

Diademan und Strukturverwandte, I

Darstellung und charakteristische Reaktionen einiger Tris- σ -homobenzol-Kohlenwasserstoffe

Dieter Kaufmann, Hans-Heinrich Fick, Otto Schallner, Werner Spielmann, Lüder-Ulrich Meyer, Peter Göllitz und Armin de Meijere ^{*)}*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 14. April 1982

Diademan (**5**) und 1,6-Homodiademan (**6**), die ersten Kohlenwasserstoffe mit *cis*-Tris- σ -homobenzol-Gerüst, wurden durch Photoisomerisierung der monoolefinischen Vorstufen **8** („Snouten“) bzw. **15** („4,5-Homosnouten“) gewonnen. Analog entstand aus **17** („endo,exo-Bishomobarrelen“) das überbrückte *trans*-Tris- σ -homobenzol **7**, das sich bequemer auch durch Rhodium(I)-katalysierte Isomerisierung von **17** oder thermische Umlagerung von *exo,exo*-Bishomobarrelen **18** erhalten ließ. Das nicht überbrückte **4** wurde nach einer neuen Synthesesequenz aus 1,3-Cyclohexadien dargestellt. Thermisch lagern sich **5** und **6** sehr leicht in Triquinacen (**9**) bzw. 1,10-Homotriquinacen (**16**) um, die gasphasen-kinetischen Parameter ($\ln k$ (**5**) = 33.7 – 31 600/RT und $\ln k$ (**6**) = 32.2 – 28 300/RT, beide 1. Ordnung) lassen auf konzertiert verlaufende [$\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$]-Cycloreversionen schließen. [3,6-¹²C₂]-markiertes **4** liefert bei der Thermolyse ein *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (**31** \triangleq **22**) mit einem ¹²C-Markierungsmuster, das einen dreistufigen Bildungsmechanismus beweist. Dabei ist der erste Schritt wahrscheinlich eine [$\sigma_2^s + \sigma_2^a + \sigma_2^a$]-Cycloreversion mit $\ln k = 30.8 - 42000/RT$ (1. Ordnung). Nur das überbrückte **7** weicht diesem Umlagerungstyp aus und erfährt – offenbar aus Gründen der Ringspannung – eine schrittweise verlaufende [2 + 2]-Cycloreversion zu **18** und mindestens 5 Folgeprodukten.

Diademane and Structurally Related Compounds, I**Preparation and Characteristic Reactions of Some Tris- σ -homobenzene Hydrocarbons**

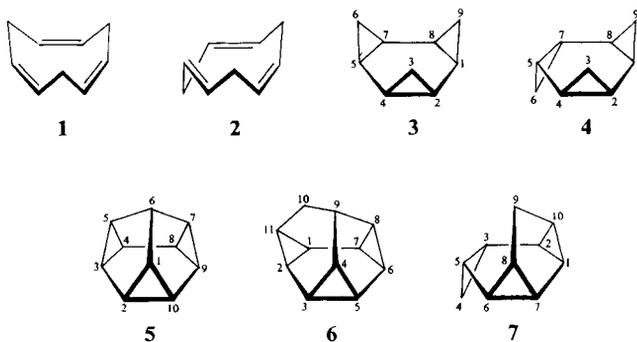
Diademane (**5**) and 1,6-Homodiademane (**6**) are the first hydrocarbons with *cis*-tris- σ -homobenzene skeletons. They were prepared by photoisomerization of the olefinic precursors **8** („snoutene“) and **15** („4,5-homosnoutene“), respectively. In an analogous reaction the bridged *trans*-tris- σ -homobenzene **7** was formed from **17** („endo,exo-bishomobarrelene“). **7** is more easily obtained from **17** by rhodium(I)-catalyzed isomerization or from *exo,exo*-bishomobarrelene **18** by thermal rearrangement. The unbridged **4** was prepared using a newly developed synthetic sequence starting from 1,3-cyclohexadiene. The thermal rearrangement of **5** and **6** to triquinacene (**9**) and 1,10-homotriquinacene (**16**) is very facile; the gas phase kinetic parameters ($\ln k$ (**5**) = 33.7 – 31 600/RT and $\ln k$ (**6**) = 32.2 – 28 300/RT, both first order) strongly corroborate, that these rearrangements are concerted [$\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$] cycloreversions. [3,6-¹²C₂]-labelled **4** upon thermolysis yields a *trans*-bicyclo[4.3.0]nona-3,7-diene (**31** \triangleq **22**) with a ¹²C-labelling pattern, which proves its formation via a 3-step mechanism. The first step in this sequence most probably

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

is a [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$] cycloreversion with $\ln k = 30.8 - 42000/RT$ (first order). Only the bridged compound **7** does not follow the same path, probably due to excessive ring strain in the transition state, and prefers a stepwise [2 + 2] cycloreversion leading to **18** and at least 5 secondary products.

Nach den Konzepten der Homokonjugation und der Homoaromatizität¹⁾ sollten sowohl Verbindungen wie *all-cis*- (**1**) oder *cis,trans,trans*-1,4,7-Cyclononatrien (**2**) als auch deren Valenzisomere *endo,endo*- (**3**) und *endo,exo*-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-nonan (**4**) physikalische und/oder chemische Besonderheiten zeigen, die ihre Klassifizierung als trishomoaromatisch²⁾ rechtfertigen würden. Für das *all-cis*-Trien **1** ist mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie immerhin eine nicht insignifikante cyclisch durchlaufende Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der drei Doppelbindungen nachgewiesen worden³⁾. Im sogenannten *cis*-Tris- σ -homobenzol **3** sind zumindest die sterischen Bedingungen für eine cyclisch durchgehende „Konjugation“ zwischen den drei Cyclopropanringen in nahezu idealer Weise erfüllt; denn eine Voraussetzung für die im Prinzip bekannte Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Cyclopropanringen⁴⁾ ist die möglichst parallele oder zumindest nicht senkrechte Anordnung der *Walsh*-Orbitalachsen an benachbarten C-Atomen zueinander⁵⁾. Beim stereoisomeren *trans*-Tris- σ -homobenzol **4** ist diese Bedingung in weit geringerem Maße erfüllt als in **3**, da hier die Interplanarwinkel zwischen den Orbitalachsen an C-4 und C-5 sowie an C-7 und C-8 nahezu 90° betragen. In ähnlicher Weise sind in dem bisher nicht zugänglichen *cis,trans,trans*-Trien **2** die sterischen Verhältnisse für cyclisch durchgehende Überlapung zwischen den π -Orbitalen weitaus ungünstiger als in **1**, abgesehen davon, daß **2** aus Gründen der Ringspannung erheblich instabiler sein dürfte als **1**.

Während der Kohlenwasserstoff **3** bis heute unbekannt ist, gelang die Darstellung von **4** auf verschiedenen Wegen⁸⁻¹⁰⁾.

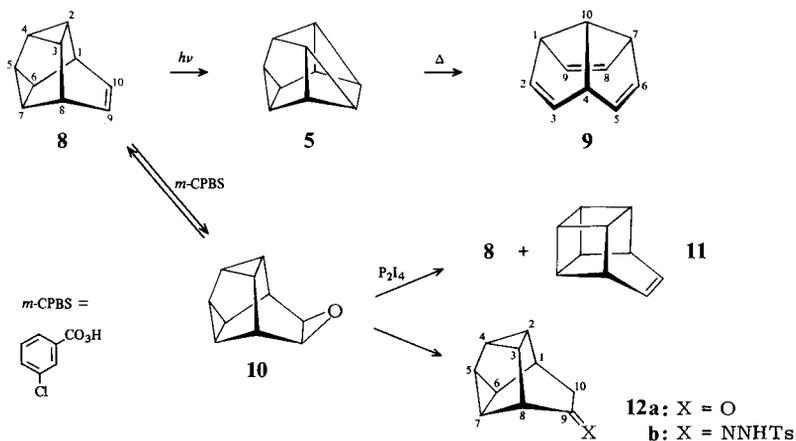


Dagegen sind von beiden Stereoisomerietypen des Tris- σ -homobenzols eine ganze Reihe heteroanaloger^{11,12)} bzw. alkoxy-carbonyl-^{2,13)} oder trifluormethyl-substituierter¹⁴⁾ Derivate beschrieben worden. Um die Auswirkungen der cyclischen Verknüpfung von drei Cyclopropanringen auf die Reaktionsweise und die spektroskopischen Eigenschaften in Systemen wie **3** und **4** frei von starken elektronischen Einflüssen elektronegativer Heteroatome oder elektronenziehender Substituenten untersuchen

zu können, haben wir Synthesewege für Kohlenwasserstoffe mit den charakteristischen Strukturmerkmalen von **3** und **4** entwickelt. Wir berichten hier über das Hexacyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{4,8}.0^{7,9}]decan („Diademan“¹⁵) (**5**) und über das Hexacyclo[5.4.0.0^{2,11}.0^{3,5}.0^{4,9}.0^{6,8}]undecan („1,6-Homodiademan“¹⁷) (**6**), zwei überbrückte *cis*-Tris- σ -homobenzole, sowie Pentacyclo[5.3.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (**7**)¹⁸, ein überbrücktes *trans*-Tris- σ -homobenzol, und dessen unsubstituierte Stammverbindung **4**¹⁹.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe 4–7

In Analogie zu bekannten intramolekularen photochemischen [2 + 2]-Cycloadditionen zwischen einer C=C-Doppelbindung und einem Cyclopropanring²⁰ bot sich für die Darstellung des Diademans (**5**) die photochemische Isomerisierung des (CH)₁₀-Kohlenwasserstoffs Snouten (**8**)²¹ an. Bei der Tieftemperatur-Photolyse (–40 bis –70°C) einer Pentanlösung von **8**, das seinerseits nach bekannten Verfahren²² dargestellt wurde, konnte durch gaschromatographische Verfolgung die langsam fortschreitende Bildung einer neuen Komponente beobachtet werden. Mit Hilfe der GC/MS-Kombination wurde nachgewiesen, daß es sich dabei um einen Kohlenwasserstoff mit der relativen Molmasse 130, d. h. ein Isomeres von **8** handelte. Der neu entstandene Kohlenwasserstoff fiel durch außerordentlich hohe thermische Empfindlichkeit auf. Je nach den Bedingungen im Gaschromatographen (Temperatur des Injektors und der Säule, Belegung und Länge der Säule) bildete sich offenbar durch thermische Umlagerung immer mehr oder weniger eines weiteren C₁₀H₁₀-Isomeren. Unter schonenden Bedingungen (Säulentemp. $\leq 80^\circ\text{C}$, Säulenlänge ≤ 100 cm) gelang es schließlich, das Photoisomerisierungsprodukt von **8** neben seinem Thermolysefolgeprodukt gaschromatographisch zu isolieren und beide anhand ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren als Diademan (**5**)¹⁵ (s. Tab. 1) bzw. Triquinacen (**9**)^{23,24} zu identifizieren.



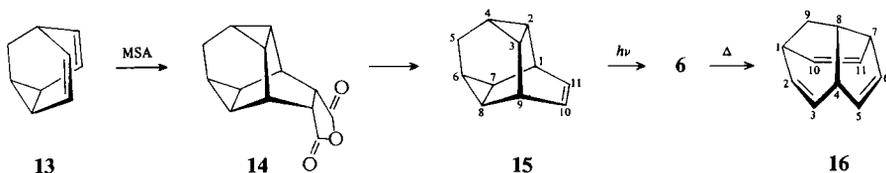
Für die präparative Gewinnung von **5** erwies es sich als günstig, die Bestrahlung von **8** nur solange (24–36 h) fortzusetzen, bis der Relativanteil an **5** rund 10–15% erreicht hatte, da sonst die Photozersetzung unter Bildung von polymerem Material der Nachbildung von **5** den Rang abließ. Da die gaschromatographische Isolierung von **5** sehr zeitaufwendig ist, wurde für die Reinigung

größerer Mengen (>100 mg) ein chemisches Trennverfahren entwickelt. **5** erwies sich als stabil gegen *m*-Chlorperbenzoesäure, daher läßt sich der Überschuß an **8** und geringe Anteile von **9** selbst im Gemisch mit **5** quantitativ epoxidieren. Bei der anschließenden Chromatographie an Kieselgel wird **5** mit Pentan selektiv eluiert, während für die Elution des Snoutenepoxids (**10**) Ether nötig ist. Kristallines **5** erhält man nach Abdampfen des Pentans durch Sublimation bei 40°C.

