

Zur Chemie einiger [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane

Klaus-Dieter Baumgart¹⁾, Hanna Harnisch²⁾, Ursula Szeimies-Seebach³⁾ und Günter Szeimies*

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

Eingegangen am 7. August 1984

Die [4.1.1]Propellane **2a** und **b** und die [3.1.1]Propellane **3**, **4a–c**, **5** und **6** isomerisierten bei thermischer Belastung zu den 1,3-Dienen **7**, **10**, **11**, **12** und **13**. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlungen wurde durch Spuren unbekannter elektrophiler Agenzien stark erhöht; Zusatz von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu den Thermolyse-Lösungen schaltete die RG-beschleunigenden Effekte praktisch vollständig aus. Die gezielte Umlagerung der Propellane durch elektrophile Katalysatoren vollzog sich bei Raumtemperatur unterschiedlich rasch, wobei wieder die Diene **7** und **10–13** als Hauptprodukte entstanden. Eine Sonderstellung nahmen Chlortrimethylsilan und Siliciumtetrachlorid ein; diese Verbindungen bewirkten, eingesetzt im zehnfachen Überschuß, die Isomerisierung der Propellane in die Norcarene **14**, **19**, **20a** und **23**. Die Addition von Methanol unter Säurekatalyse an **2a** ergab den Methylether **26**, während die Anlagerung von Eisessig bzw. von Quecksilberacetat an **5** zur Bildung der Acetate **27a/b** bzw. **27c/d** führte. Die Radikalketten-Addition von einigen Thiolen und von Bromtrichlormethan an **2a** erbrachte die Norpinan-Derivate **29a–d**; beim Einwirken von Ethanthiol auf **4c** entstand neben **30** auch das Bisaddukt-Gemisch **31a/b**. Diimin reduzierte **4c** zu **33**, während Lithiumalanat die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung von **4a–c** zu den Hydroxy[4.1.1]propellanen **38a–c** spaltete.

On the Chemistry of Some [4.1.1]- and [3.1.1]Propellanes

On heating, the [4.1.1]propellanes **2a** and **b** and the [3.1.1]propellanes **3**, **4a–c**, **5**, and **6** were isomerized to the 1,3-dienes **7**, **10**, **11**, **12**, and **13**. The rates of these rearrangements were strongly enhanced by traces of unknown electrophilic reagents. Addition of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane to the thermolysis solutions eliminated the rate accelerating effects completely. The intended rearrangement of the propellanes by electrophilic catalysts at room temperature proceeded under varying rates with the formation of the dienes **7** and **10–13** as the main products. An exceptional behavior was shown by chlorotrimethylsilane and by tetrachlorosilane, which when used in tenfold excess isomerized the propellanes to the norcarenes **14**, **19**, **20a**, and **23**. The addition of methanol to **2a** under acid catalysis afforded the methyl ether **26**, whereas the reaction of acetic acid and of mercuric acetate led to the formation of the acetates **27a/b** and **27c/d**. The radical chain addition of some thiols and of bromotrichloromethane to **2a** produced the norpinane derivatives **29a–d**. The reaction of ethanethiol with **4c** yielded besides **30** a mixture of the bisadducts **31a** and **b**. **4c** was reduced by diimine to give **33**. The carbon-oxygen bond of **4a–c** was cleaved by lithium aluminium hydride leading to the hydroxy[4.1.1]propellanes **38a–c**.

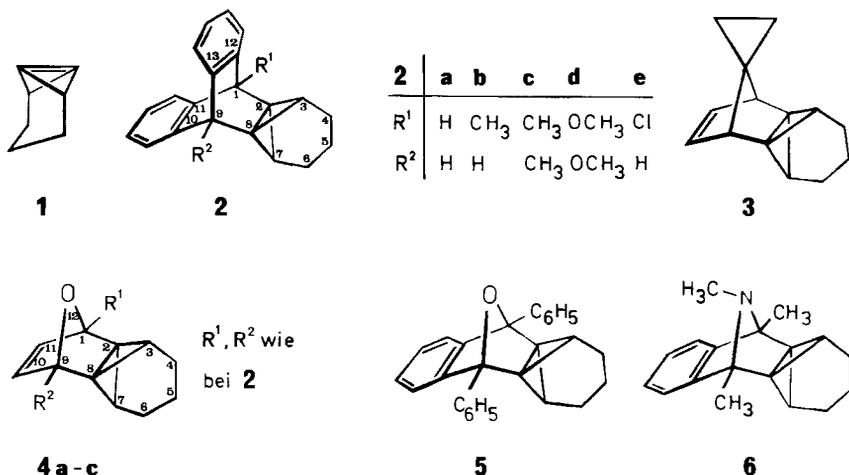
Die Fähigkeit kurzlebiger Derivate des Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ens zur Diels-Alder-Reaktion mit cyclischen 1,3-Dienen wie Anthracenen⁴⁾, Furanen⁴⁾ und Isoindolen⁵⁾ hat eine Reihe von [4.1.1]- und [3.1.1]Propellanen leicht zugänglich gemacht^{6,7)}. Solche Systeme weisen für den Bereich der organischen Chemie einzigartige Bindungsverhältnisse auf: Der Abstand zwischen den zentralen Propellan-Kohlenstoffatomen ist mit 1,54–1,57 Å nur unwesentlich länger als der einer normalen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung^{8–12)}, längs ihrer Bindungsachse läßt sich aber keine Differenzelektronendichte¹³⁾ nachweisen¹²⁾. Der Mangel an Bindungselektronendichte in diesem Bereich ist keine Bicyclo[1.1.0]butan-Eigenschaft, wie an zwei Beispielen überzeugend dargelegt wurde^{14,15)}. Ab-initio MO-Rechnungen am [1.1.1]Propellan erbrachten das gleiche Resultat: Der C-1–C-3-Abstand ist Basissatz-abhängig; mit der 6-32G*-Basis erhielt man einen Wert von 1,543 Å¹⁶⁾. Die Differenzelektronendichte zwischen C-1 und C-3 lag nahe bei Null^{16,17)}. In einer glänzenden theoretischen Analyse haben Jackson und Allen gezeigt, daß die Bindung zwischen C-1 und C-3 im [1.1.1]Propellan mit Hilfe der Methylene-Gruppen als Dreizentren-Elektronenmangelbindung zustande kommt („σ-bridged π“)¹⁸⁾.

Die Chemie der Kleinring-Propellane ist bisher nur wenig untersucht. Einzelne Beobachtungen zum chemischen Verhalten einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse haben Gassman^{7b)}, Wiberg^{7e)} und Majerski^{7c)} mitgeteilt. Wir berichten hier über einige Reaktionen von [4.1.1]- und [3.1.1]Propellanen, die sich vom Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (1) ableiten. Unser Interesse galt vorwiegend der Frage, welche Produkte sich aus den Propellanen erhalten ließen. Mechanistische Aspekte blieben zwar nicht völlig außer Betracht, konnten allerdings nur am Rande mit berücksichtigt werden.

A. „Thermische“ Isomerisierungen

1. Vorbemerkung

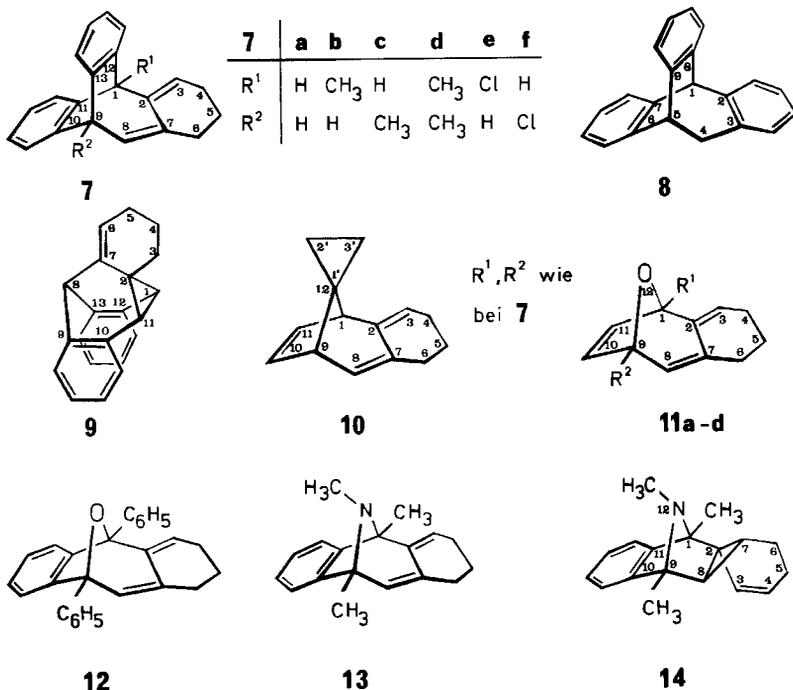
Die geringe Widerstandsfähigkeit der Propellane 2–6 gegenüber elektrophilen Agenzien, die teilweise schon in Spuren Isomerisierungen verursachen, macht das Studium der rein thermisch bewirkten Umlagerung dieser Verbindungen zu einem schwierigen Unterfangen. Wie in Kapitel B gezeigt wird, entstehen aus den Pro-



pellanen bei katalysierten Prozessen teilweise die gleichen Produkte wie bei der thermischen Isomerisierung. Unter solchen Voraussetzungen ließe sich eine sichere Differenzierung der zum identischen Endprodukt führenden Reaktionswege nur durch ausgiebige mechanistische Untersuchungen erreichen, die aber nicht vorliegen.

2. Produkte der Propellan-Thermolyse

Die Thermolyse des [4.1.1]Propellans **2a** wurde am intensivsten studiert¹⁹⁾: Beim Erhitzen einer etwa 20proz. Lösung von **2a** in C_6D_6 oder in Nitrobenzol im abgeschmolzenen, dickwandigen NMR-Röhrchen oder einer 5proz. Lösung von **2a** im Bombenrohr auf $180^\circ C$ entstand als einziges Produkt in praktisch quantitativer Ausbeute das 1,3-Dien **7a**. Die 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der verschiedenen Thermolyseproben enthielten keine Hinweise auf die Bildung eines weiteren Isomeren. Auch bei der Destillation von **2a** durch ein auf $400^\circ C$ geheiztes Quarzrohr im Hochvakuum bei 0.001 Torr fand man in der nachgeschalteten Kühlfalle nur **7a**. Neben den analytischen Daten gründet sich die Konstitution von **7a** auf das 1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum. Das Kohlenstoffgerüst von **7a** gab sich bei der Dehydrierung mit Palladium/Aktivkohle bei $200^\circ C$ deutlich zu erkennen: Zu 88% wurde Homotriptycen (**8**) isoliert. Dieser Weg zu **8** stellt eine brauchbare Alternative zur bisher bekannten Synthese dieses Kohlenwasserstoffs dar²⁰⁾.



Mit der Struktur von **7a** vereinbar war auch das Resultat der Bestrahlung einer Lösung des Diens in Hexan-Ether mit der Quecksilber-Hochdrucklampe. Hierbei entstand vermutlich über eine Di- π -methan-Photoumlagerung²¹⁾ das Dibenzobarbaralan-Derivat **9**, dessen Konstitution auf dem ¹H-NMR- und dem ¹³C-NMR-Spektrum beruht.

Propellane **2** mit ungleichen Substituenten R¹ und R² lassen bei thermischer Belastung die Bildung isomerer Diene **7** erwarten, bei denen R¹ und R² wechselseitig vertauschte Positionen einnehmen. In der Tat erbrachte die 180°C-Thermolyse von **2b** ein 64:36-Gemisch von **7b** und **c**. Die Strukturzuordnung folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum, in dem das Signal des 9-H von **7b** als Dublett bei $\delta = 4.17$ und das des 1-H von **7c** als Singulett bei $\delta = 4.50$ erscheint.

Die thermische Isomerisierung des [3.1.1]Propellans **3**, der Oxa[3.1.1]-propellane **4** und **5**¹⁰⁾ und des Aza[3.1.1]propellans **6**⁵⁾ wurde ohne Basenzusatz in C₆D₆ im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt und der Ablauf der Reaktion durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Bis auf **4c** zeigten alle Modelle ein zu **2a** analoges Verhalten: Das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Strukturelement der Propellane hatte sich jeweils in die *exo*-Methylenecyclohexen-Einheit umgewandelt, die den Thermolyseprodukten **10**–**13** gemeinsam ist. Die Konstitution dieser Verbindungen folgt aus den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren. Das Propellan **6** lieferte neben **13** zu 22% das Norcaren-Derivat **14**, das sicherlich einer katalysierten Umwandlung von **6** entstammt. In einem zweiten Versuch, bei dem das Thermolysegefäß sorgfältig gereinigt und mit verdünntem Ammoniak gespült worden war, bildete sich das Norcaren **14** nicht mehr.

Unbefriedigend verlief die Thermolyse von **4c**. Nach 16 Stunden im 130°C-Bad in C₆D₆ war zwar alles **4c** verbraucht, das komplexe ¹H-NMR-Spektrum der Lösung erlaubte aber keine Aussage über die entstandenen Produkte. Bei der Analyse der Reaktionsmischung durch Dünnschichtchromatographie wurden 11 Substanzen entdeckt, deren Reinisolierung und Konstitutionsermittlung nicht weiter verfolgt wurden.

Tab. 1. RG-Konstanten 1. Ordnung der Umlagerung **2a** \rightarrow **7a** und **5** \rightarrow **12**

Propellan	Solvens	Temp. (°C)	k_1 (s ⁻¹)	Solvens ^{a)}	Temp. (°C)	k_1 (s ⁻¹)
2a	C ₆ D ₆	170.0	1.3×10^{-3}	C ₆ H ₅ NO ₂	170.5	1.3×10^{-5}
2a				C ₆ H ₅ NO ₂	190.2	9.4×10^{-5}
5	C ₆ D ₆	85.0	1.3×10^{-3}	C ₆ H ₅ NO ₂	140.3	1.1×10^{-4}
5				C ₆ H ₅ NO ₂	160.5	5.9×10^{-4}

^{a)} Nitrobenzol unter Zusatz von zwei Moläquiv. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Der Einfluß der Spurenkatalyse auf die Geschwindigkeit der Umlagerung **2a** \rightarrow **7a** und **5** \rightarrow **12** wird aus Tab. 1 ersichtlich. Die in C₆D₆ ermittelten Daten¹⁰⁾ sind zweifellos auf Reaktionen zurückzuführen, die durch Spuren elektrophiler Katalysatoren unbekannter Herkunft stark beschleunigt worden sind und die sich vermutlich über Carbenium-Ionen vollziehen. Es fällt auf, daß das

[3.1.1]Propellan **5** empfindlicher gegenüber solchen Katalysatoren zu reagieren scheint als das [4.1.1]Propellan **2a**. Zusatz von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) zu den Thermolyse-Lösungen von **2a** bzw. **5** in C_6D_6 verkleinerte die k_1 -Werte merklich, führte jedoch zu unterschiedlichen Resultaten. Reproduzierbare k_1 -Werte wurden aber in Nitrobenzol mit zwei Moläquiv. DABCO erhalten. Sie sind in der letzten Spalte der Tab. 1 angegeben. Aus ihnen errechnet sich die Aktivierungsenergie E_A für **2a** \rightarrow **7a** zu 40.4 kcal/mol und für **5** \rightarrow **12** zu 30.5 kcal/mol. Bei der hohen Empfindlichkeit dieser Propellane gegenüber Spurenkatalyse sind wir indes nicht völlig sicher, ob diese Daten die jeweils rein thermische Umlagerung des entsprechenden Modells widerspiegeln.

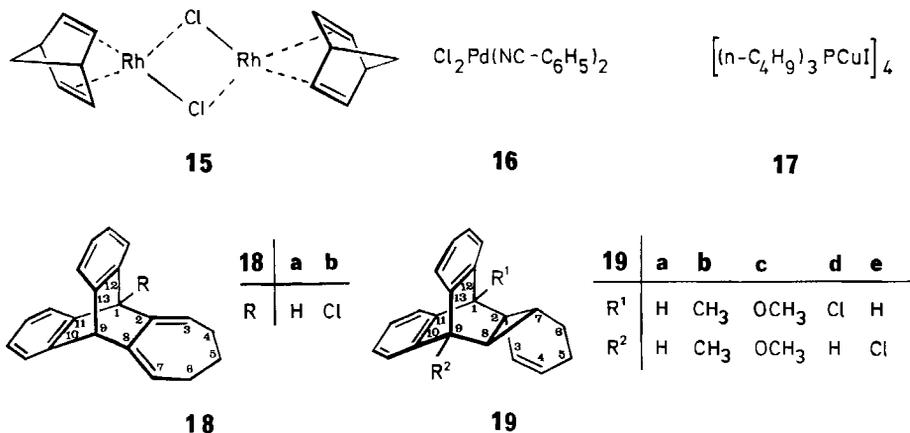
B. Propellan-Isomerisierungen mit elektrophilen Agenzien

1. Einführung

Die Reaktionen der Bicyclo[1.1.0]butane mit elektrophilen Reagenzien, besonders mit Übergangsmetallverbindungen, haben in den siebziger Jahren enormes Interesse beansprucht. Die Fülle des bekannten Materials läßt sich nur schwer rationalisieren. Nur selten führten die Isomerisierungen des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts zu einheitlichen Endprodukten. Meist entstanden schwer zu trennende, komplexe Isomerengemische. Zusammenhänge zwischen Eigenschaften des Katalysators und Konstitution des Umlagerungsproduktes wurden nur selten sichtbar²²⁾. Die Summe der Literatur-Erfahrung mahnte uns bei den eigenen Untersuchungen an [3.1.1]- und [4.1.1]Propellanen zur Bescheidenheit in der Fragestellung. Präparative Aspekte der Propellan-Isomerisierung standen im Vordergrund.

