

Valenzisomerisierungen, 17<sup>1)</sup>**Persubstituierte *cis*-9,10-Dihydronaphthaline und ihre Valenzisomerisierungen**Günther Maier<sup>a\*</sup>, Norbert Hermann Wiegand<sup>a</sup>, Stefan Baum<sup>a</sup>, Reinhold Wüllner<sup>b</sup>, W. Mayer<sup>b</sup> und Roland Boese<sup>c</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Gießen<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 GießenFachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 MarburgInstitut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen<sup>c</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 5. Oktober 1988

**Keywords:** Molecular twisting / *cis*-9,10-Dihydronaphthalenes, persubstituted / Valence isomerizations

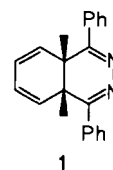
Der tricyclische Diester **10** ist in sechs Stufen in einer Gesamtausbeute von 10% aus 2-Butin zugänglich. Thermolyse von **10** liefert den Bicyclus **11**, bei dessen UV-Bestrahlung das erste persubstituierte *cis*-9,10-Dihydronaphthalin **12** gebildet wird. Eine Röntgenstrukturanalyse von **12** beweist die starke Verdrillung des Moleküls um die zentrale Bindung. Die Ebenen der Ester-Gruppen stehen ungefähr in einem 60°-Winkel zu den Sechsring-„Ebenen“, so daß die Konjugation der Dien-Systeme mit den Carbonyl-Funktionen praktisch unterbrochen ist, ein Effekt, der sich in den ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften von **12** widerspiegelt. Analoge Strukturmerkmale gelten auch für das Decamethyl-*cis*-9,10-dihydronaphthalin (**16**). Bicyclus **12** wandelt sich bei leichtem Erwärmen in den valenzisomeren Tetracyclus **34** um. Reduktion von **12** mit Diisobutylaluminiumhydrid gibt je nach den Reaktionsbedingungen das Dihydronaphthalindicarbinol **25** bzw. das unerwartete Stellungsisomere **26**. Veretherung der Reduktionsprodukte mit  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$  liefert ein Gemisch der drei isomeren Bis(methoxymethyl)-Verbindungen **31**, **32** und **33**, die chromatographisch in der Kälte trennbar sind, aber schon bei Raumtemperatur wieder das Gemisch der drei Isomeren zurückbilden, wobei das Diradikal **38** als Zwischenprodukt dieser erstaunlichen Valenzisomerisierung anzunehmen ist.

**Valence Isomerizations, 17<sup>1)</sup>. — Persubstituted *cis*-9,10-Dihydronaphthalenes and their Valence Isomerizations**

The tricyclic diester **10** is available from 2-butyne in a six-step synthesis with an overall yield of 10%. Thermolysis of **10** gives the bicyclic diester **11** which upon UV irradiation yields **12** as the first persubstituted *cis*-9,10-dihydronaphthalene. X-ray analysis of **12** shows the molecule considerably twisted along the central bond. In addition, the planes of the ester groups are at an angle of approximately 60° to the “planes” of the six-membered rings so that conjugation of the diene systems with the carbonyl functions is virtually interrupted, an effect which is reflected by the unusual spectroscopic properties of **12**. The same structural features can be found in decamethyl-*cis*-9,10-dihydronaphthalene (**16**). When heated slightly, **12** is converted to the tetracyclic valence isomer **34**. On reduction of **12** with diisobutylaluminum hydride both, dihydronaphthalene dicarbinol **25** as well as its unexpected positional isomer **26**, are formed depending on the reaction conditions. Etherification of the reduction products with  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$  furnishes a mixture of the three isomeric bis(methoxymethyl) compounds **31**, **32**, and **33**. They can be separated by chromatography in the cold, but revert to the mixture of the three isomers at room temperature. We consider diradical **38** to be the intermediate of this intriguing valence isomerization.

Unser Interesse am *cis*-Dihydronaphthalin-Ringsystem geht auf die Beobachtung<sup>2)</sup> zurück, daß das Diaza-Derivat **1** bereits bei 60°C eine Valenzisomerisierung eingeht. Eine detaillierte Analyse des Reaktionsablaufs ist damals aber daran gescheitert, daß, solange Wasserstoff-Atome in den Ringpositionen vorhanden sind, Folgereaktionen wie [1,5]-Wasserstoff-Verschiebungen und Dehydrierungen auftreten und die Beobachtung der postulierten Isomerisierung verhindern können. Es ist deshalb unser Ziel gewesen, persubstituierte Dihydronaphthaline herzustellen. Bei ihnen würden die erwähnten störenden Komplikationen entfallen. Dadurch wäre eventuell die Chance gegeben, Antworten auf folgende Fragen zu finden: Kann in einem mit zehn gleichen Resten substituierten Dihydronaphthalin infolge einer degenerierten Valenzisomerisierung ein Austausch aller Ringglieder stattfinden und dieser Prozeß anhand eines Koales-

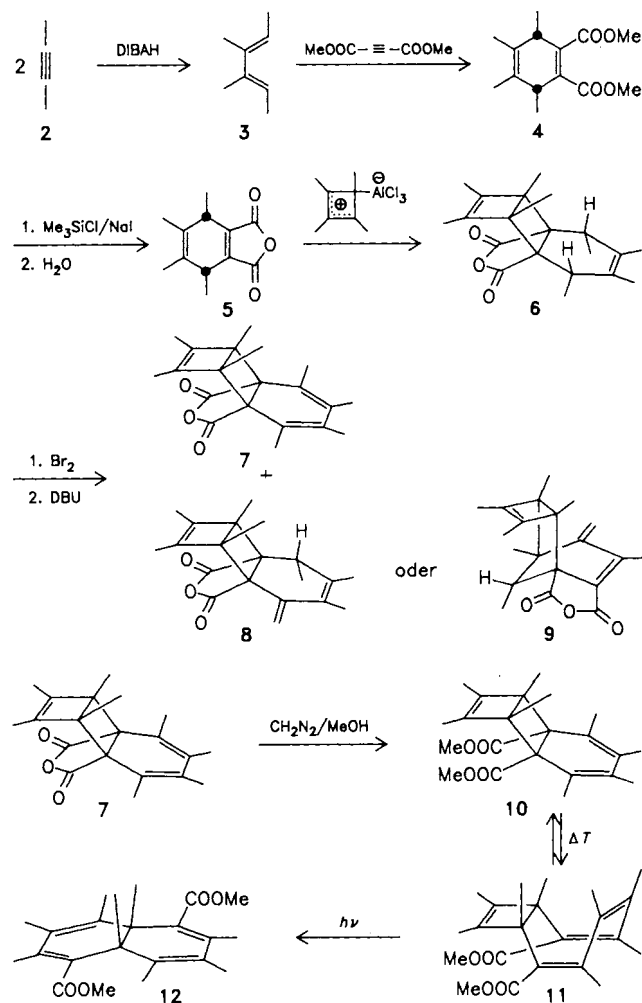
zenz-Phänomens im NMR-Spektrum (Bullvalen-Prinzip) nachgewiesen werden? Inwieweit beeinflusst eine Persubstitution die relativen thermodynamischen Stabilitäten der Valenzisomeren mit unterschiedlichen Ringstrukturen im Vergleich zu der unsubstituierten  $(\text{CH})_{10}$ -Reihe? Aussagen zu derartigen Fragestellungen sind erst jetzt möglich, nach-



dem endlich die beträchtlichen synthetischen Hürden zur Darstellung persubstituierter Dihydronaphthaline überwunden worden sind.

### A. Synthese der persubstituierten *cis*-9,10-Dihydronaphthaline 12 und 16

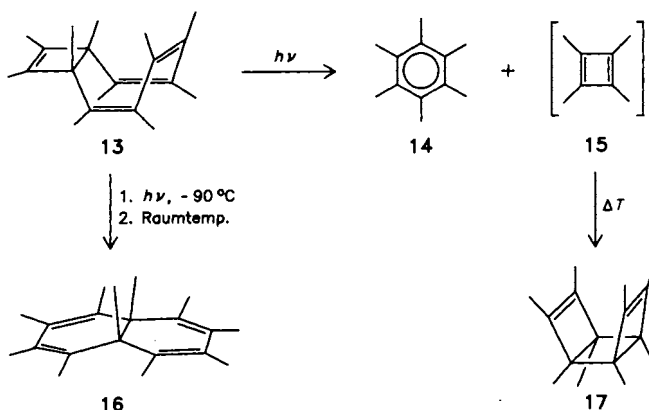
Aus 2-Butin (2) läßt sich durch Umsetzung mit Diisobutylaluminiumhydrid bei 90°C im Autoklaven und anschließende Hydrolyse in 74–80proz. Ausbeute stereospezifisch das (*E,E*)-Tetramethylbutadien 3<sup>3)</sup> herstellen<sup>4)</sup>. Dien 3 reagiert beim Erhitzen quantitativ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zum Dihydrophthalsäureester 4, aus dem sich mit Trimethylchlorosilan/Natriumiodid<sup>5)</sup> in Acetonitril in 58proz. Ausbeute das Anhydrid 5 gewinnen läßt. Dieses addiert bei der Umsetzung mit dem Aluminiumchlorid-



Das Anhydrid 7 ist thermisch wenig stabil und zerfällt in Lösung langsam schon bei Raumtemperatur in Tetramethylcyclobutadien, das sofort dimerisiert, und Tetramethylphthalsäureanhydrid<sup>7)</sup>. Mit Diazomethan in Methanol entsteht aus 7 quantitativ der entsprechende Dimethylester 10. Durch Erhitzen auf etwa 100°C setzt sich 10 mit dem bicyclischen Isomeren 11 ins Gleichgewicht. Das etwa aus gleichen Teilen 10 und 11 bestehende Gemisch läßt sich chromatographisch oder durch fraktionierende Kristallisation trennen.

Bei der Raumtemperaturbelichtung von 11 entsteht, wohl über ein Cyclodecapentaen als Zwischenprodukt, der Dihydronaphthalin-Diester 12. Die Ausbeute ist mit 30% nur mäßig, weil das Produkt selbst nicht photostabil ist und bei verlängerter Belichtungsdauer zerstört wird. Es empfiehlt sich, die Belichtung schon nach einem Teilumsatz von 11 abzubrechen und das unverbrauchte Ausgangsmaterial bei der chromatographischen Aufarbeitung zurückzugewinnen. Das Produkt selbst kristallisiert aus Pentan in farblosen, bei 88–90°C schmelzenden Prismen. Thermisch wandelt es sich in einer noch zu beschreibenden Reaktion in ein tetracyclisches Isomeres um.

Aus dem bicyclischen persubstituierten Diester 11 läßt sich, wie in nachstehender Publikation<sup>8)</sup> eingehend beschrieben wird, der entsprechende permethylierte Kohlenwasserstoff 13 synthetisieren. Die Raumtemperaturbelichtung von 13 sollte – wie im Falle des Diesters 11 – zum entsprechenden permethylierten *cis*-9,10-Dihydronaphthalin 16 führen. Überraschenderweise aber ergibt die Belichtung von Kohlenwasserstoff 13 bei Raumtemperatur in [D<sub>12</sub>]-Cyclohexan ausschließlich die Fragmentierungsprodukte Hexamethylbenzol (14) und Tetramethylcyclobutadien (15), das sofort zum *syn*-Tricyclus 17 dimerisiert. Dagegen führt die Belichtung von 13 in Pentan bei –90°C nach anschließendem Auftauen in Ausbeuten bis zu 30% zu dem permethylierten Zielmolekül 16.