Eine ganze Reihe der bekannten Methoden zur direkten Überführung von Epoxiden in Olefine wurde auf **10** angewendet^{25,26}), jedoch lieferte nur die Reaktion mit dem $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ -Reagenz^{26a)} Snouten (**8**) mit 13proz. Ausbeute. Bei der Umsetzung von **10** mit Diphosphortetraoxid^{26b)} entstand ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **8** und Basketen **11**, das erst bei der nachfolgenden Behandlung mit Silbernitrat einheitliches **8** (26% Ausbeute) lieferte.

Die Rückgewinnung von **8** gelang auch auf dem Umweg über Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]-decan-9-on (Snoutanon) (**12a**), das durch eine mit Lithiumdiisopropylamid katalysierte Isomerisierung von **10** erhalten wurde (75%). Die Umsetzung des Tosylhydrazons **12b** (82%, bez. auf **12a**) mit Methylithium ergab GC-gereinigtes **8** mit 31% Ausbeute; die Gesamtausbeute dieser Reaktionsfolge betrug 19%.

Für eine der Darstellung von **5** analoge Gewinnung des 1,6-Homodiademans (**6**) wurde Pentacyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{6,8}]undec-10-en („4,5-Homosnouten“) (**15**)¹⁷⁾ konzipiert. Aus Barbaralan (**13**)²⁷⁾ und Maleinsäureanhydrid erhielt man in einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition²⁸⁾ Pentacyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{6,8}]undecan-10,11-dicarbonsäureanhydrid (**14**) (42%). Während die oxidative Bisdecarboxylierung der Dicarbonsäure aus **14** mit Bleitetraacetat nur mit sehr schlechter Ausbeute ($\approx 4\%$) zu **15** führte²⁹⁾, lieferte die Behandlung von **14** mit Dicarbonylbis(triphenylphosphan)nickel³⁰⁾ 66% 4,5-Homosnouten (**15**) als farblose Flüssigkeit. Bei der Tieftemperaturbestrahlung (-70°C) einer 0.1proz. Lösung von **15** in Pentan waren nach 30 h ca. 45% umgesetzt. Die gaschromatographische Trennung unter schonenden Bedingungen (0.5-m-Säule, $\leq 65^\circ\text{C}$) ergab neben 40% Ausgangsmaterial **15** 10% eines thermolabilen, kristallinen Kohlenwasserstoffs (Schmp. 110°C , Zers.) und 7% einer farblosen Flüssigkeit. Aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 1) kommen diesen beiden Komponenten eindeutig die Konstitutionen des 1,6-Homodiademans (**6**) bzw. des Tricyclo[5.2.2.0^{4,8}]undeca-2,5,10-triens („1,10-Homotriquinacen“) (**16**)^{17,31)} zu. Dabei ist **16** das Produkt der thermischen Isomerisierung von **6**, das sich noch leichter als **5**, z. T. bereits beim Eindampfen der Photolyselösung und bei der gaschromatographischen Aufarbeitung, umlagert.



Beim Vergleich der ¹H-NMR-Daten von **5** und **6** (s. Tab. 1) fällt auf, daß besonders die Signale von 2(6,10)-H in **5** stark tieffeldverschoben erscheinen gegenüber der Normallage von Signalen tertiärer Cyclopropylprotonen³²⁾. Dies muß daher rühren, daß sich 2(6,10)-H in den abschirmenden Anisotropieegeln jeweils zweier Nachbarcyclo-

Tab. 1. NMR-Daten der Kohlenwasserstoffe **5**, **6**, **9** und **16** (CDCl_3 , δ_{TMS})

Verbindung	
5	^1H (270 MHz): 2.84 (m, 2(6,10)-H); 2.58 (qsept, 1-H, $^4J = 0.8$, $^3J = 8.60$ Hz); 1.63 (mc, 3(4,5,7,8,9)-H). – ^{13}C (25.2 MHz): 54.3 (d, C-2(6,10)); 48.9 (d, C-1); 22.0 (d, C-3(4,5,7,8,9))
6	^1H (100 MHz): 2.22 (tt, 9-H, $^3J_{4(8)\text{-H},9\text{-H}} = 7.0$, $^3J_{10\text{-H},9\text{-H}} = 3.5$ Hz); 1.36 (m, 4(8)-H); 1.32 (t, 10-H ₂ , $^3J = 3.5$ Hz); 1.06 (m, 3(5,6,7)-H); 0.90 (m, 1(2)-H); 0.47 (m, 11-H)
9	^1H (100 MHz) ^a : 5.68 (s, 2(3,5,6,8,9)-H); 3.77 (s, 1(4,7,10)-H)
16	^1H (100 MHz): 5.32 – 6.00 (AA'BB'-System zentriert bei 5.66, 2(3,10,11)-H); 5.53 (s, 5(6)-H); 3.03 (m, 4(7)-H); 2.62 (m, 1(8)-H); 1.76 (m, 9-H ₂)

a) Vgl. Lit.²³⁾.

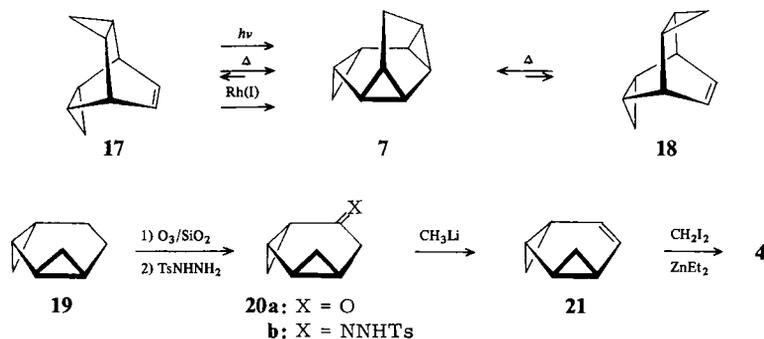
propanringe befinden. Die Protonen an C-3(4,5,7,8,9) ragen nur in den entschirmenden Anisotropiekegel je eines benachbarten Cyclopropanringes hinein, daher sind ihre Signale auch tieffeldverschoben, jedoch in geringerem Maße. Dieselbe Betrachtung gilt für Homodiademan (**6**), jedoch sind wegen der durch die zusätzliche CH_2 -Gruppe aufgeweiteten Geometrie die entschirmenden Effekte erheblich geringer, für 11-H und 1(2)-H sogar vernachlässigbar klein. Ganz analog sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der allylständigen Protonen von **16** und **9** zu interpretieren. Bei **16** sind die Signale von 1(4,7)-H weniger stark tieffeldverschoben als bei **9**, weil durch die Gerüstaufweitung ihre Orientierung relativ zum paramagnetischen Anisotropiekegel der C=C-Doppelbindungen anders ist.

Bemerkenswert ist noch, daß im 270-MHz-Hochauflösungs- ^1H -NMR-Spektrum von **5** jede Linie des 1-H-Quartetts in 7 Linien aufgespalten ist. Dies geht auf die Fernkopplung ($^4J = 0.8$ Hz) mit den 6 Protonen am Basissechsring zurück, denn aufgrund der ungewöhnlichen Symmetrie des Moleküls haben 3(4,5,7,8,9)-H alle die gleiche Anordnung relativ zu 1-H. Dabei sind diese 6 wegen unterschiedlicher Fernkopplungen mit 2(6,10)-H magnetisch nicht äquivalent, was sich in ihren Signalen bei 1.63 und 2.84 ppm in einer Aufspaltung höherer Ordnung deutlich ausdrückt. Zusammen bilden die 10 Protonen von **5** demnach das seltene Spinsystem $\text{A}_3\text{A}'_3\text{M}_3\text{X}$. Erst im Doppelresonanzspektrum wird das Signal von 2(6,10)-H zu einem reinen Dublett mit $^3J = 8.60$ Hz (Einstrahlung bei 3(4,5,7,8,9)-H und umgekehrt das von 3(4,5,7,8,9)-H zu einem scharfen Singulett (Einstrahlung bei 2(6,10)-H und 1-H).

Analog wie **5** und **6** kann auch das überbrückte *trans*-Tris- σ -homobenzol **7** durch photochemische intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition gewonnen werden¹⁸⁾. Ausgangsmaterial ist in diesem Falle *endo,exo*-Bishomobarrelen (**17**)¹⁸⁾, das *exo,exo*-Isomere (**18**) reagiert bei der Bestrahlung nicht. Unter Blitzthermolysebedingungen (0.01 Torr, 600°C) entsteht dagegen vor allem aus **18**, in geringerem Maße aber auch aus **17**, das intramolekulare Cycloadditionsprodukt **7**³³⁾. Bequemer als durch die Photosynthese aus **17** läßt sich **7** also durch Blitzthermolyse eines Gemisches aus **17** und **18** gewinnen (isolierbare Ausbeute 20%), allerdings ist dabei eine gaschromatographische Auftrennung des komplexen Gemisches aus **7** und Thermolysefolgeprodukten von **17** und **18** (s. folgenden Abschnitt) erforderlich.

Präparativ befriedigender ist daher die später aufgefundene³⁴⁾ durch Rhodium(I)-Komplexe katalysierte Isomerisierung von **17**, die auch in Gegenwart von **18** durchgeführt werden kann. Bei der Behandlung von reinem **17** mit dimerem Dicarboxylrhodo-

diumchlorid erfolgt die Umlagerung bei 60 °C innerhalb einer Stunde quantitativ. Der Katalysator kann nach geeigneter Aufarbeitung wiederverwendet werden.



Für *trans*-Tris-σ-homobenzol (**4**) wurde eine neue, im Vergleich zu den bisher bekannten Methoden^{8,9} bequemere Synthese entwickelt¹⁰. Ausgehend von *exo*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**19**)³⁵ erhielt man durch Oxidation mit Ozon auf Kieselgel³⁶ *exo*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-on (**20a**) (49%), dessen Tosylhydrazon **20b** (78%) mit Methyl-lithium *exo*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**21**)^{8,9} (78%) ergab.

Die Cyclopropanierung von **21** nach der Simmons-Smith-Methode³⁷ lieferte **4** mit befriedigender Ausbeute (45% GC-isoliert). Dieser Syntheseweg bietet gleichzeitig den Vorteil, an zwei Cyclopropylmethylengruppen regioselektiv isotopenmarkiertes **4** zugänglich zu machen, wie es für die Aufklärung des Umlagerungsmechanismus (s. u.) benötigt wurde. Im Gegensatz zu den beiden *cis*-Tris-σ-homobenzolderivaten **5** und **6** sind **7** und **4** bis 200 °C stabil, beide gehen erst bei noch höheren Temperaturen eine thermische Umlagerung ein (s. u.).

Thermische Umlagerungen

1. Diademan (**5**) und Homodiademan (**6**)

Aus Diademan und Homodiademan entstanden schon während der Isolierung trotz Anwendung möglichst milder Bedingungen die Produkte ihrer thermischen Isomerisierung, Triquinacen (**9**) bzw. Homotriquinacen (**16**). Die kinetischen Parameter dieser Umlagerungsreaktionen wurden in einer Mikroströmungsapparatur³⁸ in der Gasphase bestimmt (s. Tab. 2).

