

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 43¹⁾

(E)-Sesquifulvatrien, Synthese – Thermolyse

Otto Schweikert, Thomas Netscher, Lothar Knothe und Horst Prinzbach*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 5. August 1983

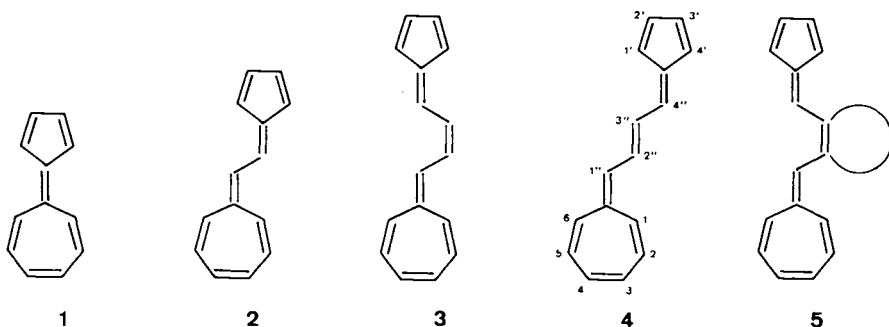
Eine Synthese für das (E)-Sesquifulvatrien **4** wird beschrieben. Bei der mit dem Ziel einer 16 π -Elektrocyclisierung durchgeführten Thermolyse (80–130°C) bzw. Photolyse in Lösung entstehen keine monomeren Produkte, bei der Gasphasenthermolyse (500°C) Azulene (42%) und Benzol, wahrscheinlich über eine einleitende 10 π -Elektrocyclisierung.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 43¹⁾

(E)-Sesquifulvatriene, Synthesis – Thermolysis

A synthesis for (E)-sesquifulvatriene **4** is described. When **4** is thermolysed (80–130°C) or photolysed in solution in order to bring about a 16 π -electrocyclisation no monomeric products are obtained. Vapor phase thermolysis (500°C) yields azulene (42%) and benzene probably via initial 10 π -electrocyclisation.

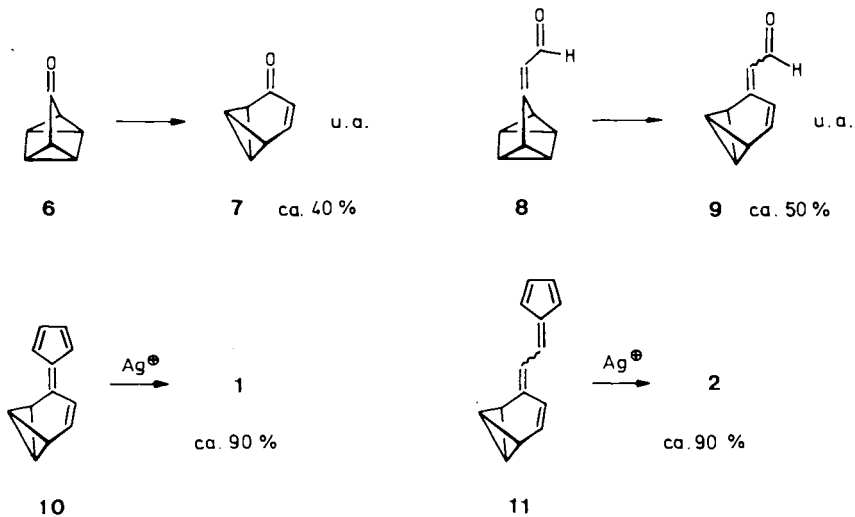
Für die Studie über α,ω -Elektrocyclisierungen in höhervinylogenen Fulvalenen^{1,2)} sollten auch die 16 π -(Z/E)-Sesquifulvatriene ((Z/E)-Pentaheptafulvatriene) **3/4** bzw. Z-fixierte Analoge **5** herangezogen werden. Um die Problematik der Herstellung dieser



Polyene bzw. die bei diesen Gerüsten besonders relevante Konkurrenz durch intermolekulare Prozesse zu charakterisieren, sei an die außergewöhnliche Labilität der niedrigeren Vinylogene **1** und **2** erinnert: **1** ist gelöst³⁾ wie auch kristallin⁴⁾ sehr polymerisationsfreudig, während **2** in Lösung sehr rasch ($t_{1/2}(70^\circ\text{C}) = 31 \text{ min}$, $E_a = 24 \text{ kcal/mol}$) intramolekular cyclisiert (α,ω)⁵⁾, und beide sind als vinyloge Heptafulvene⁶⁾ sehr säure-

empfindlich. Für **4** konnten wir eine präparativ brauchbare Synthese entwickeln und an Hand der Thermolyseergebnisse die Chancen gezielter, präparativ verwertbarer Elektrocyclisierungsreaktionen – auch in **3** – überprüfen^{7,8)}.

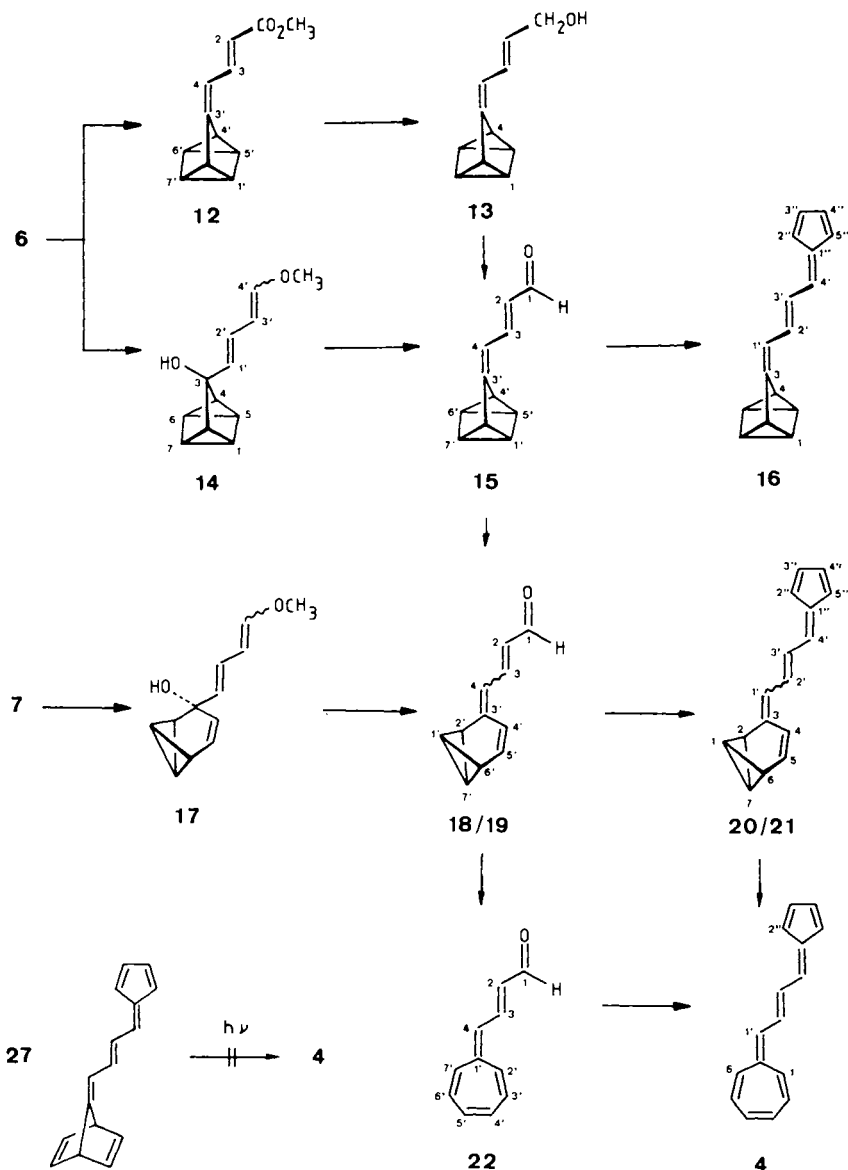
Der in Schema 1 in mehreren Varianten vorgestellte Zugang zu **4** basiert auf dem bei der Herstellung von **2(1)** bewährten Vorgehen, wobei Quadricyclanon **6**⁹⁾ und der „vinyloge“ Aldehyd **8**^{5,10)} bzw. deren tricyclische Thermolyseprodukte **7/9**^{5,12)} als leicht isomerisierbare Äquivalente des Tropons bzw. des 8-Formylheptafulvens verwendet wurden¹³⁾. Die erste Variante (dieser Weg war bei **2** der einfachere) beinhaltet die „zweifache Vinylogisierung“ von **6** zum (*E*)-Aldehyd **15**, dessen Thermolyse zu dem *Z/E*-Gemisch **18/19**, die Kondensation zu den (*Z/E*)-Fulvenen **20/21** und deren (thermische, katalytische oder photochemische) Isomerisierung. Impliziert war, daß die von **6** ($t_{1/2}$ (130 °C, Acetonitril) = 325 min) zu **8** ($t_{1/2}$ (130 °C, Acetonitril) = 27 min) erheblich verringerte Stabilität zum „bisvinylogen“ Aldehyd **15** weiter abnimmt, und daß sich damit die Ausbeute an den tricyclischen – zur Bicyclobutan → Cyclobuten-Umwandlung (vgl. die Produktverteilung bei **6** und **8**)^{5,12)} anfälligen – Aldehyden **18/19** noch steigern läßt. Bezüglich der abschließenden Isomerisierung **20/21** → **4**²⁾ sei an die Einheitlichkeit der Ag[⊕]-katalysierten Umwandlungen **10** → **1** und **11** → **2** erinnert.



