

Chem. Ber. 118, 4987–4996 (1985)

## Brückenkopf-Alkene aus Carbenen: Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodec-3-en

Wolfgang Kirmse\* und Joachim Ritzer

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1

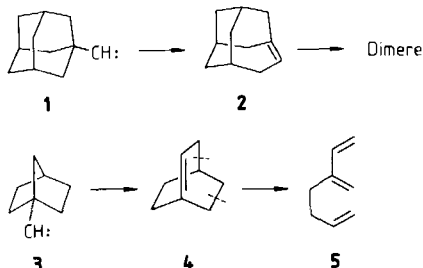
Eingegangen am 15. April 1985

Das Carben **8**, erzeugt durch Pyrolyse des entsprechenden Tosylhydrazon-Natriumsalzes **7**, gibt nur 5% des Hexacyclododecans **9** unter  $\gamma$ -C–H-Einschiebung. Als Hauptprodukte entstehen **12** (33%) und **14** (61%) durch konkurrierende retro-Diels-Alder-Reaktionen des Brückenkopf-Alkens **11**. Deuterium-Markierung zeigt, daß die Umwandlung **8** → **11** ausschließlich unter Alkylverschiebung verläuft (Wanderung von C-2).

### Bridgehead Alkenes from Carbenes: Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodec-3-ene

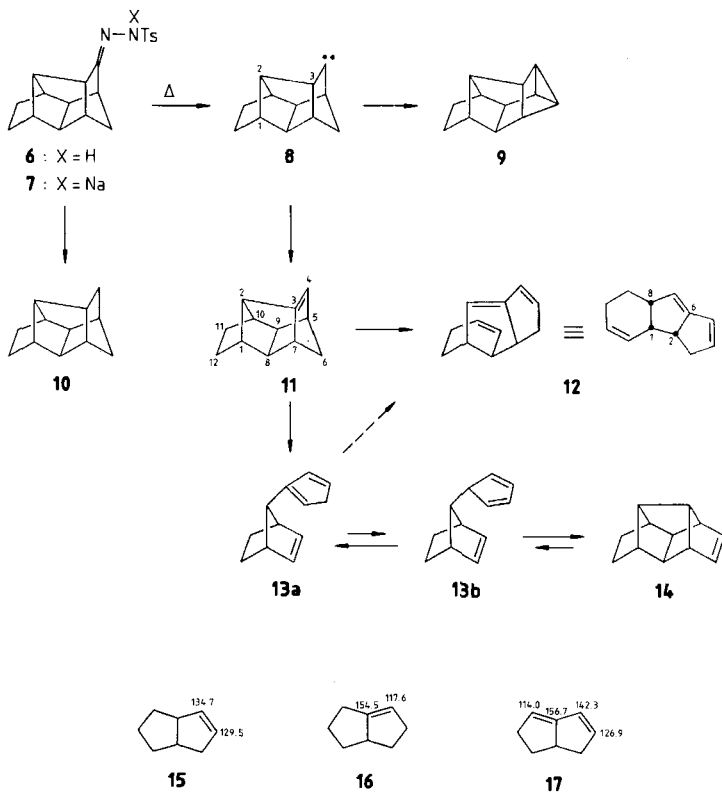
The carbene **8**, generated by pyrolysis of the analogous tosylhydrazone sodium salt **7**, undergoes only 5% of  $\gamma$ -C–H insertion to give the hexacyclododecane **9**. The major products, **12** (33%) and **14** (61%), arise by competitive retro-Diels-Alder reactions of the bridgehead alkene **11**. Deuterium labels reveal that the **8** → **11** transformation proceeds exclusively by alkyl shift (migration of C-2).

Carben-Umlagerungen wurden mehrfach zur Erzeugung labiler Brückenkopf-Alkene genutzt: Homoadamant-3-en (**2**)<sup>1,2</sup>, Adamant-1-en<sup>3</sup> und Bicyclo[2.2.2]oct-1-en (**4**)<sup>4</sup> waren auf diese Weise zugänglich. Während **2** dimerisierte (dies konnte durch einen Adamantylrest in 3-Position verhindert werden<sup>5</sup>), zerfiel **4** unter den Entstehungsbedingungen durch retro-Diels-Alder-Reaktion. Mit einer Ausnahme<sup>6</sup> trugen die bisher untersuchten Systeme die Carben-Funktion exocyclisch am Brückenkopf (**1**, **3**) und waren daher auf Alkylverschiebungen festgelegt. Wir berichten über das Verhalten des Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodec-4-ylidens (**8**), das die Carben-Funktion endocyclisch trägt und durch H- oder C-Verschiebung ein Brückenkopf-Alken ergeben kann.