Tab. 2. Kinetische Parameter der thermischen Isomerisierung von Diademan (**5**) und Homodiademan (**6**)

	5	6
log <i>A</i>	14.64 ± 0.3	14.00 ± 0.5
<i>E</i> _a [kJ/mol]	132.2 ± 2.9	118.4 ± 4.2
Δ <i>H</i> [*] [kJ/mol]	129.7 ± 2.9	115.9 ± 4.2
Δ <i>S</i> [*] [J/grad · mol]	27.2 ± 3.3	14.6 ± 5.0
Δ <i>G</i> [*] [kJ/mol]	121.8 ± 2.5	111.7 ± 4.2
<i>t</i> _{1/2} (60 °C) [min]	14600	435

Die gefundenen Arrhenius-Aktivierungsenergien von 132.2 bzw. 118.4 kJ/mol sind ungewöhnlich niedrig für Reaktionen, bei denen drei C–C- σ -Bindungen geöffnet werden. Normalerweise erfordert die thermische Öffnung einer Cyclopropyl-C–C-Bindung zu einem 1,3-Diradikal eine Aktivierungsenergie von ≈ 250 kJ/mol³⁹⁾. Auch bei Berücksichtigung konformativer⁴⁰⁾ und elektronischer⁴¹⁾ Effekte auf die Stabilitäten hypothetischer Diradikal-Zwischenstufen, die bei den Umlagerungen von **5** und **6** zu **9** bzw. **16** zu durchlaufen wären, könnte man nicht die ca. 125 kJ/mol betragende Verminderung der Aktivierungsenergie erklären. Diese Tatsache muß vielmehr als Indiz für einen konzertierten Verlauf der Isomerisierungen von **5** und **6** im Sinne von [$\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$]-Cycloreversionen gewertet werden. Diese Interpretation wird nicht widerlegt durch den Befund, daß beim Erhitzen einer Lösung von **5** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Dicyanacetylen mit ihren zur Addition von Radikalen befähigten Dreifachbindungen keine Abfangprodukte isoliert werden konnten, auch wenn damit das Auftreten von Radikal-Zwischenstufen nicht eindeutig ausgeschlossen werden kann.

Darüber hinaus bestätigen MINDO/3-Modellrechnungen⁴²⁾, daß der Übergangszustand der Umlagerung von **5** C_{3v} -Symmetrie besitzt wie das Edukt **5** und das Produkt **9**; dies ist nur bei konzertierter Reaktionsweise möglich.

Beim Vergleich der Daten in Tab. 2 fällt auf, daß die Isomerisierung von **6** leichter verläuft als diejenige von **5**, obwohl für **5** die nach der Additivitätsregel⁴³⁾ abzuschätzende Gesamtspannungsenergie höher ist als für **6**. Diademan (**5**) muß demnach gegenüber Homodiademan (**6**) durch elektronische Effekte kinetisch stabilisiert sein. Dies dürfte vorwiegend darauf zurückzuführen sein, daß die drei Cyclopropanringe in **5** durch die verbrückende Methingruppe in einer Anordnung festgehalten werden, in der die gesamte Überlappung ihrer Walsh-e-Orbitale auf der Unterseite des Sechsrings geringer ist als in **6**. Denn in **6** wird durch die zusätzliche Methylengruppe in einer der Brücken zur zentralen Methingruppe der Winkel α (siehe Abb. 1) zwischen einem Dreiring und der Ebene des Sechsrings aufgeweitet auf einen ähnlich großen Wert, wie er wegen der van der Waals-Wechselwirkung zwischen den *endo*-ständigen Methylen-Wasserstoffatomen auch im hypothetischen nicht überbrückten *cis*-Tris- σ -homobenzol (**3**) auftreten muß⁴²⁾.

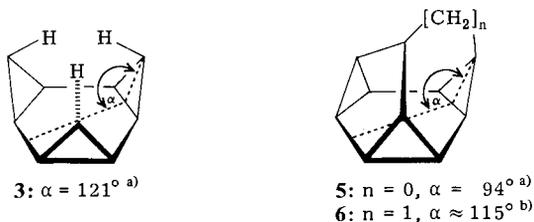


Abb. 1. Zur Geometrie in Tris- σ -homobenzol-Gerüsten.
a) Berechnet nach MINDO/3⁴²⁾. b) Abgeschätzt am Molekülmodell

Danach nimmt also in **6** einer der drei Cyclopropanringe nahezu die gleiche Stellung ein, die in **3** alle drei Cyclopropanringe haben sollten. Unter der Annahme, daß dieser Geometrieunterschied wesentlich ist für die kinetische Stabilisierung von **5**, erhält man aus dem Unterschied der freien

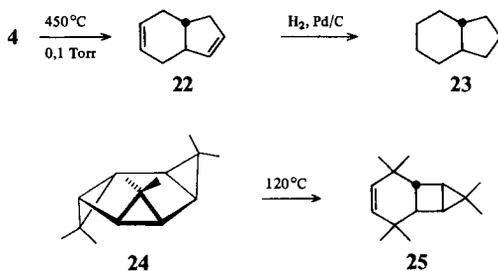
Aktivierungsenthalpien von **5** und **6** eine realistische Abschätzung für den entsprechenden Wert von **3**. Dann gilt nämlich:

$$\Delta G^\ddagger(3) \approx \Delta G^\ddagger(5) - 3 \cdot (\Delta G^\ddagger(5) - \Delta G^\ddagger(6)) = 91.6 \text{ kJ/mol.}$$

Dabei wurde für die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger(3)$ der Mittelwert zwischen $\Delta S^\ddagger(5)$ und $\Delta S^\ddagger(6)$ angenommen. Nach dieser Abschätzung läge die Halbwertszeit des hypothetischen **3** bei 60°C in der Größenordnung von 1 min⁴⁴⁾. Unberücksichtigt blieb dabei der Effekt der abnehmenden van der Waals-Wechselwirkung zwischen den *endo*-ständigen Methylenprotonen beim Übergang von **3** nach **1**. Nach den Ergebnissen von MINDO/3-Rechnungen⁴²⁾ wäre dieser Effekt sogar maßgeblich für die Destabilisierung von **3** gegenüber **5**, denn danach ist für die niedrigere Aktivierungsenergie von **3** nur der Energieterm der Kern-Kern-Wechselwirkung verantwortlich. Jedenfalls sollte man bei weiteren Versuchen zur Synthese des unsubstituierten *cis*-Tris- σ -homobenzols (**3**) tunlichst Methoden wählen, die seine Bildung und Isolierung bei Temperaturen $\leq 20^\circ\text{C}$ ermöglichen.

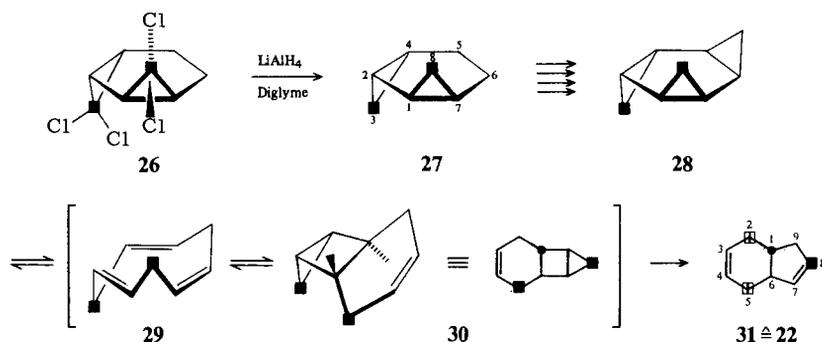
2. *endo,exo*-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**4**)

Die Gasphasenthermolyse von **4** bei 450°C im Strömungssystem (Kontaktzeit ca. 2–3 s) ergab nach GC-Trennung des Reaktionsgemisches neben nicht identifizierten Nebenprodukten (zusammen <10%) *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (**22**)¹⁰⁾ als Hauptprodukt (Ausbeute an isoliertem **22** 50%). **22** wurde aufgrund seiner ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eindeutig charakterisiert und darüber hinaus durch katalytische Hydrierung in *trans*-Bicyclo[4.3.0]nonan (**23**) übergeführt, dessen ¹H-NMR-Spektrum sich von dem des *cis*-Isomeren deutlich unterscheidet (s. Tab. 3).



Im Unterschied zu **4** ergab das von *Binger* und *McMeeking*⁴⁵⁾ dargestellte 3,3,6,6,9,9-Hexamethyltetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**24**) bereits bei 120°C in Lösung den Kohlenwasserstoff **25** mit einer *trans*-anellierten Bicyclo[2.1.0]pentan-Einheit. Obwohl es auf den ersten Blick so erscheint, ist dies jedoch keine Diskrepanz, wie durch eine detaillierte Studie zum Bildungsmechanismus von **22** gezeigt werden konnte. Zu diesem Zweck wurde [3,6-¹²C₂]-markiertes *endo,exo*-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**28**) auf dem oben angegebenen Wege aus dem entsprechend markierten *exo*-Tricyclooctan **27** synthetisiert. Ausgangsmaterial war das 3,3,8,8-Tetrachlor-Derivat **26**⁴⁶⁾ (aus 1,3-Cyclohexadien und ¹²CHCl₃), das mit LiAlH₄ in Diglyme zu **27** reduziert wurde.

Die Thermolyse des markierten **28** ergab ein Bicyclononadien **31**, in dessen ¹³C-NMR-Spektrum das Signal von C-8 vollständig fehlte und die Signale von C-2 und C-5



nur etwa halb so intensiv⁴⁷⁾ wie im Spektrum des unmarkierten **22** (s. Tab. 3) waren. Diese Verteilung der ¹²C-Markierung von 100: 50: 50 auf die Positionen C-8, C-2 und C-5 ist nur vereinbar mit einem dreistufigen Mechanismus für die Bildung von **22**. Dabei müssen sich primär alle drei Cyclopropanringe – entweder schrittweise oder synchron im Sinne eines [$\sigma_2s + \sigma_2s + \sigma_2s$]-Prozesses – zu *cis,trans,trans*-1,4,7-Cyclononatrien (**29**) öffnen. Daß in **29** die beiden gespannten *trans*-Doppelbindungen anschließend leicht eine [$\pi_2s + \pi_2a$]-Cycloaddition eingehen können, ist nach Präzedenzfällen⁴⁹⁾ plausibel. Dies würde zu *trans*-Tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]non-3-en (**30**) führen, dessen *trans*-verknüpfte Bicyclo[2.1.0]pentan-Einheit unter den angewandten Bedingungen zu einer Cyclopenteneinheit weiterisomerisieren muß³⁹⁾, wobei die charakteristische *trans*-Konfiguration des Hauptbicyclus erhalten bleibt. Die gleiche Stereochemie würde zwar auch bei einer nur zweistufigen Reaktion mit primärer [$\sigma_2s + \sigma_2a$]-Cycloaddition zwischen den Bindungen C-2/C-4 und C-5/C-7 realisiert, doch müßte dies zu der nicht beobachteten ¹²C-Markierungsverteilung von 50: 75: 75 führen, weil die Bindung C-1/C-8 des unmarkierten Dreirings der C-2/C-4-Bindung äquivalent ist. Ein dritter denkbarer Reaktionsweg mit einleitendem [$\sigma_2s + \sigma_2a$]-Prozeß zwischen den Bindungen C-1/C-8 und C-2/C-4, der ein in Stereochemie und Markierungsmuster richtiges Produkt **31** liefern könnte, dürfte aufgrund der vorgegebenen geometrischen Verhältnisse als sehr unwahrscheinlich ausscheiden.

