

Asterane, XXI¹⁾

Weitere Versuche zur Synthese des Pentaasterans

Axel Bader, Klaus Ebel, Hans Musso* und Norbert Skuballa

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 31. August 1987

Ausgehend von Cyclopentadien (8), Ameisensäure-ethylester (9) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (4), gelang es durch zwei [4 + 2]-Cycloadditionsschritte die isomeren Pentacyclo-[4.4.3.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{8,13}]tridecadiene 17 und 18 aufzubauen. Die C-2-C-7-Bindung zwischen den Estergruppen in 18 konnte mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu den isomeren tetracyclischen Estern 21, 23, 26 und 27 geöffnet werden. Sowohl an den Diester 23 wie auch an das daraus bereitete Diendion 31 konnten durch erneute [4 + 2]-Cycloadditionen mit Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (32) und dem Tetrazindicarbonsäureester 34 die *exo*-, Mono- und Bisaddukte (45, 46, 50–52 und 48a, 49 sowie 55) erhalten werden, die jedoch nicht zu Pentaasteranderivaten wie 39 bis 42 weiterreagierten. Durch die Verknüpfung von En 56 mit den Dienen 33, 35 und 38 zu den Verbindungen 58, 61a und 60 ließ sich ein intramolekularer Ablauf in die *endo*-Position nicht erzwingen. Beim Erhitzen der Monoaddukte 45 und 50 trat durch intramolekulare *cis*-Wasserstoffverschiebung bzw. Dehydrierung Aromatisierung zu den unbrauchbaren Polycyclen 47 und 53 ein. Beim oxidativen Abbau des Bisadduktes 48b mit KMnO₄ entstand die Tetracarbonsäure 64.

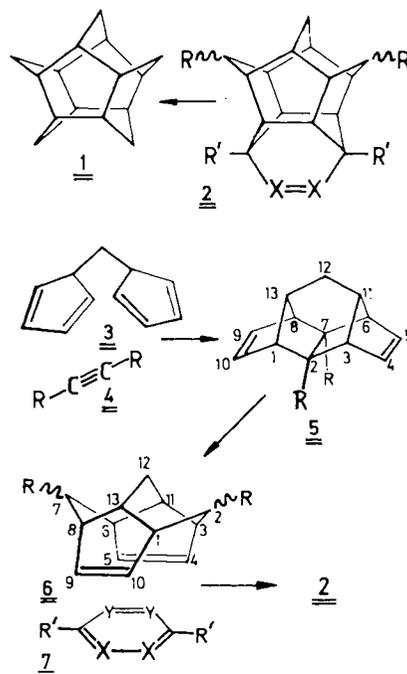
Asteranes, XXI¹⁾. More Experiments Towards the Synthesis of Pentaasterane

The isomeric pentacyclo[4.4.3.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{8,13}]tridecadienes 17 and 18 have been constructed by two subsequent [4 + 2] cycloaddition steps starting from cyclopentadiene (8), ethyl formate (9), and dimethyl acetylenedicarboxylate (4). The C-2-C-7 bond between the ester groups of 18 was reduced with sodium in ammonia to yield the isomeric tetracyclische esters 21, 23, 26, and 27. [4 + 2]-*exo*, mono- and bisadducts (45, 46, 50–52 as well as 48a, 49, 55) have been obtained from diester 23 and the dione 31, made therefrom, by cycloadditions with tetrachlorothiophene 1,1-dioxide (32) as well as with dimethyl tetrazinedicarboxylate 34. But no further reaction to the pentaasterane derivatives 39 to 42 took place. Desired attack of the dienes into the *endo* site was attempted by intramolecular reaction conditions connecting the ene 56 with the dienes 33, 35, 38. However, no cycloaddition could be forced in the compounds 58, 61a, and 60. On heating the monoadducts 45 and 50 are aromatized to the useless polycycles 47 and 53 by intramolecular *cis* hydrogen transfer and dehydrogenation, respectively. The tetracarboxylic acid 64 was obtained by oxidative degradation from the bisadduct 48b with KMnO₄.

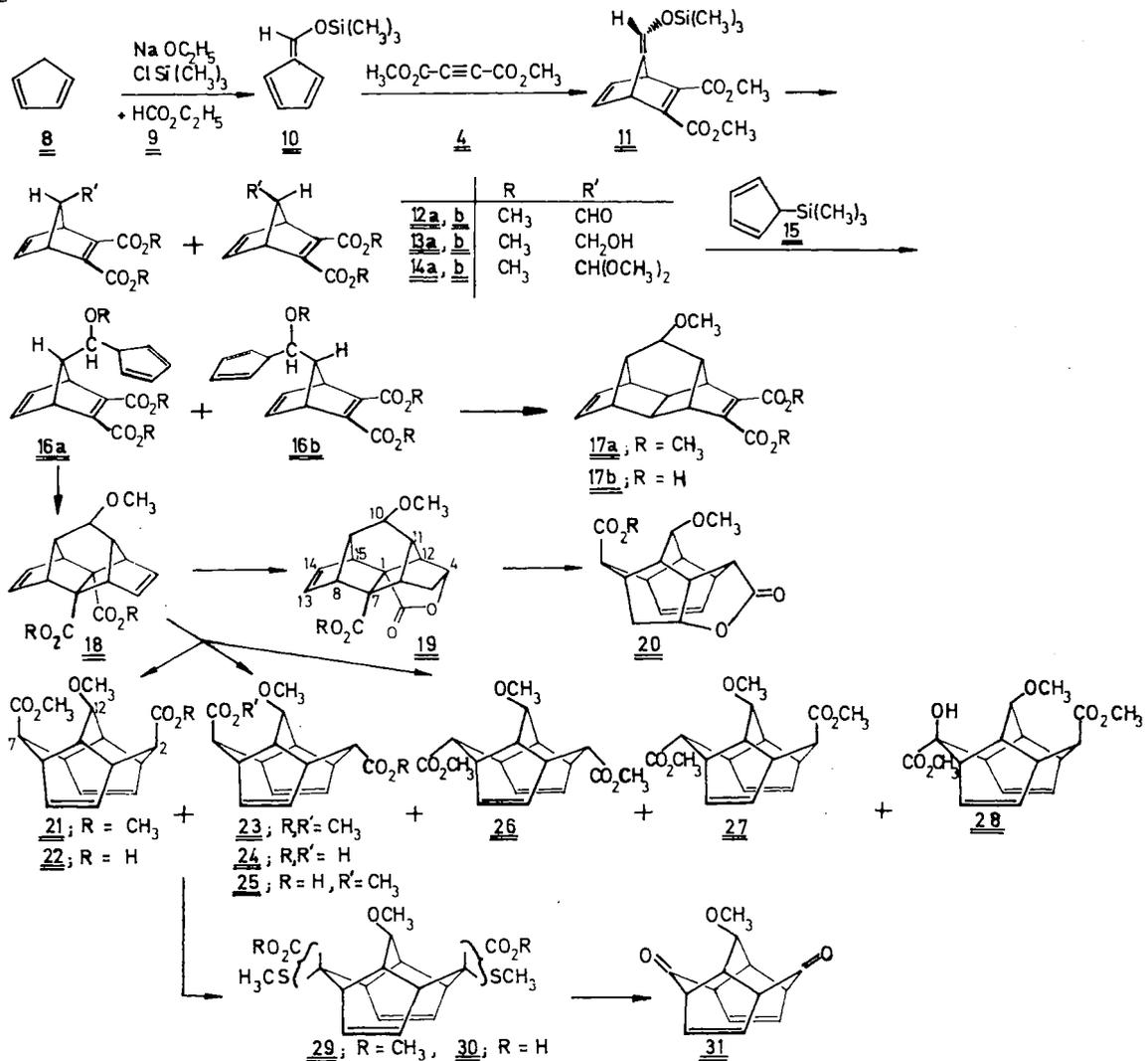
Unter den Asteranen besitzt nach molekülmechanischen Rechnungen²⁾ das Pentaasteran 1 mit 46.5 kcal/mol die niedrigste Spannungsenergie und sollte ein sehr stabiler Kohlenwasserstoff mit besonders hohem Schmelzpunkt sein. In dieser Arbeit wird versucht, ausgehend vom Dicyclopentadienylmethan 3 die freien Ecken beider Fünfringe paarweise mit Hilfe von Diels-Alder-Reaktionen durch Methylgruppen zu überbrücken³⁾. Zuerst müßte die doppelte Reaktion von 3 mit Acetylendicarbonsäureester 4 zum Methan-überbrückten Norbornadien-Zwilling 5 führen, in dem die Bindung zwischen den Estergruppen reduzierbar sein sollte⁴⁾. Das dabei gebildete tetracyclische Diolefin 6 könnte in das Pentaasteranderivat 2 umgewandelt werden, wenn es gelänge, 6 zweimal als Dienophil mit dem Dien 7 so umzusetzen, daß der erste Angriff zum *endo*-Produkt führt und die Atome Y leicht eliminiert werden, wie es z. B. mit N₂ aus 1,2,4,5-Tetrazinderivaten⁵⁾ oder SO₂ aus Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid⁶⁾ her bekannt ist. Die Entfernung der Reste R und R' sowie von X₂ aus 2 erscheint dann nicht mehr als prinzipielles Problem.

Die von Paquette⁴⁾ am 5,5'-Bicyclopentadienyl als Domino-Diels-Alder-Reaktion bezeichnete Umsetzung zwischen 3 und 4 wurde hier in zwei getrennten Stufen geplant und erreicht. Zuerst wurde nach Hafner⁷⁾ aus Cyclopentadien (8) mit Ameisensäureester 9 und Natriumalkoholat das

Schema 1



Schema 2



Anion des 6-Hydroxyfulvens hergestellt, dieses dann aber nicht als Acetat, sondern mit Chlortrimethylsilan als Trimethylsilyloxy-Derivat **10** in 50proz. Ausbeute isoliert. Die mit dem 6-Acetyoxyfulven bereits beschriebene⁸⁾ Cycloaddition an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**4**) ergab mit **10** in siedendem Toluol 92% des Norbornadiendicarbonsäureesters **11**. Durch Hydrolyse von **11** erhielt man das *syn-anti*-Gemisch der Aldehyde **12a** und **b**, die sich mit NaBH₄ zu den Alkoholen **13a** und **b** reduzieren ließen. Die Methanolyse von **11** lieferte das Aldehyd-dimethylacetal-Gemisch **14a** und **b** in einer Ausbeute von 90%, in dem die beiden Isomeren in etwa gleicher Menge vorlagen.

Die Diastereomeren **12–14a** und **b** wurden nicht getrennt, die Zuordnung ihrer ¹H-NMR-Signale erfolgte in Analogie zu den unten besprochenen Spektren der Verbindungen **17** und **18**.

