

# Umsetzungen am Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-System: Pyrolysen, photochemische Reaktionen und Synthese neuer (CH)<sub>10</sub>-Isomerer

Rolf Gleiter\* und Ulrich Steuerle

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 12. Mai 1989

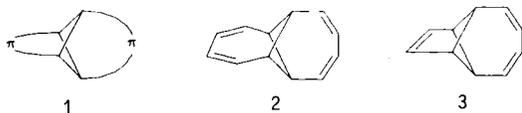
**Key Words:** Photolysis / Pyrolysis / Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,9-diene / 3,6-*exo*-Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,8-diene / Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dienes

Die Pyrolyse von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien (**4**) und von in der Ethano-Brücke substituierten Derivaten führt zu Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien (**6**) bzw. Derivaten von **6**.  $\pi$ -Substituenten erleichtern die [1,5]-C-Verschiebung und bedingen den selektiven Bruch der doppelt konjugierten Cyclobutan-Bindung. Bei den Photolysen von **4** und seinen Derivaten findet man eine Konkurrenz zwischen dem electrocyclischen Ringschluß der Butadien-Einheit und einer [1,5]-C-Verschiebung; letztere erfolgt vermutlich aus dem Triplett-Zustand. Bei Derivaten mit  $\pi$ -Substituenten dominiert die [1,5]-C-Verschiebung. Die Synthese von Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,9-dien (**5**), einem neuen (CH)<sub>10</sub>-Isomeren, wird beschrieben. Die Thermolyse und Photolyse von **5** führt zu einem Isomeren, 3,6-*exo*-Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,8-dien (**54b**).

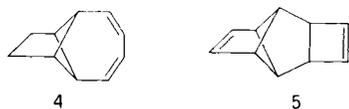
## Reactions on the Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-diene System. Thermal and Photochemical Reactions as well as Synthesis of New (CH)<sub>10</sub> Isomers

The pyrolysis of tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-diene (**4**) and its derivatives which are substituted in the ethano bridge leads to tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-diene (**6**) and its substitution products, respectively.  $\pi$  substituents support a [1,5]-C shift and imply the selective breaking of the twofold conjugated cyclobutane bond. In the case of the photolysis of **4** and its derivatives a competition between an electrocyclic ring closure of the butadiene moiety and a [1,5]-C shift is encountered. The latter reaction is probably due to the triplet state. Derivatives of **4** with  $\pi$  substituents favour a [1,5]-C shift. The synthesis of tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,9-diene (**5**), a new (CH)<sub>10</sub> isomer, is described. Thermolysis and photolysis of **5** yields only one isomer, 3,6-*exo*-tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,8-diene (**54b**).

Verbindungen des Typs **1**, bei denen zwei senkrecht aufeinander stehende  $\pi$ -Systeme über einen Vierring miteinander verknüpft sind, sind im Hinblick auf die erwarteten elektronischen Effekte<sup>1)</sup> und möglichen Umlagerungen<sup>1)</sup> von Interesse. So konnte mit Hilfe der PE- und UV-Spektroskopie am Beispiel des Tricyclo[5.5.0.0<sup>2,8</sup>]dodeca-3,5,9,11-tetraens (**2**) eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden  $\pi$ -Fragmenten nachgewiesen werden<sup>2)</sup>. Sowohl bei **2**<sup>3)</sup> als auch beim Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5,9-trien<sup>4)</sup> (**3**) und Derivaten dieser Verbindungen wurden eine Reihe von Umlagerungen gefunden<sup>4,5)</sup>.



Im Rahmen dieser Arbeit soll über unsere Untersuchungen an Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien<sup>6)</sup> (**4**) und Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,9-dien<sup>7)</sup> (**5**) berichtet werden. Im Falle von **4** interessierte das thermische und photochemische Verhalten sowie die Frage, welchen Einfluß Substituenten in der Ethano-Brücke auf die Stabilität von **4** ausüben. Bei **5** stand die Synthese dieses neuen (CH)<sub>10</sub> Kohlenwasserstoffs sowie dessen Isomerisierung im Vordergrund.

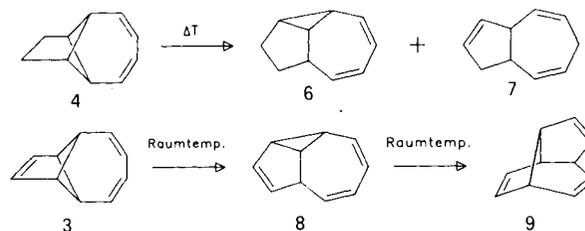


## Pyrolysen von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien und Derivaten

Die Flashvakuumpyrolyse (FVP) von **4** lieferte zwei Produkte im Verhältnis 5:1, sowie geringe Mengen Edukt. Die

Hauptkomponente konnte als Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien (**6**), das Nebenprodukt als Bicyclo[5.3.0]deca-2,5,8-trien (**7**) identifiziert werden. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den von Grimme<sup>8)</sup> und Srinivasan<sup>9)</sup> beschriebenen überein. Die Bildung von **6** kann als eine symmetrieerlaubte, unter Retention verlaufende 1,5-Kohlenstoff-Verschiebung gedeutet werden. Dafür erscheint ein konzertierter oder ein „Least-Motion“-kontrollierter Diradikalmechanismus plausibel<sup>10)</sup>. Letzterer wurde für die Isomerisierung von **3** postuliert<sup>5a)</sup> und experimentell nachgewiesen<sup>4)</sup>. Die Isomerisierung von **3** ergibt primär Isobullvalen<sup>11)</sup> (**8**), das in einer anschließenden Cope-Umlagerung Lumibullvalen<sup>12)</sup> (**9**) ergibt.

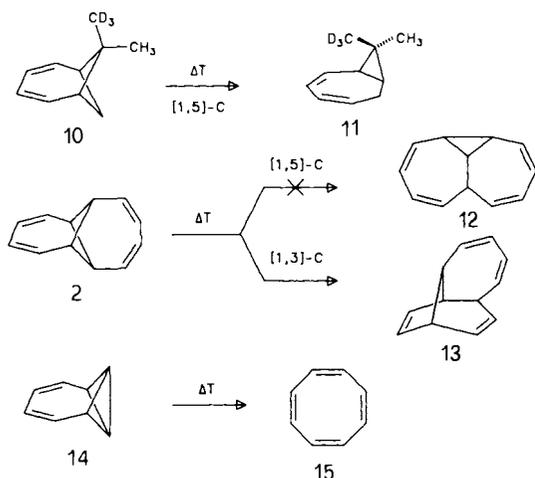
Schem 1



Als erstes interessierte die Frage, welchen Einfluß der Ersatz der Ethano-Brücke in **4** durch andere Brücken bzw. keine Brücke auf das thermische Verhalten ausübt. Die von Borden untersuchte Pyrolyse des nicht überbrückten

[D<sub>3</sub>]7,7-Dimethylbicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien<sup>13</sup> (**10**) verläuft unter 1,5-Verschiebung zu **11**, allerdings mit 80% Inversion. Die Thermolyse von **2** hingegen führt zu **13** und nicht zu **12**, letztere Verbindung wird zu 23 kcal/mol energiereicher als **13** vorausgesagt<sup>4</sup>. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang auch das thermische Verhalten von Octavalen (**14**), das bereits bei 50 °C zu Cyclooctatetraen (**15**) isomerisiert<sup>14</sup>.

Schema 2



Die Bildung des Tetrahydroazulens **7** aus **6** durch eine [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung wurde bereits von Grimme<sup>8</sup>) beschrieben. Die niedrige Aktivierungsenergie dieser Reaktion erklärt die bevorzugte Bildung von **7** gegenüber dem stabileren Tricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (**16**). In Abb. 1 sind die nach Kraftfeldrechnungen (MMX)<sup>15</sup>) erhaltenen Bildungsenthalpien der C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-Isomeren **4**, **6**, **7**, **16** und des Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8,0</sup>]dec-4-ens (**17**) aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, daß **16** das thermodynamisch stabilste Isomere dieser C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-Serie ist, das durch 1,3- bzw. 1,5-Verschiebungen aus **4** entstehen kann.

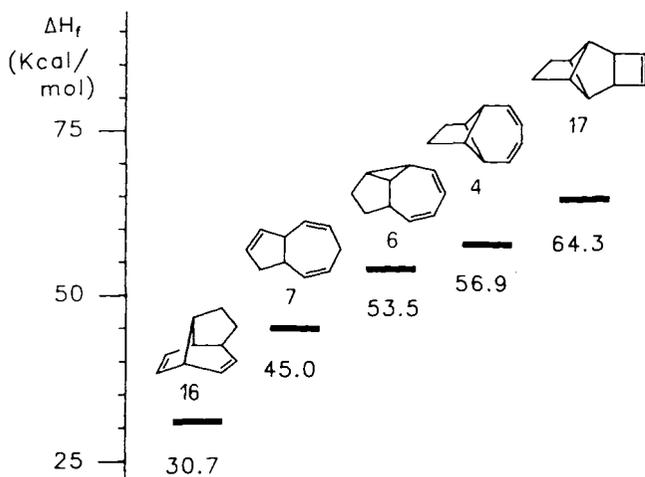
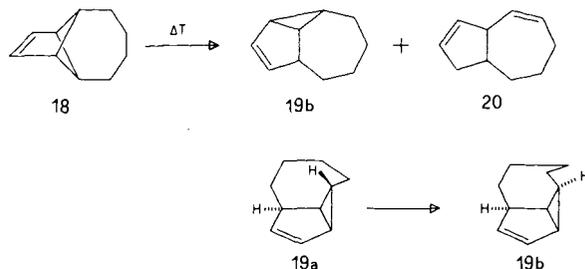


Abb. 1. Nach MMX berechnete Bildungsenthalpien der C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-Isomeren **4**, **6**, **7**, **16** und **17**

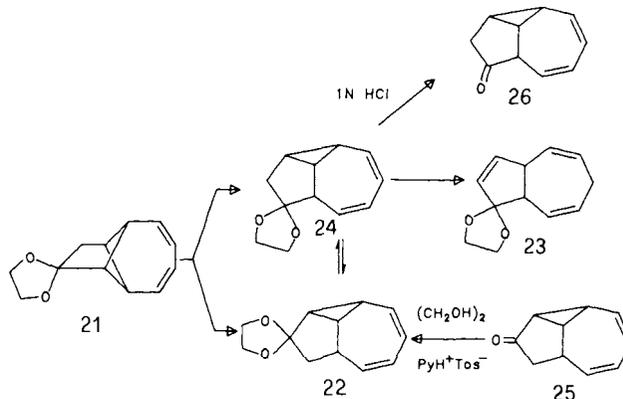
Die zu Vergleichszwecken durchgeführte Pyrolyse von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]dec-9-en<sup>5a</sup>) (**18**) führte unter denselben Bedingungen wie bei **4** zu Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]dec-8-en<sup>16</sup>) (**19b**) und zu Bicyclo[5.3.0]deca-2,9-dien (**20**) (s. Schema 3). Die beiden, mittels präparativer GC trennbaren Produkte fallen im Verhältnis 1:1 an. Unter den Bedingungen, unter denen **19a** in **19b** umlagert (75 °C)<sup>16</sup>), ist **18** stabil.