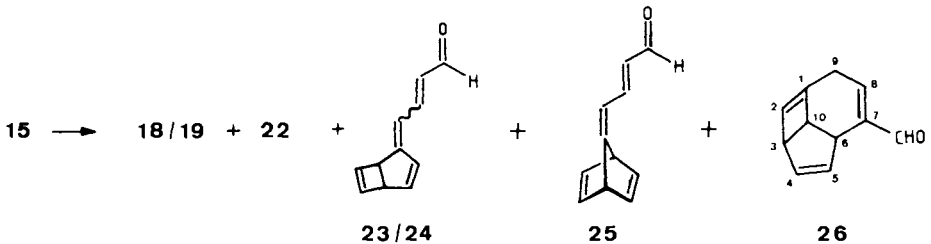
Der Aldehyd **15** ($J_{1,2} = 7.5$, $J_{2,3} = 15$, $J_{3,4} = 12$ Hz) wurde ursprünglich über die Kondensation von **6** mit Methyl-4-(diethylphosphono)crotonat (THF, NaH)¹⁴⁾ zum kristallinen Ester **12** (52%, $J_{2,3} = 15$, $J_{3,4} = 11.5$ Hz), konventionelle Reduktion (LiAlH₄/Ether, –30 °C) zum öligen Alkohol **13** (95%, $J_{1,2} = 6$, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{3,4} = 11$ Hz) und Oxidation mit Mangandioxid (70%) hergestellt. Als einfacher und ergiebiger erwies sich das Verfahren nach *Wollenberg et al.*¹⁵⁾, wobei sich nach Addition von 4-Methoxybutadienyllithium (THF, –78 °C) das ölige und hochzersetzliche Carbinol **14** ohne Beeinträchtigung des säurelabilen Quadricyclan-Rings durch Säurespuren in **15** umwandeln läßt (62%, bezogen auf **6**). Die Kondensation dieses konjugierten Aldehyds

mit Cyclopentadien zu dem in hellroten Nadeln isolierten Fulven **16** (37%, nicht optimiert) ist erwartungsgemäß von Nebenreaktionen begleitet. Dieser Zugang zu **4** scheiterte indes daran, daß bei der unter mehrfach variierten Bedingungen durchgeführten Thermolyse von **15** der Anteil der tricyclischen Isomeren (**18/19**) sehr viel kleiner ist als bei **6/8**. Zwar ist der Umsatz in entgastem CH_3CN -Lösungen ($t_{1/2}$ (130°C) = 23 min) in

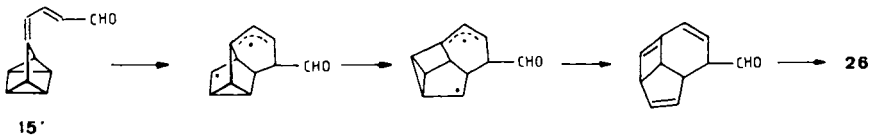
Schema 1



der Tat noch etwas rascher als bei **8**, dennoch überwiegt schon früh der Polymeranteil. In einer total umgesetzten (2.5 h) Probe wurden bei 80proz. Polymeranteil nur Spuren an **18/19** (< 1%) neben **22** (13%), **23/24** (3%), **25** (\approx 1%) und **26** (0.3%) gefunden. Dieser Unterschied gegenüber **6/8** dürfte ursächlich mit der Bildung des Tricyclo-[4.3.1.0^{3,10}]decatriencarbaldehyds **26**¹⁶⁾ [m/e = 158 (M^+ , 37%), λ_{\max} (Acetonitril) = 285 nm (ϵ = 2700), $J_{3,4}$ = 2.5, $J_{4,5}$ = 5.5, $J_{5,6}$ = 2.5, $J_{6,10}$ = 9.5, $J_{8,9en}$ = 3.0, $J_{8,9ex}$ = 4.5, $J_{9en,9ex}$ = 20.5 Hz] zusammenhängen. **26** tritt laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle so



fort nach Thermolysebeginn auf und ist – im Gegensatz zu **22** und **23/24** – unter den gegebenen Bedingungen unbeständig ($t_{1/2}$ (130°C) ca. 3 min). Vermutlich erfolgt die Polymerisation bevorzugt über **26**. Mechanistisch und auch im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen naheliegend ist eine Reaktionsfolge, die mit dem *exo*-Angriff der elektronenarmen C2=C3-Doppelbindung auf das Quadricyclangerüst einsetzt, insofern vergleichbar mit den vielfach bekannten intra-¹⁷⁾ bzw. intermolekularen [$\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2$]-



Cycloadditionen elektronenarmer Bishomodienophile an das Quadricyclangerüst¹⁸⁾. Eine – bei **6/8** postulierte – primäre C–C-Spaltung im Quadricyclanteil zu einem intern abgefangenen (dipolaren) Diradikal ist eine plausible mechanistische Alternative⁹⁾. Ähnliche intramolekulare Prozesse dürften auch bei der vergleichbar raschen thermischen Zersetzung von **16** in ca. 10^{-1} M Acetonitril-Lösung ($t_{1/2}$ (130°C) ca. 12 min) mitspielen (nach Totalumsatz Polymere und u. a. 5% **4**).

Erfolglos blieben Versuche, **4** durch direkte oder sensibilisierte Belichtung von **27** (aus **12** durch Quadricyclan \rightarrow Norbornadien-Isomerisierung mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (81%), Reduktion mit LiAlH_4 (89%), Oxidation mit Mangandioxid (78%) und Kondensation mit Cyclopentadien (42%) hergestellt⁷⁾ zu erhalten (Schema 1). Unabhängig vom Umsatz werden nur Polymere gebildet, wobei ungeklärt blieb, ob die Photolabilität des Edukts und/oder der Produkte (**4/3**) hierfür verantwortlich ist. Sigmatrope 1,3-Verschiebungen vom Typ Methylennorbornadien \rightarrow Methylennorcaradien/Heptafulven sind in der Tat nur in wenigen, hochsubstituierten Fällen erfolgreich praktiziert worden¹⁹⁾.

Zu **4** führte eine Variante (Schema 1), bei der das Methoxybutadien-Reagenz an **7** adiert wird. Das Carbinolgemisch **17** ist noch instabiler als **14** und spaltet auf der Chro-

matographiesäule quantitativ Methanol ab. Die durch PSC trennbaren, öligen (*Z/E*)-Aldehyde **18/19** (4:6, 65%) sind u. a. durch den paramagnetischen Effekt der C2=C3-Doppelbindung auf 2'-H in **19** ($\Delta\delta = 0.55$ ppm) unterschieden. Nach Kondensation mit Cyclopentadien (Ethanol/Natriumethanolat) erhält man das (*Z/E*)-Fulvengemisch **20/21** als rotbraunes, luftempfindliches Pulver [$\lambda_{\max}(\epsilon)$ (Cyclohexan) = 406 nm (58500); $J_{1,2} = 12.0$, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{3,4} = 12.0$ Hz]. Die wegen der Wärme- und Lichtempfindlichkeit von **4** vorgesehene Ag⁺-katalysierte Isomerisierung ist überraschenderweise nicht praktikabel: Anders als bei **10/11** (ca. 90% 1/2 isoliert) scheiden sich sofort nach Zusatz von AgBF₄ zur etherischen Lösung von **20/21** (–20°C) rotbraune Polymerflocken ab. Auch die Photolyse – sensibilisiert (Aceton) oder direkt (Kupfernitril-Filterlösung) – führt zu sehr viel stärkerer Zersetzung als bei **10/11**. Durch Thermolyse in Acetonitril (130°C) gewinnt man nach Totalumsatz und chromatographischer Aufarbeitung immerhin 32% **4** (der Rest ist polymer). Bei der DC- und HPLC-Analyse wird das *Z*-Isomere **3** nicht gefunden. Ähnlich verläuft die Isomerisierung der Aldehyde **18/19**. So betragen die Ausbeuten an **22** unter Ag⁺-Katalyse 9%, bei der Photolyse (Aceton) 24% und bei der Thermolyse (Acetonitril, 130°C, $t_{1/2}$ ca. 3 min) 30%. Die Kondensation des durch Filtrieren über eine Al₂O₃-Säule rasch von Polymeren getrennten orangeroten öligen Aldehyds **22** [$\lambda_{\max}(\epsilon)$ (Acetonitril) = 405 nm (30200); $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{3,4} = 12.0$ Hz] mit Cyclopentadien (Ethanol/Natriumethanolat, –5°C) ergab nach extraktiver Aufarbeitung, chromatographischer Reinigung und Kristallisation 30–35% **4**.

Das aus Petrolether in feinen, rechteckigen, violett-schwarzen Blättchen kristallisierende Fulvalen **4** polymerisiert an der Luft rasch und ist auch in entgasteten Lösungen (CCl₄, CH₃CN, Benzol) bei 20°C nur kurzzeitig, bei –60°C indes über lange Zeit beständig. Klares Schmelzverhalten (137–139°C) wird nur beobachtet, wenn eine unter Argon abgeschmolzene Probe in ein vorgeheiztes Bad (150°C) eingebracht wird. Die gegenüber **1** und **2** typischen Änderungen im UV/VIS-Spektrum sind aus Abb. 1 ersichtlich. Der sehr langsame Abfall der Absorptionskurve ($\epsilon_{600\text{ nm}} = 1100$) erklärt die tiefe Farbigkeit. Im Massen-Spektrum ist der M⁺-Peak das intensivste Signal (100%).

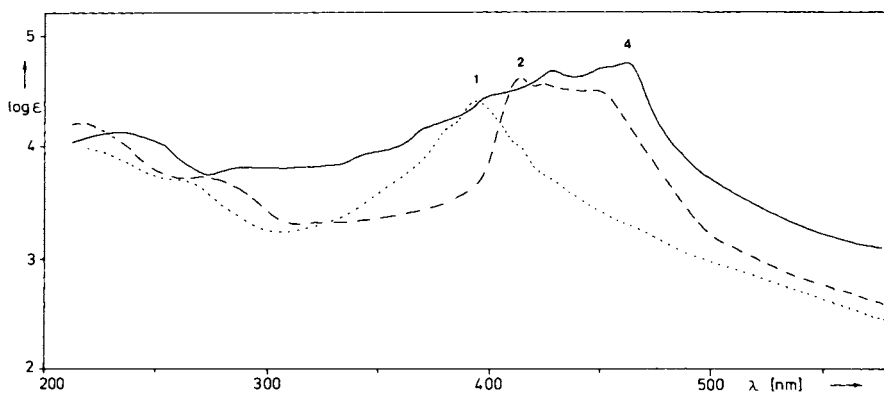
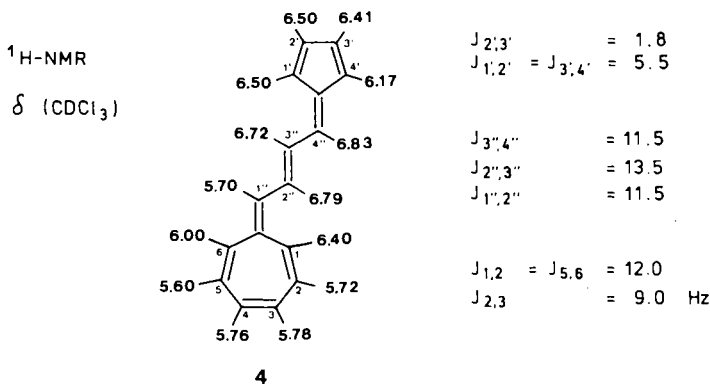


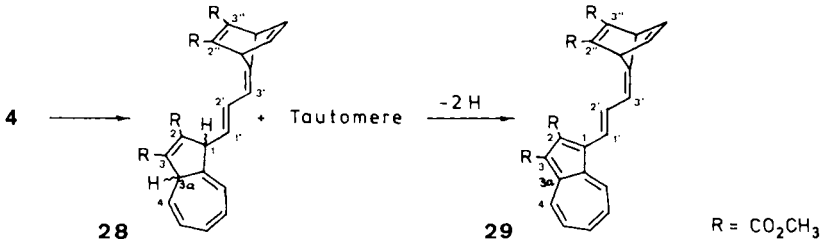
Abb. 1. Elektronenspektren von **1** (·····) (Isooctan)⁴, **2** (-----) (Isooctan)⁵ und **4** (—) (Cyclohexan)

Das bei 500 MHz in CDCl_3 weitgehend aufgelöste $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt mit $J_{2'',3''} = 13.5$ Hz die *E*-Konfiguration und entspricht hinsichtlich der δ - und J -Werte den Daten von **2** bzw. von vinylogenen Pentafulvenen^{1,5)} und Heptafulvenen^{2,20,21)}. Der anisotrope Einfluß der zentralen Doppelbindung auf die chemische Verschiebung von 1- und 1'-H ist das übliche Kriterium für das Überwiegen der *s-trans*-Konformerer ($J_{1'',2''} = J_{3'',4''} = 11.5$ Hz). Aus der Kopplung $J_{2,3} = 9$ Hz wird die dem Tropon vergleichbare Einebnung des Siebenrings ersichtlich. Zwischen 144.7 und 118.1 ppm, also im gleichen Bereich wie bei **1** und **2**, sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die – mangels selektiver Entkopplungen nicht zugeordneten – Signale für 16 C-Atome ausgewiesen²²⁾.