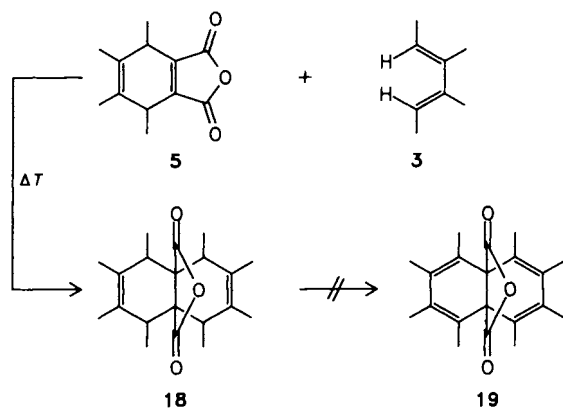
Komplex<sup>6)</sup> mit 68proz. Ausbeute ein Mol Tetramethylcyclobutadien unter Bildung von Anhydrid 6. Aus diesem läßt sich, wie erst nach einer Vielzahl von Versuchen gefunden wurde, durch Bromierung bei –75°C in Essigester und anschließende Dehydrobromierung mit 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU) im Eintopf-Verfahren mit 50- bis 60proz. Ausbeute Anhydrid 7 gewinnen. Dabei ist die Bildung des unerwünschten *exo*-Methylenanhydrids 8 oder 9 nicht zu vermeiden, und dieses wird sogar zum Hauptprodukt, wenn die Reaktionsbedingungen nicht sorgfältig eingehalten werden.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Diester 12 sind auf den ersten Blick ungewöhnlich. Das UV-Maximum (in Ethanol) liegt im Vergleich zu 1,3-Cyclohexadiencarbonsäureestern kurzweilig bei  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ) = 269 nm (4.017). 2,3,4,5-Tetramethyl-5,6-dihydrophthalsäure-dimethylester absorbiert bei  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ) = 295 nm (3.752)<sup>9)</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sollte man für die  $\beta$ -Methyl-Gruppe ein Signal bei  $\delta$  =

2.0–2.2 erwarten. Bei **12** fällt diese  $\text{CH}_3$ -Resonanz mit den anderen olefinischen Methyl-Signalen zusammen ( $\delta = 1.7\text{--}1.8$ ). Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist die chemische Verschiebung für die olefinischen C-Atome auf einen schmalen Bereich ( $\delta = 128.1\text{--}135.3$ ) beschränkt. Hingegen sind die Absorptionen z.B. für den oben erwähnten Dihydrophthalsäureester erwartungsgemäß über eine Spanne von 30 ppm verteilt ( $\delta = 146.6, 139.6, 126.7, 116.7$ ). Die spektroskopischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs **16** sind dagegen relativ leicht zu interpretieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt insgesamt fünf Signale. Dieser Befund spräche gegen Struktur **16**, wenn die beiden Sechsringe planar wären. Geht man aber davon aus, daß die beiden Hälften um die Mittelbindung gegeneinander verdreht sind, und die Inversion des Ringgerüsts gehindert ist, dann hat das Molekül nur noch  $\text{C}_2$ -Symmetrie und man erwartet fünf Absorptionen (das relativ starre *trans*-Decamethyldihydronaphthalin dürfte nur drei Signale geben). Im Experiment findet man für olefinische Methyl-Gruppen vier, durch Homoallyl-Kopplung etwas verbreiterte Singulets. Im Bereich für aliphatische Methyl-Gruppen liegt ein scharfes Singulett für die Methyl-Gruppen am Brückenkopf. In Übereinstimmung damit sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben drei Signalen für die (fünf unterschiedlichen) Methyl-Gruppen Signale für vier olefinische und ein quartäres C-Atom zu erkennen. Das UV-Maximum liegt wie im Diester **12** für persubstituierte Dien-Einheiten relativ kurzweilig bei  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ) = 252 nm (4.210). Diese Daten bedeuten, daß sowohl in Diester **12** als auch im Kohlenwasserstoff **16** die Konjugation der Dien-Systeme gestört ist, was durch die Röntgenstrukturanalysen (vgl. Abschnitt C) bestätigt wird.

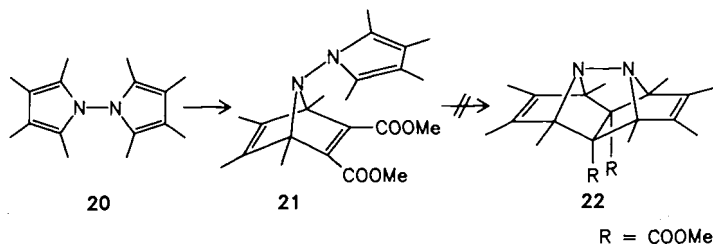
## B. Weitere Syntheseveruche

Vom Blickpunkt der Synthese her gesehen lag es nahe, die Darstellung eines persubstituierten *cis*-9,10-Dihydronaphthalins mit den funktionellen Gruppen in 9- und 10-Position nach dem Muster von Diels-Alder-Reaktionen anzugehen. In diesem Sinne ließ sich aus dem Dihydrophthalsäureanhydrid **5** und überschüssigem Tetramethylbutadien (**3**) bei 140–150°C in 73proz. Ausbeute das Bisaddukt **18** gewinnen. Beim Versuch der Einführung der beiden Dien-Systeme von **19** durch Bromierung/Dehydrobromierung wurden allerdings nur teerige Produkte zusammen

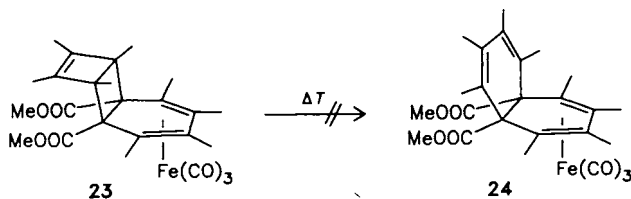


mit geringen und wechselnden Mengen eines noch bromhaltigen, instabilen Bislactons erhalten.

Die Stickstoff-Abspaltung aus dem Domino-Diels-Alder-Produkt **22** sollte glatt die beiden Dien-Systeme erzeugen. Zwar reagierte Octamethylbipyrryl (**20**)<sup>10</sup> mit Acetylendi-carbonsäureester, doch zerfiel das Primäraddukt **21** bevor die zweite Cycloaddition erfolgte<sup>11</sup>. Das Produkt der Umsetzung war Tetramethylphthalsäure-dimethylester.



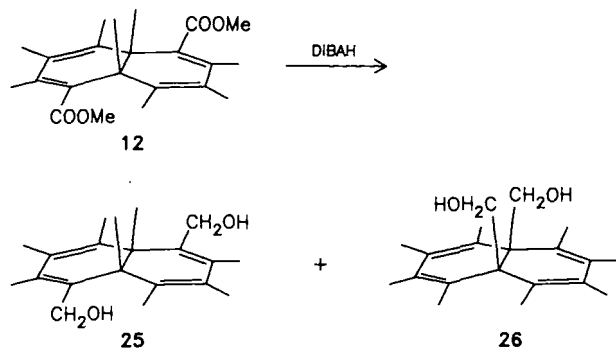
Die disrotatorische Öffnung des Cyclobuten-Ringes in Diester **10** könnte ebenfalls zum entsprechenden Dihydronaphthalin führen, ist aber thermisch „verboten“. Im Experiment bevorzugt das System – wie oben ausgeführt – andere Reaktionswege, nämlich die erlaubte Öffnung der anderen Nullbrücke zum Bicyclus **11**, oder, wenn eine Anhydrid-Brücke diese Möglichkeit ausschließt, eine Fragmentierung in Tetramethylphthalsäureanhydrid und Tetramethylcyclobutadien. Um beide Alternativen auszuschalten, haben wir den Eisentricarbonyl-Komplex **23** des Diesters untersucht. Dieser ist durch Umsetzung von **10** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 66proz. Ausbeute in Form von schön kristallisierenden, klaren, zitronengelben Prismen, die sich am Licht langsam zersetzen, erhältlich. Seine Thermolyse führt leider zur Zersetzung der Substanz, ohne daß ein definiertes Produkt – wie z. B. **24** – auftritt.



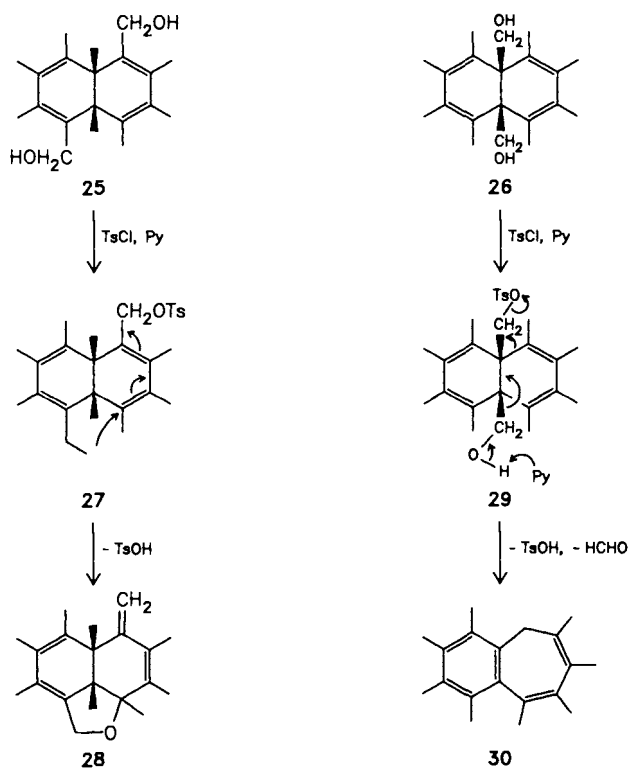
## C. Zusätzliche persubstituierte *cis*-9,10-Dihydronaphthaline durch Derivatisierung von Diester **12**

Diester **12** läßt sich mit Diisobutylaluminiumhydrid bei  $-30^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten zum entsprechenden Di-carbinol **25** reduzieren. Dieses kristallisiert aus Ether als farbloser Feststoff aus, ist aber in Lösung wenig stabil, was am Auftreten zusätzlicher NMR-Signale sowohl im olefinischen als auch im Bereich der Methyl-Signale beim bloßen Stehenlassen nach kurzer Zeit erkennbar ist. Wird die Reduktion mit mehrstündiger Reaktionszeit bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt, isoliert man als Hauptprodukt das umgelagerte Diol **26** als feinkörnige, in den üblichen Lösungsmitteln schwerlösliche, zersetzliche Kristalle, während **25** nur Nebenprodukt ist. Ersteres zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum statt der zu erwartenden zwei Methyl-Signale vier gleich intensive

Singulett für olefinische Methyl-Gruppen und die Methylen-Protonen als AB-System, eine Erscheinung, die auch bei dem anschließend beschriebenen zugehörigen Dimethylether **32** beobachtet und dort diskutiert wird.



