**.

*Thermolyse von 11 (12)*: Die Lösung von 60 mg **11 (12)** in 0.4 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 6 h auf 110 °C erhitzt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Integration bleibt **11 (12)** praktisch unverändert. Dann wird bei 130 °C gehalten, bis **11 (12)** völlig verbraucht ist (22 h). Der Hauptteil des öligen Rückstandes ist polymer. Der durch DC (Benzol/Essigester 2:1, Methylenchlorid/Ether 3:1) entwickelte Anteil besteht aus einer Vielzahl von Produkten, die allesamt langsamer als **11 (12)** laufen (Oligomere?).

*Thermolyse von 13*: Die Lösung von 60 mg **13** in 0.5 ml Tetrachlorethylen (über bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt) wird 5 h auf 210 °C erhitzt, wobei laut DC- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse keine Veränderung eintritt. Erst oberhalb 220 °C zersetzt sich **13** langsam und unspezifisch.

*Thermolyse von 14*: Die Lösung von 60 mg **14** in 0.5 ml Tetrachlorethylen (über bas. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt) wird 5 h auf 210 °C erhitzt, dann das Lösungsmittel entfernt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

und DC (Methylenchlorid/Ether 3:1 und Methylenchlorid/Aceton 3:1) sind ca. 50% **14** umgesetzt, ohne daß ein definiertes Produkt erkennbar wäre.

**Thermolyse von 1 bei 170 °C:** Die entgaste Lösung von 500 mg **1** in 5 ml Toluol wird in einer Glasampulle 22 h auf 170 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der praktisch polymerfreie Rückstand an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert, wobei **24** ( $R_F = 0.30$ ), **4** ( $R_F = 0.22$ ) und **21** ( $R_F = 0.18$ ) nicht sauber getrennt eluiert werden. Nach (eventuell fraktionierender) Kristallisation aus Methanol isoliert man (in dieser Reihenfolge) 120 mg (24%) **24** (Schmp. 240 °C), 260 mg (52%) **21** (Schmp. 185 °C) und 100 mg (20%) **4** als jeweils farblose Kristalle.

**Thermolyse von 21:** Die Lösung von 500 mg **21** in 5 ml Toluol wird wie bei **1** 12 h auf 180 °C erhitzt und aufgearbeitet. Der Rückstand (laut DC nur **21/24**) wird aus Methanol fraktionierend kristallisiert: Zuerst fallen 400 mg (80%) **24**, dann 60 mg (12%) **21** an.

**Thermolyse von 1 bei 210 °C:** Die entgaste Lösung von 500 mg **1** in 5 ml Tetrachlorethylen (über bas.  $Al_2O_3$  gereinigt) wird in einer Glasampulle 36 h auf 210 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand (mit polymeren Anteilen) an 60 g (2/60 cm) Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) chromatographiert. Zuerst wird die gelbe Zone von **25** ( $R_F = 0.35$ , 300 mg, 60%) (eventuell mit Spuren an **24**,  $R_F = 0.30$ ), dann die farblose Zone von **26** ( $R_F = 0.20$ , 55 mg, 11%) eluiert. **25:** tiefgelbe Kristalle, Schmp. 177 °C (Methanol); **26:** farblose Kristalle, Schmp. 185 °C (Methanol).

Bei der Thermolyse von **24** (50 mg, 0.5 mol Tetrachlorethylen, 210 °C) im abgeschmolzenen NMR-Rohr ( $t_{1/2}$  ca. 9 h) entspricht die Abnahme an **24** grob der Zunahme an **25**. Beim entsprechenden Experiment mit reinem **25** (240 °C,  $t_{1/2}$  ca. 5 h) gehen laut  $^1H$ -NMR-Integration (250 MHz) ca. 50% des Eduktes durch Polymerisation verloren.

*D,L*-(1*R*\*,7*R*\*,10*S*\*)-Heptacyclo[8.8.0.0<sup>1,7</sup>.0<sup>2,13</sup>.0<sup>2,16</sup>.0<sup>11,18</sup>.0<sup>2,17</sup>]octadeca-3,5,8,14,tetraen-3,4,11,18-tetracarbonsäure-tetramethylester (**21**): IR (KBr): 2950, 1730, 1435  $cm^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 268 nm (7500). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz): s. Abb. 1;  $\delta$  = 3.69 (s,  $OCH_3$ ), 3.67 (s,  $OCH_3$ ), 3.57 (s, 2  $OCH_3$ );  $J_{5,7} = 2.5$ ,  $J_{7,9} = 1.5$ ,  $J_{7,10} = 2.5$ ,  $J_{8,10} = 1$  Hz.

