

Diels-Alder-Addukte des 1,7-Dehydroquadracyclans^{1,2)}

Otto Baumgärtel^a, Joachim Harnisch^a, Günter Szeimies^{*a},
Maurice Van Meerssche^b, Gabriel Germain^b und Jean-Paul Declercq^b

Institut für Organische Chemie der Universität München^a,
Karlstr. 23, D-8000 München 2, und

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain^b,
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve

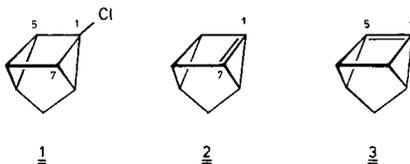
Eingegangen am 25. Oktober 1982

Nach Einwirkung von sperrigen Lithiumamiden auf 1-Chlorquadracyclan in Gegenwart von Anthracen, 9-Methoxyanthracen, 2,5-Dimethylfuran, Furan oder 1,2,3-Trimethylisindol isolierte man die entsprechenden Diels-Alder-Addukte des 1,7-Dehydroquadracyclans **4a**, **4b**, **8a**, **10** und **17** in befriedigenden bis guten Ausbeuten. Die Konstitution von **4a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Versuche zur Isomerisierung des Quadracyclan-Teils der Addukte zu der entsprechenden Norbornadien-Einheit lieferten nur polymeres Material. Thiophenol addierte sich selektiv an die zentrale Propellan-Bindung von **4a** zum Thioether **28a**. Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Azodicarbonsäure-diethylester reagierten am Quadracyclan-System von **17** unter Bildung der Brückenkopfolefine **24** und **25**.

Diels-Alder Adducts of 1,7-Dehydroquadracyclane^{1,2)}

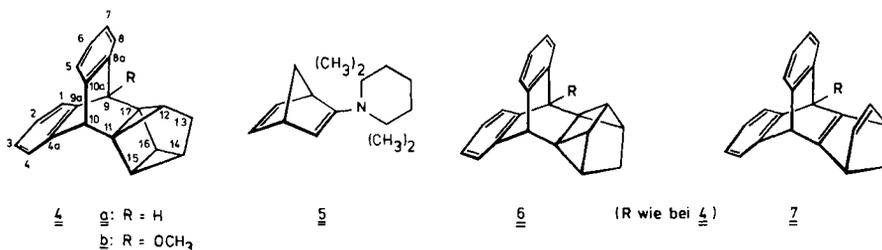
The reaction of bulky lithium amides and 1-chloroquadracyclane in the presence of anthracene, 9-methoxyanthracene, 2,5-dimethylfuran, furan, and 1,2,3-trimethylisindole afforded the corresponding Diels-Alder adducts of 1,7-dehydroquadracyclane **4a**, **4b**, **8a**, **10** and **17** in satisfactory to good yields. The structure of **4a** has been established by x-ray analysis. Attempts to isomerize the quadracyclane parts of the adducts to the corresponding norbornadiene units led only to polymeric material. Thiophenol selectively cleaved the central propellane bond of **4a** to give the thioether **28a**. Dimethyl acetylenedicarboxylate and diethyl azodicarboxylate reacted with the quadracyclane system of **17** leading to the bridgehead olefins **24** and **25**.

Der nucleophile Austausch des Chlorids gegen den Butylrest im 1-Chlorquadracyclan (**1**) durch *n*-Butyllithium vollzieht sich über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus³⁾ mit 1,7-Dehydroquadracyclan (**2**) und 1,5-Dehydroquadracyclan (**3**) als reaktiven Zwischenstufen. Cycloadditionen dieser kurzlebigen, pyramidalisierten Brückenkopfolefine⁴⁾ sollten ihre Existenz weiter festigen. Wir konnten das 1,7-Dehydroquadracyclan (**2**) in der Tat mit einigen 1,3-Dienen in Diels-Alder-Reaktionen abfangen.



A. Anthracen und 9-Methoxyanthracen

Beim Einwirken von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) auf 1-Chlorquadracyclan (**1**) entstand in Gegenwart von Anthracen in Tetrahydrofuran (THF) bei 60 °C das [4.2.1]Propellan **4a**⁵⁾. Es wurde nach wäßriger Aufarbeitung im Rohmaterial zu 67% ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Reinigung der Verbindung gelang nur unter großen Verlusten, zumal **4a** unter den Bedingungen einer Hochvakuumsublimation weitgehend polymerisierte. Man erhielt reines **4a** zu 28% durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol. Aus den vereinigten Mutterlauge wurde in Ausbeuten von 3–7% das Enamin **5** gewonnen, das bereits bei der Reaktion von **1** mit LTMP ohne weiteren Abfänger aufzutreten war³⁾.



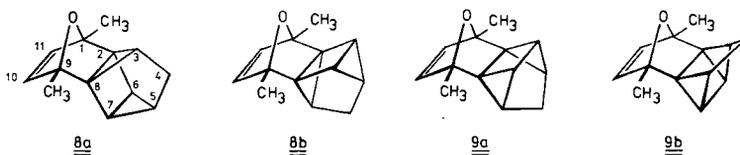
Die Konstitution von **4a** als Diels-Alder-Addukt des 1,7-Dehydroquadracyclans (**2**) an Anthracen folgte aus den NMR-Spektren, die auch die Unterscheidung vom isomeren [4.3.2]Propellan-Derivat **6a** gestatteten. Während das ¹³C-NMR-Spektrum von **6a** fünf Signale für aliphatische C-Atome erwarten läßt, enthält das von **4a** in Übereinstimmung mit der Konstitution sechs Signale. Die Röntgenstrukturanalyse von **4a**, die im Abschnitt E. vorgestellt wird, behob die letzten Zweifel.

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren des Rohaddukts **4a** lieferten keine Anhaltspunkte für das Auftreten von **6a** als Minder mengen-Komponente. Wir nehmen dabei an, daß Anteile von **6a** über 5% (bezogen auf **4a**) erkennbar sein sollten. Für das Ausbleiben von **6a** bieten sich mehrere Deutungen an: Die beim Einwirken von *n*-Butyllithium (BuLi) auf **1** ermittelte 83:17-Selektivität der Metallierung an C-7 bzw. an C-5³⁾ könnte beim Einsatz der schwächeren Base LTMP so stark zugunsten der Lithierung an C-7 ansteigen, daß das Olefin **3** nur noch in geringem Ausmaß gebildet wird. Denkbar ist auch, daß die Stärke der zur Chlorwasserstoff-Eliminierung eingesetzten Base wenig Einfluß auf das Verhältnis der Zwischenstufen **2** und **3** nimmt, die beiden Brückenkopfolefine aber ausgeprägt unterschiedliche dienophile Aktivitäten aufweisen. Die Verbindung **6a** könnte auch thermisch instabil sein und (vielleicht über das Norbornadien-Derivat **7**) polymerisieren.

Die Umsetzung von **1** mit LTMP in THF in Gegenwart von 9-Methoxyanthracen lieferte zu 38% **4b**. Auch bei diesem Experiment gab es keinen Hinweis auf ein zweites, isomeres Additionsprodukt. Die spektroskopischen Daten der isolierten Verbindung sind im Einklang mit der Konstitution **4b**. Der Mangel an Symmetrie in **4b** und **6b** erlaubt es aber nicht, für das Addukt die Struktur **6b** mit der gleichen Sicherheit auszuschließen, mit der die Konstitution **6a** für das Propellan **4a** verworfen werden konnte.

