

Funktionalisierte Octabisvalene[☆]

Björn Trupp, Dirk-Rainer Handreck, Hans-Peter Böhm, Lothar Knothe, Hans Fritz und Horst Prinzbach*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.,
Institut für Organische Chemie und Biochemie,
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 28. Januar 1991

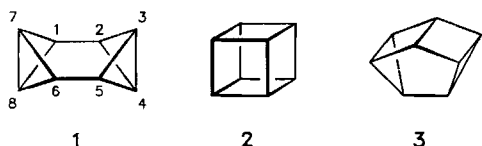
Key Words: Octabisvalene, 3-, 2,3-, and (Z)-3,7-(di)functionalized derivatives / NMR Analysis, ¹³C,¹³C coupling constants

Functionalized Octabisvalenes

Quadricyclanonone (**13**) ist das Ausgangsmaterial für eine fünf-stufige Synthese von 3-Cyano-octabisvalen (**24**, 19% Gesamt-ertrag), cyclooctatetraen für eine sechs-stufige Synthese von (Z)-3,7-Dicyanooc-

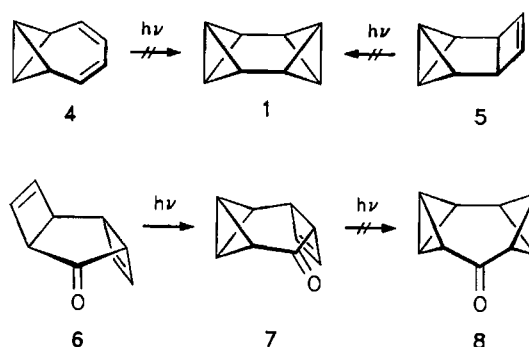
tabisvalen (**58**, 7% Gesamt-ertrag). Durch Decyanation von **24** wird das Eltern-octabisvalen (**1**) erhalten. NMR-Daten, einschließlich ¹³C,¹³C-Kopplungskonstanten, sind dargestellt.

Von den siebzehn Gliedern der (CH)₈-Familie – mit Cyclooctatetraen und Cuban (**2**) als herausragenden Vertretern – sind die meisten seit einiger Zeit bekannt^{1,2}. Lange fehlte indes mit dem D_{2h}-symmetrischen Pentacyclus **1** („Octabisvalen“, Pentacyclo[5.1.0.0.2,4⁰3,5⁰6,8]octan) der neben **2** und Cuban (**3**) dritte gesättigte Vertreter dieser Klasse. Für unsere Bemühungen um Abhilfe gab es mehrere Gründe: (i) Der Wunsch, die „Leerstelle“ in dem ansonsten wohlgefüllten Ensemble auszufüllen, (ii) die strukturellen und energetischen Besonderheiten von **1** und (iii) nicht zuletzt die Verfügbarkeit potentieller Vorstufen aus unseren Aktivitäten im Bereich der präparativen Photochemie und im Umkreis der Tris-σ-homobenzole. Es versteht sich, daß dieses Interesse vor allem auf solche Syntheserouten ausgerichtet war, welche (auch) eine breitere chemische Modifizierung des neuartigen Gerüsttyps ermöglichen würden. Die Renaissance der Cuban-Chemie³ ist diesbezüglich ein aktueller Fall. In dieser und der nachstehenden Arbeit⁴ berichten wir detailliert über zwei unter diesem Aspekt reizvolle Entwicklungen – die Herstellung von gezielt substituierten Octabisvalenen und von Mono- bzw. Diazaanalogen.



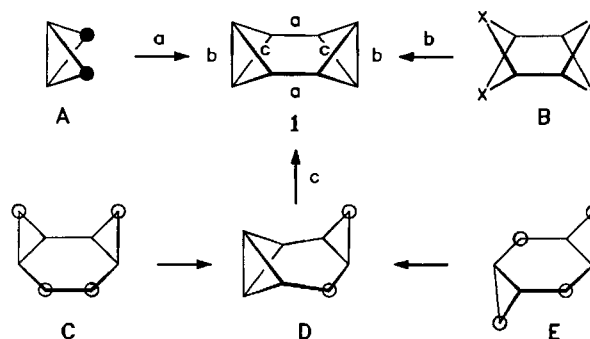
Mit seinen zwei Bicyclo[1.1.0]butan-Untereinheiten ($E_{sp} = 63.9 \text{ kcal/mol}$)⁵ rangiert **1** in der (CH)₈-Familie nach **2** an zweiter Stelle hinsichtlich der Spannungsenergie; mit $E_{sp} = 125.0 \text{ kcal/mol}$ (MM3)⁶ ergibt sich ein Spannungsanteil pro C–C-Bindung von ca. 10 kcal/mol. Dazu paßt, daß **1** bei den umfangreichen Studien zur gegenseitigen Umwandlung von (CH)₈-Isomeren weder unter Lichtanregung noch unter Metallkatalyse beobachtet wurde^{7–9}. So war **1** ausgehend von den Valenen **4**¹⁰ und **5**¹¹) photochemisch nicht erreichbar, und auf dem Weg von **6** zur potentiellen Vorstufe **8** fand zwar die erste (**6** → **7**), nicht aber die zweite

Cyclobuten → Bicyclobutan-Photoisomerisierung (**7** → **8**) statt¹².



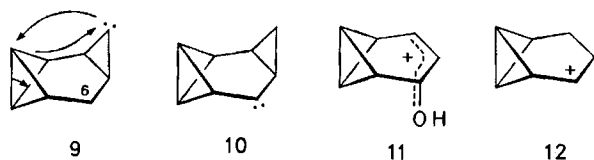
Die naheliegenden Alternativen für einen unter Symmetrieaspekten vorteilhaften Aufbau von **1** sind in Schema 1 (a–c) skizziert. Versuche zur Verknüpfung zweier Bicyclobutane **A** (a) unter Ausbildung der beiden Cyclohexan-Wannen von **1** sind nicht bekannt geworden. Auch die Alternative **B** → **1** mit der für A-Gerüste vielfach exerzierten Bildung der „zentralen“ Bicyclobutan-Bindung (b) ist bislang ohne Beispiel: Die mit der Bereitstellung von B-Verbindungen („Diasterane“) verbundene Problematik wurde bei der kürzlich publizierten Synthese des Grundgerüsts **B**

Schema 1



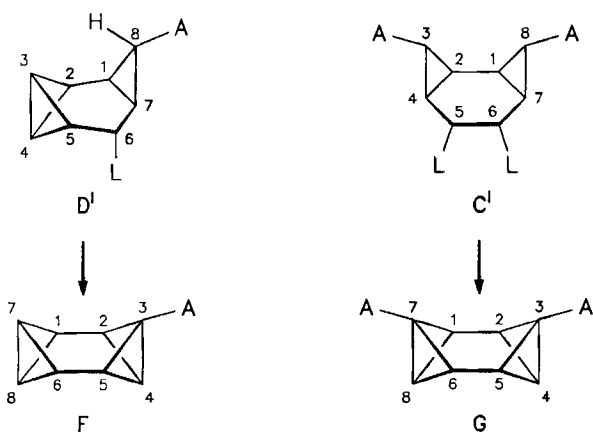
(X = CH₂)¹³ verdeutlicht¹⁴. Allerdings werden solche potentiellen Intermediate durch sp²-Hybridisierung an bzw. Brückenschlag zwischen 1,3-ständigen X-Positionen in **B** sehr viel besser zugänglich¹⁶.

Mit tri- und tetracyclischen Edukten vom Typ **C**, **E** und **D** beinhaltet die c-Route die Ausbildung lateraler Bicyclobutanbindungen. In früheren, von Seco-Vorstufen des Typs **D** ausgehenden Versuchen hatte sich die inhärente Problematik angedeutet: Carbenoide und (kat)ionische Prozesse mit Intermediaten wie 8-Cyclopropyliden **9**¹⁷, α -Cyclopropyl(bicyclobutyl)carben **10**¹⁸ oder den Bicyclobutylcarbinyllationen **11** und **12**¹⁹ verursachen generell Skelettumwandlungen.



Der in dieser Arbeit vorgestellte Zugang zu modifizierbaren, einfach (3-) und zweifach (3-, 7-) funktionalisierten Octabisvalenen (F/G) gelang uns auf der c-Route (Schema 2), als mit geeignet funktionalisierten C- und D-Vorstufen die letzten, einen relativ hohen Zuwachs an Spannung einbringenden CC-Bindungen durch S_N2-Substitution (D' → F; C' → G) geknüpft werden konnten. Die damit implizierten Reaktionsbedingungen ließen sich besser – wengleich noch nicht optimal – auf die speziellen Eigenschaften der Reaktionspartner ausrichten. Einen entsprechenden Zugang zu (Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)octabisvalen und dessen Abbau zum Grundgerüst **1** haben Rücker und Trupp kürzlich beschrieben^{15, 20}.

Schema 2



Die D' → F-Route²¹

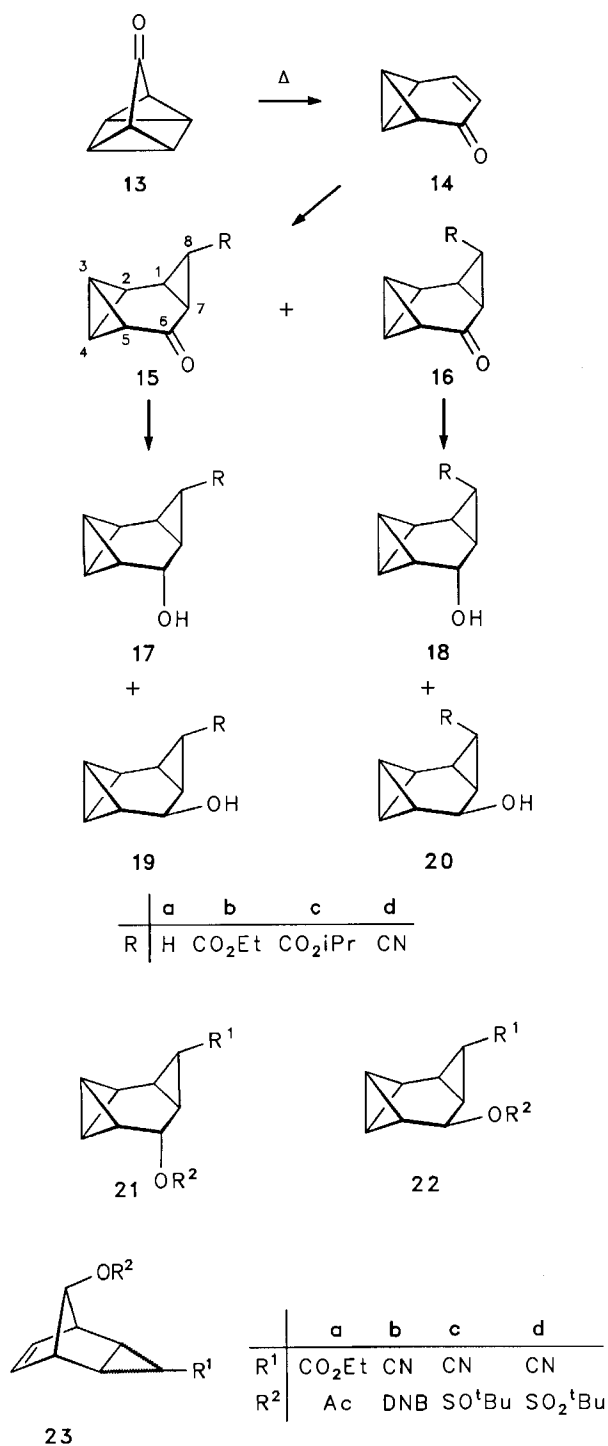
Das hier beschriebene Vorgehen basiert auf unseren früheren Arbeiten zur Synthese bzw. Thermolyse von 7-Hetero-²² und 7-Methylen(oxo)quadracyclanen^{23, 24}. Ein in diesem Zusammenhang präparativ relevanter Befund ist die thermische Isomerisierung des Quadracyclanon **13** in das Tricycloheptenon („maskiertes Tropon“) **14**^{24, 25}. Aus dem nach verbesserter Vorschrift inzwischen in 100-g-Mengen

leicht verfügbaren **13** wird **14** mit 36% Ausbeute gewonnen. **14** läßt sich mit Dimethylsulfoxoniummethyldid problemlos zu **15a** cyclopropanieren²³. Der Acceptorrest (A) in D' an C-8 war so zu wählen, daß 8-H kinetisch ausreichend acid ist, um Deprotonierung unter Bedingungen zuzulassen²⁶, welche die erheblich CH-aciden Bicyclobutan-Untereinheiten in D' und vor allem in F nicht nachteilig tangieren. Die 8 α -Carbonester **15b**, **c** und das 8 α -Carbonitril **15d** wurden auch im Hinblick auf nachfolgende Substituentenvariationen angestrebt. Das Nitril **15d** (**21d**), wegen der raschen Epimerisierbarkeit²⁷ eventuell zusammen mit dem 8 β -Epimer **16d**, versprach als Vorläufer für die Cyclisierung zum Octabisvalen **24** den Vorteil, daß nach Deprotonierung von 8-H die Ladung weitgehend an C-8 lokalisiert bleibt, was der abschließenden, stark endothermen C,C-Verknüpfung zugute kommen sollte.

Der 8 α -Ester **15b** ($J_{1,8} = 3.8$; $J_{7,8} = 4.0$ Hz) wird aus **14** und Ethyl-(dimethylsulfuranyliden)acetat in Form farbloser Nadeln in (vorläufig) 65proz. Ausbeute gewonnen und mit Titan-tetraisopropylat²⁸ konkurrenzfrei (90%) in den Isopropylester **15c** übergeführt. Für die Herstellung von **15d** hat sich der Einsatz von Dimethylsulfonium-cyanmethyldid²⁹ bewährt, das aus dem (gut löslichen) Sulfonium-hexafluorophosphat mit NaH (THF) freigesetzt wird. Allerdings muß, bei über 90% Ausbeute, ein ca. 1:1-Gemisch von **15d** [$\bar{\nu} = 1685$ (CO), 2240 (CN) cm⁻¹; $J_{1,8} = J_{7,8} = 4.0$ Hz] mit dem 8 β -Carbonitril **16d** [$\bar{\nu} = 1690$ (CO), 2230 (CN) cm⁻¹; $J_{1,8} = 7.5$; $J_{7,8} = 9.7$ Hz] in Kauf genommen werden. Unter thermodynamischer Kontrolle (siedende 0.1 M benzolische Lösung, Kalium-*tert*-butylat, 10-g-Maßstab) steigt der Anteil an **15d** auf ca. 85%.

Die Abgangsgruppe L in D' (Schema 2) muß *exo*(α)-ständig sein. Die deshalb notwendige *endo*(β)-Selektivität bei der Hydrid-Addition an die Ketone **15** und **16** galt a priori als konzeptioneller Schwachpunkt; zudem waren die methodischen Möglichkeiten zur Beeinflussung dieses α -/ β -Verhältnisses durch die Empfindlichkeit der Bicyclobutan- und (aktivierten) Cyclopropan-Untereinheiten sowie der Acceptor-substituenten selbst eingeschränkt. In der Tat wurde ausgehend von **15b–d** mit diversen Reagentien und unter mehrfach variierten Bedingungen (NaBH₄/Methanol bzw. Ethanol; NaBH₄/THF; L-Selektid/THF, „steric approach control“³⁰) bei Ausbeuten von 93–99% für die Carbinole **17b–d** und **19b–d** nur ein ungünstiges α : β -Verhältnis zwischen 1:1 und 1:1.4 (20°C) bzw. 1:2.2 (–78°C) erreicht (NMR); bei **16d** trat **18d** nurmehr spurenweise neben **20d** auf (1:16 bei 20°C, 0:100 bei –78°C).

Für die Veresterung der *anti*-OH-Gruppe in **17b–d** zu potenten Fluchtgruppen waren im Hinblick auf das Verhalten der Kationen **11/12**¹⁹ Komplikationen zu erwarten; und in der Tat erwiesen sich die Acetate²¹ und Dinitrobenzoate (**21a**, **b**) als persistent und isolierbar, die Mesylate und Tosylate als schon unter den Bedingungen ihrer Erzeugung hoch zersetzlich und präparativ nicht brauchbar. Die kürzlich erstmals dargestellten *tert*-Butylsulfonate³¹ bieten sich als Kompromißkandidaten an; sie haben neben der geringeren Heterolysetendenz den Vorteil, daß im Folgeschritt eine konkurrierende Metallierung im Esterteil nicht möglich



ist. Nachdem es sich erwiesen hatte, daß die 8-Carbonester **21** wegen unzureichender kinetischer Acidität und der bekannt großen Tendenz zu Esterkondensation für die Fortführung des Vorhabens nicht zweckmäßig sind, wurde das Projekt auf den Cyanalkohol **17d** ausgerichtet. Dessen Veresterung über das *tert*-Butylsulfinat **21c** und Oxidation zum *tert*-Butylsulfonat **21d** geschieht im ursprünglichen 1:1-Gemisch von **17d** mit **19d**, wobei **17d** so viel rascher reagiert, daß bei nur einem Äquivalent Reagenz (nach wäßriger Aufarbeitung und Extraktion von Alkohol **19d**) das *anti*:*syn*-Verhältnis der Ester **21d**:**22d** auf ca. 7:3 verbessert und die

Isolierung von **21d** durch Kristallisation wesentlich erleichtert wird (82%, bezogen auf **17d**). **21d** ist kristallin bei -70°C über Wochen haltbar; bei Raumtemperatur (in benzolischer Lösung) wandelt es sich sehr langsam ($t_{1/2}$ ca. 6 Tage) in ein Gemisch von mindestens drei olefinischen Produkten um, von denen zwei wahrscheinlich Tricyclen vom Typ **23** sind (NMR).

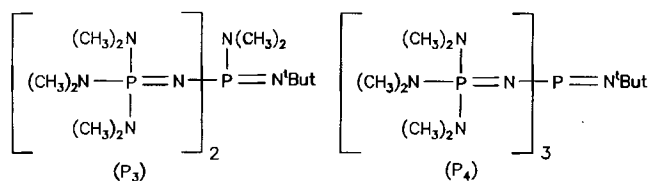
Die Strukturen der Tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-Derivate **15**–**22**, **32**–**34**, **52** sind durch die NMR-Daten gesichert. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Signale ist durch Doppelresonanz- und NOE-Messungen abgesichert; damit wird auch die Unterscheidung der Epimeren (C-6, C-8) anhand der relevanten vicinalen Kopplungskonstanten und markanter Verschiebungsunterschiede eindeutig. Die an C-3(4) bestimmten ¹³C,H-Kopplungen sind mit 216–220 Hz signifikant größer als im Bicyclo[1.1.0]butan-Grundgerüst und entsprechen einem s-Charakter von 42–44%. Bezüglich der für die anstehende Cyclisierung in **21d** relevanten relativen Acidität von 3(4)-H und 8-H ist zu bemerken, daß der CN-Rest an C-8 den analog berechneten s-Wert verfälscht³²; eine für die Substitution durch das an C-8 erzeugte „Carbanion“ günstige „quasi-axiale“ Stellung der OR²-Reste in den Derivaten **21** ist durch die für **17a** (**21d**) gemessenen $J_{5,6}$ - und $J_{6,7}$ -Werte ausgewiesen. Auf systematische ¹³C-NMR-Studien mit derartigen Gerüsten von Christl et al. sowie von Rücker und Fritz³³ sei verwiesen.

Risiken hinsichtlich der basenkatalysierten, durch Deprotonierung an C-8 eingeleiteten Cyclisierung der Seco-Vorstufe **21d** zum Octabisvalen-3-carbonitril **24** wurden primär gesehen in einem konkurrierenden Angriff des C-8-Anions auf C-3 (vgl. die Stabilisierung des Carbens **9**), in Metallierungen der Bicyclobutan-Untereinheiten in Edukt und Produkt sowie, speziell in Acceptor-substituierten Bicyclobutanen^{15,34}, in der relativ raschen substitutiven Öffnung der zentralen C–C(CN)-Bindung (anionische Polymerisation). Das Bemühen, mögliche Unterschiede in den Deprotonierungsgeschwindigkeiten an C-8 [pK_a -Wert von ca. 32 (THF) abgeschätzt^{34,35}] und an C-3(-4) in **21d** bzw. an C-4(-7, -8) in **24**^{26,36} gezielt zu nutzen, endete in einer breiten, in Tab. 1 abstrahierten, nicht weiter kommentierten „Trial and Error“-Studie (in THF) mit Basen von unterschiedlicher Stärke und unterschiedlicher Nucleophilie. Bei den ergiebigsten, erst bei Raumtemperatur ausreichend raschen Cyclisierungen mit den Silylamid-Basen wird die homogene Substratlösung nach Basenzugabe rasch dunkelrot, dann schwarzbraun und heterogen. Die Aufarbeitung ist insofern einfach und effizient, als bei Totalumsatz (bei 4-mmol-Ansatzgröße ca. 40 min) nach Hydrolyse und Filtration über Kieselgel praktisch nur das Octabisvalen **24** (in Rohausbeuten von 60–65%) vorliegt; es fällt nach schonender Sublimation (30–40°C/10⁻⁴ Torr) als farbloser wachsartiger Feststoff (Schmp. 47–48°C) an. In Kontrollversuchen erweist sich **24** unter den spezifizierten Bedingungen gegenüber der Amidbase als inert; es bleibt offen, welche Prozesse in **21d** konkurrieren und für die Zersetzungsprodukte verantwortlich sind.

Versuche, auch den *syn*-Cyanalkohol **18d** über den Umweg einer geeigneten Veresterung (**22**) der OH-Gruppe und

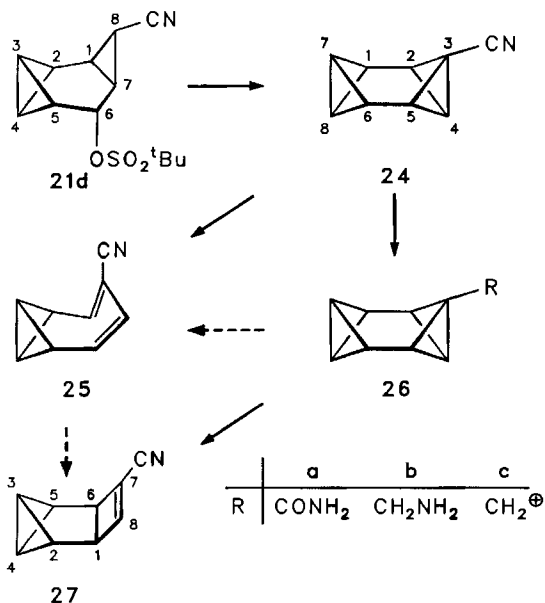
Tab. 1. Bedingungen und Ausbeuten der Cyclisierungen **21d** → **24** (RT = Raumtemp.)

	pK _a (THF)	Menge [Äquiv.]	T [°C]	t [min]	Ausb. [%]
LDA	35.7	1.0	(-78 → 40)	30	4
LiHMDS ³⁷⁾	25.8	1.3	RT	40	36
NaHMDS	—	1.3	RT	40	52
KHMDS	—	1.2	RT	40	55
P ₃ ³⁸⁾	24.2	1.2	RT	90	22
P ₄ ³⁸⁾	28.0	1.1	RT	90	15
KH	—	≈1.5	RT	270	—



nachfolgende S_N2-Substitution (**22** → **21**) für die Herstellung von **24** zu nutzen, scheiterten an der noch ausgeprägteren Heterolysebereitschaft der β-Ester **22**, speziell der Instabilität auch des *tert*-Butylsulfonats **22d**.

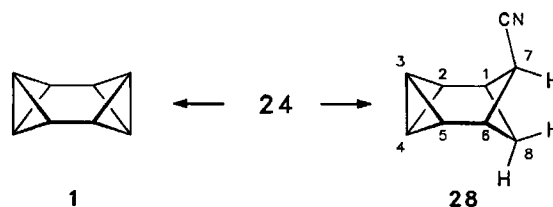
Die NMR-Daten für **24** (und die Derivate **26a,b**) sind in Tab. 3 mitaufgeführt und werden unten kommentiert. Im Massenspektrum ist neben dem Molekülpeak [(*m/z* (%) = 129(**22**)] der Basispeak (*m/z* = 102 (100) [M⁺ - HCN]) bemerkenswert, wobei über die Struktur der zugehörigen C₈H₆-Spezies (3,4-Dehydrooctabisvalen?)³⁹⁾ spekuliert werden darf.



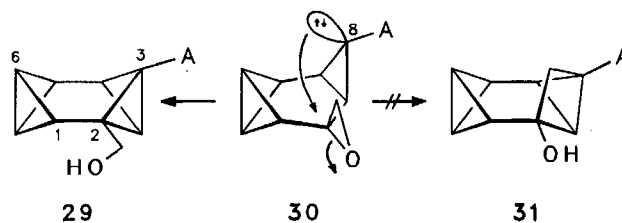
In entgaster benzolischer Lösung bleibt der hochgespannte Pentacyclus **24** bis 120°C unverändert; bei 140°C wandelt er sich langsam (*t*_{1/2} = 146 min, Δ*G*[‡] = ca. 33 kcal/mol) und einheitlich unter Beteiligung der Cyan-substituierten Bicyclobutan-Einheit in das Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]-oct-7-en-7-carbonitril **27** um. Der kürzlich für die Umwandlung von **14** zu Tropon experimentell verifizierte

[σ_{2s} + σ_{2a}]-Weg^{18, 40)} (**25**) ist auch hier plausibel. Für das Grundgerüst **5** ist bekannt, daß es sich erst ab ca. 250°C, bevorzugt zu Cyclooctatetraen, umwandelt¹¹⁾. In wäßrig-ethanolischer NaOH-Lösung wird die Nitrilgruppe in **24** bei 50°C langsam verseift, wobei – wie in einfachen 1-Cyanbicyclobutanen⁴¹⁾ – die Reaktion auf der Stufe des Amids **26a** zum Stehen kommt; es wird nach vorsichtiger Aufarbeitung mit 88% Ausbeute isoliert. Reduktion zum Amin **26b** ist mit LiAlH₄ (Ether, 0°C) ohne konkurrierende Hydridaddition an die aktivierte C3–C4-Bindung möglich; nach Extraktion aus basischer Lösung (pH ca. 11) gewinnt man mit 87% Ausbeute praktisch reines **26b** als leicht gelbliches Öl. Dessen ausgeprägte Tendenz zur (säurekatalysierten) Umlagerung verursacht schon beim Versuch der Acetylierung das Auftreten olefinischer Komponenten bislang unbekannter Struktur.

Wie schon berichtet²⁰⁾, wird über die reduktive Decyanierung von **24** (8 Äquivalente Natrium/NH₃, -78°C, 30 min) der Grundkohlenwasserstoff **1** als wachsartiger Feststoff (Schmp. ca. 28°C) gewonnen. Die Ausbeute von 32% **1** neben ca. 3% **28** scheint noch nicht endgültig. Wegen der hohen Flüchtigkeit von **1** sind bei der Aufarbeitung Verluste eingetreten.

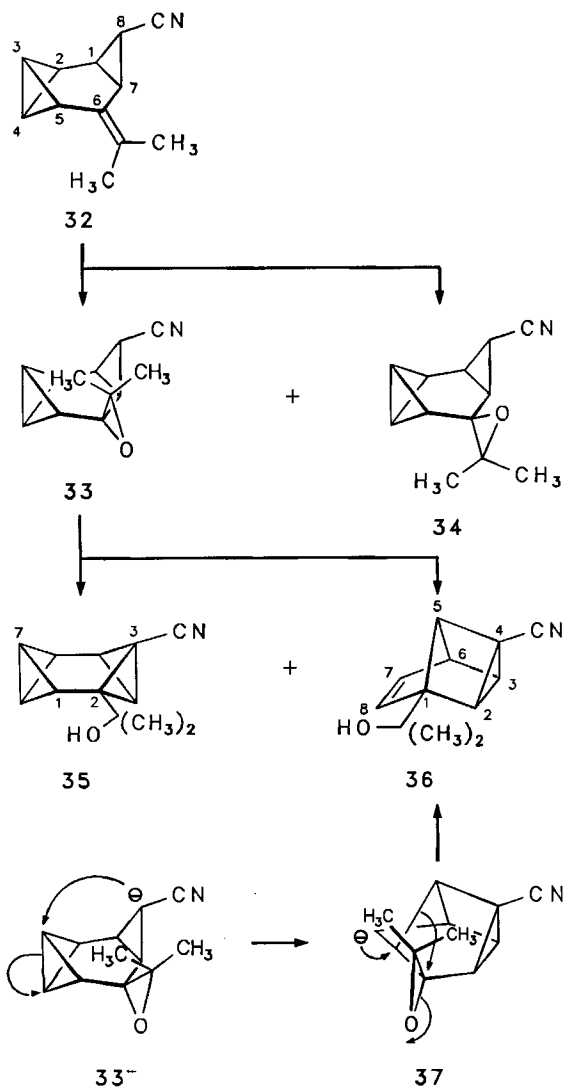


Kurz resümiert sei an dieser Stelle eine parallel verfolgte Variante der D' → F-Route. Erhofft wurde, daß sich aus den Ketonen **15** (direkt oder indirekt über **32**) selektiv *anti*-Epoxide herstellen lassen, und daß in den zugehörigen C-8-Anionen **30** (A = Akzeptorrest) die Cyclisierung zu den 2,3-disubstituierten Octabisvalenen **29** günstiger ist als die zu **31** (4-*endo*). Indes, bei der Umsetzung von **15c** mit diversen Diazoalkanen als CH₂-Quelle war das Verhältnis von *anti*:*syn*-Epoxiden nie besser als 1:4.



Die alternativ angegangene Oxidation des aus **15d** hergestellten Isopropyliden-Derivats **32** (66%) mit der für solche kritische Fälle bewährten *n*-Benzoylperoxycarbaminsäure (THF) führt bei hoher Gesamtausbeute (93%) immerhin zu vergleichbaren Anteilen der *anti*- und *syn*-Epoxide **33** und **34**. Aus diesen, als Gemisch kristallisiert und analysiert, entstehen bei der Einwirkung von zwei Äquivalenten LDA (THF, 0–20°C) laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle zwei Hauptkomponenten, die sich chromatographisch zuerst von dem überwiegenden Polymeranteil und danach, verlustreich, voneinander trennen lassen. Die beiden farblos-ölgigen Produkte sind als Cyan(hydroxyisopropyl)octabisvalen **35** (23%) und als Tetra-

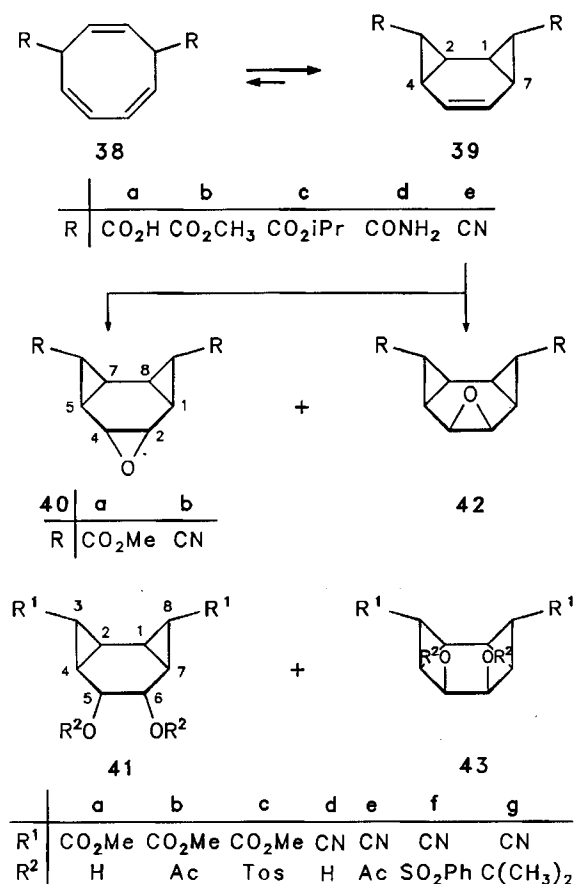
cycloocten **36** aufgeklärt. Es spricht einiges dafür, daß wie **35** auch **36** aus dem *anti*-Epoxid **33** hervorgeht, über einen konkurrierenden Angriff an C-3 in **33⁻** (vgl. **9**)¹⁵⁾ unter Öffnung der zentralen Bicyclobutanbindung, d. h. mit **37** als plausiblem Intermediat.



Die C' → G-Route⁴²⁾

Im Zusammenhang mit der Chemie der Bis- und Tris- σ -homobenzole⁴³⁾ hatten wir, ausgehend von dem ursprünglichen Befund von Kaupp und Rösch⁴⁴⁾, eingehend die Herstellung der *exo*-3, *exo*-8-disubstituierten *cis*-Bis- σ -homobenzole **39** [aus dem Cyclooctatetraen-Dianion (COT²⁻) bzw. den 1,4-disubstituierten Cyclooctatrienen **38**] sowie deren „Homologisierung“ zu Tris- σ -homobenzolen studiert. Hier sind folgende Befunde relevant: (i) Durch Modifizierung der Originalvorschrift läßt sich die Ausbeute an Dicarbonsäure **39a** auf 47% steigern. (ii) Das wiederum aus Gründen leichter Deprotonierbarkeit angestrebte Dinitril **39e** ist direkt aus COT²⁻ und Chlorcyan (Dicyan) nicht, aus **39a** und Chlorsulfonylisocyanat⁴⁵⁾ nicht ausreichend ergiebig erhältlich. (iii) Die beteiligten Tricyclen **39** sind kinetisch soweit beständig (vgl. $E_a = 22-24$ kcal/mol für die [$\tau_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversionen **39b, e** → **38b, e**⁴³⁾), daß

das Dinitril **39e** konventionell über den Diester **39b** und das Diamid **39d** hergestellt werden kann; für die zweifache Dehydratisierung **39d** → **39e** unter ausreichend milden Bedingungen hat sich das Burgess-Reagenz⁴⁶⁾ bewährt (73%).



Als C'-Substrate boten sich auf dieser Basis die tetracyclischen *anti*-Epoxide **40** und die bicyclischen *anti-cis*-vicinalen Diester **41** sowie deren silylierte Abkömmlinge **48** und **49** an. Bei den Diestern **41** und entsprechenden Derivaten von **49** war allerdings unsicher (vgl. **21/22**), inwieweit die erwünschte bzw. notwendige Abgangsgruppenqualität der OR-Gruppen mit ausreichender Beständigkeit vereinbar sein würde.

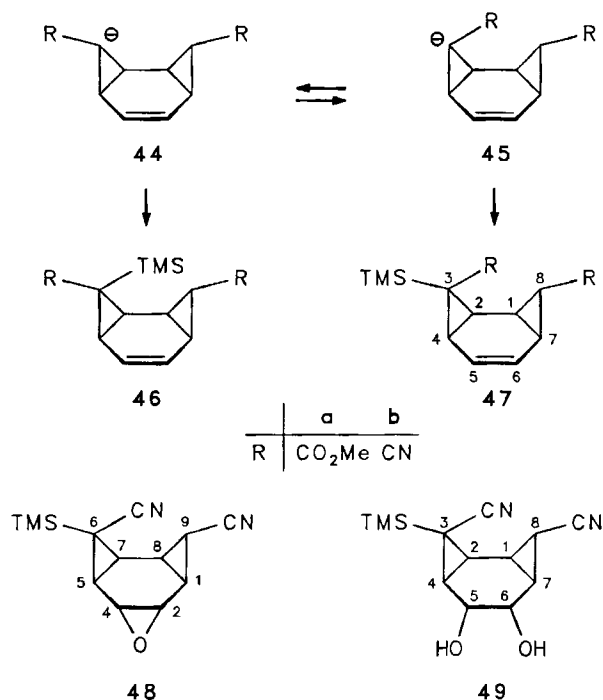
Die C=C-Bindung der Tricyclen **39** ist nach den früheren Erfahrungen⁴³⁾ auf beiden Seiten sterisch gut abgeschirmt, auf der Seite der Cyclopropanringe – zumal bei sperrigen Substituenten R – allerdings wirksamer als auf der Unterseite. Epoxidierung sollte deshalb, wie hier⁴⁷⁾ erwünscht (**40**), *anti*-selektiv erreichbar sein. Aus der mit *m*-Chlorperbenzoesäure praktisch quantitativen Oxidation des Diesters **39b** resultiert bei 25 (61)°C ein *anti:syn*-Verhältnis der Epoxide **40a/42a** von 10:1 (5:2), welches sich durch Temperaturabsenkung (4°C) auf 16:1 steigern läßt. Unter gleichen Bedingungen entsteht aus dem Dinitril **39e** das Epoxidgemisch **40b/42b** (bis zu 90% isoliert) mit einem wesentlich höheren *syn*-Anteil [ca. 6:4 (4:6) bei 25 (61)°C]; dessen Trennung gelingt verlustfrei durch Mitteldruckchromatographie. Wechsel zu Peressigsäure oder Trifluorperessigsäure ergibt

praktisch einheitlich das *syn*-Epoxid **42b**. Eine Umgehung dieses Problems wird weiter unten vorgestellt (vgl. **47** → **48**).

Für die *cis*-Hydroxylierung von **39a, e** waren unter den gegebenen sterischen Verhältnissen Komplikationen vorgezeichnet. Unter mehrfach variierten Bedingungen [Menge an Oxidationsmittel KMnO_4 , OsO_4 (katalytisch, stöchiometrisch), Temperatur, Umsatz] verläuft die Reaktion generell so langsam, daß Folgereaktionen mit den resultierenden Diolen abträglich werden. Unter den letztlich angewandten Bedingungen (2–2.5 Äquivalente KMnO_4 in MgSO_4 -gepufferter wäßriger Aceton-Lösung, 60–70proz. Umsatz) wird nach chromatographischer Aufarbeitung *anti*-Diol **41a** kristallin in nur ca. 40proz. (ca. 55% umsatzbezogen) und zudem nicht zuverlässig reproduzierbarer Ausbeute gewonnen; daneben fallen ca. 10% *syn*-Diol **43a** sowie wenige Prozent einer dritten Komponente an, bei der es sich vermutlich um das aus den *vic*-Diolen **41a/43a** hervorgehende Gemisch isomerer β -Hydroxyketone handelt. Im Falle des Dinitrils **39e** werden bei analogem Vorgehen (ca. 75proz. Umsatz) und bei etwas größerer Gesamtausbeute (ca. 65% umsatzbezogen) praktisch gleiche Anteile an kristallinen Diolen **41d** (25%) und **43d** (26%) isoliert. Die zweifache Veresterung der Diole zu den Diacetaten **41b/43b** und **41e/43e**, den Tosylaten bzw. Phenylsulfonaten **41c/43c** und **41f/43f** sowie die Acetalisierung zu **41g** sind problemlos, speziell die Phenylsulfonate bei Raumtemperatur beständig.

Die in **48** und **49** für eine gezielte Carbanion-Bildung vorgesehenen Silylreste sollten vorzugsweise auf der Stufe der Edukte **39** installiert werden. Fraglich war, ob sich diese thermisch labilen *cis*-Bis- σ -homobenzole an C-3(8) ohne erhebliche Cycloreversion deprotonieren lassen; die zugehörigen Carbanionen (**44/45**) sollten zudem kinetisch eher noch labiler sein. Der Dicarbonester **39b** reagiert mit LDA (THF) schon bei -78°C praktisch momentan. Nach Zusatz von 0.2 (0.4; 0.6) Äquivalenten Base, Quenchen (H_2O , D_2O) der tiefenfarbigen Reaktionslösung und chromatographischer Analyse ist indes unverbrauchtes Edukt neben polymerem Material die einzige monomere Komponente, wobei der jeweilige Umsatz recht genau der zugesetzten Menge an Base entspricht. Das präsumptive, über den Esterrest delokalisierte Cyclopropyl-Anion-Intermediat **44a** ließ sich auch mit Elektrophilen wie Methyljodid und Chlortrimethylsilan, im Überschuß schon bei der Deprotonierung zugesetzt, nicht abfangen (< 2% **46a/47a**). Erwartungsgemäß persistenter ist das Cyan-stabilisierte Carbanion **44b**. Nach Monodeprotonierung von **39e** (1.0 Äquivalent LDA) bei -78°C in Gegenwart von 2.0 Äquivalenten Chlortrimethylsilan isoliert man in sehr hoher Ausbeute (90% umsatzbezogen) das unter Inversion zu **45b** entstandene, thermisch bis mindestens 80°C beständige *exo*-silylierte **47b**. Wie in anderen Fällen^{48, 49} dürfte die in **47b** vergleichsweise hohe kinetische Barriere für die $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion auf elektronische und sterische Effekte der TMS-Gruppe zurückgehen. Das Fehlen von **46b** (< 2%) ist unter sterischen Aspekten plausibel, könnte aber auch auf eine erhöhte thermische Labilität von **46b** zurückgehen. Wird **39e** 2 Äquivalenten Base und einem großen Elektrophilüberschuß (4 Äquivalente) ausgesetzt, so fällt neben Polymeren kein tri-

cyclisches Produkt an. Die Erklärung geht dahin, daß zweifache Deprotonierung von **39e** möglich ist, das 3,8-Dianion sehr rasch $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion zum planararomatischen 1,4-Dicyan-COT-Dianion⁵⁰ eingeht und letzteres polymerisiert.



In **47a, b** ist die Oberseite der C=C-Bindung sterisch noch weniger zugänglich als in **39**. In der Tat wird bei der Epoxidierung von **47b** mit Trifluorperessigsäure/Phosphatpuffer/ 0°C (oder sehr viel langsamer mit *m*-Chlorperbenzoesäure) nach vollständigem Umsatz praktisch quantitativ das *anti*-Epoxid **48**, bei der *cis*-Hydroxylierung mit KMnO_4 nur das *anti*-Diol **49** (49% bei ca. 75% Umsatz), jeweils kristallin, erhalten. Die unter dem Gesichtspunkt eines verbesserten Zugangs zu **40b** betriebene Desilylierung von **48** gelingt mit zufriedenstellender Selektivität (76% **40b**, 10% **54**) nur mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in THF/ H_2O (9: 1). Bei geringerem Wasserangebot nimmt der Anteil von **54** zu; unter diesen Bedingungen überspielt die Inversion des Carbanions die Protonierung.

Für die Tetracyclen **40/42/48** und für die Tricyclen **41/43/49** sind die strukturellen Details durch weitgehende ^1H - und ^{13}C -NMR-Analysen gesichert (u. a. Tab. 2). Bei *cis*-/*trans*-Oxa-tris- σ -homobenzolen wie **40/42/48** mit ihren praktisch planaren Basissechsringen ist die vicinale H,H-Kopplung zwischen Cyclopropan- und Oxiranringen ein bewährtes Kriterium⁵¹ zur *cis*-/*trans*-Unterscheidung, hier noch anschaulich gestützt durch markante Anisotropieeffekte des Oxiransauerstoffs auf ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen. Bei **48** ($J_{1,2} = J_{4,5} = 4.5$ Hz) dürfte unter dem sterischen Druck der *endo*-ständigen CN-Gruppe auf 9-H [und 5(6)-H] der Interplanarwinkel zwischen den Cyclopropanringen und dem Basisring leicht aufgeweitet sein. Im Fall der Tricyclen **41/43** sind wegen der Äquilibrierung der enantiomeren 5e,6a-

bzw. 5a,6e-Halbsessel-Konformationen⁴³⁾ – vor allem bei großen *anti*-ständigen OR-Resten stark verlangsamt [sehr breite Banden für 4(7)-H und 5(6)-H im ¹H-NMR-Spektrum von **41f**] – die zur *syn*-/*anti*-Unterscheidung relevanten H,H-Kopplungen nicht verfügbar. Typisch ist aber u.a. die erhebliche Tieffeldverschiebung des 3(8)-Signals bei *syn*-Stellung der OR-Reste. Im Diol **49** erzwingt das spezielle Substitutionsmuster einen hohen Anteil einer (wahrscheinlich) quasi-5e,6e-Konformation ($J_{1,2} = 6.8$; $J_{4,5} = 5.7$; $J_{5,6} = J_{6,7} = 3.0$ Hz). Der sterische Druck einer inneren CN-Gruppe (**47–49**, **54**, **57**) auf den gegenüberliegenden Cyclopropanwasserstoff manifestiert sich in einer mehr oder weniger ausgeprägten Tieffeldverschiebung dieses H-Signals.

Tab. 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der *cis*-/*trans*-Tris- σ -homobenzole **40a,b** und **42a,b**

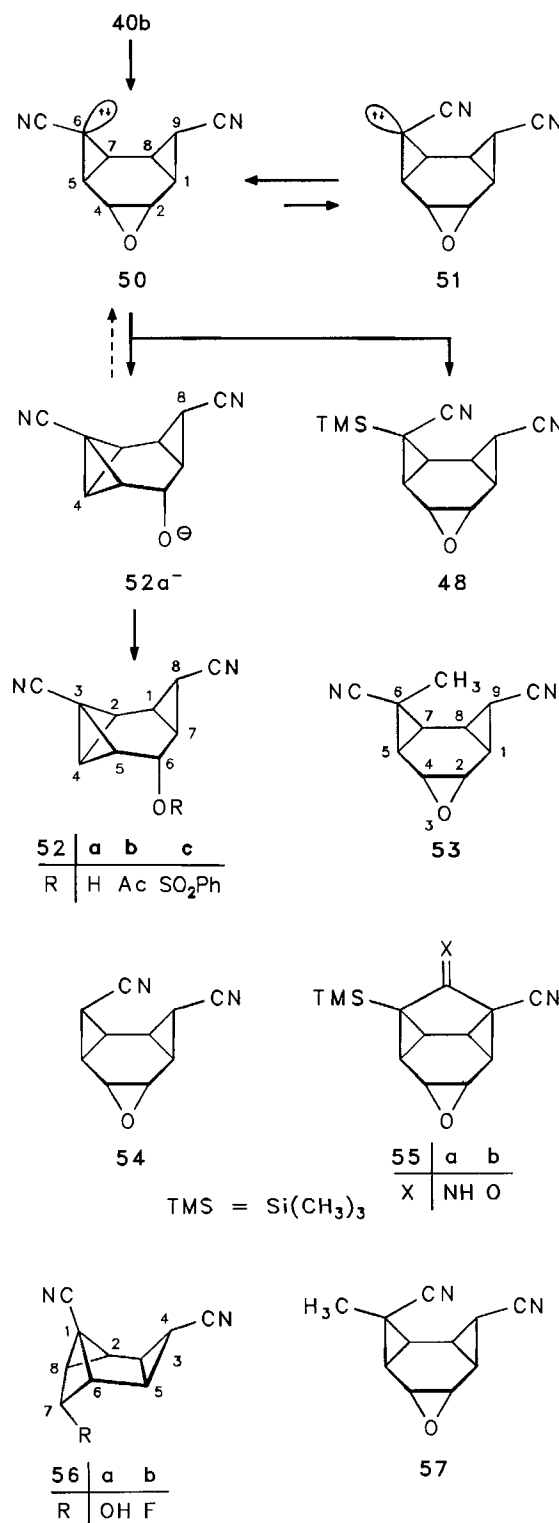
	1(5)-H	2(4)-H	6(9)-H	7(8)-H	$J_{1,2}$
40a	1.86	3.27	1.46	1.99	≈ 0
40b	1.94	3.33	1.09	2.09	≈ 0
42a	1.85	3.42	1.18	1.85	≈ 3
42b	1.94	3.53	0.88	1.94	≈ 3

	C-1(5)	C-2(4)	C-6(9)	C-7(8)
40a	18.8*	50.0	23.9	18.3*
40b a)	17.6*	46.6	7.0	17.4*
42a	14.8	46.5	19.3	17.1
42b	13.2	46.0	4.0	16.2

a) [D_6]Aceton/ $[D_6]$ DMSO. – *: Zuordnungen vertauschbar.

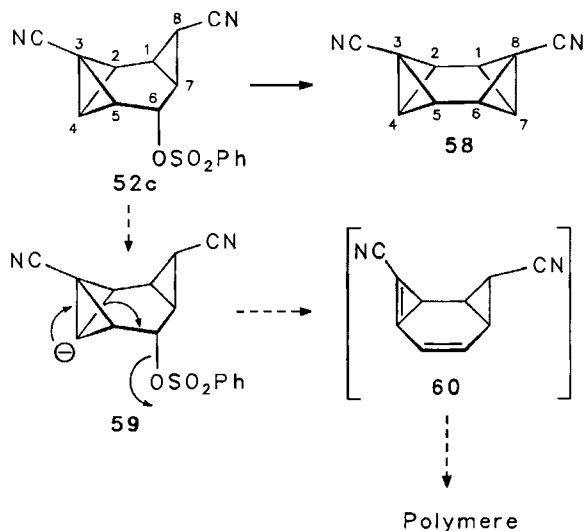
Mit den *anti*-Epoxyden **40/48** und den *anti*-Diestern **41** standen mehrere *D'*-Substrate zur Wahl. Einmal mehr (vgl. **21**) erwiesen sich die jeweiligen Carbonester als unbrauchbar. Mit keiner der in Tab. 1 aufgeführten Basen, auch nicht unter Zusatz von TMEDA oder DABCO^{37, 52)}, ließ sich im Temperaturbereich von -70 bis 0°C die angestrebte Deprotonierung an C-6(9) (**40**) bzw. C-3(8) (**41**) erreichen. Unter forcierten Bedingungen traten nur Zersetzungsprodukte, mit *n*-BuLi vorzugsweise Addukte mit den Esterresten auf. Die analogen Nitrile bringen wiederum Abhilfe: Sie werden von LDA/THF schon bei -78°C rasch deprotoniert. Das aus dem *anti*-Epoxy-dicarbonitril **40b** bei -78°C erzeugte *endo*-Carbanion **50** wandelt sich erst oberhalb von ca. -60°C meßbar rasch um; nach Totalumsatz, wozu 2 Äquivalente Base notwendig sind (10 min bei -50°C), liegt laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle ein einziges monomeres Produkt vor. Dieses, mit ca. 80% Ausbeute als farbloses Öl isoliert, wurde als der angestrebte Tetracyclus **52a** identifiziert; er ist u.a. durch die typischen Bicyclobutyl-¹H-/¹³C-Signale von **56a** unterschieden; die zu **56a** führende 4-*endo*-Substitution an C-2 ist stereoelektronisch ohnedies weniger wahrscheinlich. Wird **40b** bei -78°C in Gegenwart von 2.0 Äquivalenten Chlortrimethylsilan deprotoniert und hydrolysiert (Phosphatpuffer), so fällt ein recht komplexes Produktgemisch (DC) an; chromatographisch isoliert man (neben 15% restlichem **40b**) nur sehr wenig ($< 3\%$) **52a**, bis zu 56% *exo*(α)-silyliertes **48** und 12% eines Gemischs aus *exo*-

protoniertem Dinitril **54** und überbrücktem Imin **55a** (bzw. dem daraus hervorgehenden Keton **55b**). **55a,b** wurden in anderem Zusammenhang gezielt aus **48** hergestellt und dabei voll charakterisiert⁴⁸⁾. Unter gleichen Bedingungen mit Methyljodid als Elektrophil wird bei ca. 25proz. Verbrauch von **40b** nur das Derivat **53** mit *endo*(α)-ständiger Methylgruppe gefunden (11%); geringe Mengen des anderen Isomeren **57** mit *endo*-Nitril-Gruppe an C-6 könnten durch



transanuläre Überbrückung analog **48** → **55** verbraucht worden sein. Vermutlich liegt das Gleichgewicht der Carbanionen **50** ⇌ **51** weit auf der Seite von **50**, welches indes nur mit sterisch wenig aufwendigen Partnern oder intramolekular abgefangen werden kann. Ob zugunsten des quantitativen Umsatzes (2 Äquivalente Base) das tetracyclische Hydroxyolat **52a**⁻ durch nachfolgende Deprotonierung (an C-8 oder C-4) dem Gleichgewicht mit **50** entzogen werden muß, ist offen. Acetylierung von **52a** (zu 76% **52b**; $J_{6,7} \approx 0$; $J_{7,8} = 5.1$ Hz) sowie Benzolsulfonierung (zu 76% **52c**; $J_{6,7} \approx 0$; $J_{7,8} = 5.1$) gelingen konventionell. Speziell der Sulfonester **52c** ist recht beständig und kann bei 0°C auf Vorrat gehalten werden. Dieser Unterschied gegenüber dem bei Raumtemperatur nicht isolierbaren Benzolsulfonat von **17d** dürfte primär auf den induktiven Einfluß der zusätzlichen Nitrilfunktion zurückgehen.

Bei der abschließenden Cyclisierung von **52c** zum Octabisvalen-(Z)-3,7-dicarbonitril **58** waren, wie bei **21d** → **24**, Schwierigkeiten zu erwarten. Der gegenüber **21d** zusätzliche CN-Rest macht zwar im C-8-Anion Substitution an C-3 weniger wahrscheinlich, macht aber auch 4-H erheblich acider. **52c** zersetzt sich bei der Einwirkung von LDA (THF) schon bei -78°C momentan und in ziemlich genau stöchiometrischem Ausmaß. Versuche, die Ursachen hierfür durch Abfangreaktionen mit Elektrophilen zu eruieren bzw. die Zersetzung zu verhindern, blieben ohne Erfolg. So konnte z.B. mit Chlortrimethylsilan oder mit dem noch reaktiveren Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat⁵³⁾ unter den z.B. für **46b/47b** ausgearbeiteten Bedingungen kein silyliertes monomeres Produkt isoliert werden. Es spricht einiges dafür, daß in **52c** – anders als in **21d** – Deprotonierung an C-4 erfolgt, eventuell sogar rascher als an C-8, und daß das Bicyclobutyl-Carbanion **59** sehr rasch (u.a. über **60**?) zu Polymeren reagiert. Gegenüber dem schwächer basischen LiHMDS³⁷⁾ (1.0 Äquivalent, THF) ist **52c** bis ca. 0°C inert und setzt sich erst nach Temperaturerhöhung auf 40°C ausreichend rasch um, wobei DC- und ¹H-NMR-Kontrolle **58** als einzige neue monomere Komponente ausweisen. Nach verlustreicher chromatographischer Trennung wird **58** reproduzierbar in 19proz. Ausbeute (bezogen auf Umsatz)

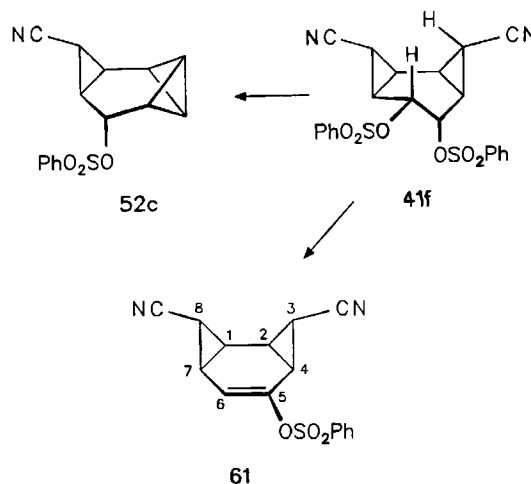


rein erhalten. Deutlich darunter (15–18% Rohausbeute) liegt das Ergebnis mit KOH(NaOH)/DMSO⁵⁴⁾, Raumtemperatur. Wie **24** wird **58** unter den Herstellungsbedingungen von diesen Basen nicht angegriffen.

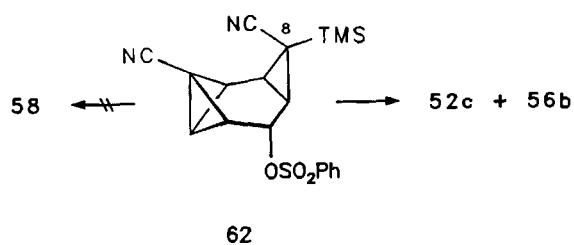
Das aus Methanol in Rauten kristallisierende, im Vergleich mit **1** und **24** sehr hoch schmelzende [Schmp. 232°C (Zers.)] Octabisvalen **58** ist spektroskopisch durch die IR/MS-{ $\nu_{\text{CN}} = 2212 \text{ cm}^{-1}$, m/z (%) u.a. = 154 (12) [M^+], 127 (82) [$\text{M}^+ - \text{HCN}$], 50(100)} sowie die anschließend kommentierten NMR-Daten (Tab. 3) charakterisiert.

Das – nicht unbedingt endgültige – Ergebnis der Cyclisierung **52c** → **58** ist unbefriedigend. Mit zwei parallel verfolgten und hier nur kurz skizzierten Syntheserouten sei die Problematik solcher basenkatalysierter Routen zu Octabisvalenen verdeutlicht.

Der Weg vom *anti-cis*-Disulfonat **41f** zu **58** schien in der Planungsphase (vor den Erfahrungen mit **52c**) insofern attraktiv, als die beiden Cyclisierungsschritte – mit β -Eliminierung als möglicher Konkurrenz – als Eintopfreaktion durchführbar sein sollten. Mit Amidbasen entsteht **52c** in nur mäßiger Ausbeute neben Polymeren (z.B. mit 1.0 Äquivalent LDA bei -70°C 46%, bezogen auf Umsatz; mit 2.0 Äquivalenten zumeist Polymere); mit Alkoholatbasen dominiert β -Eliminierung zu dem gegenüber **39e** thermisch noch beständigeren *cis*-Bis- σ -homobenzol **61** (z.B. mit Kalium-*tert*-butylat in THF bei 0°C umsatzbezogen 59% **61** und 13% **52c**).



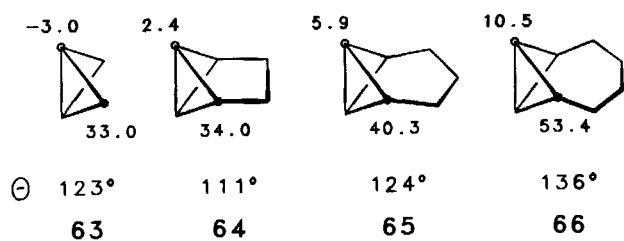
Der in **52c** mit der Deprotonierung an C-4 verursachte Substanzverlust sollte prinzipiell durch gezielte Freisetzung des C-8-Anions vermeidbar sein (sofern Ummetallierung ausgeschlossen ist). Die Desilylierung von **62** – aus **52c** für orientierende Versuche hergestellt – wurde angegangen in der Erwartung, daß der Angriff des Fluorid-Ions am TMS-Rest schneller sein würde als am Bicyclobutanteil (C-4). Aus der Umsetzung mit „getrocknetem“ TBAF (20 → 50°C) resultiert aber ein komplexes Produktgemisch ohne nachweisbare Mengen an **58**. Von den Hauptkomponenten ist eine als Hydrolyseprodukt **52c** (5–10%), eine weitere als der (über **52c** entstandene?) fluorierte Tetracyclus **56b** (18%) identifiziert. Bis zu 56% **56b** entstehen bei der analogen Umsetzung von **52c** mit „getrocknetem“ TBAF. Auch die



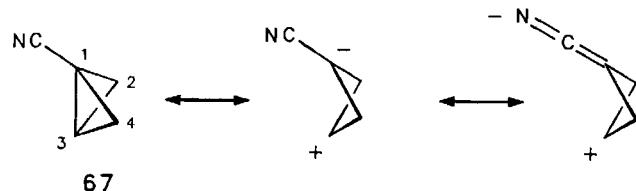
bei **48** mit Erfolg eingesetzte Variante der Desilylierung bringt keine wesentliche Vereinheitlichung.

NMR-Analyse der Octabisvalene

endo,endo-Überbrückung im Bicyclobutan **63**⁵⁵⁾ verursacht eine mit zunehmender Brückenlänge bzw. Aufweitung des Interplanarwinkels Θ ⁵⁶⁾ (**64**⁵⁷⁾ \rightarrow **65**⁵⁸⁾ \rightarrow **66**⁵⁹⁾) zunehmende Tieffeldverschiebung der ¹³C-NMR-Signale. Mit dem für Octabisvalen **1** berechneten (117.1) bzw. für das (*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)-Derivat röntgenographisch ermittelten Θ -Wert (121.7°)⁶⁰⁾ fallen die Octabisvalene zwischen **64** und **65** bzw. liegen dicht beim nichtüberbrückten **63**.



Im Cyan-bicyclobutan **67**⁶¹⁾ ist C-1 gegenüber C-1 im Grundgerüst abgeschirmt, C-3 entschirmt ($\Delta\delta = 25$; vgl. $\Delta\delta = 3$ für Propionitril, 10 für Cyan-cyclopropan, 31 für Acrylonitril), was auf der Basis dipolarer Resonanzformeln begründet werden kann.



Die in Tab. 3 zusammengestellten NMR-Daten entsprechen den von diesen Modellen abgeleiteten Erwartungen und damit einer Charakterisierung der Octabisvalene als Bis(bicyclobutane)⁶²⁾. Das (symmetrische) starre Octabisvalengerüst mit weitgehend koplanaren, zick-zack-orientierten C–H- und C–C-Bindungen ist prädestiniert für weitreichende Kopplungen. Typisch groß (10–11.3 Hz) sind die H,H-Kopplungskonstanten zwischen den strikt ekliptischvicinalen zentralen Wasserstoffen des Bicyclobutanteils und die für das unsymmetrische **35** gemessene weitreichende Kopplung $^4J_{1,6} = 5.0$ Hz. Gleiches gilt für die ¹³C,H-Kopplungen mit 203–213 Hz für die zentralen bzw. 156–165 Hz für die lateralen bicyclobutanoiden C–H-Bindungen. Besonderes Interesse beanspruchen die ¹³C,¹³C-Einbindungskopplungskonstanten zwischen den Brückenkopf-Kohlen-

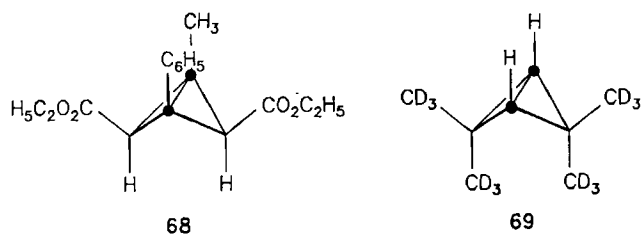
Tab. 3. ¹H-/¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) und H,H-, ¹³C,H- und ¹³C,¹³C-Kopplungskonstanten (J , Hz) der Octabisvalene **1**, **24**, **26a**, **b**, **35** und **58**

	<u>1a)</u>	<u>24</u>	<u>26a</u>	<u>26b</u>	<u>35</u>	<u>58a)</u>
1-H	2.17	2.20	2.21	2.15	2.22*	2.90
6-H	2.17	2.20	2.21	2.15	2.24*	2.90
2-H	2.17	2.78	2.85	2.14	–	2.90
5-H	2.17	2.78	2.85	2.14	2.76	2.90
3-H	1.82	–	–	–	–	–
4-H	1.82	2.72	2.35	1.64	2.85	2.91
7-H	1.82	2.08	1.91*	1.83	2.11**	–
8-H	1.82	1.95	1.86*	1.78	1.99**	2.91
C-1	35.0	32.8	34.2	34.9	32.8*	40.4
C-6	35.0	32.8	34.2	34.9	35.6*	40.4
C-2	35.0	42.7	40.2	36.2	60.4	40.4
C-5	35.0	42.7	40.2	36.2	40.6	40.4
C-3	9.5	4.1	23.0	25.3	6.0	6.4
C-4	9.5	23.8	26.9	12.4	26.0	23.4
C-7	9.5	11.5	11.0*	10.6	11.5**	6.4
C-8	9.5	10.7	8.6*	7.9	11.1**	23.4
H,H						
1,2	4.9	–	≈5.0	–	–	4.8
1,6	5.4	–	–	–	5.0	6.1
1,7	2.8	2.5	≈3.0	≈2.5	2.5	–
1,8	2.8	2.5	≈3.0	≈2.5	2.5	3.2
2,4	2.8	3.0	≈3.0	≈2.5	–	3.2
3,4	11.3	–	–	–	–	–
4,5	2.8	3.0	≈3.0	≈2.5	3.5	3.2
4,8	–	–	–	–	–	0.4
5,6	4.9	–	≈5.0	–	4.5	4.8
6,7	2.8	2.5	≈3.0	≈2.5	2.5	3.2
6,8	2.8	2.5	≈3.0	≈2.5	2.5	3.2
7,8	11.3	10.5	10.5	10.5	10.0	–
C,C						
C-1	159	160	160	157	–	165
C-2	159	160	160	156	–	165
C-4	205	207	207	203	–	213
C-7	205	209	207	204	–	213
C,C						
1,2	–	55.5	56.1	56.4	–	–
1,5	–	9.0	8.7	9.1	–	–
1,7	21.1	21.5	21.4	21.2	–	–
1,8	21.1	21.2	21.3	21.2	–	–
2,3	21.1	22.5	21.9	20.8	–	–
2,4	21.1	22.0	21.3	20.8	–	–
3,4	–	17.0	–	13.8	–	–
3,7	–	14.5	12.1	11.6	–	–
3,8	–	6.3	–	4.5	–	–
4,7	–	4.3	–	–	–	–
4,8	–	12.1	–	12.9	–	–
7,8	–	13.6	13.8	14.4	–	–

^{a)} H,H-Kopplungen von **1** (**58**) aus Spektrensimulation, zusätzlich $J_{1,3} = 0.1$; $J_{1,4} = 4.9$ (0.2); $J_{1,5} = -0.6$ (–0.1). – *, **: Zuordnungen jeweils vertauschbar.

stoffen. Für solche Kopplungen wurde aus INDO-Rechnungen⁶³⁾ ein negativer Wert von –5.6 Hz vorhergesagt. Negative Kopplungskonstanten wurden in der Tat auch an zwei spezifisch ¹³C-markierten Bicyclobutanen **68** und **69**⁶⁴⁾ bestimmt; allerdings sind die Werte von –5.4 Hz für **68** und –17.5 Hz für **69** sehr verschieden, offensichtlich wegen einer ungewöhnlich großen Substituenten-Abhängigkeit.

Die von uns gemessenen Werte in den Octabisvalenen liegen zwischen 13.6 und 17.0 Hz (Tab. 3), für die Intermediate **15d**, **16d** und **20d** zwischen 11.4 und 13.8 Hz (Exp.



Teil). Der Wert von $J_{3,4} = 17.0$ Hz für **24** ist sehr ähnlich dem für 1-Cyan-bicyclobutane gemessenen Wert von 16 Hz⁶⁴. Der Unterschied von ca. 3 Hz zwischen $J_{3,4}$ und $J_{7,8}$ in **24** kann als Substituenten-Effekt der Cyan-Gruppe auf diese Kopplung aufgefaßt werden, was sowohl für Octabisvalen **1** als auch für Bicyclobutane einen Wert von -14 Hz erwarten läßt. Die Kopplungskonstanten für die lateralen C,C-Bindungen von 20.8 und 22.5 Hz sind sehr ähnlich denen der Bicyclobutane (22 Hz in 1-Cyan-bicyclobutan und 23 Hz in **69**⁶⁴), ebenso erreichen die Kopplungen über die Nicht-Kleinring-Bindungen mit 55.5 bis 56.4 Hz eine Größe, wie man sie für entsprechend substituierte Bicyclobutane erwartet. Bemerkenswert und strukturentypisch ist das Auftreten ungewöhnlich großer Dreibindungskopplungen von 11.6–14.5 Hz zwischen *syn*-ständigen Brückenkopf-Kohlenstoffen der beiden Bicyclobutan-Einheiten. Neben der günstigen geometrischen Anordnung in den Cyclohexan-Wannen (Diederwinkel 0°) ist wohl auch der mögliche „Dual-path“-Kopplungsmechanismus⁶⁵ hierfür verantwortlich. Ähnlich große Kopplungen wurden auch an Secooctabisvalenen und Diasteran-Derivaten beobachtet³³. Die zwischen *anti*-ständigen Brückenkopf-Kohlenstoffen (Diederwinkel 60°) beobachteten Kopplungen sind mit 4.3 bis 6.3 Hz erwartungsgemäß wesentlich kleiner. Diese Kopplungen ermöglichen für **24**, **26a** und **26b** eine eindeutige Zuordnung der in ihrer Verschiebung sehr ähnlichen Signale der Kohlenstoffe C-7 und C-8.

Resümee

Das Konzept, das Octabisvalen-Skelett mit seiner ungewöhnlichen Konzentration kleiner Ringe – zur Vermeidung omnipräsenter Skelettlagerungen – über basenkatalysierte C,C-Verknüpfungen aufzubauen, hat sich als tragfähig erwiesen. Grenzen sind offensichtlich. So hat dieses Vorgehen die Konsequenz, daß zur Deprotonierung der cyclopropanoiden Intermediate nur wenige funktionelle Gruppen, hier Nitrile, als aktivierende Reste in Frage kommen. Schwachpunkt in der Fünf-Stufen-Folge von Quadricyclanon zu **24** (19%) ist vor allem der Reduktionsschritt **15** → **17** (mit wenig Chancen für eine bessere *anti*-Selektivität), in der Sechs-Stufen-Folge von COT zu **58** (7%) vor allem der letzte, vermutlich noch nicht restlos optimierte, Cyclisierungsschritt in **52c**. Diese Nachteile werden allerdings durch die gute Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien relativiert. Neue Wege im Umkreis energiereicher, ungewöhnlicher Polycyclen sind in der zu **55a, b** führenden transanularen Überbrückung angezeigt. Einen danach konzipierten Zugang zu (Hetero)Diademanen haben wir bereits verwirklicht⁴⁸, Chancen in Richtung „truncated tetrahedron“ werden verfolgt⁶⁶.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG. Den Herren Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth gilt unser Dank für umfangreiche NMR- und MS-Messungen, Dr. R. Schweisinger und Dr. H. Schlemper für die Überlassung von Phosphinimin-Basen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i.Br. – IR: Perkin-Elmer 457, Philips PU 9706. – ¹H-NMR: Bruker EM 390, AC 250, WM 400 ($\delta_{\text{TMS}} = 0$; Kopplungskonstanten in Hz; wenn nicht anders spezifiziert, sind die 250-MHz-Spektren angegeben. – ¹³C-NMR: Bruker WM 400, bei 100.6 MHz, interner Standard TMS ($\delta = 0$). $J(\text{C,H})$ in Hz ± 0.5 Hz. $J(^{13}\text{C},^{13}\text{C})$ in Hz ± 0.2 Hz, gemessen an Proben von ca. 200 mg in 5-mm-Röhrchen aus den ¹³C-Satelliten in ¹H-breitbandentkoppelten Spektren und teilweise durch INADEQUATE-Experimente⁶⁷; die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar. – MS: Finnigan MAT 44 S. – PE = Petrolether.

Stereochemische Bezeichnungen: Bei der α/β -Notation behandeln wir das Wasserstoff-Atom am Brückenkopf als „preferred substituent“. Dies erlaubt auch bei Nullbrücken eine eindeutige Bezeichnung und ist in Übereinstimmung mit unseren früheren Publikationen, entspricht aber nicht den in Chem. Abstr. gegebenen Regeln. Diese verlangen außerdem, daß alle stereogenen Zentren bezeichnet werden; in dieser Arbeit jedoch werden Zentren, für die es aus logischen oder geometrischen Gründen keine Alternative gibt, nicht bezeichnet.

DL-(1 α ,7 α ,8 α)-6-Oxotetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonsäure-ethylester (15b): Eine gerührte Lösung von 1.06 g (10.0 mmol) **14** und 1.48 g (10.0 mmol) Ethyl-(dimethylsulfuranylidene)acetat (EDSA) in 10 ml wasserfreiem Benzol wird 9 h zum Sieden erhitzt, wobei man nach 6 h weitere 0.5 g (3.4 mmol) EDSA zusetzt. Nach Einengen i.Vak. und wiederholter Kristallisation aus Ether 1.25 g (65%) **15b**, farblose Nadeln, Schmp. 95–96°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990$ cm^{-1} (C–H), 1715 (C=O), 1685 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.13$ (q, CH₂), 2.99 (m, 2-H), 2.6–2.7 (m, 5-, 4-H), 2.27 (m, 3-H), 2.23 (t, 8-H), 2.18 (quint, 1-H), 1.92 (dd, 7-H), 1.27 (t, CH₃); $J_{1,7} = 8.3$; $J_{1,8} = 3.8$; $J_{7,8} = 4.0$; $J_{3,4} = 9.5$; $J_{\text{Ethyl}} = 7.0$. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 201.7$ (C-6), 170.4 (C=O), 61.1, 46.8, 37.8, 30.7, 26.6, 22.9, 17.4, 14.2, 6.5 (8 C, CH₂CH₃).

C₁₁H₁₂O₃ (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.31 H 6.19

DL-(1 α ,7 α ,8 α)-6-Oxotetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonsäure-isopropylester (15c): Eine Lösung von 192 mg (1.0 mmol) **15b** und 0.33 ml (1.1 mmol) Tetraisoopropyltitan in 5 ml 2-Propanol wird 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten und Verdünnen mit 100 ml CH₂Cl₂ wäscht man wiederholt mit ges. NaCl-Lösung, trocknet (MgSO₄) und engt i.Vak. ein. Nach Kristallisation aus Ether 186 mg (90%) **15c**, farblose Nadeln, Schmp. 47–48°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720$ cm^{-1} (C=O), 1690 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.96$ (sept, iPr-H), 3.00 (m, 2-H), 2.66 (ddd, 4-H), 2.64 (m, 5-H), 2.30 (ddd, 3-H), 2.19 (t, 8-H), 2.15 (quint, 1-H), 1.87 (dd, 7-H), 1.24 (dd, CH₃); $J_{1,7} = 8.5$; $J_{3,4} = 9.0$; $J_{7,8} = 4.0$; $J_{\text{iPr}} = 6.3$.

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.99 H 6.84 Gef. C 69.59 H 6.81

(Cyanmethyl)dimethylsulfonium-hexafluorophosphat: Eine Lösung von 43.6 g (0.50 mol) (Methylthio)acetonitril und 47.3 ml (0.5 mol) Dimethylsulfat in 150 ml Acetonitril wird bei 60°C über Nacht gerührt. Nach Einengen i.Vak. und Aufnahme des Öls in 100 ml H₂O setzt man eine Lösung von 0.55 mol Natriumhexafluorophosphat [bereitet durch vorsichtige Neutralisation (pH-Kon-

trolle!) eisgekühlter, verdünnter (Eiswasser) HPF₆ mit eiskalter NaOH] in 300 ml H₂O zu. Es fällt ein farblos Niederschlag aus, welcher nach Kühlen auf ca. 10°C abfiltriert, zuerst mit wenig Eis/Wasser, sodann mit kaltem Ethanol und Ether gewaschen wird (Mutterlage wiederholt einengen): 118.6 g (96%) (Cyanmethyl)dimethylsulfonium-hexafluorophosphat, welches aus Methanol/Aceton (2:1) in farblosen Nadeln kristallisiert, Schmp. 186–187°C (Wasser). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040, 3000, 2950 cm⁻¹ (C–H), 2260 (C≡N), 830 (P–F). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.87 (s, CH₂), 3.30 (s, 2 CH₃).

C₄H₈F₆NPS (247.1)

Ber. C 19.44 H 3.26 N 5.67 S 12.97

Gef. C 19.65 H 3.19 N 5.68 S 13.13

DL-(1 α ,7 α ,8 α / β)-6-Oxotetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonitril (**15d/16d**): Zu einer Suspension von 2.72 g (113 mmol) NaH [aus 80proz. NaH durch Waschen mit Petrolether (30–50°C) unter N₂] in 250 ml THF werden im N₂-Gegenstrom bei 0°C portionsweise 28.0 g (113.0 mmol) (Cyanmethyl)dimethylsulfonium-hexafluorophosphat gegeben (H₂O-Entwicklung). Es wird auf Raumtemp. erwärmt, bis zum Erreichen einer homogenen Lösung gerührt, eine Lösung von 10.0 g (94.3 mmol) **14** in 50 ml THF zugesetzt und die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz [DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether 3:1, R_f (**15d**) = 0.5, R_f (**16d**) = 0.45] fortgeführt. Nach Einengen filtriert man das bei erneutem Lösen in CH₂Cl₂ ausfallende NaPF₆ ab. Nach wäßriger Aufarbeitung (pH-7-Puffer/CH₂Cl₂), Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. Vak. fällt ein bräunliches, zähes Öl an, welches über eine kurze Kieselgelsäule (Ethylacetat/Cyclohexan 5:1) filtriert wird. Das Gemisch **15d/16d** (ca. 14 g, 1.1:1) wird durch mehrfache Flashchromatographie an Kieselgel [CH₂Cl₂/Cyclohexan/Ether 9:9:1, R_f (**15d**) = 0.1, R_f (**16d**) = 0.06] getrennt und liefert insgesamt 12.42 g (91%) farblose Feststoffe, welche aus 2-Propanol umkristallisiert werden; nach Sublimation i. Vak. (80°C/10⁻² Torr) analysenrein.

15d (8 α -Isomer): Farblose Kristalle, Schmp. 95–96°C (Subl.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3120, 3090, 3030] cm⁻¹ (Cyclopr. C–H), 2240 (C≡N), 1685 (C=O). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.16 (m, 5-H), 1.92 (m, 2-H), 1.68 (ddd, 4-H), 1.48 (dddd, 7-H), 1.32 (dddd, 1-H), 1.18 (ddd, 3-H), 1.08 (dd, 8-H); J_{1,2} = 4.0; J_{1,3} = 0.5; J_{1,7} = 8.5; J_{1,8} = 4.0; J_{2,3} = 3.0; J_{2,4} = 2.3; J_{2,5} = 2.8; J_{2,7} = 1.0; J_{3,4} = 9.2; J_{3,5} = 3.0; J_{4,5} = 2.8; J_{5,7} = 1.0; J_{7,8} = 4.0. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 198.7 (C-6), 118.2 (CN), 46.4 (C-5), 37.7 (C-2), 24.3 (C-7), 22.0 (C-1), 17.2 (C-4), 12.4 (C-8), 5.5 (C-3); J_{C-1,H} = 171; J_{C-2,H} = 162; J_{C-3,H} = 216; J_{C-4,H} = 216; J_{C-5,H} = 164; J_{C-7,H} = 173; J_{C-8,H} = 178; J_{1,2} = 53.6; J_{1,7} = 11.3; J_{1,8} = 15.1; J_{2,3} = 20.8; J_{2,4} = 21.9; J_{3,5} = 16.4; J_{4,5} = 15.6; J_{5,6} = 59.1; J_{5,7} = 14.0; J_{6,7} = 52.7; J_{8,CN} = 79.8; ([D₆]Aceton): J_{2,6} = 7.0; J_{3,4} = 12.0; J_{7,8} = 8.5.

16d (8 β -Isomer): Farblose Kristalle, Schmp. 100°C (Subl.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3120, 3115, 3030] cm⁻¹ (Cyclopr. C–H), 2230 (C≡N), 1690 (C=O). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (m, 5-H), 2.08 (ddd, 4-H)*, 2.03 (m, 2-H), 1.74 (ddd, 3-H)*, 1.06 (ddd, 7-H), 0.75–0.86 (m, 1-, 8-H); J_{1,2} = 3.8; J_{1,7} = 7.5; J_{1,8} = 7.5; J_{2,7} = 1.0; J_{5,7} = 1.0; J_{7,8} = 9.7; (C₆D₆): J_{2,4} ≈ 2.5; J_{2,3} = 3.0; J_{2,5} = 2.5; J_{3,4} = 9.5; J_{4,5} ≈ 2.5; J_{3,5} = 3.0 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 199.9 (C-6), 117.0 (CN), 47.0 (C-5), 33.9 (C-2), 22.2 (C-7), 18.2 (C-1), 16.0 (C-4), 13.0 (C-8), 9.0 (C-3); J_{C-1,H} = 171; J_{C-2,H} = 163; J_{C-3,H} = 220; J_{C-4,H} = 217; J_{C-5,H} = 164; J_{C-7,H} = 173; J_{C-8,H} = 170; J_{1,2} = 53.8; J_{1,7} = 11.5; J_{1,8} = 14.4; J_{2,3} = 20.5; J_{2,4} = 21.3; J_{2,5} = 7.3; J_{3,4} = 11.4; J_{3,5} = 16.7; J_{4,5} = 15.9; J_{5,6} = 59.0; J_{5,7} = 13.4; J_{6,7} = 52.2; J_{7,8} = 8.6; J_{8,CN} = 81.9.

C₉H₇NO (145.2) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65

15d: Gef. C 74.26 H 4.80 N 9.59

16d: Gef. C 74.37 H 4.80 N 9.63

Epimerisierung von 16d: Eine Lösung von 10.0 g (68.9 mmol) **16d** und 0.90 g (8.0 mmol) *t*BuOK in 690 ml wasserfreiem Benzol wird unter Rückfluß (Argon-Schutz) 15 h erhitzt, heiß filtriert und i. Vak. eingengt. Flashchromatographie an Kieselgel (s.o.) liefert ein ca. 5.5:1-Gemisch der epimeren Ketonitrile **15d** (7.42) g und **16d** (1.35) g.

DL-(1 α ,6 α / β ,7 α ,8 α)-6-Hydroxytetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonsäure-ethylester (**17b/19b**)

1) *Reduktion von 15b mit NaBH₄*: In eine methanolische Lösung (20 ml) von 192 mg (1.0 mmol) **15b** bringt man portionsweise (innerhalb 10 min) 25 mg (0.66 mmol) NaBH₄ ein, hydrolysiert nach ca. 30 min [DC-Kontrolle, PE/Ethylacetat (1:1); R_f (**15b**) = 0.4, R_f (**17b/19b**) = 0.28] und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit 30 ml CH₂Cl₂ versetzt, 3 × mit je 20 ml NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen i. Vak. 190 mg (98%) einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, 1:1.3-Gemisch **17b/19b**.

2) *Reduktion von 15b mit NaBH₄/ZnI₂*: Eine Lösung aus 47.3 mg (1.25 mmol) NaBH₄ und 319 mg (1.0 mmol) wasserfreiem ZnI₂ in 2 ml THF wird 2 h zum Sieden erhitzt, abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 192 mg (1.0 mmol) **15b** in 1 ml THF versetzt. Nach 30 min (DC-Kontrolle) hydrolysiert man vorsichtig mit 50 ml H₂O und extrahiert 3 × mit je 25 ml CH₂Cl₂. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingengt: 180 mg (93%) **17b/19b** (1:1).

3) *Reduktion von 15b mit L-Selektid*

a) Zu einer gerührten Lösung von 1.1 ml Li-*sec*-Bu₃BH in 1.1 ml THF wird langsam eine Lösung von 192 mg (1.0 mmol) **15b** in 1 ml THF bei 0°C getropft. Nach 30 min (DC-Kontrolle) hydrolysiert man vorsichtig mit 0.75 ml wäßrigem Ethanol (1:4) und oxidiert mit 1 ml alkalischem H₂O₂ (0.4 ml 6 M NaOH und 0.6 ml 30proz. H₂O₂) unter Eiskühlung. Die mit K₂CO₃ ges. Lösung wird 3 × mit je 30 ml Ether extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und anschließend durch Filtration an Kieselgel gereinigt: 184 mg (95%) **17b/19b** (1:1).

b) Durchführung analog a), Zutropfen von **15b** bei –78°C. 186 mg (96%) **17b/19b** (1:2.2). – IR (Film, Gemisch): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹ (OH), 1720 (C=O).

17b (6 α -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.10 (q, CH₂), 3.85 (dd, 6-H), 2.82 (m, 2-H), 2.60 (d, OH), 2.75 (m, 5-H), 1.59–1.88 (m, 1-, 3-, 4-H), 1.48 (dd, 8-H), 1.40 (dd, 7-H), 1.26 (t, CH₃); J_{1,7} = 8.5; J_{5,6} = 3.5; J_{6,7} ≈ 0; J_{6,OH} = 8.5; J_{7,8} = 3.5; J_{Ethyl} = 7.0.

19b (6 β -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.10 (q, CH₂), 4.04 (m, 6-H), 2.78 (m, 2-H), 2.46 (m, OH), 2.43 (m, 5-H), 1.59–1.88 (m, 1-, 3-, 4-, 7-, 8-H), 1.26 (t, CH₃).

DL-(1 α ,6 α / β ,7 α ,8 α)-6-Hydroxytetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonsäure-isopropylester (**17c/19c**): Zu einer methanolischen Lösung (20 ml) von 170 mg (0.82 mmol) **15c** werden innerhalb von 10 min 25 mg (0.66 mmol) NaBH₄ gegeben. Nach ca. 30 min (DC-Kontrolle) wird mit 1 ml H₂O hydrolysiert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung 3 × mit je 20 ml NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen i. Vak. 198 mg (95%) einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, (1:1.2)-Gemisch **17c/19c**. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹ (OH), 1715 (C=O).

17c (6 α -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.95 (sept, *i*Pr-H), 3.86 (br. s, 6-H), 2.86 (br. s, OH), 2.82 (m, 2-H), 2.57 (m, 5-H), 1.58–1.89 (m, 1-, 3-, 4-H), 1.45 (dd, 8-H), 1.39 (dd, 7-H), 1.24 (d, CH₃); J_{1,7} = 9.0; J_{1,8} = 3.8; J_{6,7} ≈ 0; J_{7,8} = 4.5.

19c (6 β -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.95 (sept, *i*Pr-H), 4.04 (br. d, 6-H), 2.78 (m, 2-H), 2.69 (br. s, OH), 2.43 (m, 5-H), 1.58–1.89 (m, 1-, 3-, 4-, 7-, 8-H), 1.24 (d, CH₃); J_{6,7} = 6.3.

DL-(1 α ,6 α / β ,7 α ,8 α)-6-Hydroxytetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonitril (17d/19d): Zu einer ethanologischen Lösung (350 ml) von 5.00 g (34.5 mmol) **15d** gibt man bei Raumtemp. portionsweise 1.25 g (33.0 mmol) NaBH₄, rührt noch 30 min [DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether (3:1); R_f (**17d**, **19d**) \approx 0.2], hydrolysiert mit wenig pH-7-Puffer und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird in 250 ml pH-7-Puffer aufgenommen und 5 \times mit je 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen (MgSO₄) der vereinigten Extrakte und Einengen i. Vak. 5.02 g (99%) **17d/19d** (1:1) als farbloses, stark lichtbrechendes Öl. – IR (Film) (Gemisch): $\tilde{\nu}$ = 3408 cm⁻¹ (OH), 3020 (Cycloprop. C–H), 2898 (C–H), 2230 (C \equiv N), 1041 (C–O). – MS (EI, 70 eV) (Gemisch): m/z (%) u. a. = 146 (6) [M⁺ – 1], 129 (7) [M⁺ – H₂O], 119 (11) [M⁺ – HCN], 66 (100).

17d (6 α -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.82 (dd, 6-H), 2.91 (m, 2-H), 2.54 (m, 5-H), 2.03 (d, OH), 1.67–1.78 (m, 1-, 4-H), 1.62 (ddd, 3-H), 1.36 (dd, 7-H), 1.15 (dd, 8-H); J_{1,7} = 9.0; J_{1,8} = 4.0; J_{3,4} = 10.0; J_{5,6} = 3.5; J_{6,OH} = 8.5; J_{6,7} \approx 0; J_{7,8} = 4.5.

19d (6 β -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.06 (m, 6-H), 2.86 (m, 2-H), 2.43 (m, 5-H), 2.22 (br. d, OH), 1.6–2.0 (m, 1-, 3-, 4-, 7-H), 1.57 (dd, 8-H); J_{1,8} \approx 4.5; J_{6,7} \approx 6.8; J_{6,OH} \approx 5.5; J_{7,8} \approx 4.5.

DL-(1 α ,6 β ,7 α ,8 β)-6-Hydroxytetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonitril (20d): Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 2.00 g (13.78 mmol) **16d** in 50 ml THF gibt man unter N₂ langsam 15.15 ml (1 M in THF, 15.15 mmol) L-Selectrid (Trübung), erwärmt den Ansatz auf 0 °C und rührt noch 1 h [vollständiger Umsatz, DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether (3:1); R_f (**20d**) = 0.20]. Nach Hydrolyse mit 10 ml H₂O/Ethanol (1:4) (Homogenität) und Zugabe von 5 ml 6 M NaOH oxidiert man vorsichtig mit 9 ml H₂O₂ (30proz.), nimmt in 200 ml pH-7-Puffer auf und extrahiert 5 \times mit je 75 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt: 1.98 g (98%) **20d**, farbloser Feststoff, der i. Hochvak. (85 °C/10⁻² Torr) sublimiert, Schmp. 106 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹ (OH), 3100, 3020, 3000 (Cycloprop. C–H), 2885 (C–H), 2240 (C \equiv N), [1275, 1140, 1055] (C–O). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.10 (m, 6-H), 2.70 (m, 2-H), 2.69 (br. s, OH), 2.48 (m, 5-H), 2.02 (m, 3-H), 1.82 (ddd, 4-H), 1.57 (m, 1-H), 1.44 (m, 7-, 8-H); J_{1,2} \approx 4.0; J_{1,7} = 9.0; J_{1,8} = 6.8; J_{2,3} = 3.0; J_{2,4} = 2.7; J_{2,5} \approx 3.0; J_{3,4} = 10.5; J_{3,5} = 3.0; J_{3,6} \approx 1.5; J_{4,5} = 2.7; J_{5,6} \approx 3.0. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 119.8 (CN), 59.2 (C-6), 42.5 (C-5), 35.7 (C-2), 18.1 (C-7), 16.3 (C-1), 7.4 (C-8), 7.1 (C-4), 6.8 (C-3); J_{C-1,H} = 170; J_{C-2,H} = 160; J_{C-3,H} = 211; J_{C-4,H} = 209; J_{C-5,H} = 157; J_{C-6,H} = 145; J_{C-7,H} = 170; J_{C-8,H} = 170; J_{1,2} = 54.6; J_{1,7} = 13.4; J_{1,8} = 12.3; J_{2,3} = 21.4; J_{2,4} = 21.1; J_{2,5} = 5.8; J_{3,4} = 13.8; J_{3,5} = 19.2; J_{4,5} = 21.2; J_{5,6} = 49.5; J_{6,7} = 46.2; J_{7,8} = 11.3; J_{8,CN} = 80.8.

C₉H₉NO (147.2) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52

Gef. C 73.37 H 6.15 N 9.55

DL-(1 α ,6 α / β ,7 α ,8 α)-6-Acetyoxytetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonsäure-ethylester (21a/22a): 194 mg (1.0 mmol) **17b/19b** (1:1.3), 0.16 ml (2.0 mmol) Pyridin und 0.19 ml (2.0 mmol) Acetanhydrid läßt man 2.5 d bei Raumtemp. stehen. Sodann werden überschüssiges Ac₂O und Pyridin i. Vak. entfernt, der Rest wird in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst, die Lösung sorgfältig mit NaHCO₃- und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt: Farbloses Öl, 206 mg (87%) **21a/22a** (1:1.3). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹ (C–H), 1725 (C=O).

21a (6 α -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.94 (d, 6-H), 4.10 (q, CH₂), 2.86 (m, 2-H), 2.57 (m, 5-H), 2.11 (s, OAc), 1.6–1.95 (m, 1-, 3-, 4-H), 1.52 (dd, 8-H), 1.36 (dd, 7-H), 1.26 (t, CH₃); J_{1,7} = 9.0; J_{5,6} = 3.3; J_{6,7} \approx 0; J_{7,8} = 4.6; J_{Ethyl} = 7.0.

22a (6 β -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.08 (m, 6-H), 4.10 (q, CH₂), 2.79 (m, 2-H), 2.43 (m, 5-H), 2.08 (s, OAc), 1.6–1.95 (m, 1-, 3-, 4-, 7-, 8-H), 1.26 (t, CH₃); J_{6,7} = 6.0.

DL-(1 α ,6 α / β ,7 α ,8 α)-6-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonitril (21b/22b): Die Alkohole **17d/19d** (1:8, 100 mg, 0.68 mmol), gelöst in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 0.2 ml Triethylamin, werden mit 313 mg (1.36 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verestert. Nach Einengen i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (R_f = 0.36, CH₂Cl₂/Ether 100:1) kristallisieren aus Methanol/Ether 223 mg (96%) **21b/22b** (\approx 1:8); Misch.-Schmp. 120–123 °C. – IR (KBr) (Gemisch): $\tilde{\nu}$ = 3092, 2920 cm⁻¹ (C–H), 2230 (C \equiv N), 1723 (C=O), 1544 (NO₂), 1342 (NO₂), [1280, 1259, 1161] (C–O).

21b (6 α -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.26 (m, H_p), 9.21 (m, 2 H_o), 5.30 (d, 6-H), 3.06 (m, 2-H), 2.78 (m, 5-H), 2.02 (ddd, 3-H), 1.92 (ddd, 1-H), 1.83 (dddd, 4-H), 1.58 (m, 7-H), 1.22 (dd, 8-H); J_{1,2} \approx 3.5; J_{1,7} = 9.0; J_{1,8} = 4.0; J_{2,3} = 3.0; J_{2,4} = 2.7; J_{2,5} \approx 3.0; J_{3,4} = 10.5; J_{3,5} = 3.0; J_{4,5} = 2.7; J_{5,6} = 3.3; J_{6,7} \approx 0; J_{7,8} = 5.0.

22b (6 β -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.26 (m, H_p), 9.21 (m, 2 H_o), 5.39 (m, 6-H), 2.96 (m, 2-H), 2.60 (m, 5-H), 2.09 (ddd, 4-H), 1.7–2.05 (m, 1-, 3-, 7-H), 1.71 (dd, 8-H); J_{1,8} = 4.5; J_{2,4} = 2.8; J_{3,4} = 10.5; J_{4,5} = 2.8; J_{5,6} \approx 2.5; J_{6,7} = 6.8; J_{7,8} = 4.5.

C₁₆H₁₁N₃O₆ (341.3) Ber. C 56.31 H 3.25 N 12.31

Gef. C 56.48 H 3.25 N 12.40

DL-(1 α ,6 α ,7 α ,8 α)-6-(tert-Butylsulfonyloxy)tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonitril (21d)

1) *Veresterung zu den Sulfinaten 21c/22c*: Zu einer eisgekühlten Lösung von 5.02 g (34.11 mmol) **17d/19d** in 150 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 15 ml (108 mmol) Triethylamin werden unter kräftigem Rühren 4.79 g (34.06 mmol) *tert*-Butylsulfinylchlorid getropft. Man entfernt das Eisbad und verdünnt nach ca. 2.5 h (¹H-NMR-Kontrolle) mit 150 ml CH₂Cl₂, wäscht nacheinander mit 0.5 M NaOH und pH-7-Puffer (restlose Abtrennung von **19d** für die anschließende Oxidation nicht erforderlich), trocknet (MgSO₄), engt i. Vak. ein und entfernt Reagenzreste i. Hochvak. ¹H-NMR-Analyse des rötlichen Öls zeigt die Sulfinat im Verhältnis **21c/22c** \approx 2.2:1 und ca. 20–25% nicht umgesetzten *endo*(β)-Alkohol **19d**. [Durch Extraktion der vereinigten wäßrigen Phasen mit CH₂Cl₂ werden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel (CH₂Cl₂/Ether 3:1) ca. 30% **19d** zurückgewonnen.]

2) *Oxidation zum Sulfonat 21d*: Die Lösung des obigen Gemischs **21c/22c** in 500 ml CH₂Cl₂ versetzt man mit 500 ml wäßriger NaHCO₃-Lösung (0.5 M) und tropft zu der kräftig gerührten Emulsion unter Eiskühlung eine Lösung von 6.90 g (34 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (85proz.) in 100 ml CH₂Cl₂. Nach 1 h trennt man die Phasen, wäscht abwechselnd mit wäßriger NaHSO₃-Lösung und 0.5 M NaOH, trocknet (MgSO₄) und engt i. Vak. ein. Aus Ether kristallisieren 3.72 g (82%, bezogen auf **17d**) **21d**, Schmp. 74–76 °C. **21d** bleibt nur in der Kälte (–70 °C) längere Zeit unverändert. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3090, 3020] cm⁻¹ (Cycloprop. C–H), 2980 (C–H), 2230 (C \equiv N), 1335 (S=O), 1150 (S=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.88 (d, 6-H), 2.96 (m, 2-H), 2.73 (m, 5-H), 2.00 (ddd, 4-H), 1.83 (ddd, 1-H), 1.74 (dddd, 3-H), 1.59 (dd, 7-H), 1.50 (s, *t*-Bu), 1.28 (dd, 8-H); J_{1,2} = 4.0; J_{1,7} = 9.0; J_{1,8} = 4.0; J_{2,3} = 3.0; J_{2,4} = 2.8; J_{3,4} = 10.5; J_{3,5} = 3.0; J_{4,5} = 2.8; J_{5,6} = 3.3; J_{6,7} \approx 0; J_{7,8} = 5.0.

C₁₃H₁₇NO₃S (267.35) Ber. C 58.40 H 6.41 N 5.24

Gef. C 58.14 H 6.40 N 5.25

Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-3-carbonitril (24): Zur Lösung von 1.00 g (3.74 mmol) **21d** in 30 ml THF tropft man unter striktem Feuchtigkeitsausschluß (N₂-Schutz) langsam 5.48 ml KHMDS-Lösung (0.82 M in THF, 4.49 mmol). Die sich erst dunkelrot, sodann dunkel verfärbende Lösung wird nach 40 min [vollständiger Umsatz, DC-Kontrolle, CHCl₃; R_f (**24**) = 0.41] mit wenig pH-7-Puffer versetzt und in der Kälte i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in Ether (50 ml)/pH-7-Puffer (100 ml) aufgenommen, die wäßrige

Phase noch 5 × mit je 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen i. Vak. filtriert man den Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule mit säurefreiem CH₂Cl₂ und erhält 290–314 mg (60–65%) hellgelbes **24**. Nach Sublimation (30–40°C/10⁻² Torr) 242–266 mg (50–55%) farblos und analysenreiner Feststoff mit charakteristischem Geruch; Schmp. 47–48°C (Subl.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3100, 3085, 3020] cm⁻¹ (Bicyclob. C–H), 2200 (C≡N). – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3. – ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3, δ = 119.4 (CN); $J_{3,CN}$ = 100.6. – MS (EI, 70 eV): u. a. m/z (%) = 129 (22) [M⁺], 102 (100) [M⁺ – HCN], 76 (67) [M⁺ – HCN – C₂H₂].

C₉H₇N (129.2) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.84
Gef. C 83.42 H 5.55 N 10.93

DL-Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-7-en-7-carbonitril (27): Die entgaste Lösung von 50 mg (0.387 mmol) **24** in 10 ml wasserfreiem Benzol wird im Bombenrohr 32 h bei 140°C gehalten. Nach vorsichtigem Einengen i. Vak. wird der dunkelgelbe ölige Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule (CH₂Cl₂/Ether 3:1) filtriert: 48 mg (96%) **27**, hellgelbes Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = [3044, 2944] cm⁻¹ (C–H), 2204 (C≡N), 1572 (C=C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.09 (s, 8-H), 2.61 (m, 6-H), 2.31 (m, 1-H), 1.86 (ddd, 4-H), 1.78 (m, 5-H), 1.61 (m, 2-H), 1.59 (m, 3-H); $J_{1,6} \approx 4.0$; $J_{2,4} \approx 2.0$; $J_{3,4} = 8.8$; $J_{4,5} \approx 2.0$. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 154.5 (C-8), 121.8 (C-9), 114.2 (C-7), 50.4 (C-6), 47.6 (C-1), 36.0 (C-5), 35.8 (C-2), 17.1 (C-4), –0.4 (C-3). – MS (EI, 70 eV): u. a. m/z (%) = 129 (12) [M⁺], 102 (48) [M⁺ – HCN], 78 (100) [C₆H₆⁺], 52 (28) [C₄H₄⁺].

Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-3-carboxamid (26a): Die Lösung von 26 mg (0.201 mmol) **24** in 1 ml Ethanol und 1 ml 2.5 M NaOH wird 20 h bei 50°C gerührt. Nach vorsichtiger Neutralisation mit verd. NH₄Cl-Lösung setzt man 50 ml pH-7-Puffer zu, extrahiert 5 × mit je 30 ml CH₂Cl₂, trocknet (MgSO₄) und engt i. Vak. ein: 26 mg (88%) farblose Kristalle, welche i. Hochvak. (80°C/10⁻² Torr) sublimiert oder an Kieselgel chromatographiert werden (CH₂Cl₂/Methanol 10:1, R_f = 0.32); Schmp. 176°C (Subl.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3324, 3160] cm⁻¹ (N–H), [3010, 2774] (C–H), 1644 (C=O), 1607 (Amid II). – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3, δ = 5.68 (br. s, NH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3, δ = 173.4 (C=O).

C₉H₉NO (147.2) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52
Gef. C 73.13 H 6.19 N 9.49

(Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]oct-3-ylmethyl)amin (26b): Eine Lösung von 50 mg (0.387 mmol) **24** in 3 ml wasserfreiem Ether tropft man unter N₂ zu einer gut gerührten, eisgekühlten Suspension von 30 mg (0.79 mmol) LiAlH₄ in 3 ml Ether. Nach Totalumsatz (ca. 2 h) wird hydrolysiert, die wäßrige Phase auf pH ≈ 11 (verd. NaOH) eingestellt und intensiv mindestens 5 × mit CH₂Cl₂ extrahiert. Sodann trocknet (MgSO₄) man die vereinigten Extrakte und engt i. Vak. ein: ca. 45 mg (87%) leicht zersetzliches, hellgelbes Öl. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3334, 3291] cm⁻¹ (N–H), [3002, 2916, 2844, 2800] (C–H), 1652 (N–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3, δ = 3.13 (s, CH₂), ≈ 1.40 (br. s, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3, δ = 41.3 (CH₂).

Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (Octabisvalene) (1) und Tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-endo-7-carbonitril (28): Die tiefblaue Lösung von 280 mg (12.2 mmol) Natrium in ca. 10 ml Ammoniak wird bei –78°C unter gutem Rühren im N₂-Gegenstrom portionsweise mit 200 mg (1.55 mmol) **24** versetzt. Nach 30 min quencht man bis zum Verschwinden der blauen Farbe mit NH₄Cl, läßt das Ammoniak erst bei –30°C, Reste bis Raumtemp., abdampfen. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden i. Vak. (10⁻² Torr) unter leichtem Erwärmen in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert. Ausb. ca. 57 mg eines 10:1-Gemisches von **1** (32%) und **28** (2.5%, Ausbeute schwankend). Durch präparative Gaschromatographie [Säule: SE 30/2 m (analyt.), $T_{\text{Säule}} = 50^\circ\text{C}$, $T_{\text{Inj.}}$, $T_{\text{Det.}} = 90^\circ\text{C}$, $t_r = 9.2$ min] wird **1** rein isoliert (enorme Verluste).

1: Wachsartiger, farbloser Feststoff, Schmp. 28°C. GC (analyt.): Glaskap.-Säule 25 m, SE 30, $T_{\text{Säule}} = 80^\circ\text{C}$, Temp.-Programm 3°/min, $T_{\text{Inj.}} = 140^\circ\text{C}$, $T_{\text{Det.}} = 180^\circ\text{C}$, $t_r = 7.2$ min. – IR (KBr/CCl₄): $\tilde{\nu}$ = [3088, 3016] cm⁻¹ (Bicyclob. C–H), 1434, 1411, 1302, 1120. – ¹H- und ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3. – GC-MS (EI, 70 eV): u. a. m/z (%) = 104 (19) [M⁺], 78 (100) [C₆H₆⁺], 52 (31) [C₄H₄⁺].

28: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.88 (td, 7-H), 2.72 (dtd, 3-H), 2.54 (m, 2-, 5-H), 2.37 (m, 1-, 6-H), 2.29 (dtd, 4-H), 1.85 (m, 8_{eq}-H), 1.50 (d, 8_{ax}-H); $J_{1,2} \approx 5.5$; $J_{1,7} \approx 4.5$; $J_{1,8eq} \approx 5.0$; $J_{2,3} \approx 2.5$; $J_{2,4} \approx 2.5$; $J_{3,4} = 9.5$; $J_{3,8eq} \approx 2.5$; $J_{4,7} \approx 2.5$; $J_{8ax,8eq} = 7.5$. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.0 (C-2, -5), 39.6 (C-8), 36.9 (C-7), 33.5 (C-1, -6), 13.4 (C-3), 9.7 (C-4). – GC-MS (EI, 70 eV): u. a. m/z (%) = 131 (13) [M⁺], 130 (100) [M⁺ – 1], 104 (51) [M⁺ – HCN], 103 (82) [M⁺ – H – HCN].

DL-(1 α ,7 α ,8 α)-6-Isopropylidentetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-carbonitril (32): 770 mg (2.0 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumbromid in 7 ml THF werden bei 15–20°C unter Feuchtigkeitsausschluß und N₂-Schutz mit 1 ml (2 M, 2.0 mmol) *n*BuLi versetzt. Es wird 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Dann werden zu der roten, homogenen Lösung 200 mg (1.38 mmol) **15d** in 7 ml THF getropft. Nach 2 h (vollständiger Umsatz, DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether 3:1) wird mit pH-7-Puffer gequencht, eingengt und an Kieselgel chromatographiert [CH₂Cl₂/Ether (20:1), R_f (**32**) = 0.66]. Nach Kristallisation aus Methanol 156 mg (66%) **32**, farblos, Schmp. 62–64°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3010, 2990, 2910] cm⁻¹ (C–H), 2220 (C≡N), 1375 (CH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.59 (m, 5-H), 2.16 (m, 2-H), 1.67 (dd, 7-H), 1.52 (s, CH₃), 1.44 (s, CH₃), 1.39 (ddd, 4-H)*, 1.27 (m, 1-H), 1.09 (ddd, 3-H)*, 0.73 (dd, 8-H); $J_{1,2} = 4.0$; $J_{1,7} = 9.3$; $J_{1,8} = 4.2$; $J_{2,3} = 3.0$; $J_{2,4} = 2.7$; $J_{2,5} = 3.0$; $J_{3,4} = 10.5$; $J_{3,5} = 3.0$; $J_{4,5} = 2.7$; $J_{7,8} = 4.5$.

C₁₂H₁₃N (171.3) Ber. C 84.17 H 7.65 N 8.18
Gef. C 84.01 H 7.67 N 8.07

DL-(1' α ,6' α ,/ β ,7' α ,8' α)-3,3-Dimethylspiro[oxiran-2,6'-tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan]-8'-carbonitril (33/34): 255 mg (1.41 mmol) *N*-Benzoylperoxy-carbaminsäure in 2 ml THF werden zu 200 mg (1.17 mmol) **32** in 2 ml THF getropft. Man läßt 6 h bei Raumtemp. rühren, (vollständiger Umsatz), engt i. Vak. ein, nimmt in reichlich Ether auf, trennt vom ausfallenden Benzamid ab, engt wieder ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel [CH₂Cl₂/Ether (3:1), R_f (**33/34**) ≈ 0.61]. Aus Ether werden in der Kälte (–20°C) 204 mg (93%) **33/34** (≈ 1:1) als farbloses Kristallinat erhalten. – IR (KBr) (Gemisch): $\tilde{\nu}$ = [3096, 3036, 3016, 2990, 2960, 2924] cm⁻¹ (C–H), 2226 (C≡N), 1378 (CH₃), [1137, 1120] (C–O).

33 (6' α -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.90 (m, 2'-H), 2.12 (dddd, 5'-H), 2.02 (ddd, 4'-H), 1.92 (dddd, 1'-H), 1.79 (dddd, 3'-H), 1.62 (dd, 8'-H), 1.43 (s, CH₃), ≈ 1.4 (m, 7'-H), 1.39 (s, CH₃); $J_{1,2'} \approx 4.0$; $J_{1,3'} \approx 1.0$; $J_{1,7'} = 9.3$; $J_{1,8'} = 4.5$; $J_{2,3'} \approx 3.0$; $J_{2,4'} = 2.7$; $J_{2,5'} \approx 3.0$; $J_{3,4'} = 10.5$; $J_{3,5'} = 3.0$; $J_{4,5'} = 2.7$; $J_{7,8'} = 4.5$.

34 (6' β -Isomer): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.92 (m, 2'-H), 2.17 (dddd, 5'-H), 2.03 (ddd, 4'-H), 1.90 (dddd, 1'-H), 1.68 (dddd, 3'-H), 1.44 (s, CH₃), 1.32 (s, CH₃), 1.25 (dd, 8'-H), 1.19 (ddd, 7'-H); $J_{1,2'} \approx 4.2$; $J_{1,3'} \approx 1.0$; $J_{1,7'} = 9.3$; $J_{1,8'} = 4.2$; $J_{2,3'} = 3.0$; $J_{2,4'} = 2.7$; $J_{2,5'} \approx 3.0$; $J_{2,7'} \approx 0.5$; $J_{3,4'} = 10.5$; $J_{3,5'} = 3.0$; $J_{4,5'} = 2.7$; $J_{5,7'} \approx 1.5$; $J_{7,8'} = 4.8$.

C₁₂H₁₃NO (187.3) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48
Gef. C 76.85 H 7.01 N 7.67

DL-2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-3-carbonitril (35) und DL-1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)tetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-en-4-carbonitril (36): Zu einer Lösung von

100 mg (0.534 mmol) **33/34** ($\approx 1:1$) in 5 ml THF werden unter Feuchtigkeitsschutz und N_2 -Schutz bei $0^\circ C$ 2 Äquivalente (1.07 mmol) LDA in 5 ml THF getropft. Es wird 4 h bei Raumtemp. gerührt (Dunkelfärbung), dann mit pH-7-Puffer (50 ml) gequenchet und $5 \times$ mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet ($MgSO_4$), i. Vak. eingengt, und der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2 /Ether 3:1; DC zeigt mehrere sehr geringfügige und deshalb nicht identifizierte Nebenprodukte). Man erhält 17 mg eines farblosen Öls aus **35** (23%) und **36** (11%, $\approx 2:1$, jeweils bezogen auf **33**), dessen verlustreiche wiederholte chromatographische Auftrennung [CH_2Cl_2 /Ether (3:1), R_f (**35**) = 0.33, R_f (**36**) = 0.29] 8 mg (16%) **35** und 3 mg (6%) **36** ergibt.

35: Farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = [3464] cm^{-1} (OH), [3102, 3022] (Bicyclb. C—H), [2970, 2926] (C—H), 2210 (C \equiv N), 1370 (OH), [1183, 1122] (C—O). — 1H -NMR ($C_6D_6/CDCl_3$ 1:1): s. Tab. 3, δ = ≈ 1.28 (br. s, OH), 1.16 (s, CH_3), 1.14 (s, CH_3). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): s. Tab. 3, δ = 119.8 (C \equiv N), 70.7 (C-1), 27.2 (CH_3), 26.8 (CH_3). — GC-MS (EI, 70 eV): u. a. m/z (%) = 187 (<1) [M^+], 186 (1.6) [$M^+ - H$], 154 (7) [$M^+ - CH_3O$], 43 (100). — GC-MS (CI, Methan): u. a. m/z (%) = 188 (15) [$M^+ + 1$], 170 (100) [$M^+ + 1 - H_2O$].

36: Farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3452 cm^{-1} (OH), [2970, 2924] (C—H), 2212 (C \equiv N), 1660 (C=C), 1368 (OH), [1171, 1125] (C—O). — 1H -NMR ($C_6D_6/CDCl_3$): δ = 5.89 (d, 8-H), 5.83 (dd, 7-H), 3.49 (m , 6-H), 2.46 (ddd, 5-H)*, 2.35 (ddd, 3-H)*, 2.30 (dd, 2-H), 1.19 (s, CH_3), 1.17 (s, CH_3); $J_{2,3} \approx 5.0$; $J_{2,5} \approx 5.0$; $J_{3,5} \approx 5.0$; $J_{3,6} = 5.0$; $J_{5,6} \approx 2.5$; $J_{6,7} = 2.5$; $J_{7,8} = 6.0$. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 137.1 (C-7)*, 136.3 (C-8)*, 118.6 (C \equiv N), 71.0 (C-1), 71.0 (C-1'), 60.0 (C-5), 50.3 (C-6), 34.0 (C-3), 32.5 (C-2), 27.0 (CH_3), 27.0 (CH_3), 16.2 (C-4); $J_{C-2,H} = 187$; $J_{C-3,H} = 188$; $J_{C-5,H} = 165$; $J_{C-6,H} = 154$; $J_{C-7,H} = 167$; $J_{C-8,H} = 168$; $J_{C,H_3} = 126$. — GC-MS (CI, Methan): u. a. m/z (%) = 188 (85) [$M^+ + 1$], 170 (100) [$M^+ + 1 - H_2O$].

(1 $\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,7\alpha,8\alpha$)-Tricyclo[5.1.0.0 2,4]oct-5-en-3,8-dicarbonsäure (**39a**): Unter Argon werden zu 1 l siedendem Ether/THF (9:1, frisch über $LiAlH_4$ destilliert) nach Zugabe von 4.5 g Lithium (0.65 mmol, frisch geschnitten) unter Rühren 31.2 g Cyclooctatetraen (COT) (0.3 mol) getropft. Die exotherme Umsetzung ist nach 6–7 h beendet. In die Reaktionsmischung gibt man möglichst rasch 700 g fein zerstoßenes Trockeneis. Es entsteht eine weiße Suspension, durch kräftiges Rühren wird für möglichst vollständigen Umsatz des braunen Zwischenproduktes gesorgt. Nach Ergänzen des verdampften Ethers (ca. 200 ml) werden 400 ml Wasser zugesetzt; danach rührt man, bis der ganze Niederschlag gelöst ist. Nach Zusatz von 100 ml konz. Salzsäure entsteht eine gelbe Fällung (hauptsächlich polymere Carbonsäuren), von der über eine D-4-Glasritze abgesaugt wird. Die Mutterlauge wird nochmals mit 80 ml konz. HCl versetzt; nach anschließender Phasentrennung wird die wäßrige Phase mehrfach mit insgesamt 600 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wird getrocknet (Na_2SO_4), eingengt und der feste Rückstand kurz (20 min) mit 400 ml Ether ausgekocht; die 23–27 g (40–47%) hellgelbes bis bräunliches **39a** sind nach sorgfältigem Trocknen zur Weiterverarbeitung rein genug. Zur Charakterisierung wurde eine Probe aus Acetonitril umkristallisiert, Schmp. 157–158 $^\circ C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1660–1700 cm^{-1} (C=O), 1630 (C=C). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.07 (m, 5-, 6-H), 2.10 (m, 1-, 2-H), 1.81 (m, 4-, 7-H), 0.80 (m, 3-, 8-H).

$C_{10}H_{10}O_4$ (194.2) Ber. C 61.85 H 5.19 Gef. C 61.58 H 5.13

(1 $\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,7\alpha,8\alpha$)-Tricyclo[5.1.0.0 2,4]oct-5-en-3,8-dicarbonsäure-dimethylester (**39b**): In eine auf $0^\circ C$ gekühlte gerührte Lösung von 9.7 g **39a** (50 mmol) in 150 ml Methanol wird etherische Diazomethanlösung aus 36 g *N*-Methyl-*N*-nitroso-4-toluolsulfonamid

(170 mmol) destilliert. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand mit CH_2Cl_2 über eine kurze Säule (10 \times 1.5 cm SiO_2) filtriert. Nach Einengen kristallisieren aus Methanol 10.0 g (90%) **39b**, Schmp. 89–90 $^\circ C$, die sich an Luft langsam zersetzen. Zur Charakterisierung wird eine sublimierte Probe (60 $^\circ C/10^{-3}$ Torr) verwendet. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm^{-1} (C=O), 1625 (C=C). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.04 (m, 5-, 6-H), 3.67 (s, OCH_3), 2.10 (m, 1-, 2-H), 1.84 (m, 4-, 7-H), 0.80 (m, 3-, 8-H); $J_{1,2} = 7.7$; $J_{1,4} = 8.5$. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 173.2 (C=O), 125.1 (C-5, -6), 51.9 (OCH_3), 28.4 (C-3, -8), 19.5 (C-1, -2), 16.9 (C-4, -7). — MS (70 eV): u. a. m/z (%) = 222 (40) [M^+], 131 (100).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.93 H 6.46

(1 $\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,7\alpha,8\alpha$)-Tricyclo[5.1.0.0 2,4]oct-5-en-3,8-dicarbonitril (**39e**): Zur Suspension von 1.5 g **39d** (7.8 mmol) in 60 ml Pyridin werden bei $0^\circ C$ vorsichtig 4.8 g $POCl_3$ (31.3 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h gerührt und dabei auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wird die inzwischen klare Lösung auf 300 ml Eis/Wasser gegossen, mit H_2SO_4 auf pH 1 gebracht und mit CH_2Cl_2 (600 ml) mehrmals extrahiert. Nach Einengen bleiben 900 mg **39e** als braunes Rohprodukt zurück. Nach Chromatographie (7 \times 2 cm SiO_2 , CH_2Cl_2) und Kristallisation aus CCl_4/n -Hexan (1:1) 880 mg (73%) farblose Kristalle, Schmp. 97–99 $^\circ C$ (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2235 cm^{-1} (C \equiv N), 1630 (C=C). — UV (Ethanol): λ_{max} (e) = 290 nm (160), 209 (9540). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 6.12 (m, 5-, 6-H), 2.22 (m, 1-, 2-H), 1.95 (m, 4-, 7-H), 0.44 (m, 3-, 8-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 124.5 (C-5, -6), 119.5 (C \equiv N), 17.6 (C-1, -2)*, 15.2 (C-4, -7)*, 11.7 (C-3, -8).

$C_{10}H_8N_2$ (156.2) Ber. C 76.90 H 5.16 Gef. C 76.72 H 5.17

(1 $\alpha,2\beta,4\beta,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha,9\alpha$)-/(1 $\alpha,2\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha,9\alpha$)-3-Oxatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 5,7]nonan-6,9-dicarbonsäure-dimethylester (**40a**)/(**42a**): Die Lösung von 6.7 g **39b** (30 mmol) in 30 ml ethanolfreiem $CHCl_3$ wird langsam in eine siedende Lösung von 7.1 g *m*-Chlorperbenzoesäure (33 mmol bei 85% Gehalt) und 100 mg Bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)sulfid als Radikalinhistor in 50 ml $CHCl_3$ (ethanolfrei) getropft und nach Zugabe noch 10 min weitererhitzt (Totalumsatz, 1H -NMR). Nach Aufarbeitung mit $NaHSO_3$ -Lösung, $NaHCO_3$ -Lösung, Trocknen (Na_2SO_4) und Filtration mit CH_2Cl_2 über eine kurze Säule (15 \times 1.5 cm SiO_2) 6.4 g (90%) farbloses, kristallines Gemisch aus 70–72% **40a** und 28 bis 30% **42a**. Aus dem Rohgemisch gewinnt man durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton 3.4 g reines **40a** und nach Chromatographie der Mutterlauge mit CH_2Cl_2 (SiO_2 , 40 \times 4 cm) 1.2–1.4 g reines **42a** sowie eine Mischfraktion, die durch erneute Chromatographie getrennt werden kann. Zur Charakterisierung wurden Proben bei 100 $^\circ C/10^{-3}$ Torr sublimiert.

40a: Schmp. 187–188 $^\circ C$ (Subl.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm^{-1} (C=O), 1200 (C—O). — 1H -NMR ($CDCl_3$): s. Tab. 2, δ = 3.69 (s, OCH_3). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): s. Tab. 2, δ = 171.8 (C=O), 52.1 (OCH_3).

42a: Schmp. 150–151 $^\circ C$ (Subl.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1727 cm^{-1} (C=O), 1202 (C—O). — 1H -NMR ($CDCl_3$): s. Tab. 2, δ = 3.70 (s, OCH_3). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): s. Tab. 2, δ = 173.8 (C=O), 52.0 (OCH_3).

$C_{12}H_{14}O_5$ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92

40a: Gef. C 60.34 H 5.86

42a: Gef. C 60.59 H 6.07

(1 $\alpha,2\beta,4\beta,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha,9\alpha$)-/(1 $\alpha,2\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha,9\alpha$)-3-Oxatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 5,7]nonan-6,9-dicarbonitril (**40b**)/(**42b**): Vgl. **40a**/**42a**. Die Lösung von 620 mg **39e** (4 mmol) in 7 ml ethanolfreiem $CHCl_3$ wird langsam zur Lösung von 1.150 g 3-Chlorperbenzoesäure (4.8 mmol) und 10 mg Bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)sulfid als Radikalinhistor in 8 ml $CHCl_3$ (ethanolfrei) ge-

tropt. Nach Totalumsatz ($^1\text{H-NMR-Kontrolle}$), Aufarbeitung mit NaHSO_3 -Lösung, NaHCO_3 -Lösung, Trocknen (Na_2SO_4) und Einengen i. Vak. isoliert man das Gemisch von **40b** und **42b** als braunes Öl, das mit $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$ (10:1) schnell über $6 \times 1 \text{ cm}$ Kieselgel filtriert wird. Aus dem Eluat isoliert man 600 mg (88%) kristallines Epoxidgemisch (40% **40b**, 60% **42b**). Zur Trennung der Isomeren werden 1.5 g Gemisch an einer Kieselgelsäule ($55 \times 3 \text{ cm}$) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Man nimmt Fraktionen von ca. 400 ml, die $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$ kontrolliert werden. Ein typischer Ansatz ergab nach 3.1 l Vorlauf 1.2 l Eluat mit reinem **42b**, 1.1 l Eluat mit Gemisch und 0.5 l Eluat mit reinem **40b**. Die Mengenverhältnisse von reinen Isomeren und Isomerengemisch hängen stark von der Qualität der Säule ab; im vorliegenden Fall erhält man 230 mg **40b**, 420 mg **42b** und 500 mg Gemisch.

40b: Schmp. 167–169°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2235 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1265 (C–O), 850 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s. Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$): s. Tab. 2, $\delta = 119.9$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

42b: Schmp. 150–151°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2245 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1270 (C–O), 860 (C–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 228 nm (500). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): s. Tab. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): s. Tab. 2, $\delta = 119.6$ ($\text{C}\equiv\text{N}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (172.2) Ber. C 69.75 H 4.69 N 16.27

40b: Gef. C 69.50 H 4.60 N 16.00

42b: Gef. C 69.69 H 4.80 N 16.15

$(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha)-/(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\beta,6\beta,7\alpha,8\alpha)-5,6\text{-Dihydroxytricyclo}[5.1.0.0^{2,4}]\text{octan-3,8-dicarbonsäure-dimethylester}$ (**41a**/**43a**): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 2.89 g (13.0 mmol) **39b** in 175 ml Aceton und 70 ml Ethanol werden über 45 min 120 ml einer wäßrigen Lösung von 4.20 g KMnO_4 (26.6 mmol) und 7.0 g (58.1 mmol) MgSO_4 getropft. Nach Entfärbung der Lösung wird ausgefallenes MnO_2 durch Einleiten von SO_2 reduziert. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit 30 ml Ethanol werden die organischen Solventien i. Vak. entfernt (max. Badtemp. 50°C), und ausgefallenes Edukt wird abgesaugt (970 mg, 34%). Die wäßrige Phase wird $4 \times$ mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO_4). Nach Einengen i. Vak. und Chromatographie (Kieselgel $4 \times 30 \text{ cm}$, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 390 mg (12%) gelbliches Öl, vermutlich Hydroxyketone, 320 mg (10%) **43a** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.25] sowie 1.37 g (41%) **41a** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.30].

41a: Farblose Kristalle, Schmp. 204–205°C (CHCl_3): – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ ($[\text{C}=\text{O}]\text{OR}$), 1205 (C–O), 1180 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.74$ (m, 5- H_{eq}), 3.69 (s, OCH_3), 3.62 (m, 6- H_{ax}), 2.9–3.2 (OH, breit), 2.10 (m, 1-, 2-H), 1.68 (m, 4-, 7-H), 1.24 (m, 3-, 8-H); $J_{5,6} = 3.2 \text{ Hz}$.

43a: Farblose Kristalle, Schmp. 185–186°C (Methanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3515 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2995 (CH_3), 2950 (CH_3), 1700 ($[\text{C}=\text{O}]\text{OR}$), 1452 (C–C), 1403 (CH_3), 1200 (C–O), 1182 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.15$ (m, 5-, 6-H), 3.67 (s, OCH_3), 2.57 (d, OH), 2.07 (m, 3-, 8-H), 2.00 (m, 1-, 2-H), 1.7 (m, 4-, 7-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (256.3) Ber. C 56.25 H 6.29

41a: Gef. C 56.10 H 6.37

43a: Gef. C 56.31 H 6.24

$(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha)-/(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\beta,6\beta,7\alpha,8\alpha)-5,6\text{-Diacetyltricyclo}[5.1.0.0^{2,4}]\text{octan-3,8-dicarbonsäure-dimethylester}$ (**41b**/**43b**): 510 mg (2.0 mmol) Gemisch **41a**/**43a** werden in 5 ml Pyridin gelöst und mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 24 h wird i. Hochvak. eingengt, der feste Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und $2 \times$ mit je 10 ml $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4) und i. Vak. eingengt. Chromatographisch (Kieselgel $1.5 \times 15 \text{ cm}$, Cyclohexan/Ethyl-

acetat 7:3) erhält man 630 mg **41b** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) = 0.36] und **43b** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) = 0.41].

41b: Farblose Kristalle, Schmp. 150–151°C (Diethylether). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2976 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3), 1736 ($[\text{C}=\text{O}]\text{OR}$), 1726 ($[\text{C}=\text{O}]\text{OR}$), 1714 ($[\text{C}=\text{O}]\text{OR}$), 1449 (C–C), 1364 (CH_3), 1330 (C–O), 1301 (C–O), 1290 (C–O), 1265 (C–O), 1247 (C–O), 1235 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.86$ (d, 5-, 6-H), 3.69 (s, OCH_3), 2.14 (m, 1-, 2-H), 2.10 (s, CH_3), 1.71 (m, 4-, 7-H), 1.41 (m, 3-, 8-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (340.3) Ber. C 56.47 H 5.92 Gef. C 56.25 H 5.86

43b: Farblose Kristalle, Schmp. 163–164°C (Diethylether). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3), 1727 ($[\text{C}=\text{O}]\text{OR}$), 1446 (C–C), 1366 (C–O), 1341 (C–O), 1311 (C–O), 1274 (C–O), 1032. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.41$ (m, 5-, 6-H), 3.67 (s, OCH_3), 2.10 (s, CH_3), 2.06 (m, 1-, 2-H), 1.96 (m, 3-, 8-H), 1.80 (m, 4-, 7-H).

$(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha)-5,6\text{-Bis}(p\text{-tolylsulfonyloxy})\text{tricyclo}[5.1.0.0^{2,4}]\text{octan-3,8-dicarbonsäure-dimethylester}$ (**41c**): 0.80 g (3.1 mmol) **41a** werden in Pyridin mit überschüssigem *p*-Toluolsulfonylchlorid bei Raumtemp. 4 d belassen. Nach üblicher Aufarbeitung fällt ein schwarzbraunes Öl an, das mit Benzol an Kieselgel ($35 \times 2 \text{ cm}$) chromatographiert wird. Man isoliert – neben nicht umgesetztem Tosylchlorid – 620 mg eines hellbraunen Feststoffs, der durch PSC (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 15:1) aufgetrennt wird. Aus der Zone mit R_f ca. 0.75 gewinnt man 390 mg (22%) kristallines **41c**, Schmp. 182–185°C, aus der Zone mit $R_f = 0.3$ 90 mg nicht-kristallines Produkt, nach $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ein Monotosylat. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1723 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1365 (S=O), 1175 (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.65$ (d, *o*-H), 7.25 (d, *m*-H), 4.35 (m, 5-, 6-H), 3.60 (s, OCH_3), 2.45 (s, Tos- CH_3), 2.2–1.6 (m, 1-, 2-, 4-, 7-H), 1.17 (m, 3-, 8-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (564.5) Ber. C 55.32 H 5.00 S 11.34

Gef. C 55.16 H 5.19 S 11.20

$(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha)-/(1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\beta,6\beta,7\alpha,8\alpha)-5,6\text{-Dihydroxytricyclo}[5.1.0.0^{2,4}]\text{octan-3,8-dicarbonitril}$ (**41d**/**43d**): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 2.50 g (16.0 mmol) **39e** in 250 ml Aceton und 100 ml Ethanol werden während 45 min 120 ml einer wäßrigen Lösung von 5.20 g KMnO_4 (33.0 mmol) und 10.0 g (83.0 mmol) MgSO_4 getropft. Nach Entfärbung der Lösung wird ausgefallenes MnO_2 durch Einleiten von SO_2 reduziert. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit 50 ml Ethanol werden die organischen Solventien i. Vak. entfernt (max. Badtemp. 50°C), und ausgefallenes Edukt wird abgesaugt (560 mg, 3.6 mmol, 23%). Die wäßrige Phase wird $4 \times$ mit je 75 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO_4), und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Chromatographisch (Kieselgel $3 \times 20 \text{ cm}$, $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 50:1) isoliert man 810 mg (27%) **43d** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.26] sowie 790 mg (26%) **41d** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.23].

41d: Farblose Kristalle, Schmp. 189–190°C ($\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 3:1). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3515 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3370 (OH), 3055 (C–H), 2218 (CN), 1407 (C–C), 1336 (C–O), 1247 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.51$ (d, 5-, 6-H), 2.16 (m, 1-, 2-H), 1.64 (m, 4-, 7-H), 1.41 (m, 3-, 8-H).

43d: Farblose Kristalle, Schmp. 199–200°C ($\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ 3:1). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3058 (C–H), 2945 (C–H), 2908 (C–H), 2238 (CN), 1408 (C–C), 1292 (C–O), 1138 (C–O), 1072 (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 4.03$ (dd, 5-, 6-H), 2.11 (m, 1-, 2-H), 1.98 (m, 3-, 8-H), 1.76 (m, 4-, 7-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73

41d: Gef. C 62.46 H 5.35 N 14.49

43d: Gef. C 62.87 H 5.34 N 14.74

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β ,7 α ,8 α)-5,6-Diacetytricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-3,8-dicarbonitril (**41e/43e**): Wegen zu geringer *R_f*-Unterschiede der Acetate erfolgt die Acetylierung der Diole **41d/43d** separat. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt analog zu **41b/43b**, 88% **41d** [*R_f* (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.53], 90% **43d** [*R_f* (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.50].

41e: Farblose Kristalle, Schmp. 239–240°C (CHCl₃). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ (C–H), 3035 (C–H), 2960 (CH₃), 2238 (CN), 1730 [(C=O)OR], 1430 (C–C), 1252 (C–O), 1230 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.81 (br, 5-, 6-H), 2.28 (m, 1-, 2-H), 2.12 (s, CH₃), 1.82 (m, 4-, 7-H), 1.15 (m, 3-, 8-H).

43e: Farblose Kristalle, Schmp. 159°C (Cyclohexan/Ethylacetat 7:3). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3072 cm⁻¹ (C–H), 2942 (C–H), 2230 (CN), 1742 [(C=O)OR], 1428 (C–C), 1366 (C–O), 1232 (C–O), 1221 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.41 (dd, 5-, 6-H), 2.23 (m, 1-, 2-H), 2.10 (s, CH₃), 1.90 (m, 4-, 7-H), 1.65 (m, 3-, 8-H).

C₁₄H₁₄N₂O₄ (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21

41e: Gef. C 60.71 H 5.12 N 10.27

43e: Gef. C 60.69 H 5.05 N 10.05

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-5,6-Bis(phenylsulfonyloxy)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-3,8-dicarbonitril (**41f**): Zur Lösung von 275 mg (1.5 mmol) **41d** in 10 ml Pyridin gibt man wenig 4-(Dimethylamino)pyridin, dann bei 0°C 0.75 ml (5.8 mmol) frisch destilliertes Benzolsulfonylchlorid. Man beläßt 24 h bei Raumtemp. Nach Einengen i. Vak. wird der feste Rückstand in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung 2 × mit je 20 ml 2 N H₂SO₄ sowie 20 ml ges. NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. Vak. trennt man chromatographisch (Kieselgel, 2 × 20 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 7:3) 620 mg (88%) **41f** [*R_f* (CHCl₃/Methanol 25:1) = 0.36] und nach Wechsel des Laufmittels (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 10:10:1) 50 mg (10%) Monophenylsulfonat [*R_f* (CHCl₃/Methanol 25:1) = 0.20].

41f: Farblose Kristalle, Schmp. 176°C (Methanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹ (C–H), 2238 (CN), 1448 (C–C), 1370 (OSO₂), 1190 (OSO₂), 1183 (OSO₂), 1007, 903, 798, 756 (aromat. C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.86–7.51 (m, 10H), 3.8–4.8 (br., 5-, 6-H), 2.26 (m, 1-, 2-H), 1.2–2.2 (br., 4-, 7-H), 0.94 (m, 3-, 8-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50°C): δ = 136.2 (s-C), 134.7 (m-C), 129.7 (p-C), 128.0 (o-C), 117.5 (CN), 72.9 (C-5, -6), \approx 22.4 (C-4, -7), 17.9 (C-1, -2), 6.9 (C-3, -8); *J*_{1,C} = *J*_{2,C} = 172; *J*_{3,C} = *J*_{8,C} = 172; *J*_{4,C} = *J*_{7,C} = 166; *J*_{5,C} = *J*_{6,C} = 152.

C₂₂H₁₈N₂O₆S₂ (470.5)

Ber. C 56.16 H 3.86 N 5.95 S 13.63

Gef. C 56.00 H 3.91 N 5.93 S 13.60

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-6-Hydroxy-5-(phenylsulfonyloxy)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-3,8-dicarbonitril (**41**): R¹ = CN, R² = H, R² = SO₂Ph): Schmp. 174–175°C (Aceton) (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3528 cm⁻¹ (OH), 2236 (CN), 1445 (C–C), 1318 (OSO₂), 1179 (C–O), 1168 (C–O), 1091 (OSO₂), 1065 (OSO₂), 1043 (OSO₂), 963, 755 (aromat. C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃/CD₃OD): δ = 8.01–7.55 (m, 5H), 4.38 (br., 5-H*), 3.59 (br., 6-H*), 2.14 (m, 1-H), 1.68 (m, 4-, 7-H), 1.42 (dd, 3-H**), 1.39 (dd, 8-H**).

C₁₆H₁₄N₂O₄S (330.4)

Ber. C 58.17 H 4.27 N 8.48 S 9.70

Gef. C 57.46 H 4.28 N 8.36 S 9.56

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-5,6-(Isopropylidendioxy)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-3,8-dicarbonitril (**41g**): 230 mg (1.0 mmol) **41d** werden in 5 ml 2,2-Dimethoxypropan suspendiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure beläßt man 24 h bei Raumtemp. und filtriert vom ausgefallenen Produkt ab. Das Filtrat wird

in 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung 2 × mit je 10 ml ges. NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen (MgSO₄), Einengen i. Vak. und Kristallisation aus CHCl₃ 196 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. 231°C (CHCl₃). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹ (C–H), 2982 (CH₃), 2938 (CH₃), 2874 (CH₃), 2235 (CN), 1387 (C[CH₃]₂), 1366 (C[CH₃]₂), 1238 (C–O), 1223 (C–O), 1168 (C–O), 1078 (C–O), 1065 (C–O), 1056 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 (s, 5-, 6-H), 2.26 (m, 1-, 2-H), 1.76 (m, 4-, 7-H), 1.47 (s, CH₃), 1.35 (s, CH₃), 0.72 (m, 3-, 8-H).

C₁₃H₁₄N₂O₂ (230.2) Ber. C 67.81 H 6.13 N 12.17

Gef. C 67.38 H 6.05 N 12.07

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,7 α ,8 α)-3-(Trimethylsilyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-en-3,8-dicarbonitril (**47b**): Zur auf –78°C gekühlten Lösung von 2.24 g (14.4 mmol) **39e** in 75 ml THF gibt man 3.83 ml (30.8 mmol) TMSCl und tropft über eine Kanüle 29.0 ml einer auf –78°C gekühlten 0.5 M LDA-Lösung zu. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung dunkel, bleibt aber klar. Nach 5 min wird mit 60 ml 0.5 N *p*H-7-Puffer versetzt und die wäßrige Phase 4 × mit je 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen i. Vak. und Trocknen im Hochvak. wird das ölige Gemisch chromatographisch (Kieselgel, 4 × 30 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 4:1) getrennt in 2.66 g (11.7 mmol, 81%) **47b** [Schmp. 109–110°C (Diethylether), *R_f* (Cyclohexan/Ethylacetat 3:2) = 0.44] und 230 mg (10%) **39e**. – **47b**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3075 cm⁻¹ (Vinyl-C–H), 3040 (C–H), 2955 (CH₃), 2235 (CN), 2200 (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.31 (dd, 6-H), 6.12 (dd, 5-H), 2.38 (dd, 8-H), 2.22 (m, 1-H), 1.97 (ddd, 7-H), \approx 1.7 (m, 2-, 4-H), 0.19 (s, 3 CH₃); *J*_{1,2} = 7.5; *J*_{1,7} = 7.8; *J*_{1,8} = 5.2; *J*_{4,5} = 3.8; *J*_{5,6} = 10.8; *J*_{6,7} = 3.8; *J*_{7,8} = 4.2.

C₁₃H₁₆N₂Si (228.4) Ber. C 68.37 H 7.06 N 12.27

Gef. C 68.91 H 7.06 N 12.21

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 α)-6-(Trimethylsilyl)-3-oxatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-6,9-dicarbonitril (**48**): 3.15 mg (2.1 ml, 15.0 mmol) TFA werden mit 0.65 g (0.47 ml, 1.9 mmol) H₂O₂ bei 0°C 15 min gerührt. Nach langsamer Zugabe von 3.45 g K₂HPO₄ und 2.7 g KH₂PO₄ (je 10.0 mmol) (Vorsicht, exotherme Reaktion!) wird die auf 0°C gekühlte Lösung von 2.28 g (10.0 mmol) **47b** in 100 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Man beläßt 5 h bei Raumtemp., gibt nach DC-Kontrolle evtl. noch wenig Trifluorperessigsäure bis zu vollständigem Umsatz hinzu, verdünnt mit 200 ml CH₂Cl₂, fügt die Lösung von 2.0 g (10.5 mmol) Na₂S₂O₅ in 100 ml Wasser zu und rührt 15 min. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase 2 × mit je 150 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden 3 × mit je 100 ml ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen i. Vak. wird der farblose, viskose Rückstand in wenig Ether aufgenommen, wonach **48** (2.06 g, 8%) auskristallisiert, Schmp. 129–130°C (Diethylether). Chromatographisch isoliert man aus der Mutterlauge (Kieselgel 2 × 20 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 7:3) weitere 98 mg **48** sowie 23 mg **40b**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3035 cm⁻¹ (C–H), 2955 (CH₃), 2240 (CN), 2205 (CN), 1430 (C–C), 1250 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.48 (m, 4-H*), 3.39 (m, 2-H*), 3.00 (dd, 9-H), 2.09 (m, 8-H), 1.97 (dd, 1-H), \approx 1.60 (m, 5-, 7-H), 0.19 (s, 3 CH₃); *J*_{1,2} = 4.5; *J*_{1,8} = 8.5; *J*_{1,9} = 4.5; *J*_{2,4} = 3.9; *J*_{4,5} = 4.5; *J*_{8,9} = 4.8.

C₁₃H₁₆N₂OSi (244.4) Ber. C 63.90 H 6.60 N 11.46

Gef. C 63.48 H 6.57 N 11.22

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-5,6-Dihydroxy-3-(trimethylsilyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-3,8-dicarbonitril (**49**): Zur auf 0°C gekühlten Lösung von 0.23 g (1.0 mmol) **47b** in 25 ml Aceton und 10 ml Ethanol werden während 45 min 12 ml einer wäßrigen Lösung von 520 mg KMnO₄ (3.3 mmol) und 1.0 g (8.3 mmol) MgSO₄ getropft.

Nach Entfärbung der Lösung wird ausgefallenes MnO_2 durch Einleiten von SO_2 reduziert. Nach Filtration und Waschen des Rückstandes mit 5 ml Ethanol werden die organischen Solventien i. Vak. entfernt (max. Badtemp. 50°C). Die wäßrige Phase wird $10\times$ mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die organischen Phasen werden nach Trocknen (MgSO_4) i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 30 ml Et_2O versetzt. Das Festprodukt wird abgesaugt und mit 10 ml Et_2O gewaschen (110 mg). Nach Einengen des Filtrates wird der Rückstand chromatographiert (Kieselgel 1.5×20 cm), auf 58 mg (25%, 0.25 mmol) **47b** (Cyclohexan/Ethylacetat 7:3) folgen mit CHCl_3 /Methanol (25:1) weitere 18 mg **49**, [R_f (CHCl_3 /Methanol 25:1) = 0.30], insgesamt 49%, farblose Kristalle, Schmp. $158-159^\circ\text{C}$ (Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2952 (CH_3), 2900 (CH_2), 2234 (CN), 2208 (CN), 1249 (C—O), 1078 (C—O), 1025 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 4.00$ (dd, 6-H), 3.24 (dd, 5-H), 2.10 (dd, 8-H), ≈ 1.9 (m, 1-, 7-H), 1.74 (dd, 2-H), 1.24 (dd, 4-H), 0.07 (s, 3 CH_3); $J_{1,2} = 6.8$; $J_{1,8} = 4.5$; $J_{2,4} = 9.0$; $J_{4,5} = 5.7$; $J_{5,6} = 3.0$; $J_{6,7} = 3.0$; $J_{7,8} = 4.5$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (262.4) Ber. C 59.51 H 6.90 N 10.68
Gef. C 59.48 H 6.84 N 10.68

DL-syn-(1 α ,6 α ,7 α ,8 α)-6-Hydroxytetracyclo[5.1.0.0 2,4 .0 3,5]octan-3,8-dicarbonitril (52a): Zur auf -50°C gekühlten Lösung von 206 mg (1.2 mmol) **40b** in 10 ml THF gibt man 4.8 ml einer frisch bereiteten, auf -78°C gekühlten 0.5 M LDA-Lösung, läßt noch 5 min rühren und versetzt dann mit 20 ml 0.1 N pH-7-Puffer. Die wäßrige Phase wird $3\times$ mit je 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO_4). Nach Einengen i. Vak. trennt man chromatographisch (Kieselgel 2×20 cm, Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 10:10:1): Neben 20 mg **40b** (0.12 mmol, 10%) 162 mg (79%) **52a** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat/Methanol 5:5:1) = 0.35] als leicht gelbliches Öl. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 3446 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2916 (C—H), 2228 (CN), 1106 (C—O), 1032 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.95$ (d, 6-H), 3.58 (ddd, 2-H), 3.10 (dddd, 5-H), 2.95 (dd, 4-H), 1.89 (ddd, 1-H), 1.44 (dd, 8-H), 1.36 (ddd, 7-H); $J_{1,2} = 3.6$; $J_{1,7} = 9.0$; $J_{1,8} = 3.6$; $J_{2,4} = 3.2$; $J_{2,5} = 3.6$; $J_{4,5} = 3.2$; $J_{5,6} = 3.3$; $J_{5,7} \approx 1$; $J_{6,7} \approx 0$; $J_{7,8} = 5.2$.

DL-syn-(1 α ,6 α ,7 α ,8 α)-6-Acetoxytetracyclo[5.1.0.0 2,4 .0 3,5]octan-3,8-dicarbonitril (52b): Die Lösung von 34 mg (0.2 mmol) **52a** in 2 ml Pyridin wird bei Raumtemp. mit 2 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 24 h wird überschüssiges Reagens im Hochvak. entfernt, der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung $2\times$ mit je 10 ml 2 N H_2SO_4 sowie 10 ml ges. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4) und i. Vak. eingengt. Nach Chromatographie (Kieselgel 1.5×15 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 3:2) 32 mg (76%) **52b** [R_f (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) = 0.40], farbloses Öl. — IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu} = 2918 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3), 2228 (CN), 1735 ([C=O]OR), 1231 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.04$ (d, 6-H), 3.58 (ddd, 2-H), 3.22 (dddd, 5-H), 2.88 (dd, 4-H), 2.12 (s, CH_3), 1.90 (ddd, 1-H), 1.48 (ddd, 7-H), 1.33 (dd, 8-H); $J_{1,2} = 3.7$; $J_{1,7} = 9.0$; $J_{1,8} = 3.8$; $J_{2,4} = 3.3$; $J_{2,5} = 3.5$; $J_{4,5} = 3.5$; $J_{5,6} = 3.3$; $J_{5,7} = 1.0$; $J_{6,7} \approx 0$; $J_{7,8} = 5.1$.

DL-syn-(1 α ,6 α ,7 α ,8 α)-6-(Phenylsulfonyloxy)tetracyclo[5.1.0.0 2,4 .0 3,5]octan-3,8-dicarbonitril (52c)

a) Aus **41f**: Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 120 mg (0.25 mmol) **41f** in 4 ml THF gibt man 0.50 ml einer frisch bereiteten, ebenfalls auf -78°C gekühlten 0.5 M LDA-Lösung in THF. Während der Zugabe färbt sich die Reaktionsmischung dunkel, bleibt aber klar. Nach 2 min wird mit 10 ml 0.1 N pH-7-Puffer versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Die wäßrige Phase wird $3\times$ mit je 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO_4) und i. Vak. eingengt. Chromatographisch

(Kieselgel 1.5×15 cm, CHCl_3) erhält man zuerst 25 mg (32%) **52c**, dann 35 mg (30%) **41f**.

b) Aus **52a**: Zur Lösung von 344 mg (2.0 mmol) **52a** und 0.5 ml Triethylamin in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C 0.39 ml (3.0 mmol) frisch destilliertes Benzolsulfonylchlorid. Man rührt 24 h bei Raumtemp. und entfernt anschließend CH_2Cl_2 und überschüssiges Triethylamin i. Vak. Der Rückstand wird in 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und $2\times$ mit je 10 ml 2 N H_2SO_4 sowie 10 ml ges. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen (MgSO_4) und Einengen i. Vak. wird der Rückstand chromatographiert (Kieselgel 2×20 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 3:2). Nach Kristallisation aus Aceton 475 mg (76%) farblose Kristalle, Schmp. 158°C (Aceton) (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3112 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 3075 (C—H), 2220 (CN), 2212 (CN), 1357 (OSO_2), 1186 (C—O), 922, 820, 746 (aromat. C—H). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.6-8.0$ (m, 5H), 4.76 (d, 6-H), 3.56 (ddd, 2-H), 3.19 (dddd, 5-H), 2.96 (t, 4-H), 1.91 (ddd, 1-H), 1.49 (ddd, 7-H), 1.28 (dd, 8-H); $J_{1,2} = 3.7$; $J_{1,7} = 8.7$; $J_{1,8} = 4.2$; $J_{2,4} = 3.0$; $J_{2,5} = 3.7$; $J_{4,5} = 3.3$; $J_{5,6} = 3.3$; $J_{5,7} = 1.5$; $J_{6,7} \approx 0$; $J_{7,8} = 5.1$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (312.3)
Ber. C 61.53 H 3.87 N 8.97 S 10.26
Gef. C 61.73 H 3.86 N 8.92 S 10.33

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 α)-6-Methyl-3-oxatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 3,7]nonan-6,9-dicarbonitril (53): Zur auf -78°C gekühlten Lösung von 172 mg (1.0 mmol) **40b** in 10 ml THF gibt man 2.1 ml einer frisch bereiteten, auf -78°C gekühlten 0.5 M Lösung von LDA in THF und dann 0.62 ml CH_3I (10.0 mmol). Nach Zugabe von 20 ml 0.2 N pH-7-Puffer, Extraktion von drei 20-ml-Portionen CH_2Cl_2 , Trocknen (MgSO_4) und Einengen i. Vak. wird der Rückstand mit 50 ml Et_2O versetzt, ausgefallenes **40b** (115 mg, 67%) abgesaugt und das Filtrat nach Einengen chromatographiert [Kieselgel 1×15 cm, Cyclohexan/Ethylacetat (4:1), R_f (**53**) = 0.46]. Als einziges Produkt kann **53** (20 mg, 11%) isoliert werden. Farblose Kristalle, Schmp. $147-148^\circ\text{C}$ (CH_2Cl_2 /Diethylether). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 2936 (CH_3), 2236 (CN), 2208 (CN), 1448 (C—C), 1249 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (m, 2-H*), 3.21 (m, 4-H*), 2.10 (m, 7-H**), ≈ 1.9 (m, 1-, 5-, 8**-H), 1.78 (dd, 9-H), 1.45 (s, CH_3); $J_{1,9} = 4.5$; $J_{2,4} = 3.8$; $J_{8,9} = 4.5$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.04
Gef. C 70.86 H 5.45 N 15.20

DL-(3 α ,4 α ,5 α ,7 α)-7-Fluortetracyclo[4.2.0.0 2,8 .0 3,5]octan-1,4-dicarbonitril (56b): 83 mg TBAF $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) werden in der Dry-Box unter Stickstoff in einen mit einem Rührmagneten versehenen 10-ml-Kolben abgewogen und über eine durch ein Septum gestochene Kanüle bei $40-50^\circ\text{C}$ i. Vak. (0.1 Torr) 6 h getrocknet. Das Salz schmilzt zu einer glasartigen Masse, die Auswaage ergibt 65.8 mg Inhalt, d.h. das Salz hat eine Zusammensetzung TBAF $\cdot 0.4 \text{ H}_2\text{O}$. Hierzu gibt man mittels Kanüle die auf 0°C gekühlte Lösung von 78 mg (0.25 mmol) **52c** in 5 ml THF. Die dunkelbraune Lösung wird nach 5 h aufgearbeitet (10 ml 0.1 N pH-7-Puffer, $3\times$ Ausschütteln mit jeweils 15 ml CH_2Cl_2) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Flashchromatographisch (Kieselgel 1×15 cm, CHCl_3) eluiert man ein Gemisch, aus dem durch weitere sorgfältige Chromatographie (Kieselgel 1×20 cm, Cyclohexan/Ethylacetat 7:3) 24 mg (56%) **56b**, farblose Kristalle, Schmp. $173-175^\circ\text{C}$ (Aceton/Diethylether), abgetrennt werden können. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2982 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 2230 (CN), 2202 (CN), 1271 (C—F), 1251 (C—F), 1219 (C—F). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.04$ (ddd, 7-H), 3.48 (ddd, 6-H), 2.94 (m, 8-H), 2.78 (d, 2-H), 2.27 (ddd, 3-H), 1.86 (m, 5-H), 1.36 (ddd, 4-H); $J_{2,3} = 0.9$; $J_{2,8} = 5.7$; $J_{3,4} = 2.5$; $J_{3,5} = 6.5$; $J_{4,5} = 2.5$; $J_{5,6} = 1.8$; $J_{6,7} = 4.2$; $J_{7,8} = 7.2$; $J_{7,F} = 57.0$.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{FN}_2$ (174.2) Ber. C 68.96 H 4.05 N 16.08
Gef. C 68.12 H 4.29 N 16.16

syn-Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-3,8-dicarbonitril (58): 124 mg (0.4 mmol) **52c** werden in 20 ml THF in der Wärme gelöst. Bei 30 °C wird eine Lösung von 0.082 ml (58 mg, 0.4 mmol) HMDS und 0.17 ml *n*BuLi (2.42 M in Hexan, 0.4 mmol) in 4 ml THF hinzugespritzt. Nach 2 min wird mit 20 ml 0.1 N pH-7-Puffer versetzt, die wäßrige Phase 3 × mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt. Nach Flash-Chromatographie (CHCl₃) und Umkristallisieren 12 mg (19%) **58**, farblose Kristalle, Schmp. 232 °C (Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3092 cm⁻¹ (C—H), 2212 (CN), 1449 (C—C). — ¹H-NMR (C₂H₅N): s. Tab. 3; δ = 2.87 (m, 1-, 2-, 5-, 6-H), 2.80 (m, 4-, 8-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tab. 3, δ = 117.3 (CN). — MS (EI): u. a. *m/z* (%) = 154 (12) [M⁺], 127 (82) [M⁺ - 1 - CN], 76 (94) [C₄H₂CN⁺], 50 (100) [C₄H₄⁺].

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,7 α ,8 α)-5-(Phenylsulfonyloxy)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-3,8-dicarbonitril (61): Zur auf 0 °C gekühlten Lösung von 120 mg (0.25 mmol) **41f** in 4 ml THF gibt man über eine Kanüle solange tropfenweise eine 1 M Lösung von *t*BuOK in THF, bis die inzwischen gelblich-trübe Lösung an der Eintropfstelle dunkel einfärbt. Nach Versetzen mit 10 ml pH-7-Puffer, dreimaliger Extraktion mit insgesamt 30 ml CH₂Cl₂ und Trocknen der organischen Phase (MgSO₄) wird i. Vak. eingengt. Chromatographisch (Kieselgel 1.5 × 15 cm, CHCl₃) erhält man 36 mg (46%) **61** [*R_f* (CHCl₃) = 0.46], 26 mg (22%) **41f** und 7 mg **52c** (9%). — **61**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (Vinyl-C—H), 2234 (CN), 1446 (C—C), 1367 (OSO₂), 1189 (OSO₂), 1117 (C—O), 1088 (C—O), 1065 (C—O), 753 (aromat. C—H). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.02–7.73 (m, 5H), 5.23 (m, 6-H), 1.35 (m, 4-H), 1.26 (m, 2-H), 1.13 (m, 7-H), 1.04 (m, 1-H), -0.01 (dd, 3-H), -0.29 (dd, 8-H); *J*_{1,2} = 7.5; *J*_{1,7} = 8.5; *J*_{1,8} = 4.5; *J*_{2,3} = 4.5; *J*_{2,4} = 8.5; *J*_{3,4} = 4.2; *J*_{6,7} = 4.8; *J*_{7,8} = 4.5.

DL-syn-(1 α ,6 α ,7 α ,8 α)-6-(Phenylsulfonyloxy)-8-(trimethylsilyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3,8-dicarbonitril (62): Zur Lösung von 62 mg (0.2 mmol) **52c** in 4 ml THF gibt man 0.06 ml (0.5 mmol) TMSCl und tropft bei Raumtemp. über eine Kanüle 0.4 ml einer frisch bereiteten 0.5 M LBTA-Lösung. Während der Zugabe färbt sich die Reaktionsmischung dunkel, bleibt aber klar. Nach 2 min wird mit 5 ml 0.5 N pH-7-Puffer versetzt, die wäßrige Phase 4 × mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen i. Vak. und Trocknen im Hochvak. wird das Gemisch chromatographisch (Kieselgel, 1.5 × 20 cm, CHCl₃) in 190 mg (25%) **62** und 25 mg (40%) **52c** getrennt. **62**: Farblose Kristalle, Schmp. 150 °C (CHCl₃/Diethylether) (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm⁻¹ (C—H), 2222 (CN), 2213 (CN), 1369 (OSO₂), 1189 (OSO₂), 1176 (OSO₂), 936, 752 (aromat. C—H). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.60–7.94 (m, 5H), 4.66 (d, 6-H), 3.39 (dddd, 2-H), 3.03 (dddd, 5-H), 2.84 (dddd, 4-H), 1.42 (ddd, 1-H), 1.13 (ddd, 7-H), 0.04 (s, 3 CH₃); *J*_{1,2} = 4.2; *J*_{1,6} = 0.7; *J*_{1,7} = 8.0; *J*_{2,4} = 2.9; *J*_{2,5} = 3.5; *J*_{2,7} = 0.7; *J*_{4,5} = 2.9; *J*_{4,6} = 0.8; *J*_{5,6} = 2.8; *J*_{5,7} = 1.3; *J*_{6,7} ≈ 0.

C₁₉H₂₀N₂O₃SSi (384.5)

Ber. C 59.35 H 5.24 N 7.29 S 8.34

Gef. C 59.21 H 5.26 N 7.32 S 8.39

CAS-Registry-Nummern

1: 35434-67-4 / **14**: 58987-16-9 / (±)-**15b**: 133887-43-1 / (±)-**15c**: 133887-44-2 / (±)-**15d**: 133887-46-4 / (±)-**16**: 133962-83-1 / (±)-**17b**: 133887-47-5 / (±)-**17c**: 133887-48-6 / (±)-**17d**: 133887-49-7 / (±)-**19b**: 133962-84-2 / (±)-**19c**: 133962-85-3 / (±)-**19d**: 133962-86-4 / (±)-**20d**: 133962-87-5 / (±)-**21a**: 133887-50-0 / (±)-**21b**: 133887-51-1 / (±)-**21c**: 133887-52-2 / (±)-**21d**: 133962-91-1 / (±)-**22a**: 133962-88-6 / (±)-**22b**: 133962-89-7 / (±)-**22c**: 133962-90-0 / **24**: 105263-96-5 / **26a**: 133887-54-4 / **26b**: 133887-55-5 / (±)-**27**: 133887-53-3 / **28**: 133909-42-9 / (±)-**32**: 133887-

56-6 / (±)-**33**: 133962-92-2 / (±)-**34**: 133962-93-3 / (±)-**35**: 133887-57-7 / (±)-**36**: 133887-58-8 / **39a**: 114811-54-0 / **39b**: 58383-69-0 / **39c**: 67659-08-9 / **40a**: 58383-70-3 / **40b**: 67659-09-0 / **41a**: 133887-59-9 / **41b**: 133962-95-5 / **41c**: 133887-60-2 / **41d**: 133887-61-3 / **41e**: 133887-62-4 / **41f**: 133909-43-0 / **41g**: 133887-64-6 / **41** (*R*¹ = CN, *R*² = H, *R* = SO₂Ph): 133887-63-5 / **42a**: 67673-17-0 / **42b**: 67673-18-1 / **43a**: 133962-94-4 / **43b**: 133962-96-6 / **43d**: 134001-54-0 / **43e**: 133962-97-7 / (±)-**47b**: 133887-65-7 / (±)-**48**: 122876-38-4 / (±)-**49**: 133887-66-8 / (±)-**52a**: 133887-67-9 / (±)-**52b**: 133909-44-1 / (±)-**52c**: 133909-45-2 / (±)-**53**: 133887-68-0 / (±)-**56b**: 133887-69-1 / **58**: 105263-97-6 / (±)-**61**: 133887-70-4 / (±)-**62**: 133909-46-3 / Me₂S⁺CH₂CN · PF₆⁻: 133887-45-3 / Me₂S = CHCO₂Et: 133887-71-5 / MeSCH₂CN: 35120-10-6 / Cyclooctatetraen: 629-20-9

* Herrn Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet.

- L. R. Smith, *J. Chem. Educ.* **55** (1978) 569; A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **31** (1986) 679, 695.
- K. Hassenrück, H.-D. Martin, R. Walsh, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1125.
- P. E. Eaton, K. Pramod, R. Gilardi, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 5746, und dort zitierte Literatur; G. W. Griffin, A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **89** (1989) 997.
- B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, H. Irngartinger, U. Reifenstahl, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1777, nachstehend.
- K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **98** (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 312.
- J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8566; 8576 und dort zitierte Literatur.
- Hydrocarbon Thermal Isomerizations* (J. J. Gajewski, Hrsg.), S. 229, Academic Press, New York 1981; vgl. G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1965.
- L. T. Scott, M. Jones, *Chem. Rev.* **72** (1972) 181; A. Greenberg, J. L. Liebman, *Strained Organic Molecules*, S. 1ff, Academic Press, New York 1978; G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, Cambridge 1978.
- L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6366; M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam, C. D. Nenitescu, *Chem. Ber.* **97** (1964) 382.
- M. Christl, R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4494; M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **42** (1986) 1585.
- G. E. Gream, L. R. Smith, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3461.
- K. Yano, *Tetrahedron Lett.* **15** (1974) 1861.
- A. Otterbach, H. Musso, *Angew. Chem.* **99** (1987) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 554.
- Solche carbo(hetero)cyclischen B-Gerüste werden in Umkehrung der b-Route durch substituierende Öffnung (aktivierter) b-Bindungen in 3,8-disubstituierten (Dihetero)Octabisvalenen gewonnen^{4,15}.
- C. Rücker, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1629; C. Rücker, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **97** (1985) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 411.
- H. H. Wassermann, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2770; E. Osawa, K. Aigami, Y. Inamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 181.
- M. Christl, M. Lechner, *Angew. Chem.* **87** (1975) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 765; R. T. Taylor, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2741; D.-R. Handreck, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1989.
- H. Bingmann, H. Prinzbach, unveröffentlicht; H. Bingmann, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1978; vgl. M. Christl, R. Nusser, C. Herzog, *Chem. Ber.* **121** (1988) 309.
- M. Christl, G. Freitag, *Angew. Chem.* **88** (1976) 508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 493; H. Volz, J.-H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch, M. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1247; K. Yano, K. Yoshida, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 363; M. Isobe, K. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 2929.
- C. Rücker, B. Trupp, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4828.
- Auszüge aus *Diplomarbeit* (1985) und *Dissertation* (1990) von B. Trupp, Univ. Freiburg.
- H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 589; H. Prinzbach, H. Bingmann, H. Fritz, J. Markert, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatzky-Geiger, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *ibid.* **119** (1986) 616; W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1203.

- ²³⁾ H. Babsch, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4677; H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz, *ibid.* **1976**, 2129.
- ²⁴⁾ Vgl. Y. Sugihara, N. Morokoshi, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3887.
- ²⁵⁾ H. Bingmann, A. Beck, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1679.
- ²⁶⁾ M. A. Battiste, J. M. Coxon in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Hrsg.), S. 255ff, John Wiley & Sons, New York 1987; G. Boche, H. M. Walborsky, *ibid.*, S. 701ff; I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3895; G. Boche, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6925; G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277; E. Hahn, T. Maetzke, D. A. Plattner, D. Seebach, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2059.
- ²⁷⁾ H. M. Walborsky, J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2445; C. K. VanCantfort, R. M. Coates, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4331.
- ²⁸⁾ D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* **1982**, 138.
- ²⁹⁾ B. M. Trost, L. S. Melvin, *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York 1975.
- ³⁰⁾ H. C. Brown, S. Krishnamurty, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7159; S. Krishnamurty, H. C. Brown, *ibid.* **98** (1976) 3383.
- ³¹⁾ T. Netscher, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1986; T. Netscher, H. Prinzbach, *Synthesis* **1987**, 683; T. Netscher, R. Schwesinger, B. Trupp, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2115.
- ³²⁾ T. Adachi, Y. Yamada, I. Inoue, *Synthesis* **1977**, 45; H. Paulsen, H. Schmidt-Lewerkühne, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 959.
- ³³⁾ M. Christl, W. Buchner, *Org. Magn. Reson.* **11** (1978) 461, und dort zitierte Literatur; C. Rücker, H. Fritz, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 1103.
- ³⁴⁾ S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Hrsg.), S. 1121ff, John Wiley & Sons, New York 1987.
- ³⁵⁾ Vgl. $pK_a = 26.7$ für 2,2-Diphenylcyclopropancarbonitril in Methanol; H.-U. Wagner, G. Boche, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1339; A. C. Hopkinson, M. A. McKinney, M. H. Lien, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 513.
- ³⁶⁾ G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2022; R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 44; M. Christl, C. Herzog, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 187; S. R. Kass, P. K. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7899.
- ³⁷⁾ R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3442, 5284; R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *Can. J. Chem.* **63** (1985) 3505.
- ³⁸⁾ R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1167; H. Schlemper, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1990.
- ³⁹⁾ A.-D. Schlüter, H. Harnisch, J. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3513, und zitierte Literatur; W. E. Billups, M. M. Haley, G.-A. Lee, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1147.
- ⁴⁰⁾ Y. Sugihara, T. Sugimura, N. Saito, I. Murata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 537; vgl. M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2299.
- ⁴¹⁾ E. P. Blanchard, Jr., A. Cairncross, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 487; A. Cairncross, E. P. Blanchard, Jr., *ibid.* **88** (1966) 496; H. K. Hall, Jr., E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *ibid.* **93** (1971) 110.
- ⁴²⁾ Auszug aus den *Dissertationen* von H.-P. Böhm (1978) und D.-R. Handreck (1989), Univ. Freiburg.
- ⁴³⁾ H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely, H. V. Rivera, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1243; K.-H. Müller, C. Kaiser, M. Pillat, B. Zipperer, M. Froom, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2492; B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* **121** (1988) 757.
- ⁴⁴⁾ G. Kaupp, K. Rösch, *Angew. Chem.* **88** (1976) 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 163.
- ⁴⁵⁾ G. Lohaus, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2719; R. Graf, *Angew. Chem.* **80** (1968) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 172; H. Vorbrüggen, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1631.
- ⁴⁶⁾ E. M. Burgess, H. R. Penton, Jr., E. A. Taylor, W. M. Williams, *Org. Synth.* **56** (1977) 40; D. A. Claremon, B. T. Phillips, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2155.
- ⁴⁷⁾ Im Projekt „Tris- σ -homobenzole“ waren die *cis*-Isomeren (**42**) von herausragendem Interesse. Konventionell ließen sich aus *anti*-Epoxid **40a** außer **42a** auch die analogen *cis*-Aza- und *cis*-Thiatetracyclen gewinnen⁴³).
- ⁴⁸⁾ D.-R. Handreck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1351.
- ⁴⁹⁾ A. deMeijere, „Homologues of Barrelene, Bullvalene and Benzene: Concepts, Questions and Results“ in *Cage Hydrocarbons* (G. A. Olah, Hrsg.), S. 261, John Wiley, New York 1990.
- ⁵⁰⁾ M. Fletschinger, B. Zipperer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2517.
- ⁵¹⁾ H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2823.
- ⁵²⁾ R. R. Fraser, T. S. Mansour, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 331.
- ⁵³⁾ E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3455; R. F. Cunico, L. Bedell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4797.
- ⁵⁴⁾ W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3295.
- ⁵⁵⁾ D. G. Morris in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Hrsg.), S. 101ff, John Wiley & Sons, New York 1987.
- ⁵⁶⁾ P. Dowd, H. Irgartinger, *Chem. Rev.* **89** (1989) 985.
- ⁵⁷⁾ M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3908; M. Christl, *ibid.* **108** (1975) 2781.
- ⁵⁸⁾ G. L. Closs, R. B. Larrabee, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 287; M. D. Guillen, J. Gasteiger, *Tetrahedron* **39** (1983) 1331.
- ⁵⁹⁾ M. Christl, C. Herzog, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3045, 3067.
- ⁶⁰⁾ C. Rücker, H. Prinzbach, H. Irgartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565.
- ⁶¹⁾ M. Pomerantz, D. F. Hillenbrand, *Tetrahedron* **31** (1975) 217.
- ⁶²⁾ Für weitere „konjugierte“ Bis(bicyclobutane) s. W. R. Moore, C. R. Costin, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4910; R. Romer, I. Harnisch, A. Radu, A. Schoffer, G. Szeimies, G. Germain, I. Arrieta, *Chem. Ber.* **117** (1984) 925; L. A. Paquette, C. I. Lau, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2592.
- ⁶³⁾ J. M. Schulman, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6295.
- ⁶⁴⁾ M. Pomerantz, D. F. Hillenbrand, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5809; *Tetrahedron* **31** (1975) 217; M. Pomerantz, R. Fink, G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1975) 291; H. Finkelmeier, W. Lüttke, *ibid.* **100** (1978) 6261.
- ⁶⁵⁾ J.-H. Cho, M. Klessinger, U. Tecklenborg, K. Wilhelm, *Magn. Reson. Chem.* **23** (1985) 95.
- ⁶⁶⁾ H. Prinzbach, C. Rücker, T. Dietrich, W.-D. Braschwitz, W. Neidhart, in Vorbereitung.
- ⁶⁷⁾ A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4849.