Zuerst war geplant, das Tosylat des Alkohols **13a** mit Cyclopentadienylnatrium umzusetzen. Dann führte aber die Methode von Sakurai⁹⁾ mit Titan-tetrachlorid als Lewis-Säure, angewendet auf das Dimethylacetal-Gemisch **14a** und **b** und 5-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclopentadien (**15**)¹⁰⁾, zum

Ziel. Über das Gemisch der nicht faßbaren *syn*- und *anti*-Zwischenstufen **16a** und **b** isolierte man die Produkte der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion **17a** und **18**, die sich chromatographisch trennen ließen. Das zuerst eluierte, für die weitere Synthese unbrauchbare Isomere **17a** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum nur zwei Olefinprotonensignale bei 6.16 ppm und alle Brückenkopfprotonen in einzelnen Signalen, während das gewünschte Isomere **18** vier olefinisch gebundene Protonen bei 6.31 ppm im Spektrum aufweist und die Brückenkopfprotonen alle paarweise zu sehen sind. **17a** und **18** entstehen in etwa gleicher Menge und werden zusammen in 70% Ausbeute isoliert. Die präparative chromatographische Trennung an Kieselgel ist mühevoll, da die Zonen überlappen. Bei der alkalischen Hydrolyse des Gemisches aber wird der Ester **17a** soviel mal schneller zur Säure verseift, daß der Ester **18** danach unverändert rein zurückisoliert werden kann.

Nach **18** wurde noch eine kristallisierte Verbindung in etwa 3% Ausbeute eluiert, der auf Grund aller analytischen Daten die Konstitution des aus **18** bei der Aufarbeitung durch saure Katalyse hervorgegangenen Lactons **19** zuge-

schrieben wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte nur zwei vinylich gebundene H-Atome und nur eine Methylestergruppe, dafür war im IR-Spektrum neben der Estergruppe bei 1738 cm^{-1} noch die Fünfring-Lactoncarbonylgruppe bei 1772 cm^{-1} zu sehen und im Massenspektrum das Molekülion bei $m/z = 302$.

Die Spaltung der C–C-Bindung zwischen den Estergruppen im Pentacyclus **18** gelang durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Aus dem Produktgemisch konnten durch sorgfältige Säulenchromatographie zwei Haupt- und drei Nebenkomponenten in 29, 15, 7, 11 und 0.1% Ausbeute rein abgetrennt und spektroskopisch identifiziert werden. Darunter waren alle vier möglichen Isomeren in bezug auf die *exo*- bzw. *endo*-Stellung der Estergruppen **21**, **23**, **26** und **27** sowie mit 0.1% ein Oxidationsprodukt **28**, das ein α -Hydroxyester des einen *exo-endo*-Isomeren sein muß.

Die Zuordnung der Isomeren zu den Formeln ist aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren folgendermaßen abzuleiten. Nimmt eine der Estergruppen die *exo*-Position ein, so bildet das α -H-Atom in *endo*-Stellung zu seinen beiden Nachbarn C–H-Bindungswinkel von ca. 90° aus. Nach der Karplus-Gleichung ist eine sehr kleine Kopplung ($< 1\text{ Hz}$) zwischen den α - und β -H-Atomen (2-H mit 1-H und 3-H bzw. 7-H mit 6-H und 8-H) zu erwarten. Die Signale für *endo*- α -H-Atome sollten daher als etwas verbreiterte Singulets zu erkennen sein. Stehen die Estergruppen aber in *endo*-Stellung, so nehmen die *exo*- α -H-Atome zu den β -Nachbarn sehr kleine H–C–C–H-Winkel ein, und ihre Signale müssen als um einige Hz aufgespaltene Triplets im Spektrum erscheinen. Dazu kommen noch die chemischen Verschiebungen dieser Signale sowie der Signale der Methoxygruppen an C-12 und der olefinischen H-Atome an den C-Atomen 4, 5, 9 und 10. Sind die Estergruppen *exo*-ständig, so liegen diese wie in **21** dicht beieinander um 5.40 ppm ($\Delta\delta = 0.05\text{ ppm}$); stehen sie beide *endo* wie in **26**, so findet man sie ebenfalls dicht zusammen um 5.60 ppm ($\Delta\delta = 0.04\text{ ppm}$), stehen die Estergruppen aber in *exo*- und *endo*-Stellung wie in **23** und **27**, so betragen die Differenzen $\Delta\delta = 0.14$ und 0.26 ppm und das ist mit dem Anisotropiekegel der Estergruppe gut zu verstehen. Weitere Einzelheiten sind Tab. 1 zu entnehmen.

Das nur in sehr geringer Menge isolierte Oxidationsprodukt besitzt ein Sauerstoffatom mehr als **21**, **23**, **26** und **27**, nach dem IR-Spektrum der 10^{-3} M Lösung als intramolekular assoziierte Hydroxygruppe ($3581, 3520\text{ cm}^{-1}$). Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das eine α -H-Signal zur Estergruppe fehlt und das andere bei 2.08 ppm als Singulett erscheint, wird diesem Produkt die Konstitution **28** zugeschrieben, in der die Estergruppe an C-2 die *exo*- und diejenige an C-7 die *endo*-Stellung einnimmt. Die Hydroxygruppe wird an C-7 plaziert, um die Verschiebung des Signals für das 12-H-Atom um 0.9 ppm zu tieferem Magnetfeld nach 4.65 ppm zu erklären. Daß es sich hierbei um das α -Methylether-H-Atom handeln muß, geht aus der Kopplungskonstanten des Triplets von 4 Hz hervor (Tab. 1). Die Bildung von **28** muß durch Angriff von Luftsauerstoff auf das α -Ester-Anion vor der Protonierung zu einem der Hauptprodukte erklärt werden. Auf die *exo*-Stellung erscheint dieser Angriff an C-7 sterisch günstiger als an C-2. An diesem C-Atom wird die *exo*-Stellung durch die Methoxygruppe an C-12 abgeschirmt. Deshalb ist in den Hauptprodukten **21** und **23** das Proton an C-2 auch in die *endo*-Position angelagert worden.

Nachdem die isomeren Ester **21**, **23**, **26** und **27** isoliert und aufgeklärt worden waren, wurde versucht, die Reduktion von **18** im Gemisch mit **17a** und **19** auszuführen. Bei der Chromatographie des Reaktionsgemisches wurden die Produkte **21** und **23** auch in etwa der gleichen Ausbeute erhalten wie aus reinem **18**, unverändertes **17a** konnte jedoch nicht isoliert werden. Zum Schluß eluierte man noch mit einer Ausbeute von etwa 1% einen Lactonester **20**, der durch Reduktion des Nebenproduktes **19** entstanden sein mußte. Die Konstitution wird wie bei **19** durch die Olefin- und Methylestersignale im Intensitätsverhältnis 2:3, die Carbonylbanden im IR-Spektrum bei 1760 und 1713 cm^{-1} sowie den Molekülpeak im Massenspektrum bei $m/z = 304$ belegt.

Um den Angriff der Diene **7** auf die Doppelbindungen in **23**, **26** und **27** nicht zu behindern, sollten die Estergruppen abgebaut werden. Nachdem der sonst bewährte Grob-Abbau¹¹⁾ bei der Säure **24** nicht gelingen wollte, wurde probiert, die CHCO_2CH_3 -Gruppen mit der Methode von Trost¹²⁾ über die α -Methylthioether **29** in Carbonylgruppen umzu-

Tab. 1. Konfigurationsbestimmung durch Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale

	21	23	26	27	28	29	30^{a)}	31
4-H, 10-H (m)	5.44	5.44	5.62	5.62	5.52 ^{b)}	5.66 ^{b)}	5.60 ^{b)}	
5-H, 9-H (m)	5.39	5.58	5.58	5.36	5.55 ^{b)}	5.88 ^{b)}	5.73 ^{b)}	5.83
$\Delta\delta$	0.05	0.14	0.04	0.26	0.03			
12-H (t, $J = 4\text{ Hz}$)	3.78	3.75	3.77	3.78	4.65	5.28	5.16	4.12
2-CO ₂ CH ₃ ^{c)} (s)	3.70	3.69	3.70	3.68	3.71	3.73	—	—
7-CO ₂ CH ₃ ^{c)} (s)	3.73	3.70	3.71	3.73	3.82	3.77	—	—
1-H, 3-H (d, $J = 10\text{ Hz}$)	3.85	3.90	$\approx 3.5^{\text{d)}$	$\approx 3.7^{\text{d)}$	3.92	3.95	3.75	
6-H, 8-H, (d, $J = 10\text{ Hz}$)	3.63	3.49 ^{e)}	$\approx 3.5^{\text{d)}$	$\approx 3.4^{\text{d)}$	3.24	3.43	$\approx 3.2^{\text{d)}$	3.65 ^{e)}
12-OCH ₃ (s)	3.25	3.28	3.43	3.39	3.28	3.26	3.2 ^{d)}	3.48
11-H, 13-H (m)	2.96	3.01	3.12	3.06	3.07	3.16	$\approx 3.2^{\text{d)}$	3.48
2-H	2.14	2.12	$\approx 3.5^{\text{a)}$	$\approx 3.4^{\text{d)}$	2.08	SCH ₃ ^{b)}	SCH ₃ ^{b)}	
7-H	2.30	2.63	2.63	2.23		2.05	2.00	
						2.13	2.13	
7-OH					2.71		br. 12.20	

^{a)} In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. — ^{b)} Zuordnung austauschbar. — ^{c)} Zuordnung nur bei **28** möglich. — ^{d)} Signale überlagern sich. — ^{e)} Multiplett.

wandeln. Das Diastereomerenmisch 29, auf dessen Trennung verzichtet wurde, erhielt man aus 21 und 23 mit *n*-Butyllithium und Dimethyldisulfid in 79% Ausbeute. Die Hydrolyse zu den Säuren 30 bereitete keine Schwierigkeiten, der Abbau mit *N*-Chlorsuccinimid zum Diketon 31 mußte geübt und optimiert werden, bis schließlich die Ausbeute an reinem 31 ca. 20% erreichte. Die spektroskopischen Daten bestätigen die Konstitution von 29–31 zweifelsfrei (Tab. 1 und experimenteller Teil). Da der Abbau zu 31 nicht wesentlich verbessert werden konnte, wurden die Diels-Alder-Reaktionen auch mit dem Diester 23 vorgenommen.

Als Diensynthone 7 in Schema 1 wurden Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (32 = 7: X = CCl, Y = Y = SO₂, R' = Cl), 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (34 = 7: X = Y = N, R' = CO₂CH₃) und α -Pyron (37 = 7: X = CH, Y = Y = O-CO, R' = H) ins Auge gefaßt, die bei einem Angriff auf die *endo*-Seite einer der parallelen Doppelbindungen in den tetracyclischen Dienen 23 und 31 unter Abspaltung von SO₂, N₂ oder CO₂ gleich anschließend in einem zweiten, intramolekularen Diels-Alder-Schritt die Pentaasteranderivate 39–44 ergeben könnten (Schema 3).

