

Brückenkopf-olefinische Isomere des Triquinacens: Derivate des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8- und -1,6,8-triens¹⁾

Holger Butenschön und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

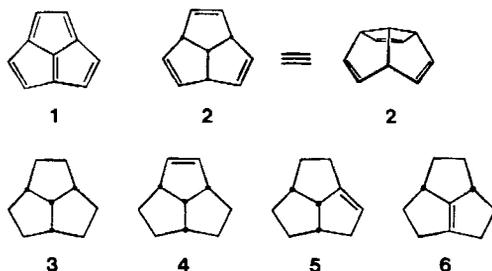
Eingegangen am 16. Juli 1984

Brückenkopf-Mono- **12** und -Dihalogenide **13** des Triquinacens (**2**) reagieren mit weichen Nucleophilen im Sinne einer *syn*-stereoselektiven S_N2'-Reaktion zu Derivaten des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-triens **15** bzw. **17** und des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,6,8-triens **18**. Die relative Stabilität dieser Brückenkopf-Olefine wird anhand von Kraftfeld-Rechnungen sowie semiempirischen MNDO-Rechnungen diskutiert.

Bridgehead Olefinic Isomers of Triquinacene: Derivatives of Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8- and -1,6,8-triene¹⁾

Bridgehead halides **12** and **13** of triquinacene (**2**) with soft nucleophiles undergo a *syn*-stereoselective S_N2' reaction forming derivatives of tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-triene **15** and **17**, respectively, and of tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,6,8-triene **18**. The relative stability of these bridgehead olefins is discussed with regard to force field calculations as well as semiempirical MNDO calculations.

Das bisher unbekannte, fünffach ungesättigte, gekreuzt konjugierte Acepentalen (**1**²⁾, Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,4,6,8-pentaen besitzt das gleiche Kohlenstoffgerüst wie Triquinacen (**2**, Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-trien)^{3,4)}. Grundsätzlich kommt **2** als potentieller Vorläufer für **1** in Frage³⁾, falls es gelingt, zwei zusätzliche Doppelbindungen in das **2**-Gerüst einzuführen. Dabei erscheint bereits auf den ersten Blick erschwerend, daß in **1** eine der Doppelbindungen zwischen zwei Brückenköpfen liegt und zwei weitere von je einem Brückenkopf ausgehen. Immerhin ist das nicht ebene Triquinacen (**2**) von den 16 isomeren Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decatrienen nicht nur dasjenige mit der höchsten Symmetrie (C_{3v}), sondern auch das einzige ohne

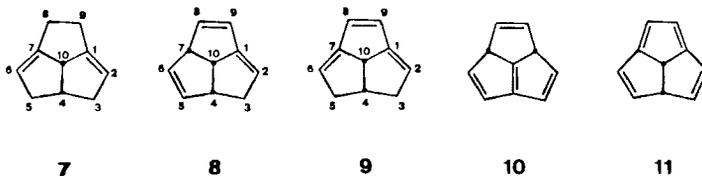


Brückenkopf-Doppelbindung. Um abzuschätzen, welchen Aufwand an Spannungsenergie der Übergang von **2** nach **1** bedeutet, wurden zunächst für die drei möglichen Anordnungen einer Doppelbindung im Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decan-Gerüst, d. h. für das gesättigte **3** und die drei isomeren Monoolefine **4–6**, Kraftfeld-Rechnungen⁵⁾ durchgeführt. Durch Vergleich dieser Daten mit den entsprechenden Ergebnissen für das Dien **7**, die Triene **2, 8, 9** und Tetraene **10, 11** können mögliche Stabilisierungseffekte aufgrund von Konjugation erfaßt werden.

Kraftfeld-Rechnungen für Verbindungen mit Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decan-Gerüst

Zum Verständnis der Eigenschaften gespannter Olefine haben sich in den letzten 10 Jahren Kraftfeld-Rechnungen bewährt, die sowohl brauchbare Aussagen über die Geometrie als auch über die Bildungsenthalpien und die Spannungsenergien liefern können^{5,6)}. Als nützliches Kriterium für die kinetische Stabilität von Olefinen wurde von *Maier* und *Schleyer*^{6b)} die olefinische Spannung (olefinic strain, OS) als die Differenz zwischen der Spannungsenergie des gesättigten und des ungesättigten Systems – jeweils in der energieärmsten Konformation – definiert. Danach sollte ein Olefin bei Raumtemperatur isolierbar sein, wenn sein OS-Wert kleiner als 17 kcal/mol ist. Olefine mit OS-Werten zwischen 17 und 21 kcal/mol sind bei tiefer Temperatur beobachtbar, und Olefine mit größeren OS-Werten als 21 kcal/mol sind bestenfalls durch Isolierung in einer Matrix oder durch Abfangexperimente nachweisbar.

Mit Recht wurde von anderen Autoren^{6a)} kritisiert, daß es sich bei der so definierten olefinischen Spannung um eine thermodynamische Größe handelt, mit der eigentlich nicht die kinetische Stabilität von Olefinen beschrieben werden kann. *Maier* und *Schleyer* betonten aber den Vorteil, daß die OS-Werte meßbare Größen sind und diese als Stabilitätskriterium bisher immerhin den experimentellen Überprüfungen standhielten^{6b)}.



Nach Kraftfeld-Rechnungen besitzen das Monoolefin **4** und Triquinacen (**2**) negative OS-Werte (s. Tab. 1), dies liegt an der im Vergleich zum gesättigten **3** verminderten ekliptischen Wechselwirkung vicinaler Wasserstoffatome. **5** sollte mit einem positiven OS-Wert von 4.39 kcal/mol ein isolierbares Brückenkopf-Olefin sein. **6** und **7** weisen jedoch so hohe OS-Werte auf, daß sie bei Raumtemperatur nicht stabil sein sollten. Dies dürfte bei **6** darauf zurückzuführen sein, daß die gespannte, vierfach substituierte Doppelbindung ausschließlich einem symmetrischen „out-of-plane bending“ (oop-bending)⁷⁾ unterworfen ist. Bemerkenswerterweise sagen jedoch *Rooney* et al. auf der Basis palladiumkatalysierter H-D-Austauschreaktionen für **6** eine gewisse Stabilität voraus⁸⁾.

Wie auch in **6** können in **7** die drei Verzerrungstypen einer olefinischen Doppelbindung nicht zum energetisch günstigsten Zustand kombiniert werden, da sie einander symmetrisch entgegengewirken.

Tab. 1. Aus Kraftfeld-Rechnungen ermittelte Bildungsenthalpien (ΔH_f^0), Spannungsenergien (SE) und olefinische Spannungen (OS) einiger Olefine mit Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decan-Gerüst

Verb.	Programm ^{a)}	ΔH_f^0 ^{b)}	SE ^{b)}	OS ^{b)}	Lit.
3	MM 1	-19.52	17.32	-	9)
	MMP 2	-19.15	22.82	-	10)
4	MM 1	6.83	15.37	-1.93	9)
5	MM 1	10.96	21.71	4.39	9)
6	MM 1	23.16	36.13	18.81	9)
2	MM 1	59.94	11.88	-5.44	9)
	MMP 2	59.83	19.30	-3.52	10)
7	MM 2	48.63	39.39	19.49	
8	MMP 2	70.87	32.79	9.97	10)
9	MMP 2	83.71	49.73	26.91	10)
10	MMP 2	104.28	45.09	22.27	10)
11	MMP 2	119.85	63.28	40.46	10)
1	MMP 2	153.81	77.08	54.26	

a) MM 1 vgl. Lit.^{6d)}, MM 2 vgl. Lit.^{6f)}; die Abweichungen von OS-Werten zwischen den beiden Programmen betragen bis zu 3 kcal/mol je Doppelbindung (vgl. Lit.^{6e)}); MMP 2¹⁰⁾. - b) In kcal/mol.

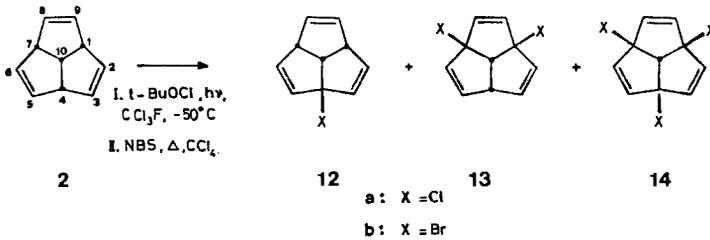
Die konjugierten Systeme **8** – **11** und **1** weisen relativ hohe OS-Werte auf. **8** hat einen OS-Wert unter 17 kcal/mol und ist tatsächlich ohne weiteres isolierbar¹¹⁾. **9** wurde bisher nicht dargestellt; immerhin sind von **10** 4,7-Bis(dialkylamino)-Derivate bekannt^{12,13)} und von **11** Übergangsmetallkomplexe dargestellt worden¹³⁾. Bei diesen konjugierten Olefinen wirken offensichtlich die Stabilisierung durch Konjugation und die Erhöhung der Spannungsenergie durch die höheren Valenzwinkel einander entgegen.

S_N-Reaktionen von 1-Halogen- und 1,4-Dihalogen-triquinacenen

Mit dem Ziel, geeignete Derivate des Triquinacens für Eliminierungen zu Tetraenen **10** und **11** oder gar dem Pentaen **1** darzustellen, haben wir die Möglichkeit des nucleophilen Austauschs von Halogen- gegen Aminosubstituenten an diesem System geprüft.

Chloride **12a** – **14a** sind durch Tieftemperatur-Photochlorierung des Triquinacens mit *tert*-Butylhypochlorit zugänglich, dabei kann durch entsprechende Dosierung des Reagens jedes der drei Chloride bevorzugt werden¹⁾. 1,4,7-Tribromtriquinacen (**14b**) kann nach *Agopian*¹⁴⁾ aus **2** mit einem Überschuß an *N*-Bromsuccinimid (NBS) erhalten werden.

Da es unter den von *Agopian* angegebenen Bedingungen nicht annähernd gelang, die Ausbeute von 69% zu reproduzieren, wurde die Vorschrift in verschiedenen Punkten abgewandelt. Optimale Ausbeuten wurden mit frisch umkristallisiertem, feingemörsertem NBS in Gegenwart katalytischer Mengen Dibenzoylperoxid in 2 h erzielt, wenn die Reaktionsmischungen nach Ende der Reaktion 4 h bei +2°C gehalten wurden, um vollständige Kristallisation des gebildeten Succinimids abzuwarten. So konnte die Ausbeute an **14b** auf 80% gesteigert werden, die Bromide **12b** und **13b** wurden mit weniger NBS mit 56% Gesamtausbeute als gaschromatographisch zu trennendes Gemisch erhalten. Mit rohem NBS entstand dagegen überwiegend das Bromadditionsprodukt von **2**, *trans*-2,3-Dibrom-2,3-dihydrotriquinacen.



Die Brückenkopf-Bromide **12b**–**14b** sind wie die entsprechenden Chloride **12a**–**14a** Feststoffe. In beiden Reihen liegen die Schmelzpunkte des Mono- und des Dihalogenids deutlich unter dem des Trihalogenids.