Tab. 3. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Kohlenwasserstoffe **4/28**, **22/31** sowie **23** (δ_{TMS} , CDCl₃)

Verb.	Typ	Signale (Form, Zuordnung oder/und rel. Intensität)
4	¹ H:	1.23 – 0.87 (m, 1(2,4,8)-H, 6-H _a); 0.79 (mc, 5(7)-H); 0.51 (mc, 3(9)-H _a); 0.27 (mc, 6-H _b); 0.07 (mc, 3(9)-H _b)
	¹³ C:	11.05 (C-4(8), 2.1); 10.81 (C-6, 1.0); 9.45 (C-3(9), 2.0); 8.06 (C-5(7), 2.0); 7.59 (C-1(2), 1.7) ^{a)}
28	¹³ C:	11.05 (1.6); –; 9.45 (1.0); 8.06 (1.6); 7.59 (1.9)
22	¹ H:	5.78 (s, 3(4)-H); 5.67 (m, 7(8)-H); 2.54 – 1.56 (bm, 8H)
23	¹ H:	2.00 – 1.18 (bm, 9H); 0.92 (bs, 7H)
22	¹³ C:	134.68 (C-7, 1.0); 131.22 (C-8, 1.2); 128.26 (C-4, 1.2); 127.15 (C-3, 1.1); 46.85 (C-6, 1.1); 44.49 (C-1, 1.1); 37.22 (C-9, 1.2); 31.11 (C-5, 1.4); 30.89 (C-2, 1.2)
	¹³ C:	134.68 (1.0); –; 128.26 (1.3); 127.15 (1.4); 46.85 (0.9); 44.49 (1.3); 37.21 (1.6); 31.11 (0.6); 30.87 (0.6)

^{a)} Die Zuordnung der Signale erfolgte, soweit sie nicht durch das Spektrum des markierten **28** sichergestellt ist, unter Berücksichtigung der Cyclopropyl-Substituenteneffekte. Vgl. Lit.⁴⁸⁾

Die kinetische Verfolgung der Gesamtreaktion von **4** (\triangleq **28**) zu **22** (\triangleq **31**) im Strömungsreaktor³⁸⁾ lieferte in guter Näherung ein Zeitgesetz 1. Ordnung mit den Parametern

$$E_a = 175.7 \pm 3.8 \text{ kJ/mol}, \quad \log A = 13.39$$

$$\Delta H_{298}^\ddagger = 173.2 \pm 3.8 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta S^\ddagger = 3.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bei der Auswertung blieb unberücksichtigt, daß die beiden ersten Schritte der Folge **4** \rightarrow **29** \rightarrow **30** \rightarrow **22** reversibel sein können. Für das Hexamethylderivat **24**, dessen Isomerisierung wegen der niedrigeren Aktivierungsenergie⁵⁰⁾ auf der Stufe des *trans*-Tricyclononens **25** stehenbleibt, konnte die Reversibilität **24** \rightleftharpoons **25** nachgewiesen werden⁴⁵⁾. Im übrigen müssen die Befunde an **4** auch auf **24** übertragbar sein. Für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch die 6 Methylgruppen sollte dann nicht nur die sterisch bedingte Verzerrung der Geometrie⁵¹⁾, sondern vor allem auch die Schwächung der Cyclopropylbindungen C-1/C-8, C-2/C-4 und C-5/C-7 aufgrund des +I-Effekts der Methylsubstituenten maßgeblich sein, wie sie nach den Vorschlägen von Hoffmann und Günther⁵²⁾ zu erwarten ist.

Wahrscheinlich ist für beide, **4** und **24**, der erste Schritt der Isomerisierung geschwindigkeitsbestimmend. Nach MINDO/3-Rechnungen beträgt der Unterschied der Spannungsenergien von **4** und **29** nur 22 kJ/mol⁴²⁾. Danach erscheint es nicht aussichtslos, unter Kurzzeitpyrolyse-Bedingungen das bisher unbekannte *cis,trans,trans*-1,4,7-Cyclononatrien (**29**) und eventuell auch **30** zu fassen. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß die thermische Umlagerung nicht überbrückter *trans*-Tris- σ -homobenzole von einer [2 + 2 + 2]-Cycloreversion mitbestimmt wird, wie sie für die *cis*-Isomere (s.o.) charakteristisch ist. Die höhere Aktivierungsenergie für **4** erklärt sich zwanglos aus der weit ungünstigeren Überlappung⁵³⁾ der Cyclopropyl-Walsh-Orbitale an den jeweils benachbarten Zentren C-4/C-5 und C-7/C-8.

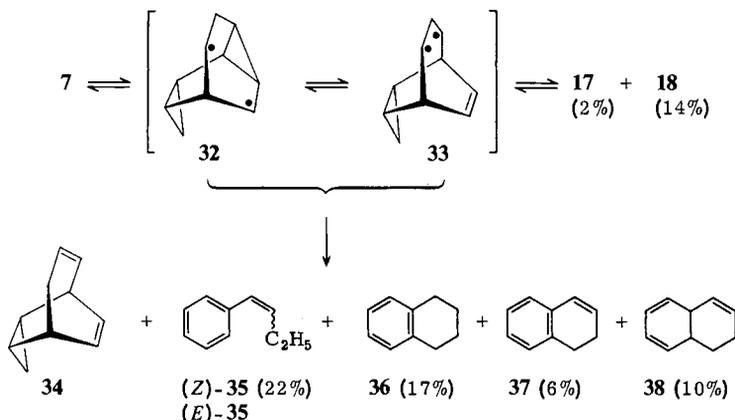
3. Pentacyclo[5.3.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (**7**)⁵⁴⁾

Das überbrückte *trans*-Tris- σ -homobenzol **7** ist in Lösung selbst bei 200 °C vollkommen beständig; qualitativ steht fest, daß es sich noch weniger leicht umlagert als die unüberbrückte Stammverbindung **4**.

Die Pyrolyse von **7** unter Strömungsbedingungen bei 600 °C und 0.01 Torr lieferte bei ca. 20proz. Umsatz ein Produktgemisch aus mindestens 8 C₁₀-Kohlenwasserstoffen. Hauptprodukt war mit 25% rel. Anteil *exo*-Tricyclo[3.3.2.0^{2,4}]deca-6,9-dien (**34**), von dem eine authentische Probe durch Cyclopropanierung des Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-triens⁵⁵⁾ gewonnen wurde. Mit Anteilen von 14 bzw. 2% entstanden *exo,exo*- (**18**) und *endo,exo*-Bishomobarrelen (**17**)¹⁸⁾. Drei weitere Produkte, deren Konstitutionen durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-Spektren mit denen authentischer Proben bewiesen werden konnten, waren (*Z*)-1-Phenyl-1-buten (**35**) (22%), 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**36**) (17%) und 1,2-Dihydronaphthalin (**37**) (6%)⁵⁶⁾.

Die Konstitution von **38**, des siebten Produkts, wurde indirekt bewiesen. **38** (rel. Molmasse nach GC-MS 132) polymerisierte nach GC-Isolierung in Reinsubstanz bei Raumtemp. sehr rasch, die katalytische Hydrierung lieferte *trans*- und *cis*-Decalin im Verhältnis 3:1; beim Erhitzen einer Lösung in Diphenylether auf 190 °C entstand innerhalb 12 h nahezu quantitativ ein Gemisch von **36** (44%), **37** (41%) und Naphthalin

(15%). Nach diesem Verhalten, das dem des 9,10-Dihydronaphthalins analog ist⁵⁷⁾, sowie aufgrund der anderen Befunde und eines ¹H-NMR-Spektrums einer Mischung mit **36** und **37** kommt für dieses Produkt nur die Konstitution des 1,2,9,10-Tetrahydronaphthalins (**38**) in Betracht. Dabei läßt sich die Art der Ringverknüpfung in **38** nicht ohne weiteres aus dem *trans/cis*-Verhältnis des Decalins nach der katalytischen Hydrierung ableiten, denn am Katalysator können Isomerisierungs-, Disproportionierungs- und/oder Dehydrierungsreaktionen der eigentlichen Hydrierung vorgelagert sein, so daß aus *trans*-**38** letztlich *cis*-Decalin und umgekehrt aus *cis*-**38** auch *trans*-Decalin entstehen könnte.



Die achte Komponente (4%) des Thermolyse-Produktgemisches konnte bisher nicht identifiziert werden. Ebenfalls nicht näher untersucht wurden die Crackprodukte (C-Zahl < 10) – unter ihnen Styrol, Toluol und Benzol – die hierbei wie bei der Pyrolyse von **17** und **18** (s. exp. Teil) auftraten.

Nach dem Produktspektrum ist offensichtlich, daß die thermische Umlagerung von **7** einen ganz anderen Weg nimmt als die des unüberbrückten **4**. Der [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Prozeß, der **7** in ein überbrücktes und daher extrem gespanntes *cis,trans,trans*-1,4,7-Cyclononatrien überführen würde, hat offenbar einen so energiereichen Übergangszustand, daß eine stufenweise verlaufende [$\sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversion über thermisch ringgeöffnete Cyclopropanderivate des Typs **32** und **33** ihm den Rang abläuft. Dabei sind die homolytische Öffnung der ersten Cyclopropanbindung zu **32** und auch die nachfolgende zu **33**, durch die sich ein Cyclopropylmethyl- in ein Homoallyl-Radikal⁵⁸⁾ umlagert, mit Sicherheit reversibel; denn aus **17** und besonders aus **18** entsteht unter den für **7** angewandten Pyrolysebedingungen neben den anderen Produkten **34** – **38** jeweils auch das Pentacyclodecan **7**. Die Zusammensetzung der Produktmischungen aus **7** und **17** sind sehr ähnlich³³⁾ (s. Tab. 4).

Es fällt auf, daß aus **7** weit mehr **18** als **17** und umgekehrt aus **18** stark überwiegend **7** gebildet wird. Diese bevorzugte gegenseitige Umwandlung $7 \rightleftharpoons 18$ steht in Analogie zum thermischen Verhalten von *endo*-Homonorbornadien-Derivaten⁵⁹⁾, die im Gegensatz zum unsubstituierten *exo*-Isomeren⁶⁰⁾ allgemein die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition bevorzugen. Bei $18 \rightleftharpoons 7$ könnte der Grund darin liegen, daß es sich um

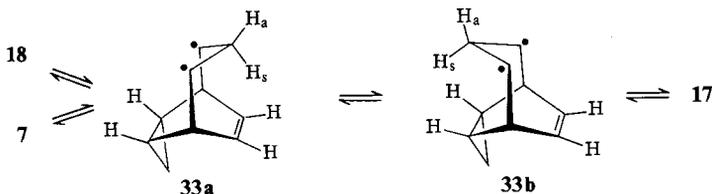
Tab. 4. Produktverteilung bei der Thermolyse (600°C, 0.01 Torr) von **7**, **17**, **18**, **34**, **35**

Verbindung	Umsatz [%]	Relativanteile in % ^{a)}									
		7	17	18	34	(Z)- 35	(E)- 35	36	37	38	X ^{b)}
7	20		2	14	25	22	—	17	6	10	4
17	72	20		2	19	21	—	13	12	10	3
18	34	82	— ^{c)}		7	4	—	2	1	4	—
34	75	—	—	—		50	20	7	12	11	—
(Z)- 35		—	—	—	—	60	40	—	—	—	—

a) Ausschließlich Edukt, Durchschnittswerte von je 2–3 getrennten Ansätzen. — b) Nicht identifizierte Produkte, dabei wurden unterschiedliche Anteile von Crackprodukten nicht berücksichtigt.

— c) Die Konzentration an **17** im zurückgewonnenen **18** war unterhalb der NMR-Nachweisgrenze (<3%).

eine „tanycyclophile“ Addition⁶¹⁾ bzw. deren Umkehrung handelt. Ebenso könnte dafür aber auch maßgebend sein, daß von dem möglichen intermediären 1,3-Diradikal **33** zwei nicht energiegleiche Konformere **33a** und **33b** existieren sollten. Von diesen dürfte **33b**, wie es primär aus **17** entsteht, eine bessere Orbitalüberlappung⁶²⁾, **33a** dagegen eine geringere van der Waals-Wechselwirkung zwischen 3-H_s und 9(10)-H (gegenüber 3-H_s und 5(7)-H in **33b**) aufweisen. Bei Überwiegen des sterischen Faktors wäre **33a** energetisch begünstigt⁶³⁾ und sollte dann auch aus **7** bevorzugt entstehen.



Offen bleibt gegenwärtig auch, ob **34** durch irreversible 1,2-H-Verschiebung aus **33** entsteht oder bevorzugt aus **17** durch einen [π_2 _s + σ_2 _a + σ_2 _a]-Prozeß mit nachfolgender [3,3]-sigmatroper Verschiebung, wie es von Freeman et al.⁶⁰⁾ für die Umlagerung des *exo*-Homonorbornadiens formuliert wurde. Die zum Vergleich durchgeführten Pyrolysen von **34** und **35** (s. Tab. 4) beweisen lediglich, daß **35**–**38** in wesentlichen Anteilen Folgeprodukte aus **17**, **18** und **34** sein müssen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Me 405/5/7/9/11), vom Fonds der Chemischen Industrie, durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen und durch Sachspenden der Firmen BASF AG, Deutsche Shell Chemie GmbH, Degussa AG und Metallgesellschaft AG gefördert. Besonderer Dank gilt der Stiftung Stipendienfonds des Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Promotionsstipendiums an P. G. und Herrn Prof. Dr. W. Lüttke für die Unterstützung durch Institutsmittel.

