

Valenzisomerisierungen, 18<sup>1)</sup>**Valenzisomerisierungen persubstituierter (CH)<sub>10</sub>-Systeme**Günther Maier<sup>\*\*</sup>, Norbert Hermann Wiegand<sup>a</sup>, Stefan Baum<sup>a</sup> und Reinhold Wüllner<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Gießen<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 GießenOrganisch-Chemisches Institut der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 5. Oktober 1988

**Keywords:** Persubstituted (CH)<sub>10</sub> systems / Photochemical and thermal isomerizations / Steric crowding /  
Valence isomerizations

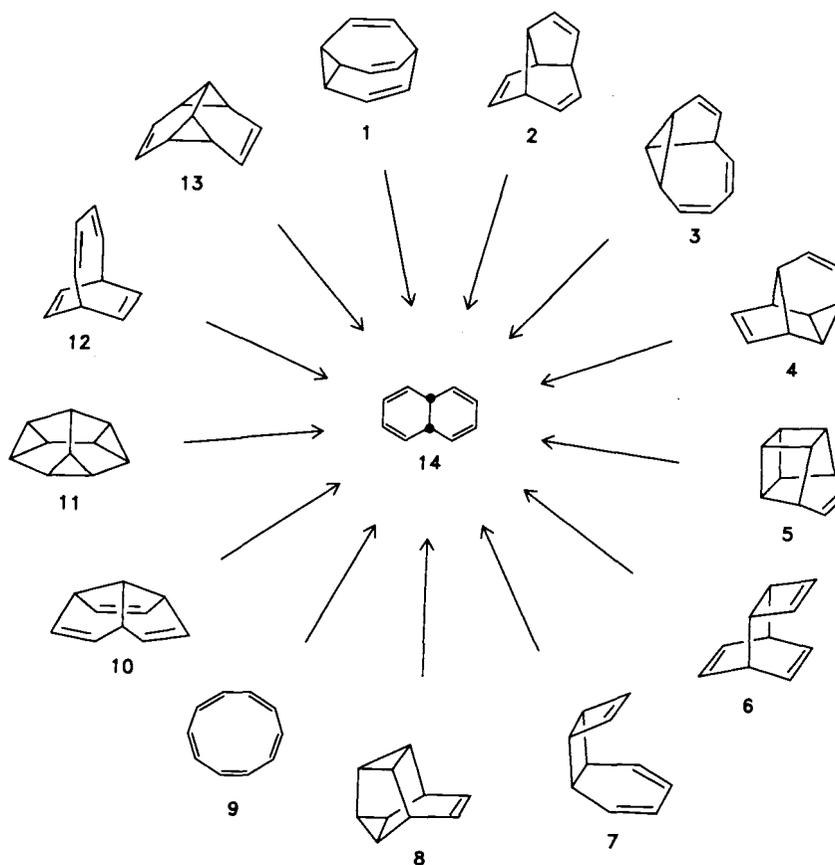
Im Rahmen der Synthese von persubstituierten Dihydronaphthalinen sind insgesamt neunzehn octamethylbis(methoxycarbonyl)-substituierte (CH)<sub>10</sub>-Valenzisomere isoliert, strukturell gesichert und in ihren gegenseitigen Beziehungen aufgeklärt worden. Die Unterschiede zu den unsubstituierten Grundkörpern sind frappierend. Dasselbe gilt für die den Diestern entsprechenden permethylierten (CH)<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe, von denen insgesamt sieben valenzisomere Formen vorgestellt werden.

**Valence Isomerizations, 18<sup>1)</sup>. — Valence Isomerizations of Persubstituted (CH)<sub>10</sub> Systems**

Within the synthesis of persubstituted dihydronaphthalenes, altogether nineteen octamethylbis(methoxycarbonyl)-substituted valence isomers have been isolated, and their structures and mutual relationships clarified. Compared to the unsubstituted parent compounds, there are remarkable differences. The same is true for seven valence-isomeric forms of permethylated (CH)<sub>10</sub> hydrocarbons which correspond to diesters and are also presented in this article.

Mindestens dreizehn, nämlich 1–13, der neunundzwanzig mittlerweile beschriebenen<sup>2–10)</sup> unsubstituierten (CH)<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe isomerisieren thermisch direkt oder

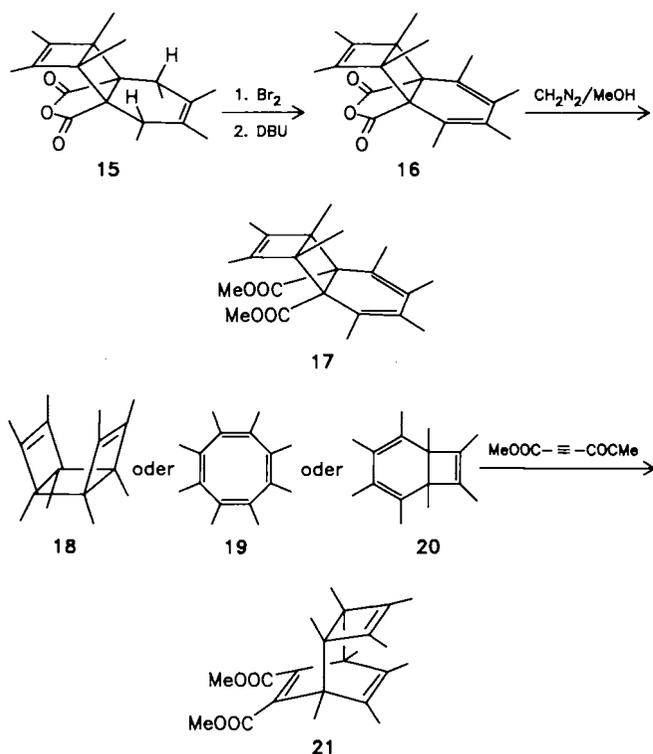
über Zwischenprodukte zu *cis*-9,10-Dihydronaphthalin 14<sup>11,12)</sup>. Dazu kommt noch eine große Anzahl weiterer Valenzisomerisierungen, die thermisch, photochemisch oder



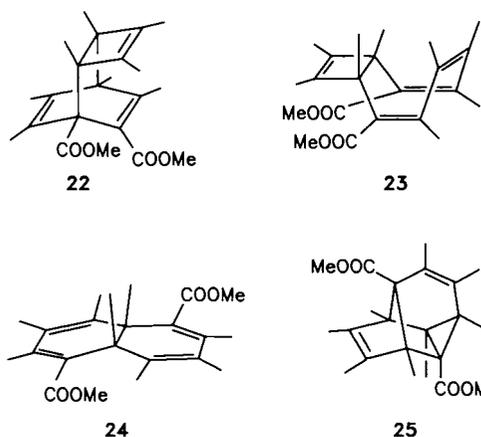
durch Katalysatoren<sup>13)</sup> ausgelöst werden<sup>11,12)</sup>. Unsere Bemühungen um die Synthese von Decamethyl-*cis*-9,10-dihydronaphthalin<sup>1)</sup> haben zwangsläufig dazu geführt, daß uns viele persubstituierte Derivate aus der gesamten Palette der (CH)<sub>10</sub>-Valenzisomeren in die Hand gefallen sind. Dabei haben sich zum Teil große Unterschiede zwischen den substituierten und „nackten“ Systemen ergeben. Darüber wird in dieser Mitteilung berichtet.

### A. Darstellung persubstituierter (CH)<sub>10</sub>-Verbindungen

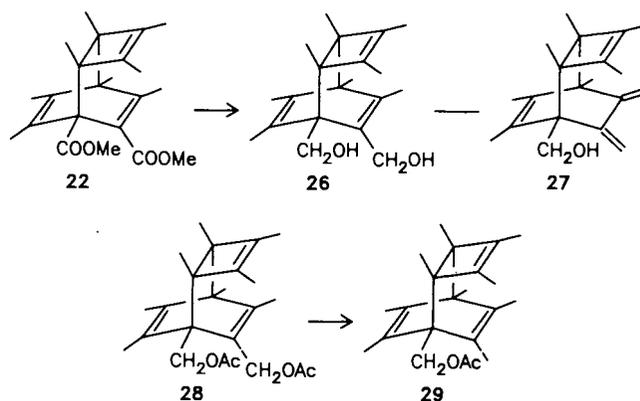
Für die Darstellung persubstituierter (CH)<sub>10</sub>-Diester gibt es bisher zwei prinzipiell unterschiedliche Zugänge, und zwar a) die Bromierung/Dehydrobromierung von Anhydrid **15** zu **16** und anschließende Umsetzung zum Dimethylester **17**<sup>1)</sup>, bzw. b) die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an die permethylierten (CH)<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe **18**, **19** oder **20** zu dem persubstituierten Diester **21**, einem Derivat des Nenitzescu-Kohlenwasserstoffs<sup>14,15)</sup>.



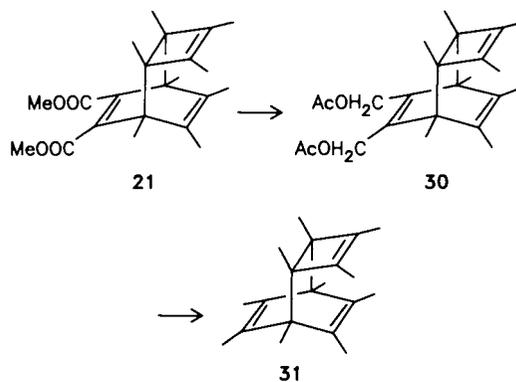
Will man permethylierte (CH)<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe gewinnen, geht man am besten von den persubstituierten Diestern **21**–**25** aus, auf deren Synthese zum Teil erst weiter unten näher eingegangen wird. Die Umwandlung der Ester-Gruppen zu Methyl-Gruppen ist dabei nur in mehreren Schritten möglich. Die Reduktion mit den gängigen Hydrid-Reagenzien wie Lithiumaluminiumhydrid (LAH) oder Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) ist nur bis zur Stufe des Alkohols möglich. Erst nach Umwandlung der Hydroxy- in eine bessere Abgangs-Gruppe kann die weitere Reduktion zur Methyl-Gruppe erfolgen. So läßt sich Diester **22** mit DIBAH zum entsprechenden Diol **26** reduzieren. Es gelingt aber nicht, **26** in das Dibromid umzuwandeln, das dann



weiter zu der zugehörigen Decamethyl-Verbindung reduziert werden könnte, da sich bei der Halogenierung von **26** mit Ph<sub>3</sub>PBR<sub>2</sub> unter 1,4-Eliminierung von Wasser<sup>16)</sup> der Alkohol **27** bildet.

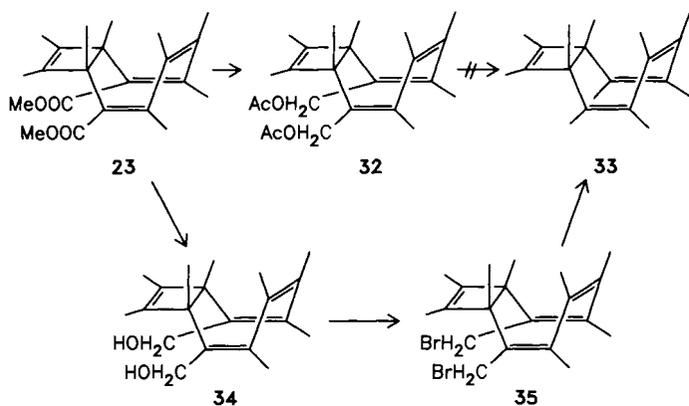


Ein weiterer Weg, von einem Alkohol zum entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, ist der über das Acetat. Allyl-ständige Acetat-Gruppen lassen sich in Gegenwart von Übergangsmetall-Kationen wie Ni<sup>2+</sup> mit NaBH<sub>4</sub> zu Methyl-Gruppen reduzieren<sup>17)</sup>. Ausgehend vom Diester **22** läßt sich nach Reduktion mit DIBAH und anschließender Acetylyse Diacetat **28** isolieren. Umsetzung von **28** mit NaBH<sub>4</sub>/NiCl<sub>2</sub> in Methanol liefert das Monoacetat **29**. Dieser Befund bestätigt, daß eine nucleophile Substitution durch ein Hydrid-Anion nur mit Allyl-ständigen Acetat-Gruppen möglich ist.

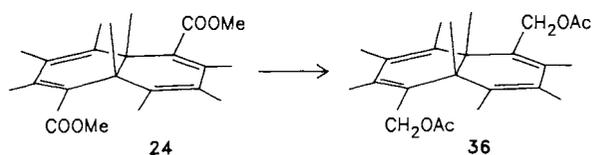


Als Konsequenz daraus bietet sich für die Synthese des permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoffs der Diester **21** an. Nach Reduktion mit DIBAH und anschließender Acetolyse erhält man Diacetat **30**, bei dem sich beide Acetat-Gruppen in allylischer Stellung befinden. Die nachfolgende Reduktion mit  $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$  führt zu dem permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31**, dem ersten Vertreter in der Reihe der permethylierten  $(\text{CH})_{10}$ -Verbindungen.