Während 1-Brom- (**12b**) und 1,4-Dibromtriquinacene (**13b**) wie auch **12a** und **13a** gegen Hydrolyse und thermische Belastung relativ empfindlich sind, zeichnet sich 1,4,7-Tribromtriquinacene (**14b**) wie auch **14a**¹⁾ durch deutlich höhere Beständigkeit aus. Es ist praktisch unempfindlich gegen Hydrolyse und thermisch so belastbar, daß es bei 100°C/0.1 Torr sublimiert werden kann.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Daten der einander entsprechenden Chloride und Bromide des Triquinacens (**2**) zeigt, daß der Unterschied in den Substituenten sich in der chemischen Verschiebung des zentralen Protons 10-H besonders stark niederschlägt (s. Tab. 2). Die Ursache hierfür dürfte in der unterschiedlichen magnetischen Anisotropie der Kohlenstoff-Halogen-Bindung liegen, die bei einem Torsionswinkel von praktisch 0° gegenüber 10-H optimal zur Wirkung kommt. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen der den halogenierten Brückenköpfen benachbarten vinyllischen Protonen fallen weit geringer aus.

Tab. 2. Physikalische Daten brückenkopfhalogenerter Triquinacene

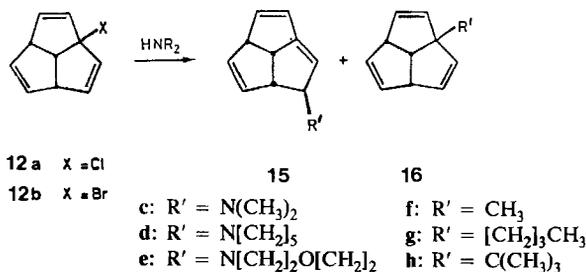
Verb.	Schmp. (°C)	¹ H-NMR-Daten ^{a)}								
		2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H
12a	41	5.77	5.77	3.94	5.56	5.56	3.94	5.77	5.77	3.94
12b	48	5.87	5.72	3.91	5.53	5.53	3.91	5.72	5.87	4.20
$\Delta\delta^b)$		0.10	-0.05	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.05	0.10	0.26
13a	46	5.88	5.88	—	5.68	5.68	4.09	5.68	5.68	4.15
13b	65	5.89	5.89	—	5.75	5.60	4.09	5.60	5.75	4.52
$\Delta\delta^b)$		0.01	0.01	—	0.07	-0.08	0.00	-0.08	0.07	0.37
14a	171	5.79	5.79	—	5.79	5.79	—	5.79	5.79	4.31
14b	128	5.79	5.79	—	5.79	5.79	—	5.79	5.79	4.98
$\Delta\delta^b)$		0.00	0.00	—	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.67

^{a)} Chemische Verschiebungen (270 MHz, CDCl₃) δ_{TMS} in ppm. — ^{b)} $\Delta\delta = \delta_b - \delta_a$ in ppm.

Bei der Hydrolyse und Methanolyse der Chloride **12a** und **13a** entstehen ausschließlich als Produkte einer S_N1-Reaktion die entsprechenden Brückenkopf-Alkohole bzw. -Methylether¹⁾. Im Gegensatz dazu reagieren die 1-Halogen-triquinacene **12** mit sekundären Aminen weit überwiegend zu den *exo*-3-(Dialkylamino)isotriquinacenen **15**^{11,15)}. Das Brückenkopf-Substitutionsprodukt **16** wurde lediglich mit Dimethylamin in gerin-

ger Menge gefunden (s. Tab. 3). Die Umsetzungen erfolgen bei Raumtemperatur in einem großen Überschuß Amin. Der Fortschritt der Reaktion zeigt sich an der Kristallisation des gebildeten Ammoniumsalzes. Bei den Chloriden **12a** und **13a** ist dies nach etwa 6 h zu beobachten, bei den Bromiden **12b** und **13b** dagegen schon nach 3–5 min.

Die Amine **15c–e** und **16c** fallen als hellgelbe Öle an, die an der Luft schnell dunkel werden.



Auch mit Lithiumalkylen reagierten **12a** und **b** unter Allylumlagerung. Während 1-Chlortriquinacen (**12a**) mit *n*-Butyllithium in quantitativer Ausbeute *exo*-3-Butylisotriquinacen (**15g**) liefert, ergeben **12a** mit Methyllithium und **12b** mit *tert*-Butyllithium jeweils neben dem *exo*-3-Alkylisotriquinacen **15** geringe Mengen der Brückenkopf-Substitutionsprodukte **16** (s. Tab. 3).

Tab. 3. Nucleophile Substitution von 1-Halogenotriquinacenen **12** zu *exo*-3-substituierten Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trienen **15**

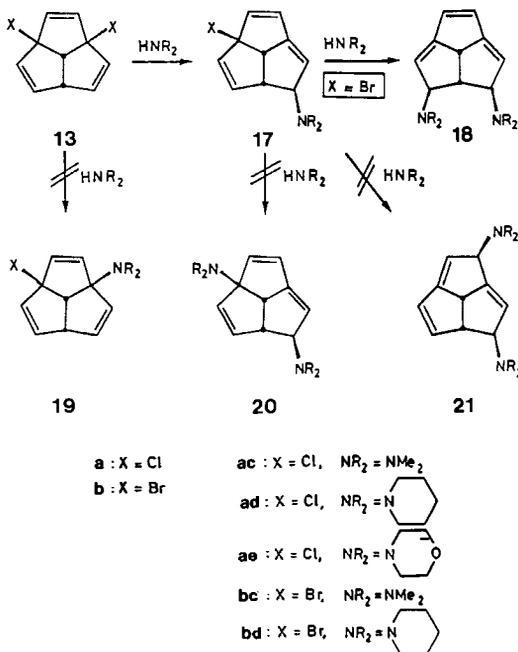
Edukt	Nucleophil	Produkt	Ausb. (%)	Bedingungen
12a	Dimethylamin	15c	35 (+10% 16c)	25°C, 5 d
12a	Piperidin	15d	90	25°C, 5 d
12a	Morpholin	15e	89	25°C, 5 d
12b	Piperidin	15d	87	25°C, 3 d
12a	Methyllithium	15f	11 (+3% 16f)	Hexan/Ether, N ₂ , 25°C, 12 h
12a	<i>n</i> -Butyllithium	15g	98	Hexan, N ₂ , -78°C, 1 h
12b	<i>tert</i> -Butyllithium	15h	12 (+3% 16h)	Hexan, N ₂ , -78°C, 2 h

Unter den gleichen Bedingungen wie **12** reagieren auch die 1,4-Dihalogenide **13** mit sekundären Aminen unter Allylumlagerung. Dabei bilden sich zunächst die *exo*-3-(Di-alkylamino)-7-halogenotriacyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-triene **17**. Die höhere Reaktivität des Dibromids **13b** zeigt sich nicht nur an der gegenüber der des Dichlorids **13a** erheblich kürzeren Reaktionsdauer, sondern auch an der raschen Weiterreaktion der Bromide **17b** mit dem in großem Überschuß vorhandenen sekundären Amin. Unter nochmaliger Allylumlagerung werden die vollständig konjugierten *exo*-3,*exo*-5-disubstituierten Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,6,8-triene **18** gebildet, während die entsprechenden Chloride **17a** unter den gleichen Bedingungen nicht weiterreagieren. Mit dieser Reaktion von

13b gelang erstmals der Zugang zu der interessanten Substanzklasse konjugierter doppelter Brückenkopf-Olefine mit Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decan-Gerüst.

Tab. 4. Nucleophile Substitutionen von 1,4-Dihalogen-triquinacenen **13** zu *exo*-3-(Dialkylamino)-7-halogen-tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trienen **17** und *exo*-3,*exo*-5-Bis(dialkylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,6,8-trienen **18**

Edukt	Nucleophil	Produkt	Ausb. (%)	Bedingungen
13a	Dimethylamin	17ac	38	25 °C, 3 d
13a	Piperidin	17ad	91	25 °C, 5 d
13a	Morpholin	17ae	53	25 °C, 5 d
13b	Dimethylamin	17bc	96	25 °C, 25 min
13b	Piperidin	17bd	94	25 °C, 25 min
13b	Dimethylamin	18c	95	25 °C, 5 d
13b	Piperidin	18d	97	25 °C, 14 d

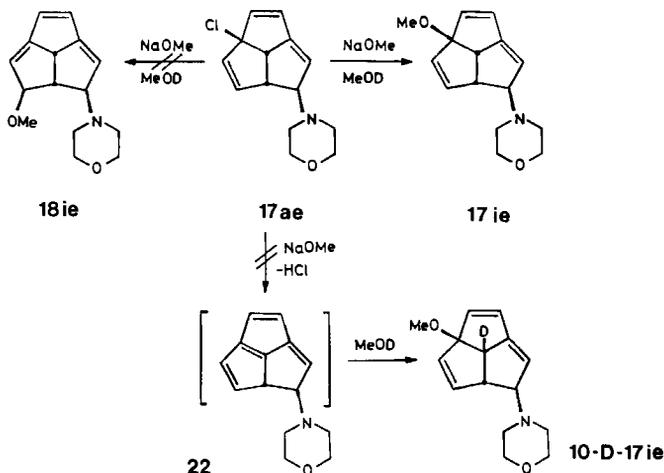


Substitutionsprodukte ohne Allylumlagerung wie **19** aus **13** oder **20** aus **17** wurden ebensowenig gebildet wie unvollständig konjugierte allylumlagererte Substitutionsprodukte **21** aus **13** über **17** (vgl. Tab. 4).

Die Aminverbindungen **17** und **18** fallen als hellgelbe Öle oder Feststoffe an, die sich an der Luft schnell dunkel verfärben. Um festzustellen, ob *exo*-3-(Dialkylamino)-7-halogen-tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-triene **17** mit Methoxid-Ionen zum S_N1-Produkt **17i** oder unter Allylumlagerung zu **18i** reagieren, wurde das Chlorid **17ae** mit einem 2.5fachen Überschuß Natriummethylat in CH₃OD behandelt. Nach zwei Tagen

bei 25 °C ohne feststellbaren Umsatz wurde 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich mit 71% isolierter Ausbeute der Methylether **17ie**.

Da sich die Reaktionsmischung während des Kochens intensiv gelb färbte, wurde zunächst eine Fulven-Zwischenstufe **22** vermutet, doch muß ein solcher Eliminierungs-Additions-Mechanismus über **22** ausgeschlossen werden, weil das Endprodukt **17ie** eindeutig kein Deuterium in der 10-Position enthielt.



Versuche zur Quartärisierung verliefen nur bei den Dimethylaminoverbindungen **15c** und **17ac** befriedigend; sie ließen sich in ihre Methoiodide umwandeln. In den anderen Fällen wurden nur Bräunungsprodukte undefinierter Zusammensetzung isoliert. Es ist zu vermuten, daß die quartären Salze schnell tertiäres Amin abspalten. Die so gebildeten Polyolefine dürften unbeständig sein.

Die Derivate des Isotriquinacens **15** bzw. **17** und des Isoisotriquinacens **18** wurden anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren charakterisiert (s. Tab. 5). **15** und **17** weisen als völlig unsymmetrische Verbindungen in ihren Spektren eine Vielzahl von Spin-Spin-Kopplungen auf, die durch Doppelresonanzexperimente zugeordnet wurden. Die *exo*-Konfiguration der substituierten Verbindungen **15**, **17** und **18** folgt klar aus den Werten für ³J_{3,4}, die in keinem Fall 2.6 Hz übersteigen. Dies zeigt, daß der Torsionswinkel zwischen 3- und 4-H größer als 60° ist, und daß 3-H daher in der *endo*-Position steht¹⁶⁾. Zum Vergleich wurde Isotriquinacen (**8**) dargestellt¹¹⁾. Die Kopplung zwischen *endo*-3-H und 4-H ergab sich zu 2.0 Hz, die zwischen *exo*-3-H und 4-H zu 5.8 Hz.

