

Synthese angularer Tetraquinane durch Photo-Thermo-Metathese diastereomerenreiner Benzochinon – Tetrahydropentalen-Addukte

Axel G. Griesbeck

Institut für Organische Chemie,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 10. August 1989

Key Words: Metathesis, photo-thermo / Tetraquinanes

Synthesis of Angularly Annulated Tetraquinanes by Photo-Thermo Metathesis of Diastereomerically Pure Adducts Between Benzoquinone and Tetrahydropentalenes

A retrosynthesis is presented for an angularly fused tetraquinane, the central step of which is the photo-thermo metathesis of a tetrahydropentalene – benzoquinone adduct. A sequence of Michael addition/condensation reaction gives the 3-methyl-1-phenyl-1,2-dihydropentalene (**2**) in 70% yield from benzalacetone and cyclopentadiene. Reaction with lithium aluminum hydride lead to a 1.0:1.0:0.8 mixture of the 1,2,3,4-tetrahydropentalenes **4a** and **4b** and the 1,2,3,5-tetrahydropentalene **5**. This reaction is highly diastereoselective (d.s. > 96%) and provides the *cis* compounds exclusively. Diels-Alder cy-

cloaddition of **4a, b** and **5** to benzoquinone also proceeds highly stereoselectively. The adducts **7a, b** and **8** may be separated by fractional crystallization. Their relative configuration can be determined by means of 2D-COSY and NOE experiments. The *endo* arrangement is demonstrated by the photoreactivity of the cycloadducts. Gas-phase thermolysis (700°C/0.05 Torr) of the cage molecules **9a** and **9b** (from irradiation in benzene) gives the angularly annulated tetraquinanes **10a** and **10b** in 95 and 88% yield, respectively.

Die Anellierung sechsgliedriger Ringe über eine Reaktionsfolge aus Michael-Addition und Aldolkondensation (Robinson-Reaktion¹) ist eine langbekannte und wertvolle Methode zum Aufbau polycyclischer Kohlenwasserstoffe, z.B. in der Steroid-Reihe. Für die analogen Fünfringverbindungen (Polyquinane²) fehlt ein ähnlich einfaches und flexibles Syntheseprinzip. Es gibt wohl eine Reihe von verschiedenen Ansätzen für Anellierungsreaktionen an vorgegebene, funktionalisierte Cyclopentan-Gerüste, z.B. intramolekulare Wadsworth-Emmons-Reaktion³, iterative Cyclopentan-Anellierung über eine Abfolge von Enon-Reduktion, Claisen-Orthoester-Umlagerung und PPA-induzierter Cyclisierung⁴, Addition von Alkylstannaten an Silylenolether des Cyclopentanons⁵, Bisalkylierung von 1,2-Dianionen des Cyclopentenons oder 1,2-aktivierter Cyclopentane⁶, Addition von Nitroalkenen an Cyclopentyl-Carbanionen⁷ bzw. von Nitronaten an Cyclopentenon⁸ und nachfolgende Kondensation, Phosphoran-Addition an Cyclopentanon-2-essigsäure mit folgender Ylid-Cyclisierung⁹ oder die Nazarov-Cyclisierung¹⁰. Darüber hinaus sind Metall¹¹ oder Radikal-induzierte¹² Cyclisierungsreaktionen sowie [3 + 2]-Cycloadditionen¹³ und Carben-Additionen¹⁴ an funktionalisierte Cyclopentene entwickelt worden. Das Diquinan-Gerüst kann daneben auch über die Weiss-Cook-Kondensation¹⁵ dargestellt werden.

Ein flexibles und einfaches Prinzip zum Aufbau linearer Triquinane¹⁶ stellt die von Mehta und Mitarbeitern entwickelte Methode der Photo-Thermo-Metathese¹⁷ von Cyclopentadien – Benzochinon-Addukten dar. Diese Sequenz ist keine Ringanellierung im eigentlichen Sinne, da das in die Reaktion eingeführte Cyclodien im letzten Schritt den Bruch einer C – C-Bindung erleidet. Dieser Weg sollte nun auch eine Möglichkeit zur Synthese von Polyquinanen mit mehr als drei anellierten Fünfringen sein. Das steigende Interesse an einem einfachen Zugang zu solchen Verbindungen begründet sich einerseits in der zunehmenden Zahl an iso-

lierten Naturstoffen mit entsprechenden Ringgerüsten (Crinipelline¹⁸) und zum anderen in der Vorhersage interessanter und neuartiger Bindungsverhältnisse¹⁹.

Während Mehta und Mitarbeiter den Aufbau von zusätzlich Cyclopentan-anellierten Triquinanen ausgehend von einem Triquinan-Grundkörper durch sequenzielle Alkylierung/Kondensation betreiben²⁰ und so den Zugang zu angularen Tetraquinanen (allerdings über eine hohe Stufenzahl) eröffnen, wird in dieser Arbeit die Anwendung der Photo-Thermo-Metathese zur Darstellung eines angularen Tetraquinans über eine kurze Reaktionssequenz ausgehend von einem bereits anellierten Cyclodien beschrieben (Abb. 1). Das hierzu notwendige Tetrahydropentalen kann prinzipiell durch Reduktion der entsprechenden Dehydro-Verbindung (Dihydropentalen) erzeugt werden²¹.