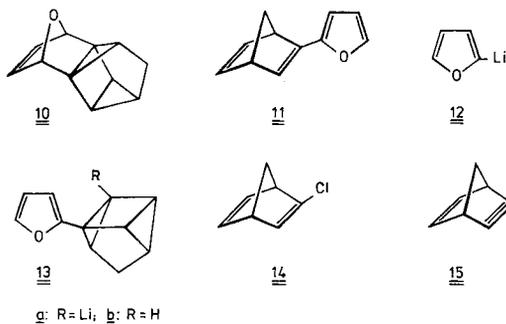
B. Furane

Furan und seine Derivate hatten sich als vorzügliche Abfänger für Tricyclo[4.1.0.⁰₂⁷]-hept-1(7)-en⁶⁾ erwiesen. Es lag nahe, solche 1,3-Diene auch mit den aus dem Chlorid **1** zugänglichen kurzlebigen Zwischenstufen **2** und **3** umzusetzen. Wir isolierten tatsächlich nach Einwirken von LTMP oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) auf **1** in 2,5-Dimethylfuran und siedendem THF ein einheitliches, flüssiges Addukt, dem wir die Konstitution **8a** zuschreiben. Auch hier gab es keinen Hinweis auf das 1,5-Dehydroquadricyclan **3**, das mit 2,5-Dimethylfuran die 1:1-Addukte **9a** bzw. **9b** liefern könnte. Das ¹³C-NMR-Spektrum des gewonnenen Materials schließt, wie beim Anthracen-Addukt **4a**, diese beiden Strukturen aus. Die NMR-Spektroskopie gestattete auch, zwischen den Stereoisomeren **8a** und **8b** zugunsten von **8a** zu unterscheiden: Nur in den Spektren dieser Verbindung erwartet man das 3-H (Einprotonensignal bei $\delta = 2.75$) und das C-3 ($\delta = 47.4$) wegen der räumlichen Nähe zum Sauerstoff bei vergleichsweise niedrigem Feld⁷⁾.



Auch hier sollten durch NMR-Spektroskopie wieder 5% von **8b** neben **8a** erkennbar sein. Die Stereoselektivität der Diels-Alder-Addition von **2** an 2,5-Dimethylfuran zu **8a** gegenüber der Reaktion zu **8b** beträgt also mindestens 19. Dieser hohe Wert erstaunt. Denn weder Cyclopropen⁸⁾ noch einfach substituierte Derivate, wie Spiro[2.2]penten⁹⁾, zeigen bei ihren Cycloadditionen an Furan eine ausgeprägte Stereoselektivität. Diese ist zudem keineswegs typisch für reaktive Brückenkopfolefine: 1-Norbornen ergibt mit Furan ein Gemisch stereoisomerer 1:1-Addukte im Verhältnis 23:77¹⁰⁾. Da Molekülmodelle von **8a** und **8b** keine zusätzliche sterische Behinderung für die Bildung von **8b** erkennen lassen, ist uns noch unklar, warum der Reaktionsweg zu **8a** gegenüber dem zu **8b** so deutlich bevorzugt ist.

Mit Furan anstelle von 2,5-Dimethylfuran als Abfänger für **2** erhielt man zu 30–40% ein 3:1-Gemisch von **10** und **11**, das nicht aufgetrennt werden konnte. Die Konstitution



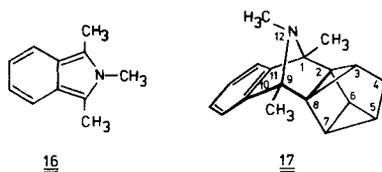
der Produkte folgte aus den NMR-Spektren. Die Verbindung **10** stellt das erwartete [3.2.1]Propellan dar. Wir führen die Bildung von **11** versuchsweise auf die bekannte α -Acidität des Furans zurück¹¹⁾, das durch LDA oder LTMP unter den gewählten Reaktionsbedingungen zum Teil zu **12** metalliert wird. **12** konkurriert als Nucleophil mit Furan um die reaktive Zwischenstufe **2**; **13a** und **13b** sind Stationen auf dem Weg zu **11**.

Als man LTMP auf 2-Chlornorbornadien (**14**) in siedendem Furan einwirken ließ, erhielt man zu 9% reines **11**. Ob hier der Austausch des Chlorids gegen den Furan-Rest über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus abläuft oder ob das Norbornen-in **15** als Zwischenstufe auftritt, muß noch geklärt werden. Bei ähnlichen Austauschprozessen am 2-Chlornorbornen wurde Norborn-2-in als reaktives Teilchen nachgewiesen¹²⁾.

Der Einsatz von Diphenylisobenzofuran als Abfänger für **2** bzw. **3** führte zu einem enttäuschenden Ergebnis. Das Massenspektrum des Rohprodukts enthielt zwar das Signal des erwarteten Diels-Alder-Addukts mit der Massenzahl 360; die Reinigung des nicht destillierbaren Materials durch Kristallisation gelang jedoch nicht.

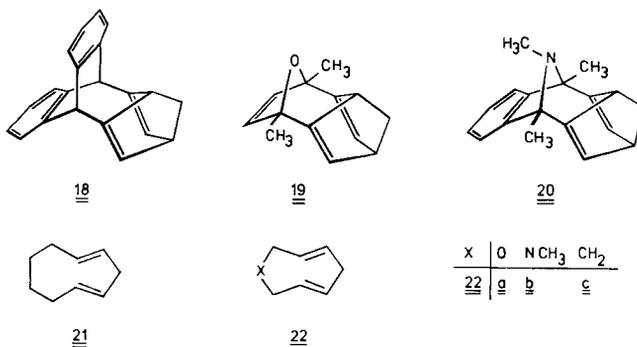
C. Trimethylisoidindol

Auch das Trimethylisoidindol **16** hat sich als 1,3-Dien-Komponente in Diels-Alder-Reaktionen des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens und einiger weiterer Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate bewährt^{13,14)}. Wenn man **1** in Anwesenheit von **16** mit LDA oder LTMP behandelte, entstand zu immerhin 63% ein einheitliches 1:1-Addukt. Dieses Aza[3.2.1]propellan **17** ist wieder ein Abfangprodukt des 1,7-Dehydroquadricyclans (**2**). Die Zwischenstufe **2** zeigt bei ihrer Reaktion mit dem Isoindol **16** die gleiche hohe Stereoselektivität wie bei der Umsetzung mit 2,5-Dimethylfuran. Das Heteroatom des Dien-Teils und der Dreiring des Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en-Systems in **2** liegen auch in **17** *syn*-ständig zueinander. Dies folgt aus den NMR-Spektren von **17**, besonders aus den Tieffeldverschiebungen des C-3- ($\delta = 43.4$) und des 3-H-Signals ($\delta = 2.90$)¹⁵⁾.