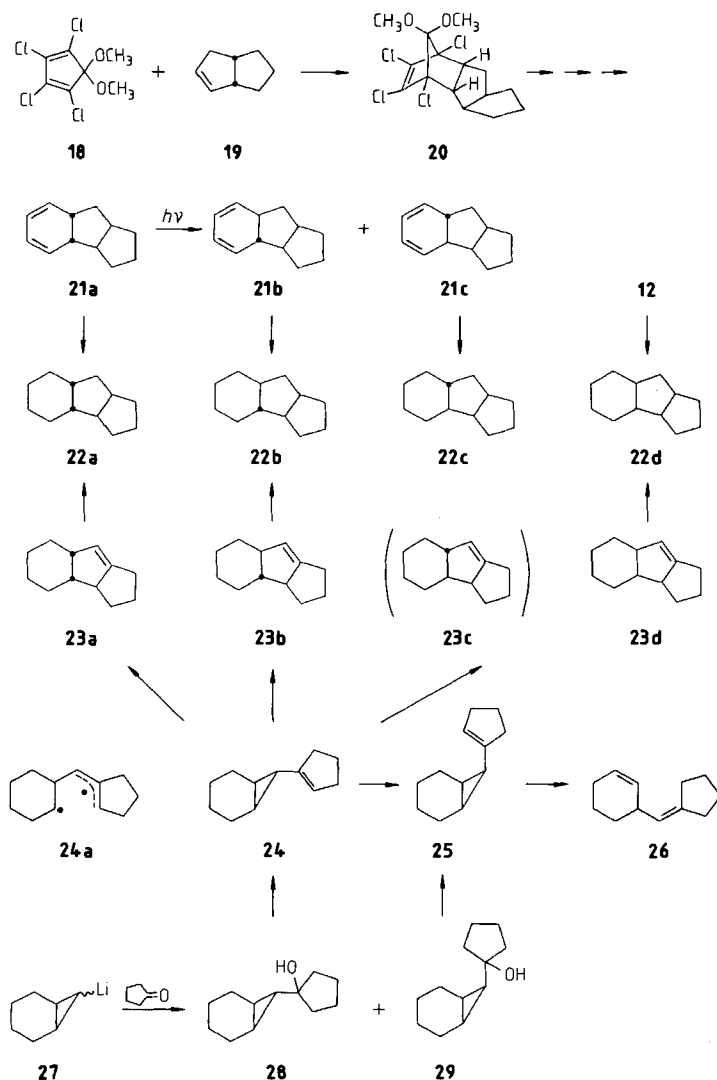
## Reaktionsprodukte

Durch Blitzpyrolyse (285 – 300 °C,  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  Torr) des Natriumsalzes **7** von Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-4-on-tosylhydrazon (**6**)<sup>7)</sup> entstand mit 40% Ausbeute ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Hauptkomponenten **12** (33%) und **14**<sup>7,8)</sup> (61%) durch präparative Gaschromatographie isoliert wurden. Als Nebenprodukte identifizierten wir **9**<sup>7)</sup> (5%) und **10**<sup>9)</sup> (<1%) durch GC-Vergleich. **10**, das auch durch Hydrierung von **9** gebildet wurde, ist wahrscheinlich kein Carben-Produkt, sondern entsteht durch eine Wolff-Kishner-ähnliche Reaktion aus **7**. Sein Anteil nahm erheblich zu (bis auf 15%), wenn zur Darstellung von **7** aus **6** ein Überschuß Natriumhydrid eingesetzt wurde.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** zeigte fünf Vinyl-Protonen, das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sechs sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome, davon ein quartäres. Hieraus folgt eine tricyclische Konstitution von **12**. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **12** ( $\delta$  155.8, 142.6, 128.3, 126.9, 126.6, 117.0) lassen Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien- (**17**) und Cyclohexen-Teilstrukturen vermuten (Cyclohexen:  $\delta$  127.4). Die Signale von **17**<sup>10)</sup> ordneten wir mit Hilfe der bekannten Daten der Bicyclo[3.3.0]octene **15** und **16**<sup>11)</sup> zu. Auch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stehen damit im Einklang: für **17** werden  $\delta$  6.16 (7,8-H) und

5.23 (2-H) angegeben<sup>10a)</sup>, wir fanden für **12**  $\delta$  6.2 (m, 2H) und 5.15 (s, 1H), ferner zwei verbreiterte Dubletts bei  $\delta$  5.8 und 5.45 ( $J = 10$  Hz), die dem Cyclohexen-Teil zuzuordnen sind (Cyclohexen:  $\delta$  5.59,  $J = 8.8$  Hz).



Zur weiteren Sicherung der Konstitution identifizierten wir das Hydrierungsprodukt von **12** als 1*r*,2*c*,6*c*,8*c*-Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodecan (**22d**). Vergleichsproben der vier Stereoisomeren von **22**<sup>12)</sup> (mit *cis*-Verknüpfung der Fünfringe) erhielten wir auf folgenden Wegen: Diels-Alder-Reaktion von Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (**19**)<sup>13)</sup> mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien (**18**) ergab das Addukt **20**, des-

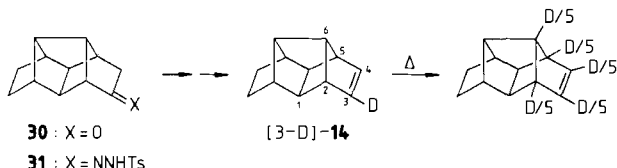
sen Dechlorierung, Hydrolyse und Decarbonylierung zu **21a** führte. Wegen der Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion müssen **21a** und dessen Hydrierungsprodukt **22a** die *1r,2t,6t,8c*-Konfiguration besitzen. Durch Belichtung (254 nm, *n*-Pentan) von **21a** entstanden zwei Isomere **21b,c** (1:1.12). Durch die Folge von photochemischer, konrotatorischer Cyclohexadien-Öffnung und thermischem, disrotatorischem Ringschluß<sup>14)</sup> sind in **21b,c** und ihren Hydrierungsprodukten **22b,c** Sechs- und Fünfring *trans*-verknüpft.

