

Brückenkopf-gekoppelte Bicyclo[1.1.0]butane: Darstellung und Eigenschaften¹⁾

Roland Römer^a, Joachim Harnisch^a, Andrea Röder^a, Agnes Schöffner^a,
Günter Szeimies^{*a}, Gabriel Germain^{*b} und Juan Manuel Arrieta^c

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

Laboratoire de Chimie Quantique de l'Université de Louvain^b,
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, und

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Euskal Herriko Unibertsitatea^c,
Apartado 644, Bilbao, Spain

Eingegangen am 13. Mai 1983

Die Verknüpfung von zwei oder drei Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan- oder Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Einheiten zu den Kupplungsdimeren und -trimeren **9a**, **10a**, **13**, **14** und **15** gelang außer durch Cuprat-Oxidation durch die Anlagerung der Brückenkopf-lithiierten Derivate **5c**, **6c**, **9b** und **10b** an die gespannte CC-Doppelbindung des Tricycloheptens **7** und des Tricyclohexens **8**. Während die Thermolyse und die Silberionen-katalysierte Umlagerung von **9a** zum Di-cyclohexenyl-acetylen **16a** führen, liefern HX-Additionen an **9a** Binorpinyliden-Derivate vom Typ **24** und **25**, die auch durch Reduktionsreaktionen von **9a** gebildet werden. Die Konstitutionen von zwei ausgewählten Folgeprodukten von **9a**, vom Acetat **24a** und von der Spiro-Verbindung **31a**, wurden durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Die CC-Doppelbindung in **24a** ist *trans*-pyramidalisiert.

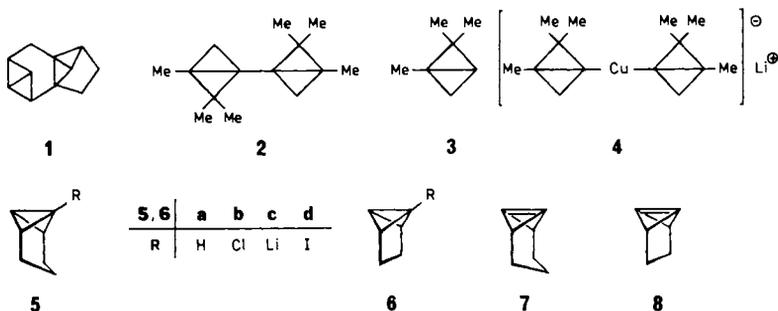
Bridgehead Coupled Bicyclo[1.1.0]butanes:

Synthesis and Properties¹⁾

The connection of two or three tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane or tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane units to the coupled dimers or trimers **9a**, **10a**, **13**, **14**, and **15** was achieved, besides by the cuprate oxidation, by addition of the bridgehead lithiated derivatives **5c**, **6c**, **9b**, and **10b** to the strained CC double bond of tricycloheptene **7** and tricyclohexene **8**. The thermal rearrangement and the silver ion catalyzed reaction of **9a** led to di-cyclohexenyl-acetylene **16a**. The HX-addition to **9a** afforded the binorpinylidenes **24** and **25** which were also formed by reduction of **9a**. The structures of two consecutive products, of the acetate **24a** and of the spiro compound **31a**, were determined by X-ray analyses. The CC double bond in **24a** is *trans* pyramidalized.

Gekoppelte Bicyclo[1.1.0]butane sind bisher nur wenig beachtet worden. *Paquette* und Mitarbb.²⁾ haben vor einiger Zeit über die Synthese und über die Silberionen-katalysierte Umlagerung von Derivaten mit 2,2'-Bisbicyclo[1.1.0]butyl-Struktur berichtet, für die **1** als typischer Vertreter genannt sei. Das 1,1'-verknüpfte Bisbicyclo[1.1.0]butan-System ist nur durch ein Beispiel, und zwar durch das Kupplungsdimere **2** des 1,2,2-Trimethylbicyclo[1.1.0]butans (**3**), belegt³⁾. **2** wurde zu 62% durch Oxidation des Cuprats **4** als Diastereomeren-Gemisch erhalten. Wir berichten in dieser Arbeit über

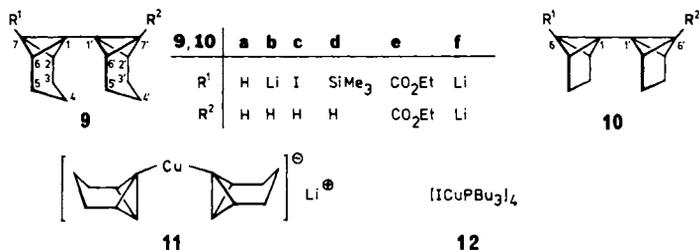
weitere 1,1'-Bisbicyclo[1.1.0]butane und über 1,1':3',1''-Terbicyclo[1.1.0]butane, die sich vom Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**5a**) bzw. vom Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**6a**) ableiten.



A. Synthesen

Wir haben vor einiger Zeit zeigen können, daß Organolithiumbasen mit 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**5b**)^{4,5} und mit 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**6b**)⁶ unter Austausch des Chlorids gegen den Basenrest reagieren. Dieser Prozeß vollzieht sich nach einem Eliminierungs-Additionsmechanismus mit dem Brückenkopfolefin **7** bzw. **8** als kurzlebiger Zwischenstufe. Das Chlor am C-1 von **5b** oder **6b** erhöht die Acidität der zweiten Brückenkopffosition, des C-7 in **5b** bzw. des C-6 in **6b**. Es war deshalb zu erwarten, daß Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium (**5c**) oder Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yllithium (**6c**) ausreichend basisch wären, um aus **5b** oder aus **6b** Chlorwasserstoff abzuspalten. Mit überschüssiger Base **5c** sollte dann das Brückenkopfolefin **7** zum Kupplungsprodukt **9b** reagieren, und ganz analog sollte **10b** aus dem Chlorid **6b** und der Base **6c** zugänglich sein. Diese Überlegungen wurden durch das Experiment voll bestätigt.

Nach Einwirkung von 7.2 Äquivv. **5c** auf das Chlorid **5b** erhielt man nach 12 Stunden und wäßrigem Aufarbeiten 68% an 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**9a**)¹. 4.6 Äquivv. des Tricyclus **5a** wurden zurückgewonnen; auf verbrauchtes **5a** bezogen, betrug die Ausbeute an **9a** nur 26%. Die über das Bicyclobuten **7** ablaufende Synthese lieferte zwar recht reines **9a**, der hohe Bedarf an **5a** machte es aber erforderlich, nach alternativen Darstellungsweisen für **9a** zu suchen.



In der Tat erwies sich die oxidative Kupplung des Cuprats **11** (aus **5c** und dem Komplex **12**) als der ergiebige Weg zum Bi(tricycloheptan) **9a**. Die Reaktion von **11**

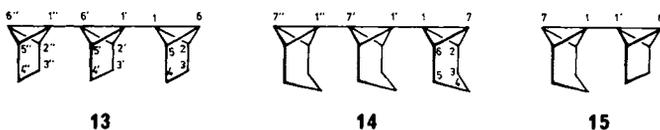
mit Nitrobenzol erbrachte 61 % an **9a**. Unverbrauchtes Nitrobenzol ließ sich allerdings nur über eine Hochvakuumfraktionierung an der Spaltrohrkolonne abtrennen. Mit dem schwerer flüchtigen 4-Nitrobiphenyl als Oxidationsmittel wurden nur 24 % an **9a** erreicht.

Unbefriedigend verlief die Oxidation von **5c** mit Iod, die nur 16 % an **9a** ergab. Daneben entstand zu 6 % 7-Iod-1,1'-bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**9c**). Wir halten es für möglich, daß hier **9a** und **c** über **7** gebildet werden. Iod und die Organolithiumbase **5c** führen vermutlich zum Iodid **5d**⁷⁾, das unter dem Einfluß von **5c** unter Iodwasserstoffabspaltung in **7** umgewandelt wird. Nach der Addition von weiterem **5c** an das reaktive Olefin **7** zu **9b** kann diese Verbindung mit Iod zu **9c** reagieren.

Nachzutragen ist noch, daß **9b** das beständige Endprodukt der Umsetzung von **5b** mit **5c** ist. Fügte man nämlich zur Mischung beider Komponenten (Verhältnis 1:2) nach einstündiger Reaktionszeit Chlortrimethylsilan zu, isolierte man zu 27 % das Silan **9d**. Dieses Resultat bestätigt unsere Ansicht, daß die Verknüpfung der beiden Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-Reste durch Addition von **5c** an die gespannte CC-Doppelbindung von **7** erfolgt.

Für die Synthese des Bi(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans) (**10a**) wurde bisher nur der Weg über das Tricyclohexen **8** genutzt. Nach Vereinigen von **6b** mit 4 Äquiv. **6c** und einer Reaktionsdauer von etwa drei Stunden erhielt man nach wäßrigem Aufarbeiten das Kupplungsdimere **10a** zu 63 % als farblose Flüssigkeit. Aus dem öligen Rückstand gelang es, zwischen 90 und 100 °C im Hochvakuum das Terbicyclobutan-Derivat **13** herauszudestillieren. Die Bildung dieser Verbindung, deren Ausbeute 3 % betrug, ist keineswegs überraschend. Denn nach Einwirkung von **6c** auf **6b** entsteht wieder die Base **10b** als stabiles Zwischenprodukt, das im weiteren Verlauf der Reaktion mit **6c** um das kurzlebige Olefin **8** konkurriert.

Die gezielte Synthese von **13**, bei der das Chlorid **6b** mit der Dilithiumbase **10f** umgesetzt wurde, erbrachte eine Ausbeute von 20 %. Auf die gleiche Weise erhielt man aus **5b** und **9f** zu 15 % das homologe 1,1':7',1''-Ter(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**14**).



Für die Darstellung des aus zwei unterschiedlichen Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten zusammengesetzten Kupplungsprodukts **15** erschien der Weg über die Brückenkopf-olefine **7** oder **8** als günstig. So lieferte die Reaktion des Chlorids **6b** mit der Base **5c** (Verhältnis 1:2) nach wäßriger Aufarbeitung zu 25 % das 1-(Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**15**)⁷⁾.

Mit Ausnahme von **10a** erwiesen sich die erhaltenen Kupplungsdimere und -trimeren als empfindlich gegenüber Luftsauerstoff, der die Bildung von Polymeren auslöste. Alle Operationen bei der Synthese der Bi- und Ter(bicyclobutan)-Derivate wurden deshalb unter Stickstoffschutzatmosphäre ausgeführt. Die Konstitution dieser Verbindungen folgt aus ihren analytischen und spektroskopischen Daten, wobei den ¹³C-NMR-Spektren besondere Bedeutung zukommt. In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebun-

gen der ^{13}C -NMR-Signale von **9a**, **10a**, **13**, **14** und **15** zusammengestellt und zum Vergleich auch diejenigen von **5a** und **6a** angegeben.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **5a**, **6a**, **9a**, **10a**, **13**, **14** und **15** (δ -Werte in CDCl_3)

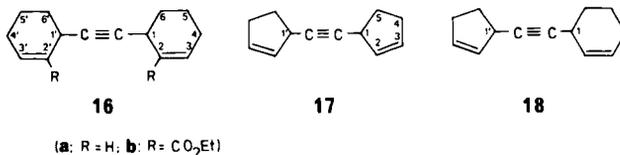
C-Atom	5a	6a	9a	10a	13	14	15
1 (1')	5.5	2.4	18.7	12.4	11.0 (16.6)	17.5 (21.5)	16.3 (14.8)
2 (2')	39.9	34.0	42.9	38.5	37.7 (40.6)	41.7 (40.9)	43.8 (37.8)
3 (3')	20.6	26.1	20.7	26.1	26.0 (26.4)	20.4 (20.6)	20.5 (26.2)
4 (4')	21.2		21.1			21.0 (21.3)	21.0
6 (6')				8.1	8.0		(7.4)
7			9.9			8.9	10.9

B. Reaktionen

Das Bi(tricycloheptan) **9a** ist leichter zugänglich als die anderen Kupplungsdimeren oder -trimeren. Aus diesem Grund haben wir als Modell für das Studium der Reaktionsmöglichkeiten 1,1'-verknüpfter Bisbicyclo[1.1.0]butane hauptsächlich **9a** herangezogen. Einige Untersuchungen wurden am 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan)-7,7'-dicarbonsäure-diethylester (**9e**) durchgeführt, der sich mühelos in einer Ausbeute von 34% aus der Dilithiumbase **9f** und Chlorameisensäure-ethylester bereiten ließ.