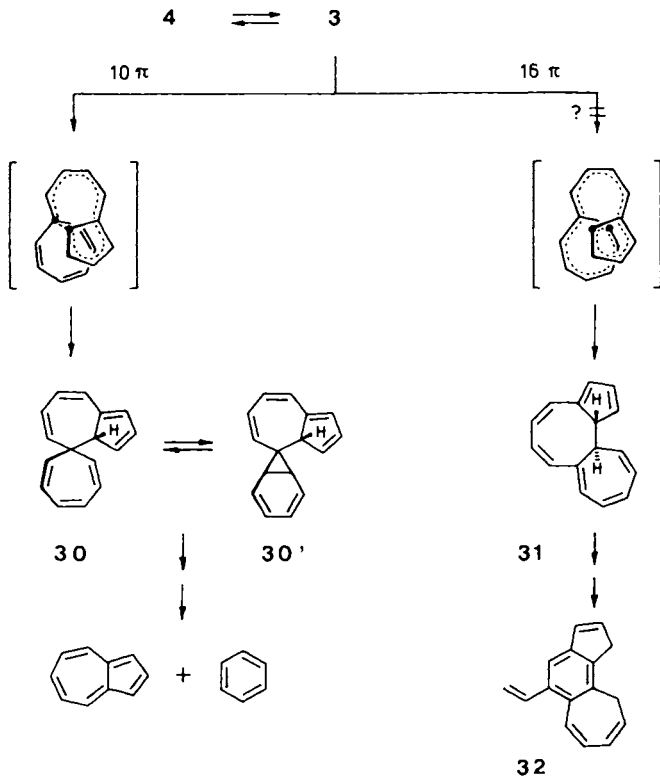


Die thermische Labilität von **4** gleicht insofern der von **1**, als wahrscheinlich über Cycloadditionen Polymerisation erfolgt. Bei sorgfältigen Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in entgasten und säurefreien, ca. 0.5 M CD_3CN - oder CDCl_3 -Lösungen wurden zwischen 80 °C ($t_{1/2}$ jeweils 85 min) und 130 °C ($t_{1/2}$ jeweils 17 min) keinerlei monomere Intermediate, z. B. 8 π - oder 10 π -Elektrocyclisate im Fulven-²³⁾ bzw. Heptafulven-Teil²⁴⁾, beobachtet. Auch beim Erhitzen hoch verdünnter (ca. $0.5 \cdot 10^{-4}$ M) Lösungen ($t_{1/2}(\text{CCl}_4, 80^\circ\text{C})$ ca. 85 min, UV) findet nur Polymerisation statt. Speziell die für die 16 π -Elektrocyclisierung zu **31** notwendige Isomerisierung zu **3** – die Aktivierungsbarrieren der Interconversion $4 \rightleftharpoons 3$ sollten eher kleiner sein als im Falle der Pentafulvalene (ca. 40 kcal/mol)²⁵⁾ – ist nicht nachweisbar. Im Hinblick auf die unklaren thermodynamischen Verhältnisse (zwischen **3/4** oder **3/31**) wurde – wie in früheren Fällen – die Thermolyse in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM, 80 °C) durchgeführt. Von wiederum überwiegend polymerem Material (65%) wurden chromatographisch 35% eines gelborangefarbenen Öls abgetrennt, bei dem es sich um ein Gemisch isomerer [4 + 2]/[8 + 2]-Bis-ADM-Addukte von **4** (**28**) handelt. Bei der Oxidation mit Mangandioxid gewinnt man daraus nur das sterisch einheitliche Azulen-Derivat **29**⁵⁾.

Bei der Belichtung von **4** (direkt mit Pyrex- oder Kupfernitratfilter bzw. Aceton-sensibilisiert) tritt ebenfalls überwiegend Zersetzung ein. Bei einem in geringen Mengen ($\approx 3\%$) auftretenden neuen Produkt mit $\lambda_{\text{max}} = 460$ nm und mit geringfügig kürzerer Retentionszeit bei der HPL-Chromatographie dürfte es sich um **3** handeln. Hierzu ist anzumerken, daß in den Fulvadienen (z. B. **2**) keine der thermischen α, ω -Cyclisierungen photochemisch hatte ausgelöst werden können.



Auch unter den Bedingungen der Kurzzeit-Gasphasenthermolyse (500°C, ca. 0.1 s Kontaktzeit)¹⁾ – die kinetischen Bedingungen für rasche *E/Z*-Umwandlung sind erfüllt – wird die angestrebte 16π-Elektrocyclisierung zu **31** nicht erreicht. Aus dem unter den speziellen Vorkehrungen verdampften Anteil (in der Vorlage verbleiben ca. 60% polymerer Rückstand) entstehen 42% Azulen neben Benzol (unbestimmte Menge) als einzige identifizierte Monomere. Dieser Zerfall von **4** (C₁₆H₁₄) in die „aromatischen“ C₁₀H₈/C₆H₆-Einheiten erfolgt vermutlich nach **4** → **3**-Umwandlung und 10π-Cyclisierung **3** → **30**²⁶⁾ in der Norcaradienform **30'**²⁷⁾. Ähnlich war auch das parallele Auftreten eines azulenoiden 14π-Annulens zusammen mit Methano[10]annulenen bei der Thermolyse eines 24π-Hendecafulvadiens (400°C, Gasphase, einleitende 14π-Elektrocycli-

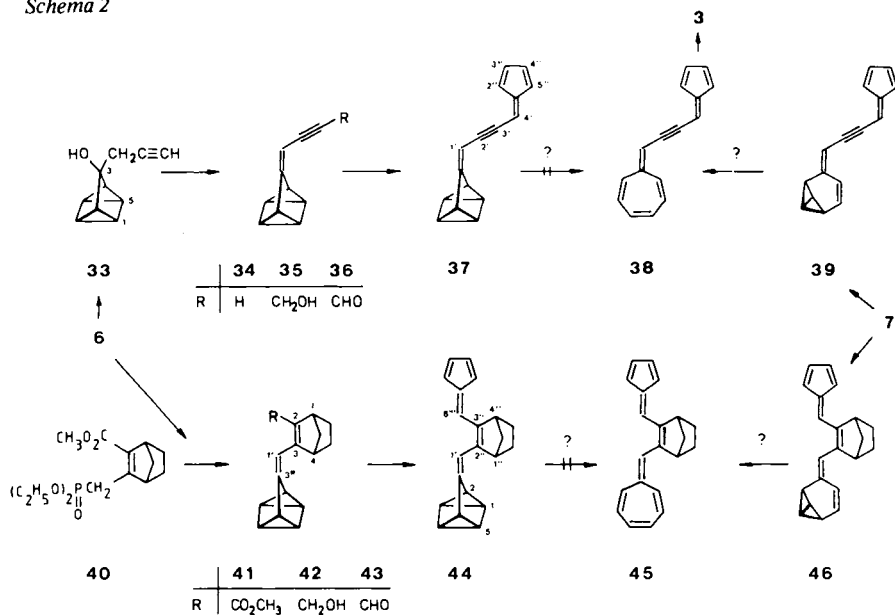


sierung) erklärt worden²⁸⁾. Nach den Erfahrungen im Falle der Pentafulvatriene¹⁾ hätte man als (beständige?) Folgeprodukte des 16π -Cyclisats **31** (bzw. seiner Tautomeren) Vinyldihydrophenazulene wie **32** erwartet. Diese wären auch in Spuren erkannt worden. In den Grenzen der Monomerausbeute (42%) kann folglich in **3** die („symmetrieverbotene“) $16\pi(\alpha,\omega)$ - mit der („symmetrieerlaubten“) 10π -Elektrocyclisierung (vgl. die *Ziegler-Hafnersche* Azulensynthese)²⁶⁾ nicht konkurrieren. Bei der *a priori*-Bewertung der zugehörigen „konrotatorischen“ Übergangszustände war – wie bei den anderen Fulvatrienen^{1,2)} – unter stereoelektronischen Aspekten eine eindeutige Präferenz nicht erkennbar.

Anmerkungen

Als sich auch an Hand des (*Z*)-Penta-¹⁾ und des (*Z*)-Heptafulvatriens²⁾ absehen ließ, daß die α,ω -Elektrocyclisierung im (*Z*)-Sesquifulvatrien **3** – wenn überhaupt – nur unter drastischen, den Nachweis bzw. die präparative Verwertung der Primärprodukte ausschließenden Bedingungen realisierbar sein würde, haben wir die Arbeiten zur gezielten Synthese des (*Z*)-Sesquifulvatriens **3** bzw. *Z*-fixierter Derivate des Typs **5**, speziell von **45**, eingestellt. Die bis dahin erarbeiteten Resultate sind im Exp. Teil beschrieben und seien an Hand des Schemas 2 kurz kommentiert: Für **3** war die selektive *cis*-

Schema 2



Hydrierung des Sesquifulvadienins **38** (nach späteren Befunden wenig aussichtsreich²⁾) vorgesehen, welches ausgehend von **6** über die Zwischenstufen **33**–**37** bzw. nach den Erfahrungen bei **4** vorzugsweise über die analoge Reaktionsfolge ausgehend von **7** (über **39**) angestrebt wurde. Bis zum Fulven **37** wurde diese Sequenz mit präparativ

befriedigenden Resultaten verwirklicht. Im Sinne der analog mit **6** bzw. wiederum vorzugsweise mit **7** konzipierten Wege zu **45** wurde aus **6** und dem *Wittig-Horner*-Reagenz **40** (aus Cyclopentadien und 4-Hydroxytetrolsäure-methylester²⁹⁾) in vier konventionellen Schritten⁷⁾ der (*Z*)-Aldehyd **43** und daraus das (*Z*)-Fulven **44** gewonnen. Bei Minimaltemperaturen von 120–140 °C für die thermische Umwandlung von **37** und **44** scheidet deren Thermolyse (vgl. **16**) als Zugang zu den thermisch labilen Fulvalenen **38/45** aus.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *BASF Aktiengesellschaft* gefördert. Wir danken Dr. *D. Hunkler* für die NMR-, Dr. *J. Wörth* für die Massen-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Perkin Elmer 457. – UV: Zeiss DMR 21. – ¹H-, ¹³C-NMR: Varian EM 390, Bruker WP 80, WM 250, WH 360, WM 500 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$; wo nicht anders spezifiziert, sind die 90-MHz-Daten angegeben; die durch * markierten Zuordnungen sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4. – Sämtliche Experimente wurden in entgasten und wasserfreien Lösungsmitteln unter Schutzgas (Ar) durchgeführt.

