

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 53¹⁾

4-Methylen-cyclopentene und 5-Methylen-cyclohexenone aus „Fischer-Carben“-Chromkomplexen, Allenen und Alkinen

Rudolf Aumann* und Beate Trentmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, W-4400 Münster

Eingegangen am 25. März 1991

Key Words: Cyclopentenes, 4-methylene-, synthesis of / Cyclohexenones, 5-methylene-, synthesis of / Tri(methylene)-methane chromium complexes / [3 + 2]Cycloadditions with tri(methylene)methane complexes / Carbene chromium complexes for organic synthesis

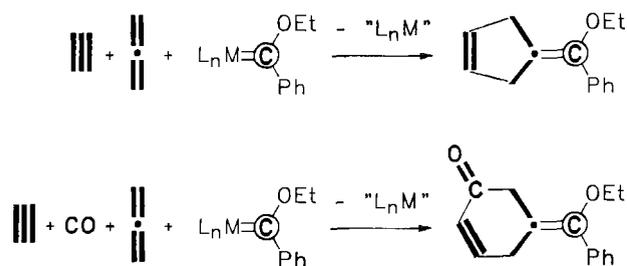
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 53¹⁾. – 4-Methylenecyclopentenes and 5-Methylenecyclohexenones from “Fischer Carbene” Chromium Complexes, Allenes, and Alkynes

A method is described for the two-step construction of 4-methylenecyclopentenes **6** and 5-methylenecyclohexenones **7** from Fischer carbene chromium complexes, allenenes, and alkynes. In the first step a tri(methylene)methane complex **3** is generated by the addition of the carbene chromium complex $(CO)_5Cr=C$

$C(OEt)Ph$ (**1**) to the allene **2**. The second step involves an addition of **3** to alkynes $HC\equiv CR$ [**5**: R = Ph (**a**), $SiMe_3$ (**b**)] at 75°C to give **6** and/or **7** in high chemical yields. The product ratios strongly depend on the substituents R.

Von den zahlreichen Verfahren zum Aufbau carbocyclischer Fünfringe sind [3 + 2]-Cycloadditionen von C_3 - an C_2 -Einheiten methodisch besonders interessant als Pedant zur Diels-Alder-Reaktion. An metallorganischen C_3 -Bausteinen wurden hierfür u. a. Allylstannane²⁾, 1-Metalla-1,3-diene³⁾ und Tri(methylen)-methan-Komplexe⁴⁾ eingesetzt. Wir berichten nunmehr über zweistufige Verfahren zum Aufbau von 4-Methylen-cyclopentenen und 5-Methylen-cyclohexenonen aus Fischer-Carbenkomplexen, Allenen und Alkinen (Schema 1). Dabei wird in der ersten Stufe aus einem Carbenkomplex und einem Allen ein Tri(methylen)-methan-Komplex hergestellt (Schema 2) und dieser in der zweiten Stufe unter [3 + 2]-Cycloaddition an ein Alkin addiert.

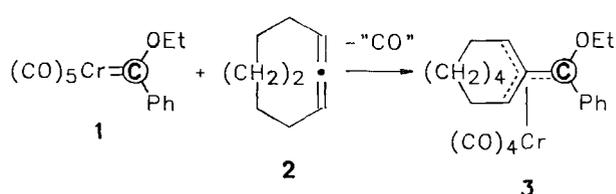
Schema 1. Bauprinzipien der zweistufigen Verfahren zum Aufbau von 4-Methylen-cyclopentenen bzw. 5-Methylen-cyclohexenonen aus Fischer-Carbenkomplexen, Allenen und Alkinen



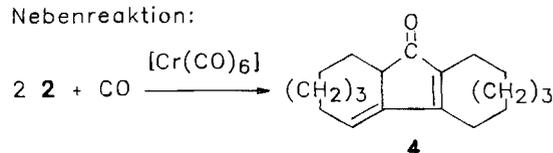
Wir verwendeten für unsere Untersuchungen den Tri(methylen)-methan-Chromkomplex **3** als C_3 -Baustein. Man erhält **3** in guten Ausbeuten durch Addition des Carben-

Chromkomplexes **1** an das cyclische Allen **2** bei 50°C (Schema 2)⁵⁾. Als Nebenreaktion tritt (in geringem Umfang) eine durch $Cr(CO)_6$ katalysierte Cyclocarbonylierung von **2** zum Cyclohexenon **4** ein^{5a,6)}. Im Gegensatz zu **3** waren die für [3 + 2]-Cycloadditionen bisher erprobten Tri(methylen)-methan-Komplexe entweder nicht in Substanz gefaßt und nur als reaktive Zwischenstufen postuliert worden^{4c,d)} bzw. sie lieferten keine guten Ausbeuten^{4a,b)}. Für unsere Untersuchungen stand erstmals ein vollständig charakterisierter und reaktiver Tri(methylen)methan-Chromkomplex **3** in kristalliner Form zur Verfügung. Wir konnten mit dieser Verbindung an einzelnen Beispielen Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten von [3 + 2]-Cycloadditionen an Alkine **5** und Alkene **8** studieren.

Schema 2. Aufbau des Tri(methylen)methan-Chromkomplexes **3** aus dem Carben-Chromkomplex **1** und dem cyclischen Allen **2**



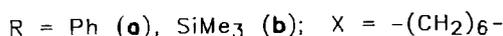
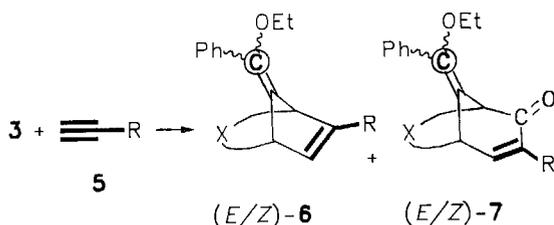
Nebenreaktion:



4-Methylencyclopentene 6 und 5-Methylencyclohexenone 7 durch [3 + 2]- bzw. [3 + 2 + 1]-Cycloadditionen von 3 an Alkine 5

4-Methylencyclopentene lassen sich z. B. durch [3 + 2]-Cycloadditionen von Methylencyclopropanen und Alkinen unter Nickel(0)-Katalyse in guten chemischen Ausbeuten, jedoch mit geringer Regioselektivität herstellen⁷⁾. Aus dem Tri(methylen)methan-Chromkomplex 3 und Alkinen 5 hingegen erhält man 4-Methylencyclopentene 6 und 5-Methylencyclohexenone 7 (Schema 3) mit hohen Chemo- und Regioselektivitäten (Tab. 1).

Schema 3. Addition von Alkinen 5 an den Tri(methylen)methan-Chromkomplex 3



Tab. 1. Produktzusammensetzung (laut ¹H-NMR-Analyse) bei der Umsetzung von 3 mit 5 in Abhängigkeit von Substituenten R und den Reaktionsbedingungen

5	R	RB ^{a)}	6:7	(Z/E)-6	(Z/E)-7	[6+7] (%) ^{b)}
a	Ph	Δ	9:4	nur (Z)	3:1	90
		hν	9:4	nur (Z)	3:1	90
		KG	nur 6	nur (Z)	—	85
b	SiMe ₃	Δ	nur 7	—	1:3	95
		hν	nur 7	—	1:3	95

^{a)} RB = Reaktionsbedingungen: Δ = thermisch, hν = photochemisch, KG = Thermolyse an Kieselgel. — ^{b)} Die Gesamtausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte.

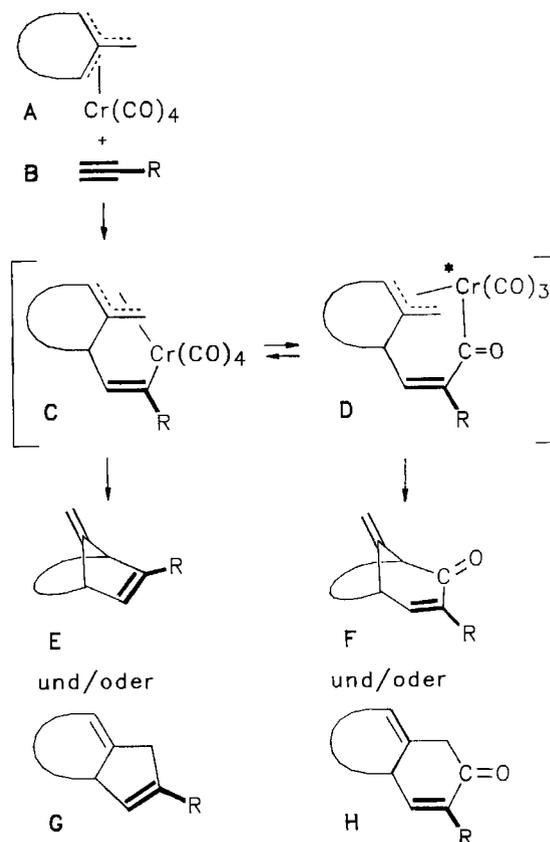
Das Produktverhältnis 6:7 hängt von der Größe des Substituenten R sowie den Reaktionsbedingungen ab (Tab. 1). 5a (R = Ph) bildet sowohl thermisch als auch photochemisch das 4-Methylencyclopenten (Z)-6a als Hauptprodukt in stereochemisch einheitlicher Form. Als Nebenprodukt entsteht ein 3:1-Gemisch aus 5-Methylencyclohexenonen (Z)-7a und (E)-7a. Führt man die Reaktion in fester Phase durch, wobei die Reaktanden an Kieselgel adsorbiert und erwärmt werden, so erhält man nur (Z)-6a. Bei diesem Verfahren ist die Aufarbeitung besonders einfach, da der Metallrest an Kieselgel haftet und lediglich (Z)-6a eluiert wird. Anders als 5a liefert 5b (R = SiMe₃) mit 3 bei thermisch sowohl als auch photochemisch induzierter Reaktion nur 7b, jedoch kein 6b.

Überlegungen zum Reaktionsablauf

Schema 4 zeigt einige prinzipielle Überlegungen zum Verlauf von [3 + 2]-Cycloadditionen von Tri(methylen)methan-Chromkomplexen A an (monosubstituierte) Alkine HC≡CR B. Wir führen die hohe Regioselektivität der Reaktion darauf zurück, daß im π-Allyl, σ-Komplex C (große) Substituenten R der Alkin-Einheit (bevorzugt) an der zum Metall benachbarten Position eingebaut werden und C im Gleichgewicht mit einem Insertionsprodukt D steht. Demnach sollten sich von C und D durch reduktive Eliminierung die Bicyclen E–H ableiten lassen. C und D könnten im Prinzip nach verschiedenen Verknüpfungsmustern (zu E und/oder G bzw. zu F und/oder H) cyclisieren. Tatsächlich erhält man aber bei der Umsetzung von 3 mit 5 nur die Bicyclen 6 und 7, d. h. ausschließlich Verbindungen vom Typ E und F. Die Ausbildung einer C,C-Bindung zum niedriger substituierten Kohlenstoff der Allyl-Einheit führen wir auf sterische Ursachen zurück. Sterische Effekte könnten auch im Fall R = SiMe₃ bevorzugt die Cyclocarbonylierung zu 7b gegenüber der reduktiven Eliminierung zu 6b bewirken.

than-Chromkomplexen A an (monosubstituierte) Alkine HC≡CR B. Wir führen die hohe Regioselektivität der Reaktion darauf zurück, daß im π-Allyl, σ-Komplex C (große) Substituenten R der Alkin-Einheit (bevorzugt) an der zum Metall benachbarten Position eingebaut werden und C im Gleichgewicht mit einem Insertionsprodukt D steht. Demnach sollten sich von C und D durch reduktive Eliminierung die Bicyclen E–H ableiten lassen. C und D könnten im Prinzip nach verschiedenen Verknüpfungsmustern (zu E und/oder G bzw. zu F und/oder H) cyclisieren. Tatsächlich erhält man aber bei der Umsetzung von 3 mit 5 nur die Bicyclen 6 und 7, d. h. ausschließlich Verbindungen vom Typ E und F. Die Ausbildung einer C,C-Bindung zum niedriger substituierten Kohlenstoff der Allyl-Einheit führen wir auf sterische Ursachen zurück. Sterische Effekte könnten auch im Fall R = SiMe₃ bevorzugt die Cyclocarbonylierung zu 7b gegenüber der reduktiven Eliminierung zu 6b bewirken.

Schema 4. Überlegungen zum Verlauf von [3 + 2]-Cycloadditionen eines Tri(methylen)methan-Chromkomplexes A an Alkine H≡CR B



Strukturzuordnung

Die Verbindungen 6 und 7 wurden anhand ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert. Im Einklang mit den angegebenen Strukturen befinden sich die chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale von Enoether-, Brückenkopf- und Carbonyl-Funktionen. Die Konfigurationen

der exocyclischen Doppelbindungen sowie die Position von R an den endocyclischen Doppelbindungen leiten wir aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungsbeziehungen zwischen den Brückenkopf-Protonen und den olefinischen Protonen ab. So folgt aus dem Betrag der 3J -Kopplung zwischen dem olefinischen Proton mit einem bestimmten Brückenkopf-Proton [(*E*)-7b: 4.7 Hz; (*E*)-7a: 5.0; (*Z*)-7a: 4.4; (*Z*)-7b: 4.0] die unmittelbare Nachbarstellung dieser Zentren. Eine 4J -Allyl-Kopplungskonstante wäre in diesem Fall kleiner. Bei der Konfigurations-Zuordnung der exocyclischen Doppelbindung gehen wir davon aus, daß das Brückenkopf-Proton durch den Anisotropie-Effekt einer *cis*-ständigen Phenylgruppe eine Tieffeld-Verschiebung erfährt. Entsprechend liegt bei (*Z*)-7b das Resonanzsignal desjenigen Brückenkopf-Protons, das eine Kopplung $^3J = 4.0$ Hz zu einem olefinischen Proton aufweist, bei $\delta = 3.84$, dasjenige des anderen Brückenkopf-Protons hingegen bei $\delta = 3.20$. In (*E*)-7b sind diese Beziehungen vertauscht (mit $\delta = 3.28$ und 3.98), und somit ist die Geometrie der exocyclischen Doppelbindung umgekehrt. Ähnlich wie bei 7b wurden die Konfigurationen von (*E/Z*)-7a sowie von (*Z*)-6a zugeordnet.

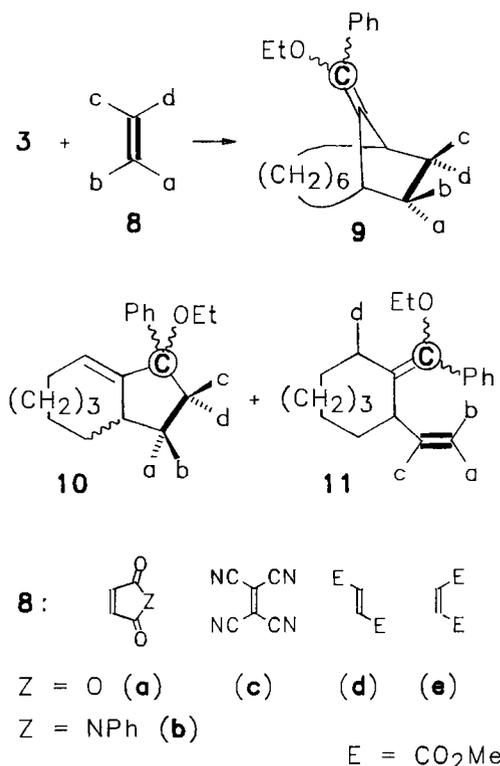
4-Methylen-cyclopentane 9 und 10 sowie 1,4-Diene 11 durch Addition von 3 an elektronenarme Alkene 8

Statistisch betrachtet können bei Reaktionen des Tri(methylen)methan-Komplexes 3 mit Alkinen 5 wegen der niederen Zahl von Freiheitsgraden nur wenige Isomere entstehen. Zusätzliche Freiheitsgrade ergeben sich bei Reaktionen von 3 mit Alkenen. Da aus der Regio- und Stereochemie Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf möglich sind, haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen auch [3 + 2]-Cycloadditionen von 3 mit Alkenen studiert. Um die Anzahl denkbarer Produkte von vornherein überschaubar einzuschränken, wurde 3 nur mit *symmetrischen* (und elektronenarmen) Alkenen 8a–e umgesetzt.

Wie aus Schema 5 hervorgeht, liefert 3 mit Alkenen 8 drei Arten von 1:1-Addukten, die sich aus einer Tri(methylen)methan- und Alken-Einheit zusammensetzen. Neben bicyclischen Produkten 9 und 10 (vgl. E und G in Schema 3) entstehen auch monocyclische Produkte 11. Produktverhältnisse und Ausbeuten sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Der Reaktionsverlauf und die Produktverteilung hängen stark vom jeweiligen Alken ab (Tab. 2). Maleinsäureanhydrid (8a) und *N*-Phenylmaleinimid (8b) bilden mit 3 bei 80 °C ausschließlich die Bicyclen 9a bzw. 9b (jeweils 90% Ausbeute), die das gleiche Kohlenstoff-Grundgerüst aufweisen wie 6. Rascher, wenngleich uneinheitlicher als mit 8a, b, verläuft die Addition von Tetracyanethen (8c) an 3. Sie ist bei 20 °C bereits nach wenigen Minuten beendet. Es entstehen jedoch zwei Regioisomere 9c und 10c, von denen letzteres ein Diastereomerenmisch (10:10' = 2:1) darstellt. Fumarsäure-dimethylester (8d) bildet mit 3 bei 80 °C keine Cycloadditionsprodukte (9d bzw. 10d), sondern nur Additionsprodukte 11d. Diese weisen jeweils *cis*-ständige Ester-Gruppen und unterschiedlich konfigurierte *exo*-Methylen-Gruppen [(*E*)/(*Z*) = 3:1] auf. Die Umsetzung von Maleinsäure-dimethylester (8e) mit 3 ist unübersichtlich, zumal

Schema 5. 1:1-Addukte 9, 10 und 11 bei der Umsetzung des Tri(methylen)methan-Komplexes 3 mit Alkenen 8



Tab. 2. Produktzusammensetzung (Integration von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen im Gemischspektrum) bei der Reaktion von 3 mit Alkenen 8a–e

8	9	10:10'	(<i>E/Z</i>)-11 ^{a)}	9:10:11	[9+10+11] (%) ^{b)}
a	1	—	—	—	90
b	1	—	—	—	90
c	1	2:1	—	2:3:0	50
d	—	—	3:1	—	95
e	1 ^{c)}	—	nur (<i>E</i>)	1:0:1	95

^{a)} Die Konfiguration der C=C(OEt)Ph-Doppelbindung der (*E*)/(*Z*)-Isomeren 11 konnte auch anhand von NOE-Messungen nicht eindeutig zugeordnet werden. — ^{b)} Gesamtausbeuten bezogen auf isolierte Verbindungen. — ^{c)} 9e konnte nur im Gemisch analysiert werden: die Konfigurations-Zuordnung ist deshalb nicht eindeutig.

diese Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu Fumarsäure-dimethylester (8d) isomerisiert. Neben den Reaktionsprodukten von 8e (einem Cyclopentan 9e und dem Additionsprodukt 11e mit *trans*-ständigen Ester-Gruppen) liegen daher auch Additionsprodukte 11d des Fumarsäure-dimethylesters im Produktgemisch vor.

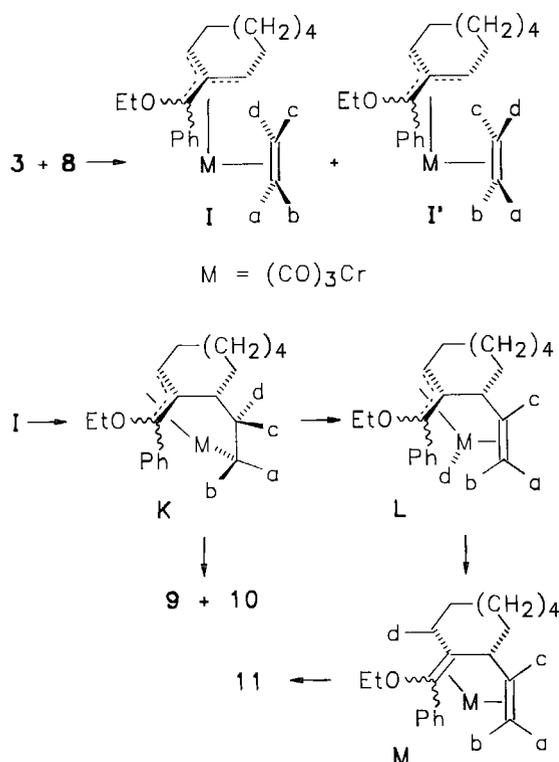
Die Zuordnung der Konfiguration von 11d und e an der (MeCO₂)C=C(CO₂Me)-Bindung stützt sich auf $^1\text{H-NMR}$ Daten von Modellverbindungen⁸⁾. Bei *trans*-ständigen Ester-Funktionen sind die Signale der olefinischen und der allylischen Protonen durch den Anisotropie-Effekt der Carbonylgruppen nach tieferem Feld verschoben [11d $\delta(\text{C}=\text{CH}) = 5.76$ bzw. 5.54, $\delta(\text{CH}-\text{C}=\text{C}) = 4.06$; 11e

$\delta(\text{C}=\text{CH}) = 6.18$, $\delta(\text{CH}-\text{C}=\text{C}) = 5.04$]. Außerdem ist die 4J -Kopplung zwischen den allylischen und olefinischen Protonen in diesem Fall kleiner als bei *cis*-ständigen⁹⁾ Ester-Funktionen.

π -Allyl, σ -Komplexe als Zwischenstufen

Im Prinzip könnte die Reaktion von **3** mit Alkenen **8** konzertiert oder stufenweise verlaufen. Das Auftreten von Additions- **11** neben Cycloadditionsprodukten **9** und **10** deutet auf einen vielstufigen Reaktionsverlauf hin. Wir postulieren einen π -Allyl, σ -Komplex **K** als Zwischenstufe, in welchem die Konfiguration des Olefins erhalten bleibt.

Schema 6. Regio- und Stereochemie der Addition elektronenarmer Alkene **8** an den monocyclischen Tri(methylen)methan-Komplex **3** unter Bildung bicyclischer Methylen-cyclopentane **9**, **10** sowie monocyclischer 1,4-Diene **11**



Wir stellen uns vor, daß aus **3** und einem Olefin **8** unter enantiofaciler Seiten-Differenzierung die Tri(methylen)methan-Olefin-Komplexe **I** und **I'** entstehen. Durch Ausbildung einer C,C-Bindung zum niedriger substituierten Kohlenstoff der Tri(methylen)methan-Einheit erhält man aus **I** den π -Allyl, σ -Komplex **K**. (Das Folgeprodukt von **I'** wird in Schema 6 nicht aufgeführt.) In **K** ist eine Rotation um die C,C-Bindung der ursprünglichen Olefin-Einheit nicht möglich. Daher weisen die aus **K** durch reduktive Eliminierung erhaltenen bicyclischen Verbindungen **9** und **10** die Geometrie des eingesetzten Olefins auf.

Alternativ zur reduktiven Eliminierung könnte aus **K** (im Falle $d = \text{H}$) durch β -Eliminierung ein Hydrid-Komplex **L**

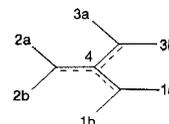
entstehen. Die zur β -Eliminierung erforderliche *cis*-coplanare Anordnung der C-H und M-C-Bindung läßt sich in **K** durch eine nur geringfügige Konformationsänderung erreichen. **L** ist instabil und kann den Hydridrest im Prinzip auf beide Allyl-Positionen übertragen. Für einen Angriff am niedriger substituierten Kohlenstoff sind die geometrischen Voraussetzungen jedoch besonders günstig. Über den Dien-Komplex **M** entsteht dabei ein Additionsprodukt **11**. Durch die für die β -Eliminierung erforderliche Konformationsänderung wird lediglich die ursprüngliche Olefin-Geometrie umgekehrt.

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* (Doktoranden-Stipendium an B.T.) unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. — Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. — Petroletherfraktion: 40–60°C.

Tetracarbonyl[(1-4)- η^2 -(α -ethoxybenzyliden)-1,3-cyclononadiyl]-chrom(0) (**3**) und das Cyclopentenon (**4**): 326 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a**) in 4 ml trockenem Ether werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 244 mg (2.00 mmol) 1,2-Cyclononadien¹⁰⁾ (**2**) auf 50°C erwärmt. Nach 3 h ist **1a** fast vollständig verbraucht (DC-Test: $R_f = 0.5$ in Petrolether/Ether 10:1) und die zunächst dunkelrote Lösung deutlich heller geworden. Man dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Mit Petrolether/Ether (10:1) eluiert man zunächst einen farblosen Vorlauf mit etwas nicht umgesetztem 1,2-Cyclononadien und $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die nachfolgende orangefarbene Fraktion enthält 380 mg (90%) **3** ($R_f = 0.6$). Aus Petrolether bei -78°C erhält man orangefarbene Kristalle, Schmp. 74°C. Die nächste farblose Fraktion ($R_f = 0.3$) besteht aus 70 mg **4**, das aus Petrolether/Ether bei -78°C farblose Kristalle, Schmp. 67°C, liefert. Substituenten und Kohlenstoffgerüst des Tri(methylen)methan-Komplexes **3** werden wie in der Formel beziffert.



3: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.33$ (2H, „d“, 2,6-H, 2b- C_6H_5), 7.15–7.04 (3H, m, 3-bis 5-H, 2b- C_6H_5), 3.82 (1H, ddd, $^3J = 11.8$ und 7.1 Hz, $^4J = 2.9$, 1b-H), 3.13 und 3.03 (je 1H, dq, $^2J = -9.25$ Hz, $^3J = 7.0$, diastereotope 2a-OCH₃), 2.29 (1H, ddd, $^3J = 10.1$ und 6.9 Hz, $^4J = 2.9$, 3a-H), 2.30 (1H, m, CH₂), 2.07–1.91 (3H, m, CH₂), 1.73–1.42 (5H, m, CH₂), 1.41–1.22 (3H, m, CH₂), 0.89 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃, OEt). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 237.44$ [$\text{Cr}(\text{CO})_4$], 136.30 (C-1, 2b- C_6H_5), 131.66 (C-2,6, C_6H_5), 128.38 (C-4, C_6H_5), 128.12 (C-3,5, C_6H_5), 124.84 (C-2), 90.44 (C-4), 75.11 (CH, C-1), 71.83 (CH, C-3), 67.44 (OCH₂), 32.52, 32.36, 28.68, 28.68, 27.09, 26.81 (je CH₂); 15.13 (CH₃, OEt). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2034.9$ (40), 2025.3 (50), 1946.2 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV):

m/z (%), 420 (0.7) $[M^+]$, 392 (1) $[M - CO]$, 364 (0.8) $[M - 2CO]$, 336 (3) $[M - 3CO]$, 308 (12) $[M - 4CO]$, 264 (14), 105 (24), 77 (18), 52 (100) $[Cr]$.

$C_{22}H_{24}CrO_5$ (420.4) Ber. C 62.85 H 5.75
Gef. C 62.74 H 5.77

4: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 5.50 (1H, ddd, 3J = 11.4 und 6.3 Hz, 4J = 1.4, =CH), 2.59 (1H, dd, 3J = 7.4 und 4.6 Hz, 5-H), 2.50–2.44 (2H, m, CH_2), 2.44–2.36 (1H, m, CH_2), 2.36–2.20 (3H, m, CH_3), 2.19–2.08 (1H, m, CH_2), 1.71–1.22 (19H, m, CH_2). – ^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 205.41 (C=O), 165.08 (C-3), 143.06 und 141.79 (C-2 und C-4), 123.85 (=CH), 49.13 (CH aliphatisch); 30.14, 29.61, 29.21, 28.54, 27.14, 26.37, 25.98, 25.84, 25.83, 24.72, 24.55, 22.99, 22.44 (je CH_2). – IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2924.1 (100), 2852.7 (50) $[v(C-H)]$, 1695.4 (60) $[v(C=O)]$, 1662.6 (60), 1629.8 $[v(C=C)]$. – MS (70 eV): m/z (%), 272 (100) $[M^+]$, 244 (18) $[M - CO]$, 243 (36), 229 (56), 190 (14).

$C_{19}H_{28}O$ (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36 Gef. C 83.58 H 10.50

11-(α -Ethoxybenzyliden)-9-phenylbicyclo[6.2.1]undec-9-en [(Z)-6a], 12-(α -Ethoxybenzyliden)-10-phenylbicyclo[6.3.1]dodec-10-en-9-on [(Z)-7a] und 12-(α -Ethoxybenzyliden)-10-phenyl-bicyclo[6.3.1]dodec-10-en-9-on [(E)-7a]: 210 mg (0.50 mmol) **3** in 40 ml trockenem Ether und 60 mg (0.60 mmol) Phenylacetylen (**5a**) werden unter Luftausschluß photolysiert. Nach 1 h ist **3** vollständig verbraucht (DC-Test: R_f = 0.6 in Petrolether/Ether 10:1) und ein Gemisch aus (Z)-**6a**, (Z)-**7a** und (E)-**7a** im Verhältnis 3:1:0.3 (laut 1H -NMR-Spektrum mit Toluol als inneren Standard) entstanden, mit einer Gesamtausbeute von 90%. Alternativ kann die Umsetzung thermisch (75 °C, 4 h) in 4 ml trockenem Toluol in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß durchgeführt werden. Die Produktzusammensetzung ist in beiden Fällen gleich. Man zentrifugiert, dampft ein (20 °C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Eluieren mit Petrolether/Ether (10:1) ergibt eine gelbe Fraktion (R_f = 0.68) von 110 mg (62%) (Z)-**6a** und eine farblose Fraktion (R_f = 0.3) eines 3:1 Gemisches aus (Z)-**7a** und (E)-**7a** (20 und 8%). Zur Gewinnung von (Z)-**6a** werden **3** und **5a** in 15 ml Ether auf 5 g Kieselgel aufgezogen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels unter Argon wird in einer Ampulle auf 80 °C 12 h erwärmt. (Z)-**6a** kann mit Ether eluiert werden.

(Z)-6a: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 7.38–7.00 (10H, m, 2 C_6H_5), 5.97 (1H, dd, 3J = 2.7 Hz, 4J = 1.6, 10-H), 4.12 (1H, ddd, 3J = 5.5 und 2.8 Hz, 4J = 1.6, 8-H), 3.98 (1H, ddd, 3J = 5.6, 2.8 und 2.7 Hz, 1-H), 3.48 und 3.37 (je 1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.1, diastereotope OCH_2), 2.21 (1H, m, CH_2), 1.99 (1H, m, CH_2), 1.70–1.20 (10H, m, CH_2), 1.09 (3H, t, 3J = 7.1 Hz, CH_3 , OEt). – ^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 146.28 und 145.21 (C-11 und =C–OEt), 136.73 und 136.50 (je C-1, C_6H_5), 131.23 (CH, C-10), 130.83 (C-9); 129.17, 128.79, 128.70, 127.89, 127.31, 126.67 (2:2:2:1:1:2, je CH, 2 C_6H_5); 63.82 (OCH_2), 48.06 und 46.30 (je CH, C-8 und C-1); 30.99, 29.00, 27.32, 27.08, 21.16, 19.90 (je CH_2 , C-7 bis C-2); 16.02 (CH_3 , OEt). – IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2926.0 (100) $[v(C-H)]$, 1678.1 (20), 1599.0 (30) $[v(C=C)]$, 1101.4 (90) $[v(C-O)]$, 760.0 (60), 696.3 (90). – MS (70 eV): m/z (%), 358 (60) $[M^+]$, 329 (10) $[M - C_2H_5]$, 287 (30), 275 (30), 230 (20), 105 (100), 77 (20).

$C_{26}H_{30}O$ (358.5) Ber. C 87.10 H 8.43 Gef. C 87.44 H 8.70

(Z)-7a: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 7.29 (2H, m, 2,6-H, C_6H_5), 7.22–7.12 (8H, m, 2 C_6H_5), 6.67 (1H, d, 3J = 4.4 Hz, 11-H), 4.01 (1H, ddd, 3J = 7.3, 4.7 und 4.4 Hz, 1-H), 3.42 (1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, OCH_2), 3.36 (1H, dd, 3J = 11.8 und 5.0 Hz, 8-H), 3.23 (1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, OCH_2), 2.11 (1H, m, CH_2), 1.98–1.22 (11H, m, CH_2), 1.08 (3H, t, 3J = 7.0 Hz, CH_3 , OEt). –

^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 197.75 (C=O), 150.78 (=C–OEt), 148.97 (CH, C-11); 138.37, 137.33 und 134.54 (C-10 und 2 C-1, C_6H_5); 129.99, 129.02, 128.71, 128.48, 128.00, 127.67 (2:2:2:1:2:1, je CH, 2 C_6H_5); 118.69 (C-12), 64.24 (OCH_2), 51.28 und 39.13 (C-8 und C-1); 31.78, 29.16, 28.65, 26.37, 25.06 (2:1:1:1:1, je CH_2 , C-7 bis C-2); 15.76 (CH_3 , OEt). – IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2922.1 (80) $[v(C-H)]$, 1678.1 (100) $[v(C=O)]$, 1097.5 (90) $[v(C-O)]$, 700.2 (90). – MS (70 eV): m/z (%), 386 (30) $[M^+]$, 357 (20) $[M - C_2H_5]$, 341 (10) $[M - OC_2H_5]$, 302 (30), 274 (30), 105 (100), 77 (30).

$C_{27}H_{30}O_2$ (386.5) Ber. C 83.90 H 7.82 Gef. C 84.12 H 8.10

(E)-7a: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 7.29 (2H, m, 2,6-H, C_6H_5), 7.22–7.12 (8H, m, 2 C_6H_5), 6.57 (1H, d, 3J = 5.0 Hz, 11-H), 4.15 (1H, d, 3J = 10.7 und 5.6 Hz, 8-H), 3.38 und 3.21 (je 1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, diastereotope OCH_2), 2.11 (1H, m, CH_2), 1.98–1.22 (11H, m, CH_2), 1.03 (3H, t, 3J = 7.0 Hz, CH_3 , OEt). – MS (70 eV): m/z (%), 386 (30) $[M^+]$, 357 (20) $[M - C_2H_5]$, 302 (10), 274 (10), 197 (10), 105 (100), 77 (30).

12-(α -Ethoxybenzyliden)-10-(trimethylsilyl)bicyclo[6.3.1]dodec-10-en-9-on [(E)-7b] und 12-(α -Ethoxybenzyliden)-10-(trimethylsilyl)bicyclo[6.3.1]dodec-10-en-9-on [(Z)-7b]: 210 mg (0.50 mmol) **3** in 40 ml trockenem Ether und 70 mg (0.71 mmol) Trimethylsilylacetylen (**5b**) werden unter Luftausschluß 1 h photolysiert. Alternativ dazu kann in 4 ml trockenem Toluol in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 3 h auf 75 °C erhitzt werden. In beiden Fällen ist **3** vollständig verbraucht (DC-Test: R_f = 0.6 in Petrolether/Ether 10:1) und ein Gemisch aus (E)-**7a** und (Z)-**7b** im Verhältnis 3:1 gebildet worden (laut 1H -NMR-Spektrum mit Toluol als internem Standard). Man zentrifugiert, dampft ein (20 °C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Petrolether/Ether (10:1) liefert eine farblose Fraktion (R_f = 0.6) mit 160 mg (83%) eines 3:1-Gemisches von (E)-**7b** und (Z)-**7b**. Aus Ether/Petrolether bei –78 °C erhält man farblose Kristalle von (E)-**7b**, Schmp. 75 °C.

(E)-7b: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 7.28–7.14 (5H, m, C_6H_5), 6.78 (1H, d, 3J = 4.7 Hz, 11-H), 3.98 (1H, dd, 3J = 10.1 und 6.0 Hz, 8-H), 3.35 (1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, OCH_2), 3.28 (1H, ddd, 3J = 11.8, 7.0 und 4.7 Hz, 1-H), 3.18 (1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, OCH_2), 2.01–1.30 (12H, m, CH_2), 1.04 (3H, t, 3J = 7.0 Hz, CH_3 , OEt), 0.25 [9H, s, $Si(CH_3)_3$]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 202.70 (C=O), 159.09 (CH, C-11), 150.42 (=C–OEt), 140.42 (C-10), 135.52 (C-1, C_6H_5), 129.82 und 128.64 (je 2, C-2,6 und C-3,5, C_6H_5), 128.05 (C-4, C_6H_5), 120.17 (C-12), 64.19 (OCH_2), 49.53 und 39.67 (je CH, C-8 und C-1); 33.03, 31.69, 28.58, 28.24, 26.08, 25.98 (je CH_2 , C-7 bis C-2); 15.49 (CH_3 , OEt), –0.97 [3 CH_3 , $Si(CH_3)_3$]. – IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2922.1 (50) $[v(C-H)]$, 1670.4 (100) $[v(C=O)]$, 1219.0 (60), 1095.6 (80) $[v(C-O)]$, 842.9 (80), 700.2 (90). – MS (70 eV): m/z (%), 281 (5) $[M^+ - COSi(CH_3)_3]$, 253 (10) [281 – C_2H_4], 233 (10), 105 (100), 73 (80).

$C_{24}H_{34}O_2Si$ (382.6) Ber. C 75.34 H 8.96
Gef. C 75.58 H 8.69

(Z)-7b: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 7.28–7.14 (5H, m, C_6H_5), 6.87 (1H, d, 3J = 4.0 Hz, 11-H), 3.84 (1H, ddd, 3J = 10.0, 7.0 und 4.0 Hz, 1-H), 3.38 (1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, OCH_2), 3.20 (1H, m, 8-H), 3.19 (1H, dq, 2J = –9.8 Hz, 3J = 7.0, OCH_2), 2.01–1.30 (12H, m, CH_2), 1.04 (3H, t, 3J = 7.0 Hz, CH_3 , OEt), 0.25 [9H, s, $Si(CH_3)_3$]. – ^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1:1): δ = 202.40 (C=O), 159.39 (CH, C-11), 150.42 (=C–OEt), 140.12 (C-10), 135.52 (C-1, C_6H_5), 130.02 und 128.64 (je 2, C-2,6 und C-3,5, C_6H_5), 128.05 (C-4, C_6H_5), 120.27 (C-12), 64.19 (OCH_2), 50.92 und 39.67 (je CH, C-8 und C-1); 33.03, 31.80, 28.58, 28.24, 26.18, 25.17 (je CH_2 , C-7 bis C-2); 15.73 (CH_3 , OEt), –0.97 [3 CH_3 , $Si(CH_3)_3$].

11-(α -Ethoxybenzyliden)bicyclo[6.2.1]undecan-9,10-dicarbon-säurehydrid (9a): 210 mg (0.50 mmol) **3** in 4 ml trockenem Toluol in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden mit 98 mg (1.00 mmol) Maleinsäureanhydrid (**8a**) auf 80°C erwärmt. Nach 4 h ist **3** fast vollständig verbraucht (DC-Test: $R_f = 0.6$ in Petrol-ether/Ether 10:1). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (mit Toluol als internem Standard) hat sich **9a** zu 90% gebildet. Alternativ kann man die Reaktionsmischung in trockenem Ether 2 h photolysieren und erhält dabei das gleiche Resultat. Man zentrifugiert, dampft ein (20°C, 15 Torr) und reinigt den Rückstand (190 mg) durch Kugelrohrdestillation bei 10^{-4} Torr. Der Vorlauf (120–140°C, 40 mg) wird verworfen, die Fraktion zwischen 150 und 190°C enthält **9a** (140 mg, 80%, ein farbloses Öl). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.22\text{--}7.09$ (5H, m, 2-bis 6-H C_6H_5), 3.57 (1H, ddd, $^3J = 8.9, 5.9$ und 2.5 Hz, 8-H), 3.37 (1H, dq, $^2J = -10.2$ Hz, $^3J = 7.0$, OCH_2), 3.23 (1H, ddd, $^3J = 8.5, 6.3$ und 1.1 Hz, 1-H), 3.14 (1H, dq, $^2J = -10.2$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2), 2.82 (1H, dd, $^3J = 8.3$ und 2.5 Hz, 9-H), 2.67 (1H, dd, $^3J = 8.3$ und 1.1 Hz, 10-H), 2.06 (1H, m, CH_2), 1.70–0.98 (11H, m, CH_2), 0.91 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3 , OEt). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 173.66$ und 173.45 (je C=O), 149.45 (=C–OEt), 134.54 (C-1, C_6H_5), 129.13 und 128.88 (je 2, C-2,6 und C-3,5, C_6H_5), 128.62 (C-4, C_6H_5), 124.80 (C-11), 63.92 (OCH_2), 51.62 und 50.82 (je CH, C-9 und C-10), 45.77 und 45.17 (je CH, C-1 und C-8); 34.60, 34.39, 27.11, 27.07, 25.34 (1:1:1:1:2, je CH_2 , C-2 bis C-7); 15.39 (CH_3 , OEt). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2924.1$ (60) [$\nu(\text{C-H})$], 1782.2 (100) [$\nu(\text{C=O})$]. — MS (70 eV): m/z (%), 354 (45) [M^+], 326 (8) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$], 282 (10) [$\text{M} - \text{C}_2\text{O}_3$], 256 (20) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$], 199 (20), 105 (100), 77 (40).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (354.4) Ber. C 74.55 H 7.39 Gef. C 74.76 H 7.69

11-(α -Ethoxybenzyliden)-*N*-phenylbicyclo[6.2.1]undecan-9,10-dicarboximid (9b): 210 mg (0.50 mmol) **3** werden mit 173 mg (1.00 mmol) *N*-Phenylmaleinimid (**8b**) in 4 ml trockenem Toluol in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß auf 70°C erwärmt. Nach 6 h ist **3** fast vollständig verbraucht (DC-Test: $R_f = 0.6$ in Petrol-ether/Ether 10:1). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (mit Toluol als internem Standard) hat sich **9b** zu 90% gebildet. Man dampft ein (20°C, 15 Torr), nimmt in Ether auf und trennt den Niederschlag durch Zentrifugieren ab. Nach erneutem Eindampfen erhält man 195 mg (90%) fast reines **9b** ($R_f = 0.3$ in Petrol-ether/Ether 10:1) als farbloses Öl. Aus Dichlormethan/Ether bei -78°C erhält man farblose Kristalle, Schmp. 154°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.50\text{--}7.23$ (10H, m, 2 C_6H_5), 3.69 (1H, ddd, $^3J = 9.1, 6.7$ und 2.3 Hz, 8-H), 3.57 (1H, dq, $^2J = 10.2$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2), 3.43 (1H, dd, $^3J = 9.8$ und 6.5 Hz, 1-H), 3.33 (1H, dq, $^2J = -10.2$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2), 3.18 (1H, dd, $^3J = 7.7$ und 2.3 Hz, 9-H), 3.08 (1H, d, $^3J = 7.7$ Hz, 10-H), 2.26 (1H, m, CH_2), 1.92–1.10 (11H, m, CH_2), 1.08 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3 , OEt). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 179.20$ und 179.01 (je C=O), 148.81 (=C–OEt), 134.68 und 132.10 (je C-1, CC_6H_5 und NC_6H_5); 129.15, 128.90, 128.49, 128.13 (2:2:3:1, C-2 bis C-6 in CC_6H_5 und C-3 bis C-5 in NC_6H_5); 126.30 (C-2,6, NC_6H_5), 126.37 (C-11), 63.63 (OCH_2), 51.24 und 50.54 (je CH, C-9 und C-10), 44.96 und 44.14 (je CH, C-1 und C-8); 34.60, 34.50, 26.56, 25.13 (1:1:2:2, je CH_2 , C-2 bis C-7); 15.16 (CH_3 , OEt). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2924.1$ (40) [$\nu(\text{C-H})$], 1712.8 (100) [$\nu(\text{C=O})$]. — MS (70 eV): m/z (%), 429 (16) [M^+], 400 (10) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$], 372 (5) [400 – CO], 255 (14) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5$], 105 (100), 84 (41), 77 (40).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ (429.6) Ber. C 78.29 H 7.27 N 3.26
Gef. C 78.03 H 7.31 N 3.40

11-(α -Ethoxybenzyliden)bicyclo[6.2.1]undecan-9,9,10,10-tetra-carbonitril (9c) und 12-Ethoxy-12-phenyl-10,10,11,11-tetracyano-bicyclo[7.3.0]dodec-1-en-10,10,11,11-tetracyanonitril (10c und 10c'): In einem 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 210 mg (0.50 mmol) **3** und

192 mg (1.50 mmol) Tetracyanethen (**8c**) unter lebhaften Rühren 4 ml trockenes Toluol. Dabei setzt sofort eine heftige Reaktion unter starker Gasentwicklung ein. Nach 30 min bei 20°C ist **3** vollständig verbraucht (DC-Test: $R_f = 0.6$ Petrol-ether/Ether 10:1) und ein schwarzer Feststoff (ca. 50%) ausgefallen. Die Lösung enthält **9c**, **10c** und **10c'** im Verhältnis 2:2:1, Gesamtausbeute 50%. Man zentrifugiert den Feststoff ab, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Mit Petrol-ether/Ether (10:1) erhält man eine hellrosa Fraktion ($R_f = 0.2$) mit 40 mg (20%) **9c**. Umkristallisieren aus Ether/Petrol-ether bei -78°C liefert farblose Kristalle, Schmp. 94°C. Mit Petrol-ether/Ether (1:1) gewinnt man anschließend eine farblose zweite Fraktion ($R_f = 0.5$) mit 60 mg eines 2:1-Gemisches aus **10c** (20%) und **10c'** (10%). Umkristallisieren aus Ether/Petrol-ether bei -78°C ergibt reines **10c**, Schmp. 170°C. Die Mutterlauge besteht aus einem 1:1-Gemisch von **10c** und **10c'**.

9c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35\text{--}7.52$ (5H, m, C_6H_5), 4.16 (1H, dd, $^3J = 9.2$ und 6.9 Hz, 8-H), 3.68 (1H, dq, $^2J = -10.3$ Hz, $^3J = 7.0$, OCH_2), 3.58 (1H, dd, $^3J = 11.6$ und 6.9 Hz, 1-H), 3.50 (1H, dq, $^2J = 10.3$ Hz, $^3J = 7.0$, OCH_2), 2.45 (1H, m, CH_2), 2.12–1.33 (10H, m, CH_2), 1.21 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3 , OEt), 1.06 (1H, m, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 155.02$ (=C–OEt), 131.79 (C-1, C_6H_5), 129.86 (C-4, C_6H_5), 129.09 und 128.64 (je 2C, C-2,6 und C-3,5, C_6H_5), 115.32 (C-11); 112.98, 112.75, 110.64, 110.07 (je C \equiv N); 64.94 (OCH_2), 51.58 und 50.21 (je CH, C-1 und C-8), 49.12 und 48.99 (C-9 und C-10); 30.98, 30.90, 27.37, 26.11, 25.41, 25.01 (je CH_2 , C-2 bis C-7); 15.34 (CH_3 , OEt). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2931.8$ (100) [$\nu(\text{C-H})$], 2245.56 (5) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 1673.3 (50) [$\nu(\text{C=C})$], 1112.9 (100) [$\nu(\text{C-O})$]. — MS (70 eV): m/z (%), 384 (3.5) [M^+], 355 (0.5) [$\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$], 256 (26) [$\text{M} - \text{C}_2(\text{CN})_4$], 228 (40) [256 – C_2H_4], 105 (100), 77 (64).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ (384.5) Ber. C 74.97 H 6.29 N 14.57
Gef. C 74.40 H 6.26 N 14.46

10c: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.50$ (2H, „d“, 2,6-H, C_6H_5), 7.28–7.20 (3H, m, 3 bis 5-H, C_6H_5), 5.36 (1H, ddd, $^3J = 11.1$ und 7.1 Hz, $^4J = 2.1$, 2-H), 3.24 (1H, dd, $^3J = 10.3$ und 1.3 Hz, 9-H), 3.08 und 2.86 (je 1H, dq, $^2J = -8.5$ Hz, $^3J = 7.1$, diastereotope OCH_2), 2.32 (1H, m, CH_2), 2.09–1.70 (4H, m, CH_2), 1.53–1.26 (7H, m, CH_2), 1.18 (3H, t, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3 , OEt). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.09$ (C-2), 134.80 und 132.07 (C-1 von C_6H_5 und C-1), 130.76 (C-4, C_6H_5), 129.09 (C-3,5, C_6H_5), 128.54 (C-2,6, C_6H_5); 112.07, 110.78, 110.04, 108.68 (je C \equiv N); 92.21 (C-12), 59.95 (OCH_2), 56.03 und 48.98 (C-10 und C-11), 53.15 (CH, C-9); 31.43, 30.49, 28.90, 28.04, 26.66, 22.31 (je CH_2 , C-3 bis C-8); 14.27 (CH_3 , OEt). — IR (Film), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2931.6$ (80) [$\nu(\text{C-H})$], 2250.7 (5) [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$], 1062.8 (100) [$\nu(\text{C-O})$], 736.7 (90). — MS (70 eV): m/z (%), 384 (0.5) [M^+], 340 (7) [$\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_4$], 256 (40) [$\text{M} - \text{C}_2(\text{CN})_4$], 228 (55) [256 – C_2H_4], 105 (100), 77 (60).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$ (384.5) Ber. C 74.97 H 6.29 N 14.57
Gef. C 74.73 H 6.41 N 14.46

10c': $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.66\text{--}7.47$ (5H, m, C_6H_5), 5.89 (1H, ddd, $^3J = 11.0$ und 7.2 Hz, $^4J = 2.4$, 2-H), 3.74 (1H, dd, $^3J = 8.5$ und 1.3 Hz, 9-H), 3.57 und 3.42 (je 1H, dq, $^2J = -8.7$ Hz, $^3J = 7.1$, diastereotope OCH_2), 2.60–1.51 (12H, m, CH_2), 1.42 (3H, t, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3 , OEt). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.03$ (C-2), 132.53 und 130.56 (C-1 von C_6H_5 und C-1), 130.43 (C-4, C_6H_5), 129.06 und 128.78 (je 2, C-2,6 und C-3,5, C_6H_5); 112.64, 110.06, 109.81, 108.36 (je C \equiv N); 92.89 (C-12), 61.19 (OCH_2), 56.18 und 48.98 (C-10 und C-11), 51.97 (CH, C-9); 31.42, 29.99, 29.54, 26.55, 26.45, 22.49 (je CH_2 , C-3 bis C-8); 14.25 (CH_3 , OEt). — IR (Film): wie bei **10c**. — MS (70 eV): m/z (%), 384 (2.5) [M^+], 355 (0.5) [M

– C₂H₅], 340 (1.5) [M – OC₂H₄], 256 (100) [M – C₂(CN)₂], 228 (100) [256 – C₂H₄], 173 (20), 105 (90), 77 (55).

C₂₄H₂₄N₄O (384.5) Ber. C 74.97 H 6.29 N 14.57
Gef. C 74.26 H 6.36 N 14.26

2-[2-(α-Ethoxybenzyliden)cyclononyl]fumarsäure-dimethylester [(E)-11d und (Z)-11d]: 210 mg (0.50 mmol) **3** in 4 ml trockenem Benzol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 108 mg (0.75 mmol) Fumarsäure-dimethylester (**8d**) auf 75°C erwärmt. Nach 2 h ist **3** vollständig verbraucht (DC-Test: R_f = 0.6 in Petrolether/Ether 10:1) und zu 95% ein Gemisch aus (E)-11d und (Z)-11d im Verhältnis 3:1 entstanden (laut ¹H-NMR-Spektrum mit Toluol als internem Standard). Man zentrifugiert den Niederschlag ab, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Mit Petrolether/Ether (10:1) erhält man in der ersten farblosen Fraktion 100 mg (50%) (E)-11d (R_f = 0.1), in der zweiten ebenfalls farblosen Fraktion (R_f = 0.1) 100 mg eines 1:1-Gemisches aus (E)-11d und (Z)-11d. Durch Umfällen aus Ether/Petrolether erhält man farblose Öle.

(E)-11d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.24 – 7.06 (5H, m, C₆H₅), 5.76 (1H, d, ⁴J = 1.6 Hz, 3-H), 4.06 (1H, m, ⁴J = 1.6 Hz, 1'-H), 3.60 und 3.41 (je 3H, s, OCH₃), 3.31 und 3.21 (je 1H, dq, ²J = –9.2 Hz, ³J = 7.0, diastereotope OCH₂), 2.18, 1.79, 1.66–1.09 (1:1:11, je m, CH₂-Ring), 1.04 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃, OEt). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 168.86 und 165.12 (je CO₂Me), 155.74 und 153.37 (C-2 und =C–OEt), 136.47 (C-1, C₆H₅), 129.55 und 128.54 (C-2,6 und C-3,5, C₆H₅), 128.11 (C-4, C₆H₅), 117.75 (C-2), 116.86 (C-3), 64.41 (OCH₂), 51.56 und 51.11 (je OCH₃), 43.44 (C-1'); 26.76, 25.97, 25.30, 24.63, 24.42 (2:1:1:2:1, je CH₂, Cyclononyl); 15.57 (CH₃, OEt). – IR (Film), cm^{–1} (%): ν̄ = 2927.9 (80) [ν(C–H)], 1730.1 (100) [ν(C=O)], 1643.3 (50) [ν(C=C)], 1255.7 (80) und 1166.9 (90) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): m/z (%), 400 (10) [M⁺], 354 (20) [M – HOCH₂CH₃], 322 (20), 295 (85) [354 – CO₂Me], 263 (20), 105 (100), 77 (40).

(Z)-11d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.27–7.09 (5H, m, C₆H₅), 5.54 (1H, d, ⁴J = 1.9 Hz, 3-H), 4.06 (1H, m, ⁴J = 1.9 Hz, 1'-H), 3.52 und 3.39 (je 3H, s, OCH₃), 3.35 und 3.29 (je 1H, dq, ²J = –9.2 Hz, ³J = 7.0, diastereotope OCH₂), 2.72 (1H, m, CH₂), 1.86–1.10 (13H, m, CH₂), 1.02 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃, OEt). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 168.40 und 164.87 (je CO₂Me), 155.97 und 153.14 (C-2 und =C–OEt), 135.46 (C-1, C₆H₅), 129.57 und 128.55 (C-2,6 und C-3,5, C₆H₅), 128.46 (C-4, C₆H₅), 120.07 (C-2'), 117.98 (CH, C-3), 64.09 (OCH₂), 51.62 und 51.13 (OCH₃), 46.31 (CH–C1'); 27.36, 27.08, 27.01, 26.58, 26.34, 25.63, 24.97 (je CH₂, Cyclononyl); 15.72 (CH₃, OEt). – IR (Film, 1:1-Gemisch aus (E)-11d und (Z)-11d), cm^{–1} (%): ν̄ = 2926.0 (90) [ν(C–H)], 1734.0 (100) [ν(C=O)], 1643.7 (50) [ν(C=C)], 1255.7 (80) und 1166.9 (90) [ν(C–O)]. – MS (70 eV): m/z (%), 400 (10) [M⁺], 354 (15) [M – HOCH₂CH₃], 322 (15), 295 (60) [354 – CO₂Me], 263 (18), 235 (18), 105 (100), 77 (40).

C₂₄H₃₂O₅ (400.5) [1:1-(E)/(Z)-Gemisch] Ber. C 71.97 H 8.05
Gef. C 72.35 H 8.36

2-[2-(α-Ethoxybenzyliden)cyclononyl]maleinsäure-dimethylester [(E)-11e] und *11-(α-Ethoxybenzyliden)-bicyclo[6.2.1]undecan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester* (**9e**) sowie (E)- und (Z)-11d: 210 mg (0.50 mmol) **3** in 4 ml trockenem Benzol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 108 mg (0.75 mmol) Maleinsäure-dimethylester (**8e**) auf 75°C erwärmt. Nach 2 h ist **3** vollständig verbraucht (DC-Test: R_f = 0.6 Petrolether/Ether 10:1) und ein Gemisch aus (E)-11d, (Z)-11d, (E)-11e und einer unbekannteren Verbindung (wahrscheinlich **9e**) entstanden, im Verhältnis 1:1:1:1 laut ¹H-NMR-Analyse mit Toluol als internem Standard und GC, Ge-

samtausbeute 95%. Man zentrifugiert vom Niederschlag ab, dampft ein (20°C, 15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Mit Petrolether/Ether (10:1) erhält man 45 mg (22%) einer farblosen Fraktion (R_f = 0.25) von (E)-11e, Petrolether/Ether (1:1) liefert 135 mg einer farblosen Fraktion (R_f = 0.1 in Petrolether/Ether 10:1) eines 1:1:1-Gemisches aus (E)-11d, (Z)-11d und **9e** (22%:22%:22%). Das Gemisch wurde nicht weiter getrennt, sondern als solches spektroskopisch analysiert.

(E)-11e: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.22–7.04 (5H, m, C₆H₅), 6.18 (1H, s, 3-H), 5.04 (1H, dd, ³J = 9.82 Hz, 1'-H), 3.51 und 3.46 (je 3H, s, OCH₃), 3.23 (2H, m, diastereotope OCH₂), 2.39 (1H, m, CH₂), 2.14 (2H, m, CH₂), 1.84–1.09 (11H, m, CH₂), 0.96 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃, OEt). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 167.88 und 165.76 (je CO₂Me), 154.37 und 153.05 (C-2 und =C–OEt), 136.77 (C-1, C₆H₅), 129.80 und 128.32 (C-2,6 und C-3,5, C₆H₅), 127.85 (C-4, C₆H₅), 122.90 (C-2'), 121.01 (CH, C-3), 63.98 (OCH₂), 51.38 und 50.98 (je OCH₃), 39.68 (CH, C-1'); 30.47, 28.64, 28.51, 28.15, 27.67, 26.09, 24.18 (je CH₂, Cyclononyl); 15.38 (CH₃, OEt). – MS (70 eV): m/z (%), 400 (5) [M⁺], 368 (10) [M – OMe], 354 (20) [M – HOCH₂CH₃], 322 (10), 295 (30) [354 – CO₂Me], 265 (40), 235 (20), 105 (100), 77 (50).

C₂₄H₃₂O₅ (400.5) Ber. C 71.97 H 8.05 Gef. C 72.72 H 8.22

9e: MS (70 eV): m/z (%) = 400 (40) [M⁺], 368 (10) [M – OMe], 341 (20) [M – CO₂CH₃], 295 (10) [M – C₂H₃(CO₂CH₃)₂], 235 (10), 105 (100), 77 (25).

CAS-Registry-Nummern

1a: 26160-57-6 / **2**: 1123-11-1 / **3**: 134131-58-1 / **4**: 134110-76-2 / **5a**: 536-74-3 / **5b**: 1066-54-2 / (Z)-**6a**: 134110-77-3 / (Z)-**7a**: 134110-78-4 / (E)-**7a**: 134131-56-9 / (E)-**7b**: 134110-85-3 / (Z)-**7b**: 134110-86-4 / **8a**: 108-31-6 / **8b**: 941-69-5 / **8c**: 670-54-2 / **8d**: 624-49-7 / **8e**: 624-48-6 / **9a**: 134110-79-5 / **9b**: 134131-57-0 / **9c**: 134110-87-5 / **9e**: 134110-84-2 / **10c**: (Isomer 1): 134110-80-0 / **10e** (Isomer 2): 134175-78-3 / (E)-**11d**: 134110-81-9 / (Z)-**11d**: 134110-82-0 / (E)-**11e**: 134110-83-1

¹⁾ 52. Mitteilung: R. Aumann, B. Trentmann, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1795.

²⁾ J. W. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3165.

^{3a)} T. A. Brandvold, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1645; Ch. K. Murray, D. C. Yang, W. D. Wulff, *ibid.* **112** (1990) 5660. – ^{3b)} Übersicht: R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1847; R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456. – ^{3c)} R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2343, nachstehend.

^{4a)} J. S. Ward, R. Pettitt, *Chem. Commun.* **1970**, 1419. – ^{4b)} J. A. Mondo, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3340. –

^{4c)} Übersicht: B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1; B. M. Trost, S. A. King, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5902. – ^{4d)} Übersicht: P. Binger, M. Cstinkaya, M. J. Doyle, A. Gerner, U. Schuchardt in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (M. Tsutsui, R. Ugo, Eds.), Bd. 3, S. 271, Plenum Press, New York 1979; P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 77. – ^{4e)} *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organoniron Compounds*, (A. Slawisch Ed.), Bd. 10, S. 1–42, Springer, Berlin 1986; K. Erlich, G. F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2464; M. J. Mays, *MTP International Review of Science Transition Metals, Part 2, Inorganic Chemistry, Series 1*, Bd. 6, S. 328, Butterworths, London 1972; J. S. Krull, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) 363.

⁵⁾ ^{5a)} R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1087) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357. – ^{5b)} R. Aumann, D. H. Melchers, *J. Organomet. Chem.* **355** (1989) 351. – ^{5c)} R. Aumann, B. Trentmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1977.

- ⁶⁾ Diese Reaktion wird durch verschiedene Metalle katalysiert: z. B. *Eisen*: R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 23; *Chrom*: Lit.^{5a)}, *Nickel*: D. J. Pasto, Nai-Zhong Huang, C. W. Eigenbrot, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3160.
- ⁷⁾ P. Binger, Q.-H. Lü, P. Wedemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 316.
- ⁸⁾ L. M. Jackman, R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2886.
- ⁹⁾ M. Barfield, R. J. Spear, S. Sternhell, *Chem. Rev.* **76** (1976) 593.
- ¹⁰⁾ H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, S. 650, Wiley, New York 1980.

[132/91]