1. Thermische Isomerisierung und Verhalten gegenüber Silber(I)-Ionen

Erhitzte man **9a** in einer abgeschmolzenen dickwandigen Ampulle in Benzol 18 Stunden bei 180°C , so ließ sich anschließend im ^1H -NMR-Spektrum der abgekühlten Probe kein **9a** mehr nachweisen. Gemäß ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse hatte sich **9a** quantitativ in das Acetylen **16a** umgelagert, das zu 73% isoliert wurde. Die Konstitution von **16a** gründet sich auf die spektroskopischen Daten. Es sei darauf hingewiesen, daß das Acetylen **16a** mit C-1 und C-1' zwei asymmetrische C-Atome besitzt. Es mußte also geklärt werden, ob das erhaltene Acetylen **16a** als Enantiomerenpaar (1*R*, 1'*R*)-**16a**/(1*S*, 1'*S*)-**16a**, als *meso*-**16a** oder als Gemisch aus Enantiomerenpaar und *meso*-Form vorlag. Die gaschromatographische Analyse des Produkts und das 20-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum ließen keine eindeutigen Schlüsse auf die Zusammensetzung von **16a** zu. Erst aus dem 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum wurde erkennbar, daß **16a** aus einem nahezu äquimolaren Diastereomeren-Gemisch bestand: Die Signale von C-2 bzw. C-2' und von C-4 bzw. C-4' erschienen als Doppellinien im Abstand von 1.5 Hz und 2.4 Hz.



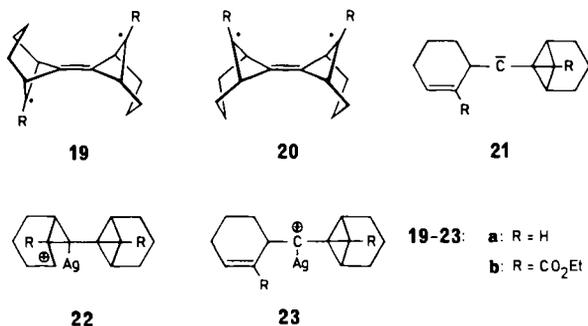
Die thermische Isomerisierung von **9e**, von **10a** und von **15** brachte nichts Neues. Der Ester **9e** war thermisch beständiger als **9a**; erst nach 160 Stunden bei 180°C war kein **9e**

mehr nachweisbar. Das Acetylen **16b** wurde zu 54% isoliert. Die Umlagerung von **10a** zu **17** im abgeschmolzenen NMR-Rohr benötigte bei 158 °C in Hexadeuteriobenzol gut 200 Stunden, die von **15** zu **18** war bei 180 °C nach zwei Stunden beendet. Weder in den ^1H -NMR- noch in den ^{13}C -NMR-Spektren der Thermolyse-Proben von **10a** und **15** traten Signale auf, die nicht zum Acetylen **17** oder **18** gehörten.

Zwar enthielten die 20-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **16b**, **17** und **18** keine Hinweise auf das Vorliegen von Diastereomeren-Gemischen. Dennoch sehen wir keinen Grund für eine Änderung im stereochemischen Ablauf der Isomerisierungen dieser Modelle im Vergleich mit der Umwandlung von **9a** zu **16a**. Wir nehmen also an, daß auch die Acetylene **16b**, **17** und **18** Gemische darstellen, deren Komponenten jeweils nicht unterscheidbare 20-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren aufweisen.

Versetzte man die Lösung von **9a**, **9e** oder **15** in Hexadeuteriobenzol jeweils mit einer Lösung aus drei Molprozent Silber-tetrafluoroborat im gleichen Solvens, lagerte sich das Modell spontan und quantitativ unter Erwärmen in das entsprechende Acetylen **16a**, **16b** oder **18** um. Genaue Aussagen über die Produktzusammensetzung können wir nicht machen, doch liegt es nahe anzunehmen, daß auch hier Diastereomeren-Gemische entstanden sind.

Über den Mechanismus der thermischen und der Silberionen-katalysierten Umlagerung gekoppelter Bisbicyclobutane können wir nur spekulieren. Für den Fall, daß die Spaltung der beiden Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten in **9a** synchron ablief, sollte nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln⁸⁾ ausschließlich das Enantiomerenpaar (1*R*, 1'*R*)-**16a**/(1*S*, 1'*S*)-**16a** gebildet werden. Unsere experimentellen Befunde stützen einen solchen Mechanismus nicht. Weiterhin könnten die Diradikale **19a** und **20a** als Zwischenstufen der **9a**-Thermolyse durchlaufen werden, die sich dann durch Spaltung je einer von C-1 bzw. C-1' ausgehenden Vierring-Bindung zu den Endprodukten stabilisieren sollten. Unsere Beobachtung, daß **9e** langsamer isomerisiert als **9a**, ist im Rahmen eines solchen Chemismus wenig verständlich. Die Radikalzentren in **19b** und **20b** sollten durch die Estergruppen zusätzlich stabilisiert werden, **9e** sollte also eher rascher umlagern als **9a**.

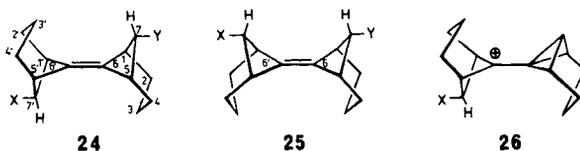


Als dritte Möglichkeit ist die Retrocarben-Spaltung einer Bicyclobutan-Einheit von **9** zu erwägen, bei der das Carben **21** als Zwischenstufe auftritt. Die Umwandlung von **21** in das Acetylen **16** entspräche dann der wohlbekannten⁹⁾ Fragmentierung eines Cyclopropylcarbens in ein Alkin und ein Alken.

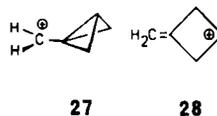
Von *Paquette* stammt die Beobachtung, daß Silber(I)-Ionen 1-ständig alkylsubstituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane vorwiegend am C-1 attackieren^{10,11}). Die Umlagerung der gekoppelten Bicyclobutan-Derivate **9a** und **e** durch Silber(I)-Salze könnte deshalb über das Argentocarbenium-Ion **23** ablaufen, das nach Abspaltung des Katalysators wieder das Carben **21** liefert, dessen weiteres mögliches Schicksal schon angedeutet wurde. Komplexere Mechanismen sind aber keineswegs ausgeschlossen.

2. Additions-Reaktionen

Die Addition von Essigsäure an **9a** führte zu einem 7:3-Gemisch der Acetate **24a** und **25a**, das zu 78% isoliert wurde. Durch fraktionierende Kristallisation konnte **24a** rein erhalten werden. Neben den analytischen und spektroskopischen Daten beruht die Strukturzuordnung von **24a** auf einer Röntgenanalyse, die in Kapitel C. vorgestellt wird.



24, 25	a	b	c	d	e	f	g	h
X	H	D	H	H	I	H	H	CO ₂ Et
Y	OAc	OMe	OMe	SPh	I	⊕	H	CO ₂ Et



Die säurekatalysierte Anlagerung von Methan-[D]ol verlief analog und erbrachte zu 65% ein 5:1-Gemisch der Methylether **24b** und **25b**. Thiophenol und **9a** führten zur Bildung des annähernd äquimolaren Thioether-Gemisches **24d** und **25d** in 84proz. Ausbeute. Mit Iod reagierte **9a** zu einem schwerlöslichen 1:1-Addukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum nicht erkennen läßt, ob **24e**, **25e** oder ein Gemisch beider Komponenten vorliegt. Die Ausbeute betrug 50%.

Die *endo*-Stellung des C-7-Substituenten (für das Diiodid **24e/25e** auch des Iods am C-7') folgt schlüssig aus dem ¹H-NMR-Signal des 7-H (bzw. auch des 7'-H beim Diiodid). ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 6-ständig substituierten Norpinanen haben ergeben, daß Signale von *exo*-6-Protonen als Triplets, diejenigen der *endo*-6-Wasserstoffatome als Dubletts erscheinen^{12,13}). Das 7-H-Signal war in den Spektren der Adduktgemische **24/25a-d** jeweils zum Triplett aufgespalten, ebenso das des 7- und 7'-Protons von **24/25e**.

Der Ablauf der Essigsäure- und Methanol-Addition an **9a** vollzieht sich sicherlich über Carbenium-Ionen. Thiophenol addiert sich an die zentrale CC-Bindung des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts meist über eine Radikalkette³), die wir auch bei der Thiol-Anlagerung an **9a** für wahrscheinlich halten. Die Frage nach dem Mechanismus der Iod-Addition an **9a** läßt sich zur Zeit noch nicht befriedigend beantworten.

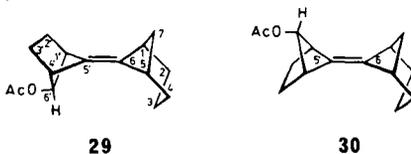
In den ¹H-NMR-Spektren von **24/25a, c** und **d** erscheint das *endo*-7'-H jeweils als Dublett bei etwa $\delta = 1.35$ mit $J = 8$ Hz. Die Kopplung rührt von der Wechselwirkung

mit dem *exo*-7'-H her. Durch 1'-H und 5'-H wird das Signal des *endo*-7'-Protons nicht weiter aufgespalten, weil die Interplanarwinkel *endo*-7'-H – C-7' – C-1' – 1'-H und *endo*-7'-H – C-7' – C-5' – 5'-H nahe bei 90° liegen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **24/25b** fehlt das Hochfelddublett bei $\delta = 1.35$ vollständig. Wir schließen daraus, daß bei der Anlagerung von Methan-[D]ol an **9a** das Deuteron die Brückenkopfposition stereoselektiv von der *endo*-Seite aus angreift. Die Bindung C-1 – C-7 in **9a** wird dabei unter Inversion der Konfiguration an C-7 geöffnet. Ein ähnlicher stereochemischer Ablauf wurde schon früher bei der Umsetzung von einfacher gebauten Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten mit elektrophilen Agenzien beobachtet¹⁴⁾.

Ungeklärt ist bisher, ob das Ion **26** an der Solvolyse von **9a** wirklich beteiligt ist. **26** könnte nämlich völlig umgangen werden, wenn synchron mit der Lösung der Bindung C-1 – C-7 auch diejenige zwischen C-1' und C-7' gebrochen würde. In diesem Fall würde **9a** direkt unter Ausbildung der CC-Doppelbindung in die Ionen **24f** und **25f** übergeführt, je nachdem ob das Elektrophil das *trans*- oder das *cis*-Konformere von **9a** attackiert. Experimentell haben wir das Carbenium-Ion **26** weder sicherstellen noch ausschließen können. Auch aus der Chemie des 1-Bicyclo[1.1.0]butylmethanols folgt nicht eindeutig, ob das Ion **27** ein lokales Energieminimum darstellt oder ob es sich ohne Aktivierung in das 3-Methylenecyclobutyl-Kation (**28**) umlagert¹⁵⁾.

Beachtung verdient schließlich die Tatsache, daß die Ionen **24f** und **25f** das Nucleophil selektiv von der *endo*-Seite aus aufnehmen. Sterische Gründe sind für die Erklärung dieses Phänomens vermutlich nicht ausreichend. Die Absättigung von sp²-Zentren an C-6 des Norpinan-Systems erfolgt nämlich bevorzugt von der *exo*-Seite^{13,16)}.

Für die Addition von Eisessig an das unsymmetrische Kupplungsprodukt **15** stellte sich die Frage, ob das Proton den Brückenkopf C-7 oder C-6' angreift. Auch hier entstand ein 4:1-Gemisch zweier Acetate. Die Analyse des ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrums deutete auf **29** und **30**. Das Proton der Essigsäure wird also regioselektiv nur von C-7 in **15** aufgenommen. Daß die Acetat-Gruppe tatsächlich an C-6' der Bicyclo[2.1.1]hexan-Untereinheit haftet, folgt aus der nur bescheidenen Größe der Kopplungskonstanten von 6'-H mit 1'-H und 4'-H. Mit 2.9 Hz liegt sie in jenem Bereich, der für die entsprechende Kopplung im Bicyclo[2.1.1]hexan-*endo*-5-ol und seiner Derivate als typisch bekannt ist¹⁷⁾.