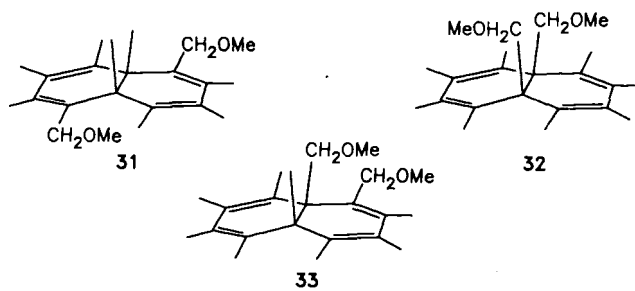
Tosylate werden im allgemeinen durch Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert. Im Falle der beiden Dicarbinole **25** und **26** bietet sich mit dieser Methode über die Tosylate ein Zugang zum Decamethyl-*cis*-1,6-dihydronaphthalin an. Bei der Umsetzung von Diol **25** unter den üblichen Bedingungen mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin wird aber, wahrscheinlich über die Bildung des Monotosylats **27**, in 45proz. Ausbeute nur der unsymmetrische Ether **28** als farbloses, unbeständiges Öl isoliert.



Wird das Dicarbinol **26** eingesetzt, erhält man ebenfalls kein tosyliertes Produkt. In 75proz. Ausbeute bildet sich ein Kohlenwasserstoff, dem aufgrund seiner spektroskopischen Daten die Struktur des Benzocycloheptatriens **30** zukommt. Wahrscheinlich erfolgt auf der Stufe des Monotosylats **29**

unter Ringerweiterung zum Tropiliden-System die Eliminierung der Tosylat-Gruppe unter gleichzeitigem Verlust eines Formaldehyd-Moleküls. Verbindung **30** ist ein schwach autoxidables, farbloses Öl, das sich chromatographisch reinigen läßt. Die Methylen-Gruppe ergibt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein AB-System bei  $\delta = 3.0$ , das sich auch bei einer erhöhten Meßtemperatur bis 187°C nicht einmal andeutungsweise verbreitert. Das läßt auf eine gehinderte Inversion des Siebenrings schließen, mit einer Inversionsbarriere, die deutlich höher als 23 kcal/mol sein muß.

Um die Handhabbarkeit der Reduktionsprodukte von Diester **12** zu verbessern, haben wir die reinen Dirole oder Diol-Gemische mit Diazomethan in Gegenwart von Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub> in die entsprechenden Dimethylester übergeführt. Dabei entsteht neben etwas polymerer Substanz ein Gemisch von drei (!) sich durch die Stellung der Methoxymethyl-Gruppen unterscheidenden Dihydronaphthalinen. Zur chromatographischen Auftrennung der drei Positionisomeren ist es notwendig, alle Arbeitsgänge deutlich unterhalb Raumtemperatur und möglichst rasch auszuführen. Das Isomere mit dem niedrigsten *R<sub>F</sub>*-Wert leitet sich vom Diol **25** ab, mit den CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>-Gruppen in der 1- und 5-Position des Dihydronaphthalin-Systems, hat also Struktur **31**. Aufgrund der Ähnlichkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gehört das am wenigsten polare Isomere zu dem schwerlöslichen Dicarbinol **26**. Wie schon erwähnt, treten im Falle von **32** insgesamt vier Methyl-Signale gleicher Intensität und ein AB-Muster für die Methylen-Protonen auf. Das bedeutet, daß sich sowohl beim Dicarbinol **26** als auch beim Ether **32** das Molekül bevorzugt in einer um die Mittelbindung verdrehten Konformation mit einer beträchtlichen Energiebarriere für das „Umklappen“ befindet. Das NMR-Spektrometer „sieht“ in dieser „eingefrorenen“ Stellung vier Paare von nicht äquivalenten olefinischen CH<sub>3</sub>-Gruppen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum registriert man bei -30°C in gleicher Weise vier statt zwei Methyl-Signale. Hingegen geben die olefinischen C-Atome bei dieser Temperatur nur zwei Signale. Da auch das Decamethyl-*cis*-9,10-dihydronaphthalin (Abschnitt A) im Protonenspektrum fünf (statt drei) Methyl-Signale zeigt, ist wohl bei allen persubstituierten Dihydronaphthalinen eine beträchtliche Energiebarriere zwischen den beiden Konformeren vorhanden.



Das dritte Methylierungsprodukt ist unsymmetrisch. Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß sich eine CH<sub>3</sub>- und eine CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>-Gruppe in Brückenkopfsposition befinden. Damit gibt es im Prinzip vier Anordnungsmöglichkeiten für die beiden Methoxymethyl-Gruppen: 1,9; 1,10; 2,9 und 2,10.

Eine Entscheidung, welche Kombination hier vorliegt, ist aufgrund der spektroskopischen Daten schwer. Ein Vergleich der NMR-Spektren liefert ein Indiz dafür, daß es sich um das 1,9-Isomere **33** handelt, denn sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ergeben sich nahezu additiv aus den Spektren der beiden symmetrischen Isomeren.

#### D. Molekülstruktur der Dihydronaphthalin-Derivate **12** und **16**

Die Kristall- und Strukturdaten für **12** und **16** sind in Tab. 1, Ortskoordinaten und äquivalente  $U$ -Werte in Tab. 2, die Bindungslängen in Tab. 3, die wichtigsten Bindungswinkel in Tab. 4 und Torsionswinkel in Tab. 5 gegenübergestellt. Schematische Strukturbilder für **12** und **16** sind in Abb. 1 und Abb. 2 wiedergegeben.

Tab. 1. Kristall- und Strukturdaten für **12** und **16**

	<b>12</b>	<b>16</b>
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$
Zelle: $a$ [Å]	12.197(3)	9.143(3)
$b$ [Å]	9.203(1)	11.819(4)
$c$ [Å]	19.537(4)	15.899(6)
$\beta$ [°]	107.24(2)	105.33(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2094.5(8)	1656(1)
$Z$	4	4
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Meßtemperatur	Raumtemp.	123 K
Dichte (ber.)	1.137	1.085
Strahlung	Mo- $K_\alpha$	Mo- $K_\alpha$
Meßbereich ( $2\theta$ ) [°]	3–50	3–45
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.07	0.06
Gesamtzahl unabhängiger Intensitäten	4719	2149
davon beobachtet	2561	1706
Beobachtungsgrenze [ $F_o \geq \sigma(F)$ ]	4	3.5
verfeinerte Parameter	275	211
$R$	0.068	0.051
$R_w$	0.081	0.049
Gewichtung $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + G \cdot F_o^2]$		
$G =$	0.00299	0.00038
Restelektronendichte [ $\text{e}/\text{Å}^3$ ]	0.32	0.25

Bemerkungen: Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren, die Wasserstoff-Atome mit fixiertem C–H-Abstand von 0.96 Å sowie H–C–H-Winkel von 109.5° und gruppenweisen gleichen isotropen Temperaturfaktoren berechnet.

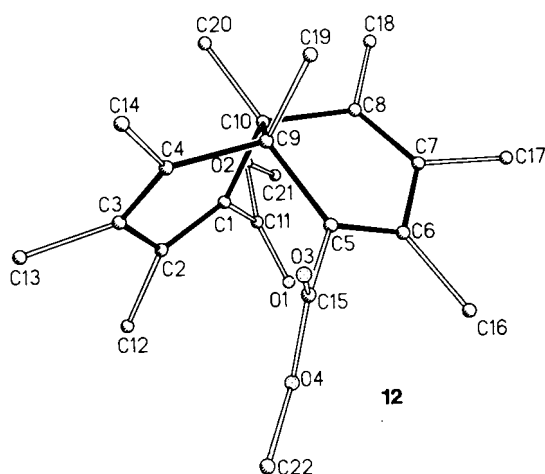
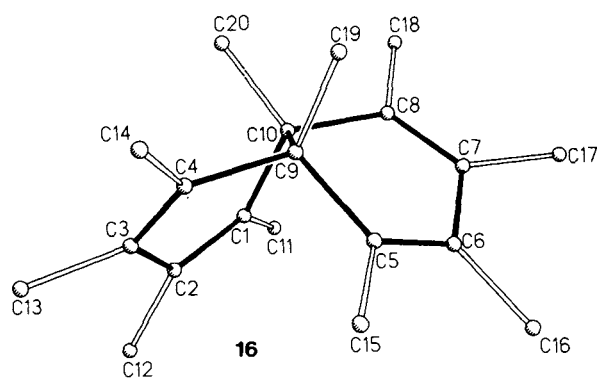


Abb. 1. Molekülstruktur von *cis*-9,10-Dihydronaphthalindiester **12**

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) [Å<sup>2</sup>] für **12** (oben) und **16** (unten)

	x	y	z	$U_{eq}$
C(1)	1648(2)	3551(3)	8514(2)	44(1)*
C(2)	2228(3)	4619(4)	8308(2)	57(1)*
C(3)	2849(3)	4284(5)	7789(2)	71(2)*
C(4)	3179(3)	2932(6)	7723(2)	74(2)*
C(5)	3746(3)	1951(3)	8974(2)	46(1)*
C(6)	3464(3)	1474(3)	9548(2)	50(1)*
C(7)	2349(3)	751(4)	9441(2)	66(2)*
C(8)	1506(3)	937(4)	8827(2)	62(1)*
C(9)	2932(3)	1752(4)	8214(2)	55(1)*
C(10)	1696(3)	1984(4)	8261(2)	51(1)*
C(11)	943(3)	3830(4)	8994(2)	59(1)*
C(12)	2218(4)	6151(4)	8570(3)	94(2)*
C(13)	3086(5)	5560(8)	7355(4)	132(3)*
C(14)	3766(5)	2492(10)	7171(3)	136(3)*
C(15)	4887(3)	2574(4)	9016(2)	51(1)*
C(16)	4275(4)	1578(5)	10297(2)	72(2)*
C(17)	2209(5)	-203(7)	10041(3)	115(3)*
C(18)	364(4)	142(6)	8673(4)	108(2)*
C(19)	3100(5)	194(6)	7968(3)	99(2)*
C(20)	807(3)	1793(5)	7523(2)	78(2)*
C(21)	-932(4)	3659(7)	9113(3)	107(3)*
C(22)	6212(4)	4474(6)	9471(3)	96(2)*
O(1)	1266(3)	4306(5)	9587(2)	111(2)*
O(2)	-160(2)	3469(3)	8686(2)	70(1)*
O(3)	5537(2)	2050(3)	8730(2)	79(1)*
O(4)	5111(2)	3787(3)	9399(2)	66(1)*
C(1)	2613(2)	3070(2)	8845(1)	22(1)*
C(2)	2146(2)	3478(2)	9522(1)	24(1)*
C(3)	994(2)	2852(2)	9843(1)	24(1)*
C(4)	82(2)	2101(2)	9325(1)	24(1)*
C(5)	-639(2)	2899(2)	7797(1)	22(1)*
C(6)	-239(2)	3186(2)	7067(1)	22(1)*
C(7)	989(2)	2561(2)	6824(1)	22(1)*
C(8)	2001(2)	1965(2)	7431(1)	23(1)*
C(9)	198(2)	1940(2)	8381(1)	21(1)*
C(10)	1901(2)	1978(2)	8384(1)	21(1)*
C(11)	3910(3)	3565(2)	8548(2)	31(1)*
C(12)	2801(3)	4529(2)	10021(2)	35(1)*
C(13)	932(3)	3106(2)	10770(2)	36(1)*
C(14)	-1115(3)	1438(2)	9620(2)	38(1)*
C(15)	-1980(3)	3422(2)	8037(2)	32(1)*
C(16)	-1051(3)	4110(2)	6469(1)	29(1)*
C(17)	997(3)	2613(2)	5872(1)	30(1)*
C(18)	3289(3)	1315(2)	7223(2)	34(1)*
C(19)	-538(3)	822(2)	7981(2)	28(1)*
C(20)	2754(3)	968(2)	8904(2)	27(1)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Abb. 2. Molekülstruktur von *cis*-9,10-Dihydronaphthalin 16