Sowohl mit dem Ester 23 als auch mit dem Diketon 31 konnten mit dem Thiophendioxid 32 ein Mono- und ein

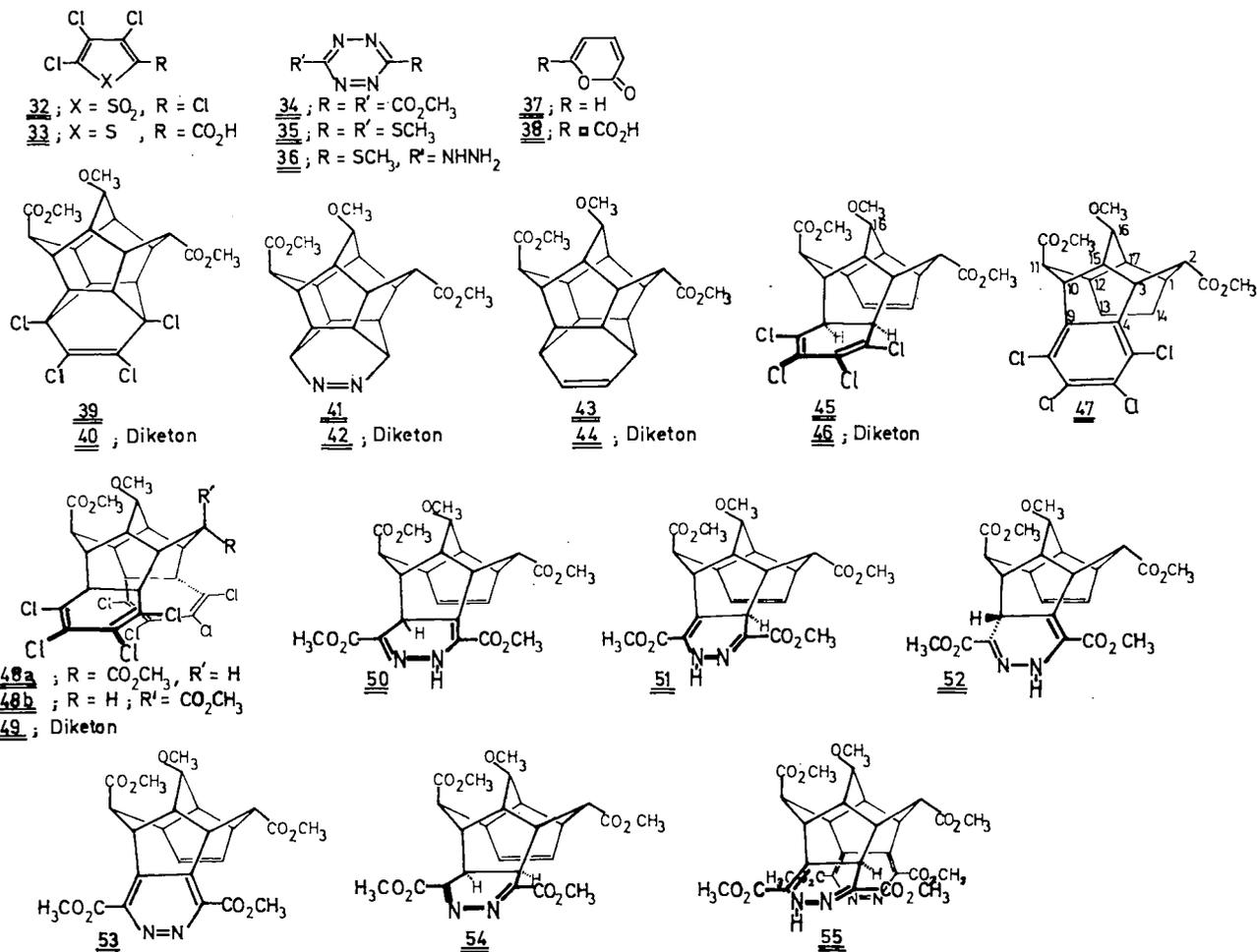
Bisaddukt erhalten werden, aus dem Tetrazin 34 und dem Ester 23 entstand ein Tautomerengemisch und mit α -Pyron 37 bildete sich leider kein Addukt, sondern es erfolgte nur Zersetzung.

Die Tetrachlorbutadien-Einheiten in 45 und 46 müssen die angegebene *exo*-Konfiguration besitzen, denn beim Erhitzen erfolgt keine zweite Diels-Alder-Reaktion. 45 aromatisiert bei 200°C unter intramolekularer Verschiebung der *cis-endo*-ständigen 4- und 5-H-Atome an die C-Atome 9 und 10 der direkt gegenüberliegenden Doppelbindung zu 47¹³. In den Bisaddukten 48a und 49 dürfte räumlich nur eine *exo-exo*-Konfiguration möglich sein.

Aus der Umsetzung des Esters 23 mit dem Tetrazindicarbonsäureester 34 konnten durch Chromatographie vier Produkte abgetrennt werden. Drei davon zeigten im Massenspektrum die für die Strukturen 41 oder 54 erwarteten Molekülmassen, aber in den ¹H-NMR- und IR-Spektren deutlich die Anwesenheit von N-H-Gruppen, es muß sich also um die Tautomeren 50 bis 52 handeln, deren Spektren eine Zuordnung gestatten, die im einzelnen dem experimentellen Teil zu entnehmen ist.

Ein viertes Isomeres mit dem *exo*-5-H ist auch möglich, aber wegen der sterischen Wechselwirkung der Estergrup-

Schema 3

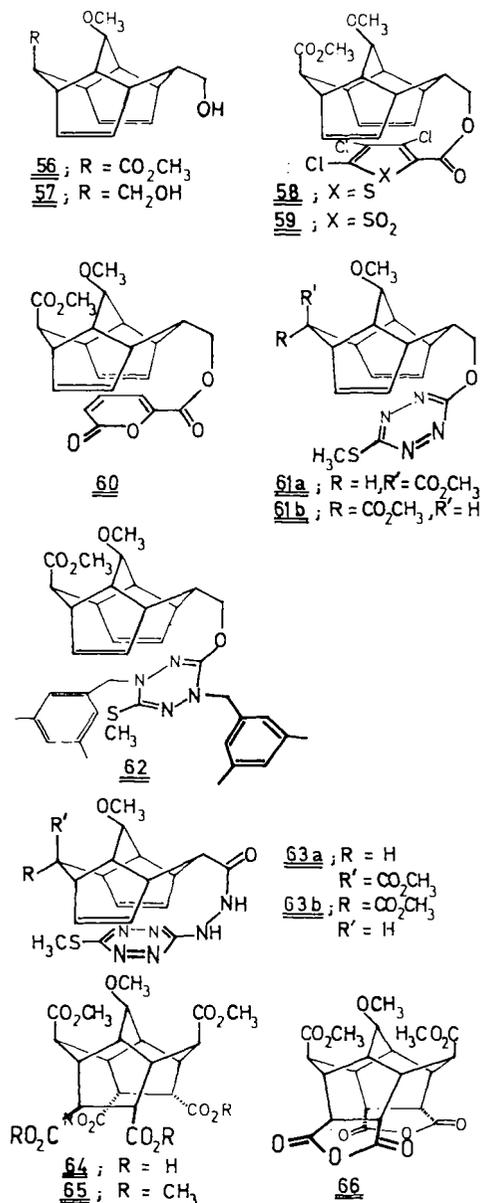


pen am Tetrazinring und der *endo*-Estergruppe an C-7 weniger wahrscheinlich.

Durch Erhitzen in siedendem Toluol wurde versucht, aus **51** durch Tautomerisierung zu **54** und dem *endo*-Isomeren zu kommen, das spontan **41** ergeben sollte. Weit gefehlt; es entstand eine neue Verbindung, die zwei H-Atome weniger hatte und deren Ausbeute durch Zugabe von DDQ von 20% auf 70% verbessert werden konnte. Alle Daten sind mit der aromatisierten Struktur **53** vereinbar.

Die vierte Verbindung aus der Umsetzung von **23** mit **34** ist nach dem Massenspektrum ein Bisaddukt mit einem dehydrierten Pyridazinring und wird als **55** formuliert. Diese Versuche zeigen, daß Diene die Doppelbindungen der Tetracyclen **23** und **31** nur von der *exo*-Seite erreichen können.

Schema 4



Um einen Angriff in die Lücke zwischen den beiden parallelen Doppelbindungen zu erzwingen, wurde versucht, die Diene **33**, **35**, **36** und **38** über die *endo*-Estergruppe mit **23** so zu verknüpfen, daß eine Dienreaktion intramolekular nur in die *endo*-Position und nicht von außen möglich ist.

Die vorsichtige Reduktion des Diesters **23** lieferte neben 12% des Diols **57** den für die Darstellung von **58**, **60** und **61** benötigten Alkohol **56** in 60% Ausbeute. Die Veresterung der Thiophencarbonsäure **33** und der Pyroncarbonsäure **38** mit **56** über die Säureimidazole¹⁴ führte in guten Ausbeuten zu **58** und **60**. **58** ließ sich nicht zum Thiophendioxid **59** oxidieren, ohne daß die Doppelbindungen auch angegriffen wurden.

Der Tetrazinether **61a** war durch Umsetzung von **56** mit dem Tetrazin **35** in Gegenwart von Base zugänglich¹⁵, daneben bildete sich wenig des Isomeren **61b**, das chromatographisch von **61a** abgetrennt werden konnte.

Die milde Verseifung von **23** lieferte unter Isomerisierung die Monocarbonsäuren **22** und **25**, die als Gemisch in die Säureimidazole übergeführt und mit dem Tetrazin **36** zu den Hydraziden **63a** und dem Isomeren **63b** mit *endo*-ständiger Seitenkette an C-7 umgesetzt wurden¹⁶. Nach chromatographischer Trennung wurde **63a** mit nur 5% Ausbeute, bezogen auf **23**, isoliert und kam damit für weitere Umsetzungen nicht in Frage.

Die im experimentellen Teil aufgeführten spektroskopischen Daten der Verbindungen **25**, **56**–**58**, **60**, **61** und **63** sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Beim Erhitzen in siedendem Xylol oder Mesitylen zersetzen sich **58**, **60** und **61a**. Die Zersetzung von **61a** beginnt offensichtlich teilweise mit der Bildung eines Diradikals am Tetrazinring, das mit Mesitylen in 5% Ausbeute zum Substitutionsprodukt **62** abreagiert. Die Struktur von **62** folgt aus dem Massenspektrum mit dem Molekülion bei $m/z = 654$ und dem ¹H-NMR-Spektrum.

Der Grund für das Ausbleiben der erhofften Diels-Alder-Reaktion dürfte der Platzmangel zwischen den Doppelbindungen sein. Dadurch wird eine geometrisch hinreichende Annäherung des Diens an die π -Orbitale unmöglich. Hinzu kommt die sterische Abschirmung durch die olefinischen Wasserstoffatome an den C-Atomen 4, 5, 9 und 10.

Andere Synthesemöglichkeiten eröffnen sich jedoch ausgehend vom Bisaddukt **48b** von Tetrachlorthiophendioxid **32** an den Diester **21**. **48b** ließ sich mit Kaliumpermanganat oxidativ in 56% Ausbeute zur Tetra-*exo*-carbonsäure **64** abbauen, die nach Veresterung mit Diazomethan als Hexacarbonsäureester **65** charakterisiert wurde.