2. [4.1.1]Propellane

In Tab. 2 sind die Resultate zusammengestellt, die beim Einwirken elektrophiler Teilchen auf **2a** erhalten wurden. Neben Silber(I)-Salzen und Halogeniden von Bor, Aluminium, Titan, Zinn und Silicium wurden Komplexe von Rhodium(I)



(15), Palladium(II) (16) und Kupfer(I) (17) eingesetzt. Die Reaktionen wurden meist im NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur durchgeführt; die Menge des Katalysators betrug etwa ein mol-% von **2a**. Dies galt nicht für Chlortrimethylsilan und Siliciumtetrachlorid, die erst bei zehnfachem Überschuß das Propellan **2a** innerhalb erträglicher Reaktionszeiten zu isomerisieren vermochten.

Weitaus am häufigsten entstand das Dien **7a**, bei der Mehrzahl der Reaktionen das einzige Produkt. Das Dien **18a**, das als Nebenprodukt der durch Silber(I)-Ionen induzierten Isomerisierung von **2a** hervorging, war uns aus früheren Untersuchungen bereits bekannt²³⁾. Es konnte im Gemisch mit **7a** an seinen ¹H-NMR-Signalen eindeutig identifiziert werden. Die Konstitution des Norcareen-Abkömmlings **19a** beruht auf den analytischen und spektroskopischen Daten.

Tab. 2. Produkte der Isomerisierung von **2a** durch elektrophile Katalysatoren

Katalysator	Solvens	Zeitspanne	% 7a	% 18a	% 19a
AgBF ₄	C ₆ D ₆	spontan	89	11	—
AgClO ₄	CDCl ₃	spontan	89	11	—
15	CDCl ₃	1 h	100	—	—
16	CDCl ₃	1 h	100	—	—
17	CDCl ₃	72 h	100	—	—
BF ₃ × O(C ₂ H ₅) ₂	CDCl ₃	5 min	100	—	—
AlCl ₃	CDCl ₃	1.5 h	100	—	—
TiCl ₄	CDCl ₃	spontan	nur polymeres Material		
(CH ₃) ₃ SnCl	CDCl ₃	4 h	100	—	—
(CH ₃) ₃ SnCl	O(C ₂ H ₅) ₂	2 h	100	—	—
(CH ₃) ₃ SiCl	CDCl ₃	24 h	keine Reaktion		
(CH ₃) ₃ SiCl	O(C ₂ H ₅) ₂	16 h	—	—	100 ^{a)}
SiCl ₄	O(C ₂ H ₅) ₂	24 h	—	—	100 ^{b)}
NH ₄ Cl	O(C ₂ H ₅) ₂	24 h	keine Reaktion		

^{a)} In siedendem Ether; bei Raumtemp. nach 24 h Umsatz nur 10%. — ^{b)} Umsatz 75%.

Bemerkenswert an den Ergebnissen der Tab. 2 ist, daß mit Ausnahme der Silber(I)-Salze alle übrigen Katalysatoren ein einheitliches Isomerisierungsprodukt liefern. Die Sonderstellung der Chlorsilane ist dabei nicht zu übersehen: Nur sie überführten **2a** in Ether als Solvens in das Norcareen **19a**. Da die Chlorsilane im großen Überschuß eingesetzt wurden, galt es sicherzustellen, daß **19a** tatsächlich als Produkt einer spezifisch durch Chlorsilane katalysierten Umwandlung von **2a** aufzufassen ist und nicht etwa durch Chlorwasserstoff-Spuren entstanden war. Einige Kontrollexperimente zeigten, daß diese Hypothese wenig wahrscheinlich ist. Die Reaktion von **2a** in CDCl₃ mit einer Spur gasförmigen Chlorwasserstoffs lieferte ausschließlich das Dien **7a**. Hielt man andererseits **2a** mit 10 Moläquivalenten Chlortrimethylsilan in einem 3:1-Gemisch aus Ether und Triethylamin als Solvens 16 Stunden bei 40°C, isolierte man nur **19a**. Der gleiche Ansatz mit Ammoniumchlorid anstelle von Chlortrimethylsilan ergab unter sonst gleichen Bedingungen nur **2a**, das zu 83% wiedergewonnen wurde. In einem Vergleichsexperiment wurde **2a** mit je 10 Moläquivalenten Siliciumtetrachlorid bzw. Chlortrimethylsilan in Ether 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der Ver-

brauch an **2a** im Ansatz mit Siliciumtetrachlorid betrug 75%, in dem mit Chlortrimethylsilan nur 10%. Siliciumtetrachlorid katalysiert die **2a** → **19a**-Umlagerung also etwas wirksamer als Chlortrimethylsilan.

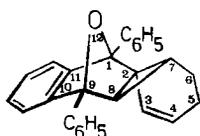
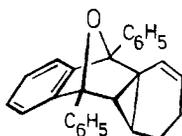
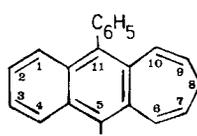
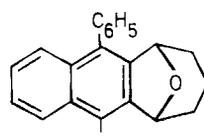
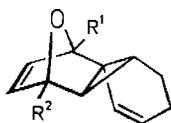
Substituenten in 1- und 9-Stellung der Propellane **2** schirmen die Zentralatome C-2 und C-8 sterisch ab und verlangsamen elektrophil katalysierte Isomerisierungen solcher Modelle. So vollzog sich die Umwandlung des Dimethyl-Derivats **2c** mit einem mol-% des Palladium-Komplexes **16** bei Raumtemperatur zum Dien **7d** erst innerhalb von 26 Stunden. Mit Chlortrimethylsilan im Überschuß lieferte auch **2c** ausschließlich das Norcaren **19b**. Der sterische Abschirmeffekt trat beim Dimethoxy-Propellan **2d** noch stärker zutage. Ein mol-% Silberperchlorat isomerisierte **2d** innerhalb 18 Stunden überraschend zu **19c**, das auch einziges Endprodukt der Einwirkung von **16** sowie von Chlortrimethylsilan auf **2d** war. Der Rhodium-Komplex **15** ließ **2d** selbst nach 96 Stunden in siedendem Chloroform unverändert.

Das Chloranthracen-Addukt **2e** erbrachte ein komplexeres Produktspektrum. Mit **15** bildete sich in langsamer Reaktion ausschließlich das Dien **7e**, während mit dem Palladium(II)-Abkömmling **16** ein 3:1-Gemisch der Isomeren **7e** und **7f** entstand. Silbertetrafluoroborat lieferte ein 18:6:76-Gemisch aus **7e**, **7f** und dem Cycloheptadien-Derivat **18b**, das rein isoliert werden konnte. Die durch Chlortrimethylsilan katalysierte Umlagerung von **2e** führte schließlich in einheitlicher Reaktion zum Norcaren **19d**. Anzeichen für die Bildung des Isomeren **19e** ließen sich nicht finden. Die beobachtete Produktpalette, die sich von **2e** ableitet, legt die Vermutung nahe, daß langsam wirkende Katalysatoren praktisch ausschließlich, rascher reagierende bevorzugt an der sterisch weniger abgeschirmten Position C-8 von **2e** angreifen.

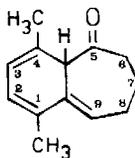
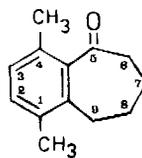
3. [3.1.1]Propellane

a) Diphenylisobenzofuran-Addukt **5**

Das Propellan **5** wurde durch zahlreiche elektrophile Katalysatoren rasch und meist einheitlich zum Dien **12** isomerisiert. Chlortrimethylsilan in Ether überführte

**20a****20b****21****22****23**

23	a	b	c	d
R ¹	H	CH ₃	H	CH ₃
R ²	H	H	CH ₃	CH ₃

**24****25**

5 ausschließlich in das Norcaren **20a**, während die gleiche Reaktion in CDCl_3 ein 2:1-Gemisch aus **20a** und **12** lieferte. Aluminiumtrichlorid und Trimethylzinnchlorid erbrachten neben polymerem Material ebenfalls das Norcaren **20a**. In Tab. 3 sind die Resultate zusammengestellt.

Tab. 3. Produkte der Isomerisierung von **5** durch elektrophile Katalysatoren

Katalysator	Solvens	Zeitspanne	% 12	% 20a
AgBF_4	C_6D_6	spontan	100	
15	CDCl_3	1 min	100	
16	CDCl_3	1 min	100	
17	CDCl_3	spontan	100	
AlCl_3	CDCl_3	30 min		46
TiCl_4	CDCl_3	spontan, heftig	nur polymeres Material	
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3 h		50
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	12 h		100
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	CDCl_3	4 h	33	67

Die Konstitution von **20a** folgte aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Die wichtige Frage, ob dem Norcaren die Struktur **20a** oder **b** zukommt, ließ sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beantworten. Wir behandeln diesen Punkt am Ende des Kapitels.

Beim Einwirken von Bortrifluorid-Diethylether im Überschuß auf **5** bildete sich in rascher Reaktion ein 31:69-Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff **21** und dem cyclischen Ether **22**, aus dem **21** durch präparative Schichtchromatographie rein erhalten wurde. Nach Behandeln des Rohgemisches mit Kaliumpermanganat konnte auch Material isoliert werden, das vorwiegend aus **22** bestand. Die Konstitution von **21** und **22** gründet sich auf die NMR-Daten und auf das Massenspektrum.

Die Differenz der Aktivierungsenergien für die „thermische“ Umwandlung von **2a** → **7a** und von **5** → **12** betrug knapp 10 kcal/mol (siehe Kap. A). Der Nachweis war leicht zu erbringen, daß auch bei der durch elektrophile Katalyse bewirkten Propellan-Isomerisierung **5** erheblich rascher zu **12** umgelagert wird als **2a** zu **7a**. Ließ man auf ein äquimolares Gemisch aus **2a** und **5** ein mol-% **16** einwirken, verschwanden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung zuerst die Signale von **5**. Zum Zeitpunkt, zu dem alles **5** verbraucht war, ließen sich noch keine Signale von **7a** erkennen. Der Geschwindigkeitsunterschied der Umlagerungen war zu groß, um aus diesem Experiment eine Konkurrenzkonstante zu bestimmen.

b) Weitere Oxa- und Aza[3.1.1]propellane

Das Oxa[3.1.1]propellan **4a** wurde durch Silbertetrafluoroborat, durch den Rhodium-Komplex **15** und den Palladium-Komplex **16** in das Dien **11a**, durch Siliciumtetrachlorid in CDCl_3 und durch Chlortrimethylsilan in Ether in das Norcaren **23a** übergeführt, ohne daß Nebenprodukte sichtbar geworden wären. **4b** und Silbertetrafluoroborat lieferten ein 2:1-Gemisch aus **11b** und **c**, während Chlortrimethylsilan **4b** zu einem 2:1-Gemisch aus **23b** und **c** isomerisierte. **4c**

schließlich wurde durch Siliciumtetrachlorid bzw. Chlortrimethylsilan zu **23d** umgewandelt, das auch beim Einwirken von Aluminiumtrichlorid auf **4c** entstand. Die Umsetzung von **4c** mit Silbertetrafluoroborat, mit **16** und mit **15** erbrachte Gemische aus **11d** und **23d**. Die beiden ersten Reaktionen waren von der Bildung des Ketons **24** begleitet, das bei der Destillation durch 1,3-Wasserstoffverschiebung zum bekannten Keton **25**²⁴⁾ aromatisierte. Das Verhältnis **11d**:**23d**:**24** betrug im ersten Versuch 38:4:58, im zweiten Experiment 83:3:14.

Das Trimethylisindol-Addukt **6** lieferte mit 30 Moläquivalenten Chlortrimethylsilan in Ether bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden das Norcaren **14** als einziges Produkt. Die Konstitution der neuen Verbindungen basiert im wesentlichen auf deren spektroskopischen Daten.

c) Zur Konstitution der Norcarene

Die ¹H-NMR- und die ¹³C-NMR-Spektren der Produkte, die aus der Chlorsilan-Isomerisierung der Propellane **2**, **4**, **5** und **6** hervorgegangen waren, ließen keinen Zweifel, daß aus dem Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Strukturelement die Norcaren-Einheit entstanden war. Weniger leicht war zu entscheiden, ob die Stickstoff- bzw. die Sauerstoffbrücke zwischen C-1 und C-9 der Norcarene **14**, **20** und **23** und der Dreiring C-2–C-7–C-8 *cis*-ständig wie in **20a** oder *trans*-ständig wie in **20b** zueinander angeordnet waren. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der 7-H-Signale half entscheidend, das Problem zu klären. In Tab. 4 sind diese Daten zusammengestellt.

Tab. 4. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen der 7-ständigen Wasserstoffatome der Norcarene **19a**, **b**, **d**, **20a**, **23a**, **d** und **14** (δ -Werte in CDCl₃)

Modell	19a	19b	19d	20a	23a	23d	14
δ (7-H)	0.75	0.79	1.00	2.78	2.40	2.42	2.91

Der 7-ständige Wasserstoff der Norcarene **19a**, **b** und **d** liegt jeweils im Hochfeldkegel des an C-12 und C-13 anellierten Aromaten und erscheint in den ¹H-NMR-Spektren im Bereich $\delta = 0.75 - 1.00$. Ähnliches wäre für die aus **5** und **6** erhaltenen Norcarene zu erwarten, wenn die Cyclopropan-Einheit und das Heteroatom *trans* zueinander stünden. Das ist, wie Tab. 4 zeigt, nicht der Fall; in **20a** und in **14**, wie auch in **23a** und **d**, erscheinen die ¹H-NMR-Signale der 7-H im Bereich $\delta = 2.40 - 2.91$, also bei deutlich tieferem Feld als bei den Norcarenen **19**, hervorgerufen durch die Nähe dieser Protonen zur Heteroatom-Brücke.

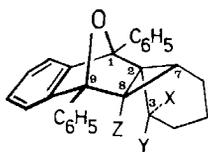
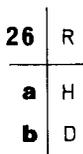
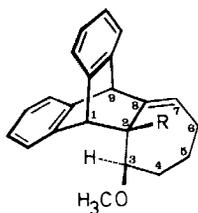
Als weiteres Indiz für diese „*cis*-Struktur“ der Norcarene kann die Lage des ¹H-NMR-Signals der *N*-Methyl-Gruppe in **14** bei $\delta = 1.63$ angesehen werden. Sie befindet sich im Hochfeldkegel des Aromaten, wie im Formelbild **14** angedeutet. Als Vergleich mag die chemische Verschiebung des *N*-Methyl-Signals von **13** dienen, das im ¹H-NMR-Spektrum von **13** bei $\delta = 2.11$ erscheint.

C. Addition elektrophiler Agenzien

1. Das [4.1.1]Propellan **2a** und Methanol/Schwefelsäure

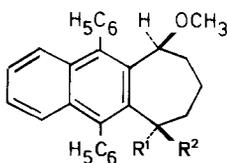
Löste man **2a** in Methanol, das mit einer Spur konz. Schwefelsäure versetzt war, und erwärmte die Lösung für 30 Minuten im 40°C-Bad, isolierte man zu 71% den Methylether **26a**. Die Konstitution dieser Verbindung beruht auf den spektroskopischen Daten, aus denen auch die Konfiguration an C-3 erschlossen werden kann. Im ¹H-NMR-Spektrum von **26a** findet sich das Signal von 3-H nicht im erwarteten Bereich um $\delta = 3.5$, sondern liegt unter dem breiten Multipllett zwischen $\delta = 0.86$ und 2.37 verborgen, das durch weitere sechs Protonen hervorgerufen wird. Die starke Hochfeldverschiebung des 3-H-Signals wird am Molekülmodell von **26a** verständlich: In allen stabilen Konformationen des Siebenrings von **26a** liegt das 3-H in der im Formelbild **26** angegebenen Konfiguration an C-3 unterhalb des an C-10 und C-11 anellierten Aromaten. Hingegen läßt das Stereoisomere von **26a** mit invertierter Konfiguration an C-3 keinen Hochfeldshift des 3-H-Signals erwarten.

Die Reaktion von **2a** mit Methan-[D]ol führte zu **26b**; im ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung fehlte das Signal des 2-H, das im Spektrum von **26a** bei $\delta = 2.63$ auftrat.



27

27	a	b	c	d
X	H	OAc	H	OAc
Y	OAc	H	OAc	H
Z	H	H	HgOAc	HgOAc



28

28	a	b
R ¹	H	OCH ₃
R ²	OCH ₃	H

2. Das [3.1.1]Propellan **5**

Die Umsetzung von **5** mit 16 Moläquivalenten Eisessig in Ether/Pentan lieferte zu 54% das einheitliche Acetat **27a** oder **b**. Daß auch bei dieser Reaktion in **5** eine zur Sauerstoffbrücke *trans*-ständige Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindung gespalten wurde, folgte aus der Pyrolyse des Acetats, bei der das Norcaren **20a** gebildet wurde. Hingegen ließ sich die Konfiguration an C-3 nicht eindeutig festlegen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **27a/b** erscheint das Methylsignal der Acetat-Gruppe ungewöhnlich hoch bei $\delta = 1.30$, während das Signal von 3-H mit $\delta = 5.59$ bei unerwartet tiefem Feld sichtbar wird. Diese chemischen Verschiebungen werden verständlich, wenn sich die Methylgruppe im Hochfeld-, das 3-H im Tiefeldkegel eines der Aromaten befinden. Am Molekülmodell erkennt man, daß beide Forderungen gleichzeitig sowohl in **27a** als auch in **27b** erfüllt sein können, wenn man die 1-ständige Phenylgruppe in die Betrachtung mit einbezieht.