$C_{26}H_{24}O_8$  (464.5) Ber. C 67.24 H 5.17 **21:** Gef. C 67.00 H 5.24

**24:** Gef. C 67.16 H 5.19

**25:** Gef. C 67.21 H 5.19

**26:** Gef. C 67.06 H 5.20

*D,L*-(1*R*\*,6*R*\*)-Hexacyclo[10.5.1.0<sup>1,14</sup>.0<sup>6,17</sup>.0<sup>9,17</sup>.0<sup>11,13</sup>]octadeca-2,4,7,9,15-pentaen-2,3,10,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (**24**): IR (KBr): 2950, 1720, 1700, 1610, 1435  $cm^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 256 nm (8600). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 360 MHz): s. Abb. 1;  $\delta$  = 3.81 (s,  $OCH_3$ ), 3.74 (s,  $OCH_3$ ), 3.73 (s,  $OCH_3$ ), 3.61 (s,  $OCH_3$ );  $J_{4,6} = 2.5$ ,  $J_{6,8} = 1$  Hz. –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): s. Abb. 2;  $\delta$  = 169.7 (2-CO), 168.8 (10-CO), 165.3 (3-CO), 164.3 (16-CO), 52.3 ( $OCH_3$ , 146 Hz), 52.1 ( $OCH_3$ , 146), 51.7 ( $OCH_3$ , 146), 51.4 ( $OCH_3$ , 146);  $J_{C,H}$ : C-4 = 166, C-5 = 161, C-7 = 169, C-8 = 172, C-11 = 158, C-12 = 170, C-13 = 172, C-14 = 138, C-15 = 170, C-18 = 133 Hz. – C,H-Fernkopplungen: C-2,4-H = 5, C-2,14-H = 2, C-3,5-H = 10, C-4,6-H = 4, C-5,6-H = 8, C-6,4-H = 9, C-6,5-H = 4, C-6,7-H = 8, C-6,8-H = 10, C-7,5-H = 4, C-7,6-H = 4, C-7,8-H = 4, C-8,6-H = 5, C-8,7-H = 5, C-9,6-H = 6, C-9,7-H = 10, C-9,8-H = 7, C-9,11-H = 11, C-15,14-H = 4, C-16,6-H = 3, C-16,14-H = 7, 10-C=O,11-H = 3, 16-C=O,15-H = 3 Hz.

*D,L*-(1*R*\*,2*R*\*)-Hexacyclo[10.5.1.0<sup>1,14</sup>.0<sup>6,17</sup>.0<sup>9,17</sup>.0<sup>11,13</sup>]octadeca-3,5,7,9,15-pentaen-2,3,10,16-tetracarbonsäure-tetramethylester (**25**): IR (KBr): 2950, 1730, 1700, 1630, 1580, 1435  $cm^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 368 (14200), 279 (8800), 237 nm (sh, 8600). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 360 MHz): s. Abb. 1;  $\delta$  = 3.81 (s,  $OCH_3$ ), 3.78 (s,  $OCH_3$ ), 3.52 (s,  $OCH_3$ ), 3.41 (s,  $OCH_3$ );  $J_{2,4} < 0.5$  Hz. –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): s. Abb. 2;  $\delta$  = 171.1 (2-CO), 168.2 (10-CO), 167.3 (3-CO), 163.0



(16-CO), 52.3 (OCH<sub>3</sub>, 147 Hz), 51.8 (OCH<sub>3</sub>, 147), 51.7 (OCH<sub>3</sub>, 147), 51.1 (OCH<sub>3</sub>, 147);  $J_{C,H}$ : C-2 = 126, C-4 = 160, C-5 = 158, C-7 = 166, C-8 = 172, C-11 = 159, C-12 = 171, C-13 = 167, C-14 = 135, C-18 = 130 Hz.

*D,L*-(1*R*\*, 13*S*\*)-Hexacyclo[7.7.2.0<sup>1,8</sup>.0<sup>4,16</sup>.0<sup>5,14</sup>.0<sup>8,14</sup>]octadeca-2,6,9,11,17-pentaen-2,7,12,13-tetracarbonsäure-tetramethylester (26): IR (KBr): 2950, 1740, 1710, 1600, 1435 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 344$  nm (10500). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): s. Abb. 1;  $\delta = 3.72$  (s, OCH<sub>3</sub>), 3.63 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.60 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.53 (s, OCH<sub>3</sub>).