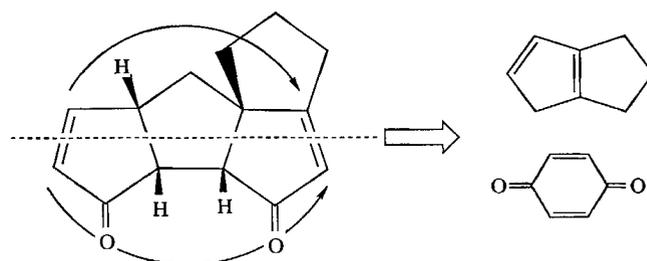


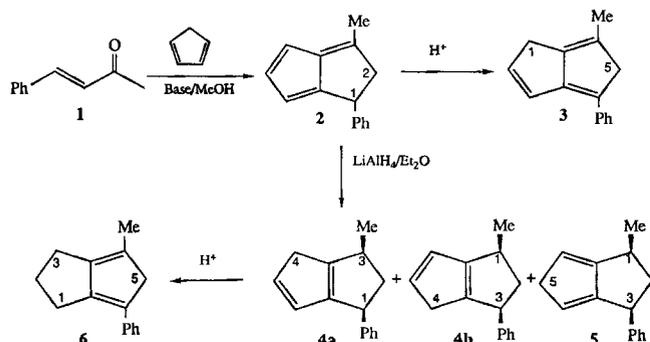
Abb. 1. Retrosynthese eines angularen Tetraquinans nach der Photo-Thermo-Metathese-Methode

Synthese des Cyclodiens

Als Modellverbindung dieser Sequenz wurde 3-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydropentalen (**2**) eingesetzt, das durch Um-

setzung von Benzalaceton (**1**) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Triethylamin oder Pyrrolidin²²⁾ dargestellt wurde²³⁾. Diese Reaktion kann als Analogon zur Robinson-Anellierung angesehen werden: Entsprechend tritt auch hier nach der Michael-Addition des Cyclopentadienyl-Anions an das α,β -ungesättigte Keton ein zweiter Deprotonierungsschritt auf. Das hierbei erneut gebildete Cyclopentadienyl-Anion addiert an die Carbonyl-Gruppe, und die nachfolgende Dehydratisierung liefert das Pentafulven **2**. Diese Verbindung ist thermo- und säurelabil und wandelt sich in Gegenwart katalytischer Mengen Trifluoressigsäure bzw. bei der Gasphasenthermolysen in das 1,5-Dihydropentalen **3** um. Die Struktur von **3** konnte durch Vergleich der ¹H-NMR-Daten mit denen der unsubstituierten Verbindung²⁴⁾ und durch NOE-Messungen²⁵⁾ aufgeklärt werden. So erfährt das Signal der Methyl-Gruppe eine Erhöhung der Intensität um 1.6% und das Signal des olefinischen Wasserstoff-Atoms (2-H) eine Erhöhung um 8.8% bei Sättigung der Methylen-Protonen von 1-H. Sättigung der Methylen-Protonen von 5-H führt zu einer Erhöhung der Intensität des Signals der Methyl-Gruppe um 2.2% und der *ortho*-Phenyl-Protonen um 8.3%.

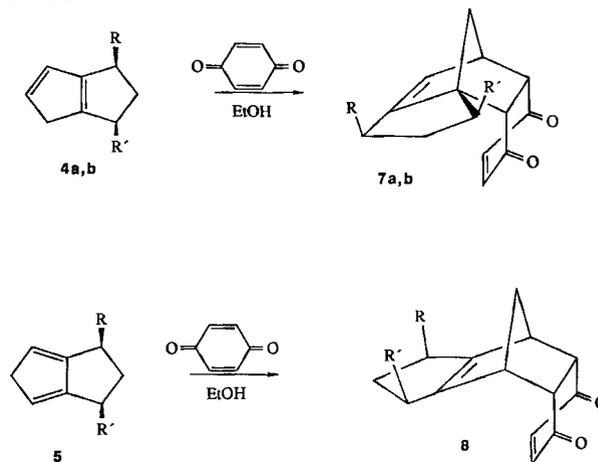
Schema 1



Die Reduktion von **2** mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether führt zu einem Gemisch der drei isomeren Tetrahydropentalene **4a**, **b** und **5** in einem Verhältnis von 1.0:1.0:0.8. Es tritt jeweils nur ein Liniensatz im ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindungen auf, so daß die Diastereoselektivität dieser Reaktion mit >96% angenommen werden kann. Der Primärschritt der LiAlH₄-Reduktion (die Übertragung eines Hydrid-Ions auf die 3-Position von **2**) verläuft offenkundig hoch stereoselektiv. Die Tetrahydro-Verbindungen **4a**, **b** und **5** stehen bei Raumtemperatur über 1,5-Wasserstoff-Verschiebungen in einem schnellen Gleichgewicht miteinander und konnten deshalb nicht voneinander getrennt werden. Durch Vergleich verschiedener Reaktionsansätze, die zwischen -40°C und +20°C durchgeführt und aufgearbeitet wurden, konnten die Einzelspektren aller Verbindungen mit Hilfe der Spektrensubtraktion ermittelt werden (siehe Tab. 3, Experimenteller Teil). Ähnlich wie bei Verbindung **2** konnte auch bei den Tetrahydropentalenen eine ausgeprägte Säureempfindlichkeit festgestellt werden: Bei Zusatz katalytischer Mengen Trifluoressigsäure zum