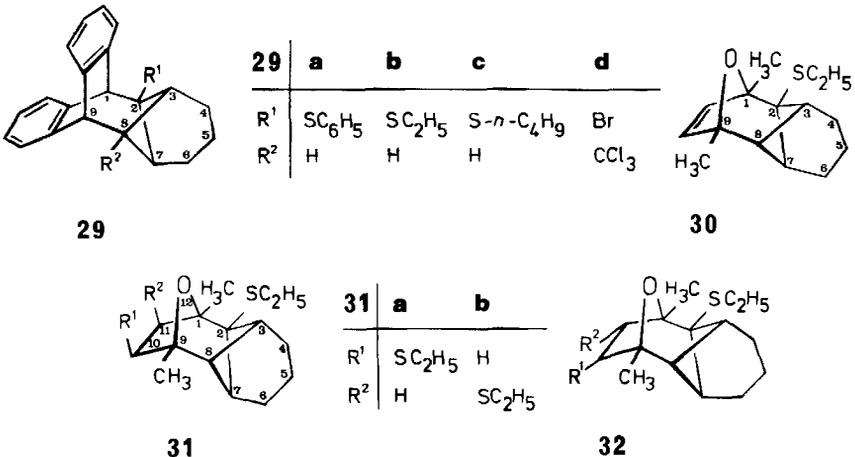
Beim Einwirken von Quecksilber(II)-acetat im neunfachen Überschuß auf **5** entstand analog zur Essigsäure-Addition einheitliches Material, dem die Konstitution **27c** oder **d** zukommt. Auch bei diesem Addukt bleibt die Konfiguration an C-3 unsicher; sie ist aber gleich wie an C-3 im Acetat **27a/b**. Die Natriumboranat-Reduktion von **27c/d** lieferte nämlich zu 74% den Ester **27a/b**.

Das Propellan **5** und Quecksilberacetat im Unterschub erbrachten nur wenig **27c/d**. Hauptprodukt war in diesem Fall das Dien **12**.

Weitergehende Veränderungen vollzogen sich am Ausgangsmaterial bei der Umsetzung von **5** mit Methanol unter Schwefelsäure-Katalyse. Hierbei erhielten wir ein 49:37:14-Gemisch von drei Komponenten, denen wir die Konstitution **28a**, **28b** und **22** zuschreiben. **28a** ließ sich rein gewinnen, **28b** blieb mit geringen Mengen von **28a** verunreinigt. Die Strukturzuordnung der Stereoisomeren **28a** und **b** wurde vorläufig und aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der beiden Verbindungen getroffen. Dem in Pentan schwerer löslichen Isomeren sollte ein höheres Dipolmoment zukommen; diesem wurde deshalb die Struktur **28a** zugeordnet.

D. Radikal-Additionen

Die C-1 – C-3-Bindung der Bicyclo[1.1.0]butane kann durch den Angriff freier Radikale gespalten werden. Die Radikalketten-Addition von Thiolen²⁵⁾ oder Disulfiden²⁶⁾ sind gut untersuchte Beispiele für diesen Reaktionstyp. Über das Verhalten eines [3.1.1]Propellans bei der Reaktion mit Radikalen hat *Majerski*⁷⁰⁾ jüngst berichtet.



Die Umsetzung von **2a** mit 1.15 Moläquivalenten Thiophenol lieferte zu 93% den Thioether **29a**; mit Butanthiol oder Ethanthiol entstanden **29c** zu 94% und **29b** zu 87%. Die Konstitution der Addukte folgt eindeutig aus ihren $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Das Ergebnis der Reaktion des [3.1.1]Propellans **4c** mit Ethanthiol war etwas komplexer. Die äquimolare Mischung beider Komponenten erbrachte zu 68% den Thioether **30**. Außerdem ließen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohmaterials neben etwas **4c** geringe Mengen der Bisaddukte **31a** und **b** nachweisen. Ein etwa 2:1-Gemisch aus **31a** und **b** fiel zu 41% als Hauptprodukt an, nachdem man **4c** mit fünf Äquivalenten Ethanthiol vereinigt hatte. Daneben isolierte man 18% an Monoaddukt **30**. Offensichtlich greift bei diesen Versuchen das Ethylthiyl-Radikal zuerst stets die zentrale Propellan-Bindung und nicht die CC-Doppelbindung in **4c** an, während sich **31a** und **b** nachgeschaltet durch Zweitaddition eines Thiylradikals an **30** bilden. Hierbei ist die Regioselektivität des Radikalangriffs an C-10 und C-11 von **30** nur mäßig ausgeprägt. Die Ethylthio-Gruppe befindet sich vermutlich sowohl in **31a** als auch in **31b** in *exo*-Stellung; Addukte vom Typ **32** ließen sich nicht nachweisen. Die *exo*-Addition des Methylthiyl-Radikals an 2-Bornen ist gesichert²⁷⁾.

Die Konstitutionszuordnung von **31a** und **b** beruht hauptsächlich auf dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Gemisches, in dem die Signale der am Sauerstoff gebundenen C-Atome (C-1 bzw. C-9) für das Hauptprodukt bei $\delta = 85.78$ und 82.48 , für die Mindermengenkomponekte bei $\delta = 88.99$ und 76.69 erscheinen. Die größere Differenz der chemischen Verschiebungen von C-1 und C-9 ist für **31b** zu erwarten.

Neben den Thiolen gelang es auch, Bromtrichlormethan über eine Radikalkette an die zentrale Propellan-Bindung anzulagern. Erhitzte man **2a** mit Bromtrichlormethan im Überschuß für 12 Stunden in CCl_4 unter Zusatz einer Spur α,α' -Azoisobutyronitril, isolierte man **29d** in 68proz. Ausbeute.

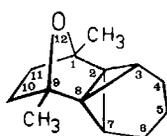
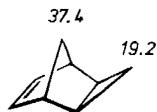
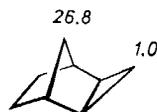
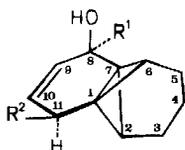
E. Einige Reaktionen der Oxa[3.1.1]propellane unter Erhaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur

Die CC-Doppelbindung des Propellans **4c** konnte durch Diimin reduziert werden, das man durch Kaliumhexacyanoferrat(III)-Oxidation von Hydrazin erzeugte. In unserem besten Versuch betrug die Ausbeute an **33** 77%. Es sei aber nicht verschwiegen, daß die Reduktion von **4c** schwierig zu kontrollieren war und stark schwankende Ausbeuten an **33** lieferte. Die Konstitution von **33** folgt aus den NMR-Spektren. In Tab. 5 sind ausgewählte NMR-Daten von **33** zusammengefaßt und denen von **4c** gegenübergestellt.

Tab. 5. $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen von **33** und **4c** (δ -Werte in CDCl_3)

	C-2, C-8	C-3	C-7	C-1, C-9	3-H	7-H
33	19.98	44.32	71.98	86.23	4.06	3.48
4c	34.68	62.28	71.38	88.29	4.17	3.57

Die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von C-2, C-8 und von C-3 in den beiden Modellen **33** und **4c** sind strukturspezifisch. Dies zeigt der Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Daten von **34–37**²⁸⁾; die δ -Werte der ^{13}C -NMR-Signale der relevanten Positionen sind in den Formelbildern **34–37** angegeben. Christl und Mitarbb. haben das Phänomen großer Verschiebungsdifferenzen in den ^{13}C -NMR-Spektren von polycyclischen Verbindungen, die die Strukturelemente von **34–37** enthalten, näher studiert und gedeutet^{29,30)}.

**33****34****35****36****37****38**

38	a	b	c
R ¹	H	H	CH ₃
R ²	H	CH ₃	CH ₃

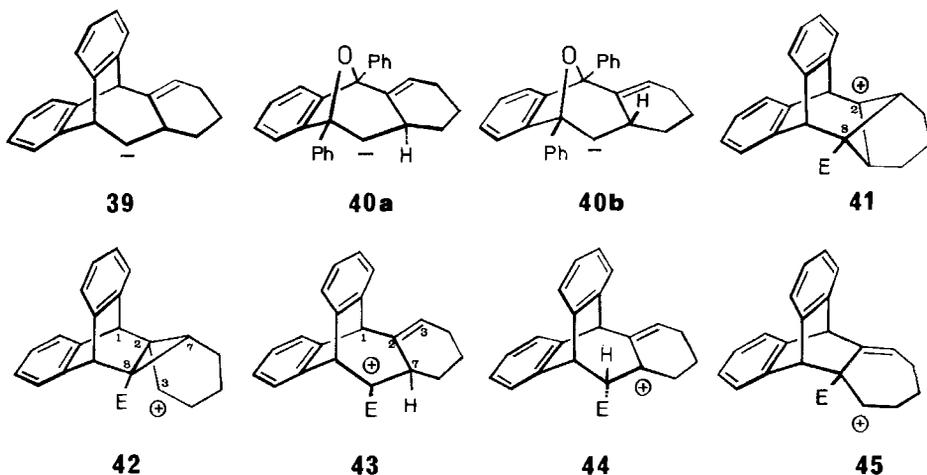
An dieser Stelle ist es vielleicht angebracht darauf hinzuweisen, daß unsere früher getroffene Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von C-3 und C-7 der Propellane **3–5**⁴⁾ und **6**⁵⁾ vermutlich inkorrekt ist und vertauscht werden muß. Zweifelsfrei sichergestellt haben wir dies für **4c** durch selektive Protonenkopplung bei der Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums, was zu der in Tab. 5 angegebenen Zuordnung führte.

Etwas überraschend wurden die Propellane **4a–c** auch von Lithiumalanat unter Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung angegriffen. Nach wäßrigem Aufarbeiten isolierte man die [4.1.1]Propellane **38a–c** in Ausbeuten von 63, 85 bzw. 91%. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Alkohole **38** zeigten, daß jeweils stereochemisch einheitliches Material entstanden war; es blieb aber ungewiß, welche Konfiguration C-8 und C-11 in **38b** und **c** aufweisen. Wir vermuten allerdings, daß die Hydroxy-Gruppe an C-8 und der Methyl-Rest an C-11 *cis* zueinander stehen. Die Spaltung der C–O-Bindung in **4** lieferte dann unter Inversion der Konfiguration an C-1 in **4a**. Bemerkenswert ist weiterhin, daß in **4b** nicht der sterisch weniger gehinderte Brückenkopf C-9, sondern C-1 durch das „Hydrid“ angegriffen wird. Dies folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **38b**, in dem das Methylsignal zum Dublett aufgespalten ist.

F. Diskussion

Die Konstitution der Produkte der thermischen und katalysierten Propellan-Isomerisierungen läßt keinen Zweifel, daß bei diesen Reaktionen Zwischenstufen durchlaufen werden, nach deren Natur wir in diesem Kapitel fragen wollen.

Wenn die Daten der Tab. 1 eine rein thermische Isomerisierung von **2a** und **5** wiedergeben, dann ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Allylcarbene **39** und **40** als Zwischenprodukte gebildet werden, die sich durch Verschieben des Allyl-wasserstoffs zum Carben-Kohlenstoff zu den 1,3-Dienen **7a** und **12** stabilisieren. Als Umkehr-Reaktion zu $2a \rightarrow 39$ bzw. $5 \rightarrow 40a/b$ ist die Cyclisierung von Allyl-carbenen zu Bicyclo[1.1.0]butanen seit geraumer Zeit als ein Zugang zu diesem System bekannt³¹⁾; mit Hilfe dieser Reaktion wurden auch ein [4.1.1]-^{7a)} und ein [3.1.1]Propellan^{7c)} synthetisiert.



Sollten die Propellane **3–6** bei thermischer Belastung tatsächlich in Allylcarbene übergehen, könnte dies über zwei Wege ablaufen: Neben der zentralen Propellan-Bindung könnte entweder eine zum Brückenatom 12 *cis*- oder *trans*-ständige Bicyclobutan-Seitenbindung gespalten werden. Dies führt zur Bildung der stereoisomeren Carbene vom Typ **40a** und **b**. Substituenten in Position 4 oder 6 der entsprechenden [3.1.1]Propellane würden es gestatten, zwischen diesen beiden Reaktionswegen zu differenzieren. Solche Untersuchungen stehen noch aus.

Als nächstes stellt sich die Frage, ob die aus den Daten der Tab. 1 errechneten Aktivierungsenergien mit dem Auftreten der Carbene **39** und **40** in Einklang stehen. Eine grobe Abschätzung der Enthalpie-Differenz zwischen **2a** und **39** ergibt einen Betrag von 34 kcal/mol. Hierbei haben wir für die Summe der Bindungsenergien von C-2–C-8 und C-3–C-8 in **2a** 160 kcal/mol angesetzt, für den Verlust der Bicyclo[1.1.0]butan-Spannungsenergie 66 kcal/mol³²⁾ und für den π -Anteil der neu gebildeten CC-Doppelbindung in **39** 60 kcal/mol. Die Differenz der Spannungsenergien der Dibenzobicyclo[2.2.2]octadien-Substruktur in **2a** und der Dibenzobicyclo[3.2.2]nonadien-Einheit in **39** wurde vernachlässigt. Nicht außer

Betracht bleiben darf hingegen der Spannungsenergie-Unterschied des Oxabicyclo[2.2.1]hepten-Gerüsts in **5** und des Oxabicyclo[3.2.1]octen-Systems in **40**. Die Spannungsdaten dieser Heterocyklen sind wenig erschlossen. Als Ersatzmodelle dieser heterocyclischen Struktureinheiten mögen die entsprechenden Carbocyclen dienen, deren Spannungsenergien besser bekannt sind. Aus der Differenz der Spannungsenergien von Bicyclo[2.2.1]heptan und Bicyclo[3.2.1]octan (4.8 kcal/mol)³³⁾ und dem Unterschied der Hydrierwärmern von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en und Bicyclo[3.2.1]oct-6-en (2.0 kcal/mol)³⁴⁾ ergibt sich ein Wert von knapp 7 kcal/mol. Der Energieunterschied zwischen dem Carben **40** und dem Propellan **5** sollte demnach kleiner sein als 30 kcal/mol (34 kcal/mol – 7 kcal/mol). Die gemessene Aktivierungsenergie der thermischen **5** → **12**-Isomerisierung (30.5 kcal/mol) läßt also einen Mechanismus zu, bei dem das Carben **40** durchlaufen wird; gleiches gilt für **39** als Zwischenstufe der Bildung von **7a** aus **2a**.

Durch Amin-Zusatz ließ sich die unerwünschte Katalyse bei der „thermischen“ Umwandlung von **2a** zum Dien **7a** ausschalten. Es ist naheliegend, Protonenquellen für die Beschleunigung der Isomerisierung verantwortlich zu machen. Dies führt uns zu den elektrophil-katalysierten Isomerisierungsprozessen der [n.1.1]Propellane **2**–**6**. Der Angriff eines Elektrophils E^+ auf eines der beiden Propellan-Zentralatome von **2a**, an dem wir den Ablauf solcher Reaktionen diskutieren wollen, könnte unter Lösung der C-2–C-8-Bindung das Kation **41** oder unter Spaltung einer Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindung das Cyclopropylcarbinyll-Kation **42** liefern. Wir halten nur den zweiten Weg für realistisch. Das kationische Zentrum C-2 in **41** ist stark pyramidalisiert und deshalb energetisch ungünstig³⁵⁾. Das weitere Schicksal von **42** hängt außer von der Natur des Elektrophils vom Reaktionsmedium ab. In Gegenwart von guten Nucleophilen werden Zwischenstufen vom Typ **42** abgefangen, wie die Bildung der Acetate **27** aus **5** mit Eisessig bzw. Quecksilberacetat zeigt. Sind nucleophile Agenzien nicht zugegen, kann **42** ein Proton abgeben (von C-4). Diese Reaktion führt zu den Norcaren-Derivaten **14**, **19**, **20a** und **23**. Unklar ist allerdings, welches Teilchen die Funktion der Base übernimmt; offen bleibt auch, ob die Proton-Verschiebung *intra*- oder *inter*-molekular erfolgt.

In der Mehrzahl der untersuchten Fälle verändert sich das Kohlenstoffgerüst von **42** durch eine Cyclopropylcarbinyll-Allylcarbinyll-Kationumlagerung. Im wenig polaren Medium bricht die Bindung C-2–C-8 von **42** unter Bildung des Kations **43**. War das angreifende Elektrophil ein Proton, verliert **43** das 7-H und liefert das Dien **7a**. In den anderen Fällen entsteht **7a** entweder nach Abspaltung des Elektrophils E^+ aus **43** über das Carben **39** oder nach H-Wanderung über **44** unter nachfolgendem Austritt von E^+ .

Bei Verwendung von Silber(I)-Salzen als Elektrophil oder im polaren Medium (Methanol) wandelt sich **42** teilweise oder ausschließlich unter Spaltung der C-2–C-7-Bindung zum Homoallyl-System **45**, das sich unter E^+ -Ablösung zu **18** oder durch Reaktion mit dem Lösungsmittel zu **26** stabilisiert.

Erstaunlich ist weiterhin die hohe Selektivität, mit der Chlorsilane die [3.1.1]Propellane **4a**–**c**, **5** und **6** isomerisierten. Offensichtlich wurden hierbei ausschließlich Seitenbindungen des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems geöffnet, die

möglichst weit vom Heteroatom entfernt waren (C-2—C-7 bzw. C-8—C-7). Die Ursache für diese stereoselektive Norcarene-Bildung liegt noch im dunkeln.