Bei einem ersten Versuch, die Carboxylgruppen von **64** mit Acetylchlorid¹⁷ in die *endo*-Stellung zu isomerisieren, bildete sich das Dianhydrid **66**, das nach Sublimation bei 280°C im Hochvakuum in 53% Ausbeute erhalten wurde. Die nächsten Reaktionsschritte zum Pentaasteran **1** liegen auf der Hand, waren aber noch nicht erfolgreich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung. Frau P. Lang, Frau I. Mayer, Frau I. Süß und Herrn U. Tanger danken wir für viele spektroskopische und analytische Daten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop, korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und Beckman IR 8. — UV-Spektren: Cary 14. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-90 und Bruker Cryospec WM 250 mit TMS als internem Standard. — Massenspektren: Varian MAT-CH-5. — DC: Fertigplatten „SIL G UV₂₅₄“ (Macherey-Nagel), präparative Schichtchromatographie an „Kieselgel GF₂₅₄“ (Merck) und Säulenchromatographie an „Kieselgel 60“ (Merck). — Lösungsmittel wurden in der Regel i. Vak. im Rotationsverdampfer entfernt.

6-(Trimethylsilyloxy)fulven (10): Zu einer Lösung von 46 g (2.0 mol) Natrium in 1.2 l absol. Ethanol gab man unter Stickstoff und Rühren 148 g (2.0 mol) Ameisensäure-ethylester (9) und tropfte anschließend unter Eiskühlung 122 g (2.0 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien (8) zu. Dann wurde 1 h unter Rückfluß gekocht und der Alkohol bis auf etwa 300 ml abdestilliert. Danach gab man 600 ml Toluol zu und destillierte so lange Lösungsmittel ab, bis der Sdp. von Toluol erreicht war. Nach der Zugabe von weiteren 600 ml Toluol tropfte man unter Eiskühlung langsam 217 g (2.0 mol) Chlortrimethylsilan zu und rührte noch 3 h lang bei Raumtemp. Schließlich wurden die anorganischen Salze abgesaugt, zweimal mit absol. Toluol gewaschen, die Filtrate im Rotationsverdampfer zum Lösungsmittel befreit und der dunkelbraune ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhielt 167 g (50%) 10 als gelbes Öl vom Sdp. 60°C/2 Torr und vom $n_D^{20} = 1.5199$. — IR (Film): 1645 cm⁻¹, 1210. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.33 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 6.36 (t, J = 2 Hz, 2H, Ring-Olefin-H), 6.49 (m, 1H, Ring-Olefin-H), 6.62 (m, 1H, Ring-Olefin-H), 7.10 (d, J = 1 Hz, exocycl. Olefin-H).

C₉H₁₄OSi (166.3) Ber. C 65.00 H 8.49 Si 16.89
Gef. C 64.80 H 8.34 Si 16.74

7-[(Trimethylsilyloxy)methylen]-2,5-norbornadien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (11): Eine Lösung von 166.3 g (1.0 mol) 10 und 142.1 g (1.0 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (4) in 600 ml wasserfreiem Toluol wurde unter Stickstoff über Nacht unter Rückfluß gekocht. Dann entfernte man das Toluol, versetzte das zurückgebliebene dunkle Öl mit 300 ml wasserfreiem n-Hexan und ließ über Nacht bei -20°C kristallisieren. Durch Absaugen des Rohprodukts und Trocknen i. Vak. über CaCl₂ erhielt man 258.1 g (92%) 11 als hellgelbes Pulver, welches zur Weiterverarbeitung rein genug war. Zur Analyse wurden durch Sublimation bei 0.01 Torr und 50°C farblose Kristalle vom Schmp. 59–60°C erhalten. — IR (KBr): 1705 cm⁻¹, 1610. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 3.80 (s, 6H, CO₂CH₃), 4.11 (m, 1H, Brückenkopf-H), 4.57 (m, 1H, Brückenkopf-H), 5.46 (d, J = 0.5 Hz, 1H, Vinyl-H), 7.02 (t, J = 2 Hz, 2H, Vinyl-H).

C₁₅H₂₀O₅Si (308.4) Ber. C 58.42 H 6.54 Gef. C 57.89 H 6.48

7-Formyl-2,5-norbornadien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (12a, b): Eine Lösung von 92.5 g (0.3 mol) 11 in einer Mischung aus 500 ml THF und 250 ml 5proz. Schwefelsäure wurde 90 min bei Raumtemp. gerührt. Dann entfernte man das THF und extrahierte mit Chloroform. Es wurde mit Wasser, 5proz. NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und einer fraktionierenden Vakuumdestillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen erhielt man 39.9 g (56%) eines Diastereomerengemisches von 12 als hellgelbes Öl vom Sdp. 130–134°C/0.5 Torr und vom $n_D^{20} = 1.5068$. — IR (Film): 2845 cm⁻¹, 2730, 1720, 1630. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.19 und 3.28 (2 m, 1H, CHCHO), 3.77 (m, 6H, CO₂CH₃), 4.22 (m, 2H, Brückenkopf-H), 6.89 und 6.98 (2 m, 2H, Vinyl-H), 9.13 und 9.47 (2 m, 1H, CHO).

C₁₂H₁₂O₅ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12 Gef. C 60.97 H 5.13

7-(Hydroxymethyl)-2,5-norbornadien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (13a, b): Zur Lösung von 4.9 g (0.13 mol) NaBH₄ in 150 ml Wasser tropfte man unter Rühren und Kühlen mit einem Wasserbad 30.3 g (0.13 mol) 12. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 10proz. Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Schließlich wurde mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch fraktionierende Destillation des Rückstandes i. Vak. erhielt man 23.2 g (76%) 13 als sehr zähes, fast farbloses Öl vom Sdp. 156–160°C/0.5 Torr. Das vorliegende Diastereomerengemisch hatte den $n_D^{20} = 1.5099$. — IR (Film): 3480 cm⁻¹, 1720, 1630. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (s, br. 1H, OH), 2.90 (m, 1H, CHCH₂OH), 3.53 (m, 2H, CH₂OH), 3.78 (m, 8H, CO₂CH₃ und Brückenkopf-H), 6.76 und 6.98 (2 t, J = 2 Hz, 2H, Vinyl-H).

C₁₂H₁₄O₅ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 Gef. C 59.78 H 5.95

7-(Dimethoxymethyl)-2,5-norbornadien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (14a, b): Zu einer Lösung von 180.2 g (0.58 mol) 11 in 500 ml wasserfreiem Methanol tropfte man unter Rühren und Eiskühlung eine Mischung von 10 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml wasserfreiem Methanol. Nach 15 min entfernte man das Eisbad und rührte noch 15 h bei Raumtemp. Dann wurde mit Eis/Wasser hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert, mit NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende braune Öl durch Filtration über 700 g neutrales Aluminiumoxid mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. So erhielt man 147.4 g (90%) eines Diastereomerengemisches von 14 als gelbes Öl vom $n_D^{20} = 1.4858$. — IR (Film): 1720 cm⁻¹, 1630. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.71 und 2.85 [2 d, J = 8 Hz, 1H, CHCH(OCH₃)₂], 3.28 und 3.32 [2 s, 6H, CH(OCH₃)₂], 3.77 und 3.78 (2 s, 6H, CO₂CH₃), 3.82 (m, 2H, Brückenkopf-H), 4.20 [d, J = 8 Hz, 1H, CHCH(OCH₃)₂], 6.80 und 6.96 (2 t, J = 2 Hz, 2H, Vinyl-H).

C₁₄H₁₈O₆ (282.3) Ber. C 59.57 H 6.43 Gef. C 59.26 H 6.56

12-Methoxypentacyclo[4.4.3.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-2,7-dicarbon-säure-dimethylester (18): Zur Lösung von 14.12 g (50 mmol) 14 in 80 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Eiskühlung und Rühren unter Stickstoff 5.5 ml Titan-tetrachlorid (9.5 g; 50 mmol) und rührte noch weitere 20 min unter Eiskühlung. Dann wurden 7.00 g (51 mmol) 5-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclopentadien (15)¹⁰ unter Eiskühlung zugegeben und noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Schließlich wurde mit Wasser hydrolysiert, mit Ether extrahiert, mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 15.9 g eines braunen Öls, welches durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:1) gereinigt wurde. Man erhielt nach abnehmenden R_F-Werten geordnet:

1) 3.36 g (23%) 12-Methoxypentacyclo[4.4.3.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-4,5-dicarbon-säure-dimethylester (17a) als schwach gelbes Öl vom $n_D^{20} = 1.5310$.

2) 8.30 g (53%) verschiedener Mischfraktionen aus 17a und 18.

3) 0.79 g (5%) 18 als farbloses Öl vom $n_D^{20} = 1.5236$.

4) Durch Erhöhen des Essigesteranteils im Laufmittel auf 1:1 konnte eine weitere Fraktion eines braunen Öls erhalten werden, aus der durch Kristallisation mit Ether und Umkristallisieren aus Ethanol 0.50 g (3%) 10-Methoxy-2-oxo-3-oxahexacyclo[6.4.3.0^{1,7}.0^{4,12}.0^{6,11}.0^{9,15}]pentadeca-13-en-7-carbonsäure-methylester (19) als farblose Kristalle vom Schmp. 184–185°C gewonnen wurden.

Bei der Chromatographie von 10 g bereits wie oben vorgereinigtem 1:1-Gemisch von **17a** und **18** an Kieselgel mit Benzol/Tetra-chlormethan/Essigester/*n*-Hexan (16:2:1:1) wurden erhalten:

1) 2.4 g **17a** in farblosen Kristallen, 2) 5.1 g ölige Mischfraktionen und 3) 1.8 g **18**, ebenfalls farblos kristallisiert.

Analytische und spektroskopische Daten: **17a**: Schmp. 84°C (Ether/*n*-Pentan). — IR (KBr): 1725 cm⁻¹, 1625. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.98 (s, 2H, 7-H und 2-H), 2.22 (m, 1H, CHCHOCH₃), 2.44 (m, 2H, CHCHOCH₃ und Allyl-H), 2.67, 2.82, 3.02 (drei m, je 1H, Allyl-H), 3.32 (s, 4H, CHOCH₃), 3.76 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.16 (t, *J* = 2 Hz, 2H, Vinyl-H).

C₁₈H₂₀O₅ (316.4) Ber. C 68.34 H 6.37

17a Gef. C 68.37 H 6.48

18 Gef. C 68.40 H 6.53

Molmasse 316 (MS) **17a** und **18**

18: Schmp. 63°C (Ether/*n*-Pentan). — IR (KBr): 1725 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (d, *J* = 4 Hz, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 2.79 (s, 2H, Allyl-H), 3.01 (s, 2H, Allyl-H), 3.32 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.35 (s, 3H, CHOCH₃), 3.58 (s, 6H, CO₂CH₃), 6.31 (t, *J* = 2 Hz, 4H, Vinyl-H).

19: IR (KBr): 1772 cm⁻¹, 1738. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.72 (m, 2H, CH₂), 2.27 (m, 1H, Allyl-H), 2.45 (m, 1H, Allyl-H), 2.56 (m, 1H, CHCHOCH₃), 2.78 (m, 1H, CHCH₂), 2.97 (m, 1H, CHCHOCH₃), 3.07 (d, *J* = 5 Hz, 1H, CHCHOCO), 3.36 (s, 3H, CHOCH₃), 3.53 (t, *J* = 3 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.66 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.76 (m, 1H, Lacton-H), 6.08 (m, 1H, Vinyl-H), 6.59 (m, 1H, Vinyl-H).