Schema 3



Die FVP von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-on-ethylenacetal<sup>5a</sup>) (**21**) bei 500 °C liefert Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-9-on-ethylenacetal (**22**) (51%), Bicyclo[5.3.0]deca-2,5,8-trien-10-on-ethylenacetal (**23**) (18%), sowie Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-on-ethylenacetal (**24**) (12%) (s. Schema 4).

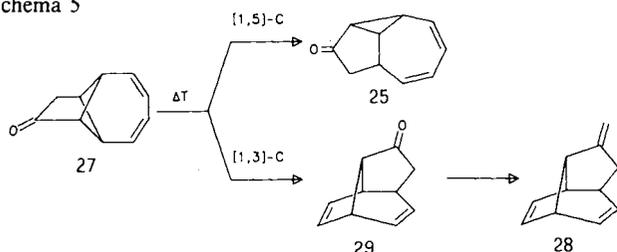
Schema 4



Die Struktur von **22** wurde durch Synthese aus Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-on<sup>17</sup>) (**25**) bewiesen. Die Strukturzuordnung von **24** ließ sich nach Acetal-Spaltung zu Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-on (**26**) mittels eines COSY-NMR-Experiments erhärten<sup>18</sup>). Die Strukturzuordnung von **23** beruht auf dem Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum, der großen Ähnlichkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **23** mit dem von **7**, sowie dem Fehlen einer langwelligen UV-Absorption. Die Verbindungen **22** und **24** wurden der FVP unter gleichen Bedingungen unterworfen. Dabei wurde die gegenseitige Umwandlung beider Isomere nachgewiesen (s. Schema 4), d. h., daß das Pyrolysat von **21** keine quantitative Aussagen über das primäre Verhältnis von **22** zu **24** zuläßt. Diese Umlagerung wurde bereits von Grimme am Stammsystem **6** untersucht<sup>8</sup>).

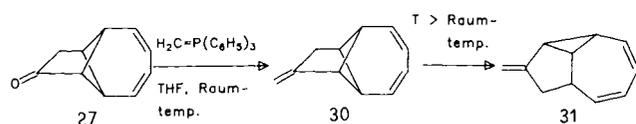
Das Pyrolysat der bei 500 °C durchgeführten FVP von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-on<sup>5a)</sup> (**27**) erwies sich beim Chromatographieren an Kieselgel als empfindlich; so konnte lediglich das Hauptprodukt der Pyrolyse (**25**) in 68proz. Ausbeute isoliert werden (s. Schema 5). Aus diesem Grund wurde das Rohpyrolysat mit Methyltriphenylphosphan umgesetzt. Die GC-Analyse des Produkts zeigte zwei Peaks im Verhältnis 14:1. Das isolierte Nebenprodukt ließ sich als 9-Methyltricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (**28**) mit Hilfe eines COSY-NMR-Experiments identifizieren. Eine weitere Komponente konnte aufgrund zu geringer Mengen nicht abgetrennt und identifiziert werden.

Schema 5



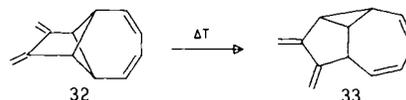
Der Vergleich zwischen den Pyrolyseprodukten von **21** und **27** zeigt, daß bei letzterem bevorzugt nur eine Bindung gebrochen wird und zwar die, die sowohl mit der Carbonyl-Gruppe als auch mit dem Butadien-System in Wechselwirkung steht. Dies läßt auf eine konjugative Stabilisierung des Übergangszustandes schließen. Der Nachweis des „thermisch verbotenen“ Tricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien-9-ons (**29**) legt den Schluß nahe, daß bei der Pyrolyse ein Diradikalmechanismus in Konkurrenz zu einem synchronen oder „Least-Motion“-Prozeß tritt. Eine solche temperaturabhängige Konkurrenzreaktion wurde z. B. am Bicyclo[2.1.1]hex-2-en nachgewiesen<sup>19)</sup>. Bei den zum Vergleich durchgeführten Pyrolysen erwies sich **25** bis 500 °C unter analogen Bedingungen als stabil, erst oberhalb von 500 °C tritt eine Reaktion von **25** ein. Dies spricht für den in Schema 5 angegebenen Verlauf. Die Darstellung von 9-Methyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien (**30**) gelingt in THF bei Raumtemperatur (vgl. Schema 6). Erhitzt man **30** über Raumtemperatur, so lagert es sich in **31** um. Die Struktur von **31** wurde durch unabhängige Synthese aus **25** bewiesen. Die Aktivierungsenergie der Umlagerung von **30** zu **31** wurde in [D<sub>5</sub>]Nitrobenzol zwischen 65 und 85 °C zu  $E_a = 23$  kcal/mol bestimmt (Halbwertszeit bei 80 °C ist 12 min).

Schema 6



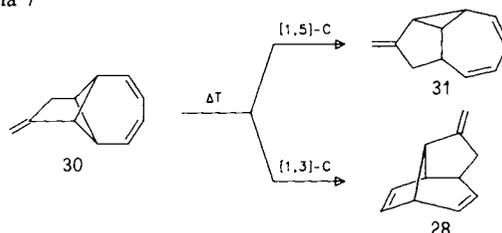
Zum Vergleich seien hierzu die Aktivierungsenergie der [2 + 2]-Cycloreversion von Cyclobutan zu Ethylen (62.5 kcal/mol)<sup>20)</sup> und die Halbwertszeit für die Umlagerung von 9,10-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien (**32**) zu 8,9-

Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien (**33**) (65 min bei 80 °C) angegeben<sup>4,21)</sup>. Die im Vergleich zu **30** langsamere verlaufende Umlagerung von **32** kann durch eine induktive Destabilisierung des Übergangszustandes durch die zweite *exo*-Methylen-Gruppe in **32** gedeutet werden.



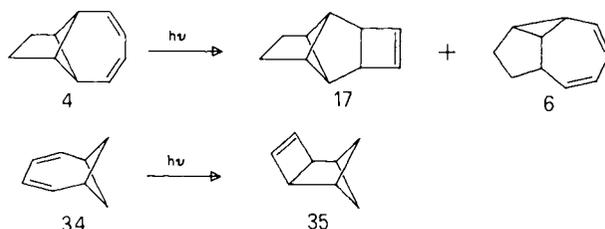
Die FVP von **30** bei 500 °C lieferte **28** und **31** im Verhältnis 2:1 (vgl. Schema 7). Im Gegensatz zur Pyrolyse von **27** (vgl. Schema 5) entsteht bei der Pyrolyse von **30** hauptsächlich das [1,3]-Verschiebungs-Produkt. Diese Beobachtung läßt sich auf die bessere Stabilisierung des Übergangszustandes durch die *exo*-Methylen-Gruppe im Vergleich zur induktiv stärker destabilisierenden Carbonyl-Gruppe zurückführen. Der starke Einfluß induktiver und sterischer Faktoren auf sigmatrope Umlagerungen wurde am Beispiel des 5-Methylbicyclo[2.1.1]hex-2-ens aufgezeigt<sup>22)</sup>, bei dessen Pyrolyse bevorzugt die Methyl-substituierte Methylen-Gruppe wandert.

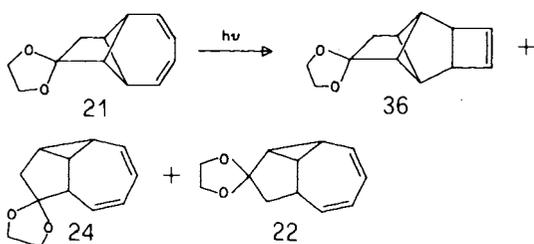
Schema 7



### Bestrahlungen von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien und Derivaten

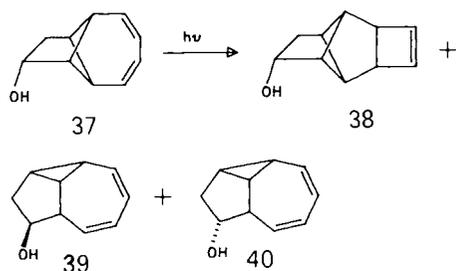
Die Bestrahlung von **4** in Pentan (Kantenfilter WG 305) lieferte zwei Produkte im Verhältnis 3:1. Das Hauptprodukt wurde als **17**, das Nebenprodukt als **6** identifiziert. Die sensibilisierte Bestrahlung mit Acetophenon in Pentan (Kantenfilter WG 345) führt nur zu **6**. Im Vergleich dazu sei erwähnt, daß Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (**34**) beim Bestrahlen<sup>23)</sup> zu 89% zu Tricyclo[4.1.1.0<sup>2,5</sup>]oct-3-en (**35**) reagiert, während **10** unter analogen Bedingungen unter [1,5]-C-Verschiebung zu **11** reagiert<sup>13)</sup>. Offensichtlich begünstigt die fortschreitende Alkyl-Substitution in der Reihe **34**, **4**, **10** zunehmend den Bruch der benachbarten Cyclobutan-Bindung und damit die sigmatrope Verschiebung gegenüber dem Ringschluß zur Cyclobuten-Einheit. Die zum Vergleich durchgeführte direkte Bestrahlung von **18** führte schon nach kurzer Zeit zur Bildung





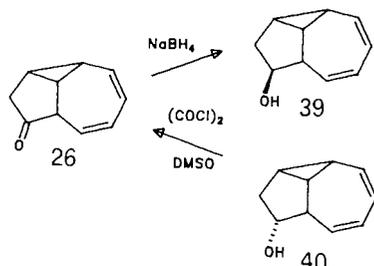
weißer Polymerer, die sensibilisierte Bestrahlung mit Acetophenon in Pentan (Kantenfilter WG 280) lieferte **19b**.