#### Röntgenstrukturanalyse von 24\*)

Der verwendete Kristall hatte die Abmessungen 0.44 mm · 0.28 mm · 0.13 mm. Photographische Aufnahmen weisen auf die Raumgruppe  $P2_1/c$ , für die die Reflexe  $h0l:l = 2n + 1$  und  $0k0:k = 2n + 1$  systematisch ausgelöscht sind. Alle weiteren Messungen wurden mit einem Syntax  $P2_1$ -Diffraktometer durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate über die genauen Winkelwerte von 25 Reflexen bestimmt:  $a = 1064.0$  (4),  $b = 847.1$  (3),  $c = 2567.0$  (8) pm,  $\beta = 103.55$  (3)°,  $V = 2.249 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>; die Dichte wurde zu 1.37 gcm<sup>-3</sup> für  $Z = 4$  berechnet.

Die Intensitäten von 2844 unabhängigen Reflexen ( $2\Theta_{\max} = 115^\circ$ ) wurden mit Cu- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) mit  $\Theta/2\Theta$ -Abtastungen (Abtastbreite 3.2°, Abtastgeschwindigkeit 2–30° min<sup>-1</sup>) vermessen. Das Reflexprofil wurde nach dem Lehman-Larson-Algorithmus<sup>24</sup>) mit einem Programm von D. Schwarzenbach analysiert. Eine Lorentz-Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur ( $\mu = 0.81$  mm<sup>-1</sup>) verzichteten wir.

Alle Auswertungen wurden mit einem ECLIPSE S/200 Kleinrechner mit dem Programmsystem SHELXTL<sup>25</sup>) ausgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurden über direkte Methoden, die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert.

Bei der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung wurden 248 sehr schwache Reflexe ( $I \leq 2\sigma_I$ ) nicht berücksichtigt. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen mit einem C–H-Abstand von 96 pm und mit Winkeln von 109.5° verfeinert, ihre Wasserstoffatome erhielten einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Die anderen Wasserstoffatome (mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) wurden nach einer normalen Verfeinerung an die entsprechenden Kohlenstoffatome in einem C–H-Abstand von 96 pm fixiert und mit ihnen verschoben. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die beiden Sauerstoffatome O5 und O6 sind fehlgeordnet. Die Atome O5' und O6' haben von ihnen einen Abstand von 98.6 bzw. 88.9 pm und verfeinerten zu einem Anteil von 6.5 (2)% mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor. Zur Extinktionskorrektur wurde ein Parameter  $x$  in die Verfeinerung miteinbezogen, wobei  $F_c$  mit  $[1 - xF_o^2/\sin \Theta]$  multipliziert wurde;  $x$  verfeinerte zu 0.0074 (5). Die Verfeinerung konvergierte und wurde bei einer maximalen Verschiebung/Standardabweichung von 0.02 beendet. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur Maxima  $\leq 0.2 \cdot 10^6$  epm<sup>-3</sup>. Der ungewichtete  $R$ -Faktor ist 0.40; der gewichtete  $R$ -Faktor ( $R_w = \sum w^{1/2} \Delta / \sum w^{1/2} |F_o|$ ) ist 0.44 mit  $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + 0.00004F_o^2)$  wobei  $\sigma_{F_o}$  aus der Zählstatistik berechnet wurde. Durch die Gewichtung ließen sich gleichverteilte Varianzen bezüglich  $\sin \Theta$  und den Beträgen von  $F_o$  erreichen. Die Streufaktoren stammen von Cromer und Mann<sup>26</sup>).