C₁₇H₁₈O₅ (302.3) Ber. C 67.54 H 6.00 Gef. C 67.71 H 6.18
Molmasse 302 (MS)

Trennung von 17a und 18 durch alkalische Hydrolyse: 316 mg (1.0 mmol) einer 1:1-Mischung wurden mit 62 mg (1.1 mmol) Kaliumhydroxid in 8 ml Methanol und 2 ml Wasser 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend engte man die Lösung i. Vak. bei 35°C etwa auf 5 ml ein, verdünnte mit 10 ml Wasser und extrahierte dreimal mit Ether. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Abziehen des Ethers blieben 145 mg (92%) **18** als Öl zurück, das langsam kristallisierte; Schmp. 63°C (Ether/*n*-Hexan).

Nach Ansäuern der wäßrigen Phase mit halbkonz. Salzsäure wurde diese erneut ausgeethert. Aus diesem Etherextrakt isolierte man wie oben 127 mg (88%) der Säure **17b** als farbloses Öl, das auch kristallisierte.

12-Methoxypentacyclo[4.4.3.0^{2,7}.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-4,5-dicarbonensäure (17b): Farblose Kristalle aus THF/Cyclohexan, die sich ab 225°C langsam zersetzen. — IR (KBr): 3600–2200 cm⁻¹ br. (OH), 1730 (C=O). — ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.79 (s, 2H, 7-H und 2-H), 2.12, 2.25 (je ein m, je 1H, CHCHOCH₃), 2.40, 2.52, 2.89 und 3.00 (vier m, je 1H, Allyl-H), 3.21 (s, 3H, OCH₃), 3.29 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 6.10 (t, *J* = 2 Hz, 2H, Vinyl-H).

C₁₆H₁₆O₅ (288.3) Ber. C 66.66 H 5.59 Gef. C 66.23 H 5.72
Molmasse 288 (MS)

Birch-Reduktion von 18 zu 21, 23, 26, 27 und 28: Unter Stickstoff pipettierte man eine Lösung von 6.33 g (20 mmol) **18** in 20 ml wasserfreiem Ether zu 500 ml trockenem Ammoniak und gab 2.0 g (80 mmol) Natrium in kleinen Stücken bei -78°C zu. Man rührte 1 h, versetzte mit 5.0 g Ammoniumchlorid und dampfte das Ammoniak ab. Der feste Rückstand wurde zwischen Wasser und Ether verteilt, die Wasserphase dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers i. Vak. chromatographierte man den Rückstand mit Dichlormethan/Essigester (9:1) an Kieselgel. In der Reihenfolge der Elution erhielt man:

Fraktion 1, enthält **26** und **27**, Fraktion 2, enthält **21** und **23**, Fraktion 3, enthält **28**.

26 und **27** ließen sich säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) trennen, hier hat **26** den größeren R_F-Wert. Aus einer etherischen Lösung von **21** und **23** kristallisierte bei etwa +5°C reines **23** aus. So erhielt man:

12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-exo-2,exo-7-dicarbonensäure-dimethylester (21): 1870 mg (29%) farbloses Öl, zur Analyse nochmals chromatographiert und bei 120°C/2·10⁻³ Torr Kurzwegdestilliert. — IR (CCl₄): 1725 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.30 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.96 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.63 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 3.70 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.78 (t, 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.85 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.39 (m, 2H, Vinyl-H), 5.44 (m, 2H, Vinyl-H).

syn-12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-exo-2,endo-7-dicarbonensäure-dimethylester (23): 930 mg (15%), Schmp. 127–129°C (Ether). — IR (KBr): 1730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.12 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.63 (t, *J* = 6 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 3.01 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.49 (m, 2H, Allyl-H), 3.69 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.70 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.75 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.90 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.44 (m, 2H, Vinyl-H), 5.58 (m, 2H, Vinyl-H).

12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-endo-2,endo-7-dicarbonensäure-dimethylester (26): Ausb. 460 mg (7%), Schmp. 68–70°C (Ether/Pentan). — IR (KBr): 1735 cm⁻¹, 1725. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.63 (t, *J* = 6 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 3.12 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.43 (s, 3H, OCH₃), ca. 3.5 (m, 5H, Allyl-H und CHCO₂CH₃), 3.70 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.71 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.77 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.58 (m, 2H, Vinyl-H), 5.62 (m, 2H, Vinyl-H).

syn-12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-endo-2,exo-7-dicarbonensäure-dimethylester (27): Ausb. 670 mg (11%), Schmp. 83–84°C (Ether/Pentan). — IR (KBr): 1728 cm⁻¹, 1720. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 3.06 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.39 (s, 3H, OCH₃), ca. 3.4 (2H, Allyl-H), ca. 3.4 (1H, CHCO₂CH₃), 3.68 (s, 3H, CO₂CH₃), ca. 3.7 (2H, Allyl-H), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.78 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.36 (m, 2H, Vinyl-H), 5.62 (m, 2H, Vinyl-H).

C₁₈H₂₂O₅ (318.4) Ber. C 67.91 H 6.96

21 Gef. C 67.90 H 7.17

23 Gef. C 67.72 H 7.24

26 Gef. C 68.32 H 7.08

27 Gef. C 67.56 H 7.50

Molmasse jeweils 318 (MS)

exo-7-Hydroxy-syn-12-methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3,11}.0^{8,13}]trideca-4,9-dien-exo-2,endo-7-dicarbonensäure-dimethylester (28): Ausb. 9 mg (0.1%), Schmp. 186–188°C (subl. bei 140°C/0.5 Torr). — IR (KBr): 3395 cm⁻¹, 1725, 1695. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.71 (s, 1H, OH), 3.07 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.24 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.71 und 3.82 (s, je 3H, CO₂CH₃), 3.92 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 4.65 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.52 (m, 2H, Vinyl-H), 5.55 (m, 2H, Vinyl-H).

C₁₈H₂₂O₆ (334.4) Ber. C 64.65 H 6.63 Gef. C 64.25 H 6.83
Molmasse 334 (27%, M⁺, MS)

10-Methoxy-2-oxo-3-oxapentacyclo[6.4.3.0^{4,12}.0^{6,11}.0^{9,15}]penta-deca-13-en-7-carbonsäure-methylester (20): Bei der chromatographischen Aufarbeitung eines größeren Ansatzes der oben beschriebenen Birch-Reduktion des rohen Gemischs der Pentacyclen **17a**

und **18** durch Erhöhen des Essigesteranteils im Laufmittel auf 1:1 konnte **20** in 1% Ausb. isoliert werden. Durch Umkristallisieren aus Ether erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 133 bis 135°C. — IR (KBr): 1760 cm⁻¹, 1713. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.15 (m, 2H), 2.28 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 2.77 (m, 1H), 2.88 (t, *J* = 12 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 3.01 (m, 1H), 3.21 (m, 1H), 3.32 (s, 3H, CHOCH₃), 3.48 (m, 2H, Allyl-H), 3.70 (s, 4H, CO₂CH₃ und CHOCH₃), 4.97 (m, 1H, Lacton-H), 5.98 (m, 1H, Vinyl-H), 6.12 (m, 1H, Vinyl-H).

C₁₇H₂₀O₅ (304.3) Ber. C 67.09 H 6.62 Gef. C 67.27 H 6.87
Molmasse 304 (MS)

5,6,7,8-Tetrachlor-16-methoxypentacyclo[8.4.3.0^{3.15}.0^{4.9}.0^{12.17}]heptadeca-5,7,13-trien-2,11-dicarbonsäure-dimethylester (45): Eine Lösung von 318 mg (1.0 mmol) **23** und 254 mg (1.0 mmol) Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (**32**) in 40 ml absol. Toluol wurde unter Stickstoff über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Toluols wurde das zurückbleibende farblose Öl durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:1) getrennt. Man erhielt nach abnehmenden R_F-Werten geordnet folgende Fraktionen: 1) 50 mg (9%) *Bisaddukt 48a*; 2) 430 mg (75%) **45**; 3) 50 mg (16%) zurückgewonnenes Ausgangsmaterial **23**. Die farblosen Kristalle von **45** schmolzen nach Umkristallisation aus Ether/*n*-Hexan bei 119–120°C. — IR (KBr): 1732 cm⁻¹, 1605. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.58 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.74 (m, 1H, CHCHOCH₃), 2.89 (m, 1H, CHCHOCH₃), 3.06 (t, *J* = 6 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 3.23 (s, 3H, CHOCH₃), 3.43 (m, 4H), 3.63 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.67 (m, 1H, Allyl-H), 3.71 (s, 6H, CO₂CH₃), 3.95 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Allyl-H), 5.90 (m, 1H, Vinyl-H), 6.15 (m, 1H, Vinyl-H).

C₂₂H₂₂Cl₄O₅ (508.2) Ber. C 51.99 H 4.37 Cl 27.90
Gef. C 51.90 H 4.33 Cl 28.08
Molmasse 508 (MS)

Bisaddukt 48a: Nach Umkristallisation aus Aceton farblose Kristalle, die sich bei 310–315°C zersetzen. — IR (KBr): 1748 cm⁻¹, 1735, 1615. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (t, *J* = 12 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 2.45 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 2.87 (m, 2H, (CH)₂CHCO₂CH₃), 3.20 (m, 3H, (CH)₂CHCO₂CH₃ und CHCO₂CH₃), 3.37 (s, 3H, CHOCH₃), 3.39 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 3.71 (s, 4H, CO₂CH₃ und CHOCH₃), 3.78 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.12 (m, 2H, Allyl-H).

Bisaddukt 48b: Aus **21** erhält man analog 78% Monoaddukt vom Schmp. 101–105°C und 10% **48b** vom Schmp. 265–268°C (Aceton). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.18 und 2.36 (je ein t, *J* = 10 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 2.46 (m, 2H, CHCHOCH₃), 2.91 und 3.00 (je ein t, *J* = 9 Hz, 2H, CHCHCO₂CH₃), 3.40 (s, 4 Allyl-H), 3.45 (s, OCH₃), 3.78 (s, 2 CO₂CH₃), 3.85 (t, *J* = 3 Hz, 1H, CHOCH₃).

C₂₆H₂₂Cl₈O₅ (698.1) Ber. C 44.73 H 3.18 Cl 40.63
48a Gef. C 44.75 H 3.11 Cl 40.57
48b Gef. C 44.85 H 3.26 Cl 40.24
Molmassen 698 (MS)

5,6,7,8-Tetrachlor-16-methoxypentacyclo[8.4.3.0^{3.15}.0^{4.9}.0^{12.17}]heptadeca-4,6,8-trien-2,11-dicarbonsäure-dimethylester (47): 100 mg (0.2 mmol) **45** wurden unter Stickstoff 2 h auf 200°C erhitzt. Nach SC-Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:1) als Laufmittel wurde als einziges definiertes Produkt 30 mg (30%) **47** als farblose Kristalle vom Schmp. 210–203°C erhalten. — IR (KBr): 1738 cm⁻¹, 1720. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (m, 1H, CH₂), 1.43 (m, 1H, CH₂), 1.63 (m, 1H, CH₂), 1.78 (m, 1H, CH₂), 2.60 (m, 3H), 3.02 (m, 2H), 3.16 (m, 1H, CHCHOCH₃), 3.33 (s, 3H, CHOCH₃), 3.68 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.75 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃),

3.78 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.03 (dd, *J*₁ = 10 Hz, *J*₂ = 7 Hz, 1H, Benzyl-H), 4.58 (dd, *J*₁ = 10 Hz, *J*₂ = 2 Hz, 1H, Benzyl-H).