Die Bestrahlung von **21** in Acetonitril (Kantenfilter WG 305) lieferte ein Gemisch von Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-on-ethylenacetal (**36**) (60%), **24** (14%) und **22** (6%). Die letzteren beiden Produkte erwiesen sich unter den angewandten Bedingungen als stabil. Die Belichtung von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-ol (**37**) unter analogen Bedingungen wie bei **21** lieferte Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-ol (**38**), *endo*-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-ol (**39**) und den *exo*-isomeren Alkohol (**40**) im Verhältnis 10:1:1.



Für alle drei Verbindungen ließ sich die Struktur beweisen: **38** ließ sich durch Reduktion aus Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-on (**41**) (vgl. unten) herstellen. Die Reduktion von **26** mit NaBH<sub>4</sub> lieferte **39**, während die Swern-Oxidation von **40** zu **26** führte (vgl. Schema 8). Die Reduktion von **25**<sup>17)</sup> und **26** mit NaBH<sub>4</sub> ergab jeweils nur einen Alkohol, dem wir aufgrund der Annahme, daß das Reduktionsmittel von der sterisch weniger gehinderten Außenseite des Tricyclus angreift, jeweils die *endo*-Konfiguration zuschreiben. Diese Zuordnung wird im Fall von **39** und **40** durch die chemische Verschiebung des zur Alkohol-Funktion geminalen Protons bestätigt: Dieses weist bei **40** mit  $\delta = 4.04\text{--}4.13$  aufgrund des Anisotropieeffekts des gegenüberliegenden  $\pi$ -Systems eine relative Hochfeldverschiebung gegenüber dem von **39** ( $\delta = 4.45\text{--}4.64$ ) auf. Ein ähnlicher Effekt wurde am Dihydrosemibullvalen beschrieben<sup>24)</sup>.

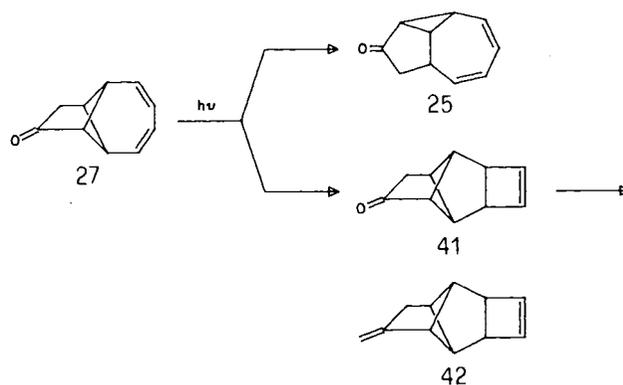
Schema 8



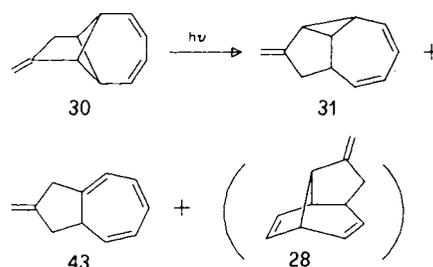
Überraschend ist der Befund, daß nur die Cyclobutan-Bindung gebrochen wird, die am weitesten von der Alkohol-Funktion entfernt ist. Bei der Photolyse von **21** ist diese starke Selektivität nicht zu beobachten, jedoch deutet der bevorzugte Bruch der von der Acetal-Gruppe weiter entfernten Cyclobutan-Bindung ebenfalls auf eine induktive Destabilisierung des Übergangszustandes durch die Alkoxy-Gruppen.

Bei der Bestrahlung von **27** fallen zwei Produkte an, von denen sich lediglich das Hauptprodukt (**25**) in 63% Ausbeute isolieren ließ. Zur Identifizierung des – unter den angewandten Bedingungen – instabilen Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-ons (**41**) wurde das Rohprodukt nach Wittig methyleniert. Die GC-Analyse zeigt zwei Peaks im Verhältnis 8.5:1.0. Nach gaschromatographischer Trennung wurde das Nebenprodukt als 9-Methylen-tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en (**42**) identifiziert. Diese Verbindung ließ sich auch unabhängig aus **41** herstellen. Das Hauptprodukt der Photolyse (**25**) erwies sich während mehrtägiger Bestrahlung in einer Duran-Glasapparatur in Acetonitril als stabil. Die Anregung von **27** kann sowohl über den  $\pi\pi^*$ -Zustand als auch über den  $n\pi^*$ -Zustand erfolgen. In **27** ist die  $\pi^*\leftarrow n$  Absorption durch den  $\pi^*\leftarrow\pi$  Übergang verdeckt. In **41** liegt die  $\pi^*\leftarrow n$ -Bande bei 270 nm ( $\epsilon = 92$ ).

Schema 9

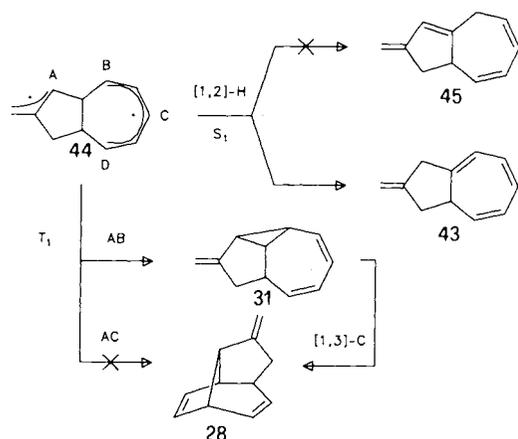


Die Photochemie von **30** ergab in Pentan (Kantenfilter WG 320) nach 50proz. Umsatz zwei Produkte im Verhältnis 2:1, die sich als **31** und 9-Methylenbicyclo[5.3.0]deca-1,3,5-trien (**43**) identifizieren ließen. Die Struktur von **43** wurde durch ein COSY-NMR-Spektrum erhärtet. Unter Verwendung des Kantenfilters WG 305 wurde zusätzlich zu **31** und **43** noch **28** isoliert. Die sensibilisierte Bestrahlung von **30** (Acetophenon, Pentan, WG 360) führt nur zur Bildung von **31**.



Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich am besten mit **44** als Zwischenprodukt erklären. Bedingt durch die Nähe von A und B entsteht **31** als Hauptprodukt. **44** sollte die typische Reaktionsweise eines 1,3-Diradikals<sup>25)</sup> zeigen.

Schema 10



Die Reaktion aus dem Singulett-Zustand führt zur Bildung von **43** unter [1,2]-Wasserstoff-Verschiebung (s. Schema 10), während der Triplettzustand zu **31** führt. Die Bildung von **43** sollte nach MMX-Rechnungen<sup>15)</sup> um 1 kcal/mol gegenüber der von **45** bevorzugt sein, weiterhin enthält **43** das länger konjugierte System. Wir vermuten, daß sich **28** nicht aus einem höher angeregten Zustand von **30** (Ringschluß A – C, vgl. Schema 10) bildet, sondern daß die Bildung von **28** bei kürzeren Wellenlängen durch [1,3]-C-Verschiebung aus dem Singulett-Zustand von **31** erfolgt.

### Schlußfolgerungen aus den Thermolyse- und Photolyse-Reaktionen

Die Thermolysen von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-Derivaten führen zu Produkten, die formal unter [1,5]-C-Verschiebung gebildet werden. Bei Derivaten, die keinen  $\pi$ -Substituenten in der Ethano-Brücke tragen, wird überschüssige Energie in Butadienylcyclopropan-Umlagerungen und [1,5]-H-Verschiebungen zu Tetrahydroazulenen investiert.  $\pi$ -Substituenten in der Ethano-Brücke erniedrigen die Aktivierungsenergie und bedingen einen selektiven Bruch der doppelt konjugierten Cyclobutan-Bindung. Überschüssige Energie führt hier zu [1,3]-C-Verschiebungen.

Bei den Bestrahlungen von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-Derivaten findet neben dem elektrocyclischen Ringschluß der Butadien-Einheit ebenfalls eine [1,5]-C-Verschiebung statt, die vermutlich über ein 1,3-Triplettdiradikal verläuft. Hydroxy- und Alkoxy-Substituenten in der Ethano-Brücke führen zum bevorzugten Bruch der vom Substituenten weiter entfernten Cyclobutan-Bindung. Dagegen bedingen  $\pi$ -Substituenten in den Ethano-Brücken, analog zu den Thermolysen, den selektiven Bruch der doppelt konjugierten Cyclobutan-Bindung und eine Bevorzugung der [1,5]-C-Verschiebung gegenüber dem Ringschluß des Butadien-Fragments. Der selektive Bruch der zu beiden  $\pi$ -Systemen

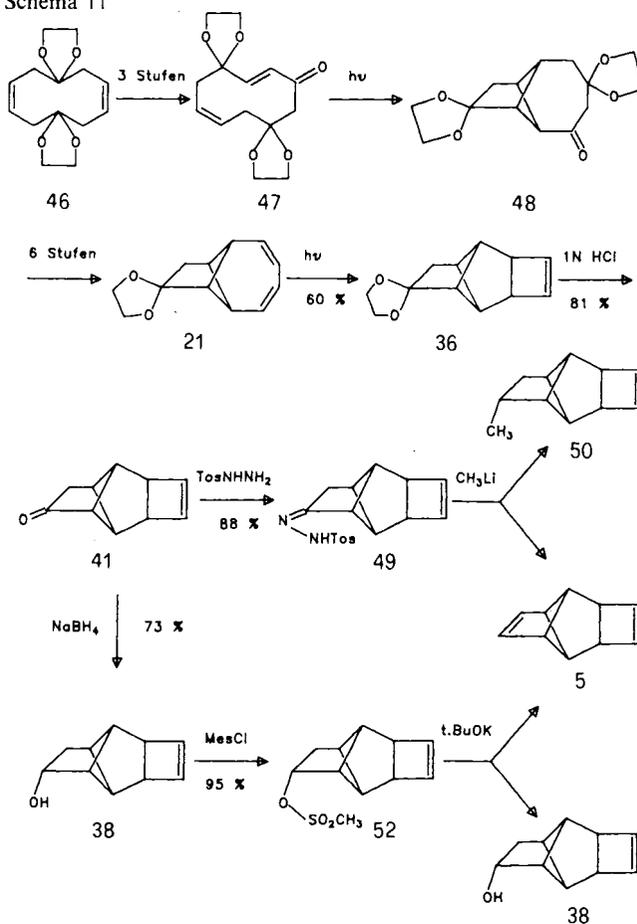
vicinalen  $\sigma$ -Bindung bei **27** und **30** kann durch die vorhandene  $\pi/\sigma$ -Wechselwirkung erklärt werden.