D. Zur Chemie der Propellane

Die [4.2.1]- bzw. [3.2.1]Propellane **4a**, **8a** und **17** enthalten als strukturelle Unter-einheit das intakte Quadricyclan-Kohlenstoffgerüst. Die Isomerisierung zu den entsprechenden Norbornadien-Systemen **18**, **19** und **20** erscheint besonders reizvoll, weil in den Produkten die beiden neuen Doppelbindungen von Brückenkopfpositionen ausgehen. Über die Propellane bestünde also ein Zugang zu *anti-Bredt*-Olefinen¹⁶⁾. Wenn man die Methylen-Klammer im Norbornadien- und die Zweikohlenstoffbrücke im ursprünglichen 1,3-Dien-Teil vernachlässigt, zeigt sich, daß **18** ein Abkömmling des Bicyclo[4.3.1]deca-1(9),6-diens ist. **19** und **20** stellen entsprechend Oxa- bzw. Aza-Derivate des Bicyclo[3.3.1]nona-1(8),5-diens dar.

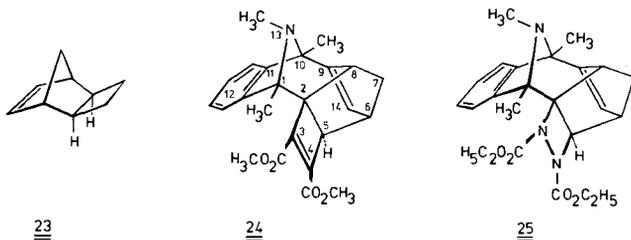


Der Vergleich eines *anti-Bredt*-Systems mit jenem cyclischen *trans*-Olefin, das als Teilstruktur im Brückenkopf-Alken enthalten ist, erlaubt nach *Wiseman*¹⁷⁾ die grobe Abschätzung der Destabilisierungsenergie. Er beantwortet zugleich die Frage, ob das Brückenkopf-Olefin bei Raumtemperatur kinetisch stabil ist. Entsprechende *trans*-Cycloalkene sind für **18** das (*E,E*)-1,4-Cyclononadien (**21**), für **19** der Ether **22a**, für **20** das Amin **22b**. Die Verbindungen **22a** und **22b** können gut durch das (*E,E*)-1,4-Cyclooctadien (**22c**) ersetzt werden. Weder **21** noch **22c** wurden unseres Wissens bisher beobachtet. Das zu **22c** isomere (*E,E*)-1,5-Cyclooctadien ist allerdings bekannt¹⁸⁾. Zwei *trans*-CC-Doppelbindungen im Achtring führen also noch zu einem System, das bei Raumtemperatur stabil ist. Auch wenn geeignetere Vergleichsmodelle zur Abschätzung der Stabilitäten von **18**, **19** und **20** fehlen, erscheint es nicht unrealistisch, für das nächsthöhere homologe Dien **21** und damit auch für **18** ähnliche Stabilität zu erwarten.

Die experimentellen Ergebnisse erfüllten unsere optimistischen Erwartungen nicht. Wir erhitzen im abgeschmolzenen NMR-Rohr das [4.2.1]Propellan **4a** in Hexadeuteriobenzol unter Stickstoffatmosphäre auf 150 °C. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß das Material bereits nach gut 15 Minuten vollständig polymerisiert war. Ähnliche Beobachtungen machten wir am Aza[3.2.1]propellan **17** bei 120 °C, am Oxa[3.2.1]propellan **8a** bei 90 °C, an **10** schon bei 70 °C. Auch Versuchen zur katalysierten Umwandlung der Propellane **4a**, **8a** und **17** in die Norbornadiene mit Silber(I)-trifluormethylsulfonat oder Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (Rh-I) blieb der Erfolg versagt: **8a** (bzw. sein Isomeres **19**) polymerisierte sogar zwischen -70 °C und -30 °C so rasch, daß das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Hinweise auf **19** lieferte. Die Einwirkung von Rh-I auf **8a** führte auch dann zu Polymeren, wenn man Furan oder 2,5-Dimethylfuran als mögliche Partner für Diels-Alder-Abfangreaktionen von **19** zusetzte.

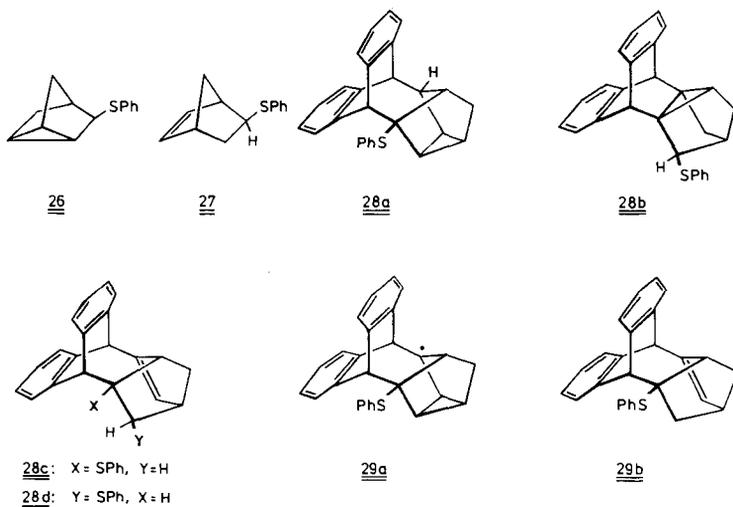
Ein der Thermolyse oder katalysierten Isomerisierung von **4a**, **8a**, **10** und **17** verwandtes Problem tritt bei der Umsetzung mit elektronenarmen Dienophilen auf. Solche Verbindungen reagieren mit Quadracyclanen Orbitalsymmetrie-erlaubt zu Vierring-Derivaten vom Typ **23**^{19,20)}. Das Azapropellan **17**, das wir näher untersuchten, zeichnet sich im Vergleich zum Quadracyclan durch besondere Aktivität aus. Acetylendicarbonsäuredimethylester und Azodicarbonsäurediethylester wurden spontan unter Bildung von **24** und **25** aufgenommen. Die Addukte konnten durch ihre ¹H-NMR-Spektren charak-

terisiert werden, **24** zusätzlich durch sein ^{13}C -NMR-Spektrum. **24** und **25** waren in Lösung und unter Sauerstoffausschluß bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar. Sie polymerisierten rasch bei Luftzutritt und beim Versuch, sie durch Kristallisation zu reinigen. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung: **24** und **25** sind *trans*-Cycloocten-analoge Brückenkopfolefine mit energetisch destabilisierten π -Systemen.



Wie wir früher gefunden hatten, liefert die Radikalketten-Addition von Thiophenol an Quadricyclan mit äquimolaren Mengen der Edukte die Verbindungen **26** und **27** im Verhältnis 80:20²¹⁾. Man könnte demnach für die Thiophenol-Anlagerung an das Propellan **4a** die Thioether **28a–d** als Produkte erwarten. Wir wollten herausfinden, ob der Phenylthiyl-Radikalangriff nicht doch ausschließlich an der zentralen Propellanbindung von **4a** (an C-11 bzw. C-17) erfolgt. Die Radikalzwischenstufe **29a** müßte sich dann, damit neben **28a** auch **28c** gebildet wird, ins Norbornenyl-Radikal **29b** umlagern, das eine destabilisierte Brückenkopfdoppelbindung aufweist.

Das experimentelle Ergebnis war eindeutig: Eine Mischung aus **4a** und einem leichten Überschuß an Thiophenol ergab ausschließlich den Thioether **28a**. Das Phenylthiyl-Radikal spaltet also nur die Bindung C-11 – C-17 des [4.2.1]Propellans **4a**; die Umlagerung **29a** \rightarrow **29b** findet nicht statt.