In einigen Experimenten folgten der Spaltung des Bicyclobutan-Systems im eingesetzten Propellan weitere Umlagerungsreaktionen nach, die zu teilweise unerwarteten Produkten führten. Hierzu gehören die Bildung von **21**, **22**, **24**, **25** und **28**, deren Entstehen wir im Detail aber nicht betrachten wollen.

Herrn Dr. H.-G. Zoch danken wir für die Mitwirkung an einigen Experimenten, Frau Th. Butkowskyj-Walkiw und Herrn H. Huber für die NMR-Untersuchungen an **4c**. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

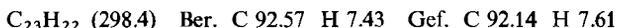
A. Ausgangsprodukte

1. Propellane

Die Synthese des *Dibenzo*[*j,m*]pentacyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]trideca-10,12-diens (**2a**), seines *1-Methyl-* (**2b**), *1,9-Dimethoxy-* (**2d**) und *1-Chlor-*Derivats (**2e**) erfolgte nach Literaturangaben⁴⁾, nach denen auch Pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en-12-spiro-1'-cyclopropan (**3**), 12-Oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (**4a**) und dessen *1-Methyl-* (**4b**), *1,9-Dimethyl-* (**4c**) bzw. *1,9-Diphenyl-benzo*[*j*]Derivat (**5**) dargestellt wurden. *1,9,12-Trimethyl-12-azabenz*[*j*]pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (**6**) bereitete man nach Lit.⁵⁾.

Für **4c** wurde durch selektive Protonen-Teilentkopplung die Zuordnung⁴⁾ der ¹³C-NMR-Signale (in CDCl₃) bei δ = 62.28 und 71.38 überprüft und als revisionsbedürftig erkannt: Das Signal bei δ = 62.28 ist C-3, das bei δ = 71.38 ist C-7 zuzuordnen.

1,9-Dimethyldibenzo[*j,m*]pentacyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien (**2c**) wurde analog zu **2a**⁴⁾ aus 0.624 g (4.85 mmol) 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan, 1.00 g (4.85 mmol) 9,10-Dimethylantracen und 7.28 mmol Lithiumdiisopropylamid in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) dargestellt. Nach der in Lit.⁴⁾ für **2a** angegebenen Aufarbeitung erhielt man 370 mg (26%) **2c** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 212–213.5°C (aus Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (breites s; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 2.00 (s; 6H, CH₃), 2.19 (enges m; 2H, 3-H, 7-H), 7.00–7.33 (m; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.20 (q; CH₃), 20.42 (t; C-5), 22.90 (t; C-4, C-6), 27.65 (s; C-2, C-8), 45.49 (s; C-1, C-9), 52.76 (d; C-3, C-7), 121.94 und 125.58 (2d; Aromaten-C), 144.60 (s; C-10, C-11, C-12, C-13).



2. Elektrophile Agenzien

Die Mehrzahl der elektrophilen Agenzien entstammte kommerziellen Quellen. *Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)* (**15**)^{36,37)}, *Bis(benzonitril)dichloropalladium(II)* (**16**)³⁸⁾ und *Tetrakis(tributylphosphan)kupfer(I)-iodid* (**17**)³⁹⁾ wurden nach Literaturangaben bereitet.

B. Thermische Isomerisierung der Propellane

1. *Allgemeine Arbeitsweise*: Etwa 100 mg des Propellans in 0.5 ml C₆D₆ hielt man im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen für definierte Zeitintervalle im temperaturkonstanten Bad und überprüfte den Fortgang der Isomerisierung durch ¹H-NMR-Spektroskopie, die in den meisten Fällen auf die Bildung nur eines Produktes wies. Sobald im NMR-Spektrum

der Probe die Signale des Ausgangsmaterials verschwunden waren, wurde der Inhalt des Röhrchens vom Solvens befreit und der Rückstand durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

2. *Dibenzofj,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,7}]trideca-2,7,10,12-tetraen (7a)*: Wie oben angegeben, hielt man 100 mg (0.370 mmol) **2a** für 30 min im 180°C-Bad. Im ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyselösung fanden sich nach dieser Zeit nur Signale von **7a**. Die nach dem Abziehen des Solvens erhaltene Kristallmasse von **7a** schmolz nach Reinigung aus Pentan bei 211–213°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51–1.71 (m; 2H, 5-H₂), 1.82–2.23 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.23 (d, *J* = 8.5 Hz; 1H, 9-H), 4.46 (s; 1H, 1-H), 5.82–6.03 (m; 2H, 3-H, 8-H), 6.95–7.37 (m; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.29 (t; C-5), 26.25 (t; C-4), 32.61 (t; C-6), 47.52 (d; C-9), 57.90 (d; C-1), 123.78, 124.38, 124.81, 125.36, 125.57 (vermutlich Summe zweier Signale), (d; Aromaten- und Olefin-C), 131.22, 134.99, 140.61, 144.20 (4 s; Aromaten- und Olefin-C). — MS (70 eV): *m/e* = 270 (100%, M⁺), 242 (36), 241 (47).

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.06 H 6.79

In einem zweiten Experiment wurden 250 mg (0.925 mmol) **2a** in 5 ml Benzol im abgeschmolzenen, dickwandigen Bombenrohr 3 h im 180°C-Bad gehalten. Nach Entfernen des Solvens zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands, daß sich quantitativ **7a** gebildet hatte.

In einem dritten Versuch destillierte man 250 mg (0.925 mmol) **2a** bei 0.001 Torr durch ein Quarzrohr, das durch einen elektrischen Ofen auf 400°C geheizt wurde und das vor Benutzung mit Triethylamin gespült worden war. In der Vorlage fand man 210 mg (84%) farblose Kristalle, deren ¹H-NMR-Spektrum auf reines **7a** deutete.

3. *1-Methyl dibenzofj,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,7}]trideca-2,7,10,12-tetraen (7b) und 9-Methyldibenzofj,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,7}]trideca-2,7,10,12-tetraen (7c)*: 100 mg (0.362 mmol) **2b** in 0.5 ml C₆D₆ hielt man im abgeschmolzenen NMR-Rohr 1 h im 180°C-Bad. Das ¹H-NMR-Spektrum der Probe zeigte keine Signale von **2b**, es wies auf ein Gemisch aus **7b** und **c**. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.93–1.35 (m; 5-H₂ von **7b** und **c**), 1.50–2.80 (m, 4-H₂ und 6-H₂ von **7b** und **c**), 1.73 (s; CH₃ von **7c**), 1.90 (s; CH₃ von **7b**), 4.17 (d, *J* = 8 Hz; 9-H von **7b**), 4.50 (s; 1-H von **7c**), 5.48–5.98 (m; 3-H, 8-H von **7b** und **c**), 6.97–7.40 (m; Aromaten-H von **7b** und **c**). Das Verhältnis der Signalflächen bei δ = 4.17 und 4.50 betrug 64:36.

4. *Tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien-12-spiro-1'-cyclopropan (10)*: 430 mg (2.33 mmol) **3** in 1.0 ml C₆D₆ hielt man im abgeschmolzenen NMR-Rohr 12 h im 100°C-Bad und anschließend 7 h im 150°C-Bad. Nach Entfernen des Solvens gingen bei 60–70°C (Bad)/0.001 Torr 270 mg (63%) **10** als blaßgelbes Öl über. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.47 (verbreitertes s; 4H, 2'-H₂, 3'-H₂), 1.39–1.86 (m; 2H, 5-H₂), 1.93–2.38 (m; 6H, 4-H₂, 6-H₂, 1-H, 9-H), 5.38–5.75 (m; 2H, 3-H, 8-H), 5.83 und 6.25 (2 dd, *J* = 2.5 Hz und *J* = 5.5 Hz; je 1H, 10-H bzw. 11-H oder umgekehrt). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.18 und 12.52 (2 t; C-2', C-3' unsicherer Zuordnung), 23.28 (t; C-5), 25.97 und 30.55 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 38.49 (s; C-12), 47.89 und 54.87 (2 d; C-9, C-1 oder umgekehrt), 122.27, 125.06, 129.95, 138.21 (4 d; C-3, C-8, C-10, C-11 ungewisser Zuordnung), 131.52, 135.54 (2 s; C-2, C-7 oder umgekehrt). — MS (70 eV): *m/e* = 184 (100%, M⁺).

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.07 H 8.70

5. *12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (11a)*: 530 mg (3.31 mmol) **4a** in 1.0 ml C₆D₆ hielt man 17 h im 80°C-Bad. Das ¹H-NMR-Spektrum der Probe zeigte danach keine Signale von **4a**. Nach Entfernen des Solvens erhielt man durch Destillation des öligen Rückstands 490 mg (92%) blaßgelbes, flüssiges **11a** mit Sdp. 40–45°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55–1.95 (m; 2H, 5-H₂), 1.95–2.26 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.91

(dd, $J = 4$ Hz und $J = 1.5$ Hz; 1H, 9-H), 5.00 (d, $J = 1.5$ Hz; 1H, 1-H), 5.80 (enges m; 2H, 3-H, 8-H), 6.08 (dd, $J = 6$ Hz und $J = 1.5$ Hz; 1H, 10-H), 6.52 (dd, $J = 6$ Hz und $J = 1.5$ Hz; 1H, 11-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.57$ (t; C-5), 25.51 und 29.37 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 77.35 und 82.32 (2 d; C-9, C-1 oder umgekehrt), 121.28, 124.04, 126.49, 135.03 (4 d; C-3, C-8, C-10, C-11 in unbekannter Reihenfolge), 129.44, 131.33 (2 s; C-2, C-7 oder umgekehrt). — MS (70 eV): $m/e = 160$ (4%, M^+), 131 (100), 116 (14), 104 (10), 91 (40). $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 82.61 H 7.85

6. Zur *thermischen Isomerisierung von 4c*: 120 mg (0.637 mmol) **4c** in 0.5 ml C_6D_6 hielt man im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 16 h im 130°C -Bad. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe zeigte danach zwar keine Signale von **4c**, erwies sich aber als sehr komplex und wenig interpretierbar. Die Analyse der Lösung durch Dünnschichtchromatographie in Petrolether/Ether (9:1) zeigte 11 Flecken von ähnlicher Intensität. Weitere Versuche zur Trennung der Komponenten wurden nicht unternommen.

7. *1,9-Diphenyl-12-oxabenzotricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (12)*: 600 mg (1.66 mmol) **5** in 2.0 ml C_6D_6 hielt man 48 h im 80°C -Bad. Danach waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe alle Signale von **5** verschwunden und nur solche von **12** zu erkennen. Das nach Entfernen des Solvens quantitativ angefallene, kristallisierte **12** schmolz nach Reinigung aus Pentan bei $132-135^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.13-1.58$ (m; 2H, 5-H₂), 1.58–2.23 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.76 (m; 1H, 3-H), 6.28 (verbreitertes s; 1H, 8-H), 6.83–8.12 (m; 14H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.29$ (t; C-5), 25.91 und 30.25 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 84.57 und 87.95 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 119.04, 122.60, 126.12, 126.47, 126.85, 126.94, 127.93, 128.05, 128.63, 128.77, 128.83, 129.48 (12 d), 131.66, 135.77, 138.77, 139.33, 142.53, 149.99 (6 s). — MS (70 eV): $m/e = 362$ (6%, M^+), 257 (100), 215 (11), 105 (16).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$ (362.5) Ber. C 89.47 H 6.12 Gef. C 89.45 H 6.07

8. *1,9,12-Trimethyl-12-azabenzotricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (13)*: In ein sorgfältig gereinigtes und mit Ammoniak gewaschenes NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 100 mg (0.398 mmol) **6** in 0.50 ml C_6D_6 eingeschmolzen und 24 h im 140°C -Bad gehalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe zeigte keine Signale von **6** und wies auf **13** als Hauptkomponente mit einer Ausb. von 80%. Zu 20% war ein zweites Produkt unbekannter Konstitution entstanden. **13** wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ - und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eindeutig charakterisiert. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15-2.34$ (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), überlagert von 1.43 (s; 3H, CH_3), von 1.51 (s; 3H, CH_3) und 2.11 (s; 3H, NCH_3), 5.23 und 5.87 (2 enge m; je 1H, 3-H, 8-H oder umgekehrt), 7.08 (m; 4H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.54$ und 19.17 (2 q; 1- CH_3 , 9- CH_3 oder umgekehrt), 23.02 (t; C-5), 26.59 und 29.99 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 28.11 (q; NCH_3), 64.33 und 66.94 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 117.49, 120.34, 123.88, 124.91, 125.61, 126.00 (6 d; C-3, C-8, 4 Aromaten-C in unbekannter Reihenfolge), 130.94, 134.15, 145.93, 150.20 (C-2, C-7, C-10, C-11 in unbekannter Reihenfolge).

In einem zweiten Experiment, in dem 0.550 g (2.19 mmol) **6** in 10 ml Benzol in einem unvorbehandelten Bombenrohr eingeschmolzen und 60 h im 140°C -Bad gehalten wurde, war gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse außer **13** (72%) und der unbekannteren Verbindung (6%), deren Bildung auch im ersten Versuch beobachtet worden war, zu 22% das Norcaren **14** entstanden, das weiter unten charakterisiert wird.

9. Folgereaktionen des Diens **7a**

a) *Dehydrierung*: 545 mg (2.02 mmol) **7a** wurden mit 2.00 g Palladium (10%) auf Aktivkohle vermischt und das Gemenge mit 6.0 g Naphthalin in einem Schlenkkolben mit Rühr-

magneten langsam auf 220°C erhitzt. Die bei dieser Temp. stürmisch einsetzende Gasentwicklung ließ nach 10 min deutlich nach. Man rührte die Mischung noch 3 h bei 200°C (Bad), löste nach dem Abkühlen den Kristallbrei in Toluol, filtrierte die Lösung vom Katalysator, entfernte das Solvens im Rotationsverdampfer und das Naphthalin im Hochvak. (Bad bis 100°C/0.001 Torr) und sublimierte den kristallinen Rückstand im Hochvak. Zwischen 130 und 150°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man 477 mg (88%) nahezu farbloses Tribenzo[*b,f,i*]bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (**8**, Homotriptycen) vom Schmp. 198–200°C (Lit.²⁰) 205–205.5°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.15 (d, *J* = 3.6 Hz; 2H, 4-H₂), 4.13 (t, *J* = 3.6 Hz; 1H, 5-H), 4.75 (s; 1H, 1-H), 6.62–7.50 (m; 12H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 36.72 (t; C-4), 45.44 (d; C-5), 54.64 (d; C-1), 124.61, 125.45, 125.66, 126.00, 126.18, 126.53, 126.90, 131.78 (8 d; Aromaten-C), 133.87, 140.13, 140.72, 143.74 (4 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 268 (100%, M⁺), 267 (33), 252 (18).

b) *Bestrahlung*: 2.70 g (10.0 mmol) **7a** in 250 ml Hexan und 250 ml Ether wurden unter Eisbad-Außenkühlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (150 Watt) 52 h belichtet. Nach Entfernen des Solvens und Lösen des Rückstands in Pentan fielen 1.47 g (55%) Dibenzo[*i,m*]tetracyclo[6.3.2.0^{2,7}.0^{2,11}]trideca-6,9,12-trien (**9**) als farblose Kristalle vom Schmp. 208–209°C an. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36–2.17 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.48 (s; 2H, 1-H, 11-H), 4.18 (s; 1H, 8-H), 5.88 (t, *J* = 3.8 Hz; 1H, 6-H), 7.03 (mc; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.02 (t; C-4), 25.45 und 32.26 (2 t; C-3, C-5 oder umgekehrt), 28.04 (s; C-2), 35.31 (d; C-1, C-11), 52.97 (d; C-8), 120.59, 124.21, 125.90, 126.42, 128.11 (5 d; Olefin- und Aromaten-C unbekannter Reihenfolge), 131.68, 133.27, 139.33 (3 s; Olefin- und Aromaten-C unbekannter Reihenfolge). — MS (75 eV): *m/e* = 270 (100%, M⁺), 255 (10), 241 (50).

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Molmasse: 270.14085

Gef. C 92.55 H 6.85 270.141 (MS)

10. *Zeitliche Verfolgung der thermisch ausgelösten Propellan-Isomerisierung*: Etwa 1.00 g **2a** bzw. **5** wurden jeweils in 5.0 ml C₆D₆ oder Nitrobenzol gelöst und jede der Lösungen mit einer exakt gewogenen Menge Anisol als Integrationsstandard versetzt. Zu den Stammlösungen in Nitrobenzol fügte man 2.0 Moläquivv. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Von diesen Lösungen wurden jeweils 0.3–0.4 ml in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen, für definierte Zeiten im temperaturkonstanten Bad eines Ultrathermostaten gehalten und anschließend im Eisbad abgekühlt. Der Ablauf der Isomerisierungen wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Als Meßbanden dienten für **2a** das Zweiprotonensignal von 1-H und 9-H bei δ = 4.60 und für **5** das Multipllett des 3-H bei δ = 4.37; die Flächen dieser Signale und die des Standards (Methoxygruppe von Anisol) wurden durch Maschineneintegration ermittelt. Die Messungen erstreckten sich mindestens über zwei Halbwertszeiten.

Die Abnahme der Signalintensitäten von **2a** und **5** folgte dem Geschwindigkeitsgesetz der I. Reaktionsordnung. Die Reproduzierbarkeit der *k*₁-Werte hing entscheidend vom DABCO-Zusatz ab. Während die DABCO-freien Proben in C₆D₆ aus der selben Stammlösung annähernd vergleichbare Daten lieferten (Abweichungen ±20%), erhielt man beim Vermessen neu angesetzter Propellan-Lösungen in C₆D₆ völlig abweichende Resultate, was zur Erkenntnis führte, daß die Propellan-Isomerisierungen in Basen-freien Lösungen katalysierte Prozesse darstellen. Die in Tab. 1 angegebenen *k*₁-Werte in C₆D₆ sind die niedrigsten, die ohne Basenzusatz ermittelt wurden.