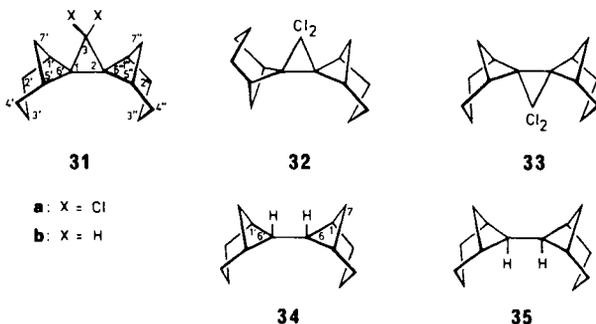


Der Schlüssel zum Verständnis für die Regioselektivität der Protonen-Attacke liegt bei den Photoelektronenspektren der Komponenten von **15**, also von **5a** und **6a**. Das erste Ionisationspotential von **5a** befindet sich bei 8.79 eV, das von **6a** bei 9.20¹⁸⁾. Ganz wie erwartet, wird als Folge davon **5a** von elektrophilen Agenzien rascher angegriffen als **6a**¹⁹⁾. Dies gilt offensichtlich ebenfalls für die Teilsysteme von **15**.

3. Reduktion

Das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst wird durch katalytische Hydrierung^{20,21)} und durch Alkalimetalle in Ethylendiamin²²⁾ reduktiv gespalten. Auch **9a** wurde durch Lithium in

Ethylendiamin angegriffen und zu 72% in ein 1:1-Gemisch aus *trans*-6,6'-Binorpinyliden (**24g**) und *cis*-6,6'-Binorpinyliden (**25g**) übergeführt. Die Konstitution gründet sich auf die analytischen und die spektroskopischen Daten. Dabei kommt wieder dem ^{13}C -NMR-Spektrum besonderer diagnostischer Wert zu. Es besteht aus fünf Signalpaaren von jeweils nahezu gleicher Intensität. Das Olefin-Gemisch konnte weder durch Gaschromatographie noch durch Schichtchromatographie oder fraktionierende Kristallisation getrennt werden. Beim Betrachten der Molekülmodelle von **24g** und **25g** wurde klar, daß der Angriff geeigneter Reagenzien auf die CC-Doppelbindung von **25g** von der Vierring-Seite aus möglich sein sollte, während die Attacke auf das π -System von **24g** oder der *endo*-Angriff auf die Doppelbindung von **25g** sterisch ungünstig erschienen. Diese Auffassung bestätigte sich im Experiment. Die Reaktion von Dichlorcarben, erzeugt aus Kalium-*tert*-butylat und Chloroform oder aus Natrium-trichloracetat, mit dem 1:1-Gemisch aus **24g** und **25g** lieferte zu 20% bzw. 32% das Dichlorcyclopropan **31a** und zu 69% bzw. 66% nicht umgesetztes **24g**, das sich als leichter flüchtige Komponente von **31a** abdestillieren ließ und rein erhalten wurde.



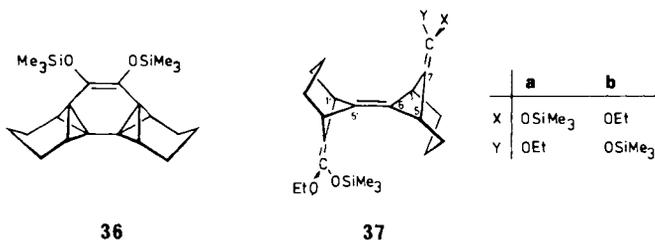
Das Sechs-Linien- ^{13}C -NMR-Spektrum des Dichlorcarben-Addukts schließt zwar **32** eindeutig aus, ist aber auch im Einklang mit **33**. Die Entscheidung für **31a** folgte aus der Röntgenstrukturanalyse, die im Kapitel C. abgehandelt wird. **31a** ließ sich durch Natrium in flüssigem Ammoniak zum Kohlenwasserstoff **31b** reduzieren, dessen Konstitution auf analytischen und spektroskopischen Daten basiert.

Die katalytische Hydrierung des **24g/25g**-Gemisches sollte aufgrund der Resultate, die bei der Dichlorcarben-Addition erhalten wurden, ausschließlich zu **34** führen. Tatsächlich wurde bei der Reaktion mit Wasserstoff und Palladium/Aktivkohle nur **25g** verbraucht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des nach Ende der Wasserstoffaufnahme verbliebenen Materials waren die Signale von **24g** enthalten. Das Olefin ließ sich durch sensibilisierte Photooxidation in ein Polymeres überführen und von **34** abtrennen, das aus Methanol rein gewonnen wurde.

Während das ^{13}C -NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs mit **34** und **35** vereinbar ist, schließt das ^1H -NMR-Spektrum die Struktur **35** aus. Das Signal der *endo*-7- und *endo*-7'-Protonen erscheint bei $\delta = 1.41$ als Dublett mit $J = 9$ Hz. Diese Protonen koppeln, wie wir weiter oben schon angedeutet haben, nicht mit 1-H und 5-H (bzw. 1'-H und 5'-H). Zu erwarten wäre allerdings, daß sie durch ein *syn*-ständiges Proton an C-6 bzw. an C-6' weiter aufgespalten würden¹²⁾. Da diese Fernkopplung im Signal von

endo-7-H und *endo*-7'-H nicht beobachtet wird, kommt dem Hydrierungsmaterial die Konstitution **34** zu.

Die Reduktion des Diesters **9e** nach *Rühlmann*²³⁾ und *Bloomfield*²⁴⁾ mit Natrium in Gegenwart von Chlortrimethylsilan wurde in siedendem Toluol und in siedendem Ether durchgeführt. Wir hofften, auf diesem Weg das Propellan **36** zu synthetisieren, erhielten aber zu 39% bzw. 69% ein Gemisch der Ketenacetale **37a** und **b** unbekannter Zuordnung im Verhältnis 5:1. Beim Behandeln mit Ethanol wandelten sich die Ketenacetale spontan und quantitativ in den Diester **24h** um. Hinweise auf **25h** ließen sich nicht finden. Die Sicherung der Konstitution von **24h** beruht neben den analytischen Daten auf der NMR-Spektroskopie. Im ¹H-NMR-Spektrum erschienen das 7- bzw. 7'-Proton (bei Zusatz des Verschiebungsreagens [Tris[2,2-bis(trideuteriomethyl)-1,1,1-trideuterio-6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-3,5-octandionato]europium(III)], [D₂₇]Eu(FOD)₃) als Triplet mit *J* = 6 Hz. Hieraus folgt die *exo*-Stellung dieser Wasserstoffatome an C-7 bzw. C-7'. Zusammen mit den acht Signalen des ¹³C-NMR-Spektrums bleibt für den Diester nur Struktur **24h** oder **25h**. Da der Diester sowohl nach Versuchen zur katalytischen Hydrierung und zur Dichlorcarben-Addition unverändert zurückgewonnen wurde, bevorzugten wir unter Berücksichtigung der an **24g** und **25g** erhaltenen Resultate die Konstitution **24h**.



Die Alkalimetall-Reduktion des Esters **9e** unterscheidet sich hinsichtlich der *trans*-/*cis*-Selektivität der Produktbildung stark von der des Kohlenwasserstoffs **9a**. Es ist denkbar, daß hierfür die unterschiedliche Energiedifferenz zwischen *transoider* und *cisoider* Konformation in **9e** und **a** verantwortlich ist. Die Ethoxycarbonyl-Gruppen in **9e** behindern sich in der *cisoiden* Konformation vermutlich so stark, daß diese praktisch nicht mehr besetzt wird.

C. Röntgenstruktur*) des Acetats **24a** und des Dichlorcarben-Addukts **31a**

Die für die Lösung der Röntgenstruktur von **24a** und **31a** entscheidenden Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Struktur von **24a** wurde mit dem Programm-System MULTAN 77²⁵⁾ gelöst und mit dem XRAY 72²⁶⁾ verfeinert, während für **31a** das MULTAN 80²⁷⁾ und das SHELX-76²⁸⁾ verwendet wurden. In den Tab. 3–6 sind die Atompositionen, die Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel von **24a** und **31a** wiedergegeben. Die Abb. 1 und 2 zeigen die Computer-erzeugte Ansicht von **24a** und **31a**.

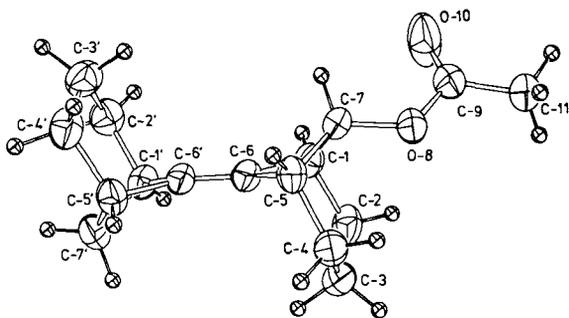
*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 459, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **24a** und **31a**

	24a	31a
Strahlung	Mo-K α (0.71069 Å)	Mo-K α (0.71069 Å)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/c$
Z	4	4
a (Å)	9.998 (5)	6.387 (1)
b (Å)	10.511 (4)	16.094 (5)
c (Å)	13.435 (5)	13.284 (3)
β (°)	93.49 (4)	91.33 (2)
V (Å ³)	1411.1 (6)	1365.1 (6)
Gemessene Reflexe	2089	2020
Verwendete Reflexe ($I \geq 2.5 \sigma(I)$)	1257	1178
$2 \theta_{\max}$ (°)	47	47
R_F	0.045	0.0812

Tab. 3. Atompositionen für **24a**

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C-1	284(3)	5531(3)	8394(2)	H-1	870(32)	5134(30)	8906(23)
C-2	-1194(4)	5175(4)	8428(3)	H-2A	-1557(30)	5629(32)	8948(23)
C-3	-1959(3)	5503(4)	7437(3)	H-2B	-1272(30)	4274(32)	8544(22)
C-4	-1411(3)	6670(3)	6919(2)	H-3A	-1924(31)	4775(31)	6945(23)
C-5	111(3)	6775(3)	7132(2)	H-3B	-2914(30)	5668(31)	7536(22)
C-6	716(3)	5457(3)	7326(2)	H-4A	-1817(32)	7451(31)	7124(22)
C-7	423(3)	6976(3)	8249(2)	H-4B	-1570(31)	6618(30)	6168(23)
C-1'	2010(3)	3336(3)	7042(2)	H-5	528(32)	7360(31)	6688(22)
C-2'	3522(4)	3380(4)	7252(3)	H-7	1311(31)	7275(31)	8374(22)
C-3'	4134(3)	4506(4)	6720(3)	H-1'	1579(31)	2790(31)	7457(23)
C-4'	3381(4)	4849(4)	5737(3)	H-2'A	3893(32)	2487(31)	7036(23)
C-5'	1886(3)	4559(3)	5769(2)	H-2'B	3704(31)	3384(30)	7958(23)
C-6'	1457(3)	4664(3)	6839(2)	H-3'A	5131(30)	4294(31)	6618(23)
C-7'	1709(4)	3116(4)	5910(3)	H-3'B	4043(31)	5256(31)	7155(23)
O-8	-499(2)	7811(2)	8723(2)	H-4'A	3696(31)	4279(30)	5181(23)
C-9	-234(3)	8057(3)	9683(2)	H-4'B	3443(31)	5758(30)	5561(23)
O-10	753(3)	7691(3)	10130(2)	H-5'	1358(31)	5021(30)	5252(23)
C-11	-1288(4)	8830(4)	10116(3)	H-7'A	750(31)	2842(31)	5761(23)
				H-7'B	2328(31)	2612(31)	5560(22)
				H-11A	-1477(31)	9558(31)	9700(23)
				H-11B	-2098(31)	8569(31)	10017(23)
				H-11C	-990(31)	9216(31)	10751(23)