E. Röntgenstrukturanalyse von **4a***

Die experimentellen Daten, die für die Lösung der Röntgenstruktur von **4a** wichtig waren, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der asymmetrische Teil der Einheitszelle enthielt zwei unabhängige Moleküle **4aA** und **4aB**. Die Strukturen von **4aA** und **4aB** wurden mit dem Programmsystem MULTAN 77²²⁾ gelöst und mit dem XRAY 72²³⁾ mit einer Konvergenz von $R_{\text{wf}} = 0.075$ verfeinert. Die Atompositionen von **4aA** und **4aB** sind in Tab. 3 wiedergegeben. Die CC-Bindungsängen und die CCC-Bindungswinkel²⁴⁾ beider Moleküle finden sich in Tab. 2.

Tab. 1. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **4a**

Strahlung	Mo- K_{α}	$\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$
Kristallsystem		monoklin
$a =$	18.407 (19) \AA	
$b =$	14.244 (5) \AA	$\beta = 105.99 (7)$
$c =$	11.153 (10) \AA	
$V =$	2811 (4) \AA^3	
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Z = 8$
Anzahl der gemessenen Reflexionen		4159
Anzahl der verwendeten Reflexionen		1293 ($I \geq 2.5\sigma(I)$)
$2\Theta_{\text{max}}$	47°	

Tab. 2. CC-Bindungsängen (\AA) und CCC-Bindungswinkel ($^\circ$)

Bindung	Abst. $\frac{4aA}{\text{\AA}}$	Abst. $\frac{4aB}{\text{\AA}}$	CCC-Winkel	Betrag $\frac{4aA}{\text{\AA}}$	Betrag $\frac{4aB}{\text{\AA}}$	CCC-Winkel	Betrag $\frac{4aA}{\text{\AA}}$	Betrag $\frac{4aB}{\text{\AA}}$
1-2	1.378(20)	1.410(19)	2-1-9a	120.4(12)	119.7(12)	12-11-17	59.2(8)	60.5(8)
1-9a	1.415(19)	1.353(17)	1-2-3	121.2(13)	119.9(12)	15-11-17	91.2(9)	91.4(9)
2-3	1.381(21)	1.405(19)	2-3-4	121.0(12)	119.0(12)	11-12-13	108.2(10)	109.9(11)
3-4	1.418(19)	1.416(20)	3-4-4a	117.5(12)	120.2(13)	11-12-17	60.8(8)	61.2(8)
4-4a	1.421(18)	1.382(19)	4-4a-9a	121.2(11)	119.3(12)	13-12-17	106.5(10)	110.6(11)
4a-9a	1.416(17)	1.402(17)	9a-4a-10	114.0(10)	115.2(11)	12-13-14	100.0(11)	98.4(11)
4a-10	1.536(15)	1.499(17)	6-5-10a	117.3(12)	120.8(12)	13-14-15	110.5(11)	109.8(12)
5-6	1.420(21)	1.405(19)	5-6-7	120.6(13)	116.1(13)	13-14-16	110.4(11)	111.9(12)
5-10a	1.414(19)	1.386(18)	7-8-8a	118.5(12)	119.4(12)	15-14-16	61.9(9)	61.5(9)
6-7	1.378(21)	1.405(22)	8-8a-9	124.5(11)	128.5(12)	11-15-14	104.1(10)	103.0(11)
7-8	1.403(20)	1.408(21)	8-8a-10a	120.6(11)	118.5(12)	11-15-16	90.2(10)	89.3(10)
8-8a	1.391(17)	1.363(18)	9-8a-10a	114.8(10)	112.9(11)	14-15-16	58.0(9)	59.5(9)
8a-9	1.499(17)	1.508(17)	8a-9-9a	107.3(10)	105.4(10)	14-16-15	60.1(9)	59.0(9)
8a-10a	1.390(16)	1.421(18)	8a-9-17	105.7(10)	108.0(10)	14-16-17	103.7(11)	103.0(11)
9-9a	1.520(17)	1.564(18)	9a-9-17	102.8(10)	105.7(10)	15-16-17	90.0(10)	90.4(10)
9-17	1.541(17)	1.491(18)	1-9a-4a	118.5(11)	121.9(11)	9-17-11	110.0(10)	112.5(10)
10-10a	1.538(17)	1.553(18)	1-9a-9	126.4(11)	126.2(11)	9-17-12	126.6(10)	128.4(11)
10-11	1.518(14)	1.520(18)	4a-9a-9	115.1(11)	111.9(10)	9-17-16	126.6(10)	126.3(11)
11-12	1.541(17)	1.499(18)	4a-10-10a	104.4(9)	105.7(10)	11-17-12	60.0(8)	58.3(8)
11-15	1.530(18)	1.552(18)	4a-10-11	101.5(8)	106.7(10)	11-17-16	88.7(9)	89.0(9)
11-17	1.553(16)	1.544(17)	10a-10-11	106.4(9)	105.7(10)	12-17-16	106.3(10)	105.0(10)
12-13	1.536(19)	1.505(19)	5-10a-8a	121.3(12)	121.6(12)			
12-17	1.529(18)	1.533(18)	5-10a-10	122.7(11)	125.0(12)			
13-14	1.532(20)	1.543(21)	8a-10a-10	115.7(10)	113.4(11)			
14-15	1.522(19)	1.513(21)	10-11-12	125.0(10)	128.3(11)			
14-16	1.489(20)	1.521(21)	10-11-15	128.0(10)	125.4(11)			
15-16	1.549(18)	1.552(19)	10-11-17	113.4(9)	109.6(10)			
16-17	1.566(18)	1.569(19)	12-11-15	107.0(10)	106.0(10)			

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50323, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Tab. 3. Atompositionen für 4a