Die *k*₁-Werte der letzten Spalte der Tab. 1 entstammen Experimenten, die in Nitrobenzol unter Zusatz von 2.0 Moläquivv. DABCO durchgeführt wurden. Doppelbestimmungen und Messungen an frisch hergestellten Stammlösungen wiesen auf eine Reproduzierbarkeit von ±10%. Eine Erhöhung der DABCO-Konzentration veränderte die *k*₁-Werte nicht mehr.

C. Katalysierte Isomerisierungen der Propellane

1. Allgemeine Arbeitsweisen

a) *NMR-Experiment*: 50–100 mg des Propellans in CDCl_3 (0.3–0.5 ml) wurden mit etwa einem mol-% des elektrophilen Katalysators bei Raumtemp. aufbewahrt; der Fortgang der Isomerisierung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Die Konstitution der Umlagerungsprodukte, die uns in den meisten Fällen bereits bekannt waren, ergab sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

b) *Erst-Isomerisierung*: Zur vollständigen Charakterisierung der Produkte einer erstmals durchgeführten Isomerisierung an einem Propellan wurden 500 mg des Propellans in 3.0 ml CDCl_3 mit einem mol-% Katalysator bei Raumtemp. gehalten und der Ablauf der Umlagerung an einem aliquoten Teil durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Nach dem Ende der Reaktion wurden die vereinigten Lösungen mit Ether verdünnt, mit Wasser gewaschen, die organische Phase wurde getrocknet, vom Solvens befreit und der Rückstand durch Kristallisation oder Destillation gereinigt.

c) *Isomerisierung durch Chlorsilane*: 250–500 mg des Propellans in 5 ml Ether oder CDCl_3 wurden mit 10 Moläquivv. Chlortrimethylsilan oder Siliciumtetrachlorid meist mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit 50 ml Ether verdünnt. Die Etherlösung wurde sodann in etwa 500 ml 2 N NaOH eingegossen und die Mischung 10 min gerührt. Nach Abtrennen der Etherphase wurde der wäßrige Anteil zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten Etherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Solvens wurde im Vak. entfernt und der Rückstand durch Kristallisation oder Destillation gereinigt.

2. Isomerisierungen von **2a**

a) *Bildung von 7a*: Die in Tab. 2 zusammengefaßten Isomerisierungen von **2a** mit **15**, **16**, **17**, Bortrifluorid-Diethylether, Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid und Trimethylzinnchlorid wurden nach C.1.a) oder b) vorgenommen; der Ablauf der Reaktion wurde in jedem Fall durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Das Dien **7a** entstand bei diesen Umsetzungen als einziges Produkt. Lösungen von **7a** waren in Gegenwart von Bortrifluorid und Aluminiumtrichlorid nicht stabil. Im ersten Fall polymerisierte **7a** innerhalb von Stunden, im zweiten Fall war die Polymerisation rascher; sie konkurrierte mit der Bildung von **7a** aus **2a**. **7a** ließ sich während des Isomerisierungsvorganges im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe aber deutlich erkennen. **2a** und Titan-tetrachlorid führten spontan ausschließlich zu polymerem Material.

b) ***2a** und Silberperchlorat*: 500 mg (1.85 mmol) **2a** und 20 mg (0.089 mmol) Silberperchlorat-monohydrat erbrachten unter Eisbadkühlung nach C.1.b) in spontan exothermer Reaktion ein 89:11-Gemisch aus **7a** und *Dibenzo[j,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen (18a)*²³⁾. Das Produktverhältnis wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration des 1-H-Singulett von **7a** bei $\delta = 4.46$ und des 1-H,9-H-Singulett von **18a** bei $\delta = 4.62$ bestimmt.

In einem zweiten, nach C.1.a) mit **2a** und Silbertetrafluoroborat in C_6D_6 durchgeführten Experiment wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

c) *Dibenzo[j,m]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}]trideca-3,10,12-trien (19a)*: 2.70 g (10.0 mmol) **2a** wurden in 25 ml wasserfreiem Ether und 10 ml wasserfreiem Triethylamin mit 11.7 g (0.108 mol) Chlortrimethylsilan 16 h unter Rückfluß erhitzt und gemäß C.1.c) aufgearbeitet. Der nach Entfernen der flüchtigen Anteile erhaltene feste Rückstand ergab nach Reinigung aus Pentan 1.50 g (56%) **19a** als farblose Kristalle vom Schmp. 159–161°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.60$ – 0.90 (m; 1H, 7-H), 1.00 – 1.37 (m; 1H, 8-H), 1.37 – 1.82 (m; 4H, 5-H₂,

6-H₂), 4.17 (s; 1H, 1-H), 4.28 (d, $J = 4.5$ Hz; 1H, 9-H), 5.08–5.55 (m; 1H, 4-H), 5.91 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 9.5$ Hz; 1H, 3-H), 6.85–7.37 (m; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 19.16$ (t; C-6), 21.60 (t; C-5), 28.74 und 31.04 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 28.74 (s; C-2), 45.46 und 49.64 (2 d; C-1, C-9 oder umgekehrt), 122.16, 123.69, 124.02, 124.16, 124.40, 125.05, 125.19, 125.95 (hohe Intensität, vermutlich Signal von zwei C-Atomen), 130.17 (9 d; Aromaten- und Olefin-C), 140.50, 141.07, 145.48, 146.47 (4 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 270$ (100%, M⁺), 255 (40), 178 (50).

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.10 H 6.79

In zwei weiteren Versuchen wurden je 270 mg (1.00 mmol) **2a** in CDCl₃ gemäß C.1.c) mit 10 Moläquiv. Siliciumtetrachlorid bzw. Chlortrimethylsilan 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die ¹H-NMR-Spektren der Proben zeigten jeweils nur Signale von **2a**. Nachdem die Ansätze daraufhin für 24 h im 50°C-Bad gehalten worden waren, wies die erneute ¹H-NMR-Analyse auf jeweils vollständige Umwandlung von **2a** in **19a**.

In den folgenden beiden Experimenten wurden je 270 mg (1.00 mmol) **2a** in Ether gemäß C.1.c) mit 10 Moläquiv. Siliciumtetrachlorid bzw. Chlortrimethylsilan 24 h bei Raumtemp. gehalten. Im ersten Ansatz waren laut ¹H-NMR-Analyse 75% **2a** verbraucht und zu **19a** isomerisiert; im zweiten Ansatz hatten nur 10% von **2a** zu **19a** reagiert.

Kontrollversuche: 270 mg (1.00 mmol) **2a** wurden in CDCl₃ mit einer Lösung von gasförmigem Chlorwasserstoff in CDCl₃ behandelt. Die ¹H-NMR-Analyse des Produkts wies auf **7a**.

270 g (10.0 mmol) **2a** wurden in 25 ml Ether und 10 ml Triethylamin mit 1.00 g (18.7 mmol) Ammoniumchlorid und einem Tropfen konz. Salzsäure 16 h im 40°C-Bad gehalten. Nach der unter C.1.c) angegebenen Aufarbeitung zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials nur Signale von **2a**, von dem 2.25 g (83%) wiedergewonnen wurden.

3. Isomerisierungen von **2c**

a) **2c** und **16**: 70.0 mg (0.24 mmol) **2c** wurden nach C.1.a) mit einem mol-% **16** 26 h bei Raumtemp. gehalten. Danach zeigte das ¹H-NMR-Spektrum die vollständige Umlagerung von **2c** zu *1,9-Dimethyldibenzo[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,7}]trideca-2,7,10,12-tetraen (7d)* an, das durch sein ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.13$ – 1.88 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.92 und 2.05 (2 s; je 3H, CH₃), 5.40–5.55 (enges m; 1H, 8-H), 5.79–6.05 (m; 1H, 3-H), 7.01–7.28 (m; 8H, Aromaten-H).

b) **2c** und Chlortrimethylsilan: 70.0 mg (0.24 mmol) **2c** isomerisierten in Ether mit 0.540 g (5.00 mmol) Chlortrimethylsilan innerhalb von 24 h vollständig zu *1,9-Dimethyldibenzo[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}]trideca-3,10,12-trien (19b)*, das durch sein ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.65$ – 0.93 (m; 1H, 7-H), 1.12–2.08 (m; 5H, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 1.89 und 1.91 (2 s; je 3H, CH₃), 5.14–5.50 (m; 1H, 4-H), 5.95 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 9$ Hz; 1H, 3-H), 6.85–7.30 (m; 8H, Aromaten-H).

4. Isomerisierungen von **2d**

a) **2d** und Silberperchlorat: 151 mg (0.457 mmol) **2d** lieferten unter der Einwirkung von einem mol-% Silberperchlorat gemäß Vorschrift C.1.a) in 18 h nach ¹H-NMR-Analyse ausschließlich *1,9-Dimethoxydibenzo[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}]trideca-3,10,12-trien (19c)*. Nach Entfernen des Solvens erbrachte die Reinigung des Rohprodukts 147 mg (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 130°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.20$ – 1.56 (m; 2H, 7-H, 8-H), 1.56–2.02 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 3.67 und 3.74 (2 s; je 3H, OCH₃), 5.20–5.56 (m; 1H, 4-H), 6.06 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 10$ Hz; 1H, 3-H), 6.88–7.59

(m; 8 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.36$ (t; C-6), 21.55 (t; C-5), 29.02 und 33.48 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 29.44 (s; C-2), 53.58 und 53.96 (2 q; OCH_3), 81.57 und 82.93 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 119.56, 120.31, 120.97, 121.44, 122.85, 124.95 (hohe Intensität, vermutlich Signal von zwei C-Atomen), 125.95, 126.04, 127.17 (9 d; Olefin- und Aromaten-C), 138.86, 139.42, 145.15, 146.00 (4 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 330$ (100%, M^+), 315 (87), 299 (33), 283 (40), 267 (53), 223 (47), 208 (47), 180 (33), 165 (17), 152 (40).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. 330.16199 Gef. 330.163 (MS)

Der gleiche Ansatz mit **16** als Katalysator führte erst nach 96 h im 60°C -Bad zu **19c**, während **15** unter diesen Bedingungen **2d** nicht zu verändern vermochte.

b) **2d** und *Chlortrimethylsilan*: 330 mg (0.999 mmol) **2d** und 3.51 g (32.3 mmol) Chlortrimethylsilan hielt man in 5 ml Ether 14 h bei Raumtemp. Aufarbeitung nach C.1.c) erbrachte 230 mg (70%, aus Pentan) farbloser Kristalle von **19c**.

5. Isomerisierungen von **2e**

a) **2e** und **15**: 120 mg (0.394 mmol) **2e** ergaben gemäß C.1.a) mit einem mol-% **15** nach 9 d quantitativ *1-Chlordibenzo[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,7}]trideca-2,7,10,12-tetraen (7e)*. Nach Entfernen des Solvens erhielt man aus Methanol 116 mg (97%) farblose Kristalle von **7e** mit Schmp. $214-216^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15-1.68$ (m; 2H, 5-H₂), 1.80–2.38 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.28 (d, $J = 8.5$ Hz; 1H, 9-H), 5.97 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 8.5$ Hz; 1H, 8-H), 6.58–6.83 (m; 1H, 3-H), 7.08–7.17 (m; 6H, Aromaten-H), 7.82–8.13 (m; 2H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.02$ (t; C-5), 26.72 und 33.92 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 47.43 (d; C-9), 78.50 (s; C-1), 123.64, 125.34, 125.52, 126.12, 126.55, 127.15 (6 d; Olefin- und Aromaten-C), 131.61, 134.24, 140.42, 141.78 (4 s; Olefin- und Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 304$ (50%, M^+), 269 (100%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (304.8) Ber. C 82.75 H 5.62 Gef. C 82.57 H 5.85

b) **2e** und **16**: 180 mg (0.591 mmol) **2e** lieferten mit einem mol-% **16** innerhalb von 72 h nach der Vorschrift C.1.a) ein 3:1-Gemisch aus **7e** und *9-Chlordibenzo[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,7}]trideca-2,7,10,12-tetraen (7f)*. Die Trennung der Isomeren gelang nicht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches gab sich **7f** besonders durch das Singulett des 1-H bei $\delta = 4.50$ zu erkennen.

c) **2e** und *Silbertetrafluoroborat*: 200 mg (0.656 mmol) **2e** isomerisierten nach C.1.b) unter der Einwirkung von einem mol-% Silbertetrafluoroborat innerhalb von 5 min bei Raumtemp. zu einem 18:6:76-Gemisch von **7e**, **7f** und *1-Chlordibenzo[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen (18b)*. Das Produktverhältnis wurde durch Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Gemisches ermittelt, wobei als Meßbanden das Dublett von **7e** bei $\delta = 4.28$, das Singulett von **7f** bei $\delta = 4.50$ und das Singulett von **18b** bei $\delta = 4.68$ dienten. Die fraktionierende Kristallisation des nach Entfernen des Solvens zurückgebliebenen Rohmaterials aus Ether erbrachte 130 mg (65%) einer farblosen Kristallmasse von **18b** mit Schmp. $208-209^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18-1.77$ (m; 2H, 5-H₂), 1.77–2.38 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.68 (s; 1H, 9-H), 5.93 (t, $J = 4.5$ Hz; 1H, 7-H), 6.53 (t, $J = 5$ Hz; 1H, 3-H), 6.93–7.48 (m; 6H, Aromaten-H), 7.48–8.08 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (70 eV): $m/e = 304$ (90%, M^+), 269 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (304.8) Ber. C 82.75 H 5.62 Gef. C 83.23 H 5.39

d) **2e** und *Chlortrimethylsilan*: 150 mg (0.492 mmol) **2e** wurden nach C.1.c) mit 0.540 g (5.00 mmol) Chlortrimethylsilan in Ether innerhalb von 60 min bei Raumtemp. quantitativ zu *1-Chlordibenzo[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}]trideca-3,10,12-trien (19d)* isomerisiert. Rei-

nigung des Rohmaterials aus wenig Ether erbrachte 136 mg (91%) **19d** als farblose Kristalle vom Schmp. 122–125°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.86\text{--}1.14$ (m; 1H, 7-H), 1.14–1.98 (m; 5H, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 4.33 (d, $J = 4.5$ Hz; 1H, 9-H), 5.23–5.58 (m; 1H, 4-H), 6.19 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 10$ Hz; 1H, 3-H), 6.96–7.44 (m; 6H, Aromaten-H), 7.70–7.84 (m; 2H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.63$ (t; C-6), 21.33 (t; C-5), 29.17 und 33.65 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 33.02 (s; C-2), 44.65 (d; C-9), 75.25 (s; C-1), 122.37, 122.76, 122.88, 123.25 (hohe Intensität, vermutlich Signal von zwei C-Atomen), 125.37, 126.09, 126.21, 127.03, 127.43 (9 d; Olefin- und Aromaten-C), 138.60, 140.00, 144.12, 145.24 (4 s; Olefin- und Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 304$ (10%, M^+), 269 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (304.8) Ber. C 82.75 H 5.62 Gef. C 82.65 H 5.55

6. Isomerisierungen von **5**

a) **5** und Silbertetrafluorborat: 100 mg (0.276 mmol) **5** in 0.5 ml C_6D_6 wurden bei Raumtemp. mit einem Tropfen einer 1.7 N Lösung aus Silbertetrafluorborat in C_6D_6 versetzt, wobei unter Erwärmung und Rotfärbung die spontane Umwandlung von **5** zum Dien **12** eintrat, das durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert wurde.

Das gleiche Resultat wurde erhalten, als **5** in CDCl_3 gemäß C.1.a) mit **15**, **16** bzw. **17** als Katalysator isomerisiert wurde (siehe Tab. 3). Beim Einwirken von Titan-tetrachlorid (1.0 mol-%) auf **5** bildete sich bei exothermer Reaktion nur polymeres Material.

b) **5** und Chlortrimethylsilan: 3.62 g (10.0 mmol) **5** in 50 ml Ether und 10 ml Triethylamin reagierten mit 1.09 g (10.0 mmol) Chlortrimethylsilan 12 h bei Raumtemp. Aufarbeiten nach C.1.c) und Reinigen des Rohprodukts aus Pentan lieferten 2.15 g (59%) (1*S*,2*S*)- bzw. (1*R*,2*R*)-1,9-Diphenyl-12-oxabenzocyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]dodeca-3,10-dien (**20a**) als farblose Kristalle vom Schmp. 124–126°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67\text{--}2.15$ (m; 5H, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 2.78 (verbreitertes s; 1H, 7-H), 5.23–5.28 (m; 1H, 4-H), 5.88 (d, $J = 10.5$ Hz; 1H, 3-H), 6.91–7.78 (m; 14H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.72$ (t; C-6), 21.93 (t; C-5), 30.05 (d; C-7), 35.59 (s; C-2), 37.68 (d; C-8), 88.72 (s; C-9), 89.81 (s; C-1), 119.28, 120.43, 124.09, 125.79, 125.91, 126.06, 127.76 (2 C), 128.21 (3 C), 128.30 (2 C), 128.64, 129.42 (2 C) (11 d; Olefin- und Aromaten-C), 135.39, 136.60, 149.32, 151.20 (4 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 362$ (1%, M^+), 257 (100), 105 (20).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$ (362.5) Ber. C 89.47 H 6.12 Gef. C 89.30 H 6.27

In zwei weiteren Versuchen, die nach C.1.a) ausgeführt wurden, erhielt man aus **5** mit Aluminiumtrichlorid bzw. Trimethylzinnchlorid (jeweils ein mol-%) zu 46% bzw. zu 50% das Norcaren **20a** (siehe Tab. 3).

c) **5** und Bortrifluorid-Diethylether: Zu 3.62 g (10.0 mmol) **5** in 30 ml Ether gab man unter Rühren aus einer Pipette 2.00 ml Bortrifluorid-Diethylether. Die spontan einsetzende Reaktion brachte den Kolbeninhalt zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung dreimal mit je 30 ml 2 N NaOH und zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach Entfernen des Ethers erhaltenen kristallinen Rückstands wies auf ein 31:69-Gemisch aus 5,11-Diphenyl-8*H*-cyclohepta[*b*]naphthalin (**21**) und 7,8,9,10-Tetrahydro-5,11-diphenyl-6,10-epoxy-6*H*-cyclohepta[*b*]naphthalin (**22**). Das Rohprodukt wurde einer präparativen Schichtchromatographie (Silicagel, Pentan/Ether 4:1) unterworfen, was zur Isolierung von 790 mg (23%) **21** führte, das als gelbe Kristallmasse vom Schmp. 178–181°C anfiel. **22** ließ sich vom Schichtmaterial nicht unzerstört ablösen. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.50$ (t, $J = 6$ Hz; 2H, 8-H₂), 5.77–6.18 (dt, $J = 6$ Hz und $J = 10.5$ Hz; 2H, 7-H, 9-H), 6.39 (d, $J = 10.5$ Hz; 2H, 6-H, 10-H), 7.19–7.69 (m; 14H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.06$ (t; C-8), 125.38, 126.49, 127.03, 128.19, 129.53, 130.57, 130.75,

130.92, 132.62, 138.80, 139.84 (Olefin- und Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 344$ (100%, M^+), 267 (11), 252 (5), 105 (17).