Abb. 1. Computer-erzeugte Ansicht von **24a**

Tab. 4. Bindungslängen (Å) und ausgewählte Bindungswinkel (°) von **24a**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Winkel	Betrag	Winkel	Betrag
C-1--C-2	1,527(5)	C-1--H-1	0,97(3)	C2-C1-C6	110,2(3)	C4'-C5'-C7'	108,7(3)
C-1--C-6	1,528(4)	C-2--H-2A	0,94(3)	C2-C1-C7	109,9(3)	C6'-C5'-C7'	85,1(2)
C-1--C-7	1,539(5)	C-2--H-2B	0,96(3)	C6-C1-C7	84,2(2)	C1'-C6'-C6	134,6(3)
C-2--C-3	1,535(5)	C-3--H-3A	1,01(3)	C1-C2-C3	110,5(3)	C1'-C6'-C5'	89,0(2)
C-3--C-4	1,529(5)	C-3--H-3B	0,99(3)	C2-C3-C4	113,8(3)	C5'-C6'-C6	135,4(3)
C-4--C-5	1,535(5)	C-4--H-4A	0,96(3)	C3-C4-C5	110,5(3)	C1'-C7'-C5'	87,5(3)
C-5--C-6	1,527(5)	C-4--H-4B	1,01(3)	C4-C5-C6	110,2(3)	C7'-O8-C9	116,8(3)
C-5--C-7	1,531(4)	C-5--H-5	0,97(3)	C4-C5-C7	109,5(3)	O8-C9-O10	122,7(3)
C-6--C-6'	1,316(5)	C-7--H-7	0,95(3)	C6-C5-C7	84,4(2)	O8-C9-C11	112,7(3)
C-1'--C-2'	1,522(5)	C-1'--H-1'	0,93(3)	C1-C6-C5	89,0(2)	O10-C9-C11	124,7(4)
C-1'--C-6'	1,520(5)	C-2'--H-2'A	1,06(3)	C1-C6-C6'	134,5(3)		
C-1'--C-7'	1,511(5)	C-2'--H-2'B	0,96(3)	C5-C6-C6'	135,9(3)		
C-2'--C-3'	1,530(5)	C-3'--H-3'A	1,04(3)	C1-C7-C5	88,4(2)		
C-3'--C-4'	1,524(5)	C-3'--H-3'B	0,99(3)	C1-C7-O8	118,5(3)		
C-4'--C-5'	1,529(5)	C-4'--H-4'A	1,02(3)	C5-C7-O8	114,8(3)		
C-5'--C-6'	1,531(4)	C-4'--H-4'B	0,99(3)	C2'-C1'-C6'	110,6(3)		
C-5'--C-7'	1,540(5)	C-5'--H-5'	0,98(3)	C2'-C1'-C7'	108,5(3)		
C-7--O-8	1,448(4)	C-7'--H-7'A	1,01(3)	C6'-C1'-C7'	85,1(2)		
O-8--C-9	1,329(4)	C-7'--H-7'B	0,96(3)	C1'-C2'-C3'	111,0(3)		
C-9--O-10	1,188(5)	C-11--H-11A	0,96(3)	C2'-C3'-C4'	113,4(3)		
C-9--C-11	1,477(5)	C-11--H-11B	0,86(3)	C3'-C4'-C5'	111,2(3)		
		C-11--H-11C	0,98(3)	C4'-C5'-C6'	110,0(3)		

Tab. 5. Atompositionen für **31a**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C1-1	4228(2)	1059(1)	9095(1)	H-4	10022(61)	-198(23)	8234(28)
C1-2	8667(2)	1080(1)	9613(1)	H-5A	10366(60)	133(25)	6516(28)
C-1	6776(6)	983(2)	8623(3)	H-5B	10828(63)	-787(23)	6741(28)
C-2	7209(5)	1342(2)	7607(2)	H-6A	7969(60)	-1316(25)	5998(28)
C-3	7173(5)	411(2)	7767(2)	H-6B	8110(56)	-526(23)	5309(28)
C-4	8913(6)	-252(2)	7789(3)	H-7A	4702(65)	-834(23)	6131(28)
C-5	9681(7)	-401(3)	6722(3)	H-7B	5363(57)	95(25)	5973(27)
C-6	7921(7)	-697(3)	6013(3)	H-8	4244(62)	-188(23)	7690(28)
C-7	5734(7)	-428(3)	6317(3)	H-9A	7259(56)	-1437(24)	7742(27)
C-8	5650(7)	-283(2)	7452(3)	H-9B	6795(58)	-922(21)	8753(31)
C-9	7158(8)	-873(3)	8027(3)	H-10	4219(62)	1976(23)	7323(28)
C-10	5692(6)	1965(2)	7097(3)	H-11A	4959(62)	1519(24)	5667(28)
C-11	5829(7)	1930(3)	5948(3)	H-11B	5386(60)	2437(24)	5716(28)
C-12	8033(7)	1697(3)	5622(3)	H-12A	8096(58)	1927(22)	4946(30)
C-13	9766(7)	1936(3)	6365(3)	H-12B	8073(58)	1036(23)	5561(27)
C-14	8952(6)	1978(2)	7446(3)	H-13A	10876(62)	1546(25)	6335(29)
C-15	7219(8)	2641(3)	7490(4)	H-13B	10312(62)	2471(25)	6220(28)
				H-14	10132(62)	2005(22)	7948(26)
				H-15A	6859(60)	2832(23)	8130(29)
				H-15B	7457(58)	3118(25)	7061(28)

a) Numerierung von **31a** wie in Abb. 2.

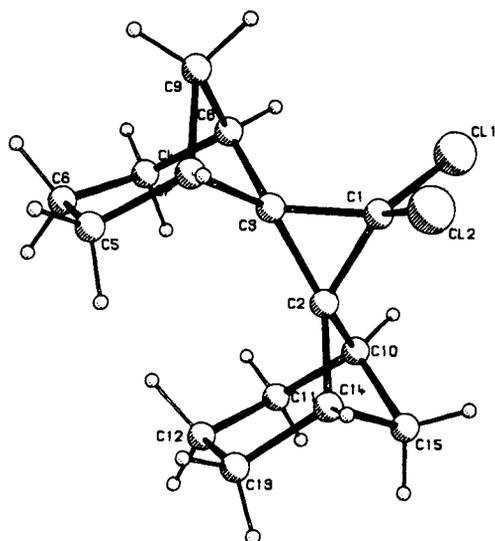
Auf zwei Aspekte sei besonders hingewiesen:

a) Im ¹H-NMR-Spektrum von **24a** wurde das Dublett bei $\delta = 1,35$ dem *endo*-7'-Proton zugewiesen, das offensichtlich nur mit dem *exo*-7'-H zu koppeln vermag. Aus der Röntgenstruktur von **24a** ergeben sich für die Interplanarwinkel H5'-C5'-C7'-H7'B und H1'-C1'-C7'-H7'B Werte von 94,1° und 96,4°, die keine signifikante Kopplung zwischen H5' und H7'B bzw. H1' und H7'B erwarten lassen. Ähnliches gilt für **31a**. Die Interplanarwinkel H4-C4-C9-H9A, H8-C8-C9-H9A, H14-C14-C15-H15B und H10-C10-C15-H15B betragen

Tab. 6. Bindungslängen (Å) und ausgewählte Bindungswinkel (°) von **31a**^{a)}

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Winkel	Betrag	Winkel	Betrag
C1-1--C-1	1.761(4)	C-4--H-4	0.916(37)	C11-C1-C12	110.4(2)	C5-C4-C9	109.9(3)
C1-2--C-1	1.772(4)	C-5--H-5A	1.004(40)	C11-C1-C2	119.0(3)	C4-C5-C6	111.9(3)
C-1--C-2	1.500(5)	C-5--H-5B	0.961(39)	C12-C1-C2	119.8(3)	C5-C6-C7	114.4(3)
C-1--C-3	1.490(4)	C-6--H-6A	0.998(38)	C11-C1-C3	119.3(3)	C6-C7-C8	111.0(3)
C-2--C-3	1.515(5)	C-6--H-6B	0.984(37)	C12-C1-C3	119.7(3)	C3-C8-C7	110.2(3)
C-2--C-10	1.540(5)	C-7--H-7A	0.957(40)	C2-C1-C3	60.9(2)	C3-C8-C9	85.9(3)
C-2--C14	1.530(5)	C-7--H-7B	0.984(38)	C1-C2-C3	59.2(2)	C7-C8-C9	111.0(3)
C-3--C-4	1.540(5)	C-8--H-8	0.971(38)	C1-C2-C10	121.3(3)	C4-C9-C8	87.0(3)
C-3--C-8	1.532(5)	C-9--H-9A	0.987(38)	C3-C2-C10	134.0(3)	C2-C10-C11	111.3(3)
C-4--C-5	1.529(5)	C-9--H-9B	1.001(40)	C1-C2-C14	122.2(3)	C2-C10-C15	85.6(3)
C-4--C-9	1.539(6)	C-10--H-10	0.994(38)	C3-C2-C14	134.0(3)	C11-C10-C15	108.2(4)
C-5--C-6	1.526(6)	C-11--H-11A	0.936(40)	C10-C2-C14	87.5(3)	C10-C11-C12	111.4(3)
C-6--C-7	1.526(6)	C-11--H-11B	0.915(38)	C1-C3-C2	59.9(2)	C11-C12-C13	114.7(4)
C-7--C-8	1.527(5)	C-12--H-12A	0.973(38)	C1-C3-C4	123.3(3)	C12-C13-C14	111.2(4)
C-8--C-9	1.542(6)	C-12--H-12B	1.067(36)	C2-C3-C4	132.5(3)	C2-C14-C13	111.3(3)
C-10--C-11	1.532(5)	C-13--H-13A	0.948(39)	C1-C3-C8	122.7(3)	C2-C14-C15	86.1(3)
C-10--C-15	1.543(6)	C-13--H-13B	0.951(40)	C2-C3-C8	134.0(3)	C13-C14-C15	108.9(3)
C-11--C-12	1.529(6)	C-14--H-14	0.996(38)	C4-C3-C8	87.4(3)	C10-C15-C14	87.0(3)
C-12--C13	1.515(6)	C-15--H-15A	0.937(38)	C3-C4-C5	109.7(3)		
C-13--C-14	1.539(6)	C-15--H-15B	0.971(38)	C3-C4-C9	85.7(3)		
C-14--C-15	1.540(6)						

a) Numerierung siehe Abb. 2.

Abb. 2. Computer-erzeugte Ansicht von **31a**

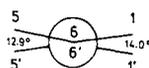
93.9°, 99.2°, 92.8° bzw. 97.6°. Im ¹H-NMR-Spektrum von **31a** erscheinen H9A und H15B als Dublett bei $\delta = 1.39$.

b) Ein interessantes Strukturphänomen, für das uns kein weiteres Beispiel bekannt ist, tritt bei **24a** auf. Die Substituenten der CC-Doppelbindung, C-1, C-5, C-1' und C-5' liegen nicht in einer Ebene; die ungesättigten Kohlenstoffatome C-6 und C-6' sind in entgegengesetzte Richtung, also *trans*-pyramidalisiert. Diese ungewöhnliche Anord-

nung der Substituenten an einer CC-Doppelbindung folgt aus den in Tab. 7 zusammengefaßten Interplanarwinkeln von **24a**. In der Newman-Projektion **24aN** ist die *trans*-Pyramidalisierung von **24a** besonders deutlich zu erkennen.

Tab. 7. Ausgewählte Interplanarwinkel (°) von **24a**

Winkel	Betrag	Winkel	Betrag
C1 – C6 – C6' – C1'	14.0	C5 – C6 – C6' – C5'	– 12.9
C1 – C6 – C6' – C5'	178.9	C5 – C6 – C6' – C1'	– 177.7

**24aN**

Die Ursache für dieses Phänomen ist nicht klar; eine abstoßende Wechselwirkung der Elektronen der CC-Doppelbindung mit jenen in den Bindungen zwischen C-1 – C-2, C-5 – C-4, C-1' – C-2' und C-5' – C-4' ist als Grund der *trans*-Pyramidalisierung allerdings in Betracht zu ziehen.

Herrn Prof. Dr. G. Boche, Univ. Marburg, danken wir für das 100-MHz-¹³C-NMR-Spektrum von **16a**. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 und dem Varian EM 360, ¹³C-NMR-Spektren mit dem Bruker WP 80 aufgenommen. Massenspektren erhielt man mit dem AEI MS 902, IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 125.

I. Ausgangsprodukte

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**5a**)²⁹, 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**5b**)⁷, Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**6a**)³⁰, 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**6b**)⁶ und Tetrakis(tri-*n*-butylphosphan-kupfer(I)-iodid) (**12**)³¹ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

II. Darstellung 1,1'-gekoppelter Bisbicyclo[1.1.0]butan-Derivate

1. 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**9a**)

a. Aus **5b** und Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylithium (**5c**): 260.0 g (2.75 mol) **5a** und 2.30 mol *n*-Butyllithium (BuLi) wurden in 1.40 l wasserfreiem Ether **5d** bei Raumtemp. unter Stickstoffschutzatmosphäre gerührt. Der Niederschlag von **5c** wurde durch Zusatz von 750 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Zu der Mischung wurden anschließend unter Eisbadkühlung und Rühren während 3 h 49.3 g (0.383 mol) **5b** in 150 ml THF zugetropft. Man rührte die Lösung 12 h bei Raumtemp., konzentrierte sie sodann bei 200 Torr und 40°C (Bad) und versetzte sie unter Stickstoff mit 1.0 l Wasser und 1.0 l Ether. Man trennte die Phasen, schüttelte die wäßrige Schicht dreimal mit je 200 ml Ether und trocknete die vereinigten Etherauszüge über Magnesiumsulfat. Die leichtflüchtigen Anteile wurden im Vak. in eine auf –78°C gekühlte Falle kondensiert.