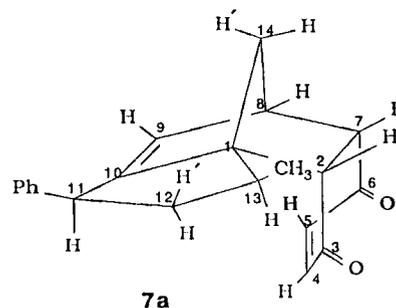
oben beschriebenen Gemisch findet eine schnelle Umlagerung zum Tetrahydropentalen **6** statt.

Schema 2



a: R = Ph; R' = Me
b: R = Me; R' = Ph

Tab. 1. ¹H-NMR-spektroskopische Daten von **7a** (400 MHz, CDCl₃); obere Diagonalhälfte: Kopplungskonstanten [Hz], untere Diagonalhälfte: NOE-Verstärkungen (%), Diagonale: chemische Verschiebungen (ppm); z.B. Sättigung des Signals bei $\delta = 3.36$ (7-H) führt zu einer Verstärkung an 2-H von 8.4% (vice versa: 12.0%)



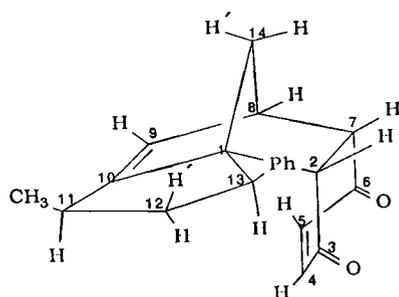
H	CH ₃	14	12	14'	12'	13	2	11	7	8	9	Ph _o
CH ₃	1.07					6.9						
14	0.6	1.48		8.4							1.3	
12	3.5		1.65		11.2	13.3		12.2				
14'				1.71							1.8	
12'					2.48	5.4		6.9				
13	9.4					2.82						
2	1.7		1.6			2.7	3.04		8.4			
11							3.6					
7								3.17				2.9
8									12.0	3.36	4.3	
9											3.53	2.9
Ph _o									0.6	5.4	5.47	
									1.1	7.0		
											3.0	7.18

Cycloaddukte von 4a,b und 5 an Benzochinon

Die Umsetzung des Isomerengemisches aus 4a,b und 5 führte zu den [4 + 2]-Addukten 7a (39%), 7b (42%) und 8 (8%), die durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol getrennt wurden. Von den jeweils vier möglichen Diastereomeren für die Produkte 7a und 7b wurde in beiden Fällen nur eines gebildet (Schema 2).

Die Addition fand, wie durch Bestimmung der relativen Konfiguration von 7a und 7b durch 2D-COSY- und NOE-Experimente festgestellt wurde, ausschließlich in *endo*-Anordnung *trans* zum Phenyl- bzw. Methyl-Substituenten an C-1 und C-3 statt. Die Ergebnisse der NOE-Experimente bestätigen auch eine *cis*-Anordnung von Methyl- und Phenyl-Rest. Die Resultate der NMR-Untersuchungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengefasst.

Tab. 2. ¹H-NMR spektroskopische Daten von 7b (400 MHz, CDCl₃); für die Vereinfachung des Vergleichs wurde die Reihenfolge der ¹H-NMR-Signale von Tab. 1 beibehalten



7b

	H	CH ₃	14	12	14'	12'	13	2	11	7	8	9	Ph _o
CH ₃		1.10							6.3				
14			0.88			8.6						1.4	
12				2.9									
14'					1.3								
12'						1.83							
13							11.5		11.7				
2								11.5					
11									2.1				
7										2.37	6.3		
8												2.8	
9													7.08
Ph _o													
CH ₃													
14													
12													
14'													
12'													
13													
2													
11													
7													
8													
9													
Ph _o													

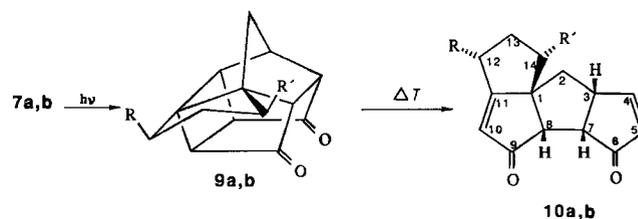
Einer Kraftfeldrechnung²⁶⁾ zufolge stehen Methyl- und Phenyl-Substituent in beiden Tetracyclen pseudoäquatorial; damit stimmen die NOE-Effekte vom olefinischen 9-H auf die *ortho*-Phenyl-Protonen in 7a (5.1% Verstärkung) und auf die Methyl-Gruppe in 7b (1.6% Verstärkung und vice versa: 7.5%) überein. Daneben weisen die NOE-Effekte bei Sättigung des Methyl-Signales bei 7a (Verstärkung des Me-

thin-Protons 2-H um 1.7% und des Brücken-Wasserstoff-Atoms 14-H_{exo} um 0.8%) auf die *trans*-Anordnung des Substituenten zum Benzochinon-Rest hin. Die *endo*-Konfiguration der Cycloaddukte 7a,b ergibt sich schließlich aus der Photoreaktivität der Verbindungen.