Atom	<u>4aA</u>			<u>4aB</u>		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
C-1	6183(7)	1225(10)	2843(11)	1586(7)	8992(9)	605(11)
C-2	5885(7)	555(10)	1953(15)	1165(7)	8237(10)	887(12)
C-3	6024(7)	579(9)	798(14)	966(6)	8233(9)	2016(13)
C-4	6522(7)	1248(9)	519(12)	1187(8)	8998(10)	2848(13)
C-4a	6823(6)	1943(9)	1435(10)	1604(6)	9727(8)	2558(11)
C-5	8763(7)	2779(10)	2345(13)	3283(7)	10623(9)	4685(11)
C-6	9344(8)	2794(10)	3486(14)	4057(7)	10638(10)	4751(15)
C-7	9170(8)	2770(10)	4610(13)	1187(7)	10668(10)	3614(16)
C-8	8419(7)	2753(9)	4672(11)	3694(9)	10636(9)	2448(12)
C-8a	7843(6)	2732(8)	3562(10)	2947(9)	10604(9)	2400(11)
C-9	7017(6)	2732(9)	3480(10)	2272(6)	10585(9)	1269(11)
C-9a	6654(7)	1943(8)	2599(12)	1807(7)	9699(8)	1436(11)
C-10	7324(7)	2766(10)	1261(10)	1875(6)	10573(9)	3356(10)
C-10a	8009(7)	2728(9)	2419(11)	2742(7)	10615(9)	3540(13)
C-11	6853(7)	3602(8)	1440(10)	1552(7)	11427(9)	2573(11)
C-12	7141(7)	4416(9)	2360(12)	1968(7)	12247(9)	2238(11)
C-13	6593(8)	5245(9)	1972(12)	1428(8)	13043(10)	1762(13)
C-14	5858(7)	4712(9)	1380(12)	723(8)	12458(11)	1116(14)
C-15	6023(7)	3805(10)	781(11)	709(7)	11568(10)	1849(12)
C-16	5839(7)	3814(11)	2055(12)	933(8)	11537(10)	606(13)
C-17	6691(6)	3619(9)	2734(11)	1785(6)	11408(9)	1345(11)
H-1	6202(60)	1135(78)	3781(98)	8316(60)	998(76)	102(94)
H-2	5525(56)	16(79)	2316(98)	9147(58)	2238(78)	-324(98)
H-3	5955(58)	4(80)	320(101)	9460(58)	2251(76)	-2212(95)
H-4	6663(61)	1267(76)	-257(96)	8987(58)	951(77)	-3488(97)
H-5	8964(58)	2712(78)	1416(96)	6801(57)	-641(74)	-5309(95)
H-6	9878(57)	2696(78)	3537(96)	5464(59)	-663(75)	-5547(96)
H-7	9716(57)	2834(75)	5297(95)	5266(57)	-866(79)	-3570(96)
H-8	8226(59)	2751(76)	5390(99)	6176(55)	-595(79)	-1684(97)
H-9	6802(60)	2709(77)	4297(99)	7525(57)	-471(76)	-614(94)
H-10	7416(58)	2739(76)	483(97)	8229(58)	-500(74)	-4261(97)
H-12	7642(57)	4538(75)	2969(101)	7431(58)	-2379(76)	-2541(94)
H-13A	6752(57)	5712(81)	1354(98)	8460(62)	-3535(76)	-1050(99)
H-13B	6565(57)	5530(78)	2645(98)	8520(57)	-3407(77)	-2511(98)
H-14	5435(56)	5027(80)	1075(98)	9512(56)	-2979(80)	-903(94)
H-15	5758(57)	3638(75)	28(98)	9871(59)	-1261(75)	-1995(94)
H-16	5401(58)	3659(74)	2214(99)	9273(57)	-1248(77)	247(96)

Die CC-Bindungen des Quadricyclan-Vierrings in **4a** weisen mit 1.55 Å innerhalb einer Fehlergrenze von 0.02 Å gleiche Längen auf. Die zentrale Propellanbindung C-11 – C-17 ist etwas länger als die Seitenbindungen des Dreirings C-11 – C-12 – C-17. Dasselbe gilt für die Bindung C-15 – C-16 im Cyclopropan-System C-14 – C-15 – C-16. Die Vieratombücke C-9 – C-8a – C-10a – C-10 (bzw. C-9 – C-9a – C-4a – C-10) übt auf die Bindung C-11 – C-17 eine zusätzliche Spannung aus, streckt sie aber gegenüber der Bindung C-15 – C-16 nicht merklich. Die Atome C-11 und C-17 sind schwach „invertiert“²⁵⁾: bei ihnen weisen alle vier Substituenten in eine Raumrichtung. Die Ebene C-10 – C-12 – C-15 schneidet also die Bindung C-11 – C-17; der Abstand der Ebene von C-11 beträgt etwa 0.05 Å.

Zwischen der Deformation der Bindungselektronendichte an einem invertierten C-Atom und seinem Abstand zur nächsten Fläche des Tetraeders seiner vier Substituenten besteht offenbar kein unmittelbarer Zusammenhang: Die in dieser Arbeit vorgestellten [4.2.1]- und [3.2.1]Propellane waren empfindlicher gegenüber Luftsauerstoff und elektrophilen Reagenzien als einige [4.1.1]Propellane, bei denen die entsprechenden Abstände $0.20 \text{ \AA} - 0.32 \text{ \AA}$ betragen²⁶⁾.

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

Experimenteller Teil

Über die Synthese von 1-Chlorquadracyclan (**1**)³⁾ und die Bereitung von Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) in Tetrahydrofuran (THF)⁶⁾ wurde bereits berichtet. 1,2,3-Trimethylisindol (**16**) wurde nach Literaturangaben hergestellt^{27,28)}.

A. Propellan-Synthesen

1. *9,10-Dihydro-9,10-([1',7']-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptano)anthracen (4a)*: Eine Lösung von 71.0 mmol LTMP (oder LDA) und eine zweite von 5.95 g (47.0 mmol) **1** in jeweils 60 ml THF wurden aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig unter kräftigem magnetischen Rühren innerhalb von 30 min zu einer Suspension von 5.53 g (31.0 mmol) Anthracen in 40 ml THF in einem Dreihalskolben gegeben, der sich in einem 60°C-Bad befand. Nach Entfernen des Heizbades rührte man die Mischung 1 h bei Raumtemp., setzte vorsichtig 100 ml Wasser zu, goß den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter, in dem sich 200 ml Ether und 200 ml Wasser befanden, und trennte die organische Phase ab. Der wäßrige Anteil wurde dreimal mit je 60 ml Ether extrahiert. Man befreite die vereinigten organischen Auszüge nach Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln. Zur Bestimmung der Gesamtausb. an **4a** wurde der Rückstand unter Erwärmen in CDCl_3 gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte ein Teil des unverbrauchten Anthracens aus, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit einer abgewogenen Menge Methylchlorid versetzt und die Lösung im ¹H-NMR-Spektrometer untersucht, wobei das Signal des Methylchlorids und das Zweiprotonensignal von **4a** bei $\delta = 4.43$ als Meßbanden dienten. Der Anteil an **4a** ergab sich zu 67%. Das vereinigte Rohmaterial wurde nach Entfernen von CDCl_3 i. Vak. in 30 ml heißem Toluol gelöst. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisierte erneut zuerst etwas Anthracen aus, von dem abfiltriert wurde. Bei -15°C schieden sich aus dem Filtrat langsam derbe, farblose Quader von **4a** aus, denen Kristallblättchen von Anthracen beige-mengt waren. Die Kristallmasse wurde abgenutscht und die Reinigungsprozedur aus Toluol noch zweimal wiederholt. Man isolierte schließlich 2.20 g (26%) **4a** in farblosen Quadern vom Schmp. 120°C (Zers.), denen nahezu kein Anthracen mehr anhaftete. Völlig anthracenfreies **4a** erhielt man, wenn man aus dem Kristallistat mit einer Pinzette große, besonders wohlgeformte Quader von **4a** auslas und dieses Material erneut aus Toluol reinigte. Einer der so gewonnenen Kristalle diente zur Bestimmung der Röntgenstruktur von **4a**. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.01 - 1.55$ (m; 4H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H), 1.98 (t, $J = 1.5$ Hz; 2H, 13-H₂), 4.43 (s; 2H, 9-H, 10-H), 7.05 – 7.50 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 12.81$ (d; C-15, C-16), 22.87 (d; C-14), 28.84 (s; C-11, C-17), 33.47 (t; C-13), 40.60 (d; C-12), 45.12 (d; C-9, C-10), 123.59 (d), 124.62 (d), 125.31 (d), 125.74 (d), 141.26 (s), 144.71 (s). – MS (70 eV): $m/e = 268$ (100%, M⁺), 267 (68), 253 (65), 252 (50), 202 (14), 178 (27), 126 (25).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.13 H 5.72

Die vereinigten Mutterlaugen wurden vom Toluol befreit, der ölige Rückstand destilliert. Die Fraktion bis 80 °C (Bad)/0.001 Torr enthielt nach dem ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin. Bei 80–90 °C (Bad)/0.001 Torr gingen 300 mg (3%) 1-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**5**)³⁾ als gelbe Flüssigkeit, bei 120–150 °C (Bad)/0.001 Torr 200 mg (2.5%) **4a** als zähes Öl über, das rasch kristallisierte. In einem zweiten Versuch betrug die Ausbeute an **5** 7%. Die Hochvakuumsublimation von **4a** war wenig erfolgreich. Der weitaus größte Teil des eingesetzten Materials war unter den angewendeten Bedingungen (120–150 °C (Bad)/0.001 Torr) polymerisiert.