Durch fraktionierende Destillation an der Spaltrohrkolonne ließen sich 165 g an **5a** zurückgewinnen. Die Hochvak.-Dest. des Rückstandes erbrachte bei 50°C (Bad)/10⁻⁴ Torr 48.9 g (68%) **9a**, das zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 30–33°C erstarrte. Bei Luftzutritt veränderte sich **9a** zu einer nichtflüchtigen, polymeren Masse. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (t, J = 3.0 Hz; 2H, 7-H, 7'-H), 1.33 (s; 12H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.35 (breites s; 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.90 (d; C-7, C-7'), 18.71 (s; C-1, C-1'), 20.66 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 21.13 (t; C-4, C-4'), 42.92 (d; C-2, C-6, C-2', C-6'). – MS (70 eV): m/e = 186 (59%, M⁺), 91 (60), 81 (69), 67 (100).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.14 H 9.92

In einem zweiten Experiment wurden 9.41 g (100 mmol) **5a** in 15 ml Ether innerhalb von 20 h bei Raumtemp. mit 100 mmol BuLi zu **5c** metalliert, das teilweise als farbloser Niederschlag ausgefallen war und mit 50 ml THF wieder aufgelöst wurde. Zu dieser im Eisbad gekühlten Lösung tropfte man zuerst unter Rühren innerhalb von 30 min 6.43 g (50.0 mmol) des Chlorids **5b** in 20 ml THF, rührte noch 1 h bei Eisbad-Kühlung und gab dann während 30 min zu der Mischung 6.00 g (55.2 mmol) Chlortrimethylsilan in 20 ml Ether. Anschließend wurde mit Ether und Wasser aufgearbeitet. Die Hochvak.-Kurzwegdestillation des organischen Anteils erbrachte 3.50 g (27%) 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-7-yl)trimethylsilan (**9d**) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 45°C/10⁻⁴ Torr. Bei Luftzutritt polymerisierte **9d** zu einem zähen, harzartigen Material. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.02 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.15 (t, J = 4 Hz; 1H, 7'-H), 1.28 (breites s; 12H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.08–2.28 (m; 2H, 2-H, 6-H), 2.35–2.58 (m; 2H, 2'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.36 (q; CH₃), 7.94 (s; C-7), 9.87 (d; C-7'), 18.20 (s; C-1'), 20.45 und 20.96 (2t; C-3, C-5 und C-3', C-5' oder umgekehrt), 20.97 und 21.23 (2t; C-4 und C-4' oder umgekehrt), 28.44 (s; C-1), 40.19 und 41.34 (2d; C-2, C-6 und C-2', C-6' oder umgekehrt). – MS (70 eV): m/e = 258 (20%, M⁺), 190 (29), 97 (31), 73 (100).

C₁₇H₂₆Si (258.5) Ber. C 79.00 H 10.14 Gef. C 79.19 H 10.05

b. *Durch oxidative Cuprat-Kupplung:* 16.2 g (172 mmol) **5a** wurden mit 156 mmol BuLi in 200 ml Ether unter Rühren und Stickstoffatmosphäre innerhalb von 60 h zu **5c** metalliert. Ausgefallenes **5c** wurde durch Zusatz von 50 ml THF wieder in Lösung gebracht und diese während 60 min zu einer auf -78°C gekühlten und gerührten Lösung von 10.1 g (6.43 mmol) **12** in 200 ml THF zuge tropft. Die Mischung verfärbte sich hierbei von Rotbraun nach Schwarz. Man hielt sie für weitere 30 min unter Rühren bei -78°C und tropfte dann zu ihr bei der gleichen Temp. eine Lösung von 19.2 g (156 mmol) Nitrobenzol in 50 ml THF, ließ auf Raumtemp. kommen und entfernte das Solvensgemisch im Vak. aus einem 30°C-Bad. Den Rückstand versetzte man mit je 200 ml Ether und Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 200 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherauszüge über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde im Hochvak. destilliert; die Fraktion mit Sdp. 30–60°C (Bad)/0.001 Torr enthält neben **9a** noch viel Nitrobenzol. Die Feinfraktionierung dieses Anteils über eine Mikrosplattrohrkolonne erbrachte 2.92 g (61%) reines **9a** mit Sdp. 55°C (Bad)/10⁻⁴ Torr, das in der Vorlage kristallisierte.

Der gleiche Ansatz mit 31.1 g (156 mmol) 4-Nitrobiphenyl als Oxidationsmittel lieferte nach destillativer Aufarbeitung 1.18 g (24%) **9a**.

c. *Durch Oxidation von 5c mit Iod:* 9.41 g (100 mmol) **5a** wurden mit 100 mmol BuLi in 30 ml Ether unter Stickstoff innerhalb von 20 h bei Raumtemp. zu **5c** metalliert. Der Niederschlag von **5c** wurde durch Zugabe von 50 ml THF gelöst und zu der Mischung bei -78°C eine Lösung von 8.64 g (33.3 mmol) Iod in 100 ml Ether innerhalb von 30 min zuge tropft, wobei die Farbe des Iods spontan verschwand und sich gleichzeitig ein farbloser Niederschlag abschied. Die übliche Aufarbeitung mit Wasser und Ether unter Stickstoff lieferte bei der Hochvak.-Destillation des organi-

schen Anteils 0.966 g (16%) **9a** im Siedebereich 50–60°C (Bad)/10⁻⁴ Torr und 0.601 g (6%) 7-Iod-1,1'-bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**9c**) zwischen 70–80°C (Bad)/10⁻⁴ Torr als blaßgelbe Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s; 12H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.55 (t; J = 3.5 Hz; 1H, 7'-H), 1.98 (m; 2H, 2'-H, 6'-H), 2.56 (m; 2H, 2-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -6.91 (s; C-7), 9.84 (d; C-7'), 18.11 (s; C-1'), 19.96 (t; C-3', C-5'), 20.26 (t; C-4), 20.66 (t; C-3, C-5), 21.14 (t; C-4), 22.66 (s; C-1), 40.89 (d; C-2', C-6'), 50.04 (d; C-2, C-6). – MS (70 eV): m/e = 312 (10%, M⁺), 129 (63), 105 (43), 95 (97), 91 (100).

Der C-Wert der Verbrennungsanalyse von **9c** war 1.50% zu hoch.

2. 1,1'-Bi(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan) (**10a**): 14.0 g (175 mmol) **6a** wurden mit 187 mmol BuLi in 80 ml Ether unter Stickstoff und unter Rühren innerhalb von 2 h bei Raumtemp. in Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yllithium (**6c**) übergeführt und die ausgefallenen Anteile von **6c** mit 40 ml THF wieder aufgelöst. Zu dieser Lösung tropfte man unter Rühren bei Eisbadkühlung während 2 h 5.00 g (43.6 mmol) **6b** in 50 ml THF, rührte die Mischung 1 h bei Raumtemp. und arbeitete, wie unter II.1.a. für **9a** beschrieben, auf. Die Hochvak.-Kurzwegdestillation des organischen Anteils erbrachte im Siedebereich 30–50°C (Bad)/0.001 Torr 4.40 g (64%) **10a** als farblose Flüssigkeit. Zwischen 80 und 90°C (Bad)/0.001 Torr gingen 300 mg (2.9%, bezogen auf **6c**) 1,1':6',1''-Ter(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan) (**13**) über, das weiter unten charakterisiert wird.

10a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15–1.43 (m; 8H, 3-H₂, 4-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), 1.55 (enges m; 2H, 6-H, 6'-H), 1.98 (d, J = 2 Hz; 4H, 2-H, 5-H, 2'-H, 5'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.11 (d; C-6, C-6'), 12.36 (s; C-1, C-1'), 26.09 (sept; C-3, C-4, C-3', C-4'), 38.54 (d; C-2, C-5, C-2', C-5'). – MS (70 eV): m/e = 158 (15%, M⁺), 157 (12), 143 (27), 142 (17), 129 (98), 128 (81), 127 (23), 117 (25), 116 (23), 115 (100), 91 (90), 79 (46), 77 (50), 67 (86).

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.84 H 9.33

3. 1,1':6',1''-Ter(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan) (**13**): 4.40 g (27.8 mmol) **10a** wurden mit 69.5 mmol BuLi in 70 ml Ether innerhalb von 20 h bei Raumtemp. zu 1,1'-Bi(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-6,6'-diyl)dilithium (**10f**) metalliert. Zusatz von 30 ml THF löste den Niederschlag von **10f** nur teilweise wieder auf. Unter Rühren tropfte man in die Suspension während 60 min bei Raumtemp. 3.20 g (27.9 mmol) Chlorid **6b** in 20 ml Ether. Hierbei entstand eine klare Lösung, die für weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung mit 2 N NaOH und Ether lieferte die Hochvak.-Destillation des organischen Anteils zwischen 40 und 80°C (Bad)/0.001 Torr 2.20 g (13.9 mmol) unverbrauchtes **10a** sowie zwischen 90 und 110°C (Bad)/0.001 Torr 1.30 g (20%) **13** als farblose Flüssigkeit. Bei Luftzutritt polymerisierte **13** rasch. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17–1.43 (m; 12H, 3-H₂, 4-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂), 1.59 (enges m; 2H, 6-H, 6''-H), 1.83 (s; 2H, 2'-H, 5'-H), 1.97 (enges m; 4H, 2-H, 5-H, 2''-H, 5''-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.05 (d; C-6, C-6''), 10.99 (s; C-1, C-1'), 16.63 (s; C-1', C-6'), 25.98 (m; C-3, C-4, C-3'', C-4''), 26.35 (m; C-3', C-4'), 37.72 (d; C-2, C-5, C-2'', C-5''), 40.57 (d; C-2', C-5'). – MS (70 eV): m/e = 236 (1%, M⁺), 141 (2), 129 (2), 91 (5), 86 (71), 84 (100).

C₁₈H₂₀ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 90.50 H 8.53

4. 1,1':7',1''-Ter(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**14**): 20.0 g (107 mmol) **9a** wurden mit 226 mmol BuLi in 200 ml Ether unter Rühren, unter Stickstoffatmosphäre und bei Raumtemp. innerhalb von 120 h zu 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-7,7'-diyl)dilithium (**9f**) metalliert. Den Niederschlag von **9f** löste man durch Zugabe von 100 ml THF wieder auf und tropfte zu der Lösung unter Rühren und Eisbadkühlung während 1 h 10.0 g (77.8 mmol) **5b** in 75 ml THF. Man rührte die Mischung danach noch 16 h bei Raumtemp. und arbeitete anschließend wie bei **13** mit 2 N NaOH und Ether auf. Die Hochvak.-Destillation des organischen Anteils erbrachte zwischen 110 und 120°C (Bad)/10⁻⁴ Torr 3.25 g (15%) **14** als blaßgelbe Flüssigkeit, die zu einer nahezu farblosen Kristallmasse vom Schmp. 41–42°C erstarrte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (enges m;

20H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂, 7-H, 7''-H), 2.28 (m; 2H, 2'-H, 6'-H), 2.44 (m; 4H, 2-H, 6-H, 2''-H, 6''-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.93 (d; C-7, C-7''), 17.49 (s; C-1, C-1''), 20.43 (t; C-3, C-5, C-3'', C-5''), 20.63 (t; C-3', C-5'), 20.98 (t; C-4, C-4''), 21.31 (t; C-4'), 21.51 (s; C-1', C-7'), 40.88 (d; C-2', C-6'), 41.65 (d; C-2, C-6, C-2'', C-6''). – MS (70 eV): *m/e* = 278 (79%, M⁺), 155 (63), 141 (75), 129 (71), 91 (100), 67 (69).