Photocycloaddition und Thermolyse

Belichtung der Diels-Alder-Addukte in Benzol mit Licht der Wellenlänge 350 nm führte quantitativ zu den pentacyclischen Käfigverbindungen 9a und 9b (UV-Kontrolle). Beide Verbindungen konnten durch Sublimation als farblose Nadeln erhalten werden. Während die Verbindung 9a mit dem vom Norbornan-Gerüst entfernten Phenyl-Substituenten längere Zeit hydrolysestabil war, addierte 9b an der Luft spontan ein Äquivalent Wasser. Dieser Effekt ist vermutlich auf den höheren Raumbedarf der Phenyl-Gruppe zurückzuführen, der zu einer verstärkten Wechselwirkung der Carbonyl-Gruppen führt und die Addition eines Äquivalents Wasser unter Bildung eines Hydrats erleichtert.

Schema 3



a: R = Ph; R' = Me
b: R = Me; R' = Ph

Im letzten Schritt dieser Reaktionssequenz wurden die Käfigverbindungen 9a,b einer Blitzthermolyse bei Temperaturen zwischen 680 und 720°C/0.08 Torr unterworfen. Dabei bildeten sich unter metathetischer Öffnung des Cyclobutan-Rings die angular anellierte Tetraquinane 10a und 10b in 95- bzw. 88proz. Ausbeute. Eine weitere Gerüstumlagerung¹⁶⁾ konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden: Das lineare Triquinan-Gerüst entsteht in einer *cis-syn-cis*-Konfiguration, die Substituenten am zusätzlich anellierte Fünfring befinden sich in *trans*-Stellung bezüglich der beiden Cyclopentenon-Ringe. Diese Anordnung wurde aus der Analyse der NMR-Spektren abgeleitet; ein eindeutiger chemischer Beweis ist das Ergebnis der (Rück-)Photocycloaddition von 10a zu der Käfigverbindung 9a. So konnte nach Bestrahlung einer Probe von 10a in [D₆]-Benzol nach zwei Stunden ausschließlich 9a beobachtet werden, eine Isomerisierung bei der Blitzthermolyse kann somit ausgeschlossen werden.

Somit steht ein bequemer, effizienter und neuartiger Weg zu komplexen Tetraquinan-Verbindungen zur Verfügung.

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium) und dem Universitätsbund Würzburg für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. D. Scheutzw, Herrn B. Will und Herrn H. Busse danke ich für die Durchführung der NOE- und 2D-COSY-Messungen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer Spektrometer 1420, Eichung mit Polystyrol. — ¹H-NMR: Bruker WM 400 und AC 200. — ¹³C-NMR: Bruker AC 200. — MS: Varian CH-7. — Radialchromatographie: Chromatotron der Fa. Harrison Research mit Kieselgel 60 PF 254 der Fa. Merck. — Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Poligram SIL/G/UV 254 der Fa. Macherey und Nagel. — Verbrennungsanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. — Schmelzpunkte wurden mit einem SMP-20-Apparat der Fa. Büchi bestimmt. — Bestrahlungen wurden in Pyrex-Apparaturen der Fa. Normag mit Hg-Hochdrucklampen (150 W) der Fa. Heraeus durchgeführt.

3-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydropentalen (2): Zu einer Mischung aus 146.0 g (1.00 mol) Benzalaceton (**1**) und 198.0 g Cyclopentadien (frisch destilliert²⁷; 3.00 mol) in 1000 ml Methanol unter N₂ werden unter Eisbadkühlung innerhalb von 45 min 106.5 g (124 ml, 1.50 mol) Pyrrolidin getropft. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß die Innentemp. nicht über +5°C steigt. Die rote Reaktionsmischung wird 40 min bei Raumtemp. gerührt und dann unter Eisbadkühlung innerhalb von 15 min mit 96.1 g (92 ml, 1.60 mol) Eisessig versetzt und auf 800 ml Wasser und 1000 ml Ether gegeben. Die wäßrige Phase wird erneut mit 1000 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dann mit 2 × 500 ml Wasser und 500 ml konz. wäßriger NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; 184 g (95%) Rohprodukt. Das Rohmaterial wird in 40-g-Ansätzen destilliert. Beim Versuch, größere Ansätze zu destillieren, sank die Ausbeute an **2** drastisch ab. — Ausb. 65–72%, Sdp. 110–112°C/0.1 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹ (m), 3024 (m), 2901 (s), 1646 (s), 1490 (m), 1460 (m), 1349 (m), 751 (s), 699 (s). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 265 (3.1), 273 (2.8), 341 (1.2). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.88 (d, 1H, *J* = 18.7 Hz), 3.49 (dd, 1H, *J* = 18.7, 6.7 Hz), 4.15 (d, 1H, *J* = 6.7 Hz), 5.85 (s, 1H), 6.23 (d, 1H, *J* = 5.0 Hz), 6.79 (m_c, 1H), 7.18 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 16.6 (q), 42.4 (d), 55.5 (t), 110.1 (d), 115.4 (d), 126.0 (d), 127.0 (d), 128.3 (d), 139.9 (d), 144.6 (s), 149.2 (s), 153.4 (s), 155.2 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 194 (100) [M⁺], 179 (97), 178 (73), 165 (36), 115 (33).