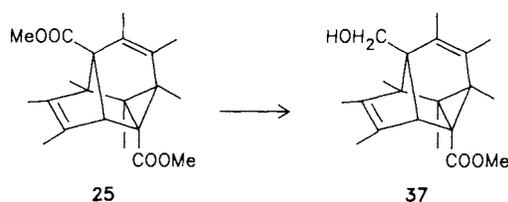
Diese Methode sollte auf den bicyclischen Diester **23** übertragbar sein. Nach Reduktion mit DIBAH und anschließender Acetolyse erhält man zwar das Diacetat **32**, bei dem sich die Acetat-Gruppen in allylischer Stellung befinden. Trotzdem gelingt die weitere Reduktion mit  $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$  zum entsprechenden Kohlenwasserstoff **33** nicht. Der Grund dafür dürfte die große sterische Hinderung sein, die eine Komplexierung der Doppelbindung durch das Metallkation verhindert, was Voraussetzung für eine nucleophile Substitution durch ein Hydrid-Ion ist. Erfolgreicher ist dagegen der Weg über die Halogenierung von Diol **34**, das sich durch Reduktion von Diester **23** mit DIBAH erhalten läßt. Der problematische Schritt, die Bromierung von **34**, gelingt mit polymer gebundenem Triphenylphosphan und Dibromtetrachlorethan als Halogenierungsreagenz<sup>18)</sup>. Nachfolgende Reduktion von Dibromid **35** mit LAH liefert nach chromatographischer Trennung den permethylierten Kohlenwasserstoff **33**.



Die Darstellung des permethylierten *cis*-9,10-Dihydronaphthalins **62** ist auf diesem Wege nicht möglich. Zwar läßt sich durch Reduktion von **24** mit DIBAH und nachfolgende Acetolyse das entsprechende Diacetat **36** mit zwei Allylständigen Acetat-Gruppen darstellen, aber dessen Reduktion zu **62** mit  $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$  gelingt – wahrscheinlich wegen zu großer sterischer Hinderung – nicht. Arbeitet man bei der Reduktion von **24** wäßrig auf, isoliert man – wie in voranstehender Arbeit beschrieben<sup>1)</sup> – zwei stellungsisomere, thermisch instabile Dirole. Deren Umsetzung mit polymer gebundenem Triphenylphosphan und Dibromtetrachlorethan führt nicht zu den entsprechenden Dibromiden. Vielmehr entstehen infolge von Umlagerungs- bzw. Eliminierungsreaktionen – analog wie bei der Behandlung der Dirole mit Tosylchlorid in Pyridin<sup>1)</sup> – ein cyclischer Ether bzw. ein Benzotropiliden.



Ein weiterer potentieller Vorläufer für permethylierte  $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoffe ist der persubstituierte Diester **25**. Da sich beide Ester-Gruppen in aliphatischen Positionen befinden, ist zur Darstellung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs nur der Weg über die Reduktion zum Diol, Halogenierung zum Dibromid und weitere Reduktion möglich. Allerdings hat sich schon der erste Schritt als nicht durchführbar erwiesen. Die Umsetzung von Diester **25** mit DIBAH bzw. LAH ergibt als einziges isolierbares Produkt Monoester **37**.



Die Festlegung von Struktur **37** und damit die Entscheidung, welche der beiden Ester-Gruppen reduziert worden ist, ist aufgrund folgender Überlegung möglich: Modellbetrachtungen ergeben, daß die sterische Hinderung der Ester-Gruppe am Dreiring durch benachbarte Methyl-Gruppen weitaus größer ist als die der Ester-Gruppe an C-7 des Ringgerüsts. Diese sterische Hinderung macht sich auch spektroskopisch bemerkbar. So sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) bei  $-50^\circ\text{C}$  von Diester **25** praktisch alle Signale verdoppelt oder zumindest stark verbreitert<sup>1)</sup>. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Bindung zwischen Dreiring-C-Atom und Carbonyl-C-Atom der Ester-Gruppe in ihrer freien Drehbarkeit eingeschränkt ist. Bei tiefen Temperaturen können sich je nach Orientierung der Ester-Gruppe zwei unterschiedliche Konformere bilden, die im Spektrometer getrennt registriert werden. Diese Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist auch bei **37** zu beobachten. Daraus ergibt sich, daß die nicht reduzierte Ester-Gruppe am Dreiring sitzen muß, d. h., dem Reduktionsprodukt von **25** kommt Struktur **37** zu.

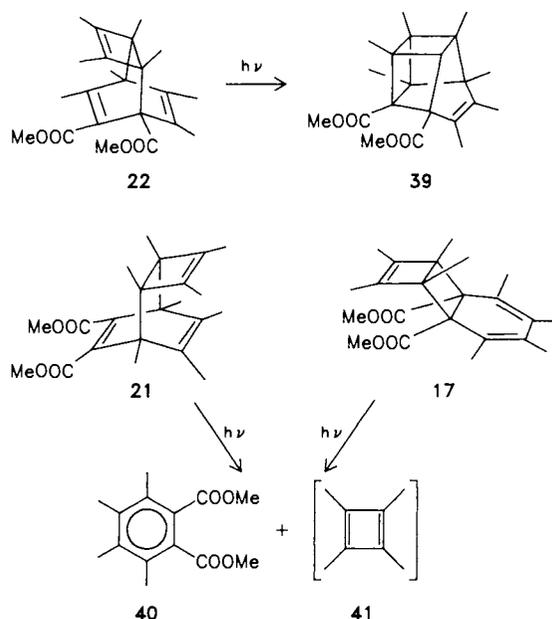
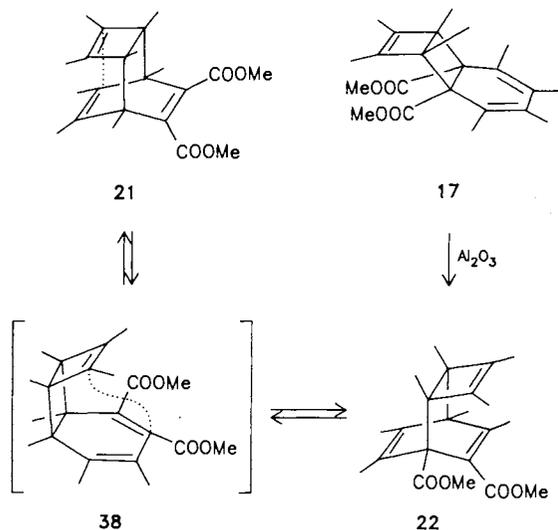
## B. Valenzisomerisierungen

Alle im voranstehenden Abschnitt aufgeführten Ester **22**–**25**, die als Edukte für die zugehörigen Kohlenwasserstoffe dienen sollten, sind letztlich Valenzisomerisierungsprodukte der beiden Startmoleküle **17** und **21**. Über die genetischen Beziehungen wird im folgenden zusammenfassend berichtet.

### Valenzisomerisierungen ausgehend von Diester **21**

Beim Erhitzen einer Probe von **21**<sup>14,15)</sup> in Diphenylether auf  $200^\circ\text{C}$  läßt sich eine Umwandlung beobachten, die nach 30 min zum Stillstand kommt, ohne daß die Ausgangsver-

bindung vollständig verschwindet. Die chromatographische Auftrennung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ergibt neben der Ausgangsverbindung den Diester **22**. Beide stehen über zwei Cope-Umlagerungen mit **38** als Zwischenprodukt miteinander im Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich aus den Integralen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmen ( $K = [\mathbf{22}]/[\mathbf{21}] = 3.36$ ). Derselbe Diester entsteht aus Tricyclus **17** in Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (siehe unten;  $\text{SiO}_2$  ist ohne Einfluß) oder Silber-Ionen.



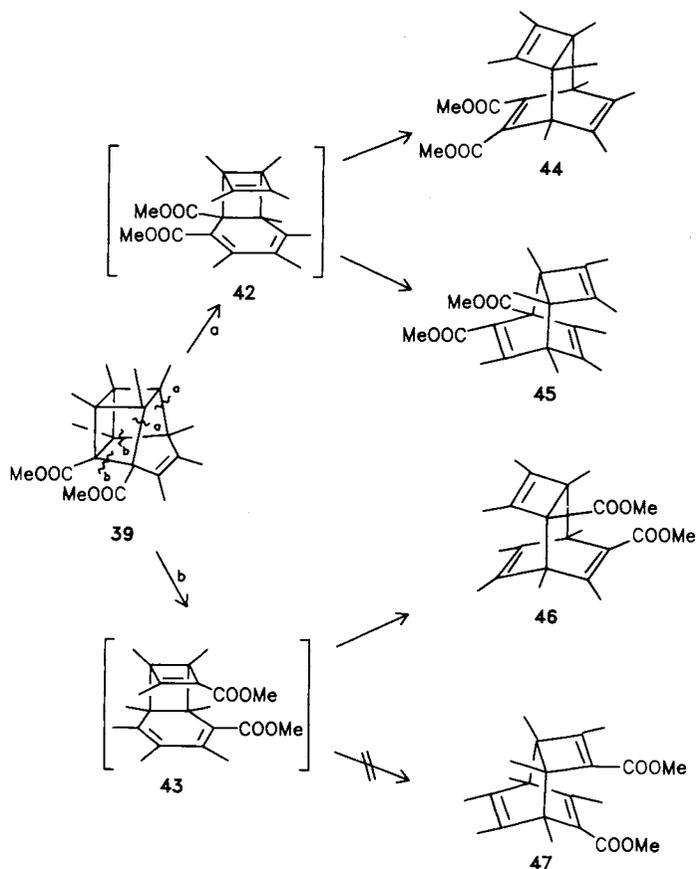
werden. Für die thermische Ringöffnung im Sinn einer Retro-Diels-Alder-Reaktion gibt es zwei Möglichkeiten. Jeder der beiden resultierenden Tricyclen **42** und **43** kann prinzipiell wiederum in zwei Richtungen über Cope-Umlagerungen in insgesamt vier stellungsomere Nenitzescu-Diester **44–47** umlagern. Nach fünfständiger Thermolyse bei

Beim Erhitzen von **21/22** auf  $260^\circ\text{C}$  tritt unter Bildung von Tetramethylphthalsäure-dimethylester Zersetzung ein. Analog zu diesem Ergebnis findet man bei der Thermolyse des permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoffs **31** als einzige definierte Verbindung Hexamethylbenzol.

Durch die *syn*-Anordnung von Cyclobuten-Ring und aktivierter Doppelbindung in Diester **22** ist diese Verbindung für eine intramolekulare  $[2 + 2]$ -Cycloaddition prädestiniert. In der Tat ergibt die unsensibilisierte Belichtung von **22** ein weiteres persubstituiertes  $(\text{CH})_{10}$ -Isomeres, das persubstituierte Basketen **39**. Dagegen fragmentiert Diester **21** beim Belichten in Tetramethylphthalsäure-dimethylester (**40**) und Tetramethylcyclobutadien (**41**). Dasselbe geschieht übrigens bei Bestrahlung von Diester **17**. Bei der Photolyse des permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoffs **31** wird, da die Doppelbindung in keiner Weise für eine Photoanregung aktiviert ist, keine Reaktion beobachtet. Sowohl unsensibilisiert in Cyclohexan als auch sensibilisiert (in Aceton) erweist sich **31** als völlig photostabil.

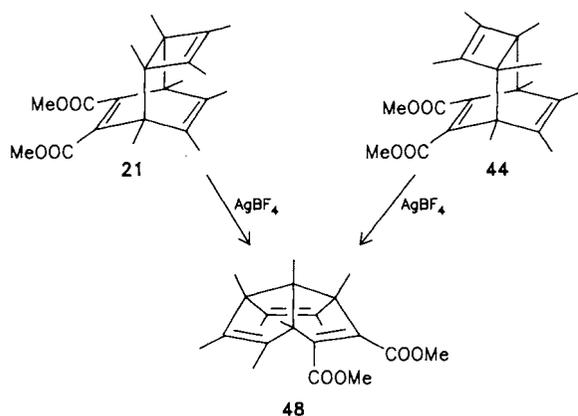
Eine analoge Reaktionsfolge, nämlich eine doppelte Cope-Umlagerung im Sinne von  $\mathbf{22} \rightleftharpoons \mathbf{21}$  ( $\Delta G^\ddagger = 30.6 \pm 3.2$  kcal/mol) bei thermischer Induktion und eine intramolekulare Photoaddition analog zu  $\mathbf{22} \rightarrow \mathbf{39}$  hatten wir schon früher<sup>19a)</sup> bei einem **22** entsprechenden Nenitzescu-Diester, der aber am Sechsring keine Methyl-Gruppen trug, gefunden.