C₂₁H₂₆ (278.4) Ber. C 90.59 H 9.41 Molmasse 278.2035
Gef. C 89.82 H 9.53 Molmasse 278.203 (MS)

5. 1-(Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**15**): 6.60 g (70.1 mmol) **5a** wurden mit 73.5 mmol BuLi in 50 ml Ether bei Raumtemp. innerhalb von 36 h zu **5c** metalliert. Ausgefällenes **5c** löste man durch Zusatz von 20 ml THF und tropfte anschließend zu der Mischung unter Rühren während 3 h 4.00 g (34.9 mmol) **6b** in 10 ml THF, rührte noch 2 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei **10a** auf. Die Hochvak.-Destillation des öligen Rückstands der organischen Phase an der Mikrospaltrohrkolonne lieferte 1.50 g (25%) **15** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.11 (t, *J* = 3 Hz; 1H, 7-H), 1.29 (breites s; 10H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 1.58 (enges m; 1H, 6'-H), 1.97 (d, *J* = 1.5 Hz; 2H, 2'-H, 5'-H), 2.28 (m; 2H, 2-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.41 (d; C-6'), 10.90 (d; C-7), 14.76 (s; C-1), 16.29 (s; C-1), 20.84 (t; C-3, C-5), 21.01 (t; C-4), 26.15 (t; C-3', C-4'), 37.83 (d; C-2', C-5'), 43.78 (d; C-2, C-6).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.33 H 9.14

III. Isomerisierung der Kupplungsprodukte **9**, **10** und **15**

1. *Thermische Umlagerung von 9a*: Eine Lösung aus 2.00 g (10.7 mmol) **9a** in 5 ml Benzol hielt man unter Stickstoff in einer dickwandigen, abgeschmolzenen Ampulle 18 h im 180°C-Bad. Im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysematerials war kein **9a** mehr zu erkennen. Nach Entfernen des Solvens im Vak. destillierten aus dem Rohöl bei 100°C (Bad)/0.01 Torr 1.46 g (73%) farblose Flüssigkeit, deren spektroskopische Daten auf Di(2-cyclohexenyl)acetylen (**16a**) wiesen. Die ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts und der reinen Probe von **16a** stimmten überein. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13–2.37 (breites m; 12H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂), 3.03 (enges m; 2H, 1-H, 1'-H), 5.63 (enges m; 4H, 2-H, 3-H, 2'-H, 3'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.55 (t; C-5, C-5'), 24.52 (t, C-6, C-6'), 27.31 (d; C-1, C-1'), 29.64 (t; C-4, C-4'), 82.58 (s; C≡C), 126.86 (d; C-3, C-3'), 127.93 (d; C-2, C-2'). Im 100-MHz-Spektrum waren die Signale von C-2 (C-2') und von C-4 (C-4') zu Doppellinien annähernd gleicher Intensität aufgespalten. Ihr Abstand betrug 1.5 Hz bzw. 2.4 Hz. – MS (70 eV): *m/e* = 186 (100%, M⁺), 158 (45), 143 (91), 129 (86).

C₁₄H₁₈ Ber. 186.1409 Gef. 186.141 (MS)

Das 100-MHz-¹³C-NMR-Spektrum von **16a** legt nahe, daß ein Gemisch aus *meso*-**16a** und (1*R*, 1'*R*)-**16a**/(1*S*, 1'*S*)-**16a** vorliegt.

2. *Reaktion von 9a mit Silber-tetrafluoroborat*: 100 mg (0.536 mmol) **9a** in 0.5 ml [D₆]Benzol wurden unter Stickstoff bei Raumtemp. im NMR-Röhrchen mit einem Tropfen einer konzentrierten Lösung von Silber-tetrafluoroborat in [D₆]Benzol versetzt. Der Röhrcheninhalt erwärmte sich spontan und verfärbte sich nach Dunkelbraun. Sein nach wenigen min aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum war das von **16a**. Der Versuch, einen Ansatz der gleichen Komponenten, der 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt worden war, durch Destillation aufzuarbeiten, lieferte nur polymeres Material.

3. Isomerisierung des 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan)-7,7'-dicarbonsäure-diethylesters (**9e**)

a. *Synthese von 9e*: 20.0 g (107 mmol) **9a** wurden mit 312 mmol BuLi in 300 ml Ether innerhalb von 120 h bei Raumtemp. unter Stickstoff zu **9f** metalliert, ausgefallenes **9f** wurde durch Zusatz

von 150 ml THF wieder gelöst und diese Mischung zu einer gerührten und im Eisbad gekühlten Lösung von 33.9 g (312 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 100 ml Ether getropft. Nach 16 h wurde mit Wasser und Ether aufgearbeitet. Aus dem öligen Rückstand der organischen Phase wurde unverbrauchtes **9a** bis 100 °C (Bad)/0.001 Torr abdestilliert. Der ölige Rest wurde in Ether/Pentan (1:1) gelöst, die beim Abkühlen gewonnene Kristallmasse wurde bei 110 °C/10⁻⁴ Torr sublimiert und lieferte 12.01 g (34 %) **9e** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 107–111 °C, das an der Luft unverändert blieb. – IR (KBr): 2960, 2915, 2844, 1691, 1475, 1280, 1142, 1072 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz; 6H, CH₂CH₃), 1.37 (enges m; 12H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 3.30 (enges m; 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H), 4.12 (q, *J* = 7 Hz; 4H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.60 (q; CH₃), 20.45 (t; C-4, C-4'), 20.75 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 22.11 (s; C-1, C-1'), 37.77 (s; C-7, C-7'), 45.62 (d; C-2, C-6, C-2', C-6'), 60.46 (t, OCH₂CH₃), 170.62 (s; C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 330 (38 %, M⁺), 227 (88), 211 (100), 210 (86), 91 (94), 79 (75).

C₂₀H₂₆O₄ (330.4) Ber. C 72.69 H 7.93 Gef. C 72.91 H 7.90

b. *Thermische Isomerisierung von 9e*: 100 mg (0.303 mmol) **9e** in 0.6 ml [D₆]Benzol wurden in dickwandigen, abgeschmolzenen NMR-Rohr im 180 °C-Bad erhitzt, der Fortgang der Umlagerung von **9e** wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 160 h war alles **9e** verbraucht. Das ¹H-NMR- und das ¹³C-NMR-Spektrum der Lösung wiesen auf die Bildung von *Di(2-cyclohexenyl)acetylen-2,2'-dicarbonsäure-diethylester (16b)*. Die Hochvak.-Destillation des Röhrcheninhalts erbrachte 54 mg (54 %) farbloses Öl, dessen Massenspektrum ebenfalls mit **16b** im Einklang war. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.07 (t, *J* = 7 Hz; 6H, CH₃CH₂), 1.08–2.27 (m; 12H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂), 3.60 (m; 2H, 1-H, 1'-H), 4.08 (q, *J* = 7 Hz; 4H, OCH₂CH₃), 6.88 (t, *J* = 4 Hz; 2H, 3-H, 3'-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 14.36 (q, CH₃CH₂), 18.29 (t; C-5, C-5'), 25.59 (t; C-6, C-6'), 26.53 (d; C-1, C-1'), 29.05 (t; C-4, C-4'), 60.15 (t; OCH₂), 82.93 (s; C≡C), 131.76 (s; C-2, C-2'), 139.03 (d; C-3, C-3'), 165.98 (s; C=O).

C₂₀H₂₆O₄ Ber. 330.1831 Gef. 330.185 (MS)

c. *Isomerisierung von 9e durch Silber(I)-Ionen*: Zu 100 mg (0.303 mmol) **9e** in 0.5 ml [D₆]Benzol im NMR-Rohr gab man einen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Silber-tetrafluorborat in [D₆]Benzol. Der Röhrcheninhalt erwärmte sich. Das nach einer h aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum der Lösung stimmte mit dem des Thermolyseprodukts von **9e** überein, wies also auf **16b**.

4. *Thermische Isomerisierung von 10a*: 210 mg (1.33 mmol) **10a** in 0.6 ml [D₆]Benzol hielt man im abgeschmolzenen, dickwandigen NMR-Rohr unter Stickstoff im 158 °C-Bad und verfolgte den Fortgang der Umlagerung von **10a** durch ¹H-NMR-Spektroskopie. Nach 8 d war kein **10a** mehr nachzuweisen. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wiesen auf die Bildung von *Di(2-cyclopentenyl)acetylen (17)* als einziges Produkt. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.73–2.43 (m; 8H, 4-H₂, 5-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 3.42 (m; 2H, 1-H, 1'-H), 5.50–5.77 (m; 4H, 2-H, 3-H, 2'-H, 3'-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 32.14 und 32.32 (2t; C-5, C-5', C-4, C-4' oder umgekehrt), 36.53 (d; C-1, C-1'), 83.36 (s; C≡C), 131.12 und 132.45 (2d; C-3, C-3', C-2, C-2' oder umgekehrt).

5. *Thermische Isomerisierung von 15*: 150 mg (0.871 mmol) **15** in 0.5 ml [D₆]Benzol hielt man im abgeschmolzenen, dickwandigen NMR-Rohr unter Stickstoff 2 h im 180 °C-Bad. Nach dieser Zeit war alles **15** verbraucht. Gemäß ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Analyse hatte sich ausschließlich *(2-Cyclohexenyl)(2'-cyclopentenyl)acetylen (18)* gebildet. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.27–2.48 (m; 10H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 3.07 (m; 1H, 1-H), 3.43 (m; 1H, 1'-H), 5.48–5.83 (m; 4H, 2-H, 3-H, 2'-H, 3'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.81 (t; C-5), 24.76 (t; C-6), 27.61 (d; C-1), 29.83 (t; C-4), 31.97 und 32.04 (2t; C-5', C-4' oder umgekehrt), 36.02 (d; C-1'), 82.50 und

83.08 (2s; C≡C unbekannter Zuordnung), 126.94 und 127.99 (2d; C-3, C-2 oder umgekehrt), 130.84 und 132.04 (2d; C-3', C-2' oder umgekehrt).

IV. Additionsreaktionen an **9a** und **15**

1. **9a** und Eisessig

0.500 g (2.68 mmol) **9a** wurden unter Stickstoff in 5 ml Eisessig gelöst und 1 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und 50 ml Ether extrahierte man die Etherphase fünfmal mit je 20 ml 2 N NaOH, entfernte nach Trocknen der organischen Lösung über Magnesiumsulfat das Solvens und destillierte den öligen Rückstand im Hochvak. Zwischen 75 und 82°C (Bad)/0.001 Torr gingen 515 mg (78%) 1:1-Addukt über, dessen spektroskopische Daten auf ein 7:3-Gemisch aus *trans*-6-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-*endo*-7-yl-acetat (**24a**) und *cis*-6-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-*endo*-7-yl-acetat (**25a**) wiesen. **24a** wurde durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan in farblosen Blättchen vom Schmp. 75–77°C rein gewonnen. Einer dieser Kristalle wurde für die Bestimmung der Röntgenstruktur von **24a** verwendet.

24a: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, *endo*-7'-H), 1.48–2.04 (m; 13H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *exo*-7'-H), 2.06 (s; 3H, CH₃), 2.72–3.18 (m; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 4.70 (t, *J* = 6 Hz; 1H, 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.84 (t; C-3), 17.42 (t; C-3'), 20.90 (q; CH₃), 24.78 (t; C-2, C-4), 31.79 (t; C-2', C-4'), 32.94 (t; C-7), 41.96 (d; C-1', C-5'), 45.41 (d; C-1, C-5), 67.73 (d; C-7), 118.86 (s, C-6'), 136.46 (s; C-6), 170.36 (s; CO). – MS (70 eV): *m/e* = 246 (5%, M⁺), 203 (17), 186 (100), 185 (26), 175 (41), 171 (32), 158 (50), 145 (35), 143 (26), 132 (31), 117 (35), 105 (28), 91 (34).

C₁₆H₂₂O₂ (246.4) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 78.23 H 9.06

25a: ¹H-NMR (CDCl₃): Im Gemisch **24a**/**25a** ist das Signal für das 7-H von **25a** leicht nach höherem Feld verschoben δ = 4.68 (t, *J* = 6 Hz). Alle übrigen Signale sind deckungsgleich mit denen des reinen **24a**. – ¹³C-NMR (CDCl₃, aus dem Gemisch **24a**/**25a**): δ = 17.18 (t; C-3), 17.75 (t; C-3'), 20.77 (q; CH₃), 25.72 (t; C-2, C-4), 32.85 (t; C-2', C-4'), 33.42 (t; C-7), 42.36 (d; C-1', C-5'), 45.63 (d; C-1, C-5), 68.01 (d; C-7), 119.98 (s; C-6'), 137.55 (s; C-6), 170.10 (s; CO).

2. **9a** und Methanol

Die Lösung aus 6.00 g (32.2 mmol) **9a** in 100 ml wasserfreiem Methanol wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und für 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile im Vak. (Bad bis 80°C) blieben 7.30 g (Ausb. quantitativ) einer blaßgelben Kristallmasse zurück. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wiesen auf ein 5:1-Gemisch aus [*trans*-6-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-*endo*-7-yl]-methyl-ether (**24c**) und [*cis*-6-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-*endo*-7-yl]-methyl-ether (**25c**). Durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan erhielt man reines **24c** mit Schmp. 80°C.