Tab. 3. Bindungslängen [Å]

	12	16
C(1)–C(2)	1.339 (5)	1.347 (3)
C(1)–C(10)	1.531 (5)	1.541 (3)
C(1)–C(11)	1.472 (6)	1.507 (3)
C(2)–C(3)	1.468 (6)	1.484 (3)
C(2)–C(12)	1.502 (6)	1.510 (3)
C(3)–C(4)	1.326 (7)	1.341 (3)
C(3)–C(13)	1.525 (9)	1.518 (3)
C(4)–C(9)	1.536 (6)	1.542 (3)
C(4)–C(14)	1.516 (8)	1.517 (4)
C(5)–C(6)	1.342 (5)	1.348 (3)
C(5)–C(9)	1.534 (4)	1.535 (3)
C(5)–C(15)	1.484 (5)	1.509 (3)
C(6)–C(7)	1.472 (5)	1.477 (3)
C(6)–C(16)	1.507 (4)	1.508 (3)
C(7)–C(8)	1.339 (5)	1.345 (3)
C(7)–C(17)	1.515 (8)	1.516 (3)
C(8)–C(10)	1.535 (5)	1.542 (3)
C(8)–C(18)	1.522 (6)	1.514 (3)
C(9)–C(10)	1.553 (5)	1.557 (3)
C(9)–C(19)	1.545 (7)	1.541 (3)
C(10)–C(20)	1.537 (5)	1.540 (3)
C(11)–O(1)	1.191 (5)	
C(11)–O(2)	1.343 (4)	
C(15)–O(3)	1.199 (5)	
C(15)–O(4)	1.326 (4)	
C(21)–O(2)	1.440 (7)	
C(22)–O(4)	1.453 (6)	

Sowohl in Diester **12** als auch in Kohlenwasserstoff **16** sind die beiden Sechsringe erheblich gegeneinander verdreht, so daß die Wasserstoff-Atome der beiden Brückenkopf-Methyl-Gruppen sich auf 2.315 Å (**12**) bzw. 2.330 Å (**16**) nähern und damit praktisch eine ideale *gauche*-Konformation einnehmen (Torsionswinkel C19–C9–C10–C20 –62.9° in **12** bzw. –58.4° in **16**). Damit verbunden ist eine Verdrehung der Bindungen C2–C3 bzw. C6–C7 (Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 und C5–C6–C7–C8 –23.9° und –19.3° für **12**, –20.7° und –20.3° für **16**), was eine Ver-

Tab. 4. Bindungswinkel [°]

	12	16
C(2)–C(1)–C(10)	121.4(3)	119.8(2)
C(2)–C(1)–C(11)	121.6(3)	123.6(2)
C(10)–C(1)–C(11)	117.1(3)	116.4(2)
C(1)–C(2)–C(3)	118.7(3)	120.0(2)
C(1)–C(2)–C(12)	121.9(4)	123.3(2)
C(3)–C(2)–C(12)	119.4(4)	116.6(2)
C(2)–C(3)–C(4)	119.8(4)	120.1(2)
C(2)–C(3)–C(13)	116.4(4)	116.5(2)
C(4)–C(3)–C(13)	123.8(5)	123.4(2)
C(3)–C(4)–C(9)	118.9(4)	119.2(2)
C(3)–C(4)–C(14)	122.7(5)	122.3(2)
C(9)–C(4)–C(14)	118.4(5)	118.5(2)
C(6)–C(5)–C(9)	121.2(3)	120.0(2)
C(6)–C(5)–C(15)	123.3(3)	122.5(2)
C(9)–C(5)–C(15)	115.3(3)	117.3(2)
C(5)–C(6)–C(7)	119.0(3)	119.8(2)
C(5)–C(6)–C(16)	122.2(3)	121.6(2)
C(7)–C(6)–C(16)	118.7(3)	118.6(2)
C(6)–C(7)–C(8)	120.1(4)	120.1(2)
C(6)–C(7)–C(17)	117.6(3)	116.4(2)
C(8)–C(7)–C(17)	122.3(4)	123.5(2)
C(7)–C(8)–C(10)	119.0(3)	119.4(2)
C(7)–C(8)–C(18)	122.0(4)	122.5(2)
C(10)–C(8)–C(18)	118.9(3)	118.1(2)
C(4)–C(9)–C(5)	109.2(3)	110.1(2)
C(4)–C(9)–C(10)	108.3(3)	108.6(2)
C(5)–C(9)–C(10)	106.7(3)	108.6(2)
C(4)–C(9)–C(19)	113.2(4)	111.9(2)
C(5)–C(9)–C(19)	107.7(3)	106.9(2)
C(10)–C(9)–C(19)	111.5(3)	110.7(2)
C(1)–C(10)–C(8)	109.3(3)	110.4(2)
C(1)–C(10)–C(9)	106.2(3)	108.8(2)
C(8)–C(10)–C(9)	108.3(3)	108.4(2)
C(1)–C(10)–C(20)	109.0(3)	107.7(2)
C(8)–C(10)–C(20)	112.9(3)	111.5(2)
C(9)–C(10)–C(20)	110.8(3)	110.1(2)
C(1)–C(11)–O(1)	126.7(3)	
C(1)–C(11)–O(2)	111.6(3)	
O(1)–C(11)–O(2)	121.7(4)	
C(5)–C(15)–O(3)	123.9(3)	
C(5)–C(15)–O(4)	112.9(3)	
O(3)–C(15)–O(4)	123.2(3)	
C(11)–O(2)–C(21)	116.8(3)	
C(15)–O(4)–C(22)	116.8(4)	

minderung der Konjugation der Dien-Systeme zur Folge hat. Eine signifikante Verlängerung der zentralen Bindung C2–C3 im Vergleich zum Butadien ist nicht zu beobachten. Bei Diester **12** bilden die Ebenen der beiden Methoxycarbonyl-Gruppen (O1, C11, O2 bzw. O3, C15, O4) mit den Ebenen der Atome C2, C1, C10 bzw. C9, C5, C6 Winkel von 59.8° bzw. 59.6°, wodurch der Verdacht bestätigt ist, daß die Konjugation der Dien-Einheiten mit den Carbonyl-

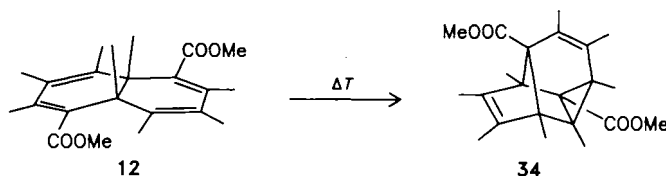
Tab. 5. Torsionswinkel

				12	16
C10	C1	C2	C3	4.6	2.4
C10	C1	C2	C12	-178.0	178.8
C11	C1	C2	C3	-175.8	-172.1
C11	C1	C2	C12	1.6	4.3
C1	C2	C3	C4	-23.9	-20.7
C1	C2	C3	C13	156.6	158.8
C12	C2	C3	C4	158.6	162.6
C12	C2	C3	C13	-20.9	-17.8
C2	C3	C4	C9	-2.0	-2.8
C2	C3	C4	C14	176.6	180.0
C13	C3	C4	C9	177.5	177.7
C13	C3	C4	C14	-3.9	0.5
C9	C5	C6	C7	-0.2	1.0
C9	C5	C6	C16	176.4	178.9
C15	C5	C6	C7	-174.4	-173.8
C15	C5	C6	C16	2.3	4.1
C5	C6	C7	C8	-19.3	-20.3
C5	C6	C7	C17	160.1	158.2
C16	C6	C7	C8	163.9	161.7
C16	C6	C7	C17	-16.7	-19.8
C6	C7	C8	C10	-3.7	-2.2
C6	C7	C8	C18	176.2	-179.6
C17	C7	C8	C10	176.9	179.4
C17	C7	C8	C18	-3.2	2.1
C3	C4	C9	C5	-73.3	-79.0
C3	C4	C9	C10	42.5	39.8
C3	C4	C9	C19	166.6	162.2
C14	C4	C9	C5	108.1	98.3
C14	C4	C9	C10	-136.2	-142.9
C14	C4	C9	C19	-12.0	-20.4
C6	C5	C9	C4	154.5	155.0
C6	C5	C9	C10	37.7	36.2
C6	C5	C9	C19	-82.1	-83.3
C15	C5	C9	C4	-30.9	-29.9
C15	C5	C9	C10	-147.7	-148.7
C15	C5	C9	C19	92.5	91.8
C2	C1	C10	C8	151.7	153.6
C2	C1	C10	C9	35.1	34.8
C2	C1	C10	C20	-84.4	-84.5
C11	C1	C10	C8	-27.9	-31.5
C11	C1	C10	C9	-144.5	-150.3
C11	C1	C10	C20	96.0	90.4
C7	C8	C10	C1	-73.4	-79.8
C7	C8	C10	C9	41.9	39.2
C7	C8	C10	C20	165.0	160.5
C18	C8	C10	C1	106.7	97.6
C18	C8	C10	C9	-138.0	-143.3
C18	C8	C10	C20	-14.9	-22.0
C4	C9	C10	C1	-55.3	-53.0
C4	C9	C10	C8	-172.6	-173.0
C4	C9	C10	C20	63.0	64.8
C5	C9	C10	C1	62.2	66.8
C5	C9	C10	C8	-55.1	-53.3
C5	C9	C10	C20	-179.5	-175.4
C19	C9	C10	C1	179.5	-176.2
C19	C9	C10	C8	62.2	63.8
C19	C9	C10	C20	-62.2	-58.4
C2	C1	C11	O2	120.5	
C2	C1	C11	O1	-59.8	
C10	C1	C11	O2	-59.9	
C10	C1	C11	O1	119.8	
C6	C5	C15	O4	-63.1	
C6	C5	C15	O3	117.7	
C9	C5	C15	O4	122.4	
C9	C5	C15	O3	-56.8	
O1	C11	O2	C21	-1.2	
C1	C11	O2	C21	178.5	
O3	C15	O4	C22	-0.9	
C5	C15	O4	C22	179.9	

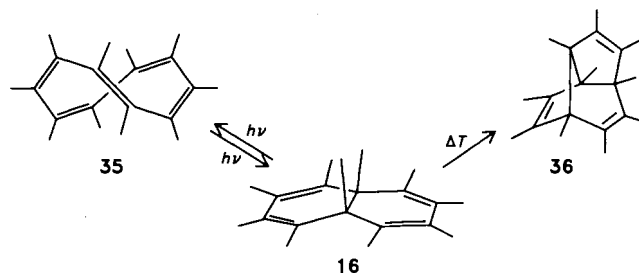
Gruppen unterbrochen ist. Interessant ist auch, daß dabei eine Carbonyl-Gruppe zur Moleküloberseite weist, während die andere sich auf der Bauchseite befindet. Geht man davon aus, daß die Molekülgeometrie im zeitlichen Mittel im gelösten Zustand ähnlich ist, finden damit die geringen Differenzen der  $\delta$ -Werte für die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der olefinischen Kohlenstoff-Atome und das wider Erwarten undifferenzierte Signal für alle drei Arten olefinischer Methyl-Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine plausible Erklärung. Auch die relativ kurzwellige UV-Absorption paßt in dieses Bild.