2. 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-([1',7']-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptano)anthracen (**4b**): Eine Lösung von 71.0 mmol LDA und eine zweite von 5.95 g (47.0 mmol) **1** in jeweils 60 ml THF wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern, wie für **4a** beschrieben, zu einer Lösung von 4.37 g (21.0 mmol) 9-Methoxyanthracen in 40 ml THF gegeben. Das nach wäßriger Aufarbeitung durch Etherextraktion gewonnene Rohöl wurde im Hochvak. destilliert. Die bei 135–145 °C (Bad)/0.001 Torr übergegangene ölige Fraktion (2.38 g, 38%) bestand laut ¹H-NMR-Spektrum aus dem Propellan **4b**, das aus Pentan als fast farbloses Material vom Schmp. 140–150 °C (Zers.) kristallisierte. Der C-Wert der Verbrennungsanalyse war um 2% zu niedrig. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (enges m; 4H, 12-H, 14-H, 15-H, 16-H), 2.00 (enges m; 2H, 13-H₂), 3.14 (s; 3H, CH₃O), 4.28 (s; 1H, 10-H), 7.00–7.49 (m; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 298 (59%, M⁺), 283 (37), 267 (51), 266 (72), 265 (94), 208 (60), 193 (100), 165 (62).

3. 1,9-Dimethyl-exo-12-oxahexacyclo[7.2.1.0^{2,6}.0^{2,8}.0^{3,8}.0^{5,7}]dodec-10-en (**8a**): Eine Lösung aus 100 mmol LDA und eine zweite aus 6.32 g (49.9 mmol) **1** in jeweils 30 ml THF wurden innerhalb von 30 min aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig zu einer schwach siedenden Lösung von 14.42 g (150 mmol) 2,5-Dimethylfuran in 50 ml THF gegeben. Nach 2 h entfernte man das Heizbad und fügte nach dem Abkühlen 100 ml 2 N NaOH zur Reaktionslösung hinzu. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei **4a**, jedoch unter Stickstoffschutzatmosphäre. Die Ausb. an **8a** im Rohöl wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit Toluol als zugewogenem Standard und dem Zweiprotonensignal von **8a** bei δ = 6.55 als Meßbande zu 61% bestimmt. Bei der Kurzwegdestillation des Rohmaterials gingen bei 35–40 °C/0.001 Torr 4.18 g (45%) **8a** als blaßgelbes Öl über. Die erneute Destillation über eine Mikropaltrohrkolonne lieferte **8a** als fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 26 °C/0.0005 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35–1.65 (m; 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.47 (s; 6H, CH₃), 2.14 (m; 2H, 4-H₂), 2.75 (m; 1H, 3-H), 6.55 (s; 2H, 10-H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.33 (d; C-6, C-7), 17.69 (q; CH₃), 24.17 (d; C-5), 34.65 (t; C-4), 37.01 (s; C-2, C-8), 47.37 (d; C-3), 87.47 (s; C-1, C-9), 140.42 (d; C-10, C-11). – MS (70 eV): *m/e* = 186 (56%, M⁺), 171 (97), 143 (85), 128 (100), 121 (33), 106 (41), 91 (17).

C₁₃H₁₄O (186.3) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.52 H 7.71
Ber. 186.1045 Gef. 186.103 (MS)

4. exo-12-Oxahexacyclo[7.2.1.0^{2,6}.0^{2,8}.0^{3,8}.0^{5,7}]dodec-10-en (**10**)

a) **1**, Furan und LDA: Nach den Vorschriften für **4a** und **8a** wurden 71.0 mmol LDA, 4.00 g (31.6 mmol) **1** und 20.0 g (294 mmol) Furan zur Reaktion gebracht und der Ansatz wie oben angegeben aufgearbeitet. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile verbliebenen öligen Rückstandes mit Methylenchlorid als zugewogenem Standard ergab, daß das Rohmaterial ein 3:1-Gemisch aus **10** und 2-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)furan (**11**) enthielt, und zwar zu 40% in einem ersten und zu 32% in einem zweiten Experiment. Die Kurzwegdestillation des Rohöls aus dem ersten Ansatz erbrachte 1.60 g (32%) des 3:1-Gemisches aus **10** und **11** als schwachgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 30 °C (Bad)/10⁻⁶ Torr. Aus den NMR-Spektren des Gemisches ließen sich für **10** die folgenden Signale zuordnen: ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.40–1.60 (m; 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.16 (t, *J* = 1.4 Hz; 2H, 4-H₂), 2.52 (m; 1H,

3-H), 4.75 (s; 2H, 1-H, 9-H), 6.55 (s; 2H, 10-H, 11-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 12.73$ (d; C-6, C-7), 23.40 (d; C-5), 30.01 (s; C-2, C-8), 34.07 (t; C-4), 46.89 (d; C-3), 78.83 (d; C-1, C-9), 135.89 (d; C-10, C-11). $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. 158.0732 Gef. 158.073 (MS)

b) 2-Chlornorbornadien, Furan und LTMP: Man tropfte unter magnetischem Rühren 75.0 mmol LTMP in 40 ml THF zu 3.16 g (25.0 mmol) 2-Chlornorbornadien³⁾ (**14**) in 30 ml Furan (Badtemp. 45–50°C), hielt den Ansatz 1 h unter Rückfluß und überführte den Kolbeninhalt nach Abkühlen der Reaktionslösung in einen Scheidetrichter mit 100 ml Ether und 100 ml Wasser. Die organische Phase wurde nach Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer von allen flüchtigen Anteilen befreit und der Rückstand destilliert, wobei bei 50°C (Bad)/0.001 Torr 350 mg (9%) **11** übergingen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (t, $J = 1.6$ Hz; 2H, 7'-H₂), 3.74 (breites m; 2H, 1'-H, 4'-H), 6.30 (m; 2H), 6.76 (m; 3H), 7.32 (m; 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50.57$ und 51.34 (2 d; C-1' und C-4'), 72.11 (t; C-7'), 105.32 (d; C-3), 110.96 (d; C-4), 133.53 (d), 139.35 (s; C-2), 141.21 (d), 141.89 (d), 143.48 (d), 145.98 (s; C-2'). – MS (70 eV): $m/e = 158$ (81%, M^+), 129 (87), 128 (57), 115 (34), 92 (100), 66 (52).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. 158.0732 Gef. 158.073 (MS)

5. 1, Diphenylisobenzofuran und LTMP: Nach der Vorschrift für **4a** wurden 71.0 mmol LTMP in 60 ml THF, 4.00 g (31.6 mmol) **1** in 20 ml THF und 8.00 g (29.6 mmol) Diphenylisobenzofuran in 40 ml THF zur Reaktion gebracht und der Ansatz unter Stickstoffatmosphäre wäßrig aufgearbeitet. Die massenspektroskopische Untersuchung des nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvak. (Bad bis 50°C) verbliebenen harzartigen Materials wies auf das erwartete 1:1-Addukt der Zusammensetzung $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}$. Die Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation gelang nicht. – MS (70 eV): $m/e = 360$ (65%, M^+), 255 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}$ Ber. 360.1514 Gef. 360.145 (MS)