$C_{27}H_{20}$ (344.5) Ber. C 94.15 H 5.85 Molmasse 344.1565
Gef. C 93.73 H 5.68 344.156 (MS)

In einem zweiten, gleich ausgeführten Experiment wurde das Rohprodukt (Gemisch aus **21** und **22**) in 50 ml einer 1 M Lösung aus Kaliumpermanganat in Aceton aufgenommen und unter Rühren 1 h bei Raumtemp. gehalten. Das Solvens wurde sodann im Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether und Wasser behandelt. Das aus der organischen Phase isolierte Rohprodukt wurde aus Pentan gereinigt. Hierbei fielen 1.84 g (51%) **22** als farblose Kristalle an, die sich bei Raumtemp. zu einer wachsartigen Paste veränderten. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.21-1.35$ (m; 2H, 8- H_2), 1.35-1.63 (m; 4H, 7- H_2 , 9- H_2), 5.04-5.21 (m; 2H, 6-H, 10-H), 7.18-7.72 (m; 14H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 16.57$ (t; C-8), 28.71 (t; C-7, C-9), 78.81 (d; C-6, C-10), 126.12, 127.43, 128.24, 128.64, 130.00, 131.12, 132.64, 138.03, 139.51 (Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 362$ (7%, M^+), 286 (83), 209 (100), 152 (31), 105 (62), 77 (83).

$C_{27}H_{22}O$ Ber. 362.16706 Gef. 362.166 (MS)

d) *Gemeinsame Isomerisierung der Propellane 2a und 5 mit 16*: 270 mg (1.00 mmol) **2a** und 363 mg (1.00 mmol) **5** wurden in 3 ml $CDCl_3$ aufgenommen, in dem zuvor 5.0 mg (0.013 mmol) **16** gelöst worden waren. Sobald die Mischung homogen war (etwa 1 min), wurde von einem Anteil ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen, aus dem hervorging, daß das gesamte Propellan **5** innerhalb von etwa 2 min zu **12** isomerisiert war. Signale von **7a** waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht zu erkennen.

7. Isomerisierungen von 4a

a) **4a** und Silbertetrafluoroborat: 100 mg (0.624 mmol) **4a** wurden nach C.1.a) mit einem mol-% Silbertetrafluoroborat in $CDCl_3$ versetzt. Das unmittelbar danach aufgenommene 1H -NMR-Spektrum zeigte nur Signale von **11a**.

In zwei weiteren Experimenten mit **15** bzw. **16** anstelle des Silbersalzes entstand unter sonst gleichen Bedingungen aus **4a** ebenfalls ausschließlich **11a**.

b) **4a** und Chlortrimethylsilan: 800 mg (4.99 mmol) **4a** reagierten mit 5.43 g (50.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml Ether gemäß C.1.c) 12 h unter Rückfluß. Die Standardaufarbeitung führte zu einem gelben, öligen Rohprodukt, das bei der Destillation 445 mg (56%) des Racemats aus (1*R*,2*S*)- und (1*S*,2*R*)-12-Oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]dodeca-3,10-dien (**23a**) als hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 23-25°C (Bad)/0.001 Torr lieferte. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.47$ (d, $J = 4$ Hz; 1H, 8-H), 1.57-2.09 (m; 4H, 5- H_2 , 6- H_2), 2.40 (breites s; 1H, 7-H), 4.67 (enges m; 2H, 1-H, 9-H), 5.34-5.70 (m; 1H, 4-H), 5.75-6.01 (m; 1H, 3-H), 6.62 (enges m; 2H, 10-H, 11-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20.11$ (t; C-6), 21.93 (t; C-5), 31.80 und 33.65 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 33.65 (Signal ist nur im Protonen-teilkoppelten Spektrum zu erkennen; s; C-2), 78.60 (d; C-1, C-9), 124.06, 125.79, 138.12, 139.30 (4 d; Olefin-C). In C_6D_6 liegen die Signale von C-1 und C-9 bei 78.69 und 78.84. — MS (70 eV): $m/e = 160$ (15%, M^+), 145 (7), 131 (100), 91 (60).

$C_{11}H_{12}O$ (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Molmasse 160.08881
Gef. C 83.15 H 7.66 160.088 (MS)

In einem zweiten Versuch wurden 100 mg (0.624 mmol) **4a** in 1.0 ml $CDCl_3$ mit 1.05 g (6.18 mmol) Siliciumtetrachlorid versetzt. Das nach 5 min aufgenommene 1H -NMR-Spektrum der Probe enthielt nur Signale von **23a**.

8. Isomerisierungen von **4b**

a) **4b** und Silbertetrafluoroborat: 5.23 g (30.0 mmol) **4b** wurden in 10 ml CDCl_3 aufgenommen, in dem zuvor 75.0 mg (0.385 mmol) Silbertetrafluoroborat aufgelöst worden waren. Der Kolbeninhalt erwärmte sich stark. Das nach dem Abkühlen der Lösung gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies auf ein 2:1-Gemisch aus *1-Methyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]-dodeca-2,7,10-trien* (**11b**) und *9-Methyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]-dodeca-2,7,10-trien* (**11c**). Die Aufarbeitung nach C.1.b) lieferte 4.23 g (81%) des **11b/c**-Gemisches als hellgelbes Öl vom Sdp. 30–35°C/0.001 Torr, das nicht weiter aufgetrennt wurde. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.31\text{--}1.85$ (m; 2H, 5-H₂ von **11b/c**), 1.39 (s; CH₃ von **11c**), 1.49 (s; CH₃ von **11b**), 1.97–2.38 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂ von **11b/c**), 4.84 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 3$ Hz; 9-H von **11b**), 4.93 (verbreitertes s; 1-H von **11c**), 5.47–6.43 (m; 4H, Olefin-H von **11b/c**). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **11b**: $\delta = 20.26$ (q; CH₃), 22.57 (t; C-5), 26.05 und 29.97 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 77.90 (d; C-9), 84.90 (s; C-1), 122.67, 123.46, 131.24, 134.33 (4 d; Olefin-C), 130.03, 135.82 (2 s; Olefin-C). **11c**: $\delta = 21.54$ (q; CH₃), 22.63 (t; C-5), 25.59 und 29.29 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 82.75 (s; C-9), 83.02 (d; C-1), 123.73, 126.03, 126.55, 138.72 (4 d; Olefin-C), 128.73, 131.45 (2 s; Olefin-C). — MS (70 eV): $m/e = 174$ (10, M⁺), 145 (90), 131 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Molmasse 174.10446
Gef. C 82.82 H 8.28 174.106 (MS)

b) **4b** und Chlortrimethylsilan: 3.48 g (20.0 mmol) **4b** und 5.87 g (54.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml Ether hielt man 12 h bei Raumtemp. und arbeitete den Ansatz gemäß C.1.c) auf. Die Destillation des Rohöls lieferte 2.37 g (68%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 40–50°C (Bad)/0.001 Torr, dessen NMR-Spektren auf ein 2:1-Gemisch der Racemate (*1R,2S*)- bzw. (*1S,2R*)-*1-Methyl-12-oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]-dodeca-3,10-dien* (**23b**) und (*1R,2S*)- bzw. (*1S,2R*)-*9-Methyl-12-oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]-dodeca-3,10-dien* (**23c**) deuteten. Die Auftrennung des Gemisches in die Komponenten gelang nicht. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24\text{--}2.51$ (m; 6H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H, 8-H von **23b/c**), 1.47 (s; CH₃ von **23b**), 1.51 (s; CH₃ von **23c**), 4.52–4.62 (enges m; 1H, 9-H von **23b**, 1-H von **23c**), 5.27–5.65 (m; 1H, 4-H von **23b/c**), 5.71–5.98 (m; 1H, 3-H von **23b/c**), 6.32–6.72 (m; 2H, 10-H, 11-H von **23b/c**). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **23b**: $\delta = 16.72$ (q; CH₃), 20.29 (t; C-6), 22.02 (t; C-5), 31.92 und 37.50 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 36.95 (s; C-2), 79.08 (d; C-9), 86.17 (s; C-1), 123.79, 125.85, 138.63, 142.57 (4 d; Olefin-C). **23c**: $\delta = 15.33$ (q; CH₃), 20.29 (t; C-6), 21.87 (t; C-5), 31.56 und 36.95 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 36.38 (s; C-2), 78.21 (d; C-1), 85.87 (s; C-9), 124.40, 125.70, 139.81, 141.48 (4 d; Olefin-C). — MS (70 eV): $m/e = 174$ (10%, M⁺), 159 (15), 145 (50), 131 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Molmasse 174.10446
Gef. C 82.16 H 7.99 174.106 (MS)

9. Isomerisierungen von **4c**

a) **4c** und Chlortrimethylsilan: 1.88 g (9.98 mmol) **4c** wurden mit 10.8 g (99.4 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml Ether 12 h bei Raumtemp. gehalten. Aufarbeitung nach C.1.c) erbrachte 1.64 g (87%) des Racemats (*1R,2S*)- bzw. (*1S,2R*)-*1,9-Dimethyl-12-oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]-dodeca-3,10-dien* (**23d**) als farbloses Öl vom Sdp. 35–38°C (Bad)/0.001 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23\text{--}2.03$ (m; 5H, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 1.47 und 1.51 (2 s; 6H, 2 CH₃), 2.42 (breites s; 1H, 7-H), 5.33–5.66 (m; 1H, 4-H), 5.85 (d, Linien durch kleine Kopplungen verbreitert, $J = 10$ Hz; 1H, 3-H), 6.31–6.58 (m; 2H, 10-H, 11-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.60$ und 16.96 (2 q; CH₃), 20.48 (t; C-6), 21.90 (t; C-5), 31.56 und 40.77 (2 d; C-7, C-8 oder umgekehrt), 39.62 (s; C-2), 85.35 und 85.90 (2 s; C-1, C-9 oder

umgekehrt), 123.64, 125.70, 141.81, 142.90 (4 d; Olefin-C). — MS (70 eV): $m/e = 188$ (1%, M^+), 145 (100), 130 (40), 105 (35).

$C_{13}H_{16}O$ (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Molmasse 188.12011
Gef. C 82.85 H 8.67 188.120 (MS)

In einem zweiten Experiment hielt man 188 mg (0.998 mmol) **4c** und 1.70 g (10.0 mmol) Siliciumtetrachlorid in 1 ml $CDCl_3$ 1 h bei Raumtemp. und nahm anschließend das 1H -NMR-Spektrum der Lösung auf, das nur Signale von **23d** zeigte.

In einem dritten Versuch fügte man zu 377 mg (2.00 mmol) **4c** in 1.0 ml $CDCl_3$ eine kleine Spatelspitze Aluminiumtrichlorid. Die Lösung erwärmte sich spontan, das 1H -NMR-Spektrum wies auf **23d**, das nach der Aufarbeitung C.1.b) in einer Ausb. von 264 mg (70%) isoliert wurde. Der gleiche Versuch mit einem Tropfen Bortrifluorid-Diethylether anstelle von Aluminiumchlorid erbrachte nur polymeres Material.

b) **4c** und *Bis(benzonitril)dichloropalladium(II)* (**16**): 3.77 g (20.0 mmol) **4c** in 10 ml $CDCl_3$ versetzte man mit einem mol-% **16**, wobei sich der Kolbeninhalt rasch erwärmte. Das nach dem Abkühlen der Lösung aufgenommene 1H -NMR-Spektrum ließ drei Komponenten erkennen. Als Hauptprodukt (83%) war *1,9-Dimethyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,7}]-dodeca-2,7,10-trien* (**11d**) entstanden; daneben hatten sich 14% *4a,6,7,8-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5H-benzocyclohepten-5-on* (**24**) und eine Spur (etwa 3%) **23d** gebildet. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein gelbes Rohöl, das bei der Destillation über eine Mikrospaltröhrenkolonne 1.87 g (50%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 28–31°C/0.001 Torr erbrachte, nach 1H -NMR nahezu reines **11d**. **23d** und **24** befanden sich im Rückstand. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.37$ und 1.46 (2 s; je 3H, CH_3), 1.53 – 1.85 (m; 2H, 5- H_2), 2.02 – 2.38 (m; 4H, 4- H_2 , 6- H_2), 5.57 – 6.14 (m; 4H, 3-H, 8-H, 10-H, 11-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20.57$ und 21.90 (2 q; CH_3), 22.60 (t; C-5), 26.11 und 29.74 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 83.11 und 85.45 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 123.73 , 127.03 , 131.21 , 137.91 (4 d; Olefin-C), 129.49 , 135.51 (2 s; Olefin-C). — MS (70 eV): $m/e = 188$ (1%, M^+), 173 (3), 145 (100).

$C_{13}H_{16}O$ (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.64 H 8.65

Das Keton **24** entstand bei der Isomerisierung von **4c** mit Silber(I)-Ionen als Hauptprodukt; **24** wird dort näher charakterisiert.

c) **4c** und *Silbertetrafluoroborat*: 188 mg (0.998 mmol) **4c** wurden in 0.5 ml $CDCl_3$ mit etwa einem mol-% Silbertetrafluoroborat gemäß der Vorschrift C.1.a) versetzt, wobei sich die Lösung zum Sieden erhitzte. Die 1H -NMR-Analyse ergab, daß **4c** zu einem 58:4:38-Gemisch aus **24**, **23d** und **11d** umgewandelt worden war. Bei Kenntnis der 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Signale von **11d** und **23d** ließen sich aus den Spektren des Gemisches einige 1H -NMR-Banden und das komplette ^{13}C -NMR-Spektrum von **24** herauslesen: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.85$ und 2.24 (2 s; je 3H, CH_3), 6.71 und 6.83 (AB-System, $J = 2.0$ Hz; 2H, 2-H, 3-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 19.05$ und 25.96 (2 q; CH_3), 19.23 (t; C-7), 24.81 und 26.99 (2 t; C-6, C-8 oder umgekehrt), 36.80 (d; C-4a), 119.07 (d; C-9), 125.21 und 133.54 (2 d; C-2, C-3 oder umgekehrt), 139.54 , 140.36 , 140.84 (3 s; C-1, C-4, C-9a in unbekannter Reihenfolge), 197.73 (s; C-5).

In einem zweiten Experiment wurden 5.65 g (30.0 mmol) **4c** in 15 ml Ether unter Eiskühlung mit 60.0 mg (0.308 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Nachdem die unter Aufsieden des Kolbeninhalts spontane Reaktion abgeklungen war, extrahierte man die organische Phase dreimal mit je 10 ml Wasser, entfernte nach Trocknen des organischen Anteils über Magnesiumsulfat das Solvens und unterwarf den öligen Rückstand einer fraktionierenden Destillation an der Mikrospaltröhrenkolonne. Der Vorlauf mit Sdp. 70–80°C (Bad)/0.001 Torr wog 600 mg (11%) und bestand aus nahezu reinem Trien **11d**, während

im Hauptlauf (Sdp. 80–100°C (Bad)/0.001 Torr) neben **11d** und dem Keton **24** auch dessen Isomerisierungsprodukt, das 6,7,8,9-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5H-benzocyclohepten-5-on (**25**), enthalten war. Beim erneuten Fraktionieren des Hauptanteils wurden 800 mg **25** (14%) als schwerstflüchtige Komponente mit Sdp. 90–95°C (Bad)/0.001 Torr erhalten. Das IR- und ¹H-NMR-Spektrum dieses öligen Ketons stimmten mit Literaturangaben²⁴⁾ überein. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.53–1.92 (m; 4H, 7-H₂, 8-H₂), 2.17 und 2.36 (2 s; je 3H, CH₃), 2.30–3.00 (m; 4H, 6-H₂, 9-H₂), 6.89 und 7.30 (AB-System, J = 8 Hz; 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.05 und 29.96 (2 q; CH₃), 22.63 und 22.78 (2 t; C-7, C-8 oder umgekehrt), 27.41 und 28.47 (2 t; C-6, C-9 oder umgekehrt), 126.24 und 126.55 (2 d; Aromaten-C), 136.42, 136.79, 139.97, 140.57 (4 s; Aromaten-C), 202.18 (s; C-5).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.63 H 8.54

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **25**: Schmp. 202–203°C (aus Essigester).