#### E. Valenzisomerisierungen der persubstituierten *cis*-9,10-Dihydronaphthaline

Dihydronaphthalin-Diester **12** isomerisiert thermisch in Lösung entgegen den Erwartungen nicht zu neuen Stellungsisomeren. Dagegen bildet sich in gelöstem Zustand langsam schon bei Raumtemperatur das Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion mit der Struktur **34** aus, weshalb Lösungen von **12** vorsichtshalber im Kühlschrank aufzubewahren sind. Von Verbindungen dieses Typs ist umgekehrt bekannt, daß sie thermische Vorläufer für *cis*-9,10-Dihydronaphthaline sind<sup>12)</sup>. In der persubstituierten Reihe allerdings scheint der Einfluß der Substituenten das Gleichgewicht auf die Seite des tetracyclischen Systems zu verschieben.



Der permethylierte Kohlenwasserstoff **16** zeigt beim Erhitzen nicht das erhoffte Koaleszenz-Phänomen im NMR-Spektrum [selbst die Mittelung durch die „Rotation um die zentrale Bindung“ (Abschnitt A) wird nicht beobachtet], sondern isomerisiert irreversibel ab 160°C zu dem permethylierten Lumibullvalen **36**.



Die Raumtemperaturbelichtung von **16** führt nicht wie bei Diester **12** zur Zersetzung, sondern in einer Gleichgewichtsreaktion zu einem weiteren Isomeren. Die NMR-Daten zeigen, daß es sich dabei um eine monocyclische Verbindung handelt. Aufgrund von Modellbetrachtungen könnte das Photoprodukt das permethylierte (1*E*,3*Z*,5*Z*,7*Z*,9*Z*)-Cyclodecapentaen **35** sein. Der genaue Beweis dafür steht noch aus.

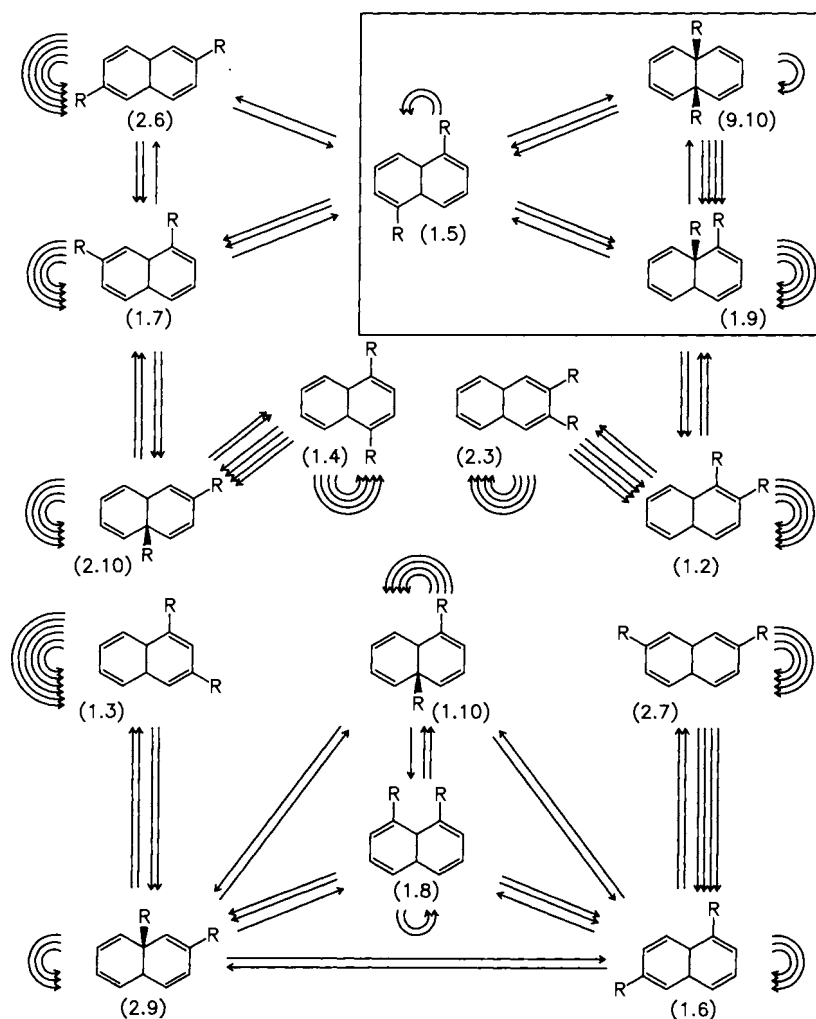
Die besten Kandidaten für das Studium der Valenzisomerisierungen von persubstituierten Dihydronaphthalinen sind die Ether **31**, **32** und **33**. In Lösung reagiert jeder der drei Dimethylether schon bei Raumtemperatur zu einem Isomerengemisch, das vergleichbare Mengen aller drei Stellungsisomeren enthält. Sowohl  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als auch anhand von Dünnschichtchromatogrammen lassen sich die ersten Anzeichen der Isomerisierung am Auftreten neuer Signale bzw. Flecke bereits innerhalb von 10–15 Minuten erkennen. Dabei bilden sich signifikant etwa gleich schnell die beiden fehlenden Diether aus. Das bedeutet, daß das zweite Isomere nicht Zwischenprodukt bei der Entstehung des dritten sein kann. Die völlige Einstellung des Gleichgewichts dauert in  $[\text{D}_6]$ Benzol ungefähr einen Tag. Das Verhältnis der Isomeren ist dann annähernd 1:1:1.

Im Falle der unveretherten Dirole ist anzunehmen, daß auch hier drei isomere Dicarbinole im Spiel sind, wobei **25** das primäre Produkt ist, während bei verlängerter Reaktionszeit die beiden anderen Dirole (oder ihre Aluminate) mitentstehen und das symmetrische Isomere **26** als das am schwersten lösliche als Hauptprodukt anfällt.

## F. Diskussion

Zwei Fragen gilt es zu klären: 1. Nach welchem Mechanismus isomerisieren die Methoxy-Derivate **31**, **32** und **33** (bzw. die entsprechenden Dirole)? 2. Warum werden gerade diese drei von den fünfzehn möglichen Stellungsisomeren (Schema 1) beobachtet?

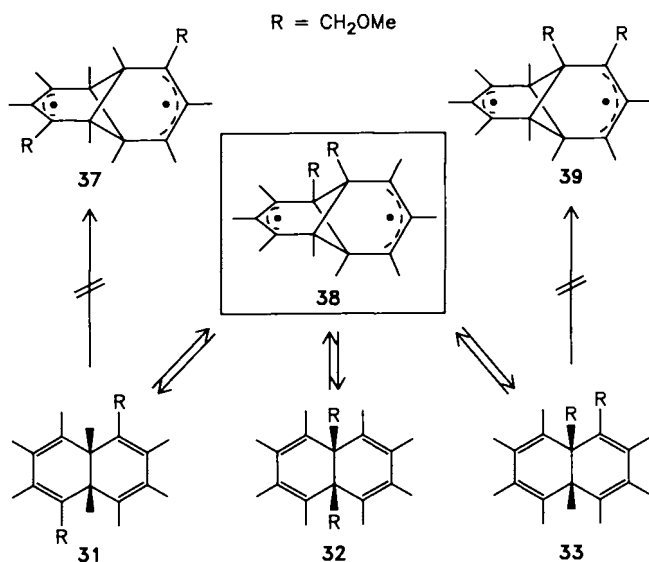
Untersucht man die fünf in der Literatur<sup>13–16</sup> diskutierten Mechanismen für die Isomerisierungen im *cis*-9,10-Dihydronaphthalin-System {a) electrocyclische Ringöffnung zum Cyclodecapentaen mit anschließender Recyclisierung, b) sigmatrope [3,3]-Bindungsverschiebung (Cope-Umlagerung), c) intramolekulare Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Cycloreversion, d) [1,5]-C-Verschiebung und e) Isomerisierung über ein tricyclisches Diradikal vom Typ **38**} daraufhin, ob sie die drei beobachteten Isomeren **31**–**33** – und nur diese – miteinander verknüpfen, wird klar, daß nur zwei Alternativen in Betracht kommen, nämlich die [1,5]-C-Ringwanderung und die Isomerisierung über ein tricyclisches Diradikal im Sinne von Alder und Grimme<sup>15</sup>. Weil sich aus einer reinen Komponente die beiden anderen parallel in etwa gleichem Ausmaß bilden, bleibt aber letztlich



Schema 1. Vollständige Darstellung der prinzipiell möglichen Isomerisierungen zweifach substituerter *cis*-9,10-Dihydronaphthaline über diradikalische Zwischenprodukte vom Typ **38**. Einfacher Pfeil: eine Reaktionsmöglichkeit; doppelter Pfeil: zwei Reaktionsmöglichkeiten usw. Die für den Fall der Diether **31**–**33** relevanten Isomerisierungen sind eingekreist



nur die letztgenannte Möglichkeit übrig. Diradikal **38** ist nach diesem Mechanismus das Zwischenprodukt für die drei Stellungsisomeren **31**–**33**. Je nachdem, welche der vier Bindungen des zentralen Vierrings dann bricht, entstehen **31**, **32** oder **33** bzw. dessen Spiegelbild. Umgekehrt kann prinzipiell aus den Diethern **31** und **33** nicht nur das Diradikal **38** gebildet werden, sondern aus **31** auch das mit der Struktur **37** und aus **33** Diradikal **39**. Wie leicht zu sehen ist, würden dann aber zusätzlich aus **37** 2,6- und 1,7-substituierte Verbindungen und aus **39** 1,2-Isomere resultieren. Weitere Folgereaktionen könnten zu einer Äquilibration von insgesamt neun Isomeren führen (Schema 1, oberer Teil). Da das nicht der Fall ist, muß **38** aus energetischen Gründen gegenüber den beiden anderen Diradikalen **37** und **39** bevorzugt sein. In der Tat sind die sterischen Wechselwirkungen am geringsten, wenn die beiden großen Methoxymethyl-Gruppen am zentralen Vierring stehen. Damit ist beantwortet, warum nur die drei Stellungsisomeren **31**–**33** (rechtes oberes Segment in Schema 1) am Gleichgewicht teilnehmen.