C₁₅H₁₄ (194.2) Ber. C 92.78 H 7.22 Gef. C 92.91 H 7.38

4-Methyl-6-phenyl-1,5-dihydropentalen (3): Zu einer Lösung von 1.00 g (5.15 mmol) **2** in 40 ml CCl₄ werden bei 0°C 100 µl Trifluoressigsäure getropft. Diese Mischung wird so lange bei Raumtemp. gerührt, bis kein **2** mehr nachweisbar ist (¹H-NMR). Dann wird so lange mit festem K₂CO₃ versetzt, bis ein Farbumschlag der blauen Lösung nach Orange auftritt. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Abfiltrieren vom Feststoff wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. — Ausb. 0.94 g (94%) oranger Feststoff, Schmp. 74–76°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹ (m), 2910 (m), 1598 (s), 1492 (s), 1442 (m), 924 (m), 773 (s), 690 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.00 (s, 3H, CH₃), 3.01 (m_c, 2H), 3.58 (s, 2H), 6.52 (m_c, 1H), 6.80 (m_c, 1H), 7.1–7.4 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 14.1 (q), 30.2 (t), 51.3 (t), 125.1 (d), 125.3 (d), 126.2 (s), 127.9 (d), 128.5 (d), 129.7 (s), 137.4 (s), 142.9 (d), 144.99 (s), 150.5 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 194 (100) [M⁺], 193 (35), 179 (95), 178 (75), 131 (24), 115 (24), 103 (29).

C₁₅H₁₄ (194.2) Ber. C 92.78 H 7.22 Gef. C 92.66 H 7.18

Reduktion von 2 mit Lithiumaluminiumhydrid. — *cis*-3-Methyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen (**4a**), *cis*-1-Methyl-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen (**4b**) und *cis*-1-Methyl-3-phenyl-1,2,3,5-tetrahydropentalen (**5**): Zu einer Lösung aus 9.24 g (47.6 mmol) **2** in 250 ml Ether wird bei 0°C unter N₂ innerhalb von 40 min eine Suspension

von 2.90 g (76.2 mmol) LiAlH₄ in 200 ml Ether getropft. Die hellgrüne Lösung wird dann 1 h bei Raumtemp. gerührt, nochmals mit 0.50 g (13.2 mmol) LiAlH₄ versetzt und 15 h bei Raumtemp. weitergerührt. Die hellgelbe Lösung wird dann unter Eisbadkühlung hydrolysiert und vom kolloidalen Niederschlag abdekantiert. Nach Extraktion der Ether-Phase mit 2 × 100 ml Wasser und Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. — Ausb. 8.38 g (90%) Tetrahydropentalen-Gemisch [$>96\%$ (GC), **4a**:**4b**:**5** = 1.0:1.0:0.8 (¹³C-NMR)]. Analoge Ansätze, bei 0°C und –20°C durchgeführt, ergeben Isomerengemische von **4a**:**4b**:**5** im Verhältnis 1.2:1.2:0.8 und 1.0:1.0:0.4. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. ¹H-^{a)} und ¹³C-NMR-Daten^{b)} der Tetrahydropentalene **4a**, **b** und **5**^{c)}

	CH ₃	1	2	3	4	5	6	3a/6a
4a	21.3 1.22	46.8 3.93	50.4 2.78	33.2 1.64	36.2 3.02	128.6 6.20	136.1 6.36	155.4/158.9
4b	20.7 1.19	35.2 1.62	49.9 2.78	48.3 3.88	36.5 2.98	129.5 6.36	135.1 6.45	150.1/150.4
5	18.0 1.14	36.7 1.70	49.8 2.65	45.0 3.93	120.5 5.64	46.6 3.22	118.6 5.85	155.8/156.6

^{a)} CDCl₃, 200 MHz. — ^{b)} [D₆]Aceton, 50 MHz. — ^{c)} Phenyl-H/C nicht eindeutig zuzuordnen.

4-Methyl-6-phenyl-1,2,3,5-tetrahydropentalen (6): 200 mg (1 mmol) eines Isomerengemisches von **4a**, **b** und **5** in 5 ml CHCl₃ werden bei 0°C mit 50 µl Trifluoressigsäure versetzt, die Mischung wird 4 h bei Raumtemp. gerührt und dann so lange mit K₂CO₃ versetzt, bis eine hellgelbe Lösung entsteht. Nach Versetzen mit 10 ml Wasser wird mit 2 × 10 ml CHCl₃ extrahiert, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. — Ausb. 164 mg (82%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3031 cm⁻¹ (s), 3011 (m), 2910 (m), 1522 (m), 1431 (m), 1399 (m), 814 (m), 761 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.91 (s, 3H, CH₃), 2.22 (m_c, 2H), 2.57 (m_c, 2H), 3.45 (s, 2H), 7.01–7.25 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 14.1 (q), 23.6 (t), 27.4 (t), 30.5 (t), 50.5 (t), 124.7 (d), 125.0 (d), 128.2 (d), 129.0 (s), 129.3 (s), 137.1 (s), 149.1 (s), 150.4 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 196 (100) [M⁺], 181 (91), 180 (66), 133 (27), 105 (20).