(*E*)-4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-2-butensäure-methylester (**12**): Zu einer Lösung von 28.3 g (0.12 mol) Methyl-4-(diethylphosphono)crotonat¹⁴⁾ in 100 ml THF (10 °C) rührt man portionsweise 2.88 g (0.12 mol) Natriumhydrid so, daß die Innentemp. 20 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlt man auf –15 °C ab und tropft langsam bei –10 bis –15 °C eine Lösung von 10.6 g (0.10 mol) **6** in 40 ml THF zu. Man erwärmt 15 min auf 0 °C, dann 10 min auf 15 °C. Zur klaren, schwach rotbraunen Lösung gibt man bei –10 °C 200 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether, trocknet und engt i. Vak. ein. Der hellgelbe Rückstand (ca. 14 g) wird aus 50 ml Methanol kristallisiert (–60 °C): 9.8 g (52%) feine Kristalle, Schmp. 59–60 °C. – IR (KBr): 3080, 2940, 1710, 1645, 1610, 1430, 1370, 1305, 1275, 1230, 1195, 1145, 1120, 1070, 1000, 880, 855, 840, 795, 750, 730 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 287 \text{ nm} (30300)$. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.56 \text{ (dd, 3-H)}, 6.32 \text{ (d, 4-H)}, 5.76 \text{ (d, 2-H)}, 3.71 \text{ (s, CH}_3\text{)}, 2.05\text{--}2.0 \text{ (m, 1'(7')-, 2'-, 5'(6')-H)}, 1.55 \text{ (mc, 4'-H)}$; $J_{2,3} = 15$, $J_{3,4} = 11.5 \text{ Hz}$. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 168.2 \text{ (s, C-1)*}, 163.0 \text{ (s, C-3)*}, 143.6 \text{ (d, C-3)}, 117.3 \text{ (d, C-2)**}, 116.0 \text{ (d, C-4)**}, 51.3 \text{ (d, CH}_3\text{)}, 26.5, 22.3, 20.6, 19.8, \text{ (C-1'(7')-, 2'-, 4'-, 5'(6'))}$.

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.48 H 6.26

(*E*)-4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-2-buten-1-ol (**13**): Zu einer Suspension von 380 mg (10.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether rührt man bei –30 °C die Lösung von 1.88 g (10.0 mmol) **12** in 10 ml Ether. Nach 2 h Rühren kühlt man auf –30 °C und tropft vorsichtig 10 ml 10proz. Natronlauge zu. Anschließend wird die wäßr. Phase dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung 1.52 g (95%) eines gelblichen Öls, das ohne zusätzliche Reinigung verwendet wird. Zur Charakterisierung reinigt man chromatographisch (Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50 °C) 7:3). – IR (Film): 3320, 3065, 2920, 2855, 1665, 1380, 1225, 1085, 990, 965, 895, 875, 860, 795, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 6.43 \text{ (dd, 3-H)}, 6.13 \text{ (d, 4-H)}, 5.64 \text{ (dt, 2-H)}, 4.08 \text{ (d, 1-H)}, 3.65 \text{ (br. s, OH)}, 1.9\text{--}1.7 \text{ (m, 1'(7')-, 2'-, 5'(6')-H)}, 1.45 \text{ (mc, 4'-H)}$; $J_{1,2} = 6$, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{3,4} = 11 \text{ Hz}$. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 152.0 \text{ (C-3')}, 130.3 \text{ (C-4)*}, 128.8 \text{ (C-2)*}, 116.9 \text{ (C-3)}, 63.6 \text{ (C-1)}, 26.0, 21.7, 19.6, 18.7, \text{ (C-1'(7')-, 2'-, 4'-, 6'(7'))}$.

(E)-4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-2-butenal (**15**)

a) *Aus 13*: Zu einer Lösung von 1.60 g (10.0 mmol) **13** in 30 ml Aceton gibt man 8.0 g (92.0 mmol) Mangandioxid und rührt 12 h intensiv. Die anorganischen Salze werden abzentrifugiert und gründlich mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt, der ölige Rückstand wird aus wenig Ether kristallisiert (-10°C): 1.10 g (70%) **15** als gelbe, büschelförmige Nadeln, Schmp. 71°C . Die Mutterlauge enthält noch ca. 0.5 g eines Gemisches (DC) mit mindestens 3 weiteren Komponenten.

b) *Aus 6 und 4-Methoxy-1,3-butadienyllithium*¹⁵): Zu einer Lösung von 24.0 g (64.0 mmol) 1-Methoxy-4-(tributylstannyl)-1,3-butadien in 200 ml THF tropft man bei -78°C 65.0 mmol *n*-Butyllithium-Lösung (40 ml einer 15proz. Lösung in Hexan), rührt 1 h bei dieser Temp. und gibt in mehreren Portionen 6.70 g (63.0 mmol) **6** zu. Die dunkelbraune Lösung hellt sich nach gelb auf. Nach 3 h Rühren bei -78°C gießt man auf 1 l gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert zweimal mit 250 ml Ether und trocknet. Die org. Phase wird auf 0°C abgekühlt und unter Rühren mit 0.5 ml konz. Salzsäure, anschließend mit 50 ml gesätt. Hydrogencarbonat-Lösung versetzt. Man trennt die wäbr. Phase ab, trocknet und engt i. Vak. ein. Die obere Phase des aus zwei Phasen bestehenden Rückstands enthält fast ausschließlich Tetrabutylzinn. Die untere Phase wird in Methylenchlorid aufgenommen und über Kieselgel filtriert (10/4 cm, Methylenchlorid). Nach Einengen und Kristallisation aus Ether bei -20°C 6.2 g (62%) **15**. – IR (KBr): 3060, 2810, 2710, 1670, 1635, 1365, 1260, 1230, 1170, 1130, 1075, 1005, 970, 860, 805, 745, 590 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 299 \text{ nm}$ (30500). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 9.61$ (d, 1-H), 7.48 (dd, 3-H), 6.58 (d, 4-H), 6.13 (dd, 2-H), 2.2–1.9 (m, 1'(7')-, 2', 5'(6')-H), 1.64 (mc, 4'-H); $J_{1,2} = 7.5$, $J_{2,3} = 15$, $J_{3,4} = 12 \text{ Hz}$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 193.6$ (d, C-1), 166.0 (s, C-3'), 150.7 (d, C-3), 129.1 (d, C-2), 116.5 (d, C-4), 26.9 (d, C-2'), 22.5 (d, C-4'), 21.0 (d, C-1(7'))*, 20.2 (d, C-5'(6'))*.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.48 H 6.29

3-(4-Methoxy-1,3-butadienyl)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol (**14**, Isomerengemisch): Ca. 500 mg des Rohprodukts aus der Umsetzung von **6** mit 4-Methoxy-1,3-butadienyllithium werden vor der Behandlung mit Salzsäure bei 0°C plattenchromatographisch (Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50 $^{\circ}\text{C}$) 1:1) gereinigt. Aus der Zone mit $R_F = 0.4$ eluiert man 50 mg **14** als farbloses Öl, das bei Raumtemp. rasch in **15** übergeht. – ¹H-NMR (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 7.05$ –4.85 (m, 1', 2', 3', 4'-H), 3.6 (s, CH_3), 3.55 (s, CH_3), 2.4 (br. s, OH), 1.1–1.9 (m, 1(5)-, 2(4)-, 6(7)-H).

(E)-3-[4-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-2-butenyliden]tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**16**): Zu einer Lösung von 30 mg (1.3 mmol) Natrium in 10 ml Ethanol gibt man bei 0 – 5°C 660 mg (10.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien, sodann bei -15°C 316 mg (2.0 mmol) **15** (in wenig Ethanol gelöst) und rührt 1 h bei 0°C . Danach kühlt man auf -60°C , saugt die flockige Festsubstanz ab (nach Trocknen 250 mg), nimmt in möglichst wenig Toluol auf und chromatographiert an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/3 cm) mit Ether/Petrolether (30–50 $^{\circ}\text{C}$) (1:4). Die rote Zone wird unter Argon aufgefangen und auf ca. 20 ml eingengt. Bei -30°C scheiden sich 150 mg (37%) hellrote Nadeln ab, die sich bei langsamem Aufheizen zersetzen. Bei schnellem Aufheizen (unter Argon abgeschmolzene Kapillare) verpufft **16** bei ca. 150°C spontan. – IR (KBr): 3030, 2910, 1645, 1585, 1460, 1380, 1330, 1230, 1220, 1180, 1070, 985, 970, 960, 895, 760, 615 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 371 \text{ nm}$ (53500). – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 270 MHz): $\delta = 7.14$ (m, 2'-H), 6.98 (m, 4'-H), 6.91 (m, 3'-H), 6.55 (mc, 2''-H), 6.57 (m, 1'-H), 6.49 (mc, 3''-H), 6.40 (mc, 4''-H), 6.22 (mc, 5''-H), 2.11 (mc, 2-H), 2.05 (mc, 1(7)-H)*, 2.00 (mc, 5(6)-H)*, 1.70 (mc, 4-H); $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{1,2'} = 11.0$, $J_{2',3'} = 13.0$, $J_{2',4'} = 0.5$, $J_{3',4'} = 11.5$, $J_{4',2''} = 0.5$, $J_{4',3''} = 1.5$, $J_{4',4''} = 0.5$, $J_{2'',5''} = 2.0$, $J_{3'',4''} = 2.0$, $J_{3'',5''} = 1.5$, $J_{4'',5''} = 5.0 \text{ Hz}$. – ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 158.7$ (C-3), 144.3 (C-1''), 139.8 (C-4'), 138.7 (C-3'), 132.2 (C-3''), 130.7

(C-4''), 126.9 (C-2'), 125.1 (C-5''), 118.3 (C-2'')*, 118.2 (C-1'')*, 26.6 (C-2)**, 22.3 (C-4)**, 20.1 (C-1 (7))***, 19.7 (C-5 (6))***. – MS (70 eV, Probentemp. 60°C): u. a. $m/e = 207$ ($M^{\oplus} + 1$, 5%), 206 (M^{\oplus} , 40), 205 (100), 204 (36), 203 (61), 202 (50), 191 (56), 190 (56), 189 (60), 179 (37), 178 (24), 165 (50), 128 (36), 115 (42), 91 (92), 90 (85), 89 (34).

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.07 H 6.58

(2E,4Z)- und (2E,4E)-4-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-yliden)-2-butenal (**18/19**): Einer Lösung von 7.46 g (2.0 mmol) 1-Methoxy-4-(tributylstannyl)-1,3-butadien¹⁵) in 50 ml THF werden bei –78°C 20 mmol *n*-Butyllithium (12.5 ml 15proz. Lösung in Hexan) zugesetzt. Man rührt 1 h und gibt zu der dunklen Lösung 2.12 g (20.0 mmol) **7**⁹). Nach 3 h Rühren bei –78°C gießt man auf 200 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether. Nach Trocknen und Einengen trennt sich der Rückstand in zwei Phasen. Die obere Phase besteht aus Tetrabutylzinn. Die untere Phase wird an einer Kieselgelsäule (50/4 cm, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:1) chromatographiert. Man eluiert zunächst eine hellgelbe Zone mit 790 mg (25%) **18** als zähes, gelbes Öl. Die zweite, dunkelgelbe Zone enthält 1.29 g (41%) **19** als zähes, roststichiges Öl. Beide Fraktionen sind nicht ganz isomerenrein. Rein erhält man **18/19** durch PSC [Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:1, R_F (**18**) = 0.4, R_F (**19**) = 0.5] als gelbe Öle. Beim Stehenlassen am Tageslicht oder beim Erwärmen wandeln sich **18/19** langsam zu **22** um.