Addition von 7-Norcaranylithium (**27**) an Cyclopentanon lieferte die chromatographisch trennbaren 1-(7-Bicyclo[4.1.0]heptyl)cyclopentanole **28** und **29**. Dehydratisierung an neutralem Aluminiumoxid (190–200°C) überführte **28** in *exo*-7-(1-Cyclopenten-1-yl)norcaran (**24**) und **29** vorwiegend in das *endo*-Isomere **25**. Während **25** durch Strömungspyrolyse ausschließlich in **26** überging (Homo-1,5-H-Verschiebung), entstanden aus **24** neben **26** drei weitere Produkte (**23a,b,d**) durch Vinylcyclopropan-Umlagerung. Zwei davon wurden durch Hydrierung zu den bereits oben erhaltenen Tricyclododecanen **22a,b** als **23a,b** erkannt; das dritte Isomere gab das gleiche Hydrierungsprodukt **22d** wie **12**.

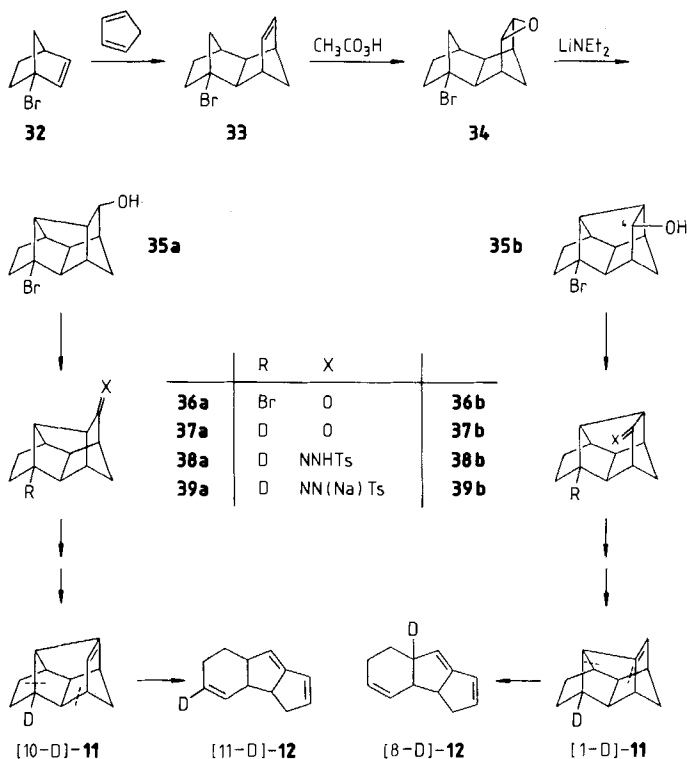
Nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus der Vinylcyclopropan-Umlagerung<sup>15)</sup> sollte die Thermolyse von **24** über das Diradikal **24a** verlaufen. Molekülmodelle zeigen, daß die Bildung von **23c** eine besonders starke Verdrillung des Allyl-Teils von **24a** erfordern würde. Ähnliche Effekte bewirken eine um ca. 5 kcal/mol höhere Spannungsenergie von **23c** im Vergleich zu den anderen Isomeren. Kraftfeldrechnungen (MM 2) ergaben folgende Bildungsenthalpien ( $\Delta H_f$ , kcal/mol): **23a** – 4.12, **23b** – 2.34, **23c** + 3.51, **23d** – 1.65. Es ist daher verständlich, daß **23c** bei der Pyrolyse von **24** nicht gebildet wird.

## Reaktionsverlauf

Pentacyclo[6.4.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodec-3-en (**11**) ist die logische Vorstufe von **12** und **14**. Durch [4 + 2]-Cycloreversion unter Öffnung der Bindungen C-7–C-8 und C-5–C-9 entsteht ein *syn*-7-Cyclopentadienylbicyclo[2.2.1]hepten **13a**, das nach Isomerisierung zu **13b** und Diels-Alder-Reaktion **14** ergibt. Die alternative Cycloreversion unter Bruch der Bindungen C-2–C-10 und C-5–C-9 würde unmittelbar zu **12** führen; andererseits könnte **12** auch aus **13a** durch [3.3]-sigmatrope Kohlenstoffverschiebung (Cope-Umlagerung) hervorgehen. Zur Klärung dieser Frage wurde aus Pentacyclo[6.4.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>7,11</sup>]dodecan-3-on (**30**)<sup>7)</sup> mittels *Shapiro*-Reaktion<sup>16)</sup> [3-D]-**14** hergestellt. Erhitzen von [3-D]-**14** (8 min, 250°C) bewirkte eine statistische Verteilung des Deuteriums auf die Positionen 2–6 von **14** (<sup>2</sup>H-NMR). Demnach ist die Cycloaddition **13b** → **14** umkehrbar; die H-Verschiebung im Cyclopentadien-Ring von **13** erfolgt erwartungsgemäß rasch. Da bei diesem Versuch kein **12** entstand, kann die Umlagerung **13a** → **12** ausgeschlossen werden. Die Reaktionsverzweigung geht von **11** aus.