Unterschiedliche Substituenten an C-7 beeinflussen die chemische Verschiebung von 10-H deutlich stärker als die der ebenfalls benachbarten 6- und 8-H. Dies wurde schon bei den Brückenkopf-Halogeniden des Triquinacens (**2**) beobachtet und trifft auch für die Derivate von **8** zu. So führt der Ersatz von Chlor in **17ac** durch Brom zu einer Entschirmung von 0.42 ppm für 10-H (6-H: Δδ = -0.06 ppm, 8-H: Δδ = -0.01 ppm). Umgekehrt führt der Ersatz von Chlor in **17ae** durch eine Methoxygruppe zu einer zusätzlichen Abschirmung von 0.32 ppm für 10-H (6-H: Δδ = + 0.14 ppm, 8-H: Δδ = + 0.03 ppm).

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten^{b)} der Verbindungen **15**, **17**, **18** und **8**

Verb.	LM ^{a)}	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	9-H	10-H	$^3J_{3,4}$ ^{c)}
15c	CDCl_3	5.24	3.60	3.03	5.26	5.43	3.33	6.04	6.10	3.74	2.2
15d	CDCl_3	5.33	3.77	3.18	5.36	5.52	3.39	6.15	6.20	3.79	1.9
15e	CDCl_3	5.27	^{d)}	3.09	5.29	5.45	3.33	6.08	6.15	3.71	2.0
15f	CDCl_3	5.41	2.95	2.80	5.39	5.59	3.42	6.07	6.20	3.89	2.1
15g	CDCl_3	5.41	2.79	2.86	5.38	5.56	3.39	6.06	6.19	3.83	2.3
15h	CDCl_3	5.32	2.63	3.04	5.39	5.53	3.39	6.07	6.19	3.77	2.6
17ac	CDCl_3	5.35	3.70	3.28	5.50	5.60	—	6.10	6.28	3.89	2.2
17ad	CDCl_3	5.41	3.78	3.22	5.52	5.64	—	6.12	6.29	3.97	2.2
17ae	CDCl_3	5.33	3.67	3.30	5.49	5.58	—	6.09	6.25	3.92	2.4
17bc	CDCl_3	5.26	3.62	3.22	5.30	5.54	—	6.09	6.22	4.31	2.5
17bd	C_6D_6	5.16	3.57	3.16	5.25	5.45	—	5.84	6.05	4.16	2.5
17ie	CDCl_3	5.34	3.68	3.20	5.38	5.72	—	6.12	6.32	3.60	2.2
8	CDCl_3	5.37	2.55 ^{f)} 3.00 ^{g)}	3.16	5.41	5.54	3.45	6.07	6.21	3.78	2.0 ^{f)} 5.8 ^{g)}
18c	C_6D_6	5.02	3.74	2.34	3.74	5.02	—	6.26	6.26	4.04	1.8
18d	C_6D_6	5.07	3.82	^{e)}	3.82	5.07	—	6.30	6.30	4.07	1.6

a) LM = Lösungsmittel. — b) Chemische Verschiebungen der Gerüstprotonen, δ_{TMS} in ppm, Signale der Substituenten s. exp. Teil. — c) In Hz; weitere Kopplungskonstanten s. exp. Teil. — ^{d)} 3.61–3.68, durch Substituentensignal verdeckt. — ^{e)} 2.40–2.50, durch Substituentensignal verdeckt. — ^{f)} *endo*. — ^{g)} *exo*.

Diskussion der Ergebnisse

Von den 16 isomeren Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decatrienen ist Triquinacen (**2**) das einzige ohne eine Brückenkopf-Doppelbindung¹⁷⁾. Jedes der isomeren Brückenkopf-Olefine sollte daher thermodynamisch weniger stabil sein¹⁸⁾.

Dennoch führt die Umsetzung von **12** und **13** mit sekundären Aminen oder Lithiumalkylen unter Allylumlagerung zu Brückenkopf-Olefinen dieses Gerüsttyps. Diese von der mit Hydroxid- und Methoxid-Ionen abweichende¹⁾ überraschende Reaktionsweise läßt sich allenfalls mit Hilfe des HSAB-Prinzips erklären¹⁹⁾.

Offensichtlich reagieren die weicheren Nucleophile eher unter Orbitalkontrolle, während die harten Nucleophile stärker ladungskontrolliert angreifen. Die Substitutionen mit Hydroxid und Methoxid verlaufen nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus¹⁾, während die mit sekundären Aminen bzw. Lithiumalkylen offenbar weitgehend konzertiert ablaufen, d. h. nach einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus¹⁹⁾. Eine derartige Substitution, 1953 von *Stork* und *White*²⁰⁾ nachgewiesen, verläuft nach heutigem Kenntnisstand im allgemeinen *syn*-stereoselektiv, d. h. das Nucleophil greift von derselben Seite an, auf der auch die austretende Gruppe steht. Auch bei **12** und **13** wird mit der ausschließlichen Bildung von *exo*-Substitutionsprodukten *syn*-Stereoselektivität beobachtet. Dabei ist anhand von Molekülmodellen kaum anzunehmen, daß dies an einer sterischen Hinderung des *endo*-Angriffes liegen könnte. Vielmehr muß es dafür elektronische Gründe geben, wie sie bereits aus unterschiedlichen Überlegungen gefolgert wurden^{21–23)}. Daß Derivate des Isoisotriquinacens (**9**) isolierbar sind, obwohl das Dien **7** aufgrund seiner hohen Spannung (s. o.) nicht isolierbar sein sollte, deutet darauf hin, daß der Konjugationseffekt hier eine entscheidende Rolle spielt. Um eine Vorstellung über dessen Auswirkung

im Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decan-Gerüst zu gewinnen, wurden mit dem semiempirischen MNDO-Verfahren²⁴⁾ die Molekülgeometrien der Triene **2**, **8** und **9** sowie des Diens **7** errechnet (s. Tab. 6). Diese Ergebnisse und diejenigen aus den Kraftfeld-Rechnungen (MM2- bzw. MMP2-Verfahren) stimmen für Triquinacen (**2**) untereinander und mit den experimentellen Daten einer Röntgenstrukturanalyse (RSA)²⁵⁾ gut überein.

Tab. 6. Ausgewählte Strukturparameter für **2**, **8**, **9** und **7** nach semiempirischen Berechnungen (MNDO), Kraftfeld-Rechnungen (MM2, MMP2) bzw. Röntgenstrukturanalyse (RSA)²⁵⁾

	2 MNDO	2 MM2	2 RSA	8 MNDO	8 MMP2	9 MNDO	9 MMP2	7 MNDO	7 MM2
<i>Bindungslängen^{a)}</i>									
1-2	151.7	150.1	151.1	135.1	133.9	135.2	134.0	135.2	133.4
1-9	151.7	150.1	151.1	147.0	145.2	148.1	146.2	152.0	150.5
4-3	151.7	150.1	151.1	147.0	155.0	148.1	155.9	152.0	150.5
4-5	151.7	150.1	151.1	156.4	151.2	156.6	155.9	156.4	155.7
7-6	151.7	150.1	151.1	152.0	150.8	135.2	134.0	135.4	133.4
7-8	151.7	150.1	151.1	153.6	151.8	148.0	146.2	150.5	150.5
2-3	135.0	133.7	131.9	151.9	150.9	152.6	152.0	152.4	151.3
5-6	135.0	133.7	131.9	135.4	134.3	152.5	152.0	152.7	151.2
8-9	135.0	133.7	131.9	136.1	135.0	137.3	136.6	157.8	156.1
1-10	157.3	155.2	155.8	153.8	150.2	153.3	148.4	151.5	148.8
4-10	157.3	155.2	155.8	156.4	153.5	155.3	152.4	155.3	157.5
7-10	157.3	155.2	155.8	156.8	153.7	153.3	148.4	151.5	148.8
<i>Atomabstände^{a)}</i>									
1-7	252.1	250.2	249.7	242.3	229.8	229.8	204.0	233.4	205.2
3-5	256.6	249.5	253.2	264.7	260.9	272.5	272.0	271.7	265.9
<i>Bindungswinkel^{b)}</i>									
7-8-9	112.7	112.8	112.8	112.8	114.3	108.2	103.4	112.1	99.3
8-9-1	112.7	112.8	112.8	108.5	102.9	108.2	103.3	112.1	99.4
1-10-7	106.5	107.4	106.5	103.9	98.3	97.1	86.8	100.7	87.2
3-4-5	115.5	112.4	113.8	115.6	116.9	120.9	121.4	120.5	117.3

a) In pm. - b) In °.

Beim Übergang von Triquinacen (**2**) zum allylumgelagerten Brückenkopf-Olefin **8** werden deutliche Veränderungen in der Molekülgeometrie vorhergesagt. So wird der Abstand C-1/C-9 um 4.9 pm kürzer, C-8/C-9 dagegen um 1.3 pm länger, entsprechend der Erwartung für eine konjugierte Dieneinheit. An der Verkürzung des Abstandes C-1/C-7 von 250.2 auf 229.8 pm und der entsprechenden Verkleinerung des Winkels 1-10-7 von 107.4° auf 98.3° zeigt sich ein „Einklappen“ des C-1 gegenüberliegenden Fünfrings. Die Deformation der Brückenkopf-Doppelbindung wird damit zum Teil ausgeglichen.

Beim Übergang von **8** zu **9** sollte diese Möglichkeit durch die zusätzliche Brückenkopf-Doppelbindung deutlich eingeschränkt sein. Die Bindungslängen C-6/C-7, C-8/C-9 und C-1/C-2 sind typisch für ein konjugiertes Triensystem. An der zusätzlichen

Verkürzung des Abstandes C-1/C-7 von 229.8 auf 204.0 pm und einer entsprechenden Verkleinerung des Winkels 1-10-7 von 98.3° auf 86.8° ist abzulesen, daß das System einer weiteren Deformation der Doppelbindung durch stärkere Faltung begegnet. C-10 ist in **9** viel weiter als in **8** oder in **2** von der tetraedrischen Koordination eines sp³-hybridisierten Atoms entfernt. Gleichzeitig erfolgt eine Aufweitung des Winkels 3-4-5 von 112.4° in **2** auf 121.4° in **9**.

Die Abweichungen zwischen den MM2- bzw. MMP2- und den MNDO-Daten sprechen bei dem Dien **7** für ein besonders gespanntes System²⁴⁾. In der Regel wird die Molekülgeometrie gespannter Systeme durch Kraftfeld-Rechnungen (MM2, MMP2) genauer wiedergegeben als durch semiempirische MO-Rechnungen (MNDO).

Die Orbitalenergien (OE) von **2**, **8** und **9** zeigen das für zunehmende Konjugation zu erwartende Ansteigen der HOMO-Energie und das entsprechende Absinken der Energie des LUMO's. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO wird von 10.60 eV (**2**) über 9.20 eV für **8** nach 8.85 eV für **9** kleiner (s. Tab. 7). Die Energie von HOMO-1 steigt geringfügig an, während die von HOMO-2 deutlich absinkt.