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50115, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) K.-H. Lehr, R. Hildebrand, H. Fritz, L. Knothe, C. Krüger und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 1875 (1982), nachstehend.
- 2) K.-H. Lehr, J. Werp, H. Bingmann, C. Krüger und H. Prinzbach, Chem. Ber. **115**, 1835 (1982), vorstehend, und dort zit. Lit.
- 3) J. Werp, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- 4) M. N. Paddon-Row und R. N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1974**, 3797; R. N. Warrener, R. A. Russel und G. J. Collin, ebenda **1978**, 4447.
- 5) J. K. Kochi, P. Bakuzis und P. J. Krusic, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1516 (1973); T. Kawamura, Y. Sujiyama, M. Matsunaga und T. Yonezawa, ebenda **97**, 1627 (1975).
- 6) R. Wehrli, H. Schmid, D. Belluš und H. J. Hansen, Helv. Chim. Acta **60**, 1325 (1977), und dort zit. Lit.
- 7) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron **18**, 67 (1962); M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa und L. E. Wade, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5069 (1977); J. J. Gajewski und N. D. Conrad, ebenda **101**, 6693 (1979), und dort zit. Lit.
- 8) R. Keese und E. P. Krebs, Angew. Chem. **83**, 254 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 262 (1971); W. Burns und M. A. McKevey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**; 858; D. Lenoir, Tetrahedron Lett. **1972**, 4049; B. L. Adams und P. Kovacic, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8206 (1973); M. Fărcasiu, D. Fărcasiu, R. T. Conlin, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, ebenda **95**, 8207 (1973).
- 9) R. Breslow, W. Washburn und R. C. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **91**, 196 (1969); N. L. Bauld, C. E. Dahl und Y. S. Rim, ebenda **91**, 2787 (1969).
- 10) Vgl. z. B. C. Walling und M. J. Mintz, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1515 (1967); G. Behrens und D. Schulte-Frohlinde, Angew. Chem. **85**, 993 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 932 (1973); H. Itzel und H. Fischer, Helv. Chim. Acta **59**, 880 (1976).
- 11) Vgl. die intramolekulare Abfangreaktion eines 1,3-Cyclopentandiyls: R. D. Little und G. W. Muller, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7129 (1979).
- 12) W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker; Angew. Chem. **85**, 511 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 504 (1973); W. Grimme und H.-J. Rother, ebenda **85**, 512 (1973); **12**, 505 (1973); R. Gompper und W.-R. Ulrich, ebenda **88**, 298, 300 (1976); **15**, 299, 301 (1976).
- 13) H.-D. Martin, E. Eisenmann, M. Kunze und V. Bonacić-Koutecký, Chem. Ber. **113**, 1153 (1980), und dort zit. Lit.
- 14) R. Criegee, Angew. Chem. **80**, 585 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 559 (1968); W. Eberbach, Chem. Ber. **108**, 1052 (1975).
- 15) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 116, Thieme, Stuttgart 1973.
- 16) N. L. Allinger und M. A. Miller, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2811 (1964).
- 17) H.-D. Martin und M. Hekman, Chimia **28**, 12 (1974); E. N. Cain und R. K. Solly, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 148; vgl. auch D. Belluš, H.-C. Mez, G. Rihs und H. Sauter, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5007 (1974).
- 18) Vgl. G. L. Lange, M.-A. Huggins und E. Neidert, Tetrahedron Lett. **1976**, 4409.
- 19) W. Oppolzer und V. Snieckus, Angew. Chem. **90**, 506 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 476 (1978).
- 20) W. R. Roth, J. König und K. Stein, Chem. Ber. **103**, 426 (1970).
- 21) G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 64, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 22a) R. Gleiter und T. Kobayashi, Helv. Chim. Acta **54**, 1081 (1971); R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971); P. Bruckmann und M. Klessinger, Chem. Ber. **107**, 1108 (1974).
- 22b) Anmerkung bei der Korrektur (10. 3. 1982): Das thermische Verhalten des aus 7,8-Dihydro-1 bei 130 °C einheitlich gebildeten 14,15-Dihydro-4 (Schmp. 174 °C) ergänzt diese Feststellungen: Anders als bei 4 tritt oberhalb 175 °C 14,15-Dihydro-21 nur als stark benachteiligter Gleichgewichtspartner (von 14,15-Dihydro-4; ca. 1 : 12) auf, der sich zudem sehr viel langsamer als 21 und spezifisch umwandelt. 14,15-Dihydro-21 kann deshalb mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in hoher Ausbeute als [4 + 2]-Addukt (Schmp. 244 °C) aus dem Gleichgewicht entfernt werden (R. Hildebrand, Diplomarbeit, Univ. Freiburg, 1982).
- 23) J. Dale, Stereochemie und Konformationsanalyse, S. 116 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 24) R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, J. Appl. Crystallogr. **7**, 488 (1972).
- 25) G. M. Sheldrick, SHELXTL Revision 2.4 (Dezember 1979).
- 26) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).