Die Hoffnung, beim permethylierten Dihydronaphthalin **16** infolge der degenerierten Valenzisomerisierung<sup>13)</sup> oberhalb der Koaleszenztemperatur im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal für alle zehn Methyl-Gruppen zu finden, hat sich nicht erfüllt. Dies heißt nicht, daß dieser Prozeß nicht abläuft. Nimmt man dafür eine ähnliche Aktivierungsenergie wie für die Isomerisierung der Ether **31**–**33** (rund 25 kcal/mol) an, läßt sich die Koaleszenztemperatur zu etwa 160–200°C abschätzen. Dieser Punkt kann aber nicht erreicht werden, weil zuvor der irreversible Übergang in das Lumibullvalen **36** stattfindet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

**Röntgenstrukturanalyse der cis-9,10-Dihydronaphthaline 12 und 16:** Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan-Lösungen gezüchtet. Die relevanten Strukturdaten sind in den Tab. 1–5 angegeben<sup>17)</sup>.

(2*E*,4*E*)-3,4-Dimethyl-2,4-hexadien (**3**): Verteilt auf drei 100-ml-Stahlautoklaven wurden 240 ml 25proz. HAl(*i*Bu)<sub>2</sub>-Lösung (in Toluol) (50.4 g, 354 mmol) und 75 ml (51 g, 943 mmol) 2-Butin in einem Ölbad 30 h auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt in eine Mischung aus 800 g Eis und 150 g konz. Schwefelsäure gegossen, nach 30min. intensivem Rühren die wäßrige Phase abgetrennt und diese noch zweimal mit wenig Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Pentan sowie ca. 80 ml Toluol über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne abgetrennt. Das restliche Tetramethylbutadien/Toluol-Gemisch wurde entweder zur Gewinnung von reinem Butadien **3** an einer Drehbandkolonne fraktioniert oder für die nachfolgende Diels-Alder-Reaktion als Gemisch aufgefangen. Aus zwei Ansätzen wurden nach Destillation 57.3 g Butadien **3** [73.5% bezogen auf eingesetztes HAl(*i*Bu)<sub>2</sub>] erhalten.

3,4,5,6-Tetramethyl-1,4-cyclohexadien-cis-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**4**): 15.8 g (144 mmol) Butadien **3** wurden im Gemisch mit etwa 30 ml Toluol (aus der Darstellung von **3**) mit der äquivalenten Menge (20.4 g, 144 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt. Nach 3stdg. Sieden unter Rückfluß und Abdestillieren des Toluols i. Vak. wurden durch Destillation 35.0 g (97%) **4** erhalten. – Sdp. 100°C/0.04 Torr, Schmp. 53–55°C (aus Petroläther). – IR (CCl<sub>4</sub>): ν = 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1645 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz, 6H), 1.70 (s, 6H), 2.84 (q, J = 7 Hz, 2H), 3.68 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.3 (C=O), 138.8, 128.1, 52.0 (OCH<sub>3</sub>), 39.1 (d, C-3,6), 20.9, 16.9.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (252.3) Ber. C 66.65 H 7.99  
Gef. C 66.80 H 7.88

3,4,5,6-Tetramethyl-1,4-cyclohexadien-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**5**): 35.0 g (139 mmol) Diester **4** wurden mit 70.0 g (470 mmol) getrocknetem Natriumiodid, 70.0 g (640 mmol) Trimethylchlorosilan und 100 ml Acetonitril unter Luftausschluß und intensivem Rühren 2.5 d zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gemisch aus 250 g Eis, 250 g Wasser und 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegossen, die wäßrige Phase nach 5min. Rühren abgetrennt und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit salzsaurer Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung entfärbt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und das zurückbleibende Öl noch in der Wärme mit einigen ml Ether vermischt, wobei die Kristallisation des Anhydrids einsetzte. Es wurden 15.5 g rohes Anhydrid **5** erhalten. Aus der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit konnten weitere 2.4 g isoliert werden. Umkristallisieren aus Ether lieferte 16.7 g (58%) farblose Kristalle. – Schmp. 102–103°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): ν = 1845 cm<sup>-1</sup> und 1765 (Anhydrid). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (d, J = 7 Hz, 6H), 1.75 (s, 6H), 3.07 (q, J = 7 Hz, 2H). C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84  
Gef. C 69.80 H 6.53

2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid<sup>18)</sup> (**6**): In einer ausgeheizten Apparatur wurde unter Schutzgas durch Zutropfen von 2.70 g (50.0 mmol) 2-Butin zu einer Suspension von 3.36 g (25.3 mmol) AlCl<sub>3</sub> (subl., Merck) in 40 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –10°C eine Lösung des Tetramethylcyclobutadien-Aluminiumtrichlorid-Komplexes hergestellt. Nach weiterem 15min. Rühren wurde eine Lösung von 2.06 g (10.0 mmol) Anhydrid **5** in 20 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb 20 min bei –10 bis –15°C zusetztropft. Die entstandene dunkelbraune Lösung wurde sogleich auf ein Gemisch aus Eis und 20proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die wäßrige Phase abgetrennt und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig Wasser ge-

waschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. und Säulenchromatographie (Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm, Merck;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) der erhaltenen Kristallmasse lieferte neben 1.33 g eines Kohlenwasserstoff-Gemisches 2.61 g noch etwas verunreinigtes Anhydrid **6**. Umkristallisation aus Ether ergab 2.00 g (64%) farblose Kristalle. — Schmp. 173–174°C. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu = 1850 \text{ cm}^{-1}$  und 1770 (Anhydrid). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (s, 6H), 1.10 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6H), 1.50 (s, 6H), 1.77 (s, 6H), 2.42 (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (314.4) Ber. C 76.40 H 8.33  
Gef. C 76.47 H 8.18

*2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (7)*: Eine Lösung von 1.26 g (4.00 mmol) **6** in 170 ml trockenem Essigester wurde unter Feuchtigkeitsausschluß auf  $-75^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach Zuspitzen von 1.60 g (10.0 mmol) Brom in 2.5 ml Essigester rührte man 2.5 h bei  $-75^\circ\text{C}$ . Anschließend wurden 4.00 g (26.3 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), gelöst in 12 ml Essigester, unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 min zugetropft. Die entstandene gelbe Suspension ließ man ca. 12 h unter Rühren aufwärmen. Dann wurde 5 h bei  $20^\circ\text{C}$  nachgerührt, die jetzt weißliche Mischung in 250 ml eiskalte 0.2 N NaOH gegossen, die wäßrige Phase abgetrennt und diese dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels engte man das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ein, saugte die abgeschiedenen Kristalle ab und erhielt 0.76 g (61%) Anhydrid **7** als farblose Kristalle. — Schmp. 136–137°C (aus Ether). — IR (KBr):  $\nu = 1815 \text{ cm}^{-1}$  und 1770 (Anhydrid), 1440, 1205. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 302 nm (3.260), 224 (3.796). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02$  (s, 6H), 1.62 (s, 6H), 1.82 (s, 6H), 1.95 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.4$ , 143.6, 129.8, 116.8, 62.5, 54.8, 17.1, 15.9, 10.9, 9.6.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74  
Gef. C 76.70 H 7.73

*2,3,4,5,8,9,10-Heptamethyl-7-methylen-syn-tricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (8) oder 2,3,4,5,6,8,10-Heptamethyl-7-methylen-tricyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien-1,9-dicarbonsäureanhydrid (9)*: Aus der Mutterlauge von **7** kristallisierte beim weiteren Einengen und Abkühlen *exo*-Methylenanhydrid **8/9** in großen, farblosen Prismen aus. — Schmp. 125–127°C. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu = 1840 \text{ cm}^{-1}$  und 1770 (Anhydrid). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 281 nm (4.139). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.66$  (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 3H), 0.72 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.57 (s, 6H), 2.34 (s, 3H), 2.67 (q,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 1H), 5.30 (s, 1H) und 5.63 (s, 1H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74  
Gef. C 76.60 H 7.61

*2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (10)*: 500 mg (1.60 mmol) Anhydrid **7** wurden in 15 ml Methanol suspendiert. Anschließend wurde mit überschüssiger etherischer Diazomethan-Lösung versetzt, bis zum vollständigen Auflösen (ca. 5 h) gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Kieselgel filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats verblieben 570 mg (99%) **10** als farblose Kristalle. — Schmp. 134–136°C (aus Ether; bei schnellem Aufheizen). — IR (KBr):  $\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1430, 1225. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 284 nm (3.552), 246 (3.582). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (s, 6H), 1.57 (s, 6H), 1.69 (s, 6H), 1.82 (s, 6H), 3.55 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.5$ , 143.0, 126.5, 121.4, 61.4, 57.7, 51.5 (OCH<sub>3</sub>), 19.5, 15.7, 11.8, 10.7.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (358.5) Ber. C 73.71 H 8.44  
Gef. C 73.81 H 8.70

*1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethylbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (11)*: 220 mg (0.61 mmol) **10** wurden 25 min in der Schmelze ( $125^\circ\text{C}$ ) thermolysiert. Das entstandene Gemisch wurde dünnstichtchromatographisch aufgetrennt [Kieselgel, Ether/Pentan (1:3)]. Man erhielt 138 mg **11** und 60 mg Ausgangssubstanz (Ausb. 86% unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen **10**); rosettenförmige Kristalle (beim Erstarren der Schmelze), farblose Prismen (aus Petrolether). — Schmp. 110 bis  $111^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\nu = 1715 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1630 (C=C), 1435. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 240 nm (3.622). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.63 (s, 6H), 1.80 (s, 6H), 3.70 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.8$ , 139.9, 136.4, 135.4, 131.0, 56.2, 51.0 (OCH<sub>3</sub>), 20.6, 18.7, 16.2, 8.9.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (358.5) Ber. C 73.71 H 8.44  
Gef. C 73.57 H 8.78

*1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen-2,7-dicarbonsäure-dimethylester<sup>19)</sup> (12)*: 970 mg (2.70 mmol) **11** wurden, verteilt auf drei Quarzrohre (10 × 500 mm), in insgesamt 42 ml Sauerstoff-freiem Cyclohexan gelöst und 110 min unter starker Gebläsekühlung in einem Photoreaktor (Hg-Niederdrucklampe, 400 W, Vycor-Filter; Fa. Gränzel, Karlsruhe) bestrahlt. Das Cyclohexan wurde i. Vak. entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl chromatographiert [Blitz-Säulenchromatographie, Kieselgel 60, Merck, 0.040–0.063 mm, Ether/Pentan (1:3)]. Nach geringen Mengen uneinheitlicher Produkte und kleinen Anteilen des thermischen Umlagerungsprodukts von **12** erschien das Dihydranaphthalin, danach unverbrauchte Ausgangssubstanz. Das rohe Produkt **12** wurde dünnstichtchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) weiter gereinigt. Man erhielt 295 mg (30% bzw. 39% unter Berücksichtigung von wiedergewonnener Ausgangssubstanz) **12** als farblose Prismen. — Schmp. 88–90°C (aus Pentan). — IR (Kl):  $\nu = 1722 \text{ cm}^{-1}$  und 1710 (C=O), 1643 und 1587 (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 269 nm (4.017). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (s, 6H), 1.71 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 6H), 1.76 (s, 6H), 1.79 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 6H), 3.59 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.4$ , 135.3, 133.4, 131.4, 128.1, 50.7 (OCH<sub>3</sub>), 46.2 (C-1,6), 16.8, 16.4, 15.0, 14.6.