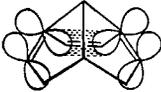
Tab. 7. MNDO-berechnete Bildungsenthalpien ΔH_f° und Orbitalenergien (OE) von **2**, **8** und **9**

	2	8	9
ΔH_f° a)	47.2	57.3	68.0
OE ^{b)}			
LUMO + 2	+ 1.29	+ 1.54	+ 1.70
LUMO + 1	+ 0.91 ^{c)}	+ 0.99	+ 0.80
LUMO	+ 0.91 ^{c)}	+ 0.30	+ 0.10
HOMO	- 9.69 ^{c)}	- 8.90	- 8.75
HOMO - 1	- 9.69 ^{c)}	- 9.73	- 9.51
HOMO - 2	- 9.81	- 10.59	- 11.02
Gesamtorbitalenergie ^{b,d)}			
\sum OE	- 961.48	- 961.92	- 962.51
\sum OE _{Verb.} - \sum OE ₂	-	- 0.44	- 1.03

a) In kcal/mol. - b) In eV. - c) Entartet. - d) Summe der Orbitalenergien aller Elektronen der L-Schale.

Die jeweilige Differenz der Gesamtorbitalenergie gegenüber der von **2** zeigt beim einfach konjugierten System **8** eine elektronische Stabilisierung von -0.44 eV (-10.13 kcal/mol) und beim doppelt konjugierten System **9** eine von -1.03 eV (-23.72 kcal/mol) an, denn die Gesamtorbitalenergien der Isomeren **2**, **8** und **9** sollten vergleichbar sein, da sie sich bei gleichem Grundgerüst nur durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden. Trotz der Deformation der Brückenkopf-Doppelbindungen sollten somit in den Brückenkopf-Olefinen **8** und **9** beträchtliche stabilisierende konjugative Wechselwirkungen existieren.

Daneben muß für das doppelte Brückenkopf-Olefin **9** auch ein homokonjugativer Effekt in Betracht gezogen werden. Modellbetrachtungen lassen auf eine starke Annäherung der π -Orbitale der beiden Brückenkopf-Doppelbindungen auf der „Unterseite“ des Moleküls schließen (vgl. Abb. 1).

Abb. 1. Zur 1,3- π , π -Wechselwirkung in **9**

Aufgrund der starken Faltung des Moleküls ist eine solche 1,3- π , π -Wechselwirkung bei **9** eher zu erwarten²⁶⁾ als bei Triquinacen (**2**), das keinen derartigen Proximitäts-effekt aufweist²⁵⁾.

Die MNDO-Rechnung für **9** zeigt, daß eine solche Wechselwirkung für das HOMO und das HOMO-2 bindend, für das HOMO-1 jedoch antibindend sein sollte. Die Frage, ob die im Vergleich zu **2** und **8** relativ hohe Energie des HOMO-1 von **9** auch auf einer 1,3- π , π -Wechselwirkung zwischen den Brückenkopf-Doppelbindungen beruht, kann jedoch noch nicht beantwortet werden.

Daß die in Tab. 7 aufgeführten Bildungsenthalpien ΔH_f° zur elektronischen Stabilisierung gegenläufig sind, beruht auf den unterschiedlichen Kern-Kern-Abstoßungsenergien der betrachteten Systeme. Ohne die elektronische Stabilisierung wäre der Anstieg der Bildungsenthalpie ΔH_f° von **2** über **8** nach **9** noch größer.

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell und den Firmen *BASF AG*, *Dynamit Nobel AG* und *Chemische Werke Hüls AG* durch Sachspenden unterstützt. Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Prof. Dr. W. F. Maier, Erlangen, und Prof. Dr. W. R. Roth, Bochum, für tatkräftige Hilfe bei den Kraftfeld-Rechnungen. Prof. L. A. Paquette, Columbus, Ohio, danken wir für Mitteilung der Synthese von Isotriquinacen (**8**) vor der Veröffentlichung. H. B. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, Bruker WP 80, WH 270 und WH 400; δ = 0 für Tetramethylsilan, δ = 7.15 für Benzol (C₆D₃H), δ = 7.24 für Chloroform und δ = 3.58 für Tetrahydrofuran. – ¹³C-NMR: Bruker WP 60 (15.08 MHz), WP 80 (20.17 MHz), WH 270 (67.89–67.93 MHz) und WM 400 (100.62 MHz), Varian XL 200 (50.31 MHz); δ = 0 für Tetramethylsilan, δ = 77.0 für Chloroform, δ = 128.0 für Benzol und δ = 67.3 für Tetrahydrofuran. – IR: Perkin-Elmer 297 und 399, Beckman Acculab. – MS: Varian CH 7, Varian MAT 311, MAT 311 A und MAT 731 (Hochauflösung). – GC/MS: Varian MAT 112 mit Varian Aerograph 1400. – GC analytisch: Siemens L 402 und Hewlett-Packard 5710 A; präparativ: Varian Aerograph 90 P bzw. 920.

1-Brom- (**12b**) und 1,4-Dibromtriquinacen (**13b**)

a) 200 mg (1.54 mmol) Triquinacen (**2**)⁴⁾ wurden mit 596 mg (3.38 mmol) frisch umkristallisiertem, fein gemörsertem *N*-Bromsuccinimid²⁷⁾ in 20 ml frisch destilliertem Tetrachlormethan 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung filtriert und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Tetrachlormethan gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden bis auf 2 ml eingengt. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 150°C) zeigte zwei Hauptprodukte. Das Gemisch wurde durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt (GC 920, 1.0 m 10% SE 30, 110°C).

I (rel. Ret.-Zeit 2.14, bez. auf **2** = 1.0): 59 mg (18%) **12b**, farblose Kristalle, Schmp. 48°C. – IR (KBr): 3055, 2915, 1605, 1390, 1230, 960, 795 (C–Br), 720, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.91 (ddd, 2H, 4(7)-H, ³J_{3(8),4(7)}} = 1.8, ³J_{4(7),5(6)}} = 2.3 Hz), 4.20 (t, 1H, 10-H, ³J_{4(7),10}} = 8.5 Hz), 5.53 (s, 2H, 5(6)-H), 5.72 (dd, 2H, 3(8)-H, ³J_{2(9),3(8)}} = 5.5 Hz), 5.87 (dd, 2H, 2(9)-H). – ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): δ = 56.5 (d, C-4(7)), 61.0 (d, C-10), 75.9 (s,

C-1), 131.8 (d, C-5(6)), 133.9 (d, C-3(8)), 135.6 (d, C-2(9)). – MS (70 eV): $m/e = 207/209$ ($M^+ - H$, 4%), 129 ($M^+ - Br$, 100), 128 ($M^+ - HBr$, 89).

$C_{10}H_9Br$ (209.1) Ber. C 57.44 H 4.34 Br 38.22 Gef. C 57.42 H 4.89 Br 38.28

II (4.53): 113 mg (25.4%) **13b**, farblose Kristalle, Schmp. 65°C. – IR (KBr): 3070, 2950, 1350, 1210, 1000, 870, 800 (C–Br), 735 cm^{-1} . – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.09$ (dt, 1H, 7-H, $^3J_{6(8),7} = 2.3$, $^3J_{5(9),7} = 1.8$, $^3J_{7,10} = 8.1$ Hz), 4.52 (d, 1H, 10-H), 5.60 (dd, 2H, 6(8)-H, $^3J_{5(9),6(8)} = 5.5$ Hz), 5.75 (dd, 2H, 5(9)-H), 5.89 (s, 2H, 2(3)-H). – ^{13}C -NMR (20.17 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 55.3$ (d, C-7), 72.6 (d, C-10), 77.3 (s, C-1(4)), 132.4 (d, C-6(8)), 134.8 (d, C-5(9)), 135.6 (d, C-2(3)). – MS (70 eV): $m/e = 207/209$ ($M^+ - Br$, 89%), 128 ($M^+ - 2 Br$, 100), 127 ($M^+ - Br$, – HBr, 35), 126 ($M^+ - 2 HBr$, 14).

$C_{10}H_8Br_2$ (288.0) Ber. C 41.71 H 2.80 Br 55.49 Gef. C 41.87 H 2.79 Br 55.46

b) 310 mg (2.38 mmol) **2** wurden mit 934 mg (5.25 mmol) fein gemörsertem *N*-Bromsuccinimid und 50 mg (0.41 mmol) Dibenzoylperoxid in 50 ml destilliertem Tetrachlormethan 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde danach 12 h im Kühlschrank bei +2°C aufbewahrt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde filtriert und der feinkristalline Rückstand dreimal mit je 10 ml Tetrachlormethan gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden bis auf 2 ml eingengt. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 150°C) zeigte, daß ein Gemisch aus zwei Produkten vorlag, die durch präparative Gaschromatographie getrennt wurden (GC 902, 1.0 m 10% SE 30, 110°C).

I (rel. Ret.-Zeit 2.14): 50 mg (10%) **12b**.

II (4.53): 313 mg (46%) **13b**.

1,4,7-Tribromtriquinacen (**14b**): 500 mg (3.85 mmol) **2** wurden mit 3.081 g (17.31 mmol) fein gemörsertem *N*-Bromsuccinimid und 50 mg (0.41 mmol) Dibenzoylperoxid in 50 ml destilliertem Tetrachlormethan 2 h unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die Mischung 4 h im Kühlschrank bei +2°C aufbewahrt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde filtriert und der feinkristalline Rückstand dreimal mit je 10 ml Tetrachlormethan gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden bis auf 2 ml eingengt. Das analytische Gaschromatogramm (GC 5710, 1.5 m 3% SE 30, 150°C) zeigte ein Hauptprodukt (rel. Ret.-Zeit 8.72), das säulenchromatographisch an 70 g mit wassergesättigtem Ether desaktiviertem Florisil® abgetrennt wurde (Laufmittel Pentan, Säule 30 × 3 cm). Man erhielt eine farblose Substanz, die aus Pentan umkristallisiert wurde, Ausb. 1.124 g (80%) **14b**¹⁴, Schmp. 128°C, sublimierbar bei 100°C/0.1 Torr. – IR (KBr): 3050, 2930, 1335, 1215, 1208, 1030, 875, 805 (C–Br) cm^{-1} . – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.98$ (s, 1H, 10-H), 5.79 (s, 6H, 2(3,5,6,8,9)-H). – ^{13}C -NMR (20.17 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 71.9$ (s, C-1(4,7)), 82.9 (d, C-10), 134.4 (d, C-2(3,5,6,8,9)). – MS (70 eV): $m/e = 285/287/289$ ($M^+ - Br$, 57/100/59%), 206/208 ($M^+ - 2 Br$, 42/43), 127 ($M^+ - 3 Br$, 95).

trans-2,3-Dibrom-2,3-dihydrotriquinacen: 500 mg (3.85 mmol) **2** wurden mit 3.130 g (17.58 mmol) nicht umkristallisiertem *N*-Bromsuccinimid in 20 ml Tetrachlormethan 23 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die nach Brom riechende, gelbrote Flüssigkeit filtriert und eingengt. Durch Säulenchromatographie an 70 g Kieselgel (Laufmittel Pentan, Säule 30 × 3 cm) wurde ein rötliches Öl isoliert, das nach längerem Stehenlassen teilweise kristallisierte. Ausb. 475 mg (1.64 mmol, 43%). – IR (Film, $CDCl_3$): 3060, 2975, 2930, 1290, 1210, 1150, 860, 750 (C–Br), 710 cm^{-1} . – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.22$ (dd, 1H, $J = 8.5$, 10 Hz), 3.36 (m, 1H), 3.45 (m, 1H), 3.67 (dd, 1H, $J = 8.5$, 10.4 Hz), 3.76 (m, 1H), 4.38 (dd, 1H, $J = 10.4$, 7.0 Hz), 5.67 (dt, 1H, $J = 5.6$, 2 Hz), 5.79 (m, 1H), 5.83 (dt, 1H, $J = 5.6$, 2.3 Hz), 5.87 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 288/290/292$ (M^+ , 6/11/6%), 209/211 ($M^+ - Br$, 100/94), 130 ($M^+ - 2 Br$, 80), 129 ($M^+ - Br$, – HBr, 78).