Das photochemisch erzeugte Basketen kann seinerseits thermisch zu weiteren Valenzisomerisierungen induziert



100 °C und anschließendem Auftrennen mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) lassen sich drei neue Isomere im Verhältnis 3:5:20 (in der Reihenfolge fallender R<sub>F</sub>-Werte) isolieren. Wie die spektroskopischen Daten zeigen, handelt es sich bei den isolierten Nenitzescu-Diestern um **44**, **45** und **46** (in der Reihenfolge fallender R<sub>F</sub>-Werte). Diester **47** wird dagegen nicht gefunden. Ausschlaggebend dafür könnte sein, daß der dazugehörige Übergangszustand energetisch zu ungünstig ist. Einen zusätzlichen Strukturbeweis für **44** und **45** liefert ein weiterer NMR-Versuch, der zeigt, daß beide Diester analog den Verbindungen **21** und **22** thermisch miteinander im Gleichgewicht (**44**:**45** = 1:5) stehen.

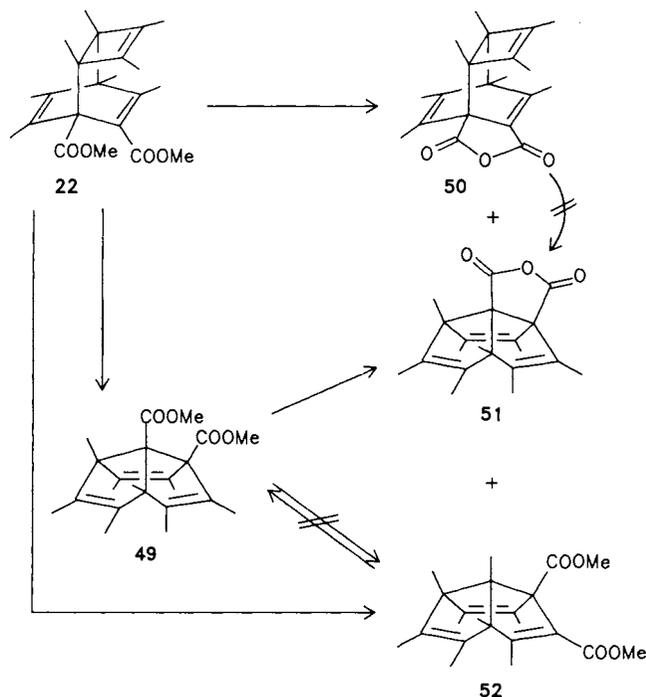
Umlagerungen des hier interessierenden Typs können auch durch Metall-Kationen<sup>20</sup>, oberflächenaktive Substanzen wie Kieselgel oder aktives Aluminiumoxid<sup>19</sup>, sowie durch Säure-Katalyse<sup>21</sup> ausgelöst werden. Entsprechende Untersuchungen haben wir an den leicht zugänglichen Nenitzescu-Estern durchgeführt. Beim Umsetzen einer Lösung von Diester **21** in CDCl<sub>3</sub> mit AgBF<sub>4</sub> bei 60 °C ist nach mehreren Stunden eine vollständige Reaktion erkennbar. Anschließende Chromatographie liefert ein neues persubstituiertes (CH)<sub>10</sub>-Isomeres, dessen spektroskopische und chemische Eigenschaften nur mit der Struktur des symmetrischen Triquinacen-Derivats **48** vereinbar sind. Die vollständige Umorganisation des Nenitzescu-Kohlenwasserstoff-Gerüsts zum Triquinacen-System ist mehr als erstaunlich. Treibende Kraft für diese Umlagerung dürfte die Abnahme der Molekülspannung und die Verminderung der Wechselwirkung benachbarter Methyl-Gruppen sein. Die gleiche Umlagerung von Diester **21** findet auch unter Protonen-Katalyse statt. Löst man **21** in Trifluoressigsäure, färbt sich die Lösung schon bei Raumtemperatur in kurzer Zeit intensiv rot. Innerhalb von Minuten ist die Umlagerung zu **48** beendet.



Der zu **21** stereoisomere Diester **44** lagert sich mit AgBF<sub>4</sub> in CDCl<sub>3</sub> ebenfalls in das Triquinacen-Derivat **48** um, was auf ein gemeinsames Zwischenprodukt schließen läßt. Daneben entsteht etwa zu einem Drittel Tetramethylphthalänsäureanhydrid.

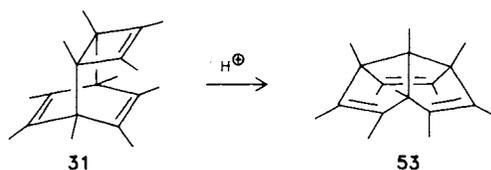
Auch der unsymmetrische Diester **22** isomerisiert in Gegenwart von Ag<sup>+</sup>-Ionen, allerdings dauert die Umsetzung, auch bei der Anwendung molarer Mengen AgBF<sub>4</sub>, länger

als bei **21**, und es entstehen mehrere Produkte. Insgesamt lassen sich nach Chromatographie vier definierte Substanzen isolieren. Neben Anhydrid **50** werden drei persubstituierte Triquinacene gebildet: Anhydrid **51** und die beiden stellungsisomeren Diester **49** und **52**. Die Reaktion von **22** ist irreversibel. In einem unabhängigen NMR-Versuch konnte gezeigt werden, daß zwischen **49** und **52** in Gegenwart von AgBF<sub>4</sub> kein Gleichgewicht besteht.



Die Umwandlung von **22** läßt sich auch durch Trifluoressigsäure katalysieren. Hierbei wird jedoch kein symmetrischer Triquinacen-Diester **49** gefunden, dafür aber ein größerer Anteil an Anhydrid **51**. Anhydrid **50** ist in Trifluoressigsäure völlig stabil, was bedeutet, daß **51** nicht aus **50** entsteht. Auch Diester **52** wird durch Stehenlassen in Trifluoressigsäure nicht verändert, während das symmetrische Isomere **49** unter Bildung von Trifluoressigsäure-methylester zum Anhydrid **51** reagiert.

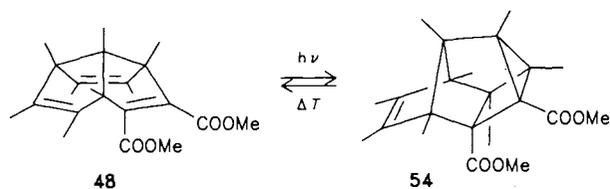
Die entsprechende Umlagerung läßt sich desgleichen bei dem permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31** beobachten. Dieser wandelt sich in Gegenwart von Trifluoressigsäure innerhalb weniger Minuten vollständig in den permethylierten Triquinacen-Kohlenwasserstoff **53**, die dritte permethylierte (CH)<sub>10</sub>-Spezies, um.



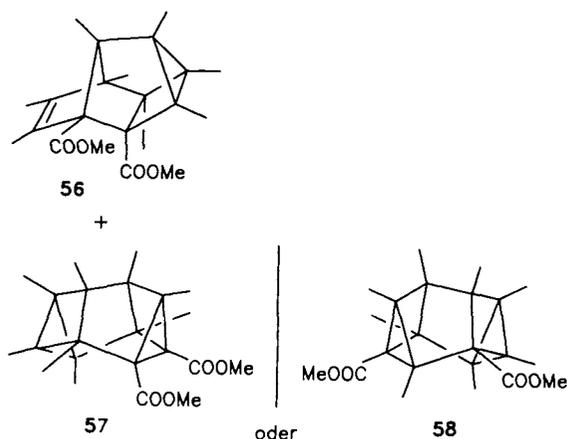
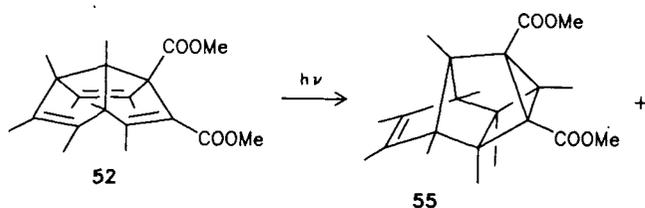
Persubstituierte Triquinacen-Derivate sind thermisch äußerst stabil. Sowohl der Kohlenwasserstoff **53** als auch die beiden Diester **49** und **52** zersetzen sich erst oberhalb 400 °C,

was darauf hindeutet, daß das Triquinacen-Gerüst in der Reihe der persubstituierten  $(\text{CH})_{10}$ -Verbindungen die thermodynamische Senke darstellt.

In Triquinacen-Diester **48** befinden sich beide Ester-Gruppen an einer Doppelbindung, die damit für eine Photoreaktion in idealer Weise aktiviert ist. Die Raumtemperaturbelichtung führt in der Tat über eine intramolekulare  $[2 + 2]$ -Cycloaddition zu dem Pentacyclus **54**. Die Struktur des Photoprodukts wird zusätzlich durch die Thermolyse bei  $300^\circ\text{C}$  bestätigt. Nach vier Stunden ist wieder quantitativ **48** zurückgebildet.



Bei der Raumtemperaturbelichtung von Triquinacen-Diester **52** erhält man dagegen kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch dreier neuer persubstituierter  $(\text{CH})_{10}$ -Iso-



merer im Verhältnis 20:2:1. Als Hauptprodukt und als 5proz. Anteil lassen sich die beiden pentacyclischen Derivate **55** und **56** isolieren. Da der Ausgangs-Diester unsymmetrisch ist, können, je nachdem, in welcher Richtung die aktivierte Doppelbindung eine  $[2 + 2]$ -Photocycloaddition eingeht, diese zwei stellungsisomeren Pentacyclen entstehen. Beim Erhitzen des Hauptprodukts der Belichtung, dem pentacyclischen Diester **55**, auf  $370^\circ\text{C}$  läßt sich nach 20 min eine teilweise (20proz.) Isomerisierung zurück zum Triquinacen-Diester **52** beobachten.

Als weitere Verbindung läßt sich ein persubstituiertes  $(\text{CH})_{10}$ -Isomeres isolieren, das ein hexacyclisches Ringsystem besitzen muß. Die spektroskopischen Daten und das che-

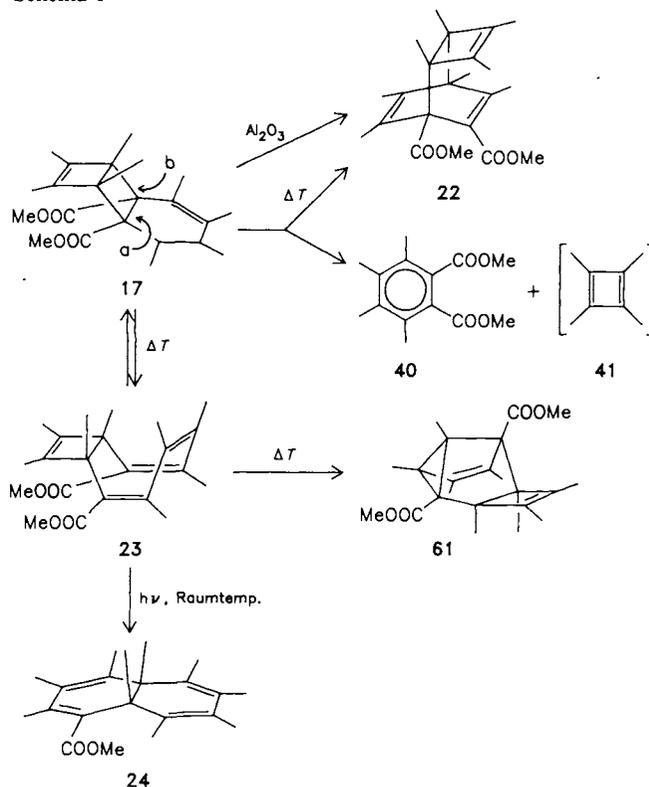
mische Verhalten zeigen, daß sich analog zur Belichtung des unsubstituierten Triquinacens<sup>22</sup> ein Ringgerüst mit Baretan-Struktur ausgebildet hat. Dabei findet primär eine Di- $\pi$ -methan-Umlagerung zu einem tetracyclischen Dien statt, das anschließend über eine  $[2 + 2]$ -Photocycloaddition zum hexacyclischen Baretan weiterreagiert. Allerdings läßt sich die genaue Struktur (**57** oder **58**) des persubstituierten Baretans nicht angeben, da die spektroskopischen Daten keine Aussage darüber zulassen, an welchen Ringgerüst-C-Atomen die beiden Ester-Gruppen sitzen.

#### Valenzisomerisierungen ausgehend von Diester **17**

Wie in voranstehender Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben, führt die Thermolyse von Diester **17** in einer Gleichgewichtsreaktion zu dem bicyclischen Diester **23** (Bruch von Bindung a, Schema 1), der sich durch Raumtemperaturbelichtung in den Dihydronaphthalin-Diester **24** überführen läßt.