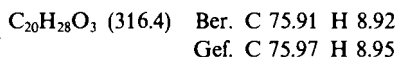
$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. 358.2144 Gef. 358.2135 (MS)

*Decamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen (16)*: Eine entgaste Lösung von 120 mg (0.44 mmol) **13**<sup>9)</sup> in 10 ml trockenem Pentan wurde in einem Quarzrohr (10 × 500 mm) mit einem Stickstoff-Verdampfer auf  $-90^\circ\text{C}$  abgekühlt und in einem Photoreaktor (Hg-Niederdrucklampe, 400 W, Vycor-Filter; Fa. Gränzel, Karlsruhe) 120 min belichtet. Nach dem Auftauen wurde das Pentan i. Vak. entfernt und das Rohprodukt chromatographiert (Kieselgel, Pentan). Die erste Fraktion ( $R_f = 0.9$ ) enthielt die Ausgangsverbindung **13** (20 mg), die zweite leicht verunreinigten Kohlenwasserstoff **16**. Die Fraktionen drei und vier wiesen durch Wasserstoff-Wanderung entstandene Produkte ( $R_f = 0.75$  bzw. 0.65) auf und Fraktion fünf bestand aus Hexamethylbenzol. Umkristallisation der zweiten Fraktion aus Pentan gab 35 mg (29% bzw. 35% unter Berücksichtigung wiedergewonnener Ausgangssubstanz) **16** als farblose Kristalle. — Schmp.  $80^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 2970 \text{ cm}^{-1}$ , 2930 (CH), 1720, 1440, 1350, 1050. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 252 nm (4.212). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.80$  (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.60 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 0.85 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 133.5$ , 129.2, 127.5, 126.5, 46.5 (C-1,6), 17.7, 15.3, 14.8 (die letztgenannten drei Signale sind insgesamt 10  $\text{CH}_3$ -Gruppen zuzuordnen).

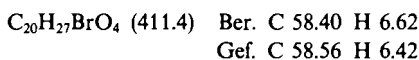
$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$  Ber. 270.2347 Gef. 270.2351 (MS)

*2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-3,8-dien-1,6-dicarbonsäureanhydrid (18)*: 3.00 g (14.6 mmol) **5** wurden unter Argon mit einem zehnfachen Überschuß **3** (16.0 g, 146 mmol) und einer

Spatelspitze Hydrochinon ohne zu rühren 20 h in einem 150°C heißen Ölbad erhitzt. Dann wurde das überschüssige **3** im leichten Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Ether aufgenommen und zur Kristallisation bei -30°C aufbewahrt. Man erhielt 3.35 g (73%) Anhydrid **18** als farblose Nadeln. — Schmp. 144–145°C (aus Ether): — IR (KI):  $\nu = 1835 \text{ cm}^{-1}$  und 1770 (Anhydrid). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.20$  (d,  $J = 7$  Hz, 12H), 1.66 (s, 12H), 2.19 (q,  $J = 7$  Hz, 4H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 173.3, 130.6, 57.9$  (s, C-1,6), 42.7 (d, C-2,5,7,10), 17.4, 16.2.



**Bromierung von Anhydrid 18:** 316 mg (1.00 mmol) **18** wurden in 170 ml trockenem Essigester gelöst und auf -75°C abgekühlt. Dazu wurde innerhalb 1 h eine Mischung aus 1.60 g (10.0 mmol) Brom und 10 ml Essigester getropft. Nach der Zugabe wurde noch 8 h bei -75°C gerührt (bei kürzeren Zeiten war die Reaktion unvollständig) und dann eine Lösung von 3.80 g (25.2 mmol) DBU in 8 ml Essigester innerhalb 1 h hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren innerhalb 15 h auf 0°C erwärmt und in 250 ml kalte 0.2 N NaOH gegossen. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und dreimal ausgeethert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zurück blieben 415 mg Öl, aus dem mit Ether 37 mg (9%) eines bromhaltigen Bislactons der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>4</sub> als farblose Kristalle erhalten wurden. — Schmp. 166–167°C (aus CHCl<sub>3</sub>). — IR (KI):  $\nu = 1783 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1761 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.16$  (d,  $J = 7$  Hz, 3H), 1.23 (d,  $J = 7$  Hz, 3H), 1.38 (d,  $J = 7$  Hz, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.67 (q,  $J = 1$  Hz, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.80 (q,  $J = 1$  Hz, 3H), 1.83 (s, 3H), 2.55 (q,  $J = 7$  Hz, 1H), 2.95 (q,  $J = 7$  Hz, 1H), 3.20 (q,  $J = 7$  Hz, 1H).

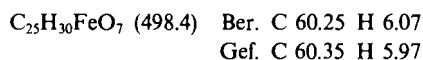


Aus der Mutterlauge, die sich beim Stehen dunkel färbte, konnten dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) keine weiteren definierten Substanzen erhalten werden.

**Umsetzung von Bipyrryl 20 mit Acetylcendicarbonsäure-dimethylester:** In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 20 mg (0.15 mmol) **20** mit 5 Äquivalenten Acetylcendicarbonsäure-dimethylester in 0.3 ml *o*-Dichlorbenzol auf 150°C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 20 h war **20** verbraucht. Es konnten nur die Signale von Tetramethylphthalsäure-dimethylester beobachtet werden.

**2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethyltricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester-Eisentricarbonyl-Komplex (23):** 330 mg (0.92 mmol) Diester **10** wurden mit 4 Äquivalenten (1.34 g, 3.68 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 6.5 h in 12 ml trockenem Benzol bei 50°C gerührt. Das grünschwarze Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. dünnschichtchromatographisch getrennt [Kieselgel, Ether/Pentan (3:1)]. Die erste grüngefärbte Zone ( $R_f = 0.8$ ) enthielt keine organische Substanz. Die zweite gelbgefärbte Fraktion ( $R_f = 0.6$ ) bestand aus 99 mg des Eisentricarbonyl-Komplexes **23**. Die dritte Zone ( $R_f = 0.3$ ) war Ausgangssubstanz (222 mg). Die Ausb. betrug unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen **10** 66%; lichtempfindliche, klare, zitronengelbe Prismen [aus Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1)], die sich oberhalb 160°C zersetzten. — IR (KI):  $\nu = 2016 \text{ cm}^{-1}, 1972, 1951$  [Fe(CO)<sub>3</sub>], 1730 (Ester-C=O). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 nm (4.146), 245 (4.000), 295 nm (3.322). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$  (s, 6H), 1.46 (s, 6H), 1.50 (s, 6H), 2.31 (s, 6H), 3.68 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 211.6$  [Fe(CO)<sub>3</sub>], 172.6 (Ester-C=O), 143.0 (C-

3,4), 98.8 (C-8,9), 74.2 (C-7,10), 70.1 (C-1,6), 52.5 (C-2,5), 50.7 (OCH<sub>3</sub>), 17.4, 11.0, 10.7, 10.1.

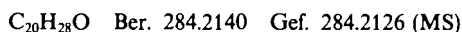


**Thermolyse von 23:** Die Thermolyse wurde in 30°C-Schritten, beginnend bei 140°C, im NMR-Röhrchen mit Diphenylether als Lösungsmittel durchgeführt. Mit steigender Temperatur verbreiterten sich die Signale irreversibel, und nach 2 h bei 230°C war die gesamte Substanz zersetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. konnte aus dem Rückstand keine definierte Substanz gewonnen werden.

**1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen-2,7-dimethanol (25):** Unter Argon wurden 228 mg (0.64 mmol) Diester **12** in trockenem Cyclohexan gelöst, die Lösung wurde auf -30°C abgekühlt und mit 4.4 Äquivalenten HAL(*i*Bu)<sub>2</sub> (2.8 ml 1 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach 10 min. Rühren wurde mit einigen Tropfen Methanol, dann mit einem Wasser/Ether-Gemisch versetzt und 2 h im Eisbad gerührt, bis die organische Phase klar war. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in wenig Ether aufgenommen und die Kristallisation durch Aufbewahren bei -30°C vervollständigt. Es fielen 108 mg (56%) farblose Kristalle an, die hauptsächlich aus Diol **25** bestanden. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.00$  (s, 6H), 1.83 (s, 12H), 1.92 (q,  $J = 1$  Hz, 6H), 3.46 und 3.72 (AB-System,  $J = 12$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 2H, OH).

**2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen-1,6-dimethanol (26):** Unter Argon wurden zu einer Lösung von 90 mg (0.25 mmol) Diester **12** in 5 ml trockenem Hexan bei 0°C 1.1 ml (1.1 mmol) einer 1 M Lösung von HAL(*i*Bu)<sub>2</sub> in Hexan gegeben. Es wurde 1 h bei 0°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur voranstehenden Vorschrift (zum Trocknen wurde ca. 12 h gerührt). Erhalten wurden 51 mg (67%) **26** als feine, farblose bei Raumtemp. zersetzliche Kristalle. — Schmp. 175–177°C (aus Ether; beim raschen Aufheizen). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Ethanol):  $\delta = 1.39$  (s, 6H), 1.65 (s, 6H), 1.79 (s, 6H), 2.03 (s, 6H), 3.50 und 3.71 (AB-System,  $J = 10$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

**3,4,5,5a,7,8,8a,8b-Octamethyl-5a,6,8a,8b-tetrahydro-6-methylen-1-oxaacenaphthen (28):** 108 mg (0.36 mmol) Dicarbinol **25**, gelöst in 7 ml trockenem Pyridin, wurden unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C mit 136 mg (0.71 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Es wurde 3 h bei dieser Temperatur gerührt, nach Aufbewahrung bei ca. 4°C für ca. 12 h noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und wäßrig aufgearbeitet. Pyridin-Reste wurden im Argon-Strom vertrieben. Man erhielt 91 mg eines farblosen Öls. Die dünnschichtchromatographische Trennung [Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (2:1)] ergab — neben einigen mg Kohlenwasserstoffs **30**, die wohl aus dem Diol **26** entstanden waren — 46 mg (45%) **28** als farbloses, bei Raumtemp. zersetzliches Öl. — IR (Film):  $\nu = 1602 \text{ cm}^{-1}$  (C=C), 1379, 1014, 874 (=CH<sub>2</sub>). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 232 nm (4.322), 272 (3.556). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.95$  (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.51 (q,  $J = 1$  Hz, 3H), 1.75 (q,  $J = 1$  Hz, 3H), 1.81 (s, 6H), 1.89 (q,  $J = 1$  Hz, 3H), 3.89 und 4.31 (AB-System,  $J = 14$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.67 und 4.82 (2 s, 2H, =CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 154.4, 142.5, 132.5, 132.0, 131.0, 127.5, 122.5, 106.8 (t, =CH<sub>2</sub>), 85.8 (s, C-8a), 65.5 (t, C-2), 47.9 (s) und 46.7 (s, C-5a,8b), 29.6, 20.3, 16.8, 16.1, 15.5, 14.7, 14.3, 13.7.