$C_{10}H_{10}Br_2$ (290.0) Ber. C 41.40 H 3.47 Br 55.09 Gef. C 41.26 H 3.33 Br 55.85

exo-3-(Dimethylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (15c): In einer dickwandigen Flasche mit Schraubverschluss wurden 411 mg (2.50 mmol) 1-Chlortriquinacen (**12a**)¹⁾ in 12 ml wasserfreiem Dimethylamin unter Lichtausschluss 5 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abdampfen des überschüssigen Dimethylamins wurde der Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, das Dimethylammoniumchlorid abfiltriert und zweimal mit je 10 ml gesätt. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde bis auf 3 ml abdestilliert. Das analytische GC (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 110°C) zeigte drei Komponenten, die durch präparative GC (GC 920, 1.0 m 10% SE 30, 90°C) getrennt wurden.

I (rel. Ret.-Zeit 1.00): 55.6 mg (13.5%) **12a**.

II (1.62): 42.9 mg (9.9%) *l*-(Dimethylamino)triquinacen (**16c**)²⁸⁾, farbloses Öl, das an der Luft schnell gelb und später braun wird. – IR (Film): 3045, 2980, 2945, 2865, 2820, 2775, 1455, 1345, 1115, 1040, 770, 715 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.26 (s, 6H, CH₃), 3.39 (t, 1H, 10-H, *J*_{4,10} = *J*_{7,10} = 8.5 Hz), 3.75 (dt, 2H, 4(7)-H, *J*_{4,5} = *J*_{6,7} = 0.4 Hz), 5.60 (d, 2H, 5(6)-H), 5.64 (dd, 2H, 2(9)-H, *J*_{2,3} = *J*_{8,9} = 5.7, *J*_{2,8} = *J*_{3,9} = 1.8 Hz), 5.68 (dd, 2H, 3(8)-H, doppeltes AB-System). – MS (70 eV): *m/e* = 174 (M⁺ + 1, 9%), 173 (M⁺, 60) 172 (M⁺ – H, 45), 158 (M⁺ – CH₃, 19), 157 (M⁺ – H, – CH₃, 11), 143 (M⁺ – 2 CH₃, 4), 129 (M⁺ – N(CH₃)₂, 100), 95 (3), 94 (2).

III (2.23): 149.4 mg (34.5%) **15c**, farbloses Öl, das an der Luft schnell gelb und später braun wird. – IR (Film): 3100, 3045, 2980, 2930, 2900, 2860, 2820, 2780, 1455, 1365, 1270, 1095, 1085, 1000, 785, 725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.26 (s, 6H, CH₃), 3.03 (mc, 1H, 4-H, *J*_{3,4} = 2.2, *J*_{4,5} = 1.8, *J*_{4,6} = 1.9, *J*_{4,10} = 5.7 Hz), 3.33 (mc, 1H, 7-H, *J*_{6,7} = 1.6, *J*_{5,7} = 2.0, *J*_{7,8} = 2.6, *J*_{7,9} = 1.1, *J*_{7,10} = 7.8 Hz), 3.60 (dd, 1H, 3-H, *J*_{2,3} = 3.4 Hz), 3.74 (mc, 1H, 10-H, *J*_{2,10} = 2.7, *J*_{5,10} = 0.6, *J*_{6,10} = 0.6 Hz), 5.24 (dd, 1H, 2-H, 5.26 (mc, 1H, 5-H, *J*_{5,6} = 5.4 Hz), 5.43 (ddd, 1H, 6-H), 6.04 (dd, 1H, 8-H, *J*_{8,9} = 4.7 Hz, doppeltes AB-System), 6.10 (dd, 1H, 9-H). – MS (70 eV): *m/e* = 174 (M⁺ + 1, 33%), 173 (M⁺, 100), 172 (M⁺ – H, 85), 159 (M⁺ – CH₂, 14), 158 (M⁺ – CH₃, 84), 144 (M⁺ – CH₃, – CH₂, 19), 143 (M⁺ – 2 CH₃, 17), 129 (M⁺ – N(CH₃)₂, 85), 128 (M⁺ – H, – N(CH₃)₂, 89).

exo-3-Piperidintricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (15d)

a) 25 mg (0.15 mmol) **12a**¹⁾ wurden mit 5 ml destilliertem Piperidin 5 d bei 25°C gerührt. Das Piperidin wurde im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Pentan aufgenommen. Festes Piperidiniumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung dreimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 20 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. ab und chromatographierte den Rückstand an 20 g Kieselgel (Laufmittel *tert*-Butylmethylether/Triethylamin 10:1, Säule 20 × 1 cm). Ausb. 29 mg (90%) **15d**, farbloses Öl, das an der Luft schnell gelb wird. – IR (Film): 3090, 3035, 2920, 2850, 2780, 2740, 1445, 1360, 1330, 1270, 1250, 1195, 1150, 1105, 1095, 988, 905, 830, 708 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.44–1.52 (m, 2H, 4'-H), 1.58–1.63 (m, 4H, 3'-H), 2.52 (m, 2H, 2'-H), 2.64 (m, 2H, 2'-H), 3.18 (m, 1H, 4-H, ³*J*_{3,4} = 1.9, ³*J*_{4,5} = 1.9, ³*J*_{4,10} = 6, ⁴*J*_{4,6} = 1.8 Hz), 3.39 (m, 1H, 7-H, ³*J*_{6,7} = 1.8, ³*J*_{7,8} = 2.6, ⁴*J*_{7,9} = 1.0 Hz), 3.77 (m, 1H, 3-H), 3.79 (m, 1H, 10-H), 5.33 (m, 1H, 2-H), 5.36 (m, 1H, 5-H, ³*J*_{5,6} = 5.3 Hz), 5.52 (m, 1H, 6-H), 6.15 (dd, 1H, 8-H, ³*J*_{8,9} = 5.4 Hz), 6.20 (dd, 1H, 9-H). – MS (70 eV): *m/e* = 214 (M⁺ + 1, 13%), 213 (M⁺, 100), 212 (M⁺ – H, 41), 129 (M⁺ – C₅H₁₀N, 28), 128 (M⁺ – C₅H₁₁N, 27).

C₁₅H₁₉N Ber. 213.151748 Gef. 213.15084 (MS)

b) 28 mg (0.13 mmol) **12b** wurden 3 d wie unter a) mit Piperidin umgesetzt. Ausb. 25 mg (0.12 mmol, 87%) **15d**.

exo-3-Morpholinotricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (15e): 125 mg (0.76 mmol) **12a**¹⁾ wurden in 10 ml destilliertem Morpholin 5 d bei 25°C gerührt. Das Morpholin wurde im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand mit 30 ml *tert*-Butylmethylether aufgenommen. Festes Morpholinumbromid wurde abfiltriert und die Lösung dreimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 30 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. ab und chromatographierte den Rückstand an 20 g Kieselgel (Laufmittel *tert*-Butylmethylether/Triethylamin 10:1, Säule 20 × 1 cm). Ausb. 146 mg (89%), farbloses Öl, das bei -30°C teilweise kristallisierte. — IR (Film): 3100, 3040, 2950, 2900, 2850, 2800, 1450, 1340, 1315, 1290, 1260, 1105, 895, 710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.42–2.52 (m, 2H, 3'-H), 2.57–2.66 (m, 3'-H), 3.09 (mc, 1H, 4-H, ³J_{3,4} = 2.0, ³J_{4,5} = 1.8, ³J_{4,10} = 5.4, ⁴J_{4,6} = 1.9 Hz), 3.33 (m, 1H, 7-H, ³J_{6,7} = 1.9, ³J_{7,8} = 2.6, ³J_{7,10} = 7.6, ⁴J_{5,7} = 2.0, ⁴J_{7,9} = 1.1 Hz), 3.61–3.68 (m, 5H, 2'-H, 3-H, ³J_{2,3} = 3.4 Hz), 3.71 (m, 1H, 10-H, ⁴J_{2,10} = 2.5, ⁴J_{5,10} = 1.2, ⁴J_{6,10} = 0.9 Hz), 5.27 (m, 1H, 2-H), 5.29 (m, 1H, 5-H, ³J_{5,6} = 5.5 Hz), 5.45 (m, 1H, 6-H), 6.08 (dd, 1H, 8-H, ³J_{8,9} = 5.5 Hz), 6.15 (dd, 1H, 9-H). — MS (70 eV): *m/e* = 216 (M⁺ + 1, 16%), 215 (M⁺, 100), 214 (M⁺ - H, 21), 157 (M⁺ - C₃H₆O, 27), 156 (M⁺ - C₃H₇O, 41), 129 (M⁺ - C₄H₈NO, 82), 128 (M⁺ - C₄H₉NO, 88).

C₁₄H₁₇NO Ber. 215.13100 Gef. 215.13001 (MS)

exo-3-Methyltricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (15f): 53 mg (0.32 mmol) **12a**¹⁾ wurden in 5 ml wasser- und sauerstofffreiem Hexan mit 2.13 ml (3.2 mmol) 1.5 M Methylolithium-Lösung in Ether unter Stickstoff 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach gab man 2 ml CH₃OD zu, goß die Mischung auf 10 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 10 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 110°C) zeigte zwei Komponenten, die durch präparative GC (GC 920, 1.0 m 10% SE 30, 90°C) verlustreich aufgetrennt wurden.

I (rel. Ret.-Zeit 0.49, bez. auf **2** = 1.0): 1.5 mg (3.3%) *l*-Methyltriquinacen (**16f**), farbloses Öl. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 3H, CH₃), 3.21 (t, 1H, 10-H, ⁴J_{4,10} = ⁷J_{7,10} = 8.8 Hz), 3.78 (d, 2H, 4(7)-H), 5.53 (s, 4H, 3(5,6,8)-H), 5.62 (s, 2H, 2(9)-H). — MS (80 eV): *m/e* = 144 (M⁺, 58%), 143 (M⁺ - H, 51), 129 (M⁺ - CH₃, 100). Die Substanzmenge reichte für ein hochauflösendes Massenspektrum nicht aus.