6. 1,9,12-Trimethyl-exo-12-azabenzof[j]hexacyclo[7.2.1.0^{2,6}.0^{2,8}.0^{3,8}.0^{5,7}]dodec-10-en (**17**): Nach der Vorschrift für **4a** wurden 75.0 mmol LTMP (oder LDA) in 60 ml THF, 6.32 g (49.9 mmol) **1** in 20 ml THF und 7.96 g (50.0 mmol) **16** in 70 ml THF im 60°C-Bad zur Reaktion gebracht. Man hielt den Ansatz für 2 h bei dieser Temp. und arbeitete nach dem Abkühlen das Gemisch unter Stickstoffatmosphäre wäßrig auf. Das nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. verbliebene Rohöl wurde zweimal mit je 200 ml Pentan ausgekocht; der rotbraune Rückstand wurde verworfen. Die Pentanphase ergab nach Entfernen der Solventien am Rotationsverdampfer bei der Kurzwegdestillation bei 93–95°C/0.001 Torr (Bad bis 130°C) 7.85 g (63%) **17** als hellgelbes, hochviskoses Öl, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Acetonitril oder Pentan bei –15°C farblose Nadeln vom Schmp. 75–77°C lieferte. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.87$ (d, $J = 5.5$ Hz, jede Linie durch weitere Kopplungen verbreitert; 2H, 6-H, 7-H), 1.41 (s; 6H, CH_3 -C), 1.50 (m; 1H, 5-H), 1.61 (s; 3H, CH_3 -N), 2.08 (t, $J = 1.6$ Hz; 2H, 4-H₂), 2.90 (m; 1H, 3-H), 7.13 (m; 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.15$ (d; C-6, C-7), 14.33 (q; CH_3 -C), 21.93 (q; CH_3 -N), 28.71 (d; C-5), 33.29 (s; C-2, C-8), 33.74 (t; C-4), 43.43 (d; C-3), 71.12 (s; C-1, C-9), 121.79 (d; arom. C), 125.58 (d; arom. C), 149.08 (s; C-10, C-11). – MS (70 eV): $m/e = 249$ (27%, M^+), 234 (97), 169 (47), 168 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$ (249.4) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.62 Gef. C 86.85 H 7.74 N 5.75

B. Versuche zur Quadracyclan/Norbornadien-Isomerisierung an den Propellanen **4a**, **8a**, **10** und **17**

Je 100 mg der Propellane **4a**, **8a** und **17** und die gleiche Menge des 3:1-Gemisches von **10** und **11** wurden in jeweils 0.5 ml C_6D_6 im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei unterschiedlichen Temperaturen im Thermostaten-Bad erhitzt, und zwar **4a** bei 150°C, **17** bei 120°C, **8a** bei 90°C und das Gemisch von **10** und **11** bei 70°C. Nach jeweils 3 min begann sich aus den Lösungen polymeres Material abzuscheiden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der thermisch belasteten Lösungen waren die Intensitäten

der entsprechenden Propellan-Signale deutlich vermindert, nach erneutem Erhitzen für weitere 10–15 min fast vollständig verschwunden. Neue ^1H -NMR-Absorptionen, die den Schluß auf eine erfolgreiche Quadricyclan/Norbornadien-Isomerisierung der Addukte erlaubt hätten, wurden nicht beobachtet.

In einer zweiten Serie von Experimenten wurden Lösungen der Propellane **4a**, **8a** und **17** unter Zusatz von 3% Silber(I)-trifluormethylsulfonat oder 3% Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dihydrodium(I) (Rh-I) in CDCl_3 oder C_6D_6 bei Raumtemp. oder bei 0°C im ^1H -NMR-Spektrometer beobachtet. Die Intensitäten der Propellansignale verminderten sich kontinuierlich, gleichzeitig schied sich polymeres Material aus den Lösungen aus. Hinweise auf Zwischenprodukte mit Norbornadien-Struktur ließen sich aus den ^1H -NMR-Spektren nicht ableiten.

Bei -78°C wurde eine Lösung aus 100 mg **8a** in CDCl_3 unter Zusatz von 3 mol-% Rh-I bereitet und bei -70°C im ^1H -NMR-Spektrometer untersucht. Die Intensitäten der Propellan-Banden veränderten sich bei dieser Temp. innerhalb von 15 min nicht merklich. Man erhöhte während der nächsten 30 min die Temp. der Propellan-Lösung kontinuierlich und beobachtete den Olefinbereich des NMR-Spektrums. Eindeutige Anzeichen für eine Umlagerung von **8a** in das entsprechende Norbornadien-Isomere wurden nicht erhalten. Ab -30°C schied sich aus der Lösung wieder ein Polymeres aus.

Die Umsetzung von jeweils 100 mg **8a**, 3 mol-% Rh-I und 2 ml Furan bzw. 2,5-Dimethylfuran erbrachte nur polymeres Material.

C. Reaktion von **17** mit elektronenarmen Dienophilen

1. *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: Eine Lösung von 100 mg (0.401 mmol) **17** in 0.5 ml C_6D_6 und eine zweite von 57.0 mg (0.401 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 0.5 ml C_6D_6 wurden mit einer Spritze unter Stickstoffatmosphäre in einem NMR-Röhrchen vereinigt. Im ^1H -NMR-Spektrum der Mischung ließen sich nach 3 h bei Raumtemp. keine Banden des Ausgangsmaterials erkennen. Die neuen Signale deuteten auf die quantitative Bildung von *1,10,13-Trimethyl-exo-13-azabenzok]pentacyclo[8.2.1.1^{6,9}.0^{2,5}.0^{2,8}]tetradeca-3,9(14),11-trien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (24)*. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **24** wurde nach Mischen von 555 mg (2.23 mmol) **17** in 3.0 ml CDCl_3 mit 315 mg (2.23 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 3.0 ml CDCl_3 in einem ^{13}C -NMR-Rohr unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Anschließend entfernte man das Solvens. Man erhielt von einem Teil des öligen Rückstandes ein Massenspektrum; Kristallisationsversuche am restlichen Material waren erfolglos. – ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.21 (m; 2H, 7- H_2), 1.33 und 1.48 (2 s; je 3H, CH_3), 1.85 (s; 3H, CH_3 -N), 2.14 (enges m; 1H, 6-H oder 5-H), 2.37 (enges m; 1H, 5-H oder 6-H), 3.30 und 3.47 (2 s; je 3H, CH_3 -O), 4.29 (enges m; 1H, 8-H), 4.89 (enges m; 1H, 14-H), 6.91 (m; 4H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.72 und 20.66 (2 q; CH_3), 31.20 (q; CH_3 -N), 33.32 (t; C-7), 41.89 und 46.77 (2 d; C-6 bzw. C-5), 51.73 und 51.95 (2 q; CH_3 -O), 54.01 (d; C-8), 65.67 (s; C-2), 69.82 und 71.66 (2 s; C-1 und C-10), 118.94, 123.06, 125.73, 126.03 (4 d; Aromaten-C), 136.45 (d; C-14), 143.51 (s; C-9), 146.51, 148.93 (2 s; C-11, C-12), 154.75, 155.72 (2 s; C-3, C-4), 161.80, 163.08 (2 s; C=O). – MS (18 eV): m/e = 391 (M^+).