Erfolgt die Bildung des Alkens **11** aus dem Carben **8** durch Kohlenstoff- oder Wasserstoffverschiebung? Konformativ bewegliche Carbene bevorzugen H-Verschiebungen<sup>17)</sup>, doch ist in starren Systemen dieser Prozeß stark vom Torsionswinkel abhängig<sup>18)</sup>. In unserem Fall konnte der Reaktionsverlauf durch „einseitige“ Markierung von **8** geklärt werden. Diels-Alder-Reaktion von 1-Brombornen (**32**)<sup>19)</sup> mit Cyclopentadien ergab **33**, dessen Epoxid **34** bei  $\alpha$ -Eliminierung mit Lithiumdiethylamid (analog zur bromfreien Verbindung<sup>7)</sup>) die pentacyclischen Alkohole **35** lieferte. Die Isomeren **35a, b** ließen sich chromatographisch trennen und aufgrund ihrer NMR-Spektren zuordnen: die im Molekülmodell ersichtliche räumliche Nähe von 4-H und Brom in **35b** führt zu einer starken Tieffeldverschiebung des 4-H-Signals ( $\delta$  5.5 in **35b**,  $\delta$  4.15 in **35a**). Oxidation von **35** mit Pyridiniumchlorochromat und reduktive Enthalogenerierung von **36** mittels Tributylzinndeuterid ergab die deuterierten Ketone **37a, b**. Ihre <sup>2</sup>H-NMR-Spektren (**37a**:  $\delta$  2.4, **37b**:  $\delta$  1.8) bestätigen die oben getroffene Zuordnung, da das Deuterium von **37b** im abschirmenden Anisotropiebereich der Carbonylgruppe liegt.



Nach Thermolyse der aus **37** über **38** dargestellten Tosylhydrazon-Natriumsalze **39** wurde **12** abgetrennt. Aus **39a** entstandenes **12** trug das Deuterium in Vinylposition ( $\delta$  5.8), dagegen enthielt **12** aus **39b** allyl-ständiges Deuterium ( $\delta$  3.4). Die Umlagerungen der deuterierten Carbene **8** zu den Alkenen **11** erfolgen demnach

eindeutig unter Kohlenstoffverschiebung. Dieses Resultat paßt gut zu früheren Erfahrungen mit starren bicyclischen Carbenen<sup>18)</sup>. Die C-3—H-Bindung von **8** bildet mit dem leeren p-Orbital des Carbens einen ungünstigen Winkel von 60—70°, während die C-2—C-3-Bindung nahezu parallel angeordnet ist. Dies erklärt die hohe Wanderungstendenz von C-2, die auch in der raschen, degenerierten Umlagerung des entsprechenden Carbokations<sup>7)</sup> zum Ausdruck kommt. Unsere Ergebnisse unterstreichen die Übereinstimmung im Verhalten von Carbenen und Carbokationen<sup>20)</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. R. Roth für Kraftfeld-Rechnungen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

*Blitzpyrolyse von 7*: Zur Darstellung des Natriumsalzes **7** wurden 1.0 g (2.9 mmol) Penta-cyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-4-on-*p*-tolylsulfonylhydrazon (**6**)<sup>7)</sup> mit 85 mg einer 80proz. Natriumhydrid-Dispersion in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran 6 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Nach Zugabe von 50 ml trockenem Pentan und weiteren 2 h Rühren wurde der Niederschlag (1.1 g, 100%) abgesaugt und im Ölvak. getrocknet.

In einer modifizierten Blitzpyrolyse-Apparatur der Fa. Otto Fritz (Hofheim) wurden nach den Angaben in Lit.<sup>20)</sup> jeweils 0.20 g **7** bei 285—300°C und 10<sup>-4</sup>—10<sup>-3</sup> Torr umgesetzt. Die Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle mit Tetrachlorkohlenstoff aufgefangen und nach Beendigung der Pyrolyse im Ölvak. umkondensiert. Durch GC-Vergleich (Kapillarsäulen 84 m Carbowax und 101 m Marlophen, 120°C) wurden **9**)<sup>7)</sup> und **10**)<sup>9)</sup> identifiziert und die Gesamtausb. zu ca. 40% bestimmt. Die Abtrennung von **12** und **14** erfolgte durch präp. GC (2-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 145°C). Die Spektren von **14** stimmten mit denen einer früher dargestellten Probe<sup>7)</sup> und mit Literaturangaben<sup>21)</sup> überein. **12** war nur in verdünnter Lösung und bei tiefer Temp. haltbar; in Substanz und bei Raumtemp. veränderte es sich rasch (dies verhinderte eine Elementaranalyse).

*1r,2c,8c-Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodeca-4,6,11-trien (3,3ax,3bx,6,7,7ax-Hexahydrocyclopent[a]-inden)* (**12**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3110, 3050, 3020, 2925, 2850, 1650, 1450, 1330, 1280, 1180, 1160, 930, 840, 730, 680 cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV): *m/z* 158 (M<sup>+</sup>, 35), 157 (30), 115 (40), 91 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ 6.2 m (2H), 5.8 und 5.45 d, br (*J* = 10 Hz, je 1H), 5.15 s, br (1H), 3.6—3.2 m (2H), 3.0—2.7 m (1H), 2.45—2.25 m (2H), 2.1 m (4H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 62.9 MHz): δ 155.9 s, 142.6 d, 128.3 d, 126.9 d, 126.6 d, 117.2 d, 53.6 d, 49.9 d, 41.0 d, 30.1 t, 25.3 t, 21.4 t.

*Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodeca-9,11-diene (1,2,3,3a,3b,7a,8,8a-Octahydrocyclopent[a]indene)* (**21**): 36 g (0.33 mol) Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (**19**)<sup>13)</sup> wurden mit 85 g (0.32 mol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadien in 300 ml *o*-Xylol 12 h rückfließend erhitzt. Fraktionierende Dest. i. Vak. ergab 110 g (90%) rohes **20**, Sdp. 145°C/0.01 Torr. — MS: *m/z* 339, 337, 335 (M<sup>+</sup> — Cl). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.5 s (OCH<sub>3</sub>), 3.4 s (OCH<sub>3</sub>), 3.2—2.7 m (2H), 2.4—1.2 m (10H).