18: IR (Film): 3040, 2820, 2720, 1665, 1595, 1545, 1260, 1175, 1160, 1120, 970, 885, 730 cm^{-1} – UV (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 344$ nm (26500). – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 9.53$ (d, 1-H), 7.38 (dd, 3-H), 6.2–5.9 (m, 2-, 4-, 5'-H), 5.63 (d, 4'-H), 3.30 (mc, 2'-H), 2.58 (t, 1'(7')-H), 2.40 (mc, 6'-H); $J_{1,2} = 7.5$, $J_{2,3} = 15.0$, $J_{3,4} = 12.0$, $J_{1',2'} = 2.5$, $J_{1',6'} = 2.5$, $J_{2',4'} \approx 1.5$, $J_{4',5'} \approx 9.0$ Hz.

19: IR (Film): 3030, 2820, 2720, 1665, 1600, 1560, 1260, 1160, 1130, 970, 910, 880, 725, 630 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 338$ nm (27600). – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 9.44$ (d, 1-H), 7.30 (dd, 3-H), 6.1–5.9 (m, 2-, 4-, 4', 5'-H), 2.75 (mc, 2'-H), 2.56 (t, 1'(7')-H), 2.38 (mc, 6'-H); $J_{1,2} = 7.5$, $J_{2,3} = 15.0$, $J_{3,4} = 12.0$, $J_{1',2'} = 2.5$, $J_{1',6'} = 2.5$ Hz.

3-[4-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-(1Z/E,2E)-2-butenyliden]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en (**20/21**): 5.0 g (75.8 mmol) Cyclopentadien werden bei 0–5°C zu einer Lösung von 1.0 g (43.0 mmol) Natrium in 50 ml Ethanol gegeben. Man kühlt auf –30°C ab und tropft innerhalb von 3 min eine Lösung von 1.5 g (9.5 mmol) **18/19** in 10 ml Ethanol zu. Man läßt innerhalb von 15–20 min auf 15°C kommen, gießt die intensiv rote Lösung auf Wasser und extrahiert dreimal mit je 50 ml Petrolether. Nach Trocknen wird i. Vak. vorsichtig eingeeengt und der Rückstand an einer Aluminiumoxidsäule (bas., Akt. III, 40/3 cm) gereinigt. Zunächst spült man mit Petrolether (30–50°C), bis die rote Zone erscheint, die dann mit Ether/Petrolether (30–50°C) (1:1) eluiert wird. Der kristalline Rückstand wird aus Petrolether (100°C) bei –60°C kristallisiert: 760 mg (39%) rötlich-braunes, mikrokristallines Pulver, das bei –60°C unter Argon längere Zeit aufbewahrt werden kann. Das Verhältnis **20/21** beträgt 0.8:1 (¹H-NMR). Eine Trennung konnte nicht erreicht werden. Schmp. 124–125°C (unter Argon abgeschmolzene Probe bei 120°C eingetaucht und rasch aufgeheizt). – IR (KBr): 3100, 3020, 1575, 1460, 1380, 1330, 1175, 1110, 1080, 975, 910, 900, 765, 735, 720, 620 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 406$ (58500), 383 (58100), 367 nm (sh, 36000); (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 402$ nm (50900). – ¹H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): **20**: $\delta = 6.92$ (ABCX, 2'-H), 6.83 (ABCX, 4'-H), 6.75 (ABCX, 3'-H), 6.54 (mc, 2''-H), 6.51 (mc, 3''-H), 6.44 (mc, 4''-H), 6.19 (mc, 5''-H), 6.04 (ABCX, 1'-H), 6.03 (dd, 5-H), 5.70 (br. d, 4-H), 3.30 (ddt, 2-H), 2.52 (t, 1(7)-H), 2.44 (mc, 6-H); $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,6} = 0.5 - 1$, $J_{4,1'} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{5,1'} = 0.5 - 1$, $J_{1',2'} = 12.0$, $J_{2',3'} = 14.5$, $J_{3',4'} = 12.0$, $J_{2',3''} = 5.0$, $J_{2',4''} = J_{2',5''} = J_{3'',5''} = 1.5$, $J_{4'',5''} = 5.0$ Hz. – **21**: $\delta = 6.96$ (ABCX, 2'-H), 6.84 (ABCX, 4'-H), 6.75 (ABCX, 3'-H), 6.54 (mc, 2''-H), 6.51 (mc, 3''-H), 6.44 (mc, 4''-H), 6.19 (mc, 4-, 5''-H), 6.10 (ddd, 5-H), 6.04 (ABCX, 1'-H), 2.81 (ddt, 2-H), 2.52 (t, 1(7)-H), 2.40 (mc, 6-H);

$J_{1,2} = J_{1,6} = 2.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{2,6} = 4.0$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{4,1'} = 1.5$, $J_{5,6} = 4.5$, $J_{5,1'} = 2.0$, $J_{1',2'} = 12.0$, $J_{2',3'} = 14.5$, $J_{3',4'} = 12.0$, $J_{2'',3''} = 5.0$, $J_{2'',4''} = J_{2'',5''} = J_{3'',5''} = 1.5$, $J_{4'',5''} = 5.0$ Hz. – MS (70 eV, Probertemp. 80 °C): u. a. $m/e = 206$ (M^+ , 68%), 205 (78), 128 (52), 115 (51), 91 (86), 90 (100). $C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.67 H 6.41

(E)-4-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden)-2-butenal (22)

a) *Photochemisch aus 18/19*: Die entgaste Lösung von 500 mg (3.2 mmol) **18/19** in 300 ml Aceton wird mit pyrexgefiltertem Licht (Quecksilber-Hochdruckbrenner, 150 Watt, –30 °C Außenkühlung) bestrahlt. Nach Totalumsatz (DC, 2 h) trennt man **22** (120 mg, 24%) chromatographisch [Kieselgel, 15/3 cm, Ether/Petrolether (30–50 °C) 1 : 1] von Polymeren ab.

b) *Thermisch aus 18/19*: Die entgaste, Argon-gesättigte Lösung von 500 mg (3.2 mmol) **18/19** in 30 ml Acetonitril (über Aluminiumoxid filtriert) wird in einem Bombenrohr 25 min auf 130 °C erhitzt. Chromatographisch [Kieselgel, 15/3 cm, Ether/Petrolether (30–50 °C) 1 : 1] isoliert man 150 mg (30%, Rest Polymere) **22** ($t_{1/2}$ (130 °C, CD_3CN) = 3 min).

c) *Katalytisch aus 18/19*: Die entgaste Lösung von 500 mg (3.2 mmol) **18/19** in 100 ml Ether wird nach Zugabe von 20 mg (0.10 mmol) wasserfreiem Silbertetrafluoroborat 2 h bei Raumtemp. gerührt. Chromatographisch [Kieselgel, 10/3 cm, Ether/Petrolether (30–50 °C) 1 : 1] isoliert man 45 mg (9%) **22**. Der hohe Polymeranteil ließ sich auch unter modifizierten Reaktionsbedingungen (0 °C, mehr oder weniger Katalysator) nicht verringern.

IR (CCl_4): 3040, 2800, 2710, 1670, 1595, 1360, 1240, 1185, 1145, 1120, 960, 875, 610 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 405$ nm (30200). – 1H -NMR (CCl_4/C_6D_6 1 : 1, 270 MHz): $\delta = 9.38$ (d, 1-H), 6.89 (dd, 3-H), 6.19 (br. d, 2'-H), 5.89 (ddt, 2-H), 5.59 (mc, 5'-H), 5.77 (mc, 7'-H), 5.60 (mc, 4'-H), 5.56 (mc, 3'-H), 5.46 (mc, 6'-H), 5.38 (br. d, 4-H); $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 14.5$, $J_{3,4} = 12.0$, $J_{4,7'} = 0.5-1.0$, $J_{2',3'} = 12.0$, $J_{2',4'} = 0.5-1.0$, $J_{2',7'} = 2.0$, $J_{3',4'} = 9.0$, $J_{4',5'} = 12.0$, $J_{5',6'} = 9.0$, $J_{6',7'} = 12.0$ Hz.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus der Lösung von 20 mg Aldehyd und 50 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1 ml Pyridin kristallisieren dunkelrote Kristalle, Schmp. 102 °C (Zers.).

$C_{17}H_{14}N_4O_4$ (338.3) Ber. C 60.35 H 4.17 N 16.56 Gef. C 59.58 H 3.77 N 16.37

Thermolyse von 15: Die entgaste, Argon-gesättigte Lösung von 1.80 g (11.4 mmol) **15** in 50 ml Acetonitril (über Aluminiumoxid bas., Akt. 0, filtriert) wird in ein Bombenrohr gefüllt. Dieses wird unter Schutzgas abgeschmolzen und 140 min auf 130 °C (Totalumsatz) erhitzt. Durch Filtrieren über eine Kieselgelsäule (4/5 cm, Methylenchlorid) wird das braunrote Thermolysat von beträchtlichen Mengen an Verharzungsprodukten befreit und der Rückstand des Eluats unter Argon plattenchromatographisch [Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50 °C) 1 : 1] aufgetrennt. Aus der ersten, roten Zone ($R_F = 0.3$) eluiert man mit Ether 230 mg (13%) **22** als zähes, rotes Öl, das sich an der Luft rasch zersetzt. Die zweite Zone ($R_F = 0.35$) enthält ca. 50 mg (3%) Gemisch an **18/19** und **25** (HPL-chromatographisch identifiziert, reverse phase, Methanol/Wasser 9 : 1); die dritte ($R_F = 0.6$) 55 mg (3%) Z/E-Gemisch **23/24** (11 : 2, gelbstichiges Öl, das bei Raumtemp. langsam erstarrt, Schmp. 32 °C), die vierte ($R_F = 0.8$) 6 mg (0.3%) **26**.

(2E,4Z/2E,4E)-4-(Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yliden)-2-butenale (23/24): IR (KBr): 3040, 2915, 2805, 1670, 1665, 1605, 1545, 1265, 1175, 1125, 970, 780, 730, 625 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 333$ nm (17200). – 1H -NMR (CCl_4/C_6D_6 1 : 1, 270 MHz): **24**: $\delta = 9.45$ (d, 1-H), 7.07 (dd, 3-H), 6.27 (dd, 4'-H), 6.19 (dd, 6'-H), 6.11 (dd, 7'-H), 6.08 (dd, 3'-H), 6.06 (br. d, 4-H), 6.01 (dd, 2-H), 3.87 (mc, 1'-H), 3.82 (mc, 5'-H); $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 15.0$, $J_{3,4} = 11.5$, $J_{1',3'} = 0.5$, $J_{1',5'} = 2.5$, $J_{1',7'} = 0.7$, $J_{3',4'} = 5.5$, $J_{4',5'} = 3.0$, $J_{5',6'} = 0.7$, $J_{6',7'} = 2.5$ Hz. – **23**: Erkenn-

bare Signale bei $\delta = 9.42$ (d, 1-H), 7.20 (dd, 3-H), 3.73 (mc, 5'-H)*, 3.62 (mc, 1'-H)*; $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 15.0$, $J_{3,4} = 11.5$ Hz.