C₁₅H₁₆ (196.2) Ber. C 91.74 H 8.15 Gef. C 91.84 H 8.34

Umsetzung der Tetrahydropentalene 4a, b und 5 mit Benzochinon: Zu einer Lösung von 4.43 g (41.0 mmol) Benzochinon in 100 ml Aceton werden bei Raumtemp. innerhalb von 20 min 8.00 g (40.8 mmol) eines Gemisches aus **4a**, **b** und **5** (1.0:1.0:0.8) in 20 ml Aceton getropft. Die Lösung wird 10 h bei Raumtemp. gerührt, dann im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der tiefgrüne Feststoff wird mit 180 ml Ethanol zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und langsam abgekühlt. Es wurden 16 Fraktionen mit insgesamt 11.84 g (95%) Produkt isoliert. So wurden neben Mischfraktionen 4.84 g (39%, gelbe Nadeln, Fraktionen 1–4) **7a**, 5.21 g (42%, gelbe Plättchen, Fraktionen 7–10) **7b** und 0.90 g (8%, gelbe Nadeln, Fraktionen 14–16) **8** erhalten.

[1*R**,2*S**,7*S**,8*S**,11*S**,13*S**]-13-Methyl-11-phenyltetracyclo[6.5.1.0^{2,7}.0^{1,10}]tetradeca-4,9-dien-3,6-dion (**7a**): Schmp. 131 bis 133°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹ (m), 2922 (m), 2860 (m), 1670 (s), 1451 (m), 1290 (m), 1270 (m), 1111 (m), 1042 (m), 700 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 15.8 (q), 29.3 (d), 45.6 (d), 47.8 (t), 49.7 (d), 51.2 (d), 51.3 (d), 53.2 (t), 72.0 (s), 122.8 (d), 126.5 (d), 127.6 (d),

128.3 (d), 141.0 (s), 141.8 (d), 142.2 (d), 161.5 (s), 199.7 (s), 199.8 (s). — MS (70 eV) m/z (%) = 304 (8) [M^+], 196 (94), 195 (100), 181 (64).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.72 H 6.35

[1*R**,2*S**,7*S**,8*S**,11*R**,13*R**]-11-Methyl-13-phenyltetraacyclo-[6.5.1.0^{2,7}.0^{1,10}]tetradeca-4,9-dien-3,6-dion (7b): Schmp. 135 bis 136°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (m), 2922 (m), 2761 (m), 1688 (s), 1451 (m), 1296 (m), 1282 (s), 1268 (m), 1110 (m), 1041 (m), 701 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 15.96 (q), 34.2 (d), 40.8 (d), 43.9 (t), 49.6 (d), 50.7 (d), 51.1 (d), 54.8 (t), 72.7 (s), 121.21 (d), 126.3 (d), 127.9 (d), 128.3 (d), 141.3 (s), 141.9 (d), 142.2 (d), 163.0 (s), 199.5 (s), 199.9 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (2) [M^+], 196 (65), 195 (100), 181 (41).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.99 H 6.58

[1*R**,2*R**,7*S**,8*S**,10*R**,12*R**]-10-Methyl-12-phenyltetraacyclo-[6.5.1.0^{2,7}.0^{9,13}]tetradeca-4,9-dien-3,6-dion (8): Schmp. 145–147°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2945 cm^{-1} (m), 2936 (m), 2771 (m), 1692 (s), 1501 (m), 1283 (m), 1263 (m), 1121 (m), 1042 (m), 726 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.13 (d, 3H, J = 6.5 Hz, CH₃), 1.58 (ddd, 1H, J = 8.6, 1.2, 0.8 Hz, 14-H_{endo}), 1.65 (ddd, 1H, J = 8.6, 1.4, 1.1 Hz, 14-H_{exo}), 2.23 (m, 2H, 11-H), 2.65 (ddq, 1H, J = 8.1, 6.5, 3.1 Hz, 10-H), 3.23 (m, 2H, 2-, 7-H), 3.49 (m, 2H, 1-, 8-H), 3.56 (dd, 1H, J = 9.1, 4.6 Hz, 12-H), 6.52 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.16–7.37 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 19.7 (q), 37.1 (d), 46.7 (d), 47.9 (d), 48.1 (d), 48.5 (t), 51.3 (d), 52.0 (d), 53.9 (t), 126.2 (d), 127.2 (d), 128.4 (d), 140.8 (d), 141.6 (d), 144.5 (s), 151.2 (s), 155.7 (s), 198.9 (s), 199.2 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (9) [M^+], 196 (52), 195 (100), 181 (33).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 83.01 H 6.38

Photocycloadditionen der Addukte 7a und 7b: Eine Lösung von 910 mg (3 mmol) Tetrahydropentalen–Benzochinon-Addukt wird in 200 ml Aceton 3 h in einer Pyrex-Belichtungsapparatur mit einem 150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner unter N₂ belichtet. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der feste Rückstand aus Aceton/Cyclohexan (2:1) umkristallisiert.