II (0.62): 5.0 mg (10.8%) **15f**, farbloses Öl. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (d, 3H, CH₃, ¹J_{CH₃} = 7.0 Hz), 2.80 (ddt, 1H, 4-H, ³J_{3,4} = 2.1, ⁴J_{4,5} = 1.9, ⁴J_{4,6} = 1.9, ⁴J_{4,10} = 5.8 Hz), 2.95 (mc, 1H, 3-H, ²J_{2,3} = 3.3 Hz), 3.42 (mc, 1H, 7-H, ⁵J_{5,7} = 1.8, ⁶J_{6,7} = 1.8, ⁷J_{7,8} = 2.9, ⁷J_{7,9} = 1.0, ⁷J_{7,10} = 8.5 Hz), 3.89 (m, 1H, 10-H, ²J_{2,10} = 3.0, ⁵J_{5,10} = 0.4, ⁶J_{6,10} = 0.7 Hz), 5.39 (m, 1H, 5-H, ⁵J_{5,6} = 5.4 Hz), 5.41 (dd, 1H, 2-H), 5.59 (dt, 1H, 6-H), 6.07 (dd, 1H, 8-H, ⁸J_{8,9} = 5.7 Hz, AB-System), 6.20 (dd, 1H, 9-H). — MS (80 eV): *m/e* = 145 (M⁺ + 1, 20%), 144 (M⁺, 87), 143 (M⁺ - H, 17.5), 129 (M⁺ - CH₃, 100).

C₁₁H₁₂ Ber. 144.093896, Gef. I 144.08519, Gef. II 144.08791 (MS)

exo-3-Butyltricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (15g): 25 mg (0.15 mmol) **12a**¹⁾ wurden in 5 ml wasser- und sauerstofffreiem Hexan mit 1.0 ml (1.5 mmol) 1.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan unter Stickstoff bei -78°C 1 h gerührt. Danach gab man 1 ml CH₃OD zu, goß die Mischung auf 10 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 10 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 110°C) zeigte ein Produkt mit der 1.3 fachen Retentionszeit der Ausgangsverbindung **12a**. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt, ein farbloses Öl, 1 min im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 29.6 mg (98%). — IR (Film): 3090, 3045, 2940, 2910, 2850, 1450, 1345, 810, 715 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, 4'-H, ³J_{3,4'} =

7.0 Hz), 1.32 (m, 4H, 2'(3')-H), 1.49 (m, 2H, 1'-H, $J_{1',3} = 7.0$ Hz), 2.79 (ddt, 1H, 3-H, $J_{2,3} = 3.6$, $J_{3,4} = 2.3$ Hz, AB-System), 2.86 (ddd, 1H, 4-H, $J_{4,5} = 1.8$, $J_{4,6} = 2.0$, $J_{4,10} = 5.6$ Hz), 3.39 (mc, 1H, 7-H, $J_{5,7} = 2.1$, $J_{6,7} = 1.1$, $J_{7,8} = 2.8$, $J_{7,9} = 1.1$, $J_{7,10} = 7.8$ Hz), 3.83 (m, 1H, 10-H, $J_{2,10} = 2.5$, $J_{5,10} = 0.6$, $J_{6,10} = 0.6$ Hz), 5.38 (m, 1H, 5-H, $J_{5,6} = 5.4$ Hz), 5.41 (dd, 1H, 2-H), 5.56 (dt, 1H, 6-H), 6.06 (dd, 1H, 8-H, $J_{8,9} = 5.6$ Hz, AB-System), 6.19 (dd, 1H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.07$ (q, C-4'), 22.94 (t, C-3'), 30.64 (t, C-2'), 35.05 (t, C-1'), 51.66 (d, C-3, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 142.0$ Hz), 53.91 (d, C-4, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 142.1$ Hz), 56.79 (d, C-10, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 131.9$ Hz), 57.95 (d, C-7, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 146.1$ Hz), 122.46 (d, C-8, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 167.4$ Hz), 128.02 (d, C-2, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 162.4$ Hz), 128.08 (d, C-5 oder C-6, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 162.4$ Hz), 136.32 (d, C-5 oder C-6, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 163.1$ Hz), 139.38 (d, C-9, $J_{13\text{C},1\text{H}} = 164.4$ Hz), 155.43 (s, C-1). – MS (70 eV): $m/e = 187$ ($\text{M}^+ + 1$, 7%), 186 (M^+ , 40), 171 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 2), 157 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 17), 143 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 41), 129 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 128 ($\text{M}^+ - \text{H}$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, 81).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ Ber. 186.140844 Gef. 186.13941 (MS)

exo-3-tert-Butyltricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (15h) und *1-tert-Butyltriquinacen (16h)*: Zu 70 mg (0.34 mmol) **12b** in 10 ml destilliertem, mit Stickstoff gesättigtem Hexan gab man bei -78°C unter Stickstoff mit einer Injektionsspritze durch ein Septum 0.34 ml einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung gelb. Nach 2 h Rühren bei -78°C gab man 0.5 ml Methanol zu, worauf die Lösung farblos wurde. Nach Erwärmen auf 25°C wurde dreimal mit je 15 ml Wasser ausgeschüttelt. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 15 ml Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel an einer 40-cm-Füllkörperkolonne ab. Der Rückstand, 77 mg eines farblosen Öls, wurde mit 2 ml Hexan aufgenommen. Das analytische Gaschromatogramm (GC/MS-Kombination) zeigte vier Komponenten.

I (rel. Ret.-Zeit 1.00): rel. Anteil 8.6%, $m/e = 130$ (M^+), *Triquinacen* (2).

II (3.14): 33.0%, $m/e = 186$ (M^+).

III (3.86): 45.5%, $m/e = 186$ (M^+).

IV (4.57): 12.9%, $m/e = 186$ (M^+ ?).

Die Komponenten II und III wurden durch präparative GC (GC 920, 1.0 m 10% SE 30, 90°C) verlustreich isoliert.

II: 2 mg (3%) **16h**, farbloses Öl. – IR (Film): 3045, 2960, 2870, 1640, 1360, 805, 755, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (s, 9H, CH_3), 3.42 (t, 1H, 10-H, $^3J_{4(7),10} = 8.7$ Hz), 3.66 (ddd, 2H, 4(7)-H, $^3J_{3(8),4(7)} = 2.0$, $^4J_{2(9),4(7)} = 2.0$ Hz), 5.55 (dd, 2H, 2(9)-H, $^3J_{2(9),3(8)} = 5.7$ Hz, AB-System), 5.61 (s, 2H, 5(6)-H), 5.63 (dd, 2H, 3(8)-H). – MS (70 eV): $m/e = 187$ ($\text{M}^+ + 1$, 3%), 186 (M^+ , 16), 171 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 2), 130 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, + H, 31), 129 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 100), 128 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, - H, 31), 115 (6). Die Substanzmenge reichte für ein hochaufgelöstes Massenspektrum nicht aus.

III: 7 mg (12%) **15h**, farbloses Öl. – IR (Film): 3100, 3045, 2965, 2860, 1470, 1460, 1395, 1360, 895, 840, 820, 760, 720, 715 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.94$ (s, 9H, CH_3), 2.63 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{3,4} = 2.6$, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz), 3.04 (m, 1H, 4-H, $^3J_{4,5} = 1.8$, $^3J_{4,10} = 5.8$, $^4J_{4,6} = 1.8$ Hz), 3.39 (m, 1H, 7-H, $^3J_{6,7} = 1.8$, $^3J_{7,8} = 2.7$, $^3J_{7,10} = 7$, $^4J_{5,7} = 1.8$, $^4J_{7,9} = 0.5$ Hz), 3.77 (m, 1H, 10-H, $^4J_{2,10} = 2.8$, $^4J_{5,10} = 0.3$, $^4J_{6,10} = 0.5$ Hz), 5.32 (dd, 1H, 2-H), 5.39 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,6} = 5.4$ Hz), 5.53 (dd, 2H, 6-H), 6.07 (dd, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 5.6$ Hz), 6.19 (dd, 1H, 9-H). – MS (70 eV): $m/e = 187$ ($\text{M}^+ + 1$, 3%), 186 (M^+ , 56), 172 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, + H, 6), 171 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 35), 144 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 39), 129 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 100), 115 (16). Die Substanzmenge reichte für ein hochaufgelöstes Massenspektrum nicht aus.

7-Chlor-exo-3-(dimethylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (17ac): 115.8 mg (0.58 mmol) 1,4-Dichlortriquinacen (**13a**)¹⁾ wurden in einer dickwandigen Flasche mit Schraubver-

schluß in 3 ml wasserfreiem Dimethylamin unter Lichtausschluß 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wie bei **15c** zeigte das analytische GC (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 130°C) außer **13a** nur ein Produkt an, Rohausb. 89.6 mg (74%) **17ac**, Reinheit 97.4%. Es wurde durch präparative GC (GC 920, 1.0 m 10% SE 30, 130°C) weiter gereinigt. Ausb. 45 mg (38%), rel. Ret.-Zeit 1.84 (bez. auf **13a**). – IR (Film): 3090, 3040, 2920, 2805, 2755, 1660, 1450, 1350, 1260, 1190, 1140, 1040, 990, 915, 860, 740 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (s, 6H, CH_3), 3.28 (mc, 1H, 4-H, $J_{3,4} = 2.2$, $J_{4,5} = 1.9$, $J_{4,6} = 2.2$, $J_{4,10} = 5.2$ Hz), 3.70 (dd, 1H, 3-H, $J_{2,3} = 3.4$ Hz), 3.89 (mc, 1H, 10-H, $J_{2,10} = 2.6$, $J_{5,10} = 1.9$, $J_{6,10} = 2.2$ Hz), 5.35 (dd, 1H, 2-H), 5.50 (ddd, 1H, 5-H, $J_{5,6} = 5.3$ Hz, AB-System), 5.60 (ddd, 1H, 6-H), 6.10 (d, 1H, 8-H, $J_{8,9} = 5.6$ Hz, AB-System), 6.28 (d, 1H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (150.08 MHz, CDCl_3): δ = 41.67 (CH_3), 43.74 (C-4), 46.85 (C-10), 69.24 (C-3), 79.33 (C-7), 118.28 (C-2 oder C-8), 129.15 (C-2 oder C-8), 129.41 (C-5 oder C-6), 137.17 (C-5 oder C-6), 142.22 (C-9), 155.93 (C-1). – MS (70 eV): $m/e = 209/207$ (M^+ , 6/22%), 173 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 14), 172 ($\text{M}^+ - \text{H}$, – Cl, 100), 171 ($\text{M}^+ - 2\text{H}$, – Cl, 20), 170 ($\text{M}^+ - 3\text{H}$, – Cl, 38), 165/163 ($\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, 2.0/1.7%), 157 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, – CH_3 , 18), 156 ($\text{M}^+ - \text{H}$, – Cl, – CH_3 , 12), 142 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, – 2 CH_3 , 4), 128 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, – $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 32).