Tricyclo[4.3.1.0^{3,10}]deca-1,4,7-trien-7-carbaldehyd (**26**): Farbloses Öl, das sich beim Erwärmen einer CD₃CN-Lösung auf 130°C rasch zersetzt ($t_{1/2}$ ca. 3 min). – IR (Film): 3045, 2930, 1680, 1615, 1410, 1310, 1160, 920, 790, 770, 750, 690 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 285$ nm (2700). – ¹H-NMR (C₆D₆/CCl₄ 3:1, 270 MHz): $\delta = 9.16$ (s, CHO), 6.13 (dd, 8-H), 6.03 (dd, 2-H), 5.76 (ddd, 4-H), 5.67 (ddd, 5-H), 3.6–3.5 (m, 3-H), 3.49 (br. d, 6-H), 3.02 (m, 10-H), 2.49 (mc, 9_{endo}-H), 2.37 (br. dd, 9_{exo}-H); $J_{2,5} = J_{2,6} = 0.5$, $J_{2,9endo} = 2.0$, $J_{3,4} = 2.5$, $J_{3,6} = J_{3,9endo} = 2.0$, $J_{3,10} = 3.5$, $J_{4,5} = 5.5$, $J_{4,6} = J_{5,6} = 2.5$, $J_{5,10} = J_{6,8} = 1.0$, $J_{6,10} = 9.5$, $J_{8,9endo} = 3.0$, $J_{8,9exo} = 4.5$, $J_{9endo,10} = J_{9exo,10} = 1.0$, $J_{9exo,9endo} = 20.5$ Hz. – MS (70 eV, Probertemp. 50°C): u. a. $m/e = 159$ (M[⊕] + 1, 5%), 158 (M[⊕], 37), 157 (39), 141 (15), 140 (10), 130 (18), 129 (M[⊕] – CHO, 100), 128 (63), 127 (36), 115 (25), 103 (8), 102 (6).

(E)-7-[4-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-2-butenyliden]-1,3,5-cycloheptatrien ((E)-Sesquifulva-trien) (**4**)

a) *Aus 22*: 660 mg (10.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien werden bei 0–5°C einer Lösung von 50 mg (2.2 mmol) Natrium in 10 ml Ethanol zugetropft. Nach 10 min kühlt man auf –10°C ab, fügt 158 mg (1.0 mmol) **22** in 2 ml Ethanol zu und rührt bei –5°C bis Totalumsatz (DC, 15 min). Nach Zugabe von 200 ml Wasser extrahiert man fünfmal mit je 20 ml Ether, trocknet und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird in wenig Toluol aufgenommen und an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/2 cm) mit Ether/Petrolether (30–50°C) (1:3) chromatographiert. Die rote Zone wird unter Argon aufgefangen und auf ca. 10 ml eingengt. Bei –30°C kristallisieren 68 mg (33%) **4** in dunkelvioletten, länglich-rechteckigen Blättchen, die unter Argon bei –60°C längere Zeit aufbewahrt werden können. Bei Raumtemp. und in Gegenwart von Sauerstoff polymerisiert **4** rasch. Nach Kristallisation aus Petrolether (100°C) Schmp. im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon 137–139°C (Probe bei 110°C eingetaucht und rasch aufgeheizt, beim langsamen Erwärmen kein Schmp., die Probe wird ab 140–150°C fast farblos (polymer)).

b) *Aus 20/21 durch Thermolyse*: Die Lösung von 1.0 g (4.85 mmol) **20/21** in 20 ml Argon-gesättigtem Acetonitril wird 30 min auf 130°C erhitzt ($t_{1/2}$ (130°C) ca. 5 min) und wie oben chromatographiert: 320 mg (32%, Rest polymer) **4**.

c) *Aus 20/21 durch Photolyse*: Die Lösung von 0.50 g (2.4 mmol) **20/21** in 300 ml Argon-gesättigtem Aceton wird mit pyrexgefiltertem Licht (Quecksilber-Hochdruckbrenner, 450 Watt) bis Totalumsatz (UV-Kontrolle, 30 min) belichtet. Chromatographisch isoliert man 115 mg (23%) **4**. Direkte Belichtung in Pentan mit durch Kupfernitrat-Lösung gefiltertem Licht ergibt 20–25% **4**. – IR (KBr): 3090, 3010, 2980, 1590, 1575, 1530, 1520, 1505, 1450, 1370, 1250, 1195, 1175, 990, 975, 970, 900, 830, 755, 620, 535 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 462$ (52300), 450 (sh, 49700), 428 (45000), 398 (sh, 25600), 370 (sh, 13500), 340 (sh, 7840), 288 (6400), 255 (sh, 10000), 237 (13500); (Acetonitril): 457, 426 (sh), 394 (sh), 368 (sh), 292, 244; (Methanol): 454, 425 nm (sh). – ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 6.83$ (ABCX, 4''-H), 6.79 (ABCX, 2''-H), 6.72 (ABCX, 3''-H), 6.50 (mc, 1', 2'-H), 6.41 (mc, 3'-H), 6.40 (mc, 1-H), 6.17 (mc, 4'-H), 6.00 (mc, 6-H), 5.78 (mc, 3-H), 5.76 (mc, 4-H), 5.72 (mc, 2-H), 5.70 (ABCX, 1''-H), 5.60 (mc, 5-H); $J_{1,2} = 12$, $J_{2,3} = 9$, $J_{5,6} = 12$, $J_{1',2'} = 5.5$, $J_{1',4'} = 1.8$, $J_{1',4''} = 0.5$, $J_{2',3'} = 1.8$, $J_{2',4'} = 1.8$, $J_{2',4''} = 1.0$, $J_{3',4'} = 5.5$, $J_{1'',2''} = 11.5$, $J_{2'',3''} = 13.5$, $J_{3'',4''} = 11.5$ Hz.

C₁₆H₁₄ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.88 H 6.87

1,3a-Dihydro-1-[3-[2,3-bis(methoxycarbonyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden]-1-propenyl]-2,3-azulencarbonsäure-dimethylester (**28**, Isomerengemisch): Die Lösung von 100 mg (0.49 mmol) **4** in 2.0 g (14.0 mmol) Acetylcidencarbonsäure-dimethylester (ADM) wird 3 h auf

80 °C erwärmt. Überschüss. ADM wird bei 10^{-4} Torr entfernt und der dunkelrote Rückstand durch PSC (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 8 : 2, $R_F(28) = 0.5$) gereinigt. 86 mg (35%, Rest polymer) **28** (Isomergemisch) in Form eines zersetzlichen, orangegelben Öls. – IR (Film): 3000, 2965, 2845, 1870, 1730, 1630, 1435, 1320, 1260, 1140, 1065 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.1\text{--}6.9$ (m), $6.6\text{--}6.4$ (m), $6.2\text{--}5.9$ (m), $5.4\text{--}4.85$ (m), $4.5\text{--}4.3$ (m), $4.2\text{--}4.0$ (m), $3.9\text{--}3.6$ (m und 4 s), $3.4\text{--}3.2$ (m).

1-[3-[2,3-Bis(methoxycarbonyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden]-1-propenyl]-2,3-azulencarbonsäure-dimethylester (29): Die Lösung von 80 mg (0.16 mmol) **28** in 10 ml Benzol wird nach Zugabe von 2.0 g (23.0 mmol) Mangandioxid unter intensivem Rühren unter Rückfluß gekocht. Nach 3 h zentrifugiert man die anorganischen Salze ab und wäscht diese noch zweimal mit ca. 10 ml Benzol. Aus dem Rückstand isoliert man durch PSC (Kieselgel, Ethylacetat/Benzol 1 : 1, $R_F(29) = 0.5$) 33 mg (41%, bez. auf **28**, Rest polymer) **29** als dunkelgrünes Öl, das nicht kristallisierte. – IR (Film): 3000, 2960, 2845, 1725, 1700, 1620, 1590, 1545, 1440, 1420, 1390, 1245, 1200, 1170, 1100, 1070, 1045, 945, 780, 730 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 590$ (620) (Absorptionsbeginn ca. 750 nm), 400 (sh, 5700), 365 (sh, 7600), 310 (31500), 290 (sh, 26200), 280 (24000), 233 nm (22300). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 9.55 (dd, 4-H), 8.58 (d, 8-H), 7.82 (br. t, 5-H), 7.53 (t, 6-H)*, 7.46 (t, 7-H)*, 7.07 (mc, 5''-, 6''-H), 6.81 (d, 1'-H), 6.58 (dd, 2'-H), 5.26 (d, 3'-H), 4.61 (mc, 1''-H), 4.29 (mc, 4''-H), 4.04 (s, CH_3), 3.95 (s, CH_3), 3.84 (s, CH_3), 3.82 (s, CH_3); $J_{4,5} = 10$, $J_{4,6} = 0.5\text{--}1.0$, $J_{5,6} = J_{6,7} = J_{7,8} = 10$, $J_{1',2'} = 16.0$, $J_{2',3'} = 10.5$, $J_{1'',4''} = 2.0$, $J_{1'',6''} = 3.0$, $J_{4'',5''} = 3.0$, $J_{5'',6''} = 5.0$ Hz. – MS (70 eV, Probertemp. 80 °C): u. a. $m/e = 489$ ($\text{M}^{\oplus} + 1$, 5%), 488 (M^{\oplus} , 62), 487 (43), 486 (20), 485 (18), 473 (55), 472 (47), 458 (65), 457 (76), 452 (58), 451 (21), 426 (39), 346 (58), 345 (28), 235 (43), 233 (71), 196 (81), 194 (100).

Photolyse von 4

a) Entgaste Lösungen von **4** in Cyclohexan bzw. Benzol (ca. 5 mg/10 ml) werden in einem Pyrexgefäß (Kupfernitrat-Filterlösung) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (450 Watt) bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion wird HPL-chromatographisch verfolgt (Kieselgel, Cyclohexan, UV-Detektor: 460 nm). Nach ca. 14 h sind 90% **4** polymerisiert. Es entsteht ein neues monomeres Produkt ($\lambda_{\text{max}} = 460$ nm) mit geringfügig kürzerer Retention; es handelt sich wahrscheinlich um **3** (Verhältnis **3** : **4** ca. 3 : 97).

b) Bei der Aceton-sensibilisierten Belichtung von **4** (Pyrexfilter, ca. 5 mg/10 ml) sind nach 5 h 90% **4** zerstört. Das Verhältnis **3** : **4** beträgt ca. 3 : 97).