Zu 80 g (3.5 mol) in Würfel geschnittenem Natrium in 1 l Tetrahydrofuran und 100 g (1.3 mol) *tert*-Butylalkohol tropfte man 100 g (0.27 mol) **20** und erhitzte 30 h unter Rückfluß. Verteilung zwischen Ether/Pentan und Wasser sowie fraktionierende Destillation i. Vak. lieferte 42.6 g (85%) rohes 13,13-Dimethoxytetracyclo[8.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]tridec-11-en, Sdp. 95 bis

100°C/1 Torr. — MS:  $m/z$  234 ( $M^+$ ). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.1 t (2H), 3.2 s (3H), 3.1 s (3H), 3.0–1.1 m (14H).

5.0 g (21 mmol) des vorstehenden Acetals und 30 ml 5proz. Schwefelsäure rührte man 4 h bei 80°C. Ausschütteln mit Pentan und Destillation i. Vak. ergab 3.9 g (98%) Tetracyclo[8.2.1.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,7</sup>]tridec-11-en-13-on, Sdp. 80°C/0.3 Torr. — MS:  $m/z$  160 ( $M^+ - CO$ ). — IR ( $CCl_4$ ): 1780, 1720, 1650  $cm^{-1}$ . — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.45 t (2H), 3.1–2.8 m (3H), 2.6–1.0 m (11H).

1.0 g (5.3 mmol) des vorstehenden Ketons tropfte man im Stickstoffstrom (20 ml/min) in ein senkrecht stehendes, 30 cm langes, mit Raschigringen gefülltes und auf 250°C geheiztes Rohr. 1*r*,2*t*,6*t*,8*c*-Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodeca-9,11-dien (**21a**) wurde in einer Kühlfalle ausgefroren, in Pentan aufgenommen, über Kieselgel chromatographiert und im Rotationsverdampfer vom Pentan befreit, Ausb. 0.75 g (90%). — MS:  $m/z$  160 ( $M^+$ ). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.75 m (4H), 2.9–2.6 m (1H), 2.6–2.1 m (3H), 2.0–1.2 m (8H).

$C_{12}H_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.54 H 11.12

0.10 g **21a** in 10 ml Pentan belichtete man bei 254 nm (Quecksilber-Niederdrucklampen) im Rayonet-Reaktor. Verfolgung der Reaktion durch GC zeigte weitgehenden Umsatz nach 2 h (4% **21a**, 45% **21b**, 51% **21c**). Durch präp. GC (5-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 125°C) wurden **21b** und **21c** getrennt (Zuordnung nicht sicher; Hydrierung s. u.). **21b**: MS:  $m/z$  160 ( $M^+$ ). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.0 m (4H), 2.8–1.8 m (5H), 1.8–1.3 m (6H), 1.2–0.8 m (1H). — **21c**: MS:  $m/z$  160 ( $M^+$ ). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.95 m (4H), 2.7–2.2 m (5H), 2.0–1.0 m (7H).

Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodec-6-ene (1,2,3,3*a*,3*b*,4,5,6,7,7*a*-Decahydrocyclopent[*a*]indene) (**23**): Zu einer nach Lit.<sup>22)</sup> aus 15 g (0.12 mol) 7-Chlorbicyclo[4.1.0]heptan<sup>23)</sup>, 2.0 g (0.29 mol) Lithium und 1 g Naphthalin in 150 ml Ether dargestellten Lösung von Bicyclo[4.1.0]hept-7-yllithium (**27**) tropfte man bei –110°C 10.0 g (0.12 mol) Cyclopentanon und ließ innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmen. Nach Hydrolyse mit Eiswasser enthielt die Etherphase neben den 1-(7-Bicyclo[4.1.0]heptyl)cyclopentanolen **28** (32%) und **29** (40%) auch 28% 2-(1-Hydroxycyclopentyl)cyclopentanon (Schmp. 45°C, Aldol-Produkt). Die Alkohole wurden durch HPLC (Säule 25  $\times$  1.5 cm, Polygosil 60-5 (Macherey-Nagel & Co.), Ether/Hexan = 8:10, 5–8 ml/min) getrennt. **28**: MS:  $m/z$  180 ( $M^+$ , 0.5), 162 ( $M^+ - H_2O$ , 6), 98 (100). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.1–1.1 m (17H), 1.1–0.7 m (3H). **29**: MS:  $m/z$  180 ( $M^+$ , 0.5), 162 ( $M^+ - H_2O$ , 40), 98 (100). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.9–1.5 m (12H), 1.5–1.2 m (5H), 1.1–0.5 m (3H).

Zur Sicherung der Konfiguration wurde **28** auch aus Bicyclo[4.1.0]heptan-*exo*-7-carbonsäure-ethylester<sup>24)</sup> und 1,4-Dilithiobutan<sup>25)</sup> erzeugt (Ausb. 30%, Reinheit 63%, 6 nicht identifizierte Nebenprodukte).