C₂₂H₂₂Cl₄O₅ (508.2) Ber. C 51.99 H 4.37
Gef. C 52.25 H 4.29
Molmasse 508 (MS)

Synthese von 12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-2,7-dion (31) und Diels-Alder-Reaktion mit Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (32)

12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-2,7-dicarbonsäure (24): Man kochte 318 mg (1.0 mmol) **23** über Nacht in einer Mischung aus 400 mg (7.0 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser und 4 ml Ethanol. Dann versetzte man die klare Lösung mit 10 ml Wasser und engte i. Rotationsverdampfer etwa auf die Hälfte ein. Schließlich wurde unter Eiskühlung mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, die ausgefallene Dicarbonsäure abgesaugt und mit wenig Eis/Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus THF/Cyclohexan und Trocknen im Vakuumexsiccator über P₂O₅ erhielt man 210 mg (72%) **24** als farblose Kristalle, die sich ab 235°C langsam zersetzten. — IR (KBr): 3600–2300 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.17 (s, 1H, CHCO₂H), 2.8–3.3 (m, 8H), 3.60 (m, 3H, 2 Allyl-H und CHOCH₃), 5.37 (m, 2H, Vinyl-H), 5.53 (m, 2H, Vinyl-H), 11.3 (s, br. 2OH).

C₁₆H₁₈O₅ (290.3) Ber. C 66.20 H 6.25 Gef. C 66.67 H 6.46

12-Methoxy-2,7-bis(methylthio)tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (29)

a) *Aus den Estern 21 und 23*: Zur Lösung von 0.84 ml (6.0 mmol) Diisopropylamin in 15 ml THF tropfte man unter Stickstoff und Rühren bei –78°C 3.75 ml (6.0 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan. Danach entfernte man das Kühlbad, bis der sich am Kolben bildende Eisrand gerade zu schmelzen begann, und kühlte wieder auf –78°C. Bei dieser Temp. tropfte man 769 mg (2.5 mmol) **21** und **23**, gelöst in 8 ml THF, zu und rührte noch 1 h bei –78°C. Dann wurde die gelbe Lösung mit Hilfe eines Tetrachlormethan/Trockeneisbades auf –23°C gebracht und 0.54 ml (6.0 mmol) Dimethyldisulfid zutropft. Man rührte noch jeweils 1/2 h bei –23 und 0°C, goß die Reaktionslösung auf Eis/Wasser, extrahierte mit Ether, wusch die Extrakte mit Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und SC an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:1) erhielt man 810 mg (79%) **29** als farbloses Öl, welches nach einer Woche vollständig durchkristallisiert war. Durch Umkristallisation aus Ether wurden farblose Kristalle vom Schmp. 122–124°C erhalten. — IR (KBr): 1715 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (s, 3H, SCH₃), 2.13 (s, 3H, SCH₃), 3.16 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.26 (s, 3H, CHOCH₃), 3.43 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.77 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.95 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.28 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.66 (m, 2H, Vinyl-H), 5.88 (m, 2H, Vinyl-H).

C₂₀H₂₆O₅S₂ (410.6) Ber. C 58.51 H 6.38 Gef. C 58.53 H 6.53
Molmasse 410 (MS)

b) *Aus der Vorstufe 18*: Zur Lösung von 18.0 g (57 mmol) **18** in 60 ml absol. Ether und 500 ml wasserfreiem Ammoniak gab man unter Rühren bei –78°C in 1 h 4.6 g (200 mmol) Natrium in erbsengroßen Stücken. Zum Ende der Natriumzugabe blieb die Lösung blau. Man rührte noch 30 min bei –78°C und tropfte dann 18.8 g (200 mmol) Dimethyldisulfid zu. Danach entfernte man das Kühlbad und ließ noch 1 h ohne Erwärmen unter Rückfluß kochen. Schließlich wurde mit Wasser hydrolysiert, mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und SC-Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:1) erhielt man 9.1 g (39%) **29**, das in

seinen spektroskopischen Daten mit dem Präparat nach a) übereinstimmte.

12-Methoxy-2,7-bis(methylthio)tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-2,7-dicarbonsäure (30): Zur Lösung von 2.0 g Kaliumhydroxid in 10 ml destilliertem Ethylenglycol gab man 821 mg (2.0 mmol) **29** und kochte unter Stickstoff über Nacht unter Rückfluß. Dann wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. So erhielt man 730 mg (95%) **30** als farblose Kristalle, die bis 350°C nicht schmolzen. Zur Analyse wurde aus Dioxan umkristallisiert. — IR (KBr): 3500–2200 cm⁻¹, 1680. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.00 (s, 3H, SCH₃), 2.13 (s, 3H, SCH₃), 3.16 (m, 7H), 3.75 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.16 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.60 (m, 2H, Vinyl-H), 5.73 (m, 2H, Vinyl-H), 12.20 (s, br. 2OH).

C₁₈H₂₂O₅S₂ (382.5) Ber. C 56.52 H 5.80 Gef. C 56.74 H 6.07

12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-2,7-dion (31): Zur Lösung von 383 mg (1.0 mmol) **30** und 300 mg (4.0 mmol) NaHCO₃ in 10 ml wasserfreiem Ethylenglycol gab man unter Rühren 490 mg (4.0 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in kleinen Portionen zu und rührte noch über Nacht. Bei der NCS-Zugabe wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Schließlich wurde mit Wasser verdünnt, mit Ether extrahiert und die Etherphase im Rotationsverdampfer eingeeignet. Der gelbe ölige Rückstand wurde mit 10 ml THF, 1 ml gesättigter Na₂SO₃-Lösung, 10 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure über Nacht gerührt. Dann entfernte man das THF, extrahierte mit Ether, wusch mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und mit Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde durch SC an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Ether erhielt man 23 mg (10%) **31** als farblose Kristalle vom Schmp. 152–154°C. — IR (KBr): 1695 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.48 (m, 5H, (CH₂)CHOCH₃), 3.65 (m, 4H, Allyl-H), 4.12 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.83 (m, 4H, Vinyl-H). Bei größeren Ansätzen und Säulenchromatographie erreichte man 20% Ausb.

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 73.18 H 6.17
Molmasse 230 (MS)

5,6,7,8-Tetrachlor-16-methoxypentacyclo[8.4.3.0^{3.15}.0^{4.9}.0^{12.17}]heptadeca-5,7,13-trien-2,11-dion (46): 137.5 mg (0.6 mmol) **31** wurden unter Stickstoff mit 152.0 mg (0.6 mmol) Tetrachlorthiophen-1,1-dioxid (**32**) in 25 ml wasserfreiem Toluol über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde durch SC an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:1) als Laufmittel getrennt. Man erhielt nach abnehmenden R_F-Werten geordnet die folgenden Fraktionen: 1) 70 mg (20%) *Bisaddukt* **49**; 2) 60 mg (23%) **46**; 3) 70 mg (50%) zurückgewonnenes Ausgangsmaterial **31**.

46: Nach Umkristallisieren aus Tetrachlormethan/*n*-Heptan farblose Kristalle vom Schmp. 178–179°C. — IR (KBr): 1712 cm⁻¹, 1620. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.07 (m, 1H), 3.32 (m, 4H), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.48 (m, 1H), 3.75 (m, 2H), 4.00 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.94 (m, 2H, Vinyl-H).

C₁₈H₁₄Cl₄O₃ (420.1) Ber. C 51.46 H 3.36 Cl 33.75
Gef. C 51.42 H 3.32 Cl 33.82
Molmasse 420 (MS)

Bisaddukt 49: Nach Umkristallisation aus Chloroform/*n*-Heptan farblose Kristalle, die sich bei 335–340°C zersetzen. — IR (KBr): 1705 cm⁻¹, 1610. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.16 (m, 4H, (CH₂-

CO), 3.37 (m, 2H, (CH₂)CHOCH₃), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 4.08 (s, 4H, Allyl-H), 4.41 (t, *J* = 3 Hz, 1H, CHOCH₃).

C₂₂H₁₄Cl₈O₃ (610.0) Ber. C 43.32 H 2.31 Cl 46.49
Gef. C 42.95 H 2.34 Cl 45.90
Molmasse 610 (MS)

1,4-Dihydropyridazine 50, 51, 52 und 55: 318 mg (1.0 mmol) **23** und 198 mg (1.0 mmol) des Tetrazins **34**¹⁸⁾ wurden unter Stickstoff in 8 ml wasserfreiem Toluol gerührt. Nach 5 h war die rote Farbe des Tetrazins verschwunden. Das Toluol wurde entfernt und der Rückstand mehrmals an Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurde mit Dichlormethan/Essigester (9:1) das noch vorhandene Ausgangsmaterial **23** abgetrennt. Dann wurden durch zweimalige SC mit Essigester fünf Reaktionsprodukte erhalten. Insgesamt erhielt man nach abnehmenden R_F-Werten geordnet folgende Fraktionen: 1) 35 mg (10%) zurückgewonnenes Ausgangsmaterial **23**; 2) 320 mg (65%) **51**; 3) 15 mg (3%) **50**; 4) 45 mg (9%) **52**; 5) 10 mg (2%) **55**; 6) 5 mg einer wegen der geringen Menge nicht weiter untersuchten Substanz.

Analytische und spektroskopische Daten nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan:

51: Gelbe Kristalle vom Schmp. 187–188°C. — IR (KBr): 3400 cm⁻¹, 3375, 1730, 1705, 1645. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.74 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.93 (m, 3H, Gerüst-H), 3.13 (m, 1H, Gerüst-H), 3.24 (s, 3H, CHOCH₃), 3.50 (m, 1H, Gerüst-H), 3.66 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.68, 3.76, 3.81, 3.84 (je s, 3H, CO₂CH₃), 3.97 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Gerüst-H), 4.12 (m, 1H, Gerüst-H), 4.48 (m, 1H, Gerüst-H), 5.48 (m, 1H, Vinyl-H), 5.74 (m, 1H, Vinyl-H), 8.52 (s, 1H, NH).

C₂₄H₂₈N₂O₉ (488.5) Ber. C 59.01 H 5.78 N 5.73
51 Gef. C 59.01 H 5.74 N 5.44
50 Gef. C 59.07 H 5.80 N 5.62
Molmasse 488 (MS) für **50** und **51**

50: Gelbe Kristalle vom Schmp. 179–182°C. — IR (KBr): 3385 cm⁻¹, 1728, 1660. — ¹H-NMR: δ = 2.61 (m, 1H, Gerüst-H), 2.98 (m, 1H, Gerüst-H), 3.20 (s, 3H, CHOCH₃), 3.28 (m, 4H, Gerüst-H), 3.58 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.67 (m, 1H, Gerüst-H), 3.70 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.73 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.77 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.80 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.93 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Gerüst-H), 4.12 (m, 1H, Gerüst-H), 5.58 (m, 1H, Vinyl-H), 5.83 (m, 1H, Vinyl-H), 8.22 (s, 1H, NH).