[1*R**,2*S**,7*S**,8*S**,11*S**,13*S**]-13-Methyl-11-phenylhexacyclo-[6.5.1.0^{1,10}.0^{2,7}.0^{4,10}.0^{5,9}]tetradeca-3,6-dion (9a): Ausb. 880 mg (96%), Schmp. 139–140°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} (s), 2868 (m), 1753 (s), 1600 (w), 1494 (m), 1451 (m), 1058 (m). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.14 (d, 3H, J = 6.1 Hz, CH₃), 1.88 (m, 4H), 2.28 (dd, 1H, J = 6.1, 4.1 Hz), 2.62 (m, 2H), 2.75 (m, 4H), 3.07 (dd, 1H, J = 4.1, 4.0 Hz), 7.05–7.38 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 15.2 (q), 32.7 (d), 37.8 (t), 42.0 (t), 42.1 (d), 44.1 (d), 44.1 (d), 51.2 (d), 51.9 (d), 54.1 (d), 56.1 (d), 60.99 (s), 66.2 (s), 126.6 (d), 127.9 (d), 128.7 (d), 140.7 (s), 210.2 (s), 211.96 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (100) [M^+], 195 (68), 194 (64), 167 (36), 149 (57), 129 (35), 115 (41), 91 (62), 57 (35).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 83.03 H 6.63

[1*R**,2*S**,7*S**,8*S**,11*R**,13*R**]-11-Methyl-13-phenylhexacyclo-[6.5.1.0^{1,10}.0^{2,7}.0^{4,10}.0^{5,9}]tetradeca-3,6-dion (9b): Ausb. 710 mg (77%); sublimiert bei 160°C/0.08 Torr, Schmp. 156–158°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2973 cm^{-1} (s), 2881 (m), 1761 (s), 1491 (m), 1448 (m), 1242 (s), 1062 (m). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.28 (d, 3H, J = 7.2 Hz, CH₃), 1.48 (d, 1H, J = 11.6 Hz), 1.83 (d, 1H, J = 11.6 Hz), 2.06 (m, 2H), 2.29 (ddq, 1H, J = 7.2, 4.4, 2.6 Hz), 2.62 (m, 3H), 2.84 (m, 2H), 3.39 (dd, 1H, J = 5.6, 5.6 Hz), 7.14–7.38 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 18.8 (q), 37.2 (d), 38.8 (t), 41.1 (t), 42.4 (d), 42.8 (d), 43.8 (d), 44.0 (d), 51.7 (d), 53.6 (d), 56.7 (d), 60.0 (s), 69.4 (s), 126.8 (d), 127.6 (d), 128.4 (d), 139.8 (s), 210.5 (s), 212.1 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (100) [M^+], 194 (53), 167 (51), 149 (42), 115 (28), 91 (71).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.94 H 6.33

Thermolyse der Käfigverbindungen 9a,b: 300 mg (1 mmol) 9a bzw. 9b werden durch ein 30 cm langes, auf 700°C erhitztes Quarz-Thermolyserohr bei 0.08 Torr destilliert (Vorheizung: 180–220°C). Das feste, hellbraune Thermolysat wird aus wenig Aceton umkristallisiert. — Ausb. 285 mg (95%) 10a bzw. 264 mg (88%) 10b.

[1*S**,3*R**,7*S**,8*S**,12*S**,14*S**]-14-Methyl-12-phenyltetraacyclo-[6.6.0.0^{1,11}.0^{3,7}]tetradeca-4,10-dien-6,9-dion (10a): Schmp. 116 bis 118°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (s), 2931 (s), 2878 (m), 1715 (s), 1628 (m), 1600 (m), 1594 (m), 1547 (s), 1346 (m), 1059 (m). — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.17 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃), 1.36 (dd, 1H, J = 14.2, 6.5 Hz, 2-H), 1.81 (ddd, 1H, J = 15.4, 11.4, 8.8 Hz, 13-H), 2.04 (ddq, 1H, J = 11.4, 6.8, 6.6 Hz, 14-H), 2.30 (dd, 1H, J = 14.2, 9.9 Hz, 2-H), 2.59 (ddd, 1H, J = 15.4, 8.8, 6.8 Hz, 13-H), 2.92 (d, 1H, J = 10.5 Hz, 8-H), 3.12 (dd, 1H, J = 10.5, 6.4 Hz, 7-H), 3.61 (dddd, 1H, J = 9.9, 6.5, 6.4, 4.4, 2.2 Hz, 3-H); 4.11 (ddd, 1H, J = 8.8, 8.8, 1.4 Hz, 12-H), 5.78 (d, 1H, J = 1.4 Hz, 10-H), 6.09 (dd, 1H, J = 5.6, 2.2 Hz, 5-H), 7.19 (ddd, 1H, J = 5.6, 4.4 Hz, 4-H), 7.22–7.37 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 14.1 (q), 34.4 (t), 41.6 (d), 42.8 (t), 45.0 (d), 51.1 (d), 51.2 (d), 62.1 (d), 69.8 (s), 116.1 (s), 124.4 (d), 126.9 (d), 127.99 (d), 128.9 (d), 133.2 (d), 141.2 (s), 162.8 (d), 207.1 (s), 208.1 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (100) [M^+], 226 (31), 224 (61), 168 (21), 115 (33).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.59 H 6.72