Zur Dehydratisierung der Alkohole diente ein senkrecht stehendes Glasrohr (30  $\times$  1.5 cm), das mit Aluminiumoxid (Merck, neutral, Akt.-Stufe I, Korngröße 0.06–0.20 mm) gefüllt war und in einem Röhrenofen auf 200°C erhitzt wurde. Man spülte im leichten Stickstoffstrom mit 0.5 ml Triethylamin und trocknete 12 h bei 200°C. Anschließend wurden Rohr und Kühlfalle evakuiert (0.01 Torr); durch ein Septum am oberen Ende des Rohres gab man aus einer Injektionsspritze den Alkohol tropfenweise zu. Das Pyrolysat aus **28** (200°C) enthielt 94.5% **24**, 4.5% **26** und 1% unbekannter Produkte; **29** (190°C) lieferte 7.5% **24**, 80.5% **25**, 10% **26** und 2% unbekannte Produkte (präp. GC wie für **21**).

*exo*-7-(1-Cyclopenten-1-yl)bicyclo[4.1.0]heptan (**24**): MS:  $m/z$  162 ( $M^+$ , 59), 94 (60), 80 (100). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.3 q (1H), 2.4–1.4 m (10H), 1.4–1.0 m (7H).

*endo-7-(1-Cyclopenten-1-yl)bicyclo[4.1.0]heptan* (**25**): MS:  $m/z$  162 ( $M^+$ , 59), 147 (7), 133 (25), 129 (27), 105 (25), 94 (58), 91 (66), 80 (100). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.5 m (1H), 2.5–2.1 m (4H), 2.1–1.4 m (6H), 1.3–1.0 m (7H).

$C_{12}H_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 **25**: Gef. C 88.68 H 11.11  
**24**: Gef. C 88.72 H 11.14 **26**: Gef. C 88.80 H 11.19

Die Pyrolyse von **24** und **25** erfolgte im Stickstoffstrom (20 ml/min) in einem senkrecht stehenden, 30 cm langen, mit Raschig-Ringen gefüllten Rohr. Füllung und Rohr wurden 2 d mit 0.5 N Natriummethylat in Methanol behandelt, mit Methanol gewaschen und bei 50°C getrocknet. Nach Aufheizen wurde noch einmal mit Triethylamin gespült. Bei einer Ofentemperatur von 310°C zeigte **25** vollständigen Umsatz und ergab >98% **26**.

*(2-Cyclohexen-1-ylmethyl)cyclopentan* (**26**): MS:  $m/z$  162 ( $M^+$ , 51), 147 (7), 133 (20), 129 (19), 105 (23), 94 (78), 91 (60), 79 (100). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.9–5.4 m (2H), 5.1 m (1H), 3.05–2.7 m (1H), 2.4–2.1 m (4H), 2.1–1.8 m (3H), 1.8–1.1 m (7H).

**24** benötigte zum vollständigen Umsatz eine Ofentemperatur von 480°C und lieferte neben 42% **26** die Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodec-6-ene **23a** (11.4%), **23b** (27.3%) und **23d** (19.3%) (präp. GC wie für **21**).

*1r,2t,8c-Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodec-6-en* (*1,2,3,3 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4,5,6,7,7 $\alpha\beta$ -Decahydrocyclopent[a]inden*) (**23a**): NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.4 m (1H), 3.0–2.3 m (2H), 2.2–0.9 m (15H).

*1r,2t,8r-Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodec-6-en* (*1,2,3,3 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4,5,6,7,7 $\alpha$ -Decahydrocyclopent[a]inden*) (**23b**): NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.25 s, br (1H), 2.7–1.5 m (11H), 1.4–0.9 m (6H).

*1r,2c,8c-Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodec-6-en* (*1,2,3,3 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4,5,6,7,7 $\alpha$ -Decahydrocyclopent[a]inden*) (**23d**): NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.1 m (1H), 3.2–2.8 m (2H), 2.3–0.9 m (15H).

*Tricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodecane* (*Dodecahydrocyclopent[a]indene*) (**22**): Bei katalytischer Hydrierung (10% Pd-C, Ether, Normaldruck und Raumtemp.) ergaben **21a** und **23a**, **21b** und **23b**, sowie **12** und **23d** übereinstimmende Produkte. Da die isomeren Tricyclo[7.3.0.0<sup>2,7</sup>]dodecane bekannt sind<sup>12</sup>), wurden die Hydrierungen nur gaschromatographisch verfolgt (84 m Carbowax, 120°C, Ret.-Zeit **22a** 30.3, **22b** 24.7, **22c** 28.7, **22d** 36.5 min).

*[3-D]-Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>7,11</sup>]dodec-3-en* (*[5-D]-2,3,3 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4,6 $\alpha$ ,7,7 $\alpha$ -Octahydro-3,4,7-metheno-1H-cyclopenta[a]pentalen*) (**[3-D]-14**): Zu 1.03 g (3 mmol) Tosylhydrazon **31**<sup>7)</sup> in 20 ml Ether wurden bei 20°C unter Rühren 2 ml *N,N,N',N'*-Tetramethylthyliendiamin (TMEDA) und (während 1 h) 6 mmol Methylithium in Ether zugetropft. Nach 8–9 h gab man vorsichtig  $D_2O$  zu, trennte die organische Phase ab, entfernte destillativ das Lösungsmittel und kondensierte die flüchtigen Bestandteile im Ölvak. in eine Kühlfalle. Aus dem Rückstand wurden ca. 50% **31** zurückgewonnen; aus dem Destillat isolierte man **[3-D]-14** durch präp. GC. <sup>2</sup>H-NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  5.7.