52: Farblose Kristalle vom Schmp. 182–185°C (aus Ethanol/Cyclohexan). — IR (KBr): 3390 cm⁻¹, 1735, 1720. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.92 (m, 4H, Gerüst-H), 3.1–3.4 (m, 6H, 3 Gerüst-H und CHOCH₃), 3.56 (m, 2H, Gerüst-H), 3.64, 3.73, 3.79, 3.83 (je s, 3H, CO₂CH₃), 3.98 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Gerüst-H), 5.76 (m, 1H, Vinyl-H), 5.92 (m, 1H, Vinyl-H), 5.13 und 6.50 (2 s, 1H, NH).

C₂₄H₂₈N₂O₉ (488.5) × 1H₂O Ber. C 56.91 H 5.96 N 5.53
Gef. C 56.78 H 6.08 N 5.42
Molmasse 488 (MS)

55: Farblose Kristalle vom Schmp. 212–214°C. — IR (KBr): 3380 cm⁻¹, 3315, 1720, 1650. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4–2.9 (m, 4H, Gerüst-H), 3.0–3.3 (m, 5H, CHOCH₃ und 2 Gerüst-H), 3.5–3.8 (m, 2H, Gerüst-H, von Estergruppen überlagert), 3.63, 3.71, 3.76, 3.80 (je s, 3H, CO₂CH₃), 3.84 (s, 6H), 3.98 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Gerüst-H), 4.49 (s, *J* = 10 Hz, 1H, Gerüst-H), 5.93, 6.96 und 9.29 (3 s, 1 + 2H, NH und H₂O).

C₃₀H₃₂N₄O₁₃ (656.6) × 1H₂O Ber. C 53.40 H 5.08 N 8.30
Gef. C 53.19 H 5.32 N 7.96
Molmasse 656 (MS)

16-Methoxy-6,7-diazapentacyclo[8.4.3.0^{3.15}.0^{4.9}.0^{12.17}]heptadeca-4,6,8,13-tetraen-2,5,8,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (**53**): Eine Lösung von 100 mg (0.2 mmol) **51** wurde mit 70 mg (0.3 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in 20 ml absol. Toluol 5 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde heiß vom ausgefallenen Hydrochinon abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und durch SC an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel gereinigt. Nach Umkristallisation aus Tetrachlormethan/*n*-Hexan erhielt man 70 mg (70%) **53** als schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 168–169°C. — IR (KBr): 1730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 3.00 (m, 1H, Gerüst-H), 3.03 (t, *J* = 6 Hz, 1H, CHCO₂CH₃), 3.22 (m, 1H, Gerüst-H), 3.32 (s, 3H, CHOCH₃), 3.35 (m, 1H, Gerüst-H), 3.70 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.81 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.91 (m, 2H, Gerüst-H), 4.03 (s, 6H, CO₂CH₃), 4.73 (m, 1H, Benzyl-H), 4.98 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Benzyl-H), 5.09 (m, 1H, Vinyl-H), 5.38 (m, 1H, Vinyl-H).

C₂₄H₂₆N₂O₉ (486.5) Ber. C 59.25 H 5.39 N 5.76
Gef. C 59.44 H 5.68 N 5.66
Molmasse 486 (MS)

endo-7-(Hydroxymethyl)-syn-12-methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-exo-2-carbonsäure-methylester (**56**) und syn-12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-exo-2,endo-7-dimethanol (**57**): Unter Stickstoff wurden 106 mg (0.33 mmol) **23** mit 16 mg (0.21 mmol) LiAlH₄ in wasserfreiem Tetrahydrofuran über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit wenig Wasser verdünnt und mit 10proz. Schwefelsäure bis zur Auflösung des Niederschlags angesäuert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase nach Sättigung mit NaCl dreimal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein gelbliches Öl, das an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (5:3) chromatographiert wurde. Man erhielt nach abnehmenden R_F-Werten geordnet: 8 mg (8%) **23**, 54 mg (59%) **56**, Schmp. 142–144°C (*n*-Hexan/Ether). — IR (KBr): 3500 cm⁻¹, 1700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58 (br. 1H, OH), 1.81 (m, 1H, CHCH₂OH), 2.15 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.99 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.18 (m, 2H, Allyl-H), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂OH), 3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.83 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.89 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.48 (m, 4H, Vinyl-H).

C₁₇H₂₂O₄ (290.4) Ber. C 70.32 H 7.64 Gef. C 69.98 H 7.61
Molmasse 290 (MS)

sowie 10 mg (12%) **57**, farbloses Öl. — IR (CCl₄): 3630 cm⁻¹, 3500. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHCH₂OH), 1.85 (m, 1H, CHCH₂OH), 2.93 (m, 4H, (CH)₂CHOCH₃ und Allyl-H), 3.19 (m, 2H, Allyl-H), 3.43 (s, 3H, OCH₃), 3.67 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂OH), 3.76 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂OH), 3.88 (m, 1H, CHOCH₃), 5.48 (m, 4H, Vinyl-H).

C₁₆H₂₂O₃ (262.4) Molmasse 262 (44%, M⁺, MS)

syn-12-Methoxy-endo-7-[[3,4,5-trichlor-2-thienylcarbonyloxy]-methyl]tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-exo-2-carbonsäure-methylester (**58**): Zu 40 mg (0.17 mmol) 3,4,5-Trichlor-2-thiophencarbonsäure (**33**) in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan gab man 30 mg (0.19 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol und ließ stehen, bis alles unter Gasentwicklung in Lösung gegangen war. Dann versetzte man mit 45 mg (0.15 mmol) **56** und erhitzte 22 h unter Rückfluß. Man dampfte i. Vak. zur Trockne ein und reinigte den Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester (9:2). So erhielt man 55 mg (70%) **58** als farblose Kristalle, die ab 159°C schmolzen und sich dabei zersetzten. Zur Analyse kristallisierte man aus Methanol um. — IR (KBr): 1720 cm⁻¹, 1695. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.07 (m, 1H, CHCH₂O), 2.17 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 3.03 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.20 (m, 2H, Allyl-H), 3.30 (s, 3H, OCH₃),

3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.85 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.92 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 4.35 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂O), 5.52 (m, 4H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.6 (d), 33.8 (d), 38.9 (d), 43.2 (d), 46.1 (d), 52.0 (q), 55.0 (q), 66.5 (t), 75.3 (d), 123.7 (s), 126.1 (s), 129.7 (s, d), 131.0 (s), 137.4 (d), 159.1 (s), 174.3 (s).

C₂₂H₂₁Cl₃O₅S (503.8) Ber. C 52.45 H 4.20
Gef. C 52.61 H 4.42

MS: <i>m/z</i>	Ber. (%)	Gef. (%)
502	95.6	92
503	24.9	23
504	100.0	100
505	25.4	25
506	37.5	38
507	9.2	9
508	5.9	8

syn-12-Methoxy-endo-7-[[6-(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy]methyl]tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-exo-2-carbonsäure-methylester (**61a**) und syn-12-Methoxy-endo-7-[[6-(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy]methyl]tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-endo-2-carbonsäure-methylester (**61b**): Unter Stickstoff gab man zur Lösung von 97 mg (0.33 mmol) **56** und 87 mg (0.5 mmol) 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**35**) in 3 ml Benzol eine kleine Spatelspitze Natriumhydrid und erwärmte 14 h zum Sieden. Dann versetzte man mit einem Tropfen Wasser, rührte kurz und trocknete über Na₂SO₄. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (100:1) chromatographiert. Man erhielt nach abnehmenden R_F-Werten geordnet als rote Zonen: 27 mg (20%) **61a**, Schmp. 142–144°C (Zers., Ether). — IR (KBr): 1710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.28 (m, 1H, CHCH₂O), 2.74 (s, 3H, SCH₃), 3.05 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 3.32 (m, 2H, Allyl-H), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.88 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.93 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 4.63 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂O), 5.53 (m, 4H, Vinyl-H).

3 mg (2%) **61b**, Schmp. 120–121°C (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): 1730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (m, 1H, CHCH₂O), 2.73 (s, 3H, SCH₃), 3.15 (m, 2H, (CH)₂CHOCH₃), 3.21–3.53 (m, 5H, Allyl-H und CHCO₂CH₃), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.90 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 4.60 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂O), 5.55 (m, 2H, Vinyl-H), 5.73 (m, 2H, Vinyl-H).

C₂₀H₂₄N₄O₄S (416.5) Ber. C 57.67 H 5.81 N 13.45
61a Gef. C 57.82 H 6.21 N 13.42
61b Gef. C 58.11 H 6.18 N 13.21
Molmasse jeweils 416 (MS)

sowie 25 mg (26%) **56**.

endo-7-[[1,4-Bis(3,5-dimethylbenzyl)-1,4-dihydro-6-(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy]methyl]-syn-12-methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-exo-2-carbonsäure-methylester (**62**): Unter Stickstoff wurden 125 mg (0.3 mmol) **61a** in 600 ml wasserfreiem Mesitylen zum Sieden erhitzt. Nach 46 h war die Lösung farblos. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das verbleibende gelbliche Öl an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (100:1) chromatographiert. Man erhielt 10 mg (5%) **62** als farblose Kristalle vom Schmp. 115–116°C (Methanol). — IR (KBr): 1730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.81 (m, 1H, CHCH₂O), 2.10 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.28 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.33 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.35 (s, 3H, SCH₃), 2.88 (m, 4H, (CH)₂CHOCH₃ und Allyl-H), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (s mit breitem Fuß, 4H, CO₂CH₃ und CHOCH₃), 3.83 (m, 2H, Allyl-H), 4.00 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂O), 4.40 (m, 4H,

Ar-CH₂), 5.35 (m, 4H, Vinyl-H), 6.85 (s, 1H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.97 (s, 2H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H), 7.03 (s, 2H, Ar-H).

C₃₈H₄₆N₄O₄S (654.8) Ber. C 69.69 H 7.08 N 8.56
Gef. C 69.52 H 7.31 N 8.48
Molmasse 654 (MS)

anti-12-Methoxy-*exo*-7-(methoxycarbonyl)tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-*exo*-2-carbonsäure (**22**) und *anti*-12-Methoxy-*exo*-7-(methoxycarbonyl)tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-*endo*-2-carbonsäure (**25**): 318 mg (1.0 mmol) **23** in 3 ml Ethanol wurden mit 28 mg (0.5 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h gab man nochmals dieselbe Menge Kaliumhydroxid in 1 ml Wasser zu und rührte weitere 22 h. Dann wurde mit wenig Wasser verdünnt, i. Vak. eingeeengt und mehrfach mit Ether extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen erhielt man nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 98 mg eines Gemisches der Diester **21** und **23** (9% und 21%, bezogen auf eingesetztes **23**, Verhältnis durch Integration geeigneter Signale aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Mischung bestimmt). Die wäßrige Phase wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Ether extrahiert. Die Etherphase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhielt 171 mg eines Gemisches der Monocarbonsäuren **22** und **25** (jeweils 28%). Aus Methanol kristallisierte **25** rein aus (Schmp. 209–211°C), von diesem Isomeren wurden die spektroskopischen und analytischen Daten bestimmt. — IR (KBr): 1725 cm⁻¹, 1710. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (s, 1H, CHCO₂-CH₃), 2.69 (t, *J* = 6 Hz, 1H, CHCO₂H), 3.03 (m, 2H, (CH)₂-CHOCH₃), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 3.52 (m, 2H, Allyl-H), 3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.76 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.93 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.47 (m, 2H, Vinyl-H), 5.64 (m, 2H, Vinyl-H).