7-Chlor-exo-3-piperidinotricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (**17ad**): 38 mg (0.19 mmol) **13a¹** wurden mit 5 ml destilliertem Piperidin 5 d bei 25°C gerührt. Das Piperidin wurde im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Pentan aufgenommen. Festes Piperidiniumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 20 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer ab und chromatographierte den Rückstand an 20 g Kieselgel (Laufmittel *tert*-Butylmethylether/Triethylamin 10:1, Säule 20 × 1 cm). Ausb. 43 mg (91%), farbloses Öl, das an der Luft schnell gelb wird. – IR (Film): 3100, 3050, 2930, 2855, 2795, 1450, 1440, 1335, 1260, 1200, 1155, 1100, 925, 920, 870, 770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.41 (m, 2H, 4'-H), 1.54 (m, 4H, 3'-H), 2.39–2.52 (m, 2H, 2'-H), 2.53–2.64 (m, 2H, 2'-H), 3.22 (dt, 1H, 4-H, $^3J_{3,4} = 2.2$, $^3J_{4,5} = 1.8$, $^3J_{4,10} = 5.2$, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz), 3.78 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 3.2$ Hz), 3.97 (m, 1H, 10-H, $^4J_{2,10} = 2.9$, $^4J_{5,10} = 1.0$, $^4J_{6,10} = 0.7$ Hz), 5.41 (dd, 1H, 2-H), 5.52 (ddd, 1H, 5-H, $^3J_{5,6} = 5.4$ Hz), 5.64 (ddd, 1H, 6-H), 6.12 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 5.4$ Hz), 6.29 (d, 1H, 9-H). – MS (70 eV): $m/e = 247/249$ (M^+ , 14/5%), 213 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, + H, 23), 212 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100), 211 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, 12), 210 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, – H, 13), 129 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, – $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$, 20), 128 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, 30).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClN}$ Ber. 247.112777 Gef. 247.112 ± 0.002 (MS)

7-Chlor-exo-3-morpholinotricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (**17ae**): 210 mg (1.06 mmol) **13a¹** wurden mit 5 ml destilliertem Morpholin 5 d bei 25°C gerührt. Das Morpholin wurde im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand mit 40 ml *tert*-Butylmethylether aufgenommen. Festes Morpholiniumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung dreimal mit je 40 ml Wasser extrahiert. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 40 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. ab und chromatographierte den Rückstand (205 mg eines gelben Öls) an 20 g Kieselgel (Säule 20 × 1 cm); dabei wurden zunächst mit *tert*-Butylmethylether Verunreinigungen eluiert, anschließend das Reaktionsprodukt mit *tert*-Butylmethylether/Triethylamin (10:1). Ausb. 140 mg (53%), farblose Kristalle, Schmp. 105°C. – IR (KBr): 3100, 3060, 2960, 2940, 2905, 2890, 2850, 2820, 1620, 1450, 1350, 1320, 1260, 1200, 1105, 995, 905, 865 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.41–2.50 (m, 2H, 3'-H), 2.54–2.62 (m, 2H, 3'-H), 3.30 (m, 1H, 4-H, $^3J_{3,4} = 2.4$, $^3J_{4,5} = 1.7$, $^3J_{4,10} = 4.7$, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz), 3.63 (m, 4H, 2'-H), 3.67 (m, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 3.2$ Hz), 3.92 (m, 1H, 10-H, $^3J_{2,10} =$

3.0 Hz), 5.33 (dd, 1H, 2-H), 5.49 (dd, 1H, 5-H, $^3J_{5,6} = 5.4$ Hz), 5.58 (m, 1H, 6-H), 6.09 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 5.4$ Hz), 6.25 (d, 1H, 9-H). – MS (70 eV): $m/e = 250/252$ ($M^+ + 1$, 6/2%), 249/251 (M^+ , 27/10), 215 ($M^+ + 1 - Cl$, 20), 214 ($M^+ - Cl$, 100), 156 ($M^+ - Cl$, $- C_3H_6O$, 24), 155 ($M^+ - Cl$, $- C_3H_7O$, 22), 129 ($M^+ - Cl$, $- C_4H_7NO$, 17), 128 ($M^+ - Cl$, $- C_4H_8NO$, 40).

$C_{14}H_{16}ClNO$ (249.7) Ber. C 67.33 H 6.46 Cl 14.20 N 5.61

Gef. C 67.62 H 6.58 Cl 14.02 N 5.56

7-Brom-exo-3-(dimethylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (17bc): 40 mg (0.14 mmol) 1,4-Dibromtriquinacen (**13b**) wurden mit 3 ml Dimethylamin in eine dickwandige Schraubverschlußflasche gegeben, die verschlossen und bei 25°C stehengelassen wurde. Nach 3 min fielen farblose Kristalle von Dimethylammoniumbromid aus. Nach 25 min wurde die Flasche geöffnet. Nach Abdampfen des Dimethylamins wurde der Rückstand mit 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. ab. Das analytische Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 150°C) zeigte, daß nur ein Produkt entstanden war. Auch dünnschichtchromatographisch wurde nur ein Produkt nachgewiesen (Laufmittel Hexan/Ethanol/Triethylamin 15:10:1, $R_F = 0.54$). Das Lösungsmittel wurde vollständig abdestilliert und der Rückstand 30 min bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 29 mg (96%), farbloses Öl, das an der Luft schnell gelb wird. – IR (Film): 3090, 3045, 2970, 2930, 2850, 2820, 2770, 1450, 1350, 1260, 1195, 1000, 905, 845, 800 (C–Br), 740, 600 cm^{-1} . – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.16$ (s, 6H, CH_3), 3.22 (m, 1H, 4-H, $^3J_{3,4} = 2.5$, $^3J_{4,5} = 2.0$, $^3J_{4,10} = 5.0$, $^4J_{4,6} = 2.1$ Hz), 3.62 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz), 4.31 (m, 1H, 10-H, $^4J_{2,10} = 2.6$, $^4J_{5,10} = 1.0$, $^4J_{6,10} = 0.7$ Hz), 5.26 (dd, 1H, 2-H), 5.30 (m, 1H, 5-H, $^3J_{5,6} = 5.4$ Hz), 5.54 (ddd, 1H, 6-H), 6.09 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 5.5$ Hz), 6.22 (d, 1H, 9-H). – MS (70 eV): $m/e = 251/253$ (M^+ , 2%), 205/207 ($M^+ - N(CH_3)_2$, 3), 173 ($M^+ + H$, $- Br$, 12), 172 ($M^+ - Br$, 100), 171 ($M^+ - HBr$, 11), 128 ($M^+ - Br$, $- N(CH_3)_2$, 9).

$C_{12}H_{14}BrN$ Ber. 172.112619 ($M^+ - Br$) Gef. 172.11292 (MS)

7-Brom-exo-3-piperidinotricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (17bd): 64 mg (0.22 mmol) **13b** wurden mit 5 ml destilliertem Piperidin bei 25°C gerührt. Nach 5 min war die Kristallisation von Piperidiniumbromid zu beobachten. Nach 25 min wurde das Piperidin im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 20 ml Diethylether aufgenommen und das feste Piperidiniumbromid abfiltriert. Die Lösung wurde dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. bis auf 2 ml ab. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte nur ein Produkt (Laufmittel Hexan/Ethanol/Triethylamin 15:10:1, $R_F = 0.73$). Das Lösungsmittel wurde vollständig abgezogen und der Rückstand 30 min bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 94 mg (94%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 61°C. – IR (KBr): 3090, 3050, 2940, 2850, 2790, 2750, 2710, 1590, 1450, 1435, 1370, 1340, 1195, 1100, 990, 905, 860, 850, 810, 770, 735, 610, 600 cm^{-1} . – 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.26 - 1.33$ (m, 2H, 4'-H), 1.42 - 1.53 (m, 4H, 3'-H), 2.13 - 2.22 (m, 2H, 2'-H), 2.33 - 2.42 (m, 2H, 2'-H), 3.16 (m, 1H, 4-H, $^3J_{3,4} = 2.5$, $^3J_{4,5} = 1.9$, $^3J_{4,10} = 5.1$, $^4J_{4,6} = 2.1$ Hz), 3.57 (dd, 1H, 3-H, $^3J_{2,3} = 3.4$ Hz), 4.16 (m, 1H, 10-H, $^4J_{2,10} = 2.7$, $^4J_{5,10} = 0.9$, $^4J_{6,10} = 0.7$ Hz), 5.16 (dd, 1H, 2-H), 5.25 (m, 1H, 5-H, $^3J_{5,6} = 5.3$ Hz), 5.45 (m, 1H, 6-H), 5.84 (d, 1H, 8-H, $^3J_{8,9} = 5.5$ Hz), 6.05 (d, 1H, 9-H). – MS (70 eV): $m/e = 291/293$ (M^+ , 0.4%), 213 ($M^+ + 1 - Br$, 18), 212 ($M^+ - Br$, 100), 129 ($M^+ + 1 - Br$, $- C_5H_{10}N$, 34), 128 ($M^+ - Br$, $- C_5H_{10}N$, 63), 127 ($M^+ - Br$, $- C_5H_{11}N$, 22).

$C_{15}H_{18}BrN$ Ber. 212.14918 ($M^+ - Br$) Gef. 212.14903 (MS)

7-Methoxy-exo-3-morpholinotricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,5,8-trien (17ie): 100 mg (0.40 mmol) **17ae** wurden mit einer Lösung von 23 mg (1.00 mmol) Natrium in 5 ml CH₃OD 8 h unter Rückfluß gekocht. Dabei färbte sich die Lösung dunkelgelb. Sie wurde auf 30 ml Wasser gegeben und dreimal mit je 30 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer ab und chromatographierte den Rückstand an 25 g Kieselgel (Laufmittel *tert*-Butylmethylether/Triethylamin 10:1, Säule 25 × 1 cm). Ausb. 70 mg (71%), gelbes Öl, kein Deuteriumeinbau. – IR (Film): 3100, 3045, 2950, 2920, 2850, 2800 (OCH₃), 2750, 2680, 1635, 1450, 1340, 1260, 1205, 1105, 1055, 995, 840, 780 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.50–2.60 (m, 2H, 3'-H, ²J_{3,3a} = -12.1 Hz), 2.64–2.76 (m, 2H, 3'-H), 3.18 (s, 3H, OCH₃), 3.20 (m, 1H, 4-H, ³J_{3,4} = 2.2, ³J_{4,5} = 1.9, ³J_{4,10} = 5.0, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz), 3.60 (m, 1H, 10-H, ⁴J_{2,10} = 2.5, ⁴J_{5,10} = 0.8 Hz), 3.68 (m, 5H, 2'-H, 3-H, ³J_{2,3} = 3.5 Hz), 5.34 (dd, 1H, 2-H), 5.38 (dd, 1H, 5-H, ³J_{5,6} = 5.6 Hz), 5.72 (m, 1H, 6-H), 6.12 (d, 1H, 8-H, ³J_{8,9} = 5.6 Hz), 6.32 (d, 1H, 9-H). – MS (70 eV): *m/e* = 246 (M⁺ + 1, 13%), 245 (M⁺, 90), 230 (M⁺ - CH₃, 84), 215 (M⁺ - OCH₃, + H, 72), 214 (M⁺ - OCH₃, 100), 129 (M⁺ - OCH₃, - C₄H₇NO, 51), 128 (M⁺ - OCH₃, - C₄H₈NO, 74), 115 (99).