### Synthese und Eigenschaften von Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,9-dien (**5**)

#### Synthesen

Ausgangspunkt unserer Synthese von **5** ist Cyclodeca-3,8-dien-1,6-dion-bisethylenacetal<sup>26)</sup> (**46**), das in drei Stufen in *cis,trans*-4,8-Cyclodecadien-1,3,6-trion-1,6-bisethylenacetal<sup>2a)</sup> (**47**) übergeführt werden konnte. Der erste Schlüssel-schritt zur Synthese von **5** war die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition von **47** zu Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5,9-trion-5,9-bis(ethylenacetal) (**48**) (vgl. Schema 11). Verbindung **48** konnte in weiteren sechs Stufen in **21** übergeführt werden<sup>5a)</sup>.

Schema 11



Der zweite Schlüsselschritt bei der Synthese von **5** ist die elektrocyclische Reaktion von **21** zu **36**, die in 60proz. Ausbeute verlief (vgl. Schema 11). Die anschließende Acetal-Spaltung zu **41** und die Umsetzung zum Tosylhydrazon **49** verlief glatt und mit guten Ausbeuten. Die Umsetzung von **49** mit 2.5 Äquivalenten Methyllithium in Ether<sup>27)</sup> lieferte ein Gemisch aus **5** (30%) und einem Methylierungs-Produkt (14%), dem wir aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften die Struktur 9-Methyltetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4-en (**50**) zuschreiben.

Auf die Bildung von Alkylierungs-Produkten während der Shapiro-Reaktion ist in der Literatur mehrfach hinge-

wiesen worden<sup>26</sup>). Die Trennung von **5** und **50** gelang mittels präparativer Gaschromatographie (90°C). Der neue (CH)<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoff **5** weist, im Gegensatz zu seinem Isomeren **3**, eine ähnliche Stabilität wie Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]octen<sup>29</sup> (**51**) auf. Die Synthesesequenz über das Mesylat **52** (vgl. Schema 11) lieferte **5** nur in 5proz. Ausbeute. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wurde **38** isoliert (25%).

### Eigenschaften

Die Kernresonanzspektren von **5**, die aufgrund der Symmetrie von **5** relativ linienarm sind, weisen zwei interessante Effekte auf:

- 1-H und C-1 zeigen eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu 8-H und C-8, die wir wie im Fall von **17** der Anisotropie der Cyclobuten-Doppelbindung zuschreiben (vgl. Abb. 2).
- 2-H und 7-H (bzw. C-2 und C-7) zeigen – wie bereits in anderen Systemen mit fixierter Cyclopenten-Einheit beschrieben<sup>30</sup> – eine starke Tieffeldverschiebung. Abb. 2 zeigt den Vergleich mit Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]octen (**53**) und Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]octen<sup>29</sup> (**51**).

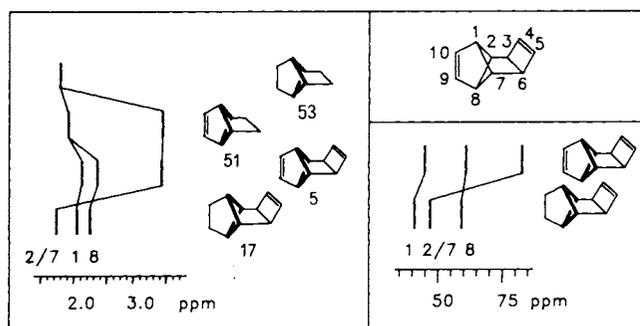


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR- (links) und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Cyclobutan-Fragmente in **5**, **17**, **51** und **53**

Das Photoelektronenspektrum von **5** zeigt zwei Peaks bei 8.5 und 9.2 eV, die deutlich vom Rest der Banden abgesetzt sind. Die Zuordnung mit Hilfe semiempirischer Rechnungen ergibt für die 1. Bande das π-MO des Bicyclo[2.1.1]hexen-Teils und für die 2. Bande das π-MO des Cyclobuten-Teils.

Zur Untersuchung der Thermolyse von **5** wurde das Gemisch aus **5** und **50** eingesetzt. Die FVP wurde bei 400°C in präparativem Maßstab durchgeführt (75% Umsatz, Bildung eines neuen Produkts). Aufgrund des <sup>13</sup>C-NMR-DEPT-Spektrums läßt sich das erhaltene Produkt ebenfalls in die Klasse der (CH)<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe einreihen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt vier olefinische Protonen-Signale und führt zunächst zu den drei möglichen Isomeren **54**–**56**<sup>31</sup>. Beachtet man jedoch, daß sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Pyrolyseprodukts kein einzelnes, tieffeldverschobenes bisallylisches Proton-Signal findet, so scheiden die Strukturen **55** und **56** aus. Der Vergleich mit dem von Allred synthetisierten<sup>32</sup> 3,6-endo-Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,8-dien **54a** schließlich führt zur Identifikation als 3,6-exo-Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-4,8-dien (**54b**). Die Bildung von **54** aus **5** läßt sich durch eine [1,3]-C-Verschiebung erklären. Die selektive Bildung von **54b** aus **5** läßt sich auf eine starke räumliche Abstoßung des Cyclobuten-π-Systems

und des sich neu ausbildenden π-Systems bei dem Bruch der C-1–C-7-Bindung zurückführen. Dies findet auch seinen Ausdruck in den mittels MMX<sup>15</sup> berechneten relativen thermodynamischen Stabilitäten der hier untersuchten (CH)<sub>10</sub>-Isomeren (Abb. 3).

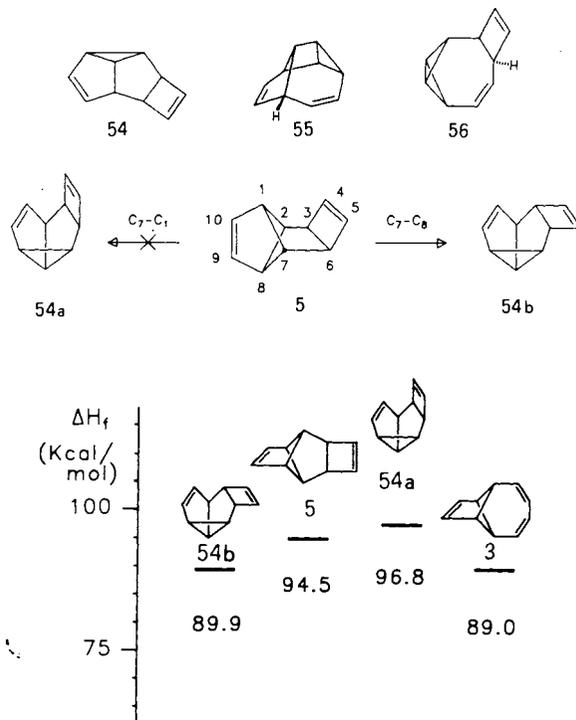


Abb. 3. Nach MMX berechnete Bildungsenthalpien der (CH)<sub>10</sub>-Isomeren **3**, **5**, **54a** und **54b**

Direkte und mit Acetophenon sensibilisierte Bestrahlung eines Gemisches aus **5** und **50** führt wiederum zu **54b** als einzigem Produkt. Bemerkenswert ist, daß die photochemisch erlaubte [1,3]-Verschiebung in **5** wie in **18** (s. o.) somit wahrscheinlich aus dem Triplettzustand dieser Verbindungen erfolgt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

**Flashvakuumpyrolysen (FVP):** Das Vakuumsystem besteht aus einer Ölpumpe und einer Öldiffusionspumpe, die Druckmessung erfolgt mittels eines Kaltkathodenmeßgeräts. Das Quarzpyrolyserohr hat eine Länge von 100 mm und einen Innendurchmesser von 10 mm. Der Pyrolyseofen hat eine Länge von 100 mm und einen inneren Durchmesser von 20 mm; die Länge der Heizzone beträgt 70 mm. Die Ofentemperatur wird mittels eines Chromel-Alumel-Thermoelements gemessen; die Schwankungen während eines Experiments betragen ca. ±5°C. Zu Beginn des Versuchs wird die zu pyrolysierende Probe mit flüssigem Stickstoff eingefroren und nach Erreichen der Pyrolysetemperatur sowie des benötigten Vakuums (<10<sup>-5</sup> Torr) langsam auf die Verdampfungstemperatur gebracht, die experimentell so ermittelt wurde, daß die Einlaßgeschwindigkeit der Probe ca. 20–30 mg Substanz pro Stunde beträgt; das Pyrolysat wird an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger kondensiert.

**Bestrahlungen:** Die entgasten Lösungen mit einer Konzentration von 1 mg/ml zu bestrahlender Substanz wurden in einer Quarzapparatur mit einer 200-W-Quecksilber-Hochdrucklampe der Fa. Oriol unter Zwischenschalten eines Wasserfilters sowie eines geeigneten Kantenfilters (Glasfilter der Fa. Schott) bei Raumtemp. bestrahlt. Bei den sensibilisierten Bestrahlungen wurden Vergleichsbestrahlungen mit identischem Kantenfilter ohne Sensibilisatorzusatz zum Nachweis des Ausbleibens einer Reaktion unter diesen Bedingungen durchgeführt.