Ausgehend von Diester **23** ist der entsprechende permethylierte Kohlenwasserstoff **33** zugänglich (Abschnitt A), aus dem durch Tieftemperaturbelichtung das Decamethyl-*cis*-9,10-dihydronaphthalin (**62**) als vierter permethylierter  $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann<sup>1)</sup>. Bicyclus **33** kann aber noch eine weitere Reaktion eingehen. Beim Erwärmen lagert er sich – analog dem persubstituierten Diester **23** – in den tricyclischen Kohlenwasserstoff **59** (fünfter Kohlenwasserstoff) um, der sich durch fraktionierende Kristallisation aus dem Thermolysat isolieren läßt.

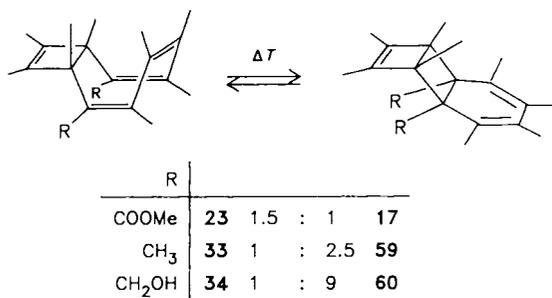
#### Schema 1



In diese Reihe läßt sich Diol **34** einordnen, das ebenfalls eine Valenztautomerie mit dem entsprechenden Tricyclus **60**

aufweist (s. Tab. 1). Unter gleichen Thermolysebedingungen ( $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel) liegen die Gleichgewichtsverhältnisse nur im Falle der Diester auf der Seite des Bicyclus. Der Grund dafür dürften konjugative Wechselwirkungen zwischen den Ester-Gruppen und den Doppelbindungen des Gerüsts in Diester **23** sein, die den Bicyclus zusätzlich stabilisieren. Sind aber keine konjugationsfähigen Reste vorhanden, liegen die Gleichgewichte auf der Seite der tricyclischen Verbindungen, wie am Beispiel der permethylierten Kohlenwasserstoffe zu erkennen ist, in denen ausschließlich sterische, aber keine elektronischen Effekte wirksam werden können. Dieses Verhalten ist mehr als erstaunlich, denn im Gleichgewicht 1,3,5-Cyclooctatrien/Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien ist die monocyclische Form bei weitem bevorzugt<sup>11,12)</sup>, deckt sich aber mit Erfahrungen, die wir schon früher<sup>23)</sup> gemacht haben. Bei den Diolen liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der tricyclischen Form. Verantwortlich dafür können die Hydroxymethyl-Gruppen sein, die im Fall des tricyclischen Diols an benachbarten C-Atomen sitzen, und somit Wasserstoff-Brückenbindungen auszubilden vermögen, wodurch dieses System zusätzlich stabilisiert wird.

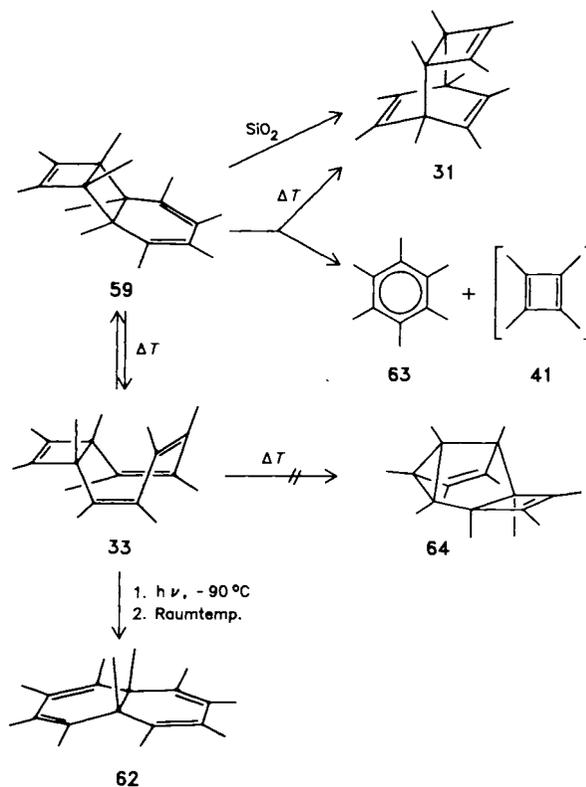
Tab. 1. Gleichgewichtsverhältnisse (Thermolyse) zwischen den persubstituierten [6.2.0]Bicyclen **23**, **33** bzw. **34** und den [4.4.0.0<sup>2,5</sup>]Tricyclen **17**, **59** bzw. **60**



Die Thermolyse der beiden Diester **23** bzw. **17** bei  $180^\circ\text{C}$  führt zu weiteren Reaktionen (vgl. Schema 1 und Abschnitt C). Aus dem Thermolysat lassen sich durch Chromatographie drei Ester isolieren. Neben dem Phthalsäureester **40**, dem Dimeren **19** von Cyclobutadien **41** und dem Nenitzescu-Diester **22** erhält man eine weitere persubstituierte  $(\text{CH})_{10}$ -Verbindung, den tetracyclischen Diester **61**, der sich aus **23** in einer thermisch erlaubten  $[\pi 4a-\pi 2a]$ -Reaktion bilden kann<sup>24)</sup>. Die anderen Produkte **22**, **40** und **41** dürften über ein diradikalisches Zwischenprodukt entstehen (Bruch der Bindung b, Schema 1).

Aufgrund dieser Ergebnisse muß man auch beim Erhitzen der permethylierten Kohlenwasserstoffe **59** bzw. **33** weitere Reaktionen erwarten. Thermolyse ( $170^\circ\text{C}$ ) führt analog zu oben zu Hexamethylbenzol (**63**), dem Dimeren von **41** und dem permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31**. Dagegen läßt sich die Bildung eines dem tetracyclischen Diester **61** analogen Kohlenwasserstoffs **64** nicht beobachten. Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß in Diester **23** die Ester-Gruppen für eine Aktivierung der Doppelbindungen

sorgen, während in **33** eine solche nicht vorhanden ist. Dagegen gibt **33** bei Bestrahlung Dihydronaphthalin **62**<sup>1)</sup>.



Dieses Kapitel sei abgeschlossen mit zwei Beispielen für die Katalyse von Valenzisomerisierungen mittels oberflächenaktiver Substanzen. Läßt man eine Lösung von Diester **17** zehn Tage über Aluminiumoxid stehen, lagert sich dieser quantitativ in den Diester **22** um. Im Gegensatz zur oben diskutierten Thermolyse findet keine Fragmentierung statt.

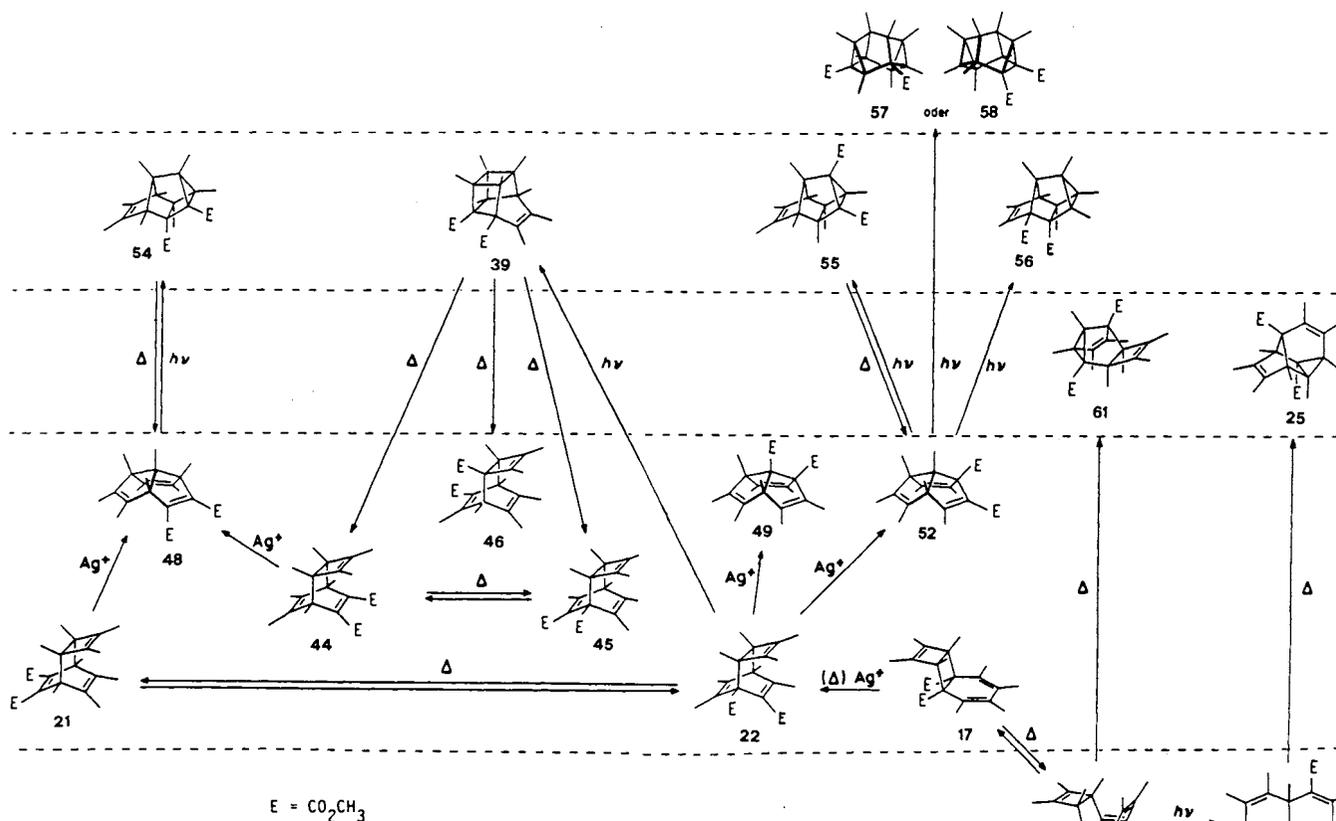
In gleicher Weise gibt der permethylierte Kohlenwasserstoff **59** beim Rühren mit Kieselgel glatt den Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31**. Diese Umlagerung verläuft wesentlich schneller als die der Diester. Schon beim Chromatographieren an Kieselgel entsteht aus **59** quantitativ **31**.

### C. Fazit

In dem Bemühen, ein persubstituiertes *cis*-9,10-Dihydronaphthalin vom Typ **24** oder **62** zu erhalten, haben wir uns zwangsläufig mit einer Fülle an Valenzisomeren dieser Zielmoleküle befassen müssen. Der Grund ist einfach: Während in der Reihe der unsubstituierten Spezies das Dihydronaphthalin eine Senke bildet und deshalb leicht aus den unterschiedlichsten Vorläufern entsteht, ist dies bei den persubstituierten Derivaten grundsätzlich anders. Entscheidend ist jetzt die räumliche Anordnung der Substituenten (z.B. der Methyl-Gruppen). Kugelige Geometrien, in denen die Reste den weitest möglichen Abstand haben, werden jetzt bevorzugt.

Die genetischen Zusammenhänge zwischen den neunzehn isolierten valenzisomeren Diestern sind der Übersicht halber in Schema 2 noch einmal aufgezeigt. Die Übergänge ent-

Schema 2. Valenzisomerisierungen der octamethylbis(methoxycarbonyl)substituierten  $(CH)_{10}$ -Verbindungen; Ausgangsprodukte sind die beiden Diester 17 und 21; Klassifizierung nach der Zahl der Doppelbindungen

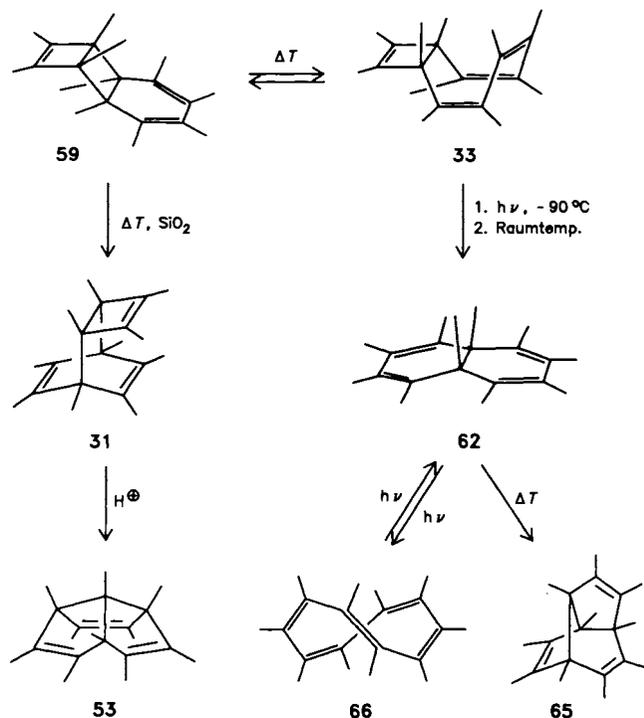


sprechen zum Teil bekannten Reaktionen bei den Grundkörpern. Dies gilt z. B. für die Valenzisomerisierungen  $21 \rightleftharpoons 22$ <sup>25-27</sup>,  $39 \rightarrow 44, 45, 46$ <sup>25</sup> oder  $48 \xrightarrow{h\nu} 54$  bzw.  $52 \xrightarrow{h\nu} 55, 56$ <sup>6,22</sup>. Manchmal wird durch die Anhäufung der Substituenten die Reaktionsrichtung umgekehrt, wie es bei der Umwandlung  $24 \rightarrow 25$  der Fall ist (vgl. Lit.<sup>28,29</sup>). Häufig treten aber ganz neuartige Prozesse auf, wie z. B.  $21 \xrightarrow{Ag^{\oplus}} 48$  oder  $17 \xrightarrow{Ag^{\oplus}} 22 \xrightarrow{Ag^{\oplus}} 49$ , oder die in der unsubstituierten Reihe wohlbekannten Prozesse, wie etwa die thermische Bildung von *cis*-9,10-Dihydronaphthalin aus dem Nenitzescu-Kohlenwasserstoff<sup>26,31</sup>, unterbleibt bei den substituierten Edukten völlig.