2. *Azodicarbonsäure-diethylester*: Eine Lösung aus 100 mg (0.401 mmol) **17** in 0.5 ml C_6D_6 und eine zweite aus 70.0 mg (0.402 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester in 0.5 ml C_6D_6 wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem NMR-Röhrchen vermischt. Leichte Wärmeentwicklung deutete auf die spontane Bildung von *1,10,13-Trimethyl-3,4-exo-13-triazabenzok]pentacyclo[8.2.1.1^{6,9}.0^{2,5}.0^{2,8}]tetradeca-9(14),11-dien-3,4-dicarbonsäure-diethylester (25)*. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte nach 30 min nur Signale von **25**. In einem zweiten Versuch wurden 249 mg (1.00 mmol) **17** in 5 ml Benzol und 174 mg (1.00 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester in 5 ml Benzol vermischt und nach 3 h bei Raumtemp. vom Solvens befreit. Von einem Teil des öligen Rück-

standes wurde ein Massenspektrum angefertigt; die Kristallisation des restlichen Materials gelang nicht. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.97$ und 1.00 (2 t, $J = 7$ Hz; je 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.30 (m; 1 H, *anti*-7-H), 1.41 und 1.67 (2 s; je 3 H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.78 (m; 1 H, *syn*-7-H), 1.86 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.82 (enges m; 1 H, 6-H), 3.32 (enges m; 1 H, 8-H), 4.03 und 4.04 (2 q, $J = 7$ Hz; je 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.55 (enges m; 1 H, 5-H), 4.84 (enges m; 1 H, 14-H), 6.75 (m; 4 H, Aromaten-H). – MS (18 eV): $m/e = 423$ (schwach, M^+).

D. Addition von Thiophenol an das Propellan 4a

120 mg (0.447 mmol) **4a** und 55.1 mg (0.500 mmol) Thiophenol wurden in 3 ml Benzol 1 h bei Raumtemp. gehalten, die Mischung anschließend mit 10 ml Ether verdünnt, mit 20 ml 2 N NaOH extrahiert und die organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Solvens i. Vak. befreit. Aus dem öligen Rückstand kristallisierten nach Auflösen in Pentan/Ether (2:1) 45.0 mg (27%) *9,10-Dihydro-2'-phenylthio-9,10-([2',6']-tetracyclo[2.2.1.0^{3,5}]heptano)anthracen* (**28a**) vom Schmp. $170\text{--}171^\circ\text{C}$. In einem zweiten Experiment mit den gleichen Mengen an Ausgangsmaterial in 0.5 ml C_6D_6 im NMR-Röhrchen zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung nach 45 min, daß **4a** quantitativ zu **28a** reagiert hatte. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.45\text{--}0.72$ (m; 1 H, 13-H), $0.95\text{--}1.20$ (m; 4 H, 12-H, 14-H, 17-H₂), $1.98\text{--}2.46$ (m; 2 H, 15-H, 16-H), 3.80 (d, $J = 9$ Hz; 1 H, 10-H), 4.53 (s; 1 H, 9-H), $6.80\text{--}7.25$ (m; 13 H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 378$ (30%, M^+), 268 (14), 178 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{S}$ (378.5) Ber. C 85.67 H 5.86 Gef. C 86.15 H 5.75

Ber. 378.1442 Gef. 378.151 (MS)

- 1) Aus der Dissertation *O. Baumgärtel*, Univ. München 1982.
- 2) Vorläufige Mitteil.: *J. Harnisch, O. Baumgärtel, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3370 (1979).
- 3) *O. Baumgärtel* und *G. Szeimies*, *Chem. Ber.* **116**, 2180 (1983), vorstehend.
- 4) *G. Szeimies*, *Chimia* **35**, 243 (1981), und dort zitierte Lit.
- 5) *D. Ginsburg*, *Propellanes, Structure and Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 6) *U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer* und *G. Szeimies*, *Chem. Ber.* **114**, 1767 (1981).
- 7) Über ähnliche Phänomene in den NMR-Spektren der Addukte des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens an Furan und Furan-Derivate haben wir bereits berichtet (s. Lit.⁶⁾).
- 8) *R. W. LaRoche* und *B. M. Trost*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1353.
- 9) *R. Bloch* und *J. M. Denis*, *Angew. Chem.* **92**, 969 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 928 (1980).
- 10) *R. Keese* und *E.-P. Krebs*, *Angew. Chem.* **83**, 254 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 262 (1971); *R. Keese* und *E.-P. Krebs*, *Angew. Chem.* **84**, 540 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 518 (1972); *E. Stamm, L. Walder* und *R. Keese*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1545 (1978).
- 11) *B. J. Wakefield*, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, S. 44 ff., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig 1974.
- 12) *P. G. Gassman* und *J. J. Valcho*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4768 (1975). *P. G. Gassman* und *I. Gennick*, ebenda **102**, 6863 (1980).
- 13) *H.-G. Zoch, A.-D. Schlüter* und *G. Szeimies*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3835.
- 14) *P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter* und *G. Szeimies*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7378 (1981).
- 15) Die Konstitution wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.
- 16) Übersichtsartikel: *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **85**, 494 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 464 (1973); *G. L. Buchanan*, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 41 (1974); *R. Keese*, *Angew. Chem.* **87**, 568 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 528 (1975); *K. J. Shea*, *Tetrahedron* **36**, 1683 (1980); *K. B. Becker*, ebenda **36**, 1717 (1980).
- 17) *J. R. Wiseman* und *W. A. Pletcher*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 956 (1970).
- 18) *G. M. Whitesides, G. L. Goe* und *A. C. Cope*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7136 (1967).
- 19) *I. Tabushi, K. Yamamura* und *Z. Yoshida*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 787 (1972), und dort zitierte Lit.
- 20) *E. Haselbach* und *H.-D. Martin*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 472 (1974), und dort zitierte Lit.

- ²¹⁾ Dissertation *A. Schloßer*, Univ. München 1976.
- ²²⁾ *P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, University of York, England, and Université de Louvain-la-Neuve, Belgien, 1977.
- ²³⁾ *J. M. Steward, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickenson* und *S. R. Hall*, The XRAY system: Version of June 1972, Technical Report TR 192, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, MD, USA, 1972.
- ²⁴⁾ Eine Computer-erzeugte Abbildung der Struktur von **4a** ist in Lit.²⁾ wiedergegeben.
- ²⁵⁾ *K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton* und *M. D. Newton*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7402 (1972).
- ²⁶⁾ *H.-G. Zoch, G. Szeimies, T. Butkowskyj, M. Van Meerssche, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, *Chem. Ber.* **114**, 3896 (1981); *U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, *Angew. Chem.* **90**, 904 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 848 (1978); *J.-P. Declercq, G. Germain* und *M. Van Meerssche*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 3472 (1978).
- ²⁷⁾ *P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton* und *K. L. Shepard*, *J. Org. Chem.* **43**, 3719 (1978).
- ²⁸⁾ *P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton, W. Halczenko, G. S. Ponticello* und *K. L. Shepard*, *J. Org. Chem.* **44**, 1519 (1979).

[313/82]