Thermolyse von 4: Die entgaste ca. 0.5 M Lösung von 4 mg **4** in 0.4 ml CDCl_3 bzw. CD_3CN (über bas. Aluminiumoxid, Akt. I, filtriert) wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen erhitzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch grob ermittelten Halbwertszeiten von **4** sind (in beiden Lösungsmitteln) gleich: 85 min bei 80 °C, 17 min bei 130 °C. Während der Thermolyse konnten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (250 MHz) keine monomeren Produkte ausgemacht werden.

In UV-Konzentration (ca. 0.1 mg/10 ml, ca. $0.5 \cdot 10^{-4}$ M, CCl_4 , 80 °C) beträgt die Halbwertszeit von **4** 130 min. Auch hier gibt es keine Hinweise auf monomere Produkte.

Gasphasenthermolyse von 4: 300 mg (1.45 mmol) **4** werden bei 500 °C und ca. 10^{-3} Torr pyrolysiert²⁰). Dazu wird die Probe bei 150–180 °C verdampft; es verbleiben 180 mg eines nicht verdampfbaren, hochmolekularen Anteils. In der zweiten Kühlfalle (–196 °C, flüss. N_2) wird Benzol aufgefangen. Das Pyrolysat wird mit Methylenchlorid aus der ersten Kühlfalle eluiert und über eine Kieselgelsäule (2/2 cm, Methylenchlorid) von Polymeren befreit. Das blaue Eluat engt man vorsichtig i. Vak. ein und sublimiert den kristallinen Rückstand bei 50 °C/100 Torr: 31 mg (42% bez. auf verdampftes **4**) Azulen, Schmp. 98 °C, $^1\text{H-NMR}$, UV.

3-(2-Propinyl)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol (33): Zu 3.0 g (0.13 mmol) Magnesiumspänen, 200 mg Quecksilber(II)-chlorid und 100 ml Ether tropft man die Lösung von 14.3 g (0.12 mol) dest. Propargylbromid in 30 ml Ether innerhalb von ca. 1 h so, daß die Innentemp. 20°C nicht überschreitet²⁸). Man rührt noch 1 h bei 0–5°C und tropft dann bei –30 bis –40°C die Lösung von 10.6 g (0.10 mmol) **6** in 50 ml Ether zu. Nach Erwärmen auf 10°C (ca. 0.5 h) gießt man 100 ml einer gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zu, extrahiert die wäbr. Phase mit 100 ml Ether, trocknet und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus 50 ml Ether bei –60°C kristallisiert: 11.5 g (79%) **33** als feine, farblose Nadeln, Schmp. 57–58°C. – IR (KBr): 3400, 3280, 3035, 2920, 2115, 1355, 1225, 1210, 1105, 1080, 1045, 995, 920, 880, 765, 730, 685, 650, 625, 550 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.83 (d, 1'-H), 2.19 (br. s, OH), 2.13 (t, 3'-H), 1.84 (mc, 1(5)-H)*, 1.65 (mc, 6(7)-H)*, 1.37 (mc, 2(4)-H); *J*_{1,3'} = 2.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 87.2 (s, C-3), 81.7 (d, C-2'), 70.1 (d, C-3'), 32.0 (d, C-2(4)), 27.2 (t, C-1'), 16.6 (d, C-1(5))* , 16.0 (d, C-6(7))* . C₁₀H₁₀O (146.2) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.00 H 6.65

3-(2-Propinyliden)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (34): Zu einer Lösung von 500 mg (3.4 mmol) **33** in 5 ml Pyridin tropft man bei –30°C unter Rühren 700 mg (4.3 mmol) Phosphoroxchlorid³⁰ in 1 ml Pyridin so, daß die Innentemp. –10°C nicht übersteigt. Man rührt noch 10 min bei dieser Temp., gießt auf 30 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 10 ml Methylchlorid. Nach Trocknen wird i. Vak. eingeengt. PSC (Kieselgel, CCl₄, *R*_F = 0.7–0.8) ergibt 127 mg (29%) **34** als farbloses Öl, das nach kurzer Zeit erstarrt, Schmp. 47°C. Für die Elementaranalyse wurde bei 10⁻² Torr/40°C sublimiert. – IR (KBr): 3440, 3280, 3175, 2920, 2850, 2085, 1645, 1355, 1070, 990, 910, 870, 840, 790, 745, 690, 675, 660, 590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.49 (d, 1'-H), 2.72 (d, 3'-H), 2.0–1.95 (m, 1(7)-, 2-, 5(6)-H), 1.52 (mc, 4-H); *J*_{1,3'} = 2.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165.9 (C-3), 95.2 (C-1'), 82.5 (C-2'), 76.5 (C-3'), 25.7 (C-2), 24.2 (C-4), 20.3 (C-1(7))* , 20.1 (C-5(6))* .

C₁₀H₈ (128.2) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.52 H 5.98

4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-2-butin-1-ol (35): Zu einer Lösung von 1.28 g (10.0 mmol) **34** in 10 ml THF tropft man unter Rühren bei –50°C 13.6 mmol Methylolithium (8.0 ml einer 1.7 M Lösung in Ether), erwärmt auf 10°C und gibt nach beendeter Methanentwicklung (ca. 10 min) 1.0 g (33.0 mmol) Paraformaldehyd^{30,31} zu. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, gießt auf 50 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 30 ml Ether. Die organische Phase wird getrocknet und i. Vak. eingeengt: 1.4 g gelbbrauner Rückstand. PSC [Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:1, *R*_F(**35**) = 0.4] ergibt 0.7 g (44%) **35** als gelbliches zersetzliches Öl. – IR (Film): 3350, 3035, 2920, 2860, 2200, 1660, 1365, 1230, 1160, 1150, 1010, 900, 870, 800, 770, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.57 (t, 4-H), 4.32 (d, 1-H), 2.95 (mc, OH), 2.0–1.7 (m, 1'(7')-, 2', 5'(6')-H), 1.52 (mc, 4'-H); *J*_{1,4} = 2.0 Hz.

4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-2-butinal (36): Eine Lösung von 5.0 g (36.0 mmol) **35** in 250 ml Aceton wird mit 50.0 g (575.0 mmol) Mangandioxid intensiv gerührt. Nach 2 h wird das Mangandioxid abzentrifugiert und zweimal mit je 200 ml Aceton gewaschen. Nach Einengen i. Vak. 5.5 g eines zähen, braunen Rückstands. Bei der Säulenchromatographie an Kieselgel (30/5 cm) mit Ether/Petrolether (30–50°C) (4:3) eluiert man zunächst 0.8 g restliches **35** und anschließend 1.9 g (46%, bez. auf Umsatz) **36** als gelbes, leicht zersetzliches Öl. Die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit von **36** (ca. 10 mg/0.4 ml CD₃CN) bei 130°C beträgt ca. 8 min. – IR (Film): 3080, 2850, 2160, 1655, 1625, 1385, 1230, 1175, 990, 950, 900, 840, 805, 745, 675, 650 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} = 300 nm. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 9.30 (d, 1-H), 5.78 (d, 4-H), 2.15–1.9 (m, 1'(7')-, 2', 5'(6')-H), 1.65 (mc, 4'-H); *J*_{1,4} = 1.3 Hz.

3-[4-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-2-butinyliden]tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (37): Zur Lösung von 100 mg (4.4 mmol) Natrium in 20 ml Ethanol gibt man bei 0–5°C 1.2 g (18.0 mmol)

Cyclopentadien, nach 20 min 250 mg (1.6 mmol) **36** in 2 ml Ethanol. Nach Totalumsatz (30–45 min, 5°C, DC) wird i. Vak. eingeengt, der braune Rückstand in wenig Ether aufgenommen und an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/2 cm) mit Ether/Petrolether (30–50°C) (1:3) gereinigt. Aus der roten Zone erhält man 170 mg eines feinkristallinen Pulvers, das aus 2 ml Pentan bei –60°C kristallisiert wird: 140 mg (43%) feine, hellrote Nadeln, die bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen (unter Schutzgas) bei ca. 135°C (Zers.) schmelzen. Bei langsamem Erhitzen verkohlt die Substanz ohne erkennbaren Schmelzvorgang. – IR (KBr): 3055, 2145, 1640, 1585, 1460, 1365, 1225, 1200, 1065, 975, 890, 860, 830, 790, 755, 735, 610 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 364$ (23600), 302 (12500), 285 (sh, 11700), 230 nm (13200). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 360 MHz): $\delta = 6.46$ (mc, 2''-, 3''-H), 6.45 (mc, 4'-H), 6.41 (mc, 4''-H), 6.20 (mc, 5''-H), 5.96 (d, 1'-H), 2.09 (mc, 1(7)-H), 2.06 (mc, 5(6)-H), 2.00 (mc, 2-H), 1.72 (mc, 4-H); $J_{1,2} = 4.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{4,5} = 4.5$, $J_{1',4'} = 2.5$, $J_{2',4'} = J_{2',5''} = J_{3',4''} = J_{3',5''} = 1.5$, $J_{4'',5''} = 5.5$ Hz. – MS (70 eV, Probestemp. 80°C): u. a. $m/e = 205$ (M⁺ + 1, 8%), 204 (M⁺, 48), 203 (41), 202 (10).

C₁₆H₁₂ (204.3) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.01 H 6.00

3-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ylidenmethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-carbonsäuremethylester (**41**): Zu einer Lösung von 12.1 g (40.0 mmol) **40**⁷⁾ in 40 ml THF werden unter Rühren portionsweise 0.46 g (40.0 mmol) Natriumhydrid so gegeben, daß die Innentemp. 20°C nicht übersteigt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlt man auf –20°C, tropft eine Lösung von 4.24 g (40.0 mmol) **6** in 20 ml THF zu, läßt innerhalb von 30 min auf 20°C erwärmen und rührt weitere 30 min. Man gießt die blaßgelbe Lösung auf 200 ml Eiswasser, extrahiert mit Ether, trocknet und engt i. Vak. ein: 10.4 g zäher Rückstand. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, 40/5 cm, Methylenchlorid) 8.0 g (80%) **41** als zähes Öl. – IR (Film): 3070, 2945, 2870, 1690, 1640, 1560, 1430, 1370, 1275, 1240, 1220, 1160, 1095, 900, 850, 745 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 302$ nm (21500). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.14$ (s, 1'-H), 3.65 (s, CH₃), 3.46 (mc, 4-H)*, 3.20 (mc, 1-H)*, 2.05–1.1 (m, 5-, 6-, 7-, 1''-, 2''-, 4''-, 5''-, 6''-, 7''-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 166.1$ (C=O), 157.8 (C-3)*, 156.7 (C-2)*, 131.0 (C-3), 112.8 (C-1'), 50.9 (OCH₃), 47.2, 46.5, 43.2 (C-1, -4, -7), 28.4, 26.7 (C-5, -6), 25.4 (C-2'')**, 22.7 (C-4'')**, 21.3, 20.8, 18.6, 18.5 (C-1'', -5'', -6'', -7'').