**[3-D]-14** wurde in einer Glasampulle (vorbehandelt mit Natriummethylat, gewaschen mit Wasser und Aceton, bei 100°C getrocknet) i. Vak. eingeschmolzen und 8 min auf 250°C (Metallbad) erhitzt. Das praktisch quantitativ und rein zurückgewonnene **14** zeigte im <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ) Signale bei  $\delta$  5.7, 2.7 und 2.4 im Verhältnis 2:2:1.

*1-Brom-1 $\alpha$ ,2,3,4 $\alpha$ ,4 $\alpha\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\beta$ ,8 $\alpha\beta$ -octahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalin* (**33**): 17.3 g (0.1 mol) 1-Brombicyclo[2.2.1]hept-2-en (**32**)<sup>19)</sup> und 7.0 g (0.11 mol) Cyclopentadien-Dimeres wurden mit einer Spur Hydrochinon in einem Druckgefäß langsam auf 190°C erhitzt und 4 h bei dieser Temp. gehalten. Fraktionierende Destillation ergab 17.0 g (70%) rohes **33**, Sdp. 65–80°C/0.01 Torr. MS:  $m/z$  240, 238 ( $M^+$ ). — NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.7–5.9 m (2H), 3.1–2.9 m (2H), 2.8–1.1 m (11H).



*1-Brom-1 $\alpha$ ,2,3,4 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\beta$ ,8 $\beta$ -octahydro-6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -epoxy-1,4:5,8-dimethanonaphthalin (34):* Zu 10 g (42 mmol) **33** und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in 40 ml Methylenchlorid tropfte man unter Eiskühlung (5–15°C Innentemp.) 8.4 g (44 mmol) 40proz. Peressigsäure. Man rührte 14 h bei 15°C, goß in Eiswasser und schüttelte mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wurde mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und i. Vak. eingeengt. Kristallisation aus Pentan ergab 8.2 g (75%) **34**, Schmp. 89–90°C. MS: *m/z* 256, 254 (M<sup>+</sup>). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.45 dd (*J* = 3 und 1 Hz, 1H), 3.15 dd (*J* = 3 und 1 Hz, 1H), 2.7 m (2H), 2.5–1.0 m (10H), 0.65 dm (*J* = 10 Hz, 1H).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO (255.2) Ber. C 56.49 H 5.93 Gef. C 56.41 H 5.75

*1- bzw. 10-Brompentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-exo-4-ol (6a- bzw. 4-Brom-decahydro-2,4,7-metheno-1H-cyclopenta[a]pentalen-3 $\beta$ -ol) (35a, b):* Die Umsetzung von **34** (10 g, 39 mmol) mit Lithiumdiethylamid (80 mmol) folgte der Vorschrift für das bromfreie Epoxid in Lit.<sup>7)</sup> Das Gemisch von **35a, b** (Verhältnis 1:1.2, Ausb. 7.2 g = 72%) wurde durch LPLC an Kieselgel mit Ether/Hexan (8:10) getrennt, wobei **35b** zuerst eluiert wurde.

**35a:** Schmp. 116–117°C; MS: *m/z* 256/254 (M<sup>+</sup>, 2/2), 175 (M<sup>+</sup> – Br, 100). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.15 d (*J* = 3 Hz, 1H), 3.0 m (1H), 2.6–2.3 m (2H), 2.2–1.1 m (11H).

**35b:** Schmp. 121–122°C; MS: *m/z* 256/254 (M<sup>+</sup>, 6/6), 199/197 (17/17), 175 (M<sup>+</sup> – Br, 100). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.5 d (*J* = 2 Hz, 1H), 2.6–1.1 m (14H).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrO (255.2) Ber. C 56.49 H 5.93 **35a:** Gef. C 56.84 H 5.84

**35b:** Gef. C 56.77 H 5.92

*1- bzw. 10-Brompentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-4-on (6a- bzw. 4-Brom-decahydro-2,4,7-metheno-1H-cyclopenta[a]pentalen-3-on) (36a, b):* 10 g (39 mmol) **35a** oder **35b** wurden bei 0°C zu einer Aufschlammung von 12.4 g (57 mmol) Pyridiniumchlorochromat und 3.0 g Natriumacetat in 100 ml Methylenchlorid gegeben. Man rührte 3 h bei 0°C, ließ auf Raumtemp. erwärmen, versetzte mit 100 ml Ether, filtrierte über Glaswolle und anschließend über Florisil und entfernte das Lösungsmittel i. Vak., Ausb. 7.8–8.2 g (78–82%).

**36a:** Öl; MS: *m/z* 254/252 (M<sup>+</sup>, 9/10), 173 (M<sup>+</sup> – Br, 100). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.45–3.25 m (1H), 2.7–1.2 m (12H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  215.2 s, 74.2 m, 59.2 d, 56.4 d, 51.6 d, 47.1 d, 44.6 d, 44.0 d, 41.1 d, 34.1 t, 28.5 t, 27.7 t.

**36b:** Schmp. 102–105°C (aus Pentan). – MS: *m/z* 254/252 (M<sup>+</sup>, 27/28), 199/197 (20/21), 173 (M<sup>+</sup> – Br, 36), 145 (100). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.9–2.7 m (1H), 2.7–1.2 m (12H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  214.9 s, 68.6 m, 58.2 d, 52.7 d, 51.3 d, 49.2 d, 46.4 d, 45.0 d, 44.6 d, 39.8 t, 28.9 t, 23.0 t.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BrO (253.1) Ber. C 56.94 H 5.18 Gef. C 56.81 H 5.10

*[1-D]- bzw. [10-D]-Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodecan-4-on ([6a-D]- bzw. [4-D]-Decahydro-2,4,7-metheno-1H-cyclopenta[a]pentalen-3-on) (37a, b):* 5.0 g (20 mmol) **36a** oder **36b** in 50 ml Toluol wurden mit 17 g (60 mmol) Tributylzinndeterid<sup>26)</sup> 5 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend destillierte man das Toluol weitgehend ab, nahm den Rückstand in Hexan auf und rührte 16 h mit 2 N NaOH. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Filtrieren wurde die Hexanphase an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel *n*-Hexan), wobei das Keton als zweite Fraktion eluiert wurde. Abziehen des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation i. Vak. ergab 1.55 g (45%) **37a** bzw. **37b**.