Analoges gilt für die permethylierten  $(CH)_{10}$ -Kohlenwasserstoffe. Die Beziehungen zwischen den sieben studierten Valenzisomeren (62, 65 und 66 sind in Lit.<sup>1</sup> beschrieben)<sup>32a</sup> sind in Schema 3 zusammengestellt.

Diskussionen über den Mechanismus der vielfältigen gegenseitigen Umwandlungen sind in vorliegendem Artikel kurz gehalten. In den meisten Fällen stehen auch in den hier diskutierten Beispielen die Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>24</sup> Pate. Es gibt aber etliche Reaktionen, die nicht so „klar“ verlaufen. Man nehme nur die  $Ag^{\oplus}$ - oder  $H^{\oplus}$ -katalysierten Umlagerungen von 21 oder 22 zu den Triquinacen-Isome-

Schema 3. Valenzisomerisierungen der permethylierten  $(CH)_{10}$ -Kohlenwasserstoffe



ren, die nur unter der Annahme einer ganzen Kaskade an Einzelschritten verständlich sind.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

*2,3,4,5,6,7,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,8-dimethanol (26)*<sup>32b)</sup>: Unter Argon wurden 2.27 g (6.34 mmol) Diester **22** in 100 ml trockenem *n*-Hexan gelöst, auf 0°C abgekühlt und mit 15.87 g (27.90 mmol) einer 25proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Nach 30min. Rühren bei 0°C wurden 1 ml Methanol, 50 ml Ether und 50 ml Wasser zugegeben. Es wurde 4 h gerührt, bis die organische Phase klar war, diese abgetrennt und die wäßrige noch dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in wenig Ether aufgenommen. Kristallisation (aus Ether) bei -30°C ergab 1.23 g (64%) Diol **26** als farblose Kristalle. — Schmp. 175°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.30 und 4.10 (AB, *J* = 12 Hz, 2H), 4.05 (s, 2H), 1.78 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.35 (s, 6H), 1.25 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 0.80 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 143.1, 141.5, 140.8, 138.7 (4 Signale für 6 olefin. C), 62.6, 59.0, 58.3, 56.8, 55.5, 52.3, 16.5, 15.0, 14.6, 14.0, 13.9, 13.5, 10.1, 9.9. — IR (KI): ν = 3250 cm<sup>-1</sup> (OH). — MS (70 eV): *m/z* = 302 [M<sup>+</sup>], 285 [M<sup>+</sup> - OH], 108 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (302.5) Ber. C 79.42 H 10.00 Gef. C 78.93 H 9.98

*2,3,4,5,6,9,10-Heptamethyl-7,8-dimethylen-syn-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-1-methanol (27)*: Eine Lösung von 338 mg (2.11 mmol) Br<sub>2</sub> in 3 ml DMF wurde bei 0°C zu einer Lösung von 564 mg PPh<sub>3</sub> (2.15 mmol) in 3 ml DMF getropft und das Reaktionsgemisch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend ließ man eine Lösung von 160 mg (0.53 mmol) Diol **26** in 5 ml DMF zutropfen. Es wurde 5 h bei -20°C gerührt, dann auf 40 ml einer eiskalten, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen. Das nach der üblichen Aufarbeitung und dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. gewonnene Rohprodukt wurde mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (5:1)] aufgetrennt. Neben 40 mg nicht umgesetztem Diol **26** wurden 70 mg (47%) Verbindung **27** als farblose Kristalle erhalten. — Schmp. 155°C [aus Pentan/Ether (3:1)]. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.20 (d, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.00 (br. s, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.35 (s, 6H), 1.20 (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.80 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.6, 147.5, 141.4, 140.1, 137.5, 133.2, 100.5 (Signal für 2 olefin. C) 62.0, 55.2, 54.6, 54.3, 49.0, 16.6, 14.3, 14.0, 13.9, 13.6, 10.2, 9.8. — IR (KI): ν = 3340 cm<sup>-1</sup> (OH). — MS (70 eV): *m/z* = 284 [M<sup>+</sup>], 253 [M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>], 108 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>). — UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 257 nm (4.121).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O Ber. 284.2142 Gef. 284.2140 (MS)

*1,8-Bis(acetoxymethyl)-2,3,4,5,6,7,9,10-octamethyl-syn-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien (28)*: 800 mg (2.23 mmol) Diester **22** wurden unter Argon in 40 ml trockenem *n*-Hexan bei 0°C gelöst und mit 5.59 g (9.83 mmol) einer 25proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Nach 30min. Rühren bei 0°C wurden 3 g (29 mmol) Acetanhydrid zugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 60 h gerührt, die Reaktionslösung daraufhin auf 30 ml Eis/Wasser gegossen und die organische Phase abgetrennt. Anschließend Aufreinigung des nach der gängigen Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukts mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (3:1)] ergab 534 mg (62%) Diacetat **28** als farblose Kristalle. — Schmp. 119°C (aus Pentan). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.65 (s, 2H), 4.55 und 4.35 (AB, *J* = 12 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.70 (s, 6H), 1.67 (s, 3H), 1.40 (s,

6H), 1.25 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 0.85 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.1 (1 Signal für 2 C=O), 146.9, 140.5, 138.5, 134.0, 132.1 (5 Signale für 6 olefin. C), 64.1, 61.3, 55.7, 54.9, 54.3, 52.1, 21.1 (2 CH<sub>3</sub>CO), 16.0, 14.7, 14.6, 14.0, 13.6, 13.2, 10.1, 9.9. — IR (KI): ν = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1730 (C=O).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (386.5) Ber. C 74.58 H 8.87 Gef. C 74.09 H 8.86

*1-Acetoxymethyl-2,3,4,5,6,7,8,9,10-nonamethyltricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien (29)*: Eine Lösung von 390 mg (1.01 mmol) Diacetat **28** in 20 ml Methanol wurde mit 240 mg NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (1.01 mmol) versetzt, dann innerhalb 2 h NaBH<sub>4</sub> (2.85 g, 75 mmol) portionsweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch jeweils leicht erwärmte, anschließend noch 1 h gerührt, schließlich das Gemisch auf 20 ml Eis/Wasser gegossen. Aus dem Rohprodukt wurden mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (3:1)] — außer einigen mg nicht umgesetztem Diacetat **28** — 210 mg (63%) Monoacetat **29** als farbloses Öl erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.50 und 4.30 (AB, *J* = 12 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.70 (br. s, 12H), 1.40 (s, 6H), 1.25 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 0.80 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.3, 140.7, 139.9, 139.0, 137.0, 133.8, 133.2, 65.0, 56.4, 55.0, 54.7, 51.8, 21.2, 16.2, 14.9, 14.8, 14.1, 13.9, 13.7, 13.0, 10.4, 10.0. — IR (Film): ν = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O).

*7,8-Bis(acetoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,9,10-anti-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien (30)*: Unter Argon wurden 160 mg (0.45 mmol) Diester **21** in 10 ml trockenem *n*-Hexan gelöst, auf 0°C abgekühlt und mit 1.12 g (1.97 mmol) einer 25proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei 0°C wurden 1.0 g (9.8 mmol) Acetanhydrid zugegeben, 20 h bei Raumtemperatur gerührt, dann das Gemisch auf 20 ml Eis/Wasser gegossen. Auftrennung des Rohprodukts mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (3:1)] ergab 110 mg (64%) Diacetat **30** als farblose Kristalle. — Schmp. 90°C (aus Pentan). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.55 (s, 4H), 2.05 (s, 6H), 1.65 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 1.30 (s, 6H), 0.90 (s, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.8, 145.1, 139.6, 135.6, 59.8, 55.2, 52.2, 21.1, 15.1, 13.9, 13.7, 9.9. — IR (Film): ν = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O). — MS (70 eV): *m/z* = 386 [M<sup>+</sup>], 108 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (386.5) Ber. C 74.58 H 8.87 Gef. C 74.55 H 9.00

*Decamethyltricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien (31)*: Eine Lösung von 110 mg (0.29 mmol) Diacetat **30** in 10 ml Methanol wurde mit 136 mg (0.58 mmol) NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O versetzt. Anschließend wurde innerhalb 2 h portionsweise NaBH<sub>4</sub> (1.5 g, 39.7 mmol) zugegeben, noch 1 h gerührt, dann das Gemisch auf 20 ml Eis/Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Anschließend Trennung mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (5:1)] ergab 55 mg (72%) permethylierten Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31** (R<sub>f</sub> = 0.9) als farblose Kristalle. — Schmp. 177°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60 (s, 12H), 1.35 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 0.80 (s, 6H). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 1.70 (s, 6H), 1.65 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 0.90 (s, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.1, 137.1, 135.7, 55.6, 51.7, 16.3, 14.9, 13.9, 13.4, 9.9. — IR (KI): ν = 2950 cm<sup>-1</sup> (CH), 1440, 1380, 1065, 1035. — UV (Cyclohexan): Endabsorption. — MS (70 eV): *m/z* = 270 [M<sup>+</sup>], 162 [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>], 108 [C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> (270.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.93 H 11.36

*2,7-Bis(acetoxymethyl)-1,3,4,5,6,8,9,10-octamethylbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (32)*: Eine Lösung von 250 mg (0.70 mmol) Diester **23** in 20 ml trockenem *n*-Hexan wurde unter Argon auf 0°C abgekühlt und mit 1.75 g (3.08 mmol) einer 25proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei 0°C wurden 2.0 g (28 mmol) Acetanhydrid zugegeben. Es wurde nochmals 20 h bei 0°C gerührt, dann das Gemisch auf 40 ml Eis/Wasser gegossen, anschließend aufgearbeitet. Durch Auftrennen mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (2:1)] wurden aus dem Rohprodukt 130 mg (48%)

Diacetat **32** als farbloses Öl erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.55$  und  $4.25$  (AB,  $J = 12$  Hz, 4H),  $2.00$  (s, 6H),  $1.75$  (s, 6H),  $1.60$  (s, 6H),  $1.50$  (s, 6H),  $1.00$  (s, 6H).

*Versuch zur Reduktion von Diacetat 32:* 130 mg (0.34 mmol) Diacetat **32** wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit 160 mg (0.68 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Bei Raumtemp. wurden dann innerhalb 1 h 2.0 g (53 mmol)  $\text{NaBH}_4$  portionsweise zugegeben. Nach 1stdg. Rühren wurde wie oben aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt bestand quantitativ aus der Ausgangsverbindung **32**. Daraufhin wurde ein erneuter Versuch unter verschärften Reaktionsbedingungen durchgeführt: Bei  $60^\circ\text{C}$  wurden innerhalb von 2 h 3.0 g  $\text{NaBH}_4$  (80 mmol) zugegeben, danach rührte man noch 2 h. PTLC [ $\text{SiO}_2$ ; Pentan/Ether (4:1)] lieferte sechs Fraktionen, von denen aber keine den gewünschten Kohlenwasserstoff **33** enthielt.