[1*S**,3*R**,7*S**,8*S**,12*R**,14*R**]-12-Methyl-14-phenyltetraacyclo-[6.6.0.0^{1,11}.0^{3,7}]tetradeca-4,10-dien-6,9-dion (10b): Schmp. 91 bis 94°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2982 cm^{-1} (s), 2951 (s), 2888 (m), 1721 (s), 1606 (m), 1599 (m), 1543 (s), 1363 (m), 1038 (m). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.14 (dd, 1H, J = 14.0, 6.4 Hz, 2-H), 1.21 (d, J = 6.3 Hz, CH₃), 1.93 (ddd, 1H, J = 14.9, 10.2, 6.1 Hz, 13-H), 2.16 (dd, 1H, J = 14.0, 9.1 Hz, 2-H), 2.44 (ddd, 1H, J = 14.9, 9.2, 7.4 Hz, 13-H), 2.94 (d, 1H, J = 11.0 Hz, 8-H), 2.99 (dddq, 1H, J = 9.2, 6.3, 6.1, 1.3 Hz, 12-H), 3.06 (dd, 1H, J = 10.2, 7.4 Hz, 14-H), 3.17 (dd, 1H, J = 11.0, 6.0 Hz, 7-H), 3.58 (dddd, 1H, J = 9.1, 6.4, 6.0, 4.1, 2.3 Hz, 3-H), 5.81 (d, 1H, J = 1.3 Hz), 6.14 (dd, 1H, J = 5.4, 2.3 Hz, 5-H), 7.06 (dd, 1H, J = 5.4, 4.1 Hz, 4-H), 7.22–7.41 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 14.7 (q), 36.1 (t), 40.7 (d), 41.9 (t), 46.4 (d), 51.0 (d), 51.6 (d), 60.2 (d), 71.1 (s), 118.4 (s), 125.0 (d), 125.9 (d), 126.3 (d), 129.0 (d), 133.1 (d), 144.2 (s), 163.0 (d), 208.2 (s), 208.6 (s). — MS (70 eV): m/z (%) = 304 (100) [M^+], 226 (21), 232 (71), 168 (46), 115 (21).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.82 H 6.42

CAS-Registry-Nummern

1: 1896-62-4 / 2: 122902-53-8 / 3: 122902-54-9 / 4a: 123542-62-1 / 4b: 123542-65-4 / 5: 123542-63-2 / 6: 123542-64-3 / 7a: 123542-67-6 / 7b: 123542-83-3 / 8: 123542-66-5 / 9a: 123542-68-7 / 9b: 123565-84-4 / 10a: 123542-69-8 / 10b: 123542-70-1 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Benzochinon: 106-51-4

¹⁾ R. E. Gawley, *Synthesis* **1976**, 777; M. E. Jung, *Tetrahedron* **32** (1976) 3.

²⁾ L. A. Paquette, A. M. Doherty, *Polyquinane Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1987.

³⁾ P. A. Aristoff, *Synth. Commun.* **13** (1983) 145.

⁴⁾ M. Dorsch, V. Jäger, W. Spönlein, *Angew. Chem.* **96** (1984) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 798.

⁵⁾ T. V. Lee, K. A. Richardson, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3629.

⁶⁾ M. Koreeda, Y. Liang, H. Akagi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 449; D. Wilkening, B. P. Mundy, *Synth. Commun.* **14** (1984) 227.

⁷⁾ M. Miyashita, T. Yanami, T. Kumazawa, A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2149.

- ⁸⁾ R. O. Duthaler, P. Maienfisch, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 856.
- ⁹⁾ H. J. Bestmann, G. Schade, H. Lütke, T. Mönius, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2640.
- ¹⁰⁾ K. E. Harding, K. S. Clement, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3870.
- ¹¹⁾ J. K. Crandall, H. S. Magaha, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5368.
- ¹²⁾ A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **41** (1985) 3925.
- ¹³⁾ B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2315.
- ¹⁴⁾ W. Kreiser, P. Below, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 203.
- ¹⁵⁾ G. Kubiak, J. M. Cook, U. Weiss, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 561.
- ¹⁶⁾ G. Mehta, A. N. Murthy, D. S. Reddy, A. V. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3443.
- ¹⁷⁾ G. Mehta, A. V. Reddy, A. Srikrishna, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4863.
- ¹⁸⁾ T. Anke, J. Heim, F. Knoch, U. Mocek, B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* **97** (1985) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 709.
- ¹⁹⁾ Z.B. das Dicyclopentapentalen-Problem: G. Lannoye, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 171.
- ²⁰⁾ G. Mehta, K. S. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1578; G. Mehta, K. S. Rao, M. S. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5025.
- ²¹⁾ A. Pauli, H. Meier, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1617.
- ²²⁾ K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1849.
- ²³⁾ A. G. Griesbeck, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 4981.
- ²⁴⁾ H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* **1987**, 573; H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, P. Kochhan, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1607.
- ²⁵⁾ Differenztechnik: J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, *Progr. NMR Spectroscopy* **15** (1982) 1299.
- ²⁶⁾ PC-Model, Serena Software, Bloomington.
- ²⁷⁾ W. J. Sheppard, *J. Chem. Educ.* **40** (1963) 40.

[255/89]