**Gaschromatographie:** Für analytische Untersuchungen wurde ein Gerät der Fa. Dani Typ 6800 mit Flammenionisationsdetektor in Kombination mit einem Shimadzu C-R3A-Integrator verwendet. Es wurde eine gepackte Glassäule (Innendurchmesser: 2 mm, Länge 4 m) mit 3% OV 101 auf Chromosorb WHP 100/120 als stationäre Phase benutzt. Präparative Trennungen wurden auf einem Perkin-Elmer F21 mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Als Trägergas diente Stickstoff (150–200 ml/min), es wurden gepackte Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 12 mm und einer Länge von 4 m verwendet. Die stationäre Phase wurde durch Belegen von Chromosorb WHP 100/120 mit 5% bzw. 8.5% OV 101 hergestellt. Die getrennten Substanzen wurden mittels einer Methanol/Trockeneis-Kältemischung aus dem Gasstrom ausgefroren.

**Kernresonanzspektren:** 90 MHz: Varian EM 390; 200 MHz: Bruker AS 200; 300 MHz: Bruker WH 300. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AS 200 Spektrometer (50 MHz) aufgenommen. Bei den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie den 200-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren diente das Lösungsmittelsignal als interner Standard, ansonsten wurde Tetramethylsilan als interner Standard verwendet. Die Multiplizitäten der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden aus DEPT-Spektren ermittelt.

**Infrarotspektren:** Beckman 4200, Perkin-Elmer 710 B und Perkin-Elmer 580 B; GC-IR: Bruker IFS-85.

**Elektronenabsorptionsspektren:** Varian Cary 17 D.

**Photoelektronenspektren:** Perkin-Elmer PS 18. Die Eichung erfolgte mittels der ersten Ionisierungsenergien von Argon und Xenon (15.75 bzw. 12.13 eV).

**Massenspektren:** Die hochaufgelösten Massenspektren wurden auf einem ZAB der Fa. Vacuum Generators (Ionisierungsenergie: 70 eV) aufgenommen.

**Elementaranalysen:** Mikroanalytisches Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg.

**FVP von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien (4):** 100 mg (0.77 mmol) **4** werden bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert. Die GC-Analyse des Pyrolysats zeigt drei Peaks im Verhältnis 6.8:1.3:1.0. Die Auftrennung mittels präparativer Gaschromatographie bei 90°C liefert 21 mg (21%) *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien (6)*, 3 mg (3%) *Bicyclo[5.3.0]deca-2,5,8-trien (7)* sowie 1 mg (1%) Edukt als farblose Flüssigkeiten.

**6:** UV (CDCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 266 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09–1.16 (m, 1H), 1.26–1.33 (m, 1H), 1.38–1.52 (m, 1H), 1.60–1.69 (m, 2H), 1.78–1.91 (m, 1H), 1.99–2.11 (m, 1H), 3.02–3.13 (m, 1H), 5.71–5.76 (dd, 1H), 5.81–5.87 (m, 1H), 6.29–6.36 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.1, 22.2, 26.2 (CH<sub>2</sub>), 26.3, 32.1 (CH<sub>2</sub>), 39.7, 125.6, 127.3, 135.3, 140.8.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> Ber. 132.0939 Gef. 132.0961 (MS)

**7:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.22–2.30 (m, 1H), 2.43–2.63 (m, 2H), 2.84–2.95 (m, 1H), 3.00–3.09 (m, 1H), 3.57 (br. s, 1H), 5.43 (ddd, 1H), 5.56 (ddd, 1H), 5.73–5.87 (m, 4H).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> Ber. 132.0939 Gef. 132.0942 (MS)

**Pyrolyse von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-9-en (18):** Das Pyrolysat der FVP von **18** bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr liefert nach Trennung mittels präparativer Gaschromatographie bei 60°C *Bicyclo[5.3.0]deca-2,9-dien (20)*, *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-8-en (19b)* sowie Edukt im Verhältnis 35:31:1 als farblose Flüssigkeiten.

**19b:** <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09–1.22 (m, 4H), 1.52–2.01 (m, 7H), 3.21 (br. s, 1H), 5.49–5.62 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.2, 23.5, 25.2 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 30.1, 30.7 (CH<sub>2</sub>), 46.9, 130.3, 135.4.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> Ber. 134.1096 Gef. 134.1095 (MS)

**20:** UV (CDCl<sub>3</sub>): keine langwellige Absorption. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45–1.60 (m, 4H), 1.89–2.61 (m, 5H), 3.58–3.63 (m, 1H), 5.35–5.69 (m, 4H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.9, 26.8, 30.4, 39.1 (CH), 41.0, 47.8 (CH), 126.6 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (CH), 133.8 (CH).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> Ber. 134.1096 Gef. 134.1117 (MS)

**FVP von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-on-ethylenacetal (21):** 110 mg (0.58 mmol) **21** werden bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert, wobei die Probe bis zum Beginn der Sublimation auf 55°C erwärmt wird. Flashchromatographie (22 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 56 mg (51%) *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-9-on-ethylenacetal (22)*, 20 mg (18%) *Bicyclo[5.3.0]deca-2,5,8-trien-10-on-ethylenacetal (23)* und 13 mg (12%) *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-on-ethylenacetal (24)* als farblose Öle sowie 10 mg (9%) kristallines Edukt.

**22:** UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 260 nm (3.38). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.32 (dd, J = 5.8, 5.8 Hz, 1H), 1.56–1.68 (m, 1H), 1.92 (ddd, J = 5.8, 5.8, 5.8 Hz, 1H), 1.95 (dd, J = 14.5, 9.4 Hz, 1H), 2.10 (dd, J = 14.5, 10.6 Hz, 1H), 3.11 (m, 1H), 3.83–4.05 (m, 4H), 5.78 (dd, J = 10.7, 5.8 Hz, 1H), 5.96 (dd, J = 11.4, 5.8 Hz, 1H), 6.17 (dd, J = 10.7, 8.0 Hz, 1H), 6.38 (dd, J = 11.4, 4.0 Hz, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.8, 22.8, 24.8, 36.1, 38.9 (CH<sub>2</sub>), 63.9 (CH<sub>2</sub>), 64.9 (CH<sub>2</sub>), 117.7 (quart. C), 126.2, 127.6, 135.1, 137.8.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 190.0994 Gef. 190.0957 (MS)

**23:** UV (CH<sub>3</sub>CN): keine Absorption bei λ > 220 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.55–2.72 (m, 1H), 2.82–2.99 (m, 1H), 3.04–3.13 (m, 1H), 3.65–3.76 (m, 1H), 3.85–4.06 (m, 4H), 5.39–5.48 (m, 1H), 5.53–5.62 (m, 1H), 5.74–5.95 (m, 3H), 6.11–6.16 (dd, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.4 (CH<sub>2</sub>), 44.2, 48.8, 65.0 (CH<sub>2</sub>), 65.7 (CH<sub>2</sub>), 119.1 (quart. C), 125.3, 129.6, 129.8, 130.4, 130.5, 139.4.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 190.0994 Gef. 190.0985 (MS)

**24:** UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 261 nm (3.56). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.41 (dd, J = 14.4, 3.1 Hz, 1H), 1.57 (m, 1H), 1.64–1.76 (m, 2H), 2.11 (ddd, J = 14.4, 6.6, 2.2 Hz, 1H), 3.04 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.8 Hz, 1H), 3.78–3.96 (m, 4H), 5.79 (dd, J = 11.0, 8.9 Hz, 1H), 5.87–5.98 (m, 2H), 6.05 (dd, J = 10.6, 4.4 Hz, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.8, 21.6, 26.9, 35.2 (CH<sub>2</sub>), 47.8, 63.3 (CH<sub>2</sub>), 65.1 (CH<sub>2</sub>), 123.5 (quart. C), 126.7, 127.4, 131.5, 131.7.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 190.0994 Gef. 190.0978 (MS)

**Synthese von 22 aus Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-9-on (25):** Eine Lösung von 50 mg (0.34 mmol) **25** in 5 ml Benzol wird mit 100 mg 1,2-Ethandiol (1.61 mmol) und 10 mg Pyridiniumtosylat (0.04 mmol) versetzt und 3 h im Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. eingengt, mit 15 ml Ether aufgenommen, 2 × mit 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 1 × mit ges. Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und erneut i. Vak. eingengt. Flashchromatographie (13 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 6 mg (9%) **22** sowie 3 mg (6%) Edukt.

**Acetal-Spaltung von 24 zu Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-on (26):** Zu einer Lösung von 46 mg (0.24 mmol) **24** in 11.5 ml THF werden bei 0°C langsam 5.1 ml 1 N HCl getropft. Es wird bis zum vollständigen Umsatz ca. 3.5 h bei Raumtemp. gerührt (GC-Kontrolle: 140°C; Inj. 250°C), sodann bei 0°C mit 5.1 ml 1 N NaOH neutralisiert, 3 × mit je 15 ml Essigester extrahiert, mit 15 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Anschließend Flashchromatographie (15 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 20 mg (57%) **26** als farbloses Öl, das bei -30°C zu einer weißen, wachsartigen Substanz erstarrt. — IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 nm (3.57). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.41 (ddd, *J* = 9.3, 6.5, 6.1 Hz, 1H), 1.64 (m, 1H), 2.04 (d, *J* = 19.4 Hz, 1H), 2.07 (ddd, *J* = 6.8, 6.8, 6.5 Hz, 1H), 2.68 (ddd, *J* = 19.4, 6.1, 2.0 Hz, 1H), 3.30 (m, 1H), 5.84 (dd, *J* = 11.1, 5.5 Hz, 1H), 5.91 (dd, *J* = 10.0, 5.5 Hz, 1H), 6.07 (dd, *J* = 11.1, 3.5 Hz, 1H), 6.22 (dd, *J* = 10.0, 9.7 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.2, 21.3, 22.8, 38.7, 49.3, 128.1, 130.4, 131.3, 133.7, 218.9.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O Ber. 146.0732 Gef. 146.0731 (MS)

**FVP von 22:** 30 mg (0.16 mmol) **22** werden bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert, im Probenkolben verbleibt ein brauner, polymerer Rückstand. Flashchromatographie des Pyrolysats (32 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert — neben einem nicht weiter aufgetrennten Gemisch fünf unpolarer Substanzen, die nach GC-Analyse zusammen 21% des Pyrolysats ausmachen — 2 mg (6%) **24** sowie 11 mg (37%) Edukt.