Experimenteller Teil

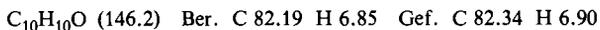
¹H-NMR-Spektren: Varian NV 14, HA 100, XL 100 und Bruker WH 270 (bez. auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan). — ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100 (bez. auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan). — IR-Spektren: Hochauflösendes Gitterspektrometer Perkin-Elmer-Modell 125. — Massenspektren: CH-4 und CH-7 (Hochauflösung) der Firma Varian MAT. — Schmelzpunkte: Schmelz-

punktmikroskop der Firma Reichert, Wien, Werte unkorrigiert. – Analytische GC: Typ L 402 der Firma Siemens mit 1/8''-Trennsäulen (Trägergas Stickstoff). – Präparative GC: Varian Typ 920 mit 1/4''- und 3/8''-Trennsäulen (Trägergas Wasserstoff). Als Trägermaterial für die stationäre Phase diente Chromosorb-W-AW-DMCS, 60/80 mesh bei 3/8''-Säulen bzw. 80/100 mesh bei 1/4''- und 1/8''-Säulen. Weitere Angaben bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen.

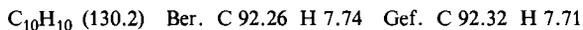
Snouten (8)²¹: Das Addukt aus 100 g (0.96 mol) Cyclooctatetraen (COT) und 100 g (1.02 mol) Maleinsäureanhydrid ergab nach Veresterung mit Methanol 192 g (78%, bez. auf COT) Tricyclo-[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7-dien-9,10-dicarbonsäure-dimethylester.

Jeweils 15 g (60 mmol) dieses Diesters wurden in einem Gemisch aus 1.8 l Benzol und 200 ml Aceton unter Stickstoff 60 h mit einer 450-Watt-Hg-Mitteldrucklampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das zurückbleibende Cyclisierungsprodukt von zehn Ansätzen gesammelt und i. Vak. bei 0.5 Torr destilliert. Die Fraktion mit dem Siedebereich 110–120°C erstarrte im Kühlschranks und wurde aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 85 g (57%) Basketandicarbonsäure-dimethylester. Durch Kochen mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung wurden daraus 67.8 g (90%) Basketandicarbonsäure. 20 g (91 mmol) Dicarbonsäure ergaben beim Abbau mit Bleitetraacetat in Acetonitril 6.0 g (50%) Basketen (**11**). Zur Umlagerung in Snouten wurde eine Lösung von 6.0 g Basketen in 200 ml Methanol mit einer Lösung von 2 g Silbernitrat in 10 ml Wasser versetzt und 48 h im Dunkeln gerührt; Ausb. 5.5 g (92%) **8** nach Sublimation bei 50–60°C/0.1 Torr.

Snoutenepoxid (10): Zu einer Lösung von 1.3 g (10.0 mmol) Snouten in 30 ml Dichlormethan wurden unter Eiskühlung 2.2 g (13.0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 25 ml Dichlormethan getropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, abfiltriert, dann eingedampft. Der Rückstand wurde sublimiert (70°C/0.1 Torr), Ausb. 1.2 g (82%), Schmp. 120°C. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): δ = 1.30 (m, 2H), 1.62 (m, 3H), 1.98 (m, 1H), 2.80 (m, 2H), 3.18 (m, 2H). – IR (KBr): 1253, 835 (C–O) cm⁻¹.



Bestrahlung von Snouten (8): 5.0 g (38.5 mmol) **8** wurden in einer Fallfilm-Bestrahlungsapparatur⁶⁴ in 500 ml *n*-Pentan bei –50°C mit einer 450-Watt-Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia Typ 479A36) bestrahlt. Alle 2 h wurden dem inneren Kühlwasserkreislauf 200 ml konz. Salzsäure zugesetzt und alle 4 h wurde der Tauchkühler von Polymeren gereinigt. Die Umsetzung wurde gaschromatographisch verfolgt (GC L 402, 0.8-m-Alu-Säule, 3% Silicongummi SE30 auf Chromosorb W, 80°C). Sobald der Diademan-Anteil 10% betrug (nach ca. 24 h), wurde die Bestrahlung abgebrochen, das Pentan über eine 40-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert (Heizbad nicht über 50°C) und der Rückstand i. Vak. sublimiert (Kühlfinger –20°C, Heizbad 50°C). Ausb. 3.0 g (23.0 mmol) (60%) Kohlenwasserstoffgemisch, das sich nur verlustreich durch präparative GC trennen ließ (GC 920, 10% SE30 auf Chromosorb W, 0.8-m-Teflonsäule, Säulentemp. 80°C, Injektor 120°C, Detektor 110°C). Isoliert wurden: 35 mg (0.7%) *Triquinacen* (**9**) (rel. Retentionszeit 1.00) und 1.35 g (27%) **8** (1.50) sowie 175 mg (4%) *Diademan* (**5**) (2.31), farblose Kristalle vom Schmp. 90–93°C (Zers.). – ¹H- und ¹³C-NMR: siehe Tab. 1. – IR (CCl₄): 3035 cm⁻¹ (ν-Cyclopropyl-C–H).



Epoxidierung des Isomerengemisches aus Diademan (5) und Snouten (8): Zu einer Lösung von 1.3 g (10.0 mmol) des sublimierten Isomerengemisches in 20 ml Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung 2.2 g (13.0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Methylenchlorid getropft. Die Mischung wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach filtrierte man die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure ab und wusch sie auf dem Filter zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid. Die vereinigten Filtrate wurden nacheinander mit je 10 ml gesätt. Natriumsulfatlösung und gesätt.

Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert (Heizbad 60°C) und der Rückstand an 20 g Kieselgel (2 × 10-cm-Säule) chromatographiert. Zunächst wurde mit 50 ml *n*-Pentan Diademan eluiert, dann mit 200 ml Ether Snoutenepoxid. Das Pentan wurde vom Diademan durch Destillation über eine 30-cm-Füllkörperkolonne entfernt, der Ether vom Snoutenepoxid im Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen. Ausb. 120 mg (9%) Diademan (**5**) und 1.0 g (68%) Snoutenepoxid (**10**). **5** und **10** werden durch Sublimation bei 40°C (0.01 Torr) analysenrein erhalten. Für die Rücküberführung in **8** kann **10** unsubstanziiert eingesetzt werden.

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9-on (Snoutanon) (12a): 50.0 mmol einer 20proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (45.7 ml) wurden bei -15°C unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 5.05 g (50.0 mmol) Diisopropylamin (über Calciumhydrid getrocknet) in 50 ml wasserfreiem Ether versetzt. Nach 15 min wurden 730 mg (5.0 mmol) Snoutenepoxid (**10**) in 25 ml wasserfreiem Ether zugegeben. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und kochte dann noch 1 h unter Rückfluß. Das Gemisch wurde auf 100 ml Eiswasser gegossen, die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden einmal mit 50 ml gesätt. NH₄Cl-Lösung, zweimal mit je 10 ml 10proz. Salzsäure, einmal mit 20 ml einer gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Rohausb. 637 mg (87%), nach Reinigung an 30 g Kieselgel (2 × 30-cm-Säule, Laufmittel Ether) Ausb. 549 mg (75%) reines **12a**. Eine kleine Probe wurde gaschromatographisch gereinigt (1.5 m 10% SE30, 130°C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68 (mc, 4H), 2.0-2.4 (m, 4H), 2.78 (mc, 2H). - IR (Film): 1710 cm⁻¹ (νC=O).

C₁₀H₁₀O (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.09 H 6.82

Reduktion von 10 mit Titan(II)-chlorid: Zu einer Suspension von 610 mg (4.0 mmol) Titantrichlorid in 15 ml wasserfreiem THF wurden unter Argon 40 mg (1.0 mmol) LiAlH₄ gegeben. Nach 15 min wurde eine Lösung von 290 mg (2.0 mmol) **10** in 5 ml wasserfreiem THF zugetropft und noch 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde zweimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 10 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und an einer 30-cm-Füllkörperkolonne auf 1 ml eingengt. Gaschromatographisch (GC 920, 0.8 m 10% SE30, 70°C) konnten 35 mg (13%) *Snouten* (**8**) isoliert werden.

Snoutanon-tosylhydrazon (12b): 584 mg (4.0 mmol) des rohen **12a** in 2 ml Ethanol gab man zu einer warmen Lösung von 780 mg (4.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 10 ml Ethanol und ließ über Nacht rühren. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml Ethanol gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 711 mg (57%), Schmp. 194°C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 1.37 (m_c, 2(4,5,6)-H), 1.78 (t, 3(7)-H), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.40 (m, 1-H), 2.56 (d, 10-H₂), 3.13 (t, 8-H), 7.15 (d, 2H_{arom.}), 8.17 (d, 2H_{arom.}). - IR (KBr): 3210, 3060, 3040, 2940, 1642, 1596, 1392, 1340, 1292, 1189, 1160, 1090, 1017, 1002, 936, 909, 818, 799, 790, 759, 706, 689, 676 cm⁻¹.

C₁₇H₁₈N₂O₂S (314.4) Ber. C 64.94 H 5.77 N 8.91 S 10.20

Gef. C 64.93 H 5.79 N 8.85 S 10.21

Snouten (8) aus 12b: Zu einer Suspension von 628 mg (2.0 mmol) **12b** in 10 ml wasserfreiem Ether ließ man unter Eiskühlung 5 ml einer 5proz. Methyllithiumlösung in Ether tropfen, rührte 24 h bei Raumtemp. und kochte dann 1 h unter Rückfluß. Die Mischung wurde vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und an einer 30-cm-Füllkörperkolonne eingengt. Der Rückstand wurde gaschromatographisch gereinigt. Ausb. 81 mg (31%) **8** (rel. Retentionszeit 1.0), rel. Anteil 82% im Gemisch mit drei weiteren Produkten mit den rel. Retentionszeiten 1.53, 1.67, 1.87.

Desepoxidierung von 10 mit P_2I_4 ^{26b}: Zu einer Suspension von 1.82 g (3.20 mmol) Diphosphortetraoxid in 5 ml trockenem Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 0.45 g (3.08 mmol) **10** in 5 ml Dichlormethan und 2 ml wasserfreiem Pyridin. Die Mischung wurde dann 3 h unter Rückfluß und Rühren gekocht (Ölbad 50–60 °C). Danach ließ man auf Raumtemp. abkühlen und hydrolysierte mit 10 ml Wasser. Nach Abtrennen der org. Phase wurde die wäßrige noch zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit je 10 ml 1 N HCl, gesätt. Na_2SO_3 - und gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und dann über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der letzte Rest im Stickstoffstrom abgeblasen. Rohausb. 150 mg (37.5%) Kohlenwasserstoff, nach ¹H-NMR eine 1:1-Mischung aus *Basketen* (**11**) und *Snouten* (**8**), die deshalb direkt wie oben beschrieben²¹) mit $AgNO_3$ in Methanol/Wasser in reines Snouten (¹H-NMR) umgelagert wurde; Ausb. (nach Sublimation) 105 mg (26%) **8**.

Barbaralan (13): Das aus 20 g (0.19 mol) Cyclooctatetraen und 3.2 g (0.46 mol) Lithium erzeugte Cyclooctatradienyl-Dianion ergab nach *Shechter et al.*⁶⁵) mit 26 g (0.24 mol) Dimethylcarbamoylchlorid 12.0 g (48%) Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on. Aus 3.6 g (27 mmol) dieses Trienons erhielt man bei der Photoisomerisierung⁶⁵) 2.4 g (67%) Barbaralon. Nach *v. E. Doering et al.*²⁷) wurden 4.0 g (30 mmol) Barbaralon mit 15 g 85proz. Hydrazinhydrat und 20 g KOH reduziert. Das anfallende Kohlenwasserstoffgemisch (2.4 g, 67%) wurde gaschromatographisch getrennt (GC 920, 10% SE30, 3-m-Al-Säule, 95 °C).

Fraktion I (rel. Ret. Zeit 1.00): 1.3 g (37%) Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien⁵⁵), Schmp. 36 °C.
II (1.30): 0.70 g (20%) **13**, Schmp. 31 °C (Lit.²⁷) 30–31 °C).

Pentacyclo[4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{6,8}]undecan-10,11-dicarbonsäureanhydrid (14): Eine Lösung von 590 mg (5.0 mmol) **13**, 490 mg (5.0 mmol) Maleinsäureanhydrid und 10 mg Hydrochinon in 15 ml Xylol wurde 2.5 d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 455 mg (42%), Schmp. 173–174 °C. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl_4): δ = 0.60–1.10 (breites m, 6H), 1.95 (m, 2H), 2.95 (m, 4H). – IR (KBr): 1770, 1850 cm^{-1} ($\nu C=O$).