C₁₉H₂₀N₄O₄ (368.4) Ber. C 61.95 H 5.47 N 15.21 Gef. C 61.99 H 5.59 N 15.00

10. Isomerisierung von **6** durch Chlortrimethylsilan

Eine Mischung aus 330 mg (1.32 mmol) **6** und 4.35 g (40.0 mmol) Chlortrimethylsilan hielt man in 50 ml Ether 24 h unter Rühren bei Raumtemp. und arbeitete nach C.1.c) auf. Das ¹H-NMR-Spektrum des öligen Rohprodukts ließ erkennen, daß **6** vollständig zum Racemat (1*S*,2*S*)- bzw. (1*R*,2*R*)-1,9,12-Trimethyl-12-azabenzof[*j*]tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]-dodeca-3,10-dien (**14**) isomerisiert worden war. Die Destillation des vereinigten Rohmaterials erbrachte 270 mg (82%) **14** als farbloses Öl vom Sdp. 100°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (d, J = 3.2 Hz; 1H, 8-H), 1.38 und 1.44 (2 s; je 3H, C–CH₃), 1.63 (s; 3H, NCH₃), 1.50–2.17 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 2.91 (m; 1H, 7-H), 5.17–5.54 (m; 1H, 4-H), 5.72 (d, Linien verbreitert, J = 10 Hz; 1H, 3-H), 7.08 (enges m; 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.21 und 13.48 (2 q; C–CH₃), 20.45 und 21.90 (2 t; C-6, C-5 oder umgekehrt), 27.78 (d; C-7), 28.11 (q; NCH₃), 35.29 (s; C-2), 39.29 (d; C-8), 69.39 und 70.94 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 120.37, 121.31, 123.55, 125.12, 125.28, 126.64 (6 d; Olefin- und Aromaten-C), 149.36, 150.63 (2 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): m/e = 251 (40%, M⁺), 172 (80), 145 (85), 109 (70), 91 (40), 56 (55), 43 (100).

C₁₈H₂₁N (251.4) Ber. C 86.01 H 8.42 N 5.57 Gef. C 85.71 H 8.23 N 5.74

D. Addition elektrophiler Agenzien

1. **2a** und Methanol bzw. Methan-[*D*]ol

612 mg (2.26 mmol) **2a** erhitzte man in 25 ml wasserfreiem Methanol zum Sieden und versetzte die Lösung mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure, hielt die Mischung anschließend 30 min im 40°C-Bad und entfernte dann alle flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer. Den harzartigen Rückstand löste man in wenig Ether und reinigte ihn durch präparative Schichtchromatographie über Silicagel im Laufmittel Cyclohexan/Ether (9:2). Außer einer dünnen Zone mit sehr kleinem R_F-Wert wanderte das gesamte Material einheitlich. Nach Ablösen mit Ether und Destillation des zähen Öls im Hochvak. erhielt man 485 mg (71%) des Racemats (2*S*,3*S*)- bzw. (2*R*,3*R*)-(Dibenzo[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]-trideca-7,10,12-trien-3-yl)-methyl-ether (**26a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 145–155°C (Bad)/0.001 Torr, die in der Vorlage zu einem farblosen Glas erstarrte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86–2.37 (breites m; 7H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 3-H!), 2.63 (d, Linien verbreitert, J = 10 Hz; 1H, 2-H), 3.18 (s; 3H, OCH₃), 4.52 (s; 1H, 9-H), 4.83 (d, J = 2.5 Hz; 1H, 1-H), 5.85 (m; 1H, 7-H), 6.89–7.38 (m; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.81 (t; C-5), 27.93 und 35.42 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 46.35 (d; C-1), 50.34 (d; C-2), 55.80 (q; CH₃O), 56.15 (d; C-9), 80.37 (d; C-3), 122.34, 122.62, 123.64, 124.50, 124.81,

125.14, 125.49, 125.56, 125.60 (9 d; Olefin- und Aromaten-C), 140.52, 141.04, 141.80, 142.30, 143.33 (5 s; Olefin- und Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 302$ (67%, M^+), 270 (37), 215 (11), 204 (36), 178 (100), 124 (14).

$C_{22}H_{22}O$ (302.4) Ber. C 87.38 H 7.33 Gef. C 87.36 H 7.40
Molmasse 302 (osmometr. in Benzol bei 37°C)

In einem zweiten Versuch wurden 420 mg (1.55 mmol) **2a** in 10 ml Methan-[D]ol mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und wie oben beschrieben weiterbehandelt. Die Reinigung erfolgte unter Verzicht auf präparative Schichtchromatographie, wie oben angegeben. Der zu 65% isolierte (*2S,3S*)- bzw. (*2R,3R*)-(Dibenzo[*j,m*]-[2-*D*]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-7,10,12-trien-3-yl)-methyl-ether (**26b**) zeigte gegenüber **26a** folgende Veränderungen der NMR-Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): Signal bei $\delta = 2.63$ fehlt; das Signal von 7-H bei $\delta = 5.85$ erscheint als t mit $J = 6.5$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 50.34$ fehlt.

2. 5 und Eisessig

Zu einer Suspension aus 3.62 g (9.99 mmol) **5** in 50 ml Pentan und 10 ml Ether gab man unter Rühren bei Raumtemp. 10 ml Eisessig, wobei sich rasch eine klare Lösung bildete. Nach 10 min wurde die organische Phase durch mehrfaches Ausschütteln mit 2 N NaOH von der unverbrauchten Essigsäure befreit. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Anteile im Vak. kristallisierten aus Pentan 1.59 g (54%) (*1R,2S*)- bzw. (*1S,2R*)-Essigsäure-(1,9-diphenyl-12-oxabenz[o]tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]dodec-10-en-3-ylester) (**27a** oder **b**) mit unbekannter Konfiguration an C-3 vom Schmp. 168–170°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (s; 3H, CH₃), 1.22–2.09 (m; 7H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 2.51–2.69 (m; 1H, 7-H), 5.59 (t, Linien verbreitert, $J = 3$ Hz; 1H, 3-H), 6.96–7.85 (m; 14H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 15.63$ (t; C-5), 20.78 (q; CH₃), 22.99 (t; C-6), 27.65 (d; C-7), 29.74 (t; C-4), 32.12 (d; C-8), 36.41 (s; C-2), 66.85 (d; C-3), 89.02 und 90.53 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 119.31, 120.70, 125.82, 126.09, 127.91, 128.24, 128.33, 128.70, 128.94, 129.15 (10 d; Aromaten-C), 134.54, 136.57, 148.02, 150.93 (4 s; Aromaten-C), 169.95 (s; CO). — MS (70 eV): $m/e = 422$ (1%, M^+), 362 (5), 257 (100).

$C_{29}H_{26}O_3$ (422.5) Ber. C 82.44 H 6.20 Gef. C 82.66 H 6.09

Die Schmelze aus 422 mg (0.999 mmol) **27a/b** hielt man unter Vak. 5 h im 260°C-Bad. Nach Abkühlen und Lösen des Materials in siedendem Pentan kristallisierten 282 mg (78%) **20a**.

3. 5 und Quecksilberacetat

Zur Suspension aus 15.93 g (50.0 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 50 ml Ether tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung aus 1.81 g (4.99 mmol) **5** in 10 ml Ether und rührte die Mischung noch 30 min. Man filtrierte die organische Phase vom ungelösten Quecksilber(II)-acetat, entfernte das Solvens und kristallisierte den Rückstand zweimal aus Pentan. Hierbei fielen 2.38 g (70%) (*1R,2S*)- bzw. (*1S,2R*)-Essigsäure-[8-(acetoxymyrcurio)-1,9-diphenyl-12-oxabenz[o]tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}]dodec-10-en-3-ylester] (**27c** oder **d**) mit unbekannter Konfiguration an C-3 als farblose Kristalle vom Schmp. 171–173°C an, die durch die NMR-Daten charakterisiert wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.42$ und 1.94 (2 s; je 3H, CH₃), 1.53–1.78 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 1.88–2.18 (m; 2H, 4-H₂), 2.96–3.16 (m; 1H, 7-H), 5.63–5.81 (m; 1H, 3-H), 7.18–8.00 (m; 14H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 15.99$ (t; C-5), 20.81 und 22.87 (2 q; CH₃), 23.63 (t; C-6), 28.84 (t; C-4), 33.20 (d; C-7), 40.89 (s; C-2), 56.28 (s; C-8), 65.79 (d; C-3), 91.05 und 92.75 (2 s; C-1, C-9 oder umgekehrt), 119.43, 121.37, 126.43, 127.21, 128.76 (vermutlich Doppelsignal), 128.91, 129.15 (vermutlich Dop-

pelsignal), 129.33 (8 d; Aromaten-C), 133.94, 135.66, 147.08, 151.08 (4 s; Aromaten-C), 168.98, 176.80 (2 s; CO).

$C_{31}H_{28}HgO_5$ (681.2) Molmasse 645 (osmometr. in Chloroform, 37°C)

2.04 g (2.99 mmol) **27c/d** rührte man mit 2.27 g (60.0 mmol) Natriumborhydrid in 50 ml Isopropylalkohol bei Raumtemp. und anschließend unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom grauen Niederschlag, entfernte das Solvens im Vak. und arbeitete mit Ether und Wasser auf. Aus der organischen Phase isolierte man 800 mg (74%) **27a/b**, das durch sein 1H -NMR-Spektrum identifiziert wurde.

4. 5 und Methanol

Zu der unter Rückfluß siedenden Lösung von 3.62 g (9.99 mmol) **5** in 50 ml Methanol gab man einen Tropfen konz. Schwefelsäure, wobei der Kolbeninhalt spontan aufschäumte. Nach 30 min im 70°C-Bad befreite man den Ansatz vom Solvens und nahm den Rückstand mit 100 ml Ether und 100 ml Wasser auf. Aus der organischen Phase isolierte man 3.24 g kristallines Rohmaterial, nach 1H -NMR ein 14:49:37-Gemisch aus **22** und zwei isomeren Ethern, denen versuchsweise die Struktur des *cis*-6,10-Dimethoxy- (**28a**) bzw. des *trans*-6,10-Dimethoxy-7,8,9,10-tetrahydro-5,11-diphenyl-6H-cyclohepta[*b*]naphthalins (**28b**) zugewiesen wurde. Nach viermaliger Reinigung aus Pentan erhielt man 148 mg (4%) **28a** als farblose Kristalle vom Schmp. 168–171°C. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.15–2.48 (m; 6H, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂), 3.08 (s; 6H, CH₃), 4.56–4.76 (m; 2H, 6-H, 10-H), 7.16–7.62 (m; 14H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 17.96 (t; C-8), 31.89 (t; C-7, C-9), 55.85 (q; CH₃), 78.99 (d; C-6, C-10), 125.64, 127.06, 127.27, 128.15 (Doppelsignal), 130.08, 130.55 (6 d; Aromaten-C), 132.33, 136.39, 140.51, 141.08 (4 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 408 (45%, M⁺), 376 (50), 345 (100), 151 (80).

$C_{29}H_{28}O$ (408.5) Ber. C 85.26 H 6.91 Gef. C 84.96 H 6.96

Die vereinigten Pentan-Mutterlaugen wurden vom Solvens befreit und zweimal aus Methanol gereinigt. Die hierbei angefallene Kristallmasse enthielt neben wenig **22** und **28a** hauptsächlich **28b**, dessen NMR-Daten aus den Spektren entnommen wurden. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.62–2.28 (m; 6H, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂), 3.02 (s; 6H, CH₃), 4.70–5.01 (m; 2H, 6-H, 10-H), 7.23–7.67 (m; 14H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 20.11 (t; C-8), 29.93 (t; C-7, C-9), 56.37 (q; CH₃), 79.33 (d; C-6, C-10), 125.46, 126.85 (Doppelsignal), 127.64, 127.82, 129.64, 130.58 (6 d; Aromaten-C), 132.61, 135.86, 139.78, 140.36 (4 s; Aromaten-C).

E. Addition von Radikalen

1. ThiyI-Radikale

a) **2a** und Thiophenol: Zu 800 mg (2.96 mmol) **2a** in 4 ml $CDCl_3$ gab man 375 mg (3.40 mmol) Thiophenol. Nach einer kurzen Induktionsperiode erwärmte sich die Probe merklich. Das nach 5 h aufgenommene 1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte keine Signale von **2a**. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 ml Ether verdünnt, das überschüssige Thiophenol mit 10 ml 2 N NaOH extrahiert und die organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat vom Solvens befreit. Hierbei blieben 1.05 g (93%) (*Dibenzo[*j,m*]tetracyclo-[7.2.2.0^{2,7}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien-2-yl*)-phenyl-sulfid (**29a**) als farblose Kristallmasse vom Schmp. 187–195°C zurück. Die aus Ethanol weiter gereinigten farblosen Kristalle schmolzen bei 197–198°C. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.43–2.37 (breites m; 8H, 3-H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H), 2.63 und 4.17 (AB-System, *J* = 9.5 Hz; 8-H, 9-H), 4.44 (s; 1H, 1-H), 6.63–7.22 (m; 8H, Aromaten-H), 7.27 (breites s; 5H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 14.45 (t; C-5), 26.92 (t; C-4, C-6), 37.96 (d; C-8), 47.61 (d; C-3, C-7), 47.85 (d; C-9),

57.82 (s; C-2), 58.24 (d; C-1), 124.16, 125.34, 125.53, 125.68, 126.61, 128.65, 132.33 (7 d; Aromaten-C), 134.66, 143.25, 144.70 (3 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 380$ (3%, M^+), 271 (9), 229 (8), 215 (11), 202 (9), 191 (100), 178 (56).

$C_{27}H_{24}S$ (380.6) Ber. C 85.22 H 6.36 S 8.42 Gef. C 85.09 H 6.26 S 8.38

b) **2a** und *Ethanthiol*: Zu 5.40 g (20.0 mmol) **2a** in 50 ml Ether gab man 6.21 g (100 mmol) Ethanthiol, rührte die Lösung 16 h bei Raumtemp. und extrahierte das unverbrauchte Thiol mit 100 ml 2 N NaOH. Nach Entfernen des Ethers und Reinigung des festen Rohmaterials aus Ethanol isolierte man 5.82 g (87%) (*Dibenzo*[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien-2-yl)-ethyl-sulfid (**29b**) als farblose Kristalle vom Schmp. 141–143°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.20$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 1.37–2.13 (m; 8H, 3-H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H), 2.47 und 4.05 (AB-System, $J = 10$ Hz; 8-H, 9-H), 2.62 (q, $J = 7$ Hz; 2H, SCH₂), 4.47 (s; 1H, 1-H), 6.87–7.28 (m; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.60$ (t; C-5), 14.70 (q; CH₃), 21.65 (t; SCH₂), 26.72 (t; C-4, C-6), 37.59 (d; C-8), 46.47 (d; C-3, C-7), 47.81 (d; C-9), 55.58 (s; C-2), 60.25 (d; C-1), 124.54, 125.31, 125.76, 125.95 (4 d; Aromaten-C), 143.72, 144.87 (2 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 332$ (10%, M^+), 271 (10), 191 (100), 178 (80).

$C_{23}H_{24}S$ (332.5) Ber. C 83.08 H 7.28 S 9.64 Molmasse 332.15987
Gef. C 83.22 H 7.26 S 9.65 332.161 (MS)

c) **2a** und *1-Butanthiol*: 540 mg (2.00 mmol) **2a** und 250 mg (2.77 mmol) 1-Butanthiol hielt man in 10 ml Ether 12 h bei Raumtemp., entfernte den Überschuß des Thiols durch Extrahieren der Etherlösung mit 10 ml 2 N NaOH und destillierte das nach Abziehen des Ethers erhaltene Rohöl im Hochvak. Bei 180–200°C (Bad)/0.001 Torr gingen 680 mg (94%) *n*-Butyl-(*dibenzo*[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien-2-yl)-sulfid (**29c**) als farblose, zähe Flüssigkeit über. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7.5$ Hz; 3H, CH₃), 1.20–2.12 (m; 12H, 3-H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H, SCH₂CH₂CH₂CH₃), 2.52 und 4.12 (AB-System, $J = 9.5$ Hz; 8-H, 9-H), 2.58 (t, $J = 7$ Hz; 2H, SCH₂), 4.58 (s; 1H, 1-H), 6.94–7.30 (m; 8H, Aromaten-H).

$C_{25}H_{28}S$ (360.6) Ber. C 83.28 H 7.83 S 8.89 Gef. C 83.21 H 7.88 S 8.74

d) **4c** und *Ethanthiol*: Die Lösung aus 3.76 g (20.0 mmol) **4c** und 1.36 g (21.9 mmol) Ethanthiol in 200 ml Ether wurde nach 16 h bei Raumtemp. mit 100 ml 2 N NaOH vom unverbrauchten Thiol befreit, das Solvens im Vak. entfernt und der ölige Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei 50–58°C (Bad)/0.001 Torr gingen 3.40 g (68%) (*1,9-Dimethyl-12-oxatetracyclo*[7.2.1.0^{2,7}.0^{3,8}]dodeca-10-en-2-yl)-ethyl-sulfid (**30**) als farblose Flüssigkeit über, deren ¹H-NMR-Spektrum noch Spuren von **4c** erkennen ließ. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.13$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 1.35 und 1.52 (2 s; je 3H, CH₃), 1.30–2.64 (breites m; 10H, 3-H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 8-H, SCH₂), 3.34–3.63 (m; 1H, 7-H), 5.95 und 6.05 (AB-System, $J = 6$ Hz; 10-H, 11-H oder umgekehrt). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.33$ (q; CH₃), 15.72 (t; C-5), 21.32 und 21.96 (2 q; CH₃), 22.84 (t; SCH₂), 26.14 (Doppelsignal, t; C-4, C-6), 41.28 (d; C-8), 48.74 und 49.37 (2 d; C-3, C-7 oder umgekehrt), 59.00 (s; C-2), 84.08 (s; C-9), 90.23 (s; C-1), 136.12 und 136.88 (2 d; Olefin-C). — MS (70 eV): $m/e = 250$ (1%, M^+), 221 (1), 207 (3), 189 (30), 145 (100).