**FVP von 24:** 50 mg (0.26 mmol) **24** werden bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert, im Probenkolben verbleibt ein brauner, polymerer Rückstand. Flashchromatographie des Pyrolysats [15 cm, Kieselgel, Dichlormethan/Tetrachlorkohlenstoff (1:1)] liefert — neben einem nicht weiter aufgetrennten Gemisch vier unpolarer Substanzen, die nach GC-Analyse zusammen 16% des Pyrolysats ausmachen — 14 mg (28%) **22** sowie 12 mg (24%) Edukt.

**FVP von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-on (27):** 109 mg (0.75 mmol) **27** werden bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert, wobei die Probe auf Raumtemp. gehalten wird; im Probenkolben verbleiben 9 mg brauner, polymerer Rückstand.

**Aufarbeitung Variante a):** Die Flashchromatographie (29 cm, Kieselgel, Dichlormethan) des Pyrolysats liefert 68 mg (68%) Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-9-on (**25**), Nebenprodukte polymerisieren während des Chromatographierens. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 259 nm (3.59). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.82 (dd, *J* = 10.4, 4.9 Hz, 1H), 2.16 (m, 1H), 2.20 (dd, *J* = 19.3, 8.0 Hz, 1H), 2.49 (dd, *J* = 19.3, 10.6 Hz, 1H), 2.57 (ddd, *J* = 5.9, 5.9, 4.9 Hz, 1H), 3.23–3.34 (m, 1H), 5.83 (dd, *J* = 10.4, 5.8 Hz, 1H), 6.05 (dd, *J* = 11.0, 5.8 Hz, 1H), 6.17–6.25 (m, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.3, 28.3, 30.6, 33.4, 40.7 (CH<sub>2</sub>), 126.5, 129.2, 132.8, 137.0, 214.9 (quart. C).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O Ber. 146.0732 Gef. 146.0740 (MS)

**Aufarbeitung Variante b):** Das Rohpyrolysat wird in 2.5 ml absolutem Ether aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von Methylentriphenylphosphan [hergestellt aus 0.75 g Instant-Ylid (0.8 mmol), das 0.5 h unter Stickstoff in 3 ml absolutem Ether gerührt wurde] getropft. Nach 21stdg. Rühren bei Raumtemp. werden 9 ml eiskaltes Wasser zugetropft, und es wird nach der Phasentrennung noch 4 × mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden 3 × mit je 15 ml Wasser und 1 × mit 15 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei 0°C/180 Torr eingengt. Die GC-Analyse zeigt zwei Peaks im Verhältnis 14:1. Auftrennung mittels präparativer Gaschromatographie bei 100°C liefert 9-Methylentri-

[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien (**31**) als Hauptkomponente und als Nebenprodukt 9-Methylentriacyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (**28**), das mit geringen Mengen einer weiteren, nicht identifizierten Komponente verunreinigt ist.

**9-Methylentriacyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien (30):** 850 mg Instant-Ylid (je 2.04 mmol Methyltriphenylphosphoniumbromid und Natriumamid) werden in einer ausgeflamten Apparatur vorgelegt, und die Apparatur wird 20 min mit einem kräftigen Stickstoffstrom gespült. Danach werden 3.5 ml absolutes THF zugegeben, und es wird weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 100 mg (0.68 mmol) **27** in 0.5 ml absolutem THF bei 0°C zugetropft, und es wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 7 ml Wasser und Phasentrennung wird 3 × mit je 15 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden 2 × mit je 15 ml Wasser sowie 1 × mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Chromatographie über neutrales Aluminiumoxid der Aktivität III (27 cm, *n*-Pentan) liefert 67 mg (68%) **30** als farblose Flüssigkeit. — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 288 nm (3.43). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.39 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.70 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.44 (s, 2H), 2.60 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.73 (s, 1H), 4.96 (s, 1H), 5.94–6.09 (m, 4H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.1, 37.3, 37.6, 53.3, 101.4, 125.2, 133.1, 153.2.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> Ber. 144.0939 Gef. 144.0948 (MS)

**FVP von 30:** 171 mg (1.19 mmol) **30** werden bei 500°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert. Die GC-Analyse des Pyrolysats zeigt 2 Peaks im Verhältnis 2:1. Die Auftrennung mittels präparativer Gaschromatographie bei 130°C liefert 40 mg (23%) 9-Methylentriacyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (**28**) und 16 mg (9%) 9-Methylentriacyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien (**31**) als farblose Flüssigkeiten. Die beiden Produkte lassen sich NMR-spektroskopisch im Rohpyrolysat im gleichen Verhältnis nachweisen, das Edukt ist vollständig umgesetzt.

**28:** <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.39 (m, 1H), 2.67 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 2.79 (m, *J* = 14.6 Hz, 1H), 2.99 (m, 1H), 3.12 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 4.98 (m, 1H), 5.40 (dddd, *J* = 9.2, 5.6, 1.1, 1.1 Hz, 1H), 5.63 (dd, *J* = 5.7, 3.0 Hz, 1H), 5.99 (ddd, *J* = 9.2, 5.5, 1.1 Hz, 1H), 6.44 (dd, *J* = 5.7, 2.6 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.2, 46.8 (CH<sub>2</sub>), 47.8, 53.0, 59.2, 107.8 (CH<sub>3</sub>), 128.2, 129.0, 133.1, 143.0, 150.9 (quart. C).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> Ber. 144.0939 Gef. 144.0990 (MS)

**31:** UV (CDCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 273 nm. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.65 (m, 1H), 1.73 (dd, *J* = 9.7, 5.7 Hz, 1H), 2.12 (ddd, *J* = 6.0, 6.0, 5.7 Hz, 1H), 2.28 (dddd, *J* = 17.1, 8.4, 2.2, 2.2 Hz, 1H), 2.63 (dd, *J* = 17.1, 10.4 Hz, 1H), 3.13 (m, 1H), 4.70 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 4.89 (m, 1H), 5.75 (dd, *J* = 10.6, 5.9 Hz, 1H), 5.89 (dd, *J* = 11.1, 5.9 Hz, 1H), 6.24 (dd, *J* = 10.6, 7.7 Hz, 1H), 6.29 (dd, *J* = 11.1, 4.0 Hz, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.0, 25.3, 29.5, 37.9, 38.1, 103.9, 126.0, 127.9, 135.3, 139.2, 153.0.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> Ber. 144.0939 Gef. 144.1024 (MS)

Die Darstellung von **31** aus **25** und Instant-Ylid erfolgt analog zur Vorschrift zur Herstellung von **30** (78% Ausb.).

#### Bestrahlung von 4

a) Direkte Bestrahlung: 78 mg (0.60 mmol) **4** werden bis zum Verschwinden des Edukts ca. 1.5 h bestrahlt (*n*-Pentan, Kantentfilter WG 305). Nach GC-Analyse erhält man 2 Produkte im Verhältnis 2.9:1.0. Die Trennung mittels präparativer Gaschromatographie bei 90°C liefert 8 mg (10%) Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>0<sup>3,6</sup>]dec-4-en (**17**) und 3 mg (4%) **6** als farblose Flüssigkeiten.

**17:** <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.73 (s, 2H), 1.75 (s, 4H), 2.08 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 2.27 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.25 (s, 2H).

Umsetzungen am Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-System

6.10 (s, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.2 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 42.1, 47.3, 47.9, 59.2, 139.0.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> Ber. 132.0939 Gef. 132.0914 (MS)

b) Sensibilisierte Bestrahlung: 100 mg (0.77 mmol) **4** werden unter Zusatz von 1 µl/ml Acetophenon ca. 1.25 h bestrahlt (*n*-Pentan, Kantenfilter WG 345). Man erhält **6** als einziges Produkt (28%) nach einer zu analytischen Zwecken mittels präparativer Gaschromatographie durchgeführten Reinigung.

**Bestrahlung von 18**: Die Bestrahlung von **18** (*n*-Pentan, Kantenfilter WG 280) unter Zusatz von 1 µl/ml Acetophenon wird unter GC-Kontrolle bis zu 75proz. Umsatz geführt. Nach Säulenfiltration (5 cm, Kieselgel, *n*-Pentan) und Abtrennung des Edukts mittels präparativer Gaschromatographie bei 80 °C erhält man **19b** als einziges Produkt.

**Bestrahlung von 21**: 800 mg (4.21 mmol) **21** werden bis zum Verschwinden des Edukts ca. 1.75 h bestrahlt (Acetonitril, Kantenfilter WG 305). Anschließend wird die Lösung i. Vak. eingeengt und flashchromatographiert. Die erste Chromatographie (25 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 48 mg (6%) **22**, die zweite [22 cm, Kieselgel, Ether/Petrolether (1:9)] liefert 480 mg (60%) *Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-on-ethylenacetal* (**36**) sowie 112 mg (14%) **24**.

**36**: S. Lit.<sup>5a)</sup>

**Bestrahlung von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien-9-ol** (**37**): 76 mg (0.51 mmol) **37** werden ca. 1.5 h bei Raumtemp. bestrahlt (Acetonitril, Kantenfilter WG 305); anschließend wird die Lösung i. Vak. eingeengt. Die GC-Analyse zeigt die Bildung von 3 Produkten im Verhältnis 10:1:1. Flashchromatographische Aufarbeitung (17 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 2 mg (3%) *endo-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-ol* (**39**) als farbloses Öl sowie 50 mg (76%) Gemisch der beiden anderen Isomeren. Deren Auftrennung gelingt mittels präparativer Gaschromatographie bei 140 °C; man erhält 5 mg (7%) *Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-ol* (**38**) sowie 0.5 mg (1%) *exo-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,10</sup>]deca-3,5-dien-8-ol* (**40**) als farblose Öle.