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.23 H 5.64

Pentacyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}.0^{6,8}]undec-10-en (15): 432 mg (2.0 mmol) Anhydrid **14** wurden unter Stickstoff mit 1.56 g (2.44 mmol) Dicaronylbis(triphenylphosphan)nickel³⁰) in 4 ml wasserfreiem Diglyme 3.5 h auf 200 °C erhitzt. Dann wurden im Wasserstrahlvak. bei einer Ölbadtemp. von 60–65 °C die flüchtigen Anteile in eine –78 °C kalte Vorlage kondensiert. Nach weiterer Zugabe von 2 ml Diglyme zum Rückstand wurde erneut umkondensiert. Das Kondensat wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und die Mischung 3mal mit je 25 ml Pentan extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand durch GC getrennt (GC 920, 2 m 10% FFAP, 130 °C), Ausb. 190 mg (66%), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl_4): δ = 0.78 (m, 2(3,7,8)-H), 1.16 (m, 4(6)-H), 2.18 (t, 5-H₂, ³J = 3 Hz), 2.93 (m, 1(9)-H), 6.60 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, 10(11)-H). – MS (70 eV): m/e = 144 (M^+).

$C_{11}H_{12}$ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.48 H 8.34

Hexacyclo[5.4.0.0^{2,11}.0^{3,5}.0^{4,9}.0^{6,8}]undecan (6): Eine –70 °C kalte Lösung von 250 mg **15** in 250 ml *n*-Pentan wurde unter Stickstoff in einer Fallfilm-Umlaufapparatur mit einer 450-Watt-Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia Typ 679 A36) 30 h bestrahlt. Das Pentan wurde über eine 30-cm-Füllkörperkolonne (Heizbad 50 °C) weitgehend abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (GC 920, 5% SE 30, 0.5-m-Teflon-Säule, 65 °C, Trägergas 100 ml/min).

I (rel. Ret. Zeit 1.00): 18 mg (7%) *Tricyclo[5.2.2.0^{4,8}]undeca-2,5,10-trien* (**16**). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): δ = 1.76 (m, 9-H₂), 2.62 (m, 1(8)-H), 3.03 (m, 4(7)-H), 5.48 (m, 2(3,10,11)-H), 5.82 (m, 5(6)-H). – MS (70 eV): *m/e* = 144 (M⁺).

C₁₁H₁₂ Ber. 144.0939 Gef. 144.0938 (MS)

II (1.89): 100 mg (40%) *Homosnouten* (**15**).

III (3.40): 25 mg (10%) **6**, Schmp. 110°C (Zers.). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): δ = 0.47 (m, 11-H), 0.90 (m, 1(2)-H), 1.06 (m, 3(5,6,7)-H), 1.32 (t, 10-H₂, ³*J* = 3.5 Hz), 1.36 (m, 4(8)-H), 2.22 (tt, 9-H, ³*J*_{4(8)-H/9-H} = 7.0, ³*J*_{10-H/9-H} = 3.5 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 144 (M⁺).

C₁₁H₁₂ Ber. 144.0939 Gef. 144.0936 (MS)

exo-Pentacyclo[5.3.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{6,8}]decan (**7**): Zu einer Lösung von 2.5 g *endo,exo*-Bishomobarrelen (**17**) in 1.5 ml CDCl₃ in einem 10-ml-Spitzkolben mit Sovirel-Schraubdeckel wurden unter Argon 50 mg dimeres Dicarbonylrhodiumchlorid gegeben. Den verschlossenen Kolben erhitzte man 25 h auf 75°C, der Fortgang der Reaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt i. Vak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle umkondensiert, Ausb. 2.12 g (85%), identifiziert anhand des ¹H-NMR-Spektrums¹⁸).

3,3,8,8-Tetrachlor-exo-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**26a**): Durch phasentransferkatalysierte Dichlorcarben-Addition an 3.5 g (44.0 mmol) 1,3-Cyclohexadien nach *Weyerstahl* et al.^{46a}). Ausb. 7.3 g (68%) (Lit.^{46a}) 97%), Schmp. 35–37°C (Lit.⁴⁶) 39–40°C).

3,3,8,8-Tetrachlor-[3,8-¹²C₂]-exo-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**26b**): Analog **26a** aus 3.5 g (44 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 14.7 g ¹²C-Chloroform (99.95% ¹²C, Fa. Merck); Ausb. 7.3 g (68%). Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem von **26a** überein.

exo-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**19**): Zu einer Lösung von 6.0 g (0.16 mol) LiAlH₄ in 70 ml Diglyme wurde langsam eine Lösung von 4.5 g (18 mmol) Tetrachlorid **26a** in 30 ml Diglyme getropft. Die Mischung wurde 45 h auf 120°C erhitzt. Danach wurden die flüchtigen Anteile bei 100 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage destilliert, das Destillat mit 300 ml Wasser verdünnt und fünfmal mit je 30 ml *n*-Pentan extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel an einer 30-cm-Füllkörperkolonne entfernt und der Kohlenwasserstoff gaschromatographisch von mitgeschlepptem Diglyme getrennt. Ausb. 1.45 g (74%), nach dem ¹H-NMR-Spektrum identisch mit authentischem Material³⁵).

[3,8-¹²C₂]-exo-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**27**): Zu einer Lösung von 3.5 g (92 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml Diglyme wurden langsam 2.7 g (11 mmol) [¹²C₂]-Tetrachlorid **26b** in 20 ml Diglyme getropft. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgte wie für **19** beschrieben, Ausb. 860 mg (72%) **27**, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem von **19** übereinstimmte.

exo-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-on (**20a**): 50 g Kieselgel wurden mit 500 mg **19** 1 h innig durchmischt, so daß eine gleichmäßige Belegung erreicht wurde. Das Gemisch wurde in ein 50 cm langes U-Rohr (Ø 20 mm) gefüllt, das an beiden Enden mit etwas Glaswolle und je einem Hahn verschlossen wurde. Durch das auf –78°C gekühlte U-Rohr leitete man ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch (Ozon-Generator Fischer Modell 502, 20 l O₂/h ± 2 g O₃/h), wobei dem U-Rohr zum Ausfrieren von Feuchtigkeit eine auf –78°C gekühlte Falle vorgeschaltet war. Die Belegung mit Ozon wurde beendet, sobald in einer nachgeschalteten Waschflasche mit Kaliumiodid-Lösung Iod freigesetzt wurde. Das U-Rohr wurde dann auf beiden Seiten mit CaCl₂-Rohren verschlossen und zusammen mit dem –78°C kalten Methanolbad innerhalb 30 min von –78°C auf 0°C erwärmt. Nach erneutem Kühlen auf –78°C wurde das Belegen mit Ozon und das Aufwärmen auf 0°C wiederholt. Dann wurde das auf Raumtemp. erwärmte, belegte Kieselgel in einer kurzen Säule (Ø 30 mm) mit 500 ml Ether eluiert und das Lösungsmittel an einer 25-cm-Füllkörperkolonne

abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch gereinigt (GC 920, 10% SE 30, 3-m-Teflonsäule, 130 °C). Bei größeren Ansätzen ließ sich das Keton **20a** durch Destillation rein gewinnen (Sdp. 82–84 °C/8 Torr), Ausb. 277 mg (49%). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): δ = 0.12 (q, 1H), 0.56 (m, 1H), 1.11 (m, 4H), 1.47 (m, 1H), 1.86 (m, 1H), 2.35 (m, 2H). – IR (Film): 3063 (νCyclopropyl-C–H), 1690 cm⁻¹ (νC=O).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.81 H 8.24

Analog wurden aus 650 mg (6.0 mmol) **27** auf 70 g Kieselgel 345 mg (47%) [3,8-¹²C₂]-*exo*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-on gewonnen.

Tosylhydrazon 20b: Eine Mischung aus 2.47 g (20 mmol) **20a**, 4.2 g (23 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid und 25 ml Ethanol wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet, Ausb. 4.6 g (80%), Schmp. 140–145 °C (Zers.).

Analog erhielt man aus 300 mg (2.5 mmol) ¹²C-markiertem **20a** und 535 mg (2.9 mmol) Toluolsulfonylhydrazid in 5 ml Ethanol 556 mg (78%) ¹²C-markiertes Tosylhydrazon, Schmp. 142 °C (Zers.).

exo-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**21**): Zu einer Suspension von 4.6 g (16 mmol) Tosylhydrazon **20b** in 50 ml Ether tropfte man 30 ml einer etherischen 2 M Methylolithiumlösung. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt und dann durch Zugabe von 50 ml 2 N HCl hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel an einer 30-cm-Füllkörperkolonne entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert (Sdp. 56–57 °C/50 Torr), Ausb. 1.32 g (78%) **21**^{8,9}.

Analog wurden aus 500 mg (1.7 mmol) ¹²C-markiertem Tosylhydrazon **20b** in 10 ml Ether mit 3.3 ml Methylolithiumlösung 143 mg (78%) [3,8-¹²C₂]-*exo*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en gewonnen. – ¹³C-NMR (25.4 MHz, CDCl₃): 124.95 (C-5(6)), 15.54 (C-4(7)), 10.83 (C-1(2)).

endo,exo-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**4**): Zu einer siedenden Mischung von 1.24 g (11.70 mmol) **21** in 25 ml wasserfreiem Ether und 6.15 g (94.1 mmol) silberdotiertem Zink³⁷ tropfte man unter Rühren 9.45 g (35.1 mmol) Diiodmethan. Die Reaktionsmischung wurde noch 24 h unter Rückfluß gekocht, auf 0 °C abgekühlt und mit gesätt. Ammoniumchloridlösung versetzt, bis eine fast klare Lösung entstand. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit je 25 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der größte Teil des Ethers wurde an einer 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Präparative GC-Trennung lieferte den reinen Kohlenwasserstoff (GC 920, 10% SE 30, 2-m-Teflonsäule, 80 °C), Ausb. 127 mg (45%), nach dem ¹H-NMR-Spektrum (s. Tab. 3) identisch mit authentischem Material⁸). – ¹³C-NMR (25.4 MHz, CDCl₃): s. Tab. 3.

Analog wurden aus 250 mg (2.4 mmol) ¹²C-markiertem **21** mit 1.0 g (15.3 mmol) silberdotiertem Zink und 2.1 g (7.8 mmol) Diiodmethan 127 mg (45%) [3,6-¹²C₂]-*endo,exo*-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**28**) erhalten. – ¹³C-NMR (25.4 MHz, CDCl₃): s. Tab. 3.

Thermolyse von 4: 120 mg (0.92 mmol) **4** wurden in einem auf –78 °C gekühlten 50-ml-Kolben vorgelegt, der mit einem senkrecht angeordneten, mit Quarzringen gefüllten 30 cm langen Quarzrohr (*d* = 3 cm) verbunden war. Bei 0.1 Torr ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen und so die Substanz durch das auf 450 °C geheizte Pyrolyserohr verdampfen. Die in einer Kühlfalle aufgefangenen Produkte wurden durch GC getrennt (GC 920, 2-m-Teflonsäule, 10% FFAP, 60 °C). Neben 25 mg (21%) unumgesetztem **4** (rel. Retentionszeit 1.0) erhielt man 60 mg (50%) *trans*-3a,4,7,7a-Tetrahydroinden (*trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien) (**22**)¹⁰ (rel. Retentionszeit 0.62) als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR und ¹³C-NMR s. Tab. 3.

C₉H₁₂ Ber. 120.0938 Gef. 120.0936 (MS)

Katalytische Hydrierung von 22: 30 mg (0.25 mmol) **22** wurden in 2 ml Pentan/Methanol (1 : 1) an Pd/C hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (2 Äquivalente) kam die Reaktion zum Stillstand. Das Hauptprodukt wurde durch GC isoliert (GC 920, 2 m 10% FFAP, 60°C): 17 mg (55%) *trans*-Bicyclo[4.3.0]nonan (**23**) (rel. Retentionszeit 1.17, bez. auf **22**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR s. Tab. 3.