**1,2,3,4,6,7,8,9-Octamethyl-5H-benzocycloheptatrien (30):** Versuchsdurchführung und Aufarbeitung wie voranstehend. Eingesetzte Mengen: 60 mg (0.20 mmol) Dicarbinol **26**, 6 ml Pyridin, 75 mg (0.40 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid. Dünnschichtchroma-

tographische Trennung gab 38 mg (75%) Kohlenwasserstoff **30** als farbloses, viskoses luftempfindliches Öl. — IR (Film):  $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1640 (C=C). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 218 nm (4.342). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.67$  (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.21 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.69 und 3.26 (AB-System,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.4, 138.6, 136.9, 133.4, 133.0, 132.8, 132.6, 130.8, 127.8, 127.5, 36.6$  (t, C-1), 22.3, 20.1, 19.2, 16.9, 16.9, 16.5, 16.5, 15.5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$  Ber. 254.2035 Gef. 254.2036 (MS)

2,7-Bis(methoxymethyl)-1,3,4,5,6,8,9,10-octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen (**31**), 1,6-Bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,7,8,9,10-octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen (**32**), 1,2-Bis(methoxymethyl)-3,4,5,6,7,8,9,10-octa-cis-methylbicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen (**33**): Die Dicarbinole **25** oder **26**, bzw. Mischungen davon, oder am einfachsten das Rohprodukt der  $\text{HAL}(\text{iBu})_2$ -Reduktion des Diesters **12**, wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einigen ml trockenem Ether gelöst, bei  $0^\circ\text{C}$  mit einem Tröpfchen  $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$  und sogleich mit etherischer Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann einige min mit kalter, wäßriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gerührt. Die übliche Aufarbeitung ergab ein Gemisch mit wechselnden Anteilen der Dimethylether **31**, **32** und **33**. Die Trennung der Komponenten erfolgte entweder dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel 60  $\text{PF}_{254}$ , Merck, Schichtdicke 1.0–1.5 mm) oder durch Niederdruckflüssigkeitschromatographie [gekühlte Säule,  $15^\circ\text{C}$ ,  $40 \times 300 \text{ mm}$ , Fluß  $40 \text{ ml/min}$ , Kieselgel 60, 0.040 bis 0.063 mm (Merck), Detektor 254 nm] mit Ether/Pentan (1:5). Wegen der Isomerisierungstendenz wurde die Laufkammer während der Entwicklung auf  $5^\circ\text{C}$  gehalten bzw. das verwendete Laufmittel im Eisbad vorgekühlt; alle Operationen wurden möglichst rasch und unterhalb Raumtemperatur durchgeführt. In der Reihenfolge fallender  $R_f$ -Werte erschienen **32** ( $R_f = 0.9$ ), **33** ( $R_f = 0.7$ ) und **31** ( $R_f = 0.5$ ).

**Diether 31**: Farbloses Öl. — IR (Film):  $\nu = 2810 \text{ cm}^{-1}$ , 1375, 1094. — UV (Isooctan,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.06$  (s, 6H), 1.79 (s, 6H), 1.81 (s, 6H), 1.85 (s, 6H), 3.21 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 und 3.46 (AB-System,  $J = 10 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 133.6, 132.3, 130.9, 127.3, 70.3$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 57.8 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 45.8 (s, C-1,6), 16.7, 16.1, 15.7, 15.5.

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$  Ber. 330.2559 Gef. 330.2553 (MS)

**Diether 32**: Farbloses Öl. — UV (Isooctan,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.40$  (s, 6H), 1.67 (s, 6H), 1.76 (s, 6H), 1.91 (s, 6H), 3.17 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.30 und 3.53 (AB-System,  $J = 11 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ): 128.8 (2  $\times$  2 olefin. C), 128.4 (2  $\times$  2 olef. C), 73.0, 58.7, 50.8, 17.2, 17.0, 16.0, 15.4.

**Diether 33**: Farbloses Öl. — UV (Isooctan,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.07$  (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.80 (s, 9H), 1.88 (s, 3H), 1.94 (s, 3H), 3.17 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.21 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27–3.72 (m, 4H, 2  $\times$   $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 135.7, 133.0, 131.9, 129.0, 128.3, 127.4$  (2 olefin. C), 126.7, 72.9, 70.4, 58.5, 58.0, 50.7, 46.3, 17.9, 16.8, 16.3, 16.0, 15.4 (3 Methyl-C), 14.9.

2,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyltetracyclo[4.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>]deca-4,8-dien-1,7-dicarbonsäure-dimethylester (**34**). Durch Chromatographie und mehrfaches Umkristallisieren gut gereinigter Dihydronaphthalin-Diester **12** wurde in  $\text{CDCl}_3$  oder Benzol 40 min bei  $80^\circ\text{C}$  gehalten. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte quantitativ den tetracyclischen Diester **34** als farbloses Öl. — IR (Film):  $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$ , 1728 (C=O), 1434, 1377, 1259, 1194, 1154, 1032. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.60$  (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 1.89 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ ,

3H), 1.68 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.61 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 6H), 1.28 (s, 3H), 1.06 (s, 6H), 0.94 (s, 3H). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 3.36$  (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 1.81 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.76 (s, 6H), 1.69 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.38 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.13 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 173.8, 171.0, 142.9, 131.0, 123.1, 77.5, 55.8, 54.1, 50.7, 50.1, 48.1, 43.0, 17.0, 16.4, 14.9, 12.5, 11.9, 10.2, 9.2$  (Signale sind z. T. nicht aufgelöst). — Anmerkung: Die NMR-Spektren des Thermolyseprodukts sind temperaturabhängig. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sind die Signale für zwei aliphatische Methyl-Gruppen bei  $\delta = 1.06$  und  $0.94$  unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  verdoppelt (gemessen bis  $-60^\circ\text{C}$ ). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) tritt beim Abkühlen ebenfalls Signalverdoppelung ein und zwar bei  $-40^\circ\text{C}$  für alle Signale, außer denjenigen für die beiden Carbonyl-C-Atome, für die zwei bei hohem Feld erscheinenden Signale olefinischer C-Atome, für das quartäre C-Atom bei  $\delta = 77$  und für die beiden Methoxy-C-Atome. Bei  $30^\circ\text{C}$  sind die Signale bei  $\delta = 142.9$  (2 olefin. C-Atome) und  $55.8$  (2 quart. C-Atome) stark verbreitert. Eine Deutung wird in Lit.<sup>8)</sup> versucht. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 [ $\text{M}^+$ ] (18), 299 [ $\text{M}^+ - \text{COOMe}$ ] (9), 192 (20), 180 (85), 147 (37), 135 (100).  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. 358.214 Gef. 358.219 (MS)

Decamethyltricyclo[5.3.0.0<sup>6,8</sup>]deca-2,5,9-trien (**36**): Eine Lösung von 40 mg (0.15 mmol) Kohlenwasserstoff **16** in 0.5 ml  $[\text{D}_{18}]$ -Cyclosilan wurde entgast und in einem dickwandigen NMR-Rohr 30 min auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. Die spektroskopischen Daten ergaben eine quantitative Umsetzung zu dem permethylierten Lumibullvalen **36**. Seine Isolierung war nicht möglich, da sich sowohl bei der Flüssigkeitschromatographie (PTLC, HPLC) als auch der Gaschromatographie Zersetzungsreaktionen nicht vermeiden ließen. — UV ( $[\text{D}_{18}]$ Cyclosilan): Schulter bei  $\lambda = 250 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.60$  (s, 12H), 1.40 (s, 6H), 0.90 (s, 6H), 0.80 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_{18}]$ Cyclosilan):  $\delta = 144.5, 134.9, 127.4, 67.1, 54.7, 16.5, 14.8, 14.2, 13.4, 11.6$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 [ $\text{M}^+$ ], 255 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ].  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$  Ber. 270.2347 Gef. 270.2345 (MS)

Decamethyl-(1E,3Z,5Z,7Z,9Z)-cyclodeca-1,3,5,7,9-pentaen (**35**): 60 mg (0.22 mmol) Kohlenwasserstoff **16** wurden in 0.5 ml  $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan gelöst und nach Entgasen in einem Quarz-NMR-Rohr bei Raumtemp. mit einem Hg-Niederdruckreaktor 45 min belichtet. Mit Hilfe der HPLC [RP-18-Säule,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (95:5)] konnten 10 mg Annulen **35** als farblose Kristalle isoliert werden. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 1.70$  (s, 24H), 1.60 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 134.9, 134.3, 133.7, 131.2, 130.9, 22.4, 20.8, 17.9, 17.3, 17.0$ .

#### CAS-Registry-Nummern

2: 503-17-3 / 3: 18265-39-9 / 4: 118921-08-7 / 5: 118921-09-8 / 6: 118921-10-1 / 7: 118921-11-2 / 8: 118921-12-3 / 9: 118921-26-9 / 10: 118920-75-5 / 11: 118920-77-7 / 12: 118920-78-8 / 13: 118920-86-8 / 16: 118921-13-4 / 18: 118921-14-5 / 20: 118921-15-6 / 21: 118921-16-7 / 23: 118977-50-7 / 25: 118921-17-8 / 26: 118949-39-6 / 28: 118921-18-9 / 30: 118921-19-0 / 31: 118921-20-3 / 32: 118921-21-4 / 33: 118921-22-5 / 34: 118921-23-6 / 35: 118921-25-8 / 36: 118921-24-7 / ( $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv$ ): 762-42-5

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung: G. Maier, T. Sayrac, H.-O. Kalinowski, R. Askani, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2214.

<sup>2)</sup> G. Maier, I. Fuß, M. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1057.

<sup>3)</sup> R. Criegee, K. Noll, *Liebigs Ann. Chem.* **627** (1959) 1.

<sup>4)</sup> In Analogie zu: G. Wilke, H. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **629** (1960) 222.

<sup>5)</sup> T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 874.

- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> J. B. Koster, G. J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis* **1971**, 139. — <sup>6b)</sup> K. S. Fongers, H. Hogeveen, R. F. Kinyama, *Synthesis* **1982**, 839.
- <sup>7)</sup> Vgl.: G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer, R. Askani, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3935.
- <sup>8)</sup> G. Maier, N. H. Wiegand, St. Baum, R. Wüllner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 781, nachstehend.
- <sup>9)</sup> R. Wüllner, *Dissertation*, Universität Marburg, 1978.
- <sup>10)</sup> W. A. Jung, *Dissertation*, Universität Gießen, 1982.
- <sup>11)</sup> Vgl.: A. G. Schultz, M. Shen, R. Ravichandran, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1767.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1434. — <sup>12b)</sup> M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4236.
- <sup>13)</sup> L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7110.
- <sup>14)</sup> L. A. Paquette, M. J. Carmody, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5841.
- <sup>15)</sup> R. W. Alder, W. Grimme, *Tetrahedron* **37** (1981) 1809.
- <sup>16)</sup> J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, in *Organic Chemistry* (H. H. Wasserman, Hrsg.), Bd. 44, S. 343ff., Academic Press, New York 1981.
- <sup>17)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53430 für **12** und **16**, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>18)</sup> Zur Kennzeichnung der Stereochemie: Dasjenige Isomere, bei dem die Brücke der bestimmenden funktionellen Gruppe (hier: Dicarbonsäureanhydrid) dem Cyclobutenring zu- bzw. abgewandt ist, wird mit *syn* bzw. *anti* bezeichnet.
- <sup>19)</sup> Im Experimentellen Teil erfolgt die Numerierung der Atome des Grundgerüsts von „9,10-Dihydronaphthalin“ (eigentlich: 4a,8a-Dihydronaphthalin) den Regeln für die Nomenklatur für gesättigte bicyclische Kohlenwasserstoffe.

[274/88]