**38** (*syn/anti*-Gemisch): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.47–1.57 (m, 2H), 1.82–1.89 (m, 1H), 2.04–2.35 (m, 4H), 3.17–3.31 (m, 2H), 4.43–4.53 (m, 1H), 6.02–6.13 (m, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.6, 36.1, 38.1, 40.9, 45.1, 46.4, 46.6, 46.7, 48.9, 49.2, 49.3, 57.5, 65.5, 71.8, 72.8, 137.9, 138.8, 138.9, 139.2.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O — 1 Ber. 147.0810 Gef. 147.0770 (MS)

**39**: UV (CDCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 264 nm. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90–1.02 (m, 1H), 1.29–1.41 (m, 1H), 1.52–1.73 (m, 3H), 2.33–2.47 (m, 1H), 3.24–3.27 (m, 1H), 4.45–4.64 (m, 1H), 5.70–5.81 (dd, 1H), 5.88–5.96 (m, 1H), 6.04–6.16 (m, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.3, 23.1, 26.8, 35.7, 43.1, 79.5, 126.8, 129.5, 132.2, 134.2.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O Ber. 148.0888 Gef. 148.0887 (MS)

**40**: UV (CDCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 265 nm. — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20–1.60 (m, 3H), 1.65–1.88 (m, 2H), 1.95–2.05 (dd, 1H), 2.77–2.86 (m, 1H), 4.04–4.13 (m, 1H), 5.73–5.89 (m, 2H), 6.17–6.40 (m, 2H).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O Ber. 148.0888 Gef. 148.0896 (MS)

**38** durch Reduktion von **41**: Eine Lösung von 210 mg (1.44 mmol) **41** in 17.5 ml absolutem Ethanol wird portionsweise mit 175 mg (4.61 mmol) Natriumborhydrid versetzt und 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird langsam mit 20 ml Wasser versetzt, mit 3 × je 45 ml Ether extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Flashchromatographie (8 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 155 mg (73%) **38** als farbloses Öl.

**39** durch Reduktion von **26**: Eine Lösung von 18 mg (0.12 mmol) **26** in 1.2 ml absolutem Ethanol wird bei 0 °C mit 10 mg Natriumborhydrid (0.26 mmol) versetzt. Es wird 2.5 h bei Raumtemp. gerührt und im Anschluß daran mit 3 ml eiskaltem Wasser hydrolysiert, mit 3 × je 5 ml Ether extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Flashchromatographie (10 cm, Kieselgel, Dichlormethan) ergibt 12 mg (67%) **39** als farbloses Öl.

**Oxidation der Mischung von 38 und 40**: Bei –65 °C werden zu einer Lösung von 190 mg (1.5 mmol) Oxalylchlorid in 3.6 ml absolutem Dichlormethan unter Stickstoff 250 mg (3.21 mmol) absolutes DMSO in 0.75 ml absolutem Dichlormethan getropft. Nach 15 min. Rühren wird eine Lösung von 200 mg eines 10:1-Gemisches von **38** und **40** (zusammen 1.35 mmol) in 1.5 ml absolutem Dichlormethan bei dieser Temp. zugetropft. Nach 0.5stdg. Rühren wird mit 670 mg (6.63 mmol) absolutem Triethylamin versetzt und das Kältebad entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden 5 ml eiskaltes Wasser zugesetzt und nach kräftigem Rühren die Phasen getrennt; die wäßrige Phase wird nochmals mit 3.5 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit je 3 ml 1proz. HCl, Wasser, 1proz. Natriumcarbonat-Lösung (2 ×) und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Flashchromatographie (25 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 76 mg (39%) **41** und 6 mg (3%) **26**.

**Bestrahlung von 27**: Eine Lösung von 100 mg (0.68 mmol) **17** wird ca. 1.5 h bestrahlt (Acetonitril, Kantenfilter WG 305) und i. Vak. eingeengt.

Aufarbeitung Variante a): Flashchromatographie (19 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 63 mg (63%) **25** als farbloses Öl, andere Produkte können aufgrund starker Polymerenbildung nicht isoliert werden.

Aufarbeitung Variante b): Das rohe Photolysat wird in 2.5 ml absolutem Ether gelöst und bei 0 °C zu einer gelben Lösung von Methyltriphenylphosphan [hergestellt aus 0.75 g (0.8 mmol) Instant-Ylid in 3 ml absolutem Ether] getropft. Danach wird 18 h bei Raumtemp. gerührt, langsam mit 9 ml eiskaltem Wasser versetzt und 4 × mit je 15 ml Ether extrahiert. Nach dem Waschen mit 3 × je 15 ml Wasser und 1 × 15 ml ges. Natriumchlorid-Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei 0 °C/180 Torr eingeengt. Die GC-Analyse zeigt 2 Peaks im Verhältnis 8.5:1.0. Die Trennung mittels präparativer Gaschromatographie bei 100 °C liefert **31** als Hauptkomponente und *9-Methylentetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en* (**42**) als Nebenprodukt.

**42** (*syn/anti*-Mischung): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *syn*-Isomeres: δ = 2.00 (s, 2H), 2.37 (d, 1H), 2.35 (s, 2H), 2.57 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.28 (s, 2H), 4.71 (s, 1H), 4.98 (s, 1H), 6.08 (s, 2H); *anti*-Isomeres: δ = 2.00 (s, 2H), 2.19 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 2.35 (s, 2H), 2.73 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 3.28 (s, 2H), 4.61 (s, 1H), 4.82 (s, 1H), 6.08 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.9, 40.3, 47.0, 47.1, 50.9, 51.0, 53.2, 57.1, 68.8, 99.8, 101.2, 138.0, 139.0, 152.3.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> Ber. 144.0939 Gef. 144.0978 (MS)

**42** aus **41**: In einer ausgeflamten Apparatur werden 0.56 g Instant-Ylid (0.6 mmol Methyltriphenylphosphoniumbromid und 0.6 mmol Natriumamid) 20 min mit einem kräftigen Stickstoff-Strom gespült, mit 2.5 ml absolutem Ether versetzt und 0.5 h kräftig gerührt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Bei 0 °C wird eine Lösung von 76 mg (0.52 mmol) **41** in 1.9 ml absolutem Ether zugetropft und es wird 22 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit 10 ml kaltem Wasser versetzt und mit 4 × je 15 ml Ether extrahiert, mit Wasser und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt (0 °C, 180 Torr).

Chromatographie mit Aluminiumoxid der Aktivität III (38 cm, *n*-Pentan) liefert 28 mg (37%) **42** als farblose Flüssigkeit.

#### Bestrahlung von **30**

a) Direkte Bestrahlung mit Kantenfilter WG 320: 125 mg (0.87 mmol) **30** werden in *n*-Pentan bis zu 50proz. Umsatz (ca. 1.5 h, längere Bestrahlung führt zur Bildung weißer polymerer Flocken) bestrahlt. Anschließend wird die Lösung i. Vak. eingengt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Edukt findet man zwei Substanzen im Verhältnis 2:1, das Hauptprodukt läßt sich als **31** identifizieren. Das Nebenprodukt, *9-Methylenbicyclo[5.3.0]deca-1.3.5-trien* (**43**), läßt sich mittels präparativer Gaschromatographie bei 130°C als farblose Flüssigkeit mit 14% Ausbeute isolieren.

**43**: UV (CDCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 275 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24 (m, 1H), 2.56 (dd, *J* = 15.5, 1.8 Hz, 1H), 2.90 (dd, *J* = 15.5, 8.9 Hz, 1H), 3.20 (d, *J* = 19.9 Hz, 1H), 3.33 (d, *J* = 19.9 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 4.95 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 5.01 (dd, *J* = 9.1, 4.6 Hz, 1H), 6.06–6.13 (m, 2H), 6.48 (dd, *J* = 11.0, 5.5 Hz, 1H), 6.57 (dd, *J* = 11.0, 5.8 Hz, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 39.2 (CH<sub>2</sub>), 39.9 (CH<sub>2</sub>), 42.7, 106.1 (CH<sub>2</sub>), 117.1, 124.8, 126.3, 128.5, 130.5, 141.9 (quart. C), 150.2 (quart. C).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub> Ber. 144.0939 Gef. 144.0946 (MS)

b) Direkte Bestrahlung mit Kantenfilter WG 305: Die Bestrahlung analog zu a) führt nach GC-Analyse zur zusätzlichen Bildung von 2–20% **28**; die Isolierung von **28** gelingt mittels präparativer Gaschromatographie bei 100°C.

c) Sensibilisierte Bestrahlung: 52 mg (0.36 mmol) **30** werden unter Zusatz von 1 µl Acetophenon/ml Lösung ca. 1 h bis zur leichten Trübung bestrahlt (*n*-Pentan, Kantenfilter WG 360). Anschließend wird die Lösung i. Vak. eingengt und chromatographiert (25 cm, neutrales Aluminiumoxid der Aktivität III, *n*-Pentan). Man erhält 32 mg (62%) **31** sowie 4 mg (8%) Edukt.

*Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-on* (**41**): Zu einer Lösung von 74 mg (0.39 mmol) **36** in 21 ml THF werden bei 0°C langsam 8.2 ml 1 N HCl getropft, und es wird ca. 3 h bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Dann wird bei 0°C mit 8.2 ml 1 N NaOH neutralisiert, die Lösung wird 3 × mit je 20 ml Essigester extrahiert, es wird mit 20 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Flashchromatographie (18 cm, Kieselgel, Dichlormethan) liefert 46 mg (81%) **41** als farblose, süßlich riechende Flüssigkeit.

**41** (*syn/anti*-Mischung): IR (CDCl<sub>3</sub>): ν̄ = 1730, 1750 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 270 nm (1.96). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *syn*-Isomeres: δ = 2.24 (s, 2H), 2.45 (s, 2H), 2.50 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.59 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 2H), 6.02 (s, 2H); *anti*-Isomeres: δ = 2.22 (s, 2H), 2.39 (s, 2H), 2.46 (d, 1H), 2.65 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.29 (s, 2H), 6.07 (s, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.4, 37.6, 39.4, 46.3, 46.8, 51.5, 51.7, 54.1, 59.2, 73.0, 136.1, 138.4, 212.9, 213.9.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O Ber. 146.0732 Gef. 146.0736 (MS)

*Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-on-tosylhydrazon* (**49**): Eine Lösung von 346 mg (2.37 mmol) **41** in 30 ml absolutem Ethanol wird mit 523 mg (2.81 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid versetzt und 22 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingengt und flashchromatographiert (10 cm, Kieselgel, Dichlormethan). Insgesamt erhält man 658 mg (88%) weißes Pulver.