C₁₅H₁₉NO₂ Ber. 245.14157 Gef. 245.1419 (MS)

exo-3,exo-5-Bis(dimethylamino)tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,6,8-trien (18c): 50 mg (0.17 mmol) **13b** wurden mit 3 ml Dimethylamin in eine dickwandige Schraubverschlußflasche gegeben, die verschlossen und bei 25 °C stehengelassen wurde. Nach 3 min fielen farblose Kristalle von Dimethylammoniumbromid aus. Nach 5 d wurde die Flasche geöffnet, das Dimethylamin abgedampft, der Rückstand mit 20 ml Diethylether aufgenommen und das feste Dimethylammoniumbromid abfiltriert. Die Lösung wurde dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Jede wäßrige Phase wurde einmal mit 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. ab und filtrierte durch 10 g Kieselgel (Laufmittel Hexan/Ethanol/Triethylamin 15:10:1, Säule 10 × 1 cm). Danach wurde das Laufmittel im Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand 30 min bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 36 mg (95%), gelbes, wärmeempfindliches Öl. – IR (Film): 3100, 3060, 2950, 2870, 2830, 2760, 1450, 1350, 1250, 1190, 1040, 1020, 850, 840, 790 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): δ = 2.25 (s, 12H, CH₃), 2.34 (dt, 1H, 4-H, ³J_{3(5),4} = 1.8, ³J_{4,10} = 7.1 Hz), 3.74 (ddd, 2H, 3(5)-H, ³J_{2(6),3(5)}} = 3.2 Hz), 4.04 (dtt, 1H, 10-H, ⁴J_{2(6),10} = 2.4, ⁴J_{3(5),10} = 1.8 Hz), 5.02 (dd, 2H, 2(6)-H), 6.26 (s, 2H, 8(9)-H). – MS (70 eV): *m/e* = 217 (M⁺ + 1, 12%), 216 (M⁺, 84), 215 (M⁺ - H, 40), 201 (M⁺ - CH₃, 37), 186 (M⁺ - 2 CH₃, 17), 172 (M⁺ - N(CH₃)₂, 98), 171 (M⁺ - HN(CH₃)₂, 45), 170 (M⁺ - H₂N(CH₃)₂, 36), 158 (M⁺ - N(CH₃)₂, - CH₂, 41), 157 (M⁺ - N(CH₃)₂, - CH₃, 35), 129 (M⁺ + H, - 2 N(CH₃)₂, 36), 128 (M⁺ - 2 N(CH₃)₂, 47).

C₁₄H₂₀N₂ Ber. 216.162641 Gef. 216.16255 (MS)

exo-3,exo-5-Dipiperidino-tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1,6,8-trien (18d): 50 mg (0.17 mmol) **13b** wurden mit 5 ml destilliertem Piperidin 14 d bei 25 °C gerührt. Nach 5 min begann Piperidiniumbromid auszukristallisieren. Das Piperidin wurde im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Diethylether aufgenommen. Nach Abfiltrieren des festen Piperidiniumbromids wurde die Lösung dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Jede wäßrige Phase wurde mit 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Man vereinigte die organischen Phasen, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. bis auf 2 ml ab. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte nur ein Produkt (Laufmittel Hexan/Ethanol/Triethylamin 15:10:1, R_F = 0.57). Danach wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. vollständig abgezogen und der Rückstand 30 min bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 50 mg (97%), gelbes Öl. – IR (Film): 3075, 2970, 1460,

1360, 1270, 1210, 1105, 860, 830, 750, 610 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.26 - 1.38$ (m, 2H, 4'-H), 1.51 – 1.60 (m, 4H, 3'-H), 2.40 – 2.50 (m, 3H, 2'-H, 4-H, $^3J_{3(5),4} = 1.6$, $^3J_{4,10} = 7.1$ Hz), 2.62 – 2.73 (m, 2H, 2'-H), 3.82 (ddd, 2H, 3(5)-H, $^3J_{2(6),3(5)} = 3.0$, $^4J_{3(5),10} = 1.6$ Hz), 4.07 (dt, 1H, 10-H, $^4J_{2(6),10} = 2.4$ Hz), 5.07 (dd, 2H, 2(6)-H), 6.30 (s, 2H, 8(9)-H). – MS (70 eV): $m/e = 297$ ($\text{M}^+ + 1$, 10%), 296 (M^+ , 48), 213 ($\text{M}^+ + 1$, – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, 35), 212 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, 100), 129 ($\text{M}^+ + 1$, – 2 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, 41), 128 ($\text{M}^+ - 2 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$, 54).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$ Ber. 296.225238 Gef. 296.22517 (MS)

Quartärisierung von exo-3-(Dimethylamino)isotriquinacen (15c): 17 mg (0.098 mmol) **15c** wurden mit 0.100 ml (1.62 mmol) Methyljodid in 3 ml wasserfreiem Ether und 0.5 ml wasserfreiem Methanol 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde der Überstand vom ausgefallenen weißen Niederschlag abpipettiert. Der Niederschlag wurde dreimal mit je 3 ml wasserfreiem Ether gewaschen und dann im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 24.2 mg (81%) *exo-3-(Trimethylammonio)isotriquinacen-iodid*. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 3.15$ (s, 9H, CH_3), 3.58 (m, 2H, 4(7)-H), 4.27 (m, 1H, 10-H), 4.53 (mc, 1H, 3-H), 5.45 (dd, 1H, 2-H), 5.55 (mc, 1H, 6-H), 5.61 (ddd, 1H, 5-H), 6.41 (dd, 8-H, AB-System), 6.48 (dd, 1H, 9-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{IN}$ (316.2) Ber. C 49.38 H 6.06 I 40.13 N 4.43
Gef. C 48.90 H 5.74 I 41.00 N 4.36

Quartärisierung von 7-Chlor-exo-3-(dimethylamino)isotriquinacen (17ac): 17.0 mg (0.082 mmol) **17ac** wurden mit 0.122 ml (1.98 mmol) Methyljodid in 3 ml wasserfreiem Ether und 0.5 ml wasserfreiem Methanol 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde der Überstand vom ausgefallenen, hellgelben Niederschlag abpipettiert. Der Niederschlag wurde dreimal mit je 3 ml wasserfreiem Ether gewaschen und dann im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 17 mg (59%) *7-Chlor-exo-3-(trimethylammonio)isotriquinacen-iodid*. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): $\delta = 3.17$ (s, 9H, CH_3), 3.87 (mc, 1H, 4-H), 4.42 (mc, 1H, 10-H), 4.78 (dd, 1H, 3-H), 5.74 (dd, 1H, 2-H), 5.80 (mc, 2H, 5(6)-H), 6.45 (d, 1H, 8-H, $J_{8,9} = 5.4$ Hz, AB-System), 6.59 (d, 1H, 9-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClIN}$ (350.7) Ber. C 44.53 H 5.17 Cl 10.11 I 36.19 N 3.99
Gef. C 44.36 H 4.84 Cl 10.34 I 35.54 N 4.09

- 1) 3. Mitteil. in der Reihe „Zur Chemie des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens“, 2. Mitteil.: D. Bosse und A. de Meijere, Chem. Ber. **111**, 2243 (1978).
- 2) Über MO-Rechnungen an **1** ist mehrfach berichtet worden: 2a) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 290f., John Wiley & Sons, New York, 1961. – 2b) R. Zahradnik, J. Michl und J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Commun. **29**, 1932 (1964). – 2c) R. Zahradnik und J. Michl, Coll. Czech. Chem. Commun. **30**, 3529 (1965). – 2d) F. Tomas und J. I. Fernandez-Alonso, An. Quim. (Madrid) **72**, 122 (1976).
- 3) R. B. Woodward, T. Fukunaga und R. C. Kelly, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3162 (1964).
- 4) 4a) C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen und P. Deslongchamps, Synth. Commun. **3**, 161 (1973). – 4b) P. Deslongchamps, U. O. Cheriyan, Y. Lambert, J.-C. Mercier, L. Ruest, R. Russo und P. Soucy, Can. J. Chem. **56**, 1687 (1978). Anstatt der in Lit. 4b) angegebenen Lösungsmittelzusammensetzung bei der Umsetzung von Thielescher Säure mit Natriumazid wurde ein Verhältnis $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4$ von 1 : 3 verwendet.
- 5) O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- 6) 6a) Vgl. Lit. 5), Kap. 4. – 6b) W. F. Maier und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1891 (1981). – 6c) E. Osawa und H. Musso, Angew. Chem. **95**, 1 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1 (1983). – 6d) N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976). – 6e) P. M. Warner und S. Peacock, J. Comput. Chem. **3**, 417 (1982). – 6f) N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). – 6g) U. Burkert, Chem. Ber. **110**, 773 (1977).
- 7) A. Greenberg und J. F. Liebmann, Strained Organic Molecules, S. 90ff., Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
- 8) M. A. McKervey, J. J. Rooney und N. G. Samman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1185.

- 9) Die MM 1-Rechnungen der Verbindungen 2–6 wurden von *W. F. Maier* und *P. v. R. Schleyer*, Erlangen, ausgeführt. *P. v. R. Schleyer*, persönl. Mitteilung vom 16. 1. 1980.
- 10) MMP 2 ist eine erweiterte Version des Programms MM 2⁶⁰, die auch konjugierte Doppelbindungen berücksichtigt (Copyright by Molecular Design Ltd., Hayward, California (USA)); diese Rechnungen wurden am Department of Chemistry, University of California at Berkeley mit der von Profs. *K. P. C. Vollhardt* und *W. F. Maier* zur Verfügung gestellten Version durchgeführt.
- 11) *J. D. Kramer* und *L. A. Paquette*, *J. Org. Chem.* **49**, 1445 (1984).
- 12) *H. Butenschön* und *A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 1693 (1984).
- 13) *H. Butenschön*, Dissertation, Universität Hamburg 1983.
- 14) *G. K. Agopian*, Dissertation, Univ. of California, Los Angeles 1975.
- 15) Vorläufige Mitteilung: *H. Butenschön* und *A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 4563 (1983).
- 16) ^{16a)} *M. Karplus*, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959). – ^{16b)} *M. Karplus*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870 (1963). – ^{16c)} *C. A. G. Haasnoot*, *F. A. A. M. de Leeuw* und *C. Altona*, *Tetrahedron* **36**, 2783 (1980).
- 17) Es gibt drei isomere Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decaltriene mit einer, sieben mit zwei und fünf mit drei Brückenkopf-Doppelbindungen. Dabei sind zwei Typen von Brückenkopf-Doppelbindungen zu unterscheiden, und zwar die zwischen den peripheren Brückenköpfen C-1(4,7) und dem zentralen Brückenkopf C-10 und solche zwischen C-1(4,7) und allen restlichen Kohlenstoffatomen.
- 18) Vgl. ^{18a)} *J. Bredt*, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 1 (1924). – ^{18b)} *G. Koebrich*, *Angew. Chem.* **85**, 494 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 464 (1973). – ^{18c)} *R. Keese*, *Angew. Chem.* **87**, 568 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 528 (1975).
- 19) Vgl. ^{19a)} *T.-L. Ho*, *Hard and Soft Acids and Bases in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1977. – ^{19b)} *I. Fleming*, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, S. 85 f., Verlag Chemie, Weinheim 1979. – ^{19c)} *R. F. Hudson*, *Angew. Chem.* **85**, 63 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 36 (1973).
- 20) *G. Stork* und *W. N. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4119 (1953); **78**, 4809 (1956).
- 21) *N. T. Anh*, *Chem. Commun.* **1968**, 1089.
- 22) *R. M. Magid*, *Tetrahedron* **36**, 1901 (1980).
- 23) *R. L. Yates*, *N. D. Epiotis* und *F. Bernardi*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6615 (1975).
- 24) *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4907 (1977).
- 25) *E. D. Stevens*, *J. D. Kramer* und *L. A. Paquette*, *J. Org. Chem.* **41**, 2266 (1976).
- 26) Vgl. *H.-D. Martin* und *B. Mayer*, *Angew. Chem.* **95**, 281 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 283 (1983).
- 27) *L. Horner* und *E.-H. Winkelmann*, *Angew. Chem.* **71**, 349 (1959).
- 28) *D. Bosse*, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.

[228/84]