C₁₇H₂₀O₅ (304.3) Ber. C 67.09 H 6.62 Gef. C 67.05 H 6.81
Molmasse 304 (MS)

syn-12-Methoxy-*endo*-7-[2-[6-(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin-3-yl]hydrazinocarbonyl]tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-*exo*-2-carbonsäure-methylester (**63a**) und *syn*-12-Methoxy-*endo*-7-[2-[6-(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin-3-yl]hydrazinocarbonyl]tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-*endo*-2-carbonsäure-methylester (**63b**): 159 mg (0.52 mmol) der Säuren **22** und **25** (1:1) und 94 mg (0.58 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol wurden mit 3 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung rührte man noch 1 h und gab 90 mg (0.57 mmol) **36** zu. Man rührte 24 h bei Raumtemp. und 16 h bei etwa 50°C. Dann wurde i. Vak. eingedampft und an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (40:1) chromatographiert. So erhielt man in der Reihenfolge der Elution: 49 mg (42%, bezogen auf **22**) **63b**, Schmp. 171°C (Zers., Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): 3600–3200 cm⁻¹, 1700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (s, 1H, CHCO₂CO₃), 2.33 (s, 1H, CHCON), 2.70 (s, 3H, SCH₃), 2.99 (m, 2H, (CH)₂-CHOCH₃), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.52 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 3.71 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.87 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 4.13 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 5.40 (m, 2H, Vinyl-H), 5.51 (m, 2H, Vinyl-H), 7.49 (s, br., 1H, NH), 7.82 (s, br., 1H, NH) und 23 mg (19%, bezogen auf **25**) **63a**, Schmp. 156 bis 158°C (Dichlormethan/*n*-Hexan). — IR (KBr): 3600 bis 3100 cm⁻¹, 1710, 1680, 1660. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 2.69 (s, 3H, SCH₃) und m, 1H, CHCON), 3.02 (m, 2H, (CH)₂-CHOCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (m, 2H, Allyl-H), 3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.77 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.90 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 5.45 (m, 2H, Vinyl-H), 5.72 (m, 2H, Vinyl-H), 8.07 (s, br., 1H, NH), 8.30 (s, br., 1H, NH).

C₂₀H₂₄N₆O₄S (444.5) Ber. C 54.04 H 5.44 N 18.91

63a Gef. C 53.80 H 5.44 N 18.45

63b noch keine befriedigende Analyse
Molmasse jeweils 444 (MS)

syn-12-Methoxy-*endo*-7-[(2-oxo-2H-pyran-6-ylcarbonyloxy)methyl]tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]trideca-4,9-dien-*exo*-2-carbonsäure-methylester (**60**): Eine Lösung von 140 mg (1.0 mmol) **38** und 178 mg (1.1 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 12 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde 4 h bei 60°C gerührt. Man gab 145 mg (0.5 mmol) **56** zu und erhitze über Nacht unter Rückfluß. Dann wurde mit wenig Wasser verdünnt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknete über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und der ölige Rückstand mit Chloroform/Aceton (20:1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 172 mg (83%) **60** als hochviskoses Öl und schließlich aus Methanol als farbloses Pulver vom Schmp. 96–99°C. — IR (CCl₄): 1755 cm⁻¹, 1725. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (m, 1H, CHCH₂O), 2.17 (s, 1H, CHCO₂CH₃), 3.02 (m, 2H, (CH)₂-CHOCH₃), 3.22 (m, 2H, Allyl-H), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.84 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHOCH₃), 3.92 (d, *J* = 10 Hz, 2H, Allyl-H), 4.37 (d, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂O), 5.50 (m, 4H, Vinyl-H), AMX-Signal der Pyron-Protonen (δ_A = 6.58, δ_M = 7.13, δ_X = 7.45, *J*_{AX} = 9 Hz, *J*_{AM} = 1 Hz, *J*_{MX} = 6 Hz).

C₂₃H₂₄O₇ (412.4) Ber. C 66.98 H 5.87 Gef. C 66.26 H 6.08
Molmasse 412 (MS)

12-Methoxy-*exo*-2, *exo*-7-bis(methoxycarbonyl)tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]tridecan-4,5,9,10-tetracarbonsäure (**64**) und 12-Methoxytetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]tridecan-*exo*-2,4,5, *exo*-7,9,10-hexacarbonsäure-hexamethylester (**65**): Zu 2.50 g (3.6 mmol) des Bisadduktes **48b** in 400 ml Aceton tropfte man eine Lösung von 5.9 g (36 mmol) KMnO₄ in möglichst wenig Wasser. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. zerstörte man das überschüssige KMnO₄ mit Na₂SO₃-Lösung und säuerte mit verd. Salzsäure an. Der Braunstein wurde abfiltriert, mehrmals mit Aceton gewaschen und die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer eingeeengt, um das Aceton zu entfernen. Dann wurde mit Essigester extrahiert, mit wenig gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ gerocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 1.0 g (56%) der rohen Tetracarbonsäure **64**, die ohne weitere Reinigung mit Diazomethan verestert wurde.

Zur Lösung der Tetracarbonsäure **64** tropfte man unter Rühren und Eiskühlung so lange etherische Diazomethan-Lösung, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war und die Lösung gelb blieb. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand durch SC an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel gereinigt. Man erhielt 980 mg (89%) des Esters **65** als farbloses Öl, wovon etwa die Hälfte mit Ether in farblosen Nadeln vom Schmp. 164–166°C kristallisierte. — IR (KBr): 1730 cm⁻¹, 1725. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (t, *J* = 9 Hz, 1H, Gerüst-H), 2.13 (t, *J* = 6 Hz, 1H, Gerüst-H), 2.83 (m, 2H, Gerüst-H), 2.96 (t, *J* = 9 Hz, 2H, Gerüst-H), 3.16 (m, 4H, Gerüst-H), 3.27 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Gerüst-H), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.67 (s, 12H, CO₂CH₃), 3.73 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.75 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.74 (verdeckt von den beiden vorhergehenden Signalen, 1H, CHOCH₃).

C₂₆H₃₄O₁₃ (554.5) Ber. C 56.31 H 6.18 Gef. C 56.52 H 6.24
Molmasse 554 (MS)

12-Methoxy-*exo*-2, *exo*-7-bis(methoxycarbonyl)tetracyclo[4.4.3.0^{3.11}.0^{8.13}]tridecan-4,5,9,10-bis(dicarbonsäureanhydrid) (**66**): 15 mg (0.03 mmol) **64** wurden in 1 ml Acetylchlorid 3 h unter Rückfluß erwärmt. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Hochvak. auf 280°C erhitzt. Ab etwa 250°C sublimierten 7.5 mg (53%) farbloses **66**, das bis 340°C nicht schmolz. Der schlechten Löslichkeit wegen wurde kein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. — IR (KBr): 1855 cm⁻¹, 1785, 1740, 1710.

C₂₂H₂₂O₁₁ (462.4) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.13 H 4.49
Molmasse 462 (MS)

CAS-Registry-Nummern

8: 542-92-7 / 9: 109-94-4 / 10: 111350-59-5 / 11: 111350-60-8 / 12a: 111350-61-9 / 12b: 111350-62-0 / 13a: 111350-63-1 / 13b: 111350-64-2 / 14a: 111350-65-3 / 14b: 111350-66-4 / 15: 25134-15-0 / 16a: 111350-67-5 / 16b: 111350-68-6 / 17a: 111350-69-7 / 17b: 111350-72-2 / 18: 111350-70-0 / 19: 111350-71-1 / 20: 111350-73-3 / 21: 111350-74-4 / 22: 111350-76-6 / 23: 111465-21-5 / 24: 111350-77-7 / 25: 111465-24-8 / 26: 111465-22-6 / 27: 111465-23-7 / 28: 111350-75-5 / 29: 111350-78-8 / 30: 111350-79-9 / 31: 111350-80-2 / 32: 6012-97-1 / 33: 26020-48-4 / 34: 2166-14-5 / 35: 1672-34-0 / 36: 64499-90-7 / 38: 672-67-3 / 45: 111350-93-7 / 46: 111350-81-3 / 48a: 111350-94-8 / 48b: 111465-86-2 / 49: 111350-82-4 / 50: 111350-83-5 / 51: 111465-84-0 / 52: 111465-85-1 / 53: 111350-84-6 / 55: 111409-08-6 / 56: 111350-85-7 / 57: 111350-86-8 / 58: 111350-87-9 / 60: 111350-90-4 / 61a: 111350-88-0 / 61b: 111465-25-9 / 62: 111378-90-6 / 63a: 111350-89-1 / 63b: 111465-26-0 / 64: 111378-91-7 / 65: 111350-91-5 / 66: 111350-92-6 / (CCO₂Me)₂: 762-42-5

¹⁾ XX. Mitteilung: K. Ebel, H. Krüger, H. Musso, *Chem. Ber.* **121** (1988) 323, voranstehend.

²⁾ E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1.

³⁾ K. Ebel, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe, 1983.

⁴⁾ In Analogie zu L. A. Paquette und M. J. Wyvrat, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4671; R. Bartetzko, R. Gleiter, J. L. Muthard, L. A. Paquette, *ibid.* **100** (1978) 5589.

⁵⁾ D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 456.

⁶⁾ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 856.

⁷⁾ K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **678** (1964) 39.

⁸⁾ P. Yates, J. P. Lokensgart, *Synth. Commun.* **5** (1975) 37.

⁹⁾ A. Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1295; A. Hosomi, M. Endo, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1976**, 941.

¹⁰⁾ C. S. Craihanzel, M. Losee, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4701.

¹¹⁾ K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob, F. Kuhnen, *Synthesis* **1973**, 439.

¹²⁾ B. M. Trost, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3101.

¹³⁾ Solche intramolekularen Wasserstoffverschiebungen sind bekannt: K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4646; *J. Chem. Soc. C.* **1969**, 1784; J. P. Hagenbach, B. Stampfli, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3934; auch T. J. Chow, M.-F. Ding, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1121, und können als dyotrope Reaktionen formuliert werden: M. T. Reetz, *Tetrahedron* **29** (1973) 2189.

¹⁴⁾ H. A. Staab, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1284.

¹⁵⁾ G. Seitz, L. Görges, S. Dietrich, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4355.

¹⁶⁾ H. A. Staab, M. Lüking, F. H. Dürr, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1275.

¹⁷⁾ Eine analoge Isomerisierung und Cyclisierung wurde neulich beschrieben: P. Hofmann, E. Beck, M. D. Hoffmann, A. Sieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1779.

¹⁸⁾ Herrn Prof. Dr. J. Sauer danken wir für eine Probe von 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (**34**).

[238/87]