**49** (*syn/anti*-Mischung): <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (s, 2H), 2.30–2.45 (m, 6H), 2.72 (m, 1H), 3.26 (s, 2H), 6.01, 6.05 (je s, zus. 2H), 7.33 (d, 2H), 7.65 (br. s, 1H), 7.89 (d, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR

(CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.6, 31.6, 38.5, 46.3, 46.6, 52.4, 54.2, 66.5, 128.0, 129.6, 135.4, 137.4, 138.8, 138.9, 143.9, 167.5.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (314.4) Ber. C 64.94 H 5.77 N 8.91 S 10.20  
Gef. C 65.05 H 6.02 N 8.81 S 9.98

*Umsetzung von 49 mit Methylolithium*: In einer ausgeflamten Apparatur werden unter Stickstoff bei –20°C innerhalb von 20 min 1.2 ml 1.6 N Methylolithium-Lösung in Ether (1.92 mmol) zu einer kräftig gerührten Suspension von 296 mg (0.94 mmol) **49** in 9 ml absolutem Ether getropft. Anschließend läßt man die orange Suspension sich langsam auf 0°C erwärmen und rührt 2 h bei 0°C und 1 h bei Raumtemp., wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Dann wird erneut auf 0°C gekühlt, vorsichtig mit 15 ml Wasser hydrolysiert, 3 × mit je 15 ml kaltem Ether extrahiert, mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei 0°C/180 Torr eingengt. Nach Umkondensieren bei 10<sup>-5</sup> Torr erhält man ein Gemisch aus *Tetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en-9-on* (**5**) (30%) und *9-Methyltetracyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,6</sup>]dec-4-en* (**50**) (14%). Die Trennung mittels präparativem GC bei 90°C liefert **5** (3%) und **50** (2%) als farblose, intensiv riechende Flüssigkeiten.

**5**: UV (*n*-Pentan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 251 nm (1.75). – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.14 (ddd, *J* = 8.9, 2.1, 2.1 Hz, 1H), 2.38 (ddd, *J* = 8.9, 2.1, 2.1 Hz, 1H), 3.30 (s, 2H), 3.46 (s, 2H), 6.09 (s, 2H), 6.48 (ddd, *J* = 5.2, 2.1, 2.1 Hz, 1H), 6.55 (ddd, *J* = 5.2, 2.1, 2.1 Hz, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 45.0, 48.1, 60.7, 82.7, 137.0, 137.5, 137.6 (alle CH).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> Ber. 130.0783 Gef. 130.0778 (MS)

**50** (*syn/anti*-Mischung): <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.99, 1.04 (je d, *J* = 7.1 Hz, zus. 3H), 1.21–1.29 (m, 1.3H), 1.80–2.09 (m, 4H), 2.21–2.24 (m, 1.7H), 3.17–3.26 (m, 2H), 6.07–6.11 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.7, 19.8, 31.4, 33.2, 33.5, 35.3, 44.1, 46.8, 47.0, 48.0, 50.0, 59.2, 139.0, 139.1.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> Ber. 146.1096 Gef. 146.1074 (MS)

*Pyrolyse von 5*: 54 mg eines Gemisches aus **5** (62%) und **50** (38%) werden bei 400°C und 10<sup>-5</sup> Torr pyrolysiert. Die GC-Analyse des Pyrolysats zeigt die Bildung einer neuen Substanz an, der Umsatz beträgt 76%. Die Abtrennung von den beiden Edukten gelingt mittels präparativer Gaschromatographie bei 70°C, man erhält 1 mg (3%) **54b** als farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.72 (dd, 1H), 1.81 (ddd, 1H), 2.28 (m, 1H), 2.93 (d, 1H), 3.14 (m, 1H), 3.19 (dd, 1H), 5.25 (m, 1H), 5.57 (dd, 1H), 5.79 (m, 1H), 6.23 (d, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.8, 32.4, 34.2, 48.3, 48.9, 59.2, 126.7, 135.5, 135.8, 141.3 (alle CH).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> Ber. 130.0783 Gef. 130.0773 (MS)

#### Bestrahlung von **5**

a) Direkte Bestrahlung: Eine Mischung von 40 mg eines 1:1-Gemisches von **5** und **50** wird in *n*-Pentan ohne Filter ca. 1.25 h bestrahlt. Man erhält ein neues Produkt (67% Umsatz nach GC, längere Bestrahlungszeiten führen zu starker Polymerenbildung), das sich nach Einengen bei 0°C/180 Torr und Abtrennen der beiden Edukte mittels präparativer Gaschromatographie bei 70°C als **54b** identifizieren läßt.

b) Sensibilisierte Bestrahlung: 2 mg **5** werden in 3 ml *n*-Pentan unter Zusatz von 3 µl Acetophenon (Kantenfilter WG 280) 15 min bestrahlt, anschließend wird die Lösung bei 0°C/180 Torr eingengt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine Mischung aus **54b** und Acetophenon.

CAS-Registry-Nummern

**3**: 66039-62-1 / **4**: 83298-55-9 / **5**: 115495-02-8 / **6**: 51089-12-4 / **7**: 121811-71-0 / **16**: 77175-90-7 / **17**: 121811-73-2 / **18**: 108418-62-8 /

19b: 40815-18-7 / 20: 121811-74-3 / 21: 108418-58-2 / 22: 115567-20-9 / 23: 121844-98-2 / 24: 115494-99-0 / 25: 15719-07-0 / 26: 121811-75-4 / 27: 104291-26-1 / 28: 121811-76-5 / 30: 121811-77-6 / 31: 121811-78-7 / 36: 115494-98-9 / 37: 108418-66-2 / anti-38: 121811-72-1 / syn-38: 121916-72-1 / 39: 121811-79-8 / 40: 121916-73-2 / anti-41: 115495-00-6 / syn-41: 121916-74-3 / anti-42: 121811-70-9 / syn-42: 121916-75-4 / 43: 121811-80-1 / anti-49: 115495-01-7 / syn-49: 121916-76-5 / anti-50: 115587-41-2 / syn-50: 115495-03-9 / 51: 15774-53-5 / 52: 121811-81-2 / 53: 250-21-5 / 54a: 50987-22-9 / 54b: 121916-77-6 / 1,2-Ethandiol: 107-21-1

- <sup>11</sup> P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *Angew. Chem.* **89** (1977) 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 110; *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1036.
- <sup>12</sup> R. Gleiter, A. Toyota, P. Bischof, G. Krennrich, J. Dressel, P. D. Pansegrau, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5490.
- <sup>13</sup> J. Dressel, K. L. Chasey, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5479.
- <sup>14</sup> J. Dressel, P. D. Pansegrau, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3996.
- <sup>15</sup> <sup>3a)</sup> R. Gleiter, H. Zimmermann, W. Sander, M. Hauck, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2644. — <sup>3b)</sup> R. Gleiter, G. Müller, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3912.
- <sup>16</sup> R. Gleiter, W. Sander, I. Butler-Ransohoff, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1872.
- <sup>17</sup> Vorläufige Mitteilung: R. Gleiter, U. Steuerle, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6159.
- <sup>18</sup> K. Heger, W. Grimme, *Angew. Chem.* **88** (1976) 62; wir danken Herrn Prof. Grimme für eine Kopie der <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Tetrahydroazulene.
- <sup>19</sup> R. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4029.
- <sup>20</sup> F. O. Rice, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **6** (1938) 489, **7** (1939) 199.
- <sup>21</sup> K. Hojo, R. T. Seidner, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6641; T. J. Katz, J. J. Cheung, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6643; T. J. Katz, J. J. Cheung, *ibid.* **91** (1969) 7772.
- <sup>22</sup> M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4236; L. A. Paquette, M. J. Kukla, *ibid.* **94** (1972) 6874.
- <sup>23</sup> W. T. Borden, J. G. Lee, S. D. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4841; S. D. Young, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 724; J. J. Gajewski, A. M. Gortva, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1083.
- <sup>24</sup> M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **42** (1986) 1585.
- <sup>25</sup> U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington 1982; J. J. Gajewski, Serena Software, Bloomington, IL, USA.
- <sup>26</sup> W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer, P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* **33** (1973) 197.
- <sup>27</sup> W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **23** (1967) 3943.
- <sup>28</sup> A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44** (1981) 542.
- <sup>29</sup> R. H. Newman-Evans, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7994.
- <sup>30</sup> C. T. Genaux, F. Kern, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 6196.
- <sup>31</sup> L. A. Paquette, J. Dressel, P. D. Pansegrau, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4965.
- <sup>32</sup> W. R. Roth, A. Friedrich, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2607.
- <sup>33</sup> T. K. Yin, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2285.
- <sup>34</sup> M. Christl, C. Herzog, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3045.
- <sup>35</sup> C. Doubleday, Jr., J. W. McIver, Jr., M. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6533 und dort zit. Lit.
- <sup>36</sup> W. Hüchel, H. Schlee, *Chem. Ber.* **88** (1955) 346; C. A. Grob, P. W. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **43** (1960) 1546.
- <sup>37</sup> R. H. Shapiro, M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5734.
- <sup>38</sup> J. Meinwald, F. Uno, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 800; J. E. Herz, C. V. Ortiz, *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 2294.
- <sup>39</sup> J. Meinwald, B. E. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2611; H. M. Frey, R. G. Hopkins, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 1410.
- <sup>40</sup> M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 150; R. Bicker, H. Kessler, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3200; R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3215; C. F. Wilcox, Jr., R. Gleiter, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2688.
- <sup>41</sup> A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **11** (1966) 1097; A. T. Balaban, *Chemical Application of Graph Theory*, Academic Press, New York 1976.
- <sup>42</sup> E. L. Allred, B. R. Beck, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2393; E. L. Allred, B. R. Beck, K. J. Voorhees, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1426; wir danken Prof. E. L. Allred für die Übersendung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **54a**.

[150/89]