C₉H₁₆ Ber. 124.1252 Gef. 124.1253 (MS)

Thermolyse von [3,6-¹²C₂]-*trans*-Tris- σ -homobenzol (28**):** Zwei Proben von je 60 mg (0.50 mmol) **28** wurden unter den gleichen Bedingungen wie **4** bei 450°C thermolysiert. Das Hauptprodukt wurde gaschromatographisch abgetrennt und anhand seines ¹³C-NMR- und ¹H-NMR-Spektrums als *trans*-3a,4,7,7a-Tetrahydro-[2,7-¹²C₂]inden (**31**) identifiziert, Ausb. 55 mg (46%). – ¹³C-NMR s. Tab. 3.

Blitzthermolyse von 7: 400 mg (3.0 mmol) **7** wurden in dem für die Thermolyse von **4** beschriebenen Strömungssystem bei 600°C/0.01 Torr thermolysiert. Der Vorratskolben wurde bei –30°C gehalten, um eine langsame Verdampfung zu gewährleisten. Die Produkte wurden in einer –196°C kalten Falle aufgefangen und gaschromatographisch getrennt (GC 920, 3 m 10% PMPE, 120°C). Die angegebenen rel. Anteile sind Mittelwerte aus 3 getrennten Ansätzen. Alle Komponenten wurden gaschromatographisch durch Koinjektion mit authentischen Proben sowie anhand ihrer ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0, rel. Anteil 22%): 20 mg (5%) (*Z*)-1-Phenyl-1-buten ((*Z*)-**35**).

II (1.15, 25%): 27 mg (7%) *exo*-Tricyclo[3.3.2.0^{2,4}]deca-6,9-dien (**34**).

III (1.42, 16%): 15 mg (4%) Gemisch von 13% *endo,exo*-Bishomobarrelen (**17**) und 87% *exo,exo*-Bishomobarrelen (**18**)¹⁸.

IV (1.52): Ausgangsmaterial **7**.

V (1.62, 4%): 2 mg (0.5%) nicht identifiziert.

VI (1.82, 8%): 6 mg (1.5%) 1,2,9,10-Tetrahydronaphthalin (**38**). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): δ = 6.26–5.62 (komplexes m, rel. Int. 8.3); 3.08–1.36 (kompl. m, rel. Int. 20.4). Ein eindeutig interpretierbares NMR-Spektrum der reinen Substanz **38** konnte nicht erhalten werden, da sie sich bei der gaschromatographischen Trennung im Detektor bereits teilweise zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) (**36**), 1,2-Dihydronaphthalin (**37**) und Naphthalin umwandelte und in unverdünntem Zustand bei Raumtemp. rasch polymerisierte. Beim Erhitzen einer Lösung in Diphenylether entstand innerhalb 12 h nahezu quantitativ ein Gemisch aus ca. 44% Tetralin (**36**), 41% **37** und 15% Naphthalin. Die Hydrierung einer Probe in sauerstofffreiem Methanol über 10proz. Palladium/Aktivkohle lieferte ein Gemisch aus 25% *cis*- und 75% *trans*-Decalin (nach ¹H-NMR).

VII (2.09, 17%): 15 mg (4%) 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (**36**).

VIII (2.40, 6%): 4 mg (1%) 1,2-Dihydronaphthalin (**37**)⁵⁶.

Außer diesen C₁₀-Kohlenwasserstoffen wurden noch mindestens 7 verschiedene Crackprodukte mit kleinerer C-Zahl durch GC nachgewiesen, darunter konnten Benzol, Toluol und Styrol einwandfrei identifiziert werden.

Blitzthermolyse von *endo,exo*-Bishomobarrelen (17**):** 1.0 g (7.6 mmol) **17** wurde unter den gleichen Bedingungen pyrolysiert wie **7**. Die Produkte wurden wie oben durch GC getrennt. Die angegebenen Relativanteile sind Mittelwerte aus 3 getrennten Ansätzen und beziehen sich ausschließlich auf die isolierten C₁₀-Kohlenwasserstoffe. Wie bei **7** entstand auch aus **17** eine Anzahl von Crackprodukten.

Fraktion I (rel. Anteil 21%): (*Z*)-**35**. – II (19%): **34**. – III (2%): **18**. IV (20%): **7**. – V (3%): Nicht identifiziert. – VI (10%): **38**. – VII (13%): **36**. – VIII (12%): **37**.

Blitzthermolyse von exo,exo-Bishomobarrelen (18): 500 mg (3.8 mmol) **18** wurden unter den gleichen Bedingungen wie **7** pyrolysiert. Die Produkte wurden durch GC getrennt. Der Umsatz betrug 34%, die Relativausbeuten sind Mittelwerte aus 2 Ansätzen, die auftretenden Crackprodukte wurden dabei nicht berücksichtigt.

I (4%): (Z)-**35**. – II (7%): **34**. – III: Ausgangsmaterial **18**. – IV (82%): **7**. – V (4%): **38**. – VI (2%): **36**. – VII (1%): **37**.

exo-Tricyclo[3.3.2.0^{2,4}]deca-6,9-dien (34): Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 1.18 g (10.0 mmol) Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien⁵⁵ in 2 ml wasserfreiem Ether in einem ausgeheizten Kolben wurden unter Stickstoff langsam mit einer gasdichten Spritze 1.17 g (9.5 mmol) Diethylzink gegeben. Anschließend erwärmte man auf 60°C und setzte dann mit der Spritze langsam 3.38 g (12.6 mmol) Diiodmethan zu. Man erwärmte noch weitere 3 h auf 60°C, ließ erkalten und tropfte unter Eiskühlung 30 ml 1proz. Salzsäure hinzu. Die Etherphase wurde abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Einen Teil des Ethers destillierte man langsam über eine 30-cm-Füllkörperkolonne ab. Der Rückstand wurde durch GC getrennt (GC 920, 1.60 m 10% SE 30, 140°C).

I (rel. Retentionszeit 1.00, rel. Anteil 9%): 82 mg (7%) Ausgangsmaterial.

II (1.66, 72%): 780 mg (59%) **34**, farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): δ = 6.04 (m, 2H), 5.69 (t, 1H), 5.32 (dt, 1H), 2.65 (m, 2H), 2.41 (m, 2H), 1.54 (m, 1H), 1.14 (m, 1H), 0.62 (m, 1H), 0.36 (m, 1H). – MS (70 eV): *m/e* = 132 (M⁺).

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 91.00 H 9.10

III (2.83, 19%): 220 mg (15%) Gemisch von mindestens 2 nicht eindeutig charakterisierten Bis-methylenierungsprodukten des Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-triens, wie aus dem Intensitätsverhältnis der Signale olefinischer und sonstiger Protonen im ¹H-NMR-Spektrum geschlossen werden kann. – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄/C₆H₆): δ = 5.98, 5.64, 5.36 (m, rel. Intensität zus. 3.5); 2.91, 2.59, 2.34, 1.93, 1.52, 1.37–0.17 (m, rel. Intensität zus. 21.0).

Blitzthermolyse von 34: 100 mg (0.8 mmol) **34** wurden unter denselben Bedingungen thermolytisch wie **7**. Der Umsatz betrug 75%. Die gaschromatographische Analyse des Produktgemisches ergab:

I (50%): (Z)-**35**. – II: Ausgangsmaterial **34**. – III (20%): (E)-**35**. – IV (11%): **38**. – V (12%): **37**.

(Z)-1-Phenyl-1-buten ((Z)-35): In einer Fallfilm-Photolyseapparatur⁶⁴ mit Fritte zum Gaseinleiten, Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem Pyrex-Tauchschacht für die UV-Lampe (150-Watt-Hg-Mitteldruck-Lampe, Hanau TQ 150) wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 300 mg (E)-1-Phenyl-1-buten⁶⁶ in 150 ml Cyclohexan p.a. 15 h bestrahlt. 2 h vor und während der Bestrahlung perlte Stickstoff durch die Lösung. Nach der Photolyse wurde das Cyclohexan langsam über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (GC 920, 1 m 20% DOW 710, 130°C).

I (rel. Ret.-Zeit 1.00, rel. Anteil 60%): 135 mg (45%) (Z)-**35**. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 7.20 (breites s; 5H), 6.38, 6.26 (in t aufgespaltenes AB-Signal, *J* = 1 Hz; 1H), 5.62, 5.50 (in t aufgespaltenes AB-Signal, *J* = 7 Hz; 1H), 2.32 (in d aufgespaltenes dq; 2H), 1.06 (t; 3H).

II (1.34, 40%): 100 mg (33%) (E)-**35**⁶⁶.

Blitzthermolysen von (Z)-1-Phenyl-1-buten ((Z)-35) und Tetralin (36): Zur Kontrolle wurde je eine Probe von 200 mg (Z)-**35** und **36** im oben beschriebenen Strömungssystem bei 600°C/0.01 Torr thermolytisch. Das in der Falle aufgefangene Produkt aus (Z)-**35** war ein Gemisch aus (Z)-**35** (60%) und (E)-**35** (40%), während **36** unverändert blieb.

Kinetische Untersuchungen

Thermische Umlagerungen von 5 und 6 in Lösung: Lösungen von je 10–15 mg Diademan (5) bzw. 1,6-Homodiademan (6) in je 300 μl [D_6]Benzol wurden in abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen im Thermostatenbad auf 80, 90, 100 °C (5) bzw. 60, 79 °C (6) erhitzt. Die Umlagerungsreaktionen, die einheitlich zu *Triquinacen* (9) bzw. *1,10-Homotriquinacen* (16) verliefen, wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Aus der Temperaturabhängigkeit der so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergaben sich die Arrhenius-Aktivierungsparameter für 5 zu $E_a = 118.4 \pm 4.2 \text{ kJ/mol}$, $\log A = 13.3 \pm 0.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Für 6 wurde aus nur 2 durchgeführten Überachtsmessungen lediglich ein grober Näherungswert $E_a \approx 100 \text{ kJ/mol}$ ermittelt.

Kinetik der Thermolyse von 4, 5 und 6 in der Gasphase: In der an anderer Stelle³⁸⁾ ausführlich beschriebenen Apparatur mit laminarem Strömungsreaktor aus Pyrex-Glas wurden Proben von 4, 5 und 6 als 5proz. Lösungen in *n*-Pentan mit 3% zugesetztem inertem Standard in die Apparatur injiziert (Arbeitsbedingungen s. Tab. 5). Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 6, kinetische Parameter in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 5. Arbeitsbedingungen für die kinetischen Messungen in der Strömungsapparatur³⁸⁾

Verbindung	4	5	6
Interner Standard	1,2,3,4-Tetramethylbenzol	1,3,5-Triisopropylbenzol	1,2-Diethylbenzol
Temperaturbereich	583.15 – 636.15 K	401.15 – 443.15 K	395.15 – 433.15 K
GC-Analyse der Produkte (Trägergas He)	1.5 m 3% PMPE, 60 °C, 30 ml/min	0.8 m 3% SE 30, 50 °C, 35 ml/min	0.7 m 3% PMPE, 45 °C, 70 ml/min

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierungen von 4, 5 und 6

Temp. [K]	4		5		6	
	Temp. [K]	$k \cdot 10^2$ [s^{-1}]	Temp. [K]	$k \cdot 10^2$ [s^{-1}]	Temp. [K]	$k \cdot 10^2$ [s^{-1}]
593.7	401.0	0.864 \pm 0.03	401.0	0.263 \pm 0.014	395.4	2.26 \pm 0.21
598.7	411.9	1.15 \pm 0.04	411.9	0.736 \pm 0.010	402.3	4.33 \pm 0.35
603.5	422.5	1.57 \pm 0.06	422.5	1.92 \pm 0.13	410.3	8.71 \pm 0.59
608.7	433.0	2.01 \pm 0.11	433.0	4.75 \pm 0.21	417.7	14.9 \pm 1.1
613.0	443.5	2.58 \pm 0.16	443.5	11.9 \pm 0.3	425.9	28.2 \pm 1.5
617.5		3.43 \pm 0.16			433.3	56.5 \pm 2.3
622.0		4.40 \pm 0.21				
627.0		5.65 \pm 0.21				

¹⁾ S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **81**, 6524 (1959); Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 141 (1969).