3-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ylidenmethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-methanol (**42**): Zu einer Suspension von 0.76 g (20.0 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Ether tropft man bei –30°C unter Rühren die Lösung von 5.08 g (20.0 mmol) **41** in 20 ml Ether. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. kühlt man auf –30°C ab und tropft langsam 30 ml 10proz. Natronlauge zu. Die wäßr. Phase wird dreimal mit 50 ml Ether extrahiert, die organische Phase getrocknet und i. Vak. eingeengt: 4.5 g **42** als blaßgelbes Öl, das für die weitere Umsetzung verwendet werden kann. Chromatographisch [Kieselgel, 30/4 cm, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:1] isoliert man 3.9 g (86%) reines (¹H-NMR) **42**. – IR (Film): 3320, 3060, 2950, 2855, 1660, 1440, 1345, 1275, 1230, 1110, 1065, 1040, 990, 890, 860, 775, 745 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 264$ nm (16400). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 6.21$ (s, 1'-H), 4.21 (AB, CH₂O, $J = 13$ Hz), 3.26 (mc, 1-H)*, 3.02 (mc, 4-H)*, 2.78 (br. s, OH), 1.95–1.05 (m, 5-, 6-, 7-, 1''-, 2''-, 4''-, 6''-, 7''-H).

3-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ylidenmethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-carbaldehyd (**43**): 2.26 g (10.0 mmol) **42** werden in 50 ml Aceton zusammen mit 15.0 g (172.0 mmol) Mangandioxid intensiv gerührt. Nach 14 h wird zentrifugiert, dreimal mit je 50 ml Aceton gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt: 1.8 g eines braunen Öls, aus dem man durch PSC [Kieselgel, Ether/Petrolether (30–50°C) 1:1] 1.05 g (47%) **43** ($R_F = 0.3$) als gelbstichiges Öl isoliert. – IR (Film): 3065, 2950, 2870, 1625, 1550, 1445, 1370, 1275, 1230, 1205, 1110, 1070, 850, 745, 700 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 322$ nm (23600). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 9.98$ (s, CHO), 6.92 (s, 1'-H), 3.48 (mc, 4-H)*, 3.34 (mc, 1-H)*, 1.15–2.05 (m, 5-, 6-, 7-, 1''-, 2''-, 4''-,

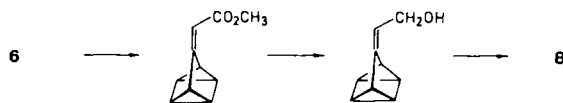
5''-, 6''-, 7''-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 185.8$ (CHO), 163.2 (C-3'')*, 159.0 (C-2)*, 141.4 (C-3), 109.4 (C-1'), 47.5 (C-1), 46.3 (C-7), 39.6 (C-4), 28.4 (C-4''), 26.4, 25.5 (C-5, -6), 23.2 (C-2''), 21.5, 21.0, 19.1, 19.0 (C-1'', -5'', -6'', -7'').

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus 100 mg **43** und 200 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml Pyridin/Chloroform (1:1). Aus 2-Propanol feine, dunkelrote Blättchen, Schmp. 92–94°C (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (404.4) Ber. C 65.33 H 4.99 N 13.86 Gef. C 65.28 N 5.12 N 13.43

3-(2-(6-Fulvenyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-ylmethylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (44**):** Eine Lösung von 200 mg (8.7 mmol) Natrium in 20 ml Ethanol wird bei 0–5°C mit 2.0 g (30.3 mmol) Cyclopentadien versetzt. Nach 20 min gibt man 500 mg (2.2 mmol) **43** zu, rührt 4 h bei Raumtemp., engt dann bei 10^{-2} Torr ein, nimmt den Rückstand in wenig Ether auf und chromatographiert an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/3 cm) mit Ether/Petrolether (30–50°C) (1:5). Aus der roten Zone erhält man 255 mg (42%) **44** als rotes, zersetzliches Öl, welches nicht kristallisiert werden konnte. – IR (Film): 3075, 2960, 2950, 2920, 2870, 1645, 1580, 1525, 1455, 1395, 1365, 1340, 1305, 1275, 1115, 1075, 990, 980, 960, 955, 625 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 396$ nm (ca. 40000). – ^1H -NMR ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ 3:1, 250 MHz): $\delta = 7.10$ (s, 6'''-H), 6.67 (mc, 1'''-H), 6.65 (s, 1'-H), 6.51 (mc, 2'''-H), 6.38 (mc, 3'''-H), 6.23 (mc, 4'''-H), 3.51 (mc, 4''-H), 3.36 (mc, 1''-H), 1.9–1.15 (m, 1-, 2-, 4-, 5-, 6-, 7-, 5'', 6'', 7''-H); $J_{1''',3'''} = 1.5$, $J_{1''',4'''} = 2.0$, $J_{1''',6'''} \approx 0.5$, $J_{2''',3'''} = 2.0$, $J_{2''',4'''} = 1.5$, $J_{2''',6'''} = 1.5$, $J_{3''',4'''} = 5.0$, $J_{3''',6'''} < 1$, $J_{4''',6'''} \approx 0.5$. – MS (70 eV, Probestemp. 50°C): u. a. $m/e = 273$ ($\text{M}^{\oplus} + 1$, 5%), 272 (M^{\oplus} , 22), 271 (25), 244 (52), 243 (75), 241 (20), 239 (14), 231 (100).

42. *Mittel.*: O. Schweikert, T. Netscher, G. L. McMullen, L. Knothe und H. Prinzbach, Chem. Ber. 117, 2006 (1984), vorstehend, und dort zit. Lit.
- O. Schweikert, T. Netscher, L. Knothe und H. Prinzbach, Chem. Ber. 117, 2045 (1984), und dort zit. Lit.
- H. Prinzbach und W. Rosswog, Angew. Chem. 73, 543 (1961); Tetrahedron Lett. 1963, 1217.
- M. Neuenschwander und W. K. Schenk, Chimia 26, 194 (1972); W. K. Schenk, R. Kyburz und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 58, 1099 (1975); vgl. auch G. Seitz, R. A. Olsen und T. Kämpchen, Chem. Ber. 115, 3756 (1982).
- H. Babsch und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1978, 645; H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke, Chem. Ber. 114, 1697 (1981); H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz und H. Prinzbach, ebenda 114, 1679 (1981).
- D. J. Bertelli, C. Golino und D. L. Dreyer, J. Am. Chem. Soc. 86, 3329 (1964); vgl. W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl und K. M. Rapp, Chem. Ber. 116, 1154 (1983), und dort zit. Lit.
- O. Schweikert, Dissertation, Univ. Freiburg 1980.
- Die Isolierung chinoider C1''–C4''-überbrückter Analoger von **3** (1-Cycloheptatrienyliiden-4-cyclopentadienyliiden-2,5-cyclohexadiene) dürfte an ihrer hohen Reaktivität gescheitert sein: T. Niem und M. D. Rausch, J. Org. Chem. 42, 275 (1977).
- R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969); P. G. Gassmann und D. S. Patton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7276 (1968); P. R. Story und S. Fahrenholtz, ebenda 86, 1270 (1964).
- In einer verbesserten Synthese⁷⁾ setzt man **6** mit Trimethylphosphonoacetat¹¹⁾ um (73%), reduziert mit LiAlH_4 (89%) und oxidiert mit MnO_2 (48%).



¹¹⁾ W. S. Wadsworth jr. und W. D. Emmons, Org. Synth., Coll. Vol. V, 547, (1973).

¹²⁾ H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, 2129; vgl. Y. Sugihara, T. Sugimura und I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 104, 4295 (1982).

- ¹³⁾ Auch die Thermolyse des Cyclopentadienylidennorbornadiens **A** führt zu **1** (42%), die des 7-Propenylidennorbornadiens **B** u. a. zu Vinylheptafulven **C** (*A. Riemann*, Dissertation, Univ. Marburg 1982; wir danken Herrn Prof. *R. W. Hoffmann* für diese Informationen).



- ¹⁴⁾ *R. S. Burden* und *L. Crombie*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2477.
¹⁵⁾ *R. H. Wollenberg* und *R. Peries*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 297; *R. H. Wollenberg*, ebenda **1978**, 717.
¹⁶⁾ *J. B. Carlton*, *R. H. Levin* und *J. Clardy*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6068 (1967); *J. B. Carlton* und *R. H. Levin*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3761; *P. Warner* und *S.-C. Chang*, ebenda **1979**, 4141; *W. M. Bandaranayake*, *J. E. Banfield*, *D. S. C. Black*, *G. D. Fallon* und *B. M. Gatehouse*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 162.
¹⁷⁾ *H. Prinzbach*, *K. Weidmann*, *S. Trah* und *L. Knothe*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2541; *K.-H. Lehr*, *J. Werp*, *H. Bingmann*, *C. Krüger* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **115**, 1835 (1982).
¹⁸⁾ *C. D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4273 (1966); *G. Kaupp* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **104**, 182 (1971); *E. Haselbach* und *H.-D. Martin*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 472 (1974), und dort zit. Lit.
¹⁹⁾ *H. Prinzbach* und *H. Sauter*, *Angew. Chem.* **84**, 115 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 133 (1972).
²⁰⁾ *A. Beck*, *H. Bingmann*, *S. Kagabu*, *L. Knothe*, *E. Hädicke* und *H. Prinzbach*, *Chem. Ber.* **116**, 1963 (1983).
²¹⁾ *D. J. Bertelli*, *T. G. Andrews jr.* und *P. O. Crews*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5286 (1969).
²²⁾ *R. Hollenstein*, *A. Mooser*, *M. Neuenschwander* und *W. v. Philipsborn*, *Angew. Chem.* **86**, 595 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 551 (1974); *L. Knothe*, *H. Prinzbach* und *H. Fritz*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687.
²³⁾ *J. J. Gajewski* und *C. J. Cavender*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1057; *E. N. Marvell*, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, N.Y. 1980, *J. J. Gajewski*, *Hydrocarbon Thermal Isomerisations*, Academic Press, N.Y. 1981.
²⁴⁾ *H. Prinzbach* und *H.-J. Herr*, *Angew. Chem.* **84**, 117 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 135 (1972).
²⁵⁾ *W. v. E. Doering* und *G. H. Beasley*, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973); *S. W. Orchard* und *B. A. Thrush*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 14.
²⁶⁾ *K. Ziegler* und *K. Hafner*, *Angew. Chem.* **67**, 301 (1955).
²⁷⁾ *H. Dürr* und *H. Kober*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1941; *H. Dürr*, *H. Kober* und *M. Kausch*, ebenda **1975**, 1945; *H. Dürr*, *Thermochem.* **6**, 71 (1982).
²⁸⁾ *A. Beck*, *D. Hunkler* und *H. Prinzbach*, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 2151.
²⁹⁾ *H. B. Henbest*, *E. R. H. Jones* und *I. M. S. Walls*, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3646.
³⁰⁾ *L. Brandsma*, *Preparative Acetylenic Chemistry*, S. 69, 109f, 168, Elsevier, Amsterdam 1971.
³¹⁾ *W. Ziegenbein* in *Chemistry of Acetylenes* (*H. G. Viehe*, Hrsg.), S. 209, M. Dekker, New York 1969; *V. Jäger* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V, 2a, S. 517, Thieme, Stuttgart 1972.

[272/83]