24c: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (d, *J* = 8.5 Hz; 1H, *endo*-7'-H), 1.50–2.18 (m; 13H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *exo*-7'-H), 2.72–3.02 (m; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 3.28 (s; 3H, CH₃O), 3.56 (t, *J* = 5.7 Hz; 1H, 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.48 und 17.54 (2t; C-3, C-3' oder umgekehrt), 24.23 (t; C-2, C-4), 31.80 (t; C-2', C-4'), 32.89 (t; C-7), 41.92 (d; C-1', C-5'), 44.71 (d; C-1, C-5), 55.40 (q; CH₃O), 73.54 (d; C-7), 119.64 (s; C-6'), 135.69 (s; C-6). – MS (70 eV): *m/e* = 218 (24%, M⁺), 203 (6), 186 (64), 175 (24), 173 (30), 171 (35), 152 (40), 145 (48), 143 (42), 131 (50), 129 (45), 117 (61), 105 (44), 91 (100), 79 (48), 77 (42).

C₁₅H₂₂O (218.3) Ber. C 82.52 H 10.16 Gef. C 82.34 H 10.14

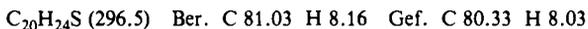
25c: Die ¹H-NMR-Spektren von **24c** und **25c** sind offenbar deckungsgleich. Im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Gemisches spalten weder das Singulett bei δ = 3.28 noch das Triplett bei

$\delta = 3.56$ auf. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , aus dem Gemisch **24c/25c**): $\delta = 17.58$ und 17.69 (2t; C-3, C-3' oder umgekehrt), 25.07 (t; C-2, C-4), 32.43 (t; C-2', C-4'), 33.27 (t; C-7'), 41.93 (d; C-1', C-5), 44.75 (d; C-1, C-5), 55.35 (q; CH_3O), 73.76 (d; C-7), 120.47 (s; C-6), 136.84 (s; C-6).

In einem zweiten Versuch mit 0.750 g (4.25 mmol) **9a** in 5 ml Methan-[D]ol und einem Tropfen konz. Dideuterioschwefelsäure erhielt man nach der oben angegebenen Arbeitsweise und nach Destillation des Rohprodukts bei $50 - 70^\circ\text{C}$ (Bad)/ 0.001 Torr 0.61 g (65%) des Gemisches aus [*trans*-6-([endo-7'-D]Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-endo-7-yl]-methyl-ether (**24b**) und [*cis*-6-([endo-7'-D]Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-endo-7-yl]-methyl-ether (**25b**) als farblose Kristallmasse vom Schmp. $63 - 74^\circ\text{C}$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **24b/25b**-Gemisches fehlte das Dublett bei $\delta = 1.34$. – MS (70 eV): $m/e = 219$ (M^+).

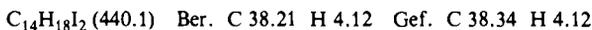
3. **9a** und Thiophenol

Die Lösung von 2.15 g (11.5 mmol) **9a** und 2.00 g (18.2 mmol) Thiophenol in 15 ml Ether wurde 12 h bei Raumtemp. aufbewahrt, mit 100 ml Ether verdünnt und die Etherphase dreimal mit je 25 ml 2N NaOH gewaschen. Die Destillation des nach Entfernen des Solvens zurückgebliebenen Rohöls lieferte 2.85 g (84%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. $140 - 150^\circ\text{C}$ (Bad)/ 0.001 Torr, deren $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum auf ein $1:1$ -Gemisch von [*trans*-6-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-endo-7-yl]-phenyl-thioether (**24d**) und [*cis*-6-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[3.1.1]hept-endo-7-yl]-phenyl-thioether (**25d**) wies. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **24d** und **25d** sind offensichtlich deckungsgleich. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (d, $J = 8.5$ Hz; 1H, *endo*-7'-H), $1.47 - 2.38$ (m; 13H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *exo*-7'-H), $2.68 - 3.23$ (m; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 3.78 (t, $J = 5.5$ Hz; 1H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ des **24d/25d**-Gemisches (Zuordnung ungewiß) (CDCl_3): $\delta = 16.68, 16.90, 17.43, 17.60$ (4t; C-3, C-3'), $25.87, 26.79$ (2t; C-2, C-4), $31.72, 32.73$ (2t; C-2', C-4'), $32.92, 33.26$ (2t; C-7'), $41.70, 41.94$ (2d; C-1', C-5'), $45.64, 45.76$ (2d; C-1, C-5), $48.43, 48.67$ (2d; C-7), $123.15, 124.34$ (2s; C-6), $133.26, 134.40$ (2s; C-6), $125.24, 125.31, 128.58$ (doppelte Intensität), $128.91, 129.07$ (5d; Aromaten-C), 137.28 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (1% , M^+).



4. **9a** und Iod

Zu einer Lösung von 1.05 g (5.64 mmol) **9a** in 10 ml Ether tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 1.45 g (5.71 mmol) Iod in 15 ml Ether, wobei die Iod-Farbe spontan verschwand und ein farbloser Niederschlag auskristallisierte. Nach Vereinigen der Komponenten wurde der Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vak. getrocknet. Man erhielt 1.25 g (50%) farblose Kristalle, die sich ab 108°C zersetzten. Beim Einengen der Mutterlauge wurde kein weiteres kristallines Material gewonnen. Die spektroskopischen Daten des Festkörpers ließen nicht erkennen, ob ein Gemisch aus *endo*-7-*endo*-7'-Diiod-*trans*-6,6'-bis(bicyclo[3.1.1]heptyliden) (**24e**) und *endo*-7-*endo*-7'-Diiod-*cis*-6,6'-bis(bicyclo[3.1.1]heptyliden) (**25e**) oder eines der reinen Isomeren vorlag. Für die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums war das Produkt in den üblichen Solvenzen nicht ausreichend löslich, die verdünnten Lösungen veränderten sich schon nach wenigen min irreversibel. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ 1:1): $\delta = 1.33 - 2.25$ (m; 12H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), $2.83 - 3.13$ (m; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 4.73 (t, $J = 6$ Hz; 2H, 7-H, 7'-H). – MS (70 eV): $m/e = 313$ (12%), 312 (15), 254 (17), 186 (100), 171 (18), 158 (23), 143 (28), 129 (33), 114 (30).



5. **15** und Eisessig

0.400 g (2.32 mmol) **15** reagierten mit 5 ml Eisessig 12 h bei Raumtemp. Man arbeitete, wie unter IV.1. für **24a/25a** beschrieben, auf und erhielt nach Destillation des Rohöls 0.380 g (71%)

farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75–85 °C (Bad)/0.001 Torr; nach $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse liegt ein etwa 4:1-Gemisch von *trans*-5-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[2.1.1]hex-endo-6-yl-acetat (**29**) und *cis*-5-(Bicyclo[3.1.1]hept-6-yliden)bicyclo[2.1.1]hex-endo-6-yl-acetat (**30**) vor. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; Gemisch **29/30**): δ = 1.30 (d, J = 8.5 Hz; 1H, *endo*-7-H), 1.50–2.13 (m; 7H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, *exo*-7-H; überlagert von breitem s bei 1.58, 4H, 2'-H₂, 3'-H₂; überlagert von s bei 2.00, 3H, CH₃), 2.62–2.88 (m; 2H, 1-H, 5-H), 2.88–3.03 (m; 2H, 1'-H, 4'-H), 4.30 (t, J = 2.8 Hz, 1H, *exo*-6'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **29**: δ = 17.33 (t; C-3), 20.84 (q; CH₃), 22.10 (t; C-2, C-4), 32.07 (t, C-2', C-3'), 33.19 (t; C-7), 41.69 (d; C-1, C-5), 46.40 (C-1', C-4'), 67.91 (d; C-6'), 120.67 (C-6), 130.43 (s; C-5'), 170.33 (s; C=O). – **30**: δ = 17.33 (t; C-3), 20.84 (q; CH₃), 22.50 (t; C-2, C-4), 32.30 (t; C-2', C-3'), 32.86 (t; C-7), 42.21 (d; C-1, C-5), 48.88 (d; C-1', C-4'), 68.30 (d; C-6'), 120.98 (s; C-6), 131.02 (s; C-5'), 170.33 (s; C=O).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3) Ber. C 77.55 H 8.68 Molmasse 232.1463

Gef. C 76.81 H 8.58 Molmasse 232.152 (MS)

V. Reduktion von **9a** und **9e**

1. Reduktion von **9a** mit Lithium in Ethylendiamin

a. *Synthese von trans- und cis-6,6'-Binorpinyliden*: 2.50 g (360 mmol) Lithium löste man bei 15 °C in 300 ml wasserfreiem Ethylendiamin, tropfte anschließend unter Rühren 5.00 g (26.8 mmol) **9a** in 50 ml Ether zum Reduktionsmittel, rührte 2 h bei Raumtemp., fügte zum Kolbeninhalt 500 ml Eiswasser und extrahierte die Mischung dreimal mit je 150 ml Pentan. Die vereinigten organischen Auszüge wurden dreimal mit je 75 ml 2 N HCl gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Solvens im Vak. entfernt und der feste Rückstand bei 80 °C (Bad)/0.01 Torr sublimiert. Man erhielt 3.63 g (72 %) einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 74–88 °C, nach $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie liegt ein 1:1-Gemisch von *trans*-6,6'-Bis(bicyclo[3.1.1]heptyliden) (**24g**) und *cis*-6,6'-Bis(bicyclo[3.1.1]heptyliden) (**25g**) vor. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; **24g/25g**-Gemisch): δ = 1.30 (d, J = 8 Hz; 2H, *endo*-7-H, *endo*-7'-H), 1.53–2.23 (m; 14H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, *exo*-7-H, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *exo*-7'-H), 2.63–2.94 (m; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **24g**: δ = 17.54 (t; C-3, C-3'), 31.77 (t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 33.38 (t; C-7, C-7'), 41.28 (d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 129.09 (s; C-6, C-6'). – **25g**: δ = 17.69 (t; C-3, C-3'), 32.65 (t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 33.62 (t; C-7, C-7'), 41.50 (d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 130.36 (s; C-6, C-6'). – MS (70 eV): m/e = 188 (86 %, M⁺), 145 (98), 131 (100), 105 (96), 91 (97).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (188.3) Ber. C 89.30 H 10.70 Gef. C 89.24 H 10.55

b. *Reaktion des 24g/25g-Gemisches mit Kalium-tert-butylat/Chloroform*: Zu 5.00 g (26.6 mmol) eines 1:1-Gemisches aus **24g** und **25g** und 2.98 g (26.6 mmol) Kalium-tert-butylat in 100 ml *n*-Pentan tropfte man bei Eisbadkühlung unter Rühren innerhalb von 60 min eine Lösung von 3.17 g (26.6 mmol) Chloroform in 50 ml *n*-Pentan. Die Mischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Schicht dreimal mit je 50 ml Pentan. Die destillative Aufarbeitung des organischen Anteils erbrachte bei 60 °C (Bad)/0.01 Torr 1.73 g (69 %) **24g** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 93–95 °C, deren $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nur unbedeutende Anteile von **25g** erkennen ließ. Bei 100 °C (Bad)/0.01 Torr gingen 0.724 g (20 %) 3,3-Dichlordispiro[cyclopropan-1,6':2,6''-bis(*exo*-6-bicyclo[3.1.1]heptan)] (**31a**) als farblose Kristallmasse über. Die Reinigung aus Pentan lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 82–85 °C, von denen eine für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurde. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.39 (d, J = 8.5 Hz; 2H, *endo*-7'-H, *endo*-7''-H), 1.52–2.35 (m; 14H, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *exo*-7'-H, 2''-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, *exo*-7''-H), 2.35–2.65 (m; 4H, 1'-H, 5'-H, 1''-H, 5''-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.14 (t; C-3', C-3''), 28.50 (t; C-2', C-4', C-2'', C-4''), 31.38 (t; C-7', C-7''), 40.74 (d; C-1', C-5', C-1'', C-5''), 45.92 (s; C-6', C-6''),

74.75 (s; C-3). – MS (70 eV): $m/e = 274, 272$ und 270 (1%, 2% und 3%, M^+), 91 (83), 85 (67), 83 (95), 79 (62), 44 (100).