**37a:** MS: *m/z* 175 (M<sup>+</sup>, 82), 147 (35), 131 (28), 120 (100). – <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 61.42 MHz):  $\delta$  2.4 (94%), 1.8 (6%).

**37b:** MS: *m/z* 175 (M<sup>+</sup>, 80), 147 (30), 131 (27), 120 (100). – <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  1.8 (100%).

Die Darstellung der Tosylhydrazone **38a,b** und ihrer Natriumsalze **39a,b** sowie deren Pyrolyse folgte den Angaben für **6**<sup>7)</sup> bzw. **7** (s. o.). Aus **39a** erhaltenes **12** zeigte im <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) Signale bei δ 5.8 (95%) und 3.4 (5%), entsprechend der Verunreinigung des Ausgangsmaterials **37a**; aus **39b** erhaltenes **12** zeigte nur ein Signal bei δ 3.4. In beiden Versuchen entstand **14** mit einer <sup>2</sup>H-NMR-Absorption bei δ 2.4

- <sup>1)</sup> M. Farcasiu, D. Farcasiu, R. T. Conlin, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8207 (1973).
- <sup>2)</sup> D. J. Martella, M. Jones jr., P. v. R. Schleyer und W. F. Maier, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7634 (1979).
- <sup>3)</sup> D. J. Martella, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2896 (1978).
- <sup>4)</sup> A. D. Wolf und M. Jones jr., J. Am. Chem. Soc. **95**, 8209 (1973).
- <sup>5)</sup> S. F. Sellers, T. C. Klebach, F. Hollowood, M. Jones jr. und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5492 (1982).
- <sup>6)</sup> C. W. Jefford, J.-C. Rossier, J. A. Zuber, O. Kennard und W. B. T. Cruse, Tetrahedron Lett. **24**, 181 (1983).
- <sup>7)</sup> W. Kirmse und J. Ritzer, Chem. Ber. **118**, 4965 (1985), vorstehend.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos und E. Hedaya, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4673 (1974). — <sup>8b)</sup> R. A. Snow, C. R. Degenhardt und L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. **1976**, 4447.
- <sup>9)</sup> H. D. Scharf, Tetrahedron **23**, 3055 (1967).
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> G. N. Fickes und C. B. Rose, J. Org. Chem. **37**, 2898 (1972). — <sup>10b)</sup> U. H. Brinker und L. König, Chem. Ber. **116**, 894 (1983).
- <sup>11)</sup> J. K. Whitesell und R. S. Matthews, J. Org. Chem. **42**, 3878 (1977).
- <sup>12)</sup> N. S. Vorobeva, Z. K. Zenskova, T. Pehk und A. A. Petrov, Neftekhimiya **17**, 22 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 5122 (1977)].
- <sup>13)</sup> R. Stapp und R. F. Kleinschmidt, J. Org. Chem. **30**, 3006 (1965); L. H. Slaugh, ebenda **32**, 108 (1967).
- <sup>14)</sup> Analoge Reaktionsfolge mit Bicyclo[4.3.0]nona-2,4-dien: D. S. Glass, J. W. H. Whattey und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **1965**, 377; E. Vogel, W. Grimme und E. Dinne, ebenda **1965**, 391.
- <sup>15)</sup> Übersicht: J. J. Gajewski, Hydrocarbon Thermal Isomerizations, S. 81–87, Academic Press, New York 1981; 1-Cyclopropylcyclopenten: A. D. Ketley, Tetrahedron Lett. **1964**, 1687.
- <sup>16)</sup> R. H. Shapiro, Org. React. **23**, 405 (1976).
- <sup>17)</sup> W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2nd Ed., Kap. 7, IV. und 12, I, Academic Press, New York 1971.
- <sup>18)</sup> Übersicht: R. A. Moss und M. Jones jr. in Reactive Intermediates, Vol. 2, S. 96–100, Wiley, New York 1981.
- <sup>19)</sup> N. H. Werstiuk, D. Dhanoa und G. Timmins, Can. J. Chem. **61**, 2403 (1983).
- <sup>20)</sup> W. Kirmse und J. Streu, Chem. Ber. **117**, 3490 (1984).
- <sup>21)</sup> D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos und E. Hedaya, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4673 (1974); R. A. Snow, C. R. Degenhardt und L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. **1976**, 4447.
- <sup>22)</sup> P. K. Freeman und L. L. Hutchinson, J. Org. Chem. **45**, 1924 (1980).
- <sup>23)</sup> D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. **28**, 703 (1963).
- <sup>24)</sup> F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli, Helv. Chim. Acta **12**, 19 (1929).
- <sup>25)</sup> R. West und E. G. Rochow, J. Org. Chem. **18**, 1739 (1953).
- <sup>26)</sup> H. G. Kuivila, Synthesis **1970**, 499.