²⁾ Zur Unterscheidung wurde vorgeschlagen, Systeme wie 1 und 2 als tris- π -homoaromatisch, solche wie 3 und 4 dagegen als tris- σ -homoaromatisch zu bezeichnen. Vgl. H. W. Whitlock und P. F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3837 (1971).

³⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1425 (1970).

⁴⁾ E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoschi und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta **54**, 1594 (1973); A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974); H. D. Martin, C. Heller und J. Werp, ebenda **107**, 1393 (1974); P. Asmus und M. Klessinger, Angew. Chem. **88**, 343 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 310 (1976).

- ⁵⁾ Dies steht in Analogie zu den Voraussetzungen für eine Konjugation zwischen Cyclopropanring und Carbenium-Ionen-Zentrum⁶⁾ bzw. zwischen Cyclopropanring und Doppelbindung⁷⁾.
- ⁶⁾ B. Andersen, O. Schallner und A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3522 (1975); A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer und W. Spielmann, *Chem. Ber.* **112**, 908 (1979), und dort zit. Lit.
- ⁷⁾ A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 306, und dort zit. Lit.
- ⁸⁾ M. Engelhard und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **84**, 346 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 310 (1972); M. Engelhard, Dissertation, Univ. Göttingen 1977.
- ⁹⁾ R. T. Taylor und L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **87**, 488 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 496 (1975).
- ¹⁰⁾ W. Spielmann, D. Kaufmann und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **90**, 470 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 440 (1978).
- ¹¹⁾ E. Vogel, H. J. Altenbach und C. D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* **84**, 986 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 939 (1972); E. Vogel, H. J. Altenbach und E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **85**, 862 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 838 (1973).
- ¹²⁾ ^{12a)} R. Schwesinger und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **84**, 990 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 942 (1972); R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112**, 3318 (1980). – ^{12b)} R. Schwesinger und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **85**, 1107 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 989 (1973); R. Schwesinger, M. Brenninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113**, 3127 (1980). – ^{12c)} S. Kagabu und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **87**, 248 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 252 (1975).
- ¹³⁾ D. L. Dalrymple und S. P. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7098 (1971); H. Prinzbach und R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **84**, 988 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 940 (1972); H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, *Chem. Ber.* **109**, 2823 (1976), und dort zit. Lit.
- ¹⁴⁾ H. Prinzbach, S. Kagabu und H. Fritz, *Angew. Chem.* **86**, 522 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 482 (1974); S. Kagabu und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 29.
- ¹⁵⁾ Wegen der kronenförmigen Molekülgestalt haben wir für **5** den Trivialnamen „Diademan“ (diadema (gr.) = Krone) eingeführt¹⁶⁾. Gleichzeitig war – unabhängig von der Synthese – die Möglichkeit der Bezeichnung „Miträn“ in Erwägung gezogen worden, H. Prinzbach und D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* **54**, 755 (1971). Die von uns früher verwendete¹⁶⁾ systematische Bezeichnung für **5** ist nach den IUPAC-Nomenklaturregeln für Polycyclen nicht korrekt; vgl. D. von Binnendijk und A. D. Mackay, *Can. J. Chem.* **51**, 718 (1973).
- ¹⁶⁾ A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Angew. Chem.* **83**, 404 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 417 (1971).
- ¹⁷⁾ Vorläufige Mitteil.: W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4057.
- ¹⁸⁾ A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, *Chem. Ber.* **110**, 1504 (1977); die Nomenklatur für **7** ist in Lit.¹⁸⁾ nicht korrekt.
- ¹⁹⁾ Vgl. Lit.¹⁰⁾.
- ²⁰⁾ P. K. Freeman, D. K. Kuper und V. N. Mallikarjuna Rao, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3301; H. Prinzbach, W. Eberbach und G. von Veh, *Angew. Chem.* **77**, 454 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 436 (1965); H. Prinzbach und W. Eberbach, *Chem. Ber.* **101**, 4083 (1968); H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer, *Angew. Chem.* **81**, 902 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 883 (1969).
- ²¹⁾ ^{21a)} W. G. Dauben, C. H. Schallhorn und D. L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1446 (1971). – ^{21b)} L. A. Paquette und J. C. Stowell, ebenda **93**, 2459 (1971).
- ²²⁾ Nach unserer Erfahrung sind die Gesamtausbeuten an **8** reproduzierbar um 15–20% (absolut) höher, wenn die oxidative Bisdecarboxylierung auf der Stufe der Basketandicarbonsäure mit anschließender silberkatalysierter Isomerisierung des Basketens durchgeführt wird und nicht auf der Stufe der Snoutandicarbonsäure^{21a)} nach vorheriger Isomerisierung der Basketandicarbonsäure.
- ²³⁾ R. B. Woodward, T. Fukunaga und R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3162 (1964); T. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2235 (1967); *Chem. Scr.* **1972**, 2, 121.
- ²⁴⁾ ¹³C-NMR-Daten von **9** siehe D. Bosse und A. de Meijere, *Chem. Ber.* **111**, 2243 (1978).
- ²⁵⁾ ^{25a)} J. K. Kochi, D. M. Singleton und L. J. Andrews, *Tetrahedron* **24**, 3503 (1968). – ^{25b)} P. Dowd und K. Kang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 384. – ^{25c)} V. Calo, L. Lopez, A. Minuzzi und G. Tesche, *Synthesis* **1976**, 200; vgl. Übersicht bei T. E. Sonnet, *Tetrahedron* **36**, 557 (1980).
- ²⁶⁾ ^{26a)} J. E. McMurry und M. P. Fleming, *J. Org. Chem.* **40**, 2555 (1975). – ^{26b)} H. Suzuki, T. Fuchita, A. Iwasa und T. Mishina, *Synthesis* **1978**, 905.

- 27) *W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, G. Klumpp, R. M. Rubin and M. Saunders*, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).
- 28) Vgl. *H.-P. Löffler, T. Martini, H. Musso and G. Schröder*, *Chem. Ber.* **103**, 2109 (1970).
- 29) Der Grund dafür ist wahrscheinlich, daß in **14** noch leichter als beim Snoutangerüst unter Nachbargruppenbeteiligung eines Cyclopropanringes ein Lacton gebildet werden kann analog, wie es beim Abbau γ, δ -ungesättigter Dicarbonsäuren beobachtet wird; vgl. *L. H. Zalkow und D. R. Brannon*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5497.
- 30) *B. M. Trost and F. Chen*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2603; *W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg und W. T. Zimmermann*, *J. Org. Chem.* **41**, 887 (1976).
- 31) Vgl. *K. Hayakawa und H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1551 (1972).
- 32) *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, S. 692 ff., Pergamon Press, Oxford 1966.
- 33) Vorläufige Mittel.: *D. Kaufmann und A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3831.
- 34) *A. de Meijere und L.-U. Meyer*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1849.
- 35) *W. von E. Doering und W. R. Roth*, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- 36) *E. Proksch und A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **88**, 802 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 761 (1976); vgl. *E. Proksch und A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4851.
- 37) Variante nach *J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia*, *Synthesis* **1972**, 549.
- 38) *L.-U. Meyer und A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **110**, 2545 (1977).
- 39) Vgl. Übersicht bei *M. R. Willcott, R. L. Cargill, A. B. Sears*, *Progress in Phys. Org. Chem.*, Vol. 9, S. 25 – 98, Wiley Interscience, New York 1972.
- 40) Vgl. *G. Kaupp und M. Stark*, *Chem. Ber.* **110**, 3084 (1977).
- 41) *D. Kaufmann und A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 787, und dort zit. Lit.
- 42) *J. Spanget-Larsen und R. Gleiter*, *Angew. Chem.* **90**, 471 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 441 (1978).
- 43) Vgl. *L. N. Ferguson*, *J. Chem. Educ.* **47**, 46 (1970); *L. N. Ferguson*, *Alicyclic Chemistry*, Franklin Publ., Palisade N.J. 1973.
- 44) *H. Prinzbach* und Mitarbb. (vgl. Lit.^{12a}) gelangten aufgrund der Verwendung anderer Vergleichssysteme zu einer optimistischeren Einschätzung der Beständigkeit von **3**.
- 45) *P. Binger und J. McMeeking*, *Angew. Chem.* **87**, 383 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 371 (1975).
- 46) ^{46a}) *W. Kuhn, H. Marschall und P. Weyerstahl*, *Chem. Ber.* **110**, 1564 (1977). – ^{46b}) *A. N. Vereshchagin, S. G. Vulfson, Z. A. Molostova und B. A. Arbutov*, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **20**, 531 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 63218w (1971)]; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Div. (engl.)* **20**, 467 (1971).
- 47) Bei Protonen-rauschentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren sind die Linienintensitäten u. a. wegen des NOE bekanntlich nicht exakt proportional der rel. Zahl entsprechender C-Atome in der Verbindung.
- 48) *H. Günther, W. Herrig, H. Seel, S. Tobias, A. de Meijere und B. Schrader*, *J. Org. Chem.* **45**, 4329 (1980), und dort zit. Lit.
- 49) Vgl. *K. Kraft und G. Koltzenburg*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4357.
- 50) Daß die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung **24** \rightarrow **25** niedriger sein muß als für **4** \rightarrow **22**, läßt sich qualitativ aus den berichteten Bedingungen⁴⁵ abschätzen. Kürzlich haben *W. R. Roth und M. Wirtz* die Aktivierungsparameter zu $\Delta H^\ddagger = 146.0$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = 14.6$ J \cdot mol⁻¹ \cdot K⁻¹ bestimmt; *M. Wirtz*, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1976.
- 51) *C. Krüger und P. J. Roberts*, *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 459 (1973).
- 52) *R. Hoffmann*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; *H. Günther*, ebenda **1970**, 5173.
- 53) Dies kommt beispielsweise im Photoelektronen-Spektrum von **4** deutlich zum Ausdruck. Vgl. *J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, A. de Meijere und P. Binger*, *Tetrahedron* **35**, 1385 (1979).
- 54) Vorläufige Mittel.: *A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3835.
- 55) *T. Tsuji, H. Ishitobi und H. Tanida*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2447 (1971). Bicyclo-[3.2.2]nona-2,6,8-trien entsteht als unerwünschtes Hauptprodukt bei der Wolff-Kishner-Reduktion des Barbaralons (Verbindung B in dem von *Doering et al.*²⁷) erhaltenen Produktgemisch).
- 56) Vgl. *W. von E. Doering und J. W. Rosenthal*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2078 (1966).
- 57) 9,10-Dihydronaphthalin wird bei 150 – 200 °C rasch zu Naphthalin dehydriert; *E. van Tame-len und B. Pappas*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3296 (1963).
- 58) Vgl. *J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1877 (1969); *B. Mail-lard, D. Forrest und K. U. Ingold*, ebenda **98**, 7024 (1976).

- ⁵⁹⁾ *H.-D. Martin*, *Chimia* **26**, 16 (1972); vgl. *H.-D. Martin*, *Chem. Ber.* **107**, 477, 680 (1974); *C. Heller* und *H.-D. Martin*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4329, und dort zit. Lit; vgl. auch *T. Toda*, *C. Tanigawa*, *A. Yamane* und *T. Mukai*, *Chem. Lett.* **1972**, 447.
- ⁶⁰⁾ *R. B. Kinnel* und *P. K. Freeman*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4803.
- ⁶¹⁾ Vgl. *P. G. Gassman*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 128 (1971).
- ⁶²⁾ Die Photoelektronen-Spektren der isomeren Bishomobarrelene belegen dies, *A. de Meijere*, Habilitationsschrift, Univ. Göttingen 1971; *M. C. Böhm*, *R. Gleiter*, *T. Preuß* und *A. de Meijere*, *J. Org. Chem.* **48**, im Druck (1983).
- ⁶³⁾ Beim 1,3-Diradikal aus den Bishomo-oxanorbornadienen überwiegt dagegen der elektronische Faktor, *H.-D. Martin*, *Chem. Ber.* **107**, 1403 (1974).
- ⁶⁴⁾ Fa. Otto Fritz GmbH (NORMAG), Hofheim/Taunus, Typ A 9356.
- ⁶⁵⁾ *Th. A. Antkowiak*, *D. C. Sanders*, *G. B. Trimiisis*, *J. B. Press* und *H. Shechter*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5366 (1972).
- ⁶⁶⁾ *V. N. Ipatieff*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1060 (1945).

[112/82]