$C_{15}H_{20}Cl_2$ (271.2) Ber. C 66.42 H 7.43 Gef. C 66.36 H 7.29

c. **24g/25g und Natrium-trichloracetat**: 2.78 g (15.0 mmol) wasserfreies Natrium-trichloracetat und 2.00 g (10.6 mmol) des 1:1-Gemisches aus **24g/25g** wurden in 45 ml Tetrachlorethylen und 10 ml Diethylenglycoldimethylether 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 75 ml Wasser entfernte man das Tetrachlorethylen durch Wasserdampfdestillation. Die nichtflüchtigen organischen Anteile wurden dreimal mit je 75 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Hochvak.-Kurzwegdestillation des nach Abziehen des Solvens verbliebenen Rohmaterials ergab 0.656 g (66%) **24g** und 0.461 g (32%) **31a**.

d. **Enthalogenierung von 31a**: Zur Lösung von 0.350 g (50.4 mmol) Lithium in 100 ml Ammoniak tropfte man bei $-78^\circ C$ innerhalb von 60 min 1.01 g (3.72 mmol) **31a** in 50 ml Ether und rührte die Mischung für weitere 30 min bei der gleichen Temp. Anschließend zerstörte man unter Rühren durch Zugabe von festem Ammoniumchlorid das unverbrauchte Lithium, ließ das Ammoniak über Nacht abdampfen, nahm den Rückstand in je 100 ml Wasser und Ether auf und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether. Nach der üblichen Weiterbehandlung des organischen Anteils erhielt man bei der Hochvak.-Dest. des öligen Rückstands 0.315 g (42%) *Dispiro[cyclopropan-1,6':2,6''-bis(exo-6-bicyclo[3.1.1]heptan)]* (**31b**) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. $60^\circ C$ (Bad)/0.01 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.47$ (s; 2H, 3-H₂), 1.39 (d, $J = 8.0$ Hz; 2H, *endo*-7'-H, *endo*-7''-H), 1.57–2.47 (m; 14H, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *exo*-7'-H, 2''-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, *exo*-7''-H, überlagert von engem m bei 2.08; 4H, 1'-H, 5'-H, 1''-H, 5''-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 16.51$ (t; C-3', C-3''), 22.87 (t; C-3), 28.93 (t; C-2', C-4', C-2'', C-4''), 32.50 (t; C-7', C-7''), 35.93 (s; C-6', C-6''), 43.07 (d; C-1', C-5', C-1'', C-5''). – MS (70 eV): $m/e = 202$ (3%, M^+), 159 (49), 145 (48), 131 (54), 105 (50), 91 (100), 79 (62).

$C_{15}H_{22}$ (202.3) Ber. C 89.04 H 10.96 Gef. C 88.95 H 10.71

e. **Katalytische Hydrierung des 24g/25g-Gemisches**: 1.30 g (6.90 mmol) eines 1:1-Gemisches aus **24g** und **25g** wurden in 50 ml Essigsäure-ethylester mit 150 mg Palladium (10%) auf Tierkohle so lange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Man filtrierte vom Katalysator und zog das Solvens im Vak. ab. Zum Entfernen des unverbrauchten **24g** löste man den Rückstand zusammen mit 50 mg 5,10,15,20-Tetraphenylporphin in 200 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff und bestrahlte die Lösung für 5 h bei $0^\circ C$ mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner in einer Quarzapparatur, wobei beständig Sauerstoff über eine Glasfritte durch die Lösung perlte. Die trübe Mischung ließ man dann zur Abtrennung des Photosensibilisators und der Oxidationsprodukte über eine kurze Säule mit Aktivkohle laufen und wusch mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff nach. Das gelbe Eluat reagierte nicht mit Iod-Stärke-Papier. Nach dem Entfernen des Solvens wurde der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisierten 0.420 g (32%) *endo*-6-*endo*-6'-Bis(bicyclo[3.1.1]heptan) (**34**) als blaßgelbe Schuppen vom Schmp. $80-81^\circ C$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.41$ (d, $J = 9$ Hz; 2H, *endo*-7-H, *endo*-7'-H), 1.58–1.99 (m; 16H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 6-H, *exo*-7-H, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 6'-H, *exo*-7'-H), 2.21 (breites s; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 14.69$ (t; C-3, C-3'), 23.63 (t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 28.62 (C-7, C-7'), 35.83 (d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 38.74 (d; C-6, C-6'). – MS (70 eV): $m/e = 190$ (21%, M^+), 122 (81), 81 (90), 80 (95), 79 (86), 67 (100).

$C_{14}H_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Molmasse 190.1721

Gef. C 88.20 H 11.48 Molmasse 190.171 (MS)

2. Reduktion von **9e** mit Natrium

a. **In Toluol**: 0.570 g (24.8 mmol) Natrium wurden in 50 ml siedendem Toluol geschmolzen und durch kräftiges Rühren von griesartigen Kügelchen zerkleinert. Durch Wechsel des Heizbades ge-

gen ein Eiswasserbad wurde der Kolbeninhalt auf Raumtemp. gebracht, zu dem man darauf unter Rühren 2.74 g (25.3 mmol) Chlortrimethylsilan und 1.97 g (5.96 mmol) **9e** fügte und die Mischung anschließend 24 h unter Rückfluß erhitze. Nach dem Abkühlen wurde der feste Bodensatz mittels einer Fritte abgetrennt und der Rückstand dreimal mit je 30 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Kurzweg-Destillation des Rückstands lieferte 1.11 g (39%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 140°C (Bad)/0.001 Torr. Nach ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Analyse liegt ein etwa 5:1-Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-7,7'-Bis[ethoxy-(trimethylsiloxy)methylen]-*trans*-6,6'-bis(bicyclo[3.1.1]heptyliden) (**37a** und **b**) unbekannter Zuordnung vor.

b. In Ether: 0.910 g (39.5 mmol) Natrium wurden wie oben in 50 ml Toluol zu einem grobkörnigen Sand zerkleinert. Nach dem Abkühlen wurde das Toluol dekantiert und das Natrium unter Stickstoff dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Nach Zugabe von 100 ml Ether, 2.74 g (25.3 mmol) Chlortrimethylsilan und einer Lösung von 1.81 g (5.48 mmol) **9e** in 40 ml Ether hielt man die Mischung unter Rühren 18 h am Rückfluß, trennte mit Hilfe einer Fritte den Feststoff ab und wusch diesen dreimal mit je 15 ml Ether. Die destillative Aufarbeitung der vereinigten Etherlösungen erbrachte 1.81 g (69%) **37a** und **b** als gelbes Öl vom Sdp. 140°C/0.001 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (s; 18H, (CH₃)₃Si), 1.22 (t, *J* = 7 Hz; 6H, CH₂CH₂), 1.50–2.17 (m; 12H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), 3.02–3.63 (m; 4H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 3.80 (q, *J* = 7 Hz; 4H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): Hauptkomponente, δ = 0.15 (q; (CH₃)₃Si), 15.02 (q; CH₂CH₂), 18.26 (t; C-3, C-3'), 32.86 und 33.59 (2t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 45.49 und 45.61 (2d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 64.21 (t; OCH₂), 99.86 (s; C-7, C-7'), 124.85 (s; C-6, C-6'), 143.42 (s; = C(OEt)(OSiMe₃)). – Nur ein Teil der Signale der Mindermengenkomponekte konnte im ¹³C-NMR-Spektrum des Gemisches ausgemacht werden: δ = 0.24 (q; (CH₃)₃Si), 15.02 (q; CH₂CH₂), 18.54 (t; C-3, C-3'), 29.74 und 34.38 (2t; C-2, C-4, C-2', C-4', unbekannter Zuordnung), 45.83 (d; C-1, C-5, C-1', C-5', unbekannter Zuordnung), 64.21 (t; CH₂CH₃), 99.41 (s, C-7, C-7'), 124.85 (s; C-6, C-6'), 143.63 (s; = C(OEt)(OSiMe₃)). – MS (70 eV): *m/e* = 476 (7%, M⁺), 211 (24), 147 (23), 91 (20), 75 (36), 73 (100).

C₂₆H₄₄O₄Si₂ (476.8) Ber. C 65.49 H 9.30 Molmasse 476.2778

Gef. C 66.34 H 9.23 Molmasse 476.279 (MS)

c. **37a/b** und Ethanol: 0.500 g (1.05 mmol) Gemisch aus **37a** und **b** wurden mit 3 ml Ethanol versetzt. Die spontan anfallende Kristallmasse (0.350 g, 100%) des *trans*-6,6'-Bis(bicyclo[3.1.1]heptyliden)-*endo*-7-*endo*-7'-dicarbonsäure-diethylesters (**24h**) schmolz zwischen 117 und 122°C. – IR (KBr): 2950, 2860, 1710, 1631, 1227, 1205, 1031 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (t, *J* = 7 Hz; 6H, CH₂CH₂), 1.05–2.52 (m; 12H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), 2.71–3.33 (m; 6H, 1-H, 5-H, *exo*-7-H, 1'-H, 5'-H, *exo*-7'-H), 4.13 (q, *J* = 7 Hz; 4H, CH₂O). Bei Zusatz von [D₂7]Eu(FOD)₃ spaltet das m bei 2.71–3.33 zu einem Tieffeld-t, *J* = 6 Hz (*exo*-7-H, *exo*-7'-H), und einem kaum verschobenen m auf. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.33 (q; CH₂CH₂), 16.02 (t; C-3, C-3'), 27.17 (t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 41.62 (d; C-7, C-7'), 43.98 (d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 59.88 (t; CH₂CH₃), 127.49 (s; C-6, C-6'), 172.47 (s; C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 332 (61%, M⁺), 212 (88), 185 (100), 171 (77), 129 (66), 117 (68), 91 (62).

C₂₀H₂₈O₄ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.34 H 8.50

Beim Versuch, **24h** mit Palladium/Aktivkohle katalytisch zu hydrieren, wurde **24h** unverändert zurückgewonnen. Auch beim Erhitzen von **24h** mit Natrium-trichloracetat im Gemisch aus Tetrachlorethylen/Diethylenglycoldimethylether ließ sich kein Dichlorcarben-Addukt nachweisen.

- 1) Vorläufige Mittel.: *G. Szeimies, J. Harnisch* und *K.-H. Stadler*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 243; *J. Harnisch* und *G. Szeimies*, ebenda **1978**, 247.
- 2) *L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot* und *J. F. Blount*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 643 (1980).
- 3) *W. R. Moore* und *C. R. Costin*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4910 (1971).
- 4) *G. Szeimies, J. Harnisch* und *O. Baumgärtel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5183 (1977).
- 5) *G. Szeimies*, *Chimia* **35**, 243 (1981).
- 6) *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).
- 7) *G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel* und *J. Harnisch*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2135.
- 8) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 9) *W. J. Baron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones jr., R. H. Levin* und *M. B. Sohn*, in *Carbenes (M. Jones jr. und R. A. Moss)*, Bd. I, S. 32 ff., *J. Wiley & Sons*, New York, London, Sydney, Toronto 1973.
- 10) *L. A. Paquette* und *G. Zon*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 203 (1974).
- 11) *K. C. Bishop III*, *Chem. Rev.* **76**, 461 (1976).
- 12) *K. B. Wiberg* und *B. A. Hess jr.*, *J. Org. Chem.* **31**, 2250 (1966).
- 13) *G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz* und *W. Mickler*, *Chem. Ber.* **111**, 1922 (1978).
- 14) *K. B. Wiberg* und *G. Szeimies*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970).
- 15) *K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler* und *J. Lavanish*, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965).
- 16) Die Lithiumalanat-Reduktion des 6-Norpinanons führt zu einem 39:1-Gemisch aus *endo*-6- und *exo*-6-Norpinanol: *K. B. Wiberg* und *B. A. Hess jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3015 (1967).
- 17) *K. B. Wiberg, B. R. Lowry* und *B. J. Nist*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1594 (1962).
- 18) *A. Schloßer, F. Philipp, W. Mickler, G. Szeimies* und *H.-D. Martin*, *Chem. Ber.* **113**, 1053 (1980).
- 19) Eisessig reagiert mit **5a** dreißigmal rascher als mit **6a**: *A. Schloßer*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 20) *E. P. Blanchard jr.* und *A. Cairncross*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 487 (1966), und dort zitierte Lit.
- 21) *E. Galantay, N. Paoletta, S. Barcza, R. V. Coombs* und *H. P. Weber*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5771 (1970).
- 22) *W. R. Moore, S. S. Hall* und *C. Largman*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4353.
- 23) *K. Rühlmann*, *Synthesis* **1971**, 236, und dort zitierte Lit.
- 24) *J. J. Bloomfield, D. C. Owsley* und *J. N. Nelke*, *Org. React.* **23**, 259 (1976).
- 25) *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, und Université de Louvain-la-Neuve, Belgien 1977.
- 26) *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.
- 27) *P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq* und *M. M. Woolfson*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium, 1980.
- 28) *G. M. Sheldrick*, SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge (U. K.) 1978.
- 29) *W. R. Moore, H. R. Ward* und *R. F. Merritt*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961); *P. G. Gassman* und *G. D. Richmond*, ebenda **92**, 2090 (1970).
- 30) *M. Christl* und *G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* **107**, 3908 (1974).
- 31) *F. G. Mann, D. Purdie* und *A. F. Wells*, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1503.

[172/83]