$C_{15}H_{22}OS$ (250.4) Ber. C 71.95 H 8.86 S 12.80 Molmasse 250.13913
Gef. C 72.46 H 8.89 S 12.38 250.139 (MS)

Als Destillationsrückstand erhielt man 600 mg eines zähen Öls, dessen ¹H-NMR-Spektrum auf ein 2:1-Gemisch aus (*9R,10S*)- bzw. (*9S,10R*)-2,10-Bis(ethylthio)-1,9-dimethyl-12-oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{3,8}]dodecan (**31a**) und (*1R,11R*)- bzw. (*1S,11S*)-2,11-Bis(ethylthio)-1,9-dimethyl-12-oxatetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{3,8}]dodecan (**31b**) wies, das in geringer Inten-

sität aber auch Signale von **30** erkennen ließ. Im folgenden Experiment wurden **31a** und **b** als Hauptprodukt isoliert:

5.49 g (29.2 mmol) **4c** in 100 ml Ether und 9.47 g (150 mmol) Ethanthiol rührte man 12 h bei Raumtemp. und arbeitete wie oben beschrieben auf. Die Destillation des öligen Rückstands über eine Mikropaltrrohrkolonne lieferte 1.32 g (18%) **30** mit Sdp. 60–80°C (Bad)/0.001 Torr und 3.80 g (41%) eines 2:1-Gemisches aus **31a** und **b** mit Sdp. 160–180°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03–2.82 (m; 27H), 3.09–3.34 (m; 1H, 7-H). — MS (70 eV): *m/e* = 312 (10%, M⁺), 283 (10), 251 (25), 145 (50), 43 (100).

C₁₇H₂₈OS₂ (312.5) Ber. C 65.33 H 9.03 S 20.52 Gef. C 65.15 H 8.88 S 20.57

Beim Aufbewahren im Eisschrank kristallisierte das Öl zu einer blaßgelben Kristallmasse. Durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol gelang es, aus dem 2:1-Gemisch **31a**/**b** ein 1:10-Gemisch der beiden Komponenten zu erhalten. Aus den ¹³C-NMR-Spektren beider Proben konnten die ¹³C-NMR-Daten für beide Isomeren **31a** und **b** erhalten werden.

31a: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.48 (Doppellinie; q; CH₃), 15.30 (t; C-5), 21.57 (q; CH₃), 22.54, 23.78, 25.38, 25.90 (4 t; zwei SCH₂, C-4, C-6 in unbekannter Reihenfolge), 24.29 (q; CH₃), 38.04 (d; C-8), 43.80 und 47.22 (2 d; C-3, C-7 oder umgekehrt), 49.89 (t; C-11), 52.55 (d; C-10), 62.18 (s; C-2), 82.48 (s; C-9), 85.78 (s; C-1).

31b: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.54 (Doppellinie; q; CH₃), 15.45 (t; C-5), 21.51 (q; CH₃), 22.38, 23.90, 25.47, 26.02 (4 t; zwei SCH₂, C-4, C-6 in unbekannter Reihenfolge), 24.29 (q; CH₃), 38.32 (d; C-8), 44.37 und 45.80 (2 d; C-3, C-7 oder umgekehrt), 49.55 (t; C-10), 52.67 (d; C-11), 64.18 (s; C-2), 76.69 (s; C-9), 88.99 (s; C-1).

2. **2a** und Bromtrichlormethan

Die Lösung aus 270 mg (0.999 mmol) **2a** in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff, 5.0 ml Bromtrichlormethan und einer Spatelspitze α,α'-Azoisobutyronitril erhitzte man 12 h unter Rückfluß und fügte anfangs nach je einer h noch zweimal eine kleine Menge α,α'-Azoisobutyronitril zu. Man entfernte die flüchtigen Anteile im Vak. und kristallisierte den festen Rückstand zweimal aus Ether um, wobei 320 mg (68%) *2-Brom-8-(trichlormethyl)dibenzo[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien (29d)* als farblose Quader vom Schmp. 210–215°C (Zers.) isoliert wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.72–2.58 (m; 8H, 3-H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H), 4.98 und 5.10 (2 s; je 1 H, 1-H, 9-H oder umgekehrt), 7.07–7.52 (m; 8-H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.54 (t; C-5), 27.65 (t; C-4, C-6), 54.82 (d; C-3, C-7), 56.61 (d; C-9), 59.00 (s; C-8), 63.42 (d; C-1), 69.48 (s; C-2), 103.62 (s; CCl₃), 125.09 und 126.67 (Tripel-Signal) (2 d; Aromaten-C), 141.02 und 143.18 (2 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 468 (1%, M⁺), 433 (5), 389 (3), 352 (10), 178 (100).

C₂₂H₁₈BrCl₃ (468.7) Ber. C 56.38 H 3.87 Gef. C 56.68 H 3.99

F. Reaktionen einiger Oxa[3.1.1]propellane unter Erhaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur

1. Diimin-Reduktion von **4c**

Unter kräftigem Rühren tropfte man zu einer Lösung aus 2.00 g (10.6 mmol) **4c** in 30 ml Glycolmonomethylether, 7.16 g (143 mmol) Hydrazinhydrat und 7.0 g 2-Aminoethanol langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 16.9 g (51.4 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 50 ml Wasser. Als die Gasentwicklung beendet war, verdünnte man die Mischung mit 500 ml Wasser und extrahierte das Reaktionsgut dreimal mit je 100 ml Ether. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernen des Ethers im Vak. lieferte die Destillation des öligen Rückstands 1.56 g (77%) *1,9-Dimethyl-12-oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodecan (33)* als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 50°C (Bad)/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.96–2.05 (m; 10H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 10-H₂, 11-H₂), 1.43 (s; 6H,

CH₃), 3.48 (dt, $J = 5.5$ Hz und $J = 3$ Hz; 1H, 7-H), 4.06 (dt, $J = 3$ Hz und $J = 5.5$ Hz; 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 19.98$ (s; C-2, C-8), 20.86 (q; CH₃), 21.08 (t; C-5), 23.32 und 36.76 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 35.97 (t; C-10, C-11), 44.32 (C-3), 71.98 (C-7), 86.23 (s; C-1, C-9). — MS (70 eV): $m/e = 190$ (50%, M⁺), 147 (100), 105 (20).

C₁₃H₁₈O (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 81.33 H 9.49

In einigen weiteren Versuchen mit ähnlichen Mengen an Ausgangsmaterialien, die wie oben ausgeführt wurden, enthielt das Endprodukt neben **33** noch wechselnde Anteile von **4c**. Unterwarf man solche **33/4c**-Gemische erneut der Diimin-Reduktion, so ließ sich **4c** zwar entfernen, die Gesamtausbeute an **33** lag dann aber stets unter 50%.

2. Lithiumalanat-Reduktion der Propellane **4**

a) *Reduktion von 4a*: Die Mischung aus 1.00 g (6.24 mmol) **4a** und 800 mg (21.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether rührte man 15 h bei Raumtemp. (**Vorsicht!** Die Reaktion ist im Abzug hinter einer Schutzscheibe durchzuführen! Ein Ansatz zersetzte sich stürmisch nach einer Reaktionszeit von etwa 60 min.) Unter Rühren und Eisbadkühlung tropfte man zur Reaktionsmischung nacheinander 0.8 ml Wasser, 0.8 ml 15proz. Kalilauge und 2.4 ml Wasser, filtrierte die Etherlösung vom Aluminiumhydroxid und wusch dieses fünfmal mit je 20 ml Ether. Nach Trocknen der Etherphase über Natriumsulfat und Entfernen des Solvens im Vak. ergab die Hochvak.-Kurzwegdestillation des öligen Rückstands 640 mg (63%) *Tetracyclo[5.4.0.0^{1,6}.0^{2,7}]undec-9-en-8-ol* (**38a**) als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 60°C (Bad)/ 0.001 Torr. Gemäß ¹H-NMR enthielt das Destillat etwa 10% **11a**. Beim Versuch der fraktionierenden Destillation polymerisierte **38a** zu einem nichtflüchtigen Harz. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.28-1.53$ (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.04–2.65 (m; 4H, 2-H, 6-H, 11-H₂), 3.12 (breites s; 1H, OH), 4.29–4.54 (m; 1H, 8-H), 5.49–5.72 (m; 2H, 9-H, 10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.87$ (s; C-1), 17.48 (s; C-7), 20.81 (Doppelsignal), 21.41, 23.47 (3 t; C-3, C-4, C-5, C-11 in unbekannter Reihenfolge), 44.10 und 50.19 (2 d; C-2, C-6 oder umgekehrt), 66.91 (d; C-8), 124.55 (d; C-10), 127.61 (d; C-9). — MS (70 eV): $m/e = 162$ (25%, M⁺), 147 (30), 131 (50), 91 (100).

C₁₁H₁₄O Ber. 162.10446 Gef. 162.1049 (MS)

b) *Reduktion von 4b*: 1.74 g (9.99 mmol) **4b** und 1.90 g (50.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether rührte man 15 h bei Raumtemp. und arbeitete analog zu F.2.a) auf. Die Hochvak.-Kurzwegdestillation des Rohprodukts erbrachte 1.50 g (85%) blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 40–43°C (Bad)/0.001 Torr, deren ¹H-NMR-Spektrum auf *cis-11-Methyltetracyclo[5.4.0.0^{1,6}.0^{2,7}]undec-9-en-8-ol* (**38b**) wies, aus dem sich aber auch entnehmen ließ, daß das isolierte Material geringe Anteile von Nebenprodukten unbekannter Konstitution enthielt. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.98$ (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 1.29–1.55 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.83–1.99 (m; 1H, OH), 2.20–2.98 (m; 3H, 2-H, 6-H, 11-H), 4.41–4.53 (m; 1H, 8-H), 5.49–5.62 (m; 2H, 9-H, 10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 20.23$, 20.96, 21.32, 21.51, 21.69 (die Multiplizität der Signale war aus dem Off-Resonance-Spektrum nicht eindeutig zu entnehmen; die Zuordnung ist ungewiß), 27.32 (d; C-11), 44.65 und 45.95 (2 d; C-2, C-6 oder umgekehrt), 66.45 (d; C-8), 125.61 (d; C-10), 131.67 (d; C-9). — MS (70 eV): $m/e = 176$ (10%, M⁺), 145 (30), 131 (15), 105 (15), 91 (20), 74 (70), 31 (100).

C₁₁H₁₆O Ber. 176.12011 Gef. 176.127 (MS)

c) *Reduktion von 4c*: Die Mischung aus 3.77 g (20.0 mmol) **4c** und 3.80 g (100 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Ether rührte man 15 h bei Raumtemp. und arbeitete den Ansatz analog zu F.2.a) auf. Die Hochvak.-Kurzwegdestillation lieferte 3.46 g (91%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 40–50°C (Bad)/0.001 Torr, der versuchsweise die Struktur des

(8*R*,11*S*)- bzw. (8*S*,11*R*)-8,11-Dimethyltetracyclo[5.4.0.0^{1,6}.0^{2,7}]undec-9-en-8-ols (**38c**) zugeordnet wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.34 (s; 3H, CH₃), 1.20–1.50 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.05 (mc; 1H, OH), 2.26–2.55 (m; 2H, 2-H, 6-H), 2.55–2.78 (m; 1H, 11-H), 5.22–5.64 (m; 2H, 9-H, 10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.54 (s; C-1), 21.09 (q; CH₃), 21.09, 21.33, 21.65 (3 t; C-3, C-4, C-5 in unbekannter Reihenfolge), 22.68 (s; C-7), 27.66 (d; C-11), 30.24 (q; CH₃), 45.41 (Doppelsignal; d; C-2, C-6), 67.90 (s; C-8), 129.98 (d; C-10), 130.64 (d; C-9). — MS (70 eV): *m/e* = 190 (20%, M⁺), 175 (100), 172 (40), 147 (90), 105 (80).

C₁₃H₁₈O (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 82.47 H 9.64

- 1) Dissertation *K.-D. Baumgart*, Univ. München 1983.
- 2) Diplomarbeit *H. Harnisch*, Univ. München 1980.
- 3) Dissertation *U. Szeimies-Seebach*, Univ. München 1980.
- 4) *U. Szeimies-Seebach, A. Schöffner, R. Römer* und *G. Szeimies*, Chem. Ber. **114**, 1767 (1981).
- 5) *H.-G. Zoch, A.-D. Schlüter* und *G. Szeimies*, Tetrahedron Lett. **22**, 3835 (1981).
- 6) Definition und Übersicht: *D. Ginsburg*, Propellanes: Structure and Reactions, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 7) Weitere [n.1.1]Propellane mit *n* = 4: ^{7a)} *D. P. G. Hamon* und *V. C. Trenerry*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4962 (1981); *n* = 3: ^{7b)} *P. G. Gassman* und *G. S. Proehl*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6862 (1980). — ^{7c)} *K. Mlinarić-Majerski* und *Z. Majerski*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7389 (1983), und dort zitierte frühere Arbeiten; *n* = 2: ^{7d)} *K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt* und *J. Michl*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3638 (1983); *n* = 1: ^{7e)} *K. B. Wiberg* und *F. H. Walker*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5239 (1982).
- 8) *J.-P. Declercq, G. Germain* und *M. Van Meerssche*, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 3472 (1978).
- 9) *U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, Angew. Chem. **90**, 904 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 848 (1978).
- 10) *U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, Nouv. J. Chim. **3**, 357 (1979).
- 11) *H.-G. Zoch, G. Szeimies, T. Butkowskyj, M. Van Meerssche, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, Chem. Ber. **114**, 3896 (1981).
- 12) *P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter* und *G. Szeimies*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7378 (1981).
- 13) *J. D. Dunitz*, X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Kap. 8, Cornell University Press, Ithaka, N. Y. 1979, und dort zitierte Lit.
- 14) *H. Irrgartinger* und *A. Goldmann*, Angew. Chem. **94**, 786 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 769 (1982).
- 15) *M. Eisenstein* und *F. L. Hirschfeld*, Acta Crystallogr., Sect. B **39**, 61 (1983).
- 16) *K. B. Wiberg*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1227 (1983).
- 17) *M. D. Newton* und *J. M. Schulman*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 773 (1972).
- 18) *J. E. Jackson* und *L. C. Allen*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 591 (1984).
- 19) Vorläufige Mitt.: *U. Szeimies-Seebach* und *G. Szeimies*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3966 (1978).
- 20) *S. J. Cristol* und *D. K. Pennelle*, J. Org. Chem. **35**, 2357 (1970).
- 21) *H. E. Zimmerman* in Rearrangements in Ground and Excited States (*P. de Mayo*), Bd. III, S. 131, Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco 1980.
- 22) *K. C. Bishop III*, Chem. Rev. **76**, 461 (1976), und dort zitierte Lit.
- 23) *H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain* und *J.-P. Declercq*, Chem. Ber. **116**, 2285 (1983).
- 24) *T. Watanabe, I. Kawamoto* und *N. Soma*, Chem. Pharm. Bull. **18**, 2087 (1970).
- 25) *G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz* und *W. Mickler*, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978).
- 26) *P. Dietz* und *G. Szeimies*, Chem. Ber. **111**, 1938 (1978).
- 27) *M. J. Parrott* und *D. I. Davies*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2205.
- 28) *K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura* und *H. Tanida*, Tetrahedron Lett. **1974**, 327.
- 29) *M. Christl* und *R. Herbert*, Org. Magn. Reson. **12**, 150 (1979).

- ³⁰⁾ M. Christl, H. Leininger und E. Brunn, *J. Org. Chem.* **47**, 661 (1982).
- ³¹⁾ D. M. Lemal, F. Menger und G. W. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2529 (1963); D. M. Lemal und K. S. Shim, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 3231; G. L. Closs und R. B. Larrabee, ebenda **1965**, 287; G. L. Closs und P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2452 (1968).
- ³²⁾ A. Greenberg und J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, S. 72, und dort angegebene Lit., Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
- ³³⁾ W. F. Maier und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1891 (1981), und dort zitierte Lit.
- ³⁴⁾ R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel und B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 790 (1973). In dieser Arbeit sind die Hydrierwärmen für Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien \rightarrow Bicyclo[3.2.1]oct-2-en und Bicyclo[3.2.1]oct-2-en \rightarrow Bicyclo[3.2.1]octan angegeben. Mit -26.8 kcal/mol läßt letztere praktisch keinerlei Ringspannungseffekte erkennen, wohl aber die erstgenannte mit -31.1 kcal/mol. Wir haben deshalb diesen Wert auch als Hydrierwärme für Bicyclo[3.2.1]oct-6-en \rightarrow Bicyclo[3.2.1]octan verwendet.
- ³⁵⁾ Lit.³²⁾, S. 80, und dort zitierte Lit.
- ³⁶⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3178.
- ³⁷⁾ O. Baumgärtel und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **116**, 2180 (1983).
- ³⁸⁾ M. S. Kharasch, R. C. Seyler und F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 882 (1938).
- ³⁹⁾ F. G. Mann, D. Purdie und A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1503.

[244/84]