*1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethylbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen-2,7-dimethanol (34):* 280 mg (0.78 mmol) Diester **23** wurden unter Argon in 20 ml trockenem *n*-Hexan gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 1.96 g (3.44 mmol) einer 25proz. Lösung von DIBAH in Toluol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wurden 5 ml Methanol, 20 ml Ether und 20 ml Eis/Wasser zugegeben. Es wurde bis zum Klarwerden der organischen Phase gerührt (4 h) und das auf dem gängigen Wege isolierte Rohprodukt in Ether aufgenommen. Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  ergab 215 mg (91%) Diol **34** als farblose Kristalle. — Schmp.  $125^\circ\text{C}$  (aus Ether). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.15$  und  $3.90$  (AB,  $J = 11$  Hz, 4H),  $2.40$  (br. s, 2H, OH),  $1.75$  (s, 12H),  $1.70$  (s, 6H),  $1.00$  (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.5$ ,  $138.2$ ,  $137.6$ ,  $131.9$ ,  $60.9$ ,  $57.9$ ,  $20.6$ ,  $17.2$ ,  $16.5$ ,  $10.7$ . — IR (KI):  $\nu = 3310 \text{ cm}^{-1}$  (OH). MS (70 eV): Kein  $\text{M}^+$ ;  $m/z = 285$  [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ],  $270$  [ $285^+ - \text{CH}_3$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (302.2) Ber. C 79.42 H 10.00 Gef. C 79.71 H 10.01

*Decamethylbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (33):* Unter Argon wurden 0.42 g (1.4 mmol) Diol **34** in 40 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 1.90 g (5.6 mmol) polymer gebundenem Triphenylphosphan und 1.82 g (5.6 mmol)  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$  versetzt. Nach 30min. Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-25^\circ\text{C}$  wurde der Feststoff abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingeengt. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in 50 ml trockenem Ether wurde die auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung mit 1.00 g (26.0 mmol) LAH versetzt, 16 h bei Raumtemperatur gerührt, dann vorsichtig mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase viermal mit Ether extrahiert. Die Auftrennung des Rohprodukts erfolgte mittels PTLC ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) und ergab 280 mg (75%) permethylierten Kohlenwasserstoff **33** als farblose Kristalle. — Schmp.  $79^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.70$  (s, 6H),  $1.60$  (s, 12H),  $1.50$  (s, 6H),  $0.90$  (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.8$ ,  $135.8$ ,  $132.6$ ,  $130.8$ ,  $58.1$ ,  $19.7$ ,  $17.7$ ,  $16.8$ ,  $11.1$  (4 Signale für 5 unterschiedliche  $\text{CH}_3$ -Gruppen). — IR (KI):  $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (CH),  $1440$ ,  $1370$ ,  $1070$ . — MS (70 eV):  $m/z = 270$  [ $\text{M}^+$ ],  $255$  [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ],  $240$  [ $255^+ - \text{CH}_3$ ]. — UV (Cyclohexan): Schulter bei  $\lambda = 240 \text{ nm}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$  (270.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.52 H 11.28

*2,7-Bis(acetoxymethyl)-1,3,4,5,6,8,9,10-octamethyl-cis-bicyclo[4.4.0]deca-2,4,7,9-tetraen (36):* 200 mg (0.56 mmol) Diester **24**<sup>1)</sup> wurden unter Argon in 15 ml trockenem *n*-Hexan gelöst, auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt und mit einer 25proz. Lösung von DIBAH (2.46 mmol) in Toluol versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden 2.0 g (28 mmol) Acetanhydrid zugegeben. Anschließend rührte man 4 h bei  $-20^\circ\text{C}$  und dann 16 h bei  $0^\circ\text{C}$  und arbeitete wie üblich auf. Das Rohprodukt wurde mittels PTLC [ $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether (2:1)] aufgetrennt und ergab 130 mg (60%) Diacetat **36** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.45$  und  $4.15$  (AB,  $J = 10$  Hz, 4H),  $2.00$  (s, 6H),  $1.70$  (m, 18H),  $1.00$  (s, 6H).

*Versuch zur Reduktion von Diacetat 36:* 130 mg (0.34 mmol) Diacetat **36** wurden in 15 ml Methanol gelöst und mit 160 mg (0.68 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Dann wurden innerhalb 2 h 2.0 g (53 mmol)  $\text{NaBH}_4$  bei Raumtemp. portionsweise zugegeben. Nach 1stdg. Rühren und Aufarbeiten isolierte man nur die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung. Ein erneuter Versuch bei  $60^\circ\text{C}$  und sonst gleichen Bedingungen lieferte nach der Aufarbeitung und Trennung mittels PTLC [ $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether (3:1)] sechs Fraktionen, von denen aber keine den erhofften Kohlenwasserstoff **62** enthielt.

*7-Hydroxymethyl-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-carbonsäure-methylester (37):* Unter Argon wurden 180 mg (0.50 mmol) Diester **25**<sup>1)</sup> in 20 ml *n*-Hexan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1.20 g (2.26 mmol) einer 25proz. DIBAH-Lösung in Toluol versetzt. Nach 35min. Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wurde mit 50 ml Ether/ $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und noch 4 h bis zum Klarwerden der organischen Phase gerührt. Nach Aufarbeitung und Auftrennung des Rückstands mittels PTLC [ $\text{SiO}_2$ , Pentan/Ether (3:1)] erhielt man 110 mg (59%) Monoalkohol **37** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (m, 2H),  $3.50$  (s, 3H),  $1.90$  (br. s, 3H),  $1.75$  (s, 3H),  $1.70$  (s, 3H),  $1.60$  (s, 3H),  $1.35$  (s, 3H),  $1.20$  (s, 3H),  $0.95$  (s, 3H),  $0.90$  (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 174.9$ ,  $144.3$ ,  $142.2$ ,  $131.4$ ,  $121.3$ ,  $77.5$ ,  $60.2$ ,  $55.3$ ,  $54.6$ ,  $50.2$ ,  $50.0$ ,  $47.0$ ,  $42.1$ ,  $16.9$ ,  $15.0$ ,  $14.5$ ,  $12.4$ ,  $11.5$ ,  $9.9$ ,  $8.2$ ,  $8.1$ . — Anmerkung: Die NMR-Spektren von **37** sind — wie die des Ausgangsdiesters **25**<sup>1)</sup> — temperaturabhängig. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sind die Signale für zwei aliphatische Methyl-Gruppen bei  $\delta = 0.95$  und  $0.90$  unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  verdoppelt. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen bei  $-40^\circ\text{C}$  ebenfalls alle Signale verdoppelt, außer denjenigen für das Carbonyl-C-Atom, für die zwei bei hohem Feld erscheinenden Signale olefinischer C-Atome, für das quartäre C-Atom bei  $\delta = 77.5$ , für das Methoxy- und für das Hydroxymethyl-C-Atom. Bei  $30^\circ\text{C}$  sind die beiden olefinischen C-Atome bei tiefem Feld und die beiden quartären C-Atome bei  $\delta = 55.3$  bzw.  $54.6$  stark verbreitert.

*2,3,4,5,6,7,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,8-dicarbonsäure-dimethylester (22):* 50.0 g (231 mmol) „Louisscher Kohlenwasserstoff“ **18** und 45.0 g (317 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden unter Schutzgas in 50 ml Anisol (über KOH destilliert) erhitzt. Nach 18 h bei einer Innentemperatur von  $145^\circ\text{C}$  wurde das Gemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der Hauptteil des Anisols wurde im Wasserstrahlpumpenvak. entfernt und der noch heiße, rotbraune viskose Rückstand mit 80 ml Methanol verdünnt und zur Kristallisation ca. 12 h bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Erhalten wurden 41.6 g noch leicht brauner Diester **22**. Aus der mit der Waschflüssigkeit vereinigten Mutterlauge wurde das Methanol abdestilliert und das zurückbleibende Öl noch einmal ca. 12 h auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. Erneute Methanol-Zugabe und Kristallisation ergab weitere 4.9 g **22** (Gesamtausbeute 56%). Umkristallisation aus Ether lieferte reinen Nenitzescu-Ester **22** als farblose Prismen. — Schmp.  $129.5$ – $130.5^\circ\text{C}$ . — IR (KI):  $\nu = 1749 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1719$  (C=O),  $1673$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 6H),  $1.95$  (s, 3H),  $1.73$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.67$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.55$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.40$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.31$  (s, 3H),  $1.21$  (s, 3H),  $0.85$  (s, 3H). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 3.44$  (s, 3H),  $3.39$  (s, 3H),  $1.96$  (s, 3H),  $1.82$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.74$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.48$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.47$  (s, 3H),  $1.33$  (q,  $J = 1$  Hz, 3H),  $1.10$  (s, 3H),  $0.81$  (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.0$ ,  $168.8$ ,  $153.0$ ,  $140.9$ ,  $139.0$ ,  $136.7$ ,  $132.9$ ,  $131.5$ ,  $64.7$ ,  $56.4$ ,  $54.3$ ,  $52.2$ ,  $51.0$ ,  $50.8$ ,  $16.7$ ,  $15.7$ ,  $15.5$ ,  $14.7$ ,  $13.9$ ,  $13.2$ ,  $9.9$ ,  $9.6$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $358$  (0.7%) [ $\text{M}^+$ ],  $108$  (100) [Tetramethylcyclo-

butadien<sup>+</sup>]. – UV (Ethanol): Schulter bei  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm (3.477), Endabsorption.

$C_{22}H_{30}O_4$  (358.5) Ber. C 73.71 H 8.44 Gef. C 73.78 H 8.38

**Thermisches Verhalten von 31:** 20 mg (0.07 mmol) Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31** wurden in 0.5 ml mit Argon entgastem Diphenylether 15 min bei 260°C thermolysiert. Durch Spektrenvergleich konnte als einzige definierte Verbindung Hexamethylbenzol identifiziert werden.

**3,4,5,6,7,8,9,10-Octamethylpentacyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]dec-9-en-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (39):** 1.55 g (4.33 mmol) Diester **22** wurden in 24 ml entgastem Cyclohexan (Uvasol, Merck) gelöst, die Lösung wurde auf zwei Quarzrohre (10 × 500 mm) verteilt (Argon) und 28 h bei Raumtemp. belichtet (Photoreaktor mit Hg-Niederdrucklampe und Vycor-Filter; Fa. Gränzel, Karlsruhe). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der gelbe, viskose Rückstand in wenig Ether aufgenommen und bei –30°C zur Kristallisation gebracht. Das so erhaltene Rohbasketen (0.87 g) wurde durch Chromatographie (LPLC, SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) weiter gereinigt. Ester **39**, der nicht UV-aktiv ist, erschien nach Tetramethylphthalsäure-dimethylester und Resten der Ausgangssubstanz im Eluat (Detektion durch DC, Iod-Kammer). Nach Umkristallisation (Ether, –30°C) verblieben 654 mg (42%) Basketen **38** als farblose Kristalle. – Schmp. 132.5–133.0°C. – IR (KI):  $\nu$  = 1728 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1713 (C=O), 1678 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.78 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 1.89 (q,  $J$  = 1 Hz, 3H), 1.74 (q,  $J$  = 1 Hz, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.80 (s, 3H), 0.76 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 174.0, 172.3, 133.5, 127.6, 61.8, 56.2, 52.53, 50.9, 50.4, 50.0, 49.7, 49.5, 49.3, 47.7, 17.1, 16.0, 14.7, 11.7, 9.0, 9.0, 8.1, 7.5. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (1.5) [M<sup>+</sup>], 152 (100) [Trimethyl(methoxycarbonyl)cyclobutadien<sup>+</sup>], 108 (98) [Tetramethylcyclobutadien<sup>+</sup>]. – UV (Ethanol): Nur Endabsorption.

$C_{22}H_{30}O_4$  (358.5) Ber. C 73.71 H 8.44 Gef. C 73.60 H 8.39

**Belichtung von Diester 21:** In einem Quarz-NMR-Rohr wurde eine Lösung von **21**<sup>14,15</sup> in [D<sub>14</sub>]Methylcyclohexan analog zu **22** belichtet. Nach 10 h waren alle Signale der Ausgangsverbindung verschwunden und nur diejenigen von **40** und dem Dimeren **18** von Tetramethylcyclobutadien (**41**) erkennbar. Dieselbe glatte Spaltung fand bei der analogen Photolyse von Diester **17** statt<sup>33</sup>.

**1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (44), 2,3,4,5,6,7,9,10-Octamethyl-anti-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,8-dicarbonsäure-dimethylester (45) und 1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyl-anti-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (46):** Die Thermolyse des Basketens **39** wurde im NMR-Röhrchen bei 105°C mit Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Nach 3.5 h bei dieser Temperatur waren die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Ausgangsverbindung verschwunden. Das Benzol wurde i. Vak. entfernt, der farblose, ölige Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch LPLC getrennt (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Aus 650 mg (1.81 mmol) Basketen **39** wurden erhalten: 60 mg (9%) **44**, 100 mg (15%) **45** und 440 mg (68%) **46**.

**Diester 44:** Farblose Prismen. – Schmp. 160.5–161.5°C (aus Ether). – IR (KI):  $\nu$  = 1714 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1618 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.72 (s, 6H), 1.69 (s, 6H), 1.51 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 0.89 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.6, 145.2, 140.4, 137.3, 55.7, 51.4, 51.0, 15.2, 14.9, 13.2, 9.3. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (0.4%) [M<sup>+</sup>], 108 (100) [Tetramethylcyclobutadien<sup>+</sup>]. – UV (Ethanol): Schultern bei  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 290 nm (2.398) und 245 (3.230).

**Diester 45:** Farblose Kristalle. – Schmp. 86–88°C (subl.). – IR (KI):  $\nu$  = 1742 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1712/1703 (C=O), 1612 (C=C). –

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.94 (s, 6H), 1.92 (s, 3H), 1.63 (br. s, 6H), 1.51 (q,  $J$  = 1 Hz, 3H), 1.42 (q,  $J$  = 1 Hz, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 0.86 (s, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 173.4, 169.1, 154.3, 141.3, 139.0, 135.8, 132.5, 131.5, 65.3, 56.2, 54.6, 53.5, 51.3, 50.9, 16.4, 15.5, 14.8, 14.3, 14.0, 13.1, 10.3, 9.9. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (0.7) [M<sup>+</sup>], 108 (100) [Tetramethylcyclobutadien<sup>+</sup>]. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 259 nm (2.886).

**Diester 46:** Zähes Öl. – IR (Film):  $\nu$  = 1724 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1714 (C=O), 1631 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.74 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.69 (s, 6H), 1.61 (q,  $J$  = 1 Hz, 3H), 1.49 (q,  $J$  = 1 Hz, 3H), 1.32 (s, 6H), 1.06 (s, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 174.4, 169.8, 151.5, 143.0, 138.2, 137.2, 135.6, 135.3, 67.9, 59.6, 51.7, 51.3, 51.1, 51.0, 16.1, 16.0, 15.4, 14.3, 14.0, 14.0, 11.6, 10.2. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (4.6) [M<sup>+</sup>], 152 (100) [Trimethyl(methoxycarbonyl)cyclobutadien<sup>+</sup>]. – UV (Ethanol): Schulter bei  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 nm (2.968).

**Thermolysen der Nenitzescu-Ester 44, 45 und 46:** NMR-Proben der Diester wurden in Diphenylether ab 100°C in 20°C-Schritten ansteigend je 20 min erhitzt und von den abgekühlten Proben <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gemessen und untereinander verglichen. Bei 180°C setzten die Umlagerungen der drei Diester ein. Die Gleichgewichtseinstellung war bei **44** und **45** nach 1 h bei 200°C erfolgt. Das Spektrum des Thermolysats von **46** blieb nach mehreren Stunden bei 200°C unverändert.

**1,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyltricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-trien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (48).** – a) Mit AgBF<sub>4</sub>: 160 mg (0.45 mmol) Diester **21**<sup>14,15</sup> wurden in 4 ml trockenem CHCl<sub>3</sub> gelöst und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 60 mg (0.30 mmol) trockenem AgBF<sub>4</sub> versetzt. Nach 60 min. Sieden unter Rückfluß wurde wäbrig aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch PTLC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) weiter gereinigt. Es wurden 101 mg (63%) reines Triquinacen **48** erhalten. Unter analoger Reaktionsführung entstanden aus dem isomeren Ester **44** Triquinacen **48** und Tetramethylphthalsäureanhydrid im Verhältnis 2:1.

b) Mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H: 585 mg (1.63 mmol) Nenitzescu-Ester **21** wurden in 10 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Säure wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand an 85 g Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert, wobei 405 mg (69%) reines Triquinacen **48** als farblose Kristalle anfielen. – Schmp. 121.5–122.5°C (aus Methanol). – IR (KI):  $\nu$  = 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1637 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 3.47 (s, 6H), 1.70 (q,  $J$  = 1 Hz, 6H), 1.50 (q,  $J$  = 1 Hz, 6H), 1.35 (s, 6H), 0.98 (s, 3H), 0.96 (s, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.0, 143.9, 138.4, 135.1, 67.2, 67.0, 64.5, 51.7, 19.6, 19.5, 15.8, 12.6, 11.5 (5 Signale für 8 Methyl-Gruppen). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (32) [M<sup>+</sup>], 343 (87) [M<sup>+</sup> – Me], 312 (50), 280 (46), 192 (43), 135 (100) [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>+</sup>], 134 (44). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 202 nm (4.114), Schulter bei 235 (3.568).

$C_{22}H_{30}O_4$  (358.5) Ber. C 73.71 H 8.43 Gef. C 73.89 H 8.51

**2,3,4,5,6,7,9,10-Octamethyl-syn-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-1,8-dicarbonsäureanhydrid (50), 2,3,4,5,6,7,8,9-Octamethyltricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-trien-1,10-dicarbonsäureanhydrid (51), 2,3,4,5,6,7,8,9-Octamethyltricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-trien-1,10-dicarbonsäure-dimethylester (49) und 3,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyltricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-trien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (52).** – a) Reaktion von **22** mit AgBF<sub>4</sub>: Unter Luftausschluß wurden 2.00 g (5.38 mmol) Diester **22** in 60 ml entgastem, absolutem CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit 1.10 g (5.60 mmol) trockenem AgBF<sub>4</sub> versetzt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt, wobei sie sich innerhalb von 15 min tief violett färbte, und der Umsatz NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2.5stdg. Erhitzen unter Rückfluß waren die Signale der Ausgangssubstanz verschwunden. Das schwarzblau gefärbte

Reaktionsgemisch wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert (80 g SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die erste Fraktion enthielt eine geringe Menge nicht weiter untersuchter Kohlenwasserstoffe und wurde verworfen. Die zweite Fraktion bestand hauptsächlich aus den Anhydriden **50** und **51**, die durch PTLC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) aufgetrennt wurden. Man erhielt 62 mg (4%) **51** und 215 mg (12%) **50**. Es folgte ein kleiner Anteil (ca. 20 mg) Tetramethylphthalsäureanhydrid. Die anschließende Hauptfraktion bestand aus einem Gemisch der Triquinacen-Diester **49** und **52**; insgesamt 1.28 g (64%), Produktverhältnis **49**:**52** = 13:87 (GC). Versuche, die Diester durch fraktionierende Kristallisation, Dünnschichtchromatographie (SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, übliche Laufmittel und -kombinationen) oder Niederdruckflüssigkeitschromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu trennen, blieben erfolglos. Eine Trennung gelang jedoch präparativ durch Gaschromatographie (Säule: OV 101, Länge 2 m, 235°C, isotherm).

b) *Reaktion von 22 in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H*: 143 mg (0.40 mmol) Diester **22** wurden in NMR-Röhrchen in 3 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H gelöst. Die Lösung färbte sich innerhalb 1 h intensiv rot. Nach 6 h bei Raumtemp. war die Isomerisierung beendet. Aufarbeitung durch PTLC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergab 102 mg (71%) Triquinacen-Diester **52**, 4 mg (3%) Anhydrid **50** und 7 mg (6%) Anhydrid **51**.

*Anhydrid 50*: Feine, farblose Kristalle. — Schmp. 217–219°C (aus Ether). — IR (KI):  $\nu = 1837/1722 \text{ cm}^{-1}$  (Anhydrid-C=O), 1691 (C=O), 1648 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.22$  (s, 3H), 1.84 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.66 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.45 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.41 (s, 3H), 1.37 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.18 (s, 3H), 0.94 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 171.0, 164.0, 161.5, 140.6, 138.5, 136.2, 131.0, 125.8, 60.7, 57.2, 57.0, 56.6, 15.1, 15.1, 14.5, 14.3, 13.0, 12.5, 9.9, 8.8$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 312 (0.06) [M<sup>+</sup>], 108 (100) [Tetramethylcyclobutadien<sup>+</sup>]. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (3.748), Schulter bei 305 (2.653).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74 Gef. C 76.97 H 7.68

*Triquinacen-Anhydrid 51*: Farblose Kristalle. — Schmp. 189 bis 190°C (aus Ether). — IR (KI):  $\nu = 1860/1824/1774 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.85$  (q,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 6H), 1.66 (q,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 6H), 1.63 (s, 6H), 1.32 (s, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 171.4, 171.1, 142.2, 135.6, 128.3, 77.3, 74.1, 67.5, 20.4, 12.5, 12.1, 11.9$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 312 (3.6) [M<sup>+</sup>], 240 (100) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub> – CO], 225 (24), 186 (82). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 nm (3.968), Schulter bei 255 (2.699).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74 Gef. C 77.00 H 7.74

*Symmetrischer Diester 49*: Farblose Kristalle. — Schmp. 158.5 bis 160°C (aus Ether). — IR (KI):  $\nu = 1740/1728 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1688 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 3.46$  (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 1.80 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 6H), 1.53 (s, 6H), 1.51 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 6H), 1.45 (s, 6H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 175.0, 172.4, 138.5, 134.6, 131.7, 79.1, 78.0, 68.4, 51.5, 50.4, 20.7, 13.6, 12.6, 12.4$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (18) [M<sup>+</sup>], 343 [M<sup>+</sup> – Me], 299 (100) [M<sup>+</sup> – COOMe]. — UV (Ethanol): nur Endabsorption.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> Ber. 358.2144 Gef. 358.2168 (MS)

*Unsymmetrischer Diester 52*: Farblose Kristalle. — Schmp. 131–133°C (aus Ether). — IR (KI):  $\nu = 1731/1711 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1641 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.70$  (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.62 (s, 12H), 1.14 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.02 (s, 3H). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 3.54$  (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.84 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.55 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.49 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.43 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.15 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.03 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 174.4, 166.2, 161.1, 140.6, 137.9, 133.1, 131.1, 128.4, 78.2, 68.4, 67.3, 64.2, 51.1, 50.8, 19.2, 18.4, 16.1, 15.3, 13.0, 12.7, 12.6, 12.2$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (14) [M<sup>+</sup>], 343

(7) [M<sup>+</sup> – Me], 299 (100) [M<sup>+</sup> – COOMe]. — UV (Ethanol).  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 206 nm (3.964), Schultern bei 235 (3.519) und 248 (3.477).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> Ber. 358.2144 Gef. 358.2154 (MS)

*Decamethyltricyclo[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]deca-2,5,8-trien (53)*: Zu einer Lösung von 120 mg (0.44 mmol) **31** in 1 ml CDCl<sub>3</sub> wurde 1 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt (Rotfärbung), anschließend das Lösungsmittel, dann die Säure i. Vak. entfernt, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch 5 g Kieselgel filtriert, das Rohprodukt mittels PTLC [SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether (15:1)] aufgetrennt, die Hauptfraktion ( $R_f = 0.8$ ) bei 90°C/17 Torr sublimiert und dreimal aus Pentan umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 80 mg (65%) permethyliertes Triquinacen **53** als farblose Kristalle erhalten. — Schmp. 170°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.55$  (s, 18H), 0.95 (s, 9H), 0.85 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 135.7, 66.6, 62.0, 19.4, 15.9, 12.3$ . — IR (KI):  $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1445, 1375, 1060, 1040. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 [M<sup>+</sup>], 255 [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub> (270.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.65 H 11.21  
Ber. 270.2347 Gef. 270.2367 (MS)

*3,4,5,6,7,8,9,10-Octamethylpentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dec-7-en-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (54)*: 1.00 g (2.79 mmol) Triquinacen-Diester **48** wurden in 20 ml Cyclohexan (Uvasol, Merck) gelöst, die Lösung wurde entgast, auf zwei Quarzrohre (10 × 500 mm) verteilt und unter Sauerstoff-Ausschluß ca. 12 h mit einer Hg-Niederdrucklampe (Photoreaktor, Vycor-Filter; Fa. Gränzel, Karlsruhe), bei Raumtemp. (Gebälsekühlung) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl an 85 g SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Als Hauptfraktion erhielt man 0.82 g (82%) Pentacyclus **54** als farblose Kristalle. — Schmp. 96–97°C [aus Ether/Pentan (1:3)]. — IR (KI):  $\nu = 1727/1708 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 3.39$  (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 1.79 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.39 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.36 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 0.76 (s, 3H), 0.69 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 171.2, 169.5, 132.2, 129.4, 75.4, 68.8, 67.7, 67.2, 65.7, 62.9, 61.7, 44.0, 50.7, 50.6, 11.6, 11.5, 8.8, 8.8, 8.7, 7.9, 7.4, 7.3$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (4) [M<sup>+</sup>], 343 (6) [M<sup>+</sup> – Me], 328 (5) [M<sup>+</sup> – 2 Me], 299 (5) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Me], 224 (72), 192 (82), 135 (100) [C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup>], 119 (24). — UV (Ethanol): Nur Endabsorption.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (358.5) Ber. C 73.71 H 8.43  
Gef. C 73.68 H 8.43

*1,3,5,6,7,8,9,10-Octamethylpentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dec-7-en-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (55), 2,3,4,5,7,8,9,10-Octamethylpentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dec-7-en-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (56), 1,2,5,6,7,8,9,10-Octamethylhexacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (57) oder 1,2,4,6,7,8,9,10-Octamethylhexacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>7,9</sup>]decan-3,5-dicarbonsäure-dimethylester (58)*: 1.29 g (3.60 mmol) Triquinacen-Diester **52** wurden in 25 ml entgastem Cyclohexan (Uvasol, Merck) 5.5 h im Photoreaktor bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das entstandene Produktgemisch, das laut GC zu 90% (in anderen Versuchen zu 85–98%) aus den drei Polycyclen **55**, **56** und **57** oder **58** bestand (relatives Verhältnis hier 84:5:11), mühsam aufgetrennt. Die Trennung der Isomeren erfolgte durch mehrmalige PTLC an SiO<sub>2</sub> mit verschiedenen Laufmitteln [Ether/Pentan (1:3) oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], durch fraktionierende Kristallisation aus Ether bzw. Pentan und durch präparative Gaschromatographie (Säule OV 17, 2 m, 205°C, isotherm). Der jeweilige Trennerfolg wurde durch NMR-Messungen überprüft. Erhalten wurden schließlich 0.54 g (42%) **55** und ca. 30 mg (2%) noch leicht verunreinigtes **56** sowie 80 mg (6%) des Baretan-Derivats **57** bzw. **58**.

**55:** Farblose Blättchen. — Schmp. 74–76°C [aus Ether/Pentan (1:3)]. — IR (Film):  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 3.36$  (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.38 (s, 6H), 1.08 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.69 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.6, 168.7, 130.2, 130.1, 75.3, 68.1, 67.9, 57.6, 55.9, 51.5, 51.2, 50.9, 48.6, 11.6, 8.9, 8.7, 8.0, 7.6$  (Signale für 1 quart. C und 3  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind verdeckt). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (11)  $[\text{M}^+]$ , 343 (4)  $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ , 298 (19)  $[\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}]$ , 224 (55)  $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5]$ , 192 (69), 180 (45), 136 (50), 135 (100)  $[\text{C}_5\text{Me}_5^+]$ , 134 (50), 119 (46). — UV (Ethanol): Nur Endabsorption.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. 358.2144 Gef. 358.2138 (MS)

**56:** Farbloses, zähes Öl; außer einem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine weiteren Daten. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.72$  (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 1.67 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.49 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.21 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.83 (s, 3H).

**57 oder 58:** Farbloses, zähes Öl. — IR (Film):  $\nu = 1723 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 3.38$  (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.10 (s, 6H), 0.86 (s, 3H), 0.77 (s, 3H), 0.64 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.8, 169.6, 71.9, 66.8, 63.4, 62.9, 62.4, 61.7, 61.3, 59.2, 50.9, 50.2, 41.5, 13.0, 12.2, 11.9, 10.5, 9.2, 7.6$  (Signale für 1 quart. C und 2  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind verdeckt). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (0.5)  $[\text{M}^+]$ , 343 (4)  $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ , 328 (6)  $[\text{M}^+ - 2 \text{ Me}]$ , 299 (28)  $[\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}]$ , 239 (25), 224 (46), 192 (51), 180 (76), 179 (58), 178 (51), 148 (51), 147 (67), 136 (57), 135 (100), 134 (51), 121 (51), 120 (57), 119 (59), 107 (34), 105 (54), 93 (37), 91 (52), 79 (29), 77 (45). — UV (Ethanol): Nur Endabsorption.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. 358.2144 Gef. 358.2138 (MS)

*Thermische Gleichgewichte 23  $\rightleftharpoons$  17, 33  $\rightleftharpoons$  59 und 34  $\rightleftharpoons$  60:* Die Einstellung der Gleichgewichte wurde NMR-spektroskopisch bei 90°C in  $\text{CCl}_4$  verfolgt. Man erhitzte so lange, bis sich das Spektrum nicht mehr änderte.

*Decamethyl-anti-tricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien (59):* Eine Lösung von 80 mg (0.30 mmol) Kohlenwasserstoff **33** in 0.5 ml  $\text{CCl}_4$  wurde 1 h auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen. Der bei -30°C kristallisierende Feststoff wurde noch dreimal aus Pentan umkristallisiert. Auf diese Weise konnten 35 mg (44%) tricyclischer Kohlenwasserstoff **59** als farblose Kristalle isoliert werden. — Schmp. 139°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.75$  (br. s, 6H), 1.60 (s, 12H), 1.05 (s, 6H), 0.80 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.9, 128.0, 124.5, 57.4, 46.4, 20.3, 18.8, 16.0, 12.0, 11.0$ . — IR (KI):  $\nu = 2960 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 1450, 1370, 1300, 1060. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270  $[\text{M}^+]$ , 108  $[\text{C}_8\text{H}_{12}]$ . — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 281 nm (3.623).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$  (270.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.71 H 11.34

*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-dimethanol (60):* Zu einer Suspension von 3.5 mg (0.092 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  und 5 ml Ether wurden 30 mg (0.084 mmol) Diester **17**<sup>1)</sup>, gelöst in 5 ml Ether, getropft, dann wurde bei Raumtemp. 4 d gerührt und unter Kühlung vorsichtig Wasser zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung wurden die erhaltenen Kristalle aus Ether oder Essigester umkristallisiert wobei man 15 mg (59%) farblose Kristalle erhielt. — Schmp. 196–197°C (aus Essigester). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.84$  (s, 4H), 1.82 (s, 6H), 1.68 (s, 6H), 1.56 (s, 6H), 0.80 (s, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 142.5, 129.0, 123.3, 64.8, 55.9, 52.3, 17.4, 16.3, 11.6, 11.4$ . — IR (KBr):  $\nu = 3600\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$  (OH). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 280 nm (3.487), 220 (3.818). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 302  $[\text{M}^+]$  (Feldionisation), 108 [Tetramethylcyclobutadien<sup>+</sup>].

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$  (311.5) Ber. C 77.12 H 10.03 Gef. C 77.65 H 10.32

*1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyl-syn-tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,8-dien-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (61):* 150 mg tricyclischer Diester **17** wurden in Substanz 45 min auf 180°C erhitzt. Das entstandene Öl wurde durch PTLC ( $\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) aufgetrennt und die Diester-Fraktion mit dem größten  $R_F$ -Wert (72 mg) noch einmal durch PTLC [ $\text{SiO}_2, \text{Ether/Pentan}$  (1:2)] gereinigt. Es wurden 50 mg (33%) Diester **61** als farbloses, viskoses Öl erhalten, das nur sehr schwer kristallisierte (farblose Kristalle). — Schmp. 103–104°C (aus Methanol). — IR (KI):  $\nu = 1734/1724 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1683 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 3.34$  (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 1.86 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.64 (s, 3H), 1.59 (q,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 3H), 1.48 (m, 6H), 1.19 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.07 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.6, 171.7, 142.6, 142.4, 136.7, 134.6, 73.1, 62.5, 56.9, 56.4, 51.0, 50.6, 50.4, 45.8, 18.9, 14.9, 12.9, 12.6, 11.8, 11.8, 9.9, 9.0$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 358 (1.6)  $[\text{M}^+]$ , 327 (1.1)  $[\text{M}^+ - \text{OMe}]$ , 299 (1.8)  $[\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{Me}]$ , 180 (100)  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{COOMe}^+ + \text{H}]$ , 179 (38)  $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{COOMe}^+]$ . — UV (Ethanol): Schulter bei  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm (3.602).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. 358.2144 Gef. 358.2145 (MS)

*Isomerisierung 17  $\rightarrow$  22:* 60 mg (0.17 mmol) Diester **17** wurden mit 5 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt-Stufe I, Merck) unter trockenem Stickstoff mit soviel Lösungsmittel [Ether/Benzol (1:10)] versetzt, daß die feste Phase bedeckt war. Dann ließ man etwa 10 d bei Raumtemp. stehen. Nach Abtrennen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein kristalliner Feststoff zurück, der aus Ether oder Petrolether umkristallisiert werden konnte, wobei man 55 mg (90%) **22** erhielt. — Alternative: 70 mg (0.19 mmol) Diester **17** wurden in 1 ml Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze  $\text{AgClO}_4$  versetzt. Die Lösung färbte sich nach wenigen min rot. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte, daß nach 2 h bei Raumtemp. der Ausgangs-Diester vollständig verbraucht war. Das Reaktionsgemisch wurde durch Dünnschichtchromatographie [ $\text{SiO}_2, \text{Ether/Petrolether}$  (1:2)] getrennt. Die drei Hauptfraktionen enthielten **22**, Triquinacen **52** und Tetramethylphthalsäure-dimethylester (**40**).

*Isomerisierung 59  $\rightarrow$  31:* Eine Lösung von 20 mg (0.07 mmol) Kohlenwasserstoff **59** in 10 ml Ether wurde mit 5 g  $\text{SiO}_2$  (Korngröße 40–63  $\mu\text{m}$ ) 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen verblieb quantitativ der permethylierte Nenitzescu-Kohlenwasserstoff **31**.

#### CAS-Registry-Nummern

**17:** 118920-75-5 / **18:** 20380-32-9 / **21:** 119065-10-0 / **22:** 118920-76-6 / **23:** 118920-77-7 / **24:** 118920-78-8 / **25:** 118921-23-6 / **26:** 118920-79-9 / **27:** 118920-80-2 / **28:** 118920-81-3 / **29:** 118920-82-4 / **30:** 118920-83-5 / **31:** 118920-84-6 / **32:** 118920-85-7 / **33:** 118920-86-8 / **34:** 118920-87-9 / **34** (Bromierungsprodukt): 118920-88-0 / **36:** 118920-89-1 / **37:** 118977-39-2 / **39:** 118920-90-4 / **40:** 1217-12-5 / **44:** 119008-50-3 / **45:** 119008-51-4 / **46:** 118920-91-5 / **48:** 118920-92-6 / **49:** 118920-93-7 / **50:** 118920-94-8 / **51:** 118920-95-9 / **52:** 118920-96-0 / **53:** 118920-97-1 / **54:** 118920-98-2 / **55:** 118920-99-3 / **56:** 118949-38-5 / **57:** 118921-00-9 / **58:** 118921-01-0 / **59:** 118921-02-1 / **60:** 118921-03-2 / **51:** 118921-04-3

<sup>1)</sup> 17. Mitteilung: G. Maier, N. H. Wiegand, St. Baum, R. Wüllner, W. Mayer, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 767, voranstehend.

<sup>2)</sup> S. Masamune, N. Darby, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 272.

<sup>3)</sup> L. T. Scott, M. Jones, Jr., *Chem. Rev.* **72** (1972) 181.

<sup>4)</sup> E. L. Allred, B. R. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2393.

<sup>5)</sup> P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2134.

<sup>6)</sup> D. Bosse, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **86** (1974) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 663.

<sup>7)</sup> H. D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, *Angew. Chem.* **93** (1981) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 677.

<sup>8)</sup> M. Christl, H. J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3745.

- <sup>9)</sup> J. Dressel, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2857.  
<sup>10)</sup> R. Gleiter, U. Steuerle, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6159.  
<sup>11)</sup> G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.  
<sup>12)</sup> J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981.  
<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1845. — <sup>13b)</sup> A. de Meijere, L. U. Meyer, *ibid.* **1974**, 1849. — <sup>13c)</sup> L. U. Meyer, A. de Meijere, *ibid.* **1976**, 497.  
<sup>14)</sup> E. Berkoff, R. C. Cookson, H. Hudec, D. W. Jones, R. O. Williams, *J. Chem. Soc.* **1965**, 194.  
<sup>15)</sup> R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1887.  
<sup>16)</sup> L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russel, M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5806.  
<sup>17)</sup> J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **117** (1984) 856.  
<sup>18)</sup> G. Bringmann, J. Schneider, *Synthesis* **1983**, 139.  
<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> H. A. Freitag, *Dissertation*, Universität Marburg, 1978. — <sup>19b)</sup> G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer, R. Askani, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3935.  
<sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 280. — <sup>20b)</sup> L. A. Paquette, *Synthesis* **1975**, 347. — <sup>20c)</sup> K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **76** (1976) 461.  
<sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> R. Askani, I. Gurang, W. Schwertfeger, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1315. — <sup>21b)</sup> R. Askani, T. Hornykiewytsch, W. Schwertfeger, M. Jansen, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2154.  
<sup>22)</sup> D. Bosse, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2223.  
<sup>23)</sup> G. Maier, W. Mayer, C. Haacke, R. Askani, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1973) 1056.  
<sup>24)</sup> R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.  
<sup>25)</sup> H. H. Westberg, E. N. Chain, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7512.  
<sup>26)</sup> E. Vedejs, E. S. C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4706.  
<sup>27)</sup> I. G. Dinulescu, E. G. Georgescu, L. Stanescu, M. Avram, *Tetrahedron* **37** (1981) Suppl. 1, 55.  
<sup>28)</sup> C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3428.  
<sup>29)</sup> H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1434.  
<sup>30)</sup> M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4236.  
<sup>31)</sup> W. v. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4706.  
<sup>32)</sup> <sup>32a)</sup> Es gibt ein achtches permethyliertes (CH)<sub>10</sub>-Isomer, nämlich Bi(1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadienyl): P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) 141. — <sup>32b)</sup> Zur Bezeichnung der Stereochemie: In dieser Arbeit wird dasjenige Isomere, bei dem die Brücke der bestimmenden funktionellen Gruppe zugewandt bzw. abgewandt ist, mit *syn* bzw. *anti* bezeichnet.  
<sup>33)</sup> G. Maier, W. Mayer, unveröffentlichte Ergebnisse.

[275/88]