

Synthese, Struktur und Reaktionen Phenylethynyl-substituierter Bicyclo[3.3.0]octane^[1]

Helmut Quast^{a*}, Jürgen Carlsen^a, Horst Röschert^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 16. März 1992

Key Words: Bicyclo[3.3.0]octane, derivatives of / Pentalene, derivatives of / Phenylethynyllithium-cerium trichloride reagent / 1,2-Addition to carbonyl groups / Transannular reactions / Propargyl-allenyl cation / Vinyl cations, by addition or [2 + 2] cycloaddition to phenylethynyl groups / Dehydro Diels-Alder reaction, intramolecular

Syntheses, Structures, and Reactions of Phenylethynyl-Substituted Bicyclo[3.3.0]octanes^[1]

The bicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione **5** adds phenylethynyl-cerium(III) dichloride to afford an almost quantitative yield of the 3,7-diols *exo,exo*-, *exo,endo*-, and *endo,endo*-**6** (1:2:2) which are separated by flash chromatography. While both *exo,endo*- and *endo,endo*-**6** are dehydrated by sulfuric acid in acetic acid to furnish the isomeric dienes *C*₂- and *C*₅-**7**, *exo,exo*-**6** rearranges to a bicyclic ketone (**8**), two tricyclic ketones (**10a,b**), and a tetracyclic ketone (**12**) as a consequence of the proximity of the *endo*-phenylethynyl groups. The rearrangements of *exo,exo*-**6** are avoided when chlorotrimethylsilane is used as the dehydrating agent. Thus, a 90% yield of *C*₂- and *C*₅-**7** is realized from the mixture of the 3,7-diols **6**. – The 2,6-dione **13** reacts with phenylethynylcerium(III) dichloride to yield the hydroxyketone *endo*-**14** and the 2,6-diols *exo,endo*- and *endo,endo*-**16** (1:1:3) which are separated by cyclic medium-pressure liquid chromatography. Dehydration of *endo*-**14** furnishes the enone **15** which adds phenylethynylcerium(III) dichloride to afford the *endo* alcohol **17**. Eventually, this is dehydrated to the diene **18**. Formation of **18** from *exo,endo*-**16**, and *endo,endo*-**16** as well, is accompanied by dehydrating cyclization to the oxanortwistane **19** (20%) readily separated from **18** by chromatography. – The encumbered diphenyldione **20** is converted into the highly substituted bicyclo[3.3.0]octa-2,6-diene **24** in 68% overall yield in a four-step sequence involving additions of phenylethynylcerium(III) dichloride (**20** → **21** and **22** → **23**) followed by dehydration of the *endo* alcohols **21** (→ **22**) and **23** (→ **24**). – In

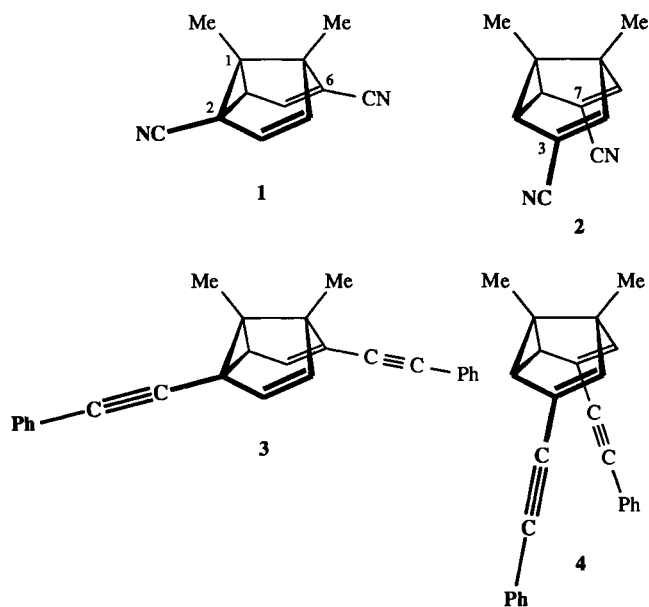
contrast to **20**, the dicyanodiketone **25** adds phenylethynylcerium(III) dichloride at *both* carbonyl groups and, surprisingly, from the *endo* face, thus affording the *exo,exo*-diol **26**. At 150°C, **26** undergoes quantitatively an intramolecular dehydro Diels-Alder reaction to yield the 1-phenylnaphthalene derivative **30**. The lack of incorporation of deuterium from deuterated solvents attests to the intramolecular nature of the 1,5-hydrogen shift converting the intermediate six-membered cyclic cumulene **29** to the final product **30**. – Dehydration of **26** produces the highly substituted bicyclo[3.3.0]octadiene-2,6-dicarbonitrile **27** which rearranges into an equilibrium mixture of the diastereomeric bisallenes *exo,exo*-, *exo,endo*-, and *endo,endo*-**28** on treatment with a strong base. In the same way, the identical mixture of diastereomers is obtained from each of the bisallenes **28** which had been separated by preparative medium-pressure liquid chromatography. – The gross structures of all new compounds are based on spectroscopic evidence including IR, NMR, and mass spectra. The structures of *endo,endo*-**6**, **12**, *exo*-**14**, *endo,endo*-**16** (α - and β -form), **19**, **24**, **26** · 2 Me₂SO, **27**, *exo,exo*-**28**, and *endo,endo*-**28** are established by X-ray diffraction analyses. The preferred conformations of *exo*-**14**, *endo,endo*-**16** (α - and β -form), and **26** · 2 Me₂SO in the crystalline state, as well as the stereochemistry of the nucleophilic attack to bicyclo[3.3.0]octanediones, and the mechanisms of the intramolecular reactions between the phenylethynyl groups are discussed.

Die Stellung von Elektronen-Akzeptor-Substituenten am Allylteil von Semibullvalenen ist entscheidend für den Einfluß auf die Geschwindigkeit der entarteten Cope-Umlagerung^[2]. Darüber hinaus führen π -Akzeptor-Substituenten wie Cyangruppen in 2,6-Stellung des Semibullvalens zu ungewöhnlichen Eigenschaften, nämlich Farbigkeit in Abwesenheit eines Chromophors und reversible Thermochromie. So ist das 2,6-Dicyansemibullvalen **1**^[3] gelb und thermochrom, während das 3,7-Dicyansemibullvalen **2**^[4] keine dieser Eigenschaften zeigt. Einen noch stärkeren π -Akzeptor-Effekt als Cyangruppen üben Phenylethynylgruppen aus, wie anhand des Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichts

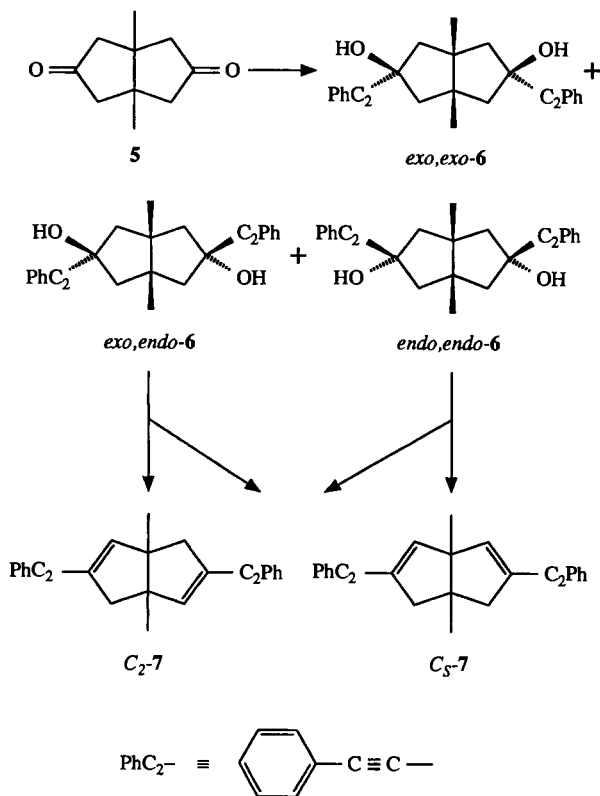
gezeigt wurde^[5]. Daher sind die beiden Bis(phenylethynyl)-semibullvalene **3** und **4** interessante Syntheseeziele^[6]. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur einiger Bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-Derivate, die als Vorstufen solcher Semibullvalene in Frage kommen. Bei diesen Versuchen fanden wir einige unerwartete Reaktionen, die ebenfalls beschrieben werden.

3,7-Substituierte 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate

Cer(III)-organische Verbindungen sind die Reagenzien der Wahl für die Addition an abgeschirmte, leicht enolisier-



bare Ketone. Man erhält damit Ausbeuten, die mit stärker basischen metallorganischen Reagenzien nicht zu erzielen sind^[7,8]. So gelang mit dem aus Phenyllithium und Cer(III)-chlorid hergestellten Reagenz sogar die Addition an beide Carbonylgruppen des 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2,6-dions (**13**)^[9]. Zwar ist Phenylethynyllithium weniger basisch als Phenyllithium^[10] und benötigt auch weniger Platz, dennoch ist das Phenylethynylcer(III)-Reagenz den bisher meistens verwendeten Ethynyllithium-Reagenzien^[11] vorzuziehen^[12]. Ethynyltitan-Verbindungen kommen wegen ihrer erhöhten Basizität für die Umsetzung mit leicht enolisierbaren Ketonen nicht in Frage^[13].



Das 3,7-Diketon **5** reagierte mit dem Reagenz, das aus gleichen Mengen Phenylethynyllithium und Cer(III)-chlorid in Tetrahydrofuran hergestellt wurde und der Einfachheit halber als Phenylethynylcer(III)-dichlorid bezeichnet wird, fast quantitativ zu einem Gemisch der drei diastereomeren Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-diole *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-**6**, die im Verhältnis 1:2:2 vorlagen und durch Blitzchromatographie getrennt wurden. (Tab. 1).

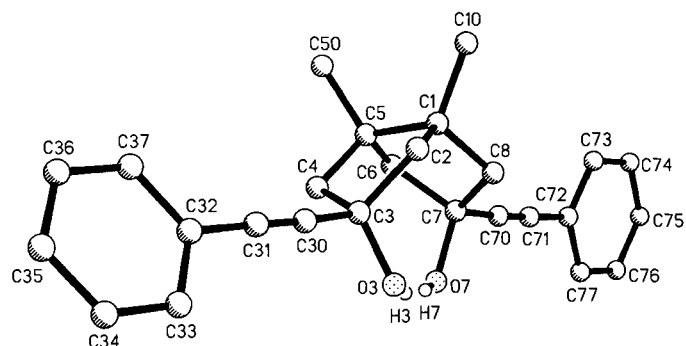


Abb. 1. Stereographische Projektion des Bicyclo[3.3.0]octandiols *endo,endo*-**6**. Sauerstoff-Atome sind punktiert

Dem laut NMR-Spektren (Tab. 6 und 8) C_5 -symmetrischen 3,7-Diol kann unmittelbar die Konfiguration *exo,endo*-**6** zugeordnet werden. Das IR-Spektrum eines der beiden C_{2v} -symmetrischen Diole (Schmelzpunkt 142–143 °C) in Tetrachlormethan zeigt neben einer scharfen OH-Bande (3600 cm^{-1}) eine von der Konzentration unabhängige, breite OH-Bande bei 3440 cm^{-1} , die für die Anwesenheit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke spricht, die nur bei *endo*-Stellung *beider* Hydroxygruppen möglich ist. Die daraus ableitbare Konfiguration *endo,endo*-**6** wurde durch eine Röntgenbeugungs-Analyse bestätigt (Abb. 1). Das andere C_{2v} -symmetrische 3,7-Diol (Schmelzpunkt 143–144 °C) muß somit die Konfiguration *exo,exo*-**6** besitzen. Im Gegensatz zu den IR-Spektren geben die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Hinweise auf die Konfiguration der diastereomeren Diole **6**. Denn die Hydroxygruppen von allen drei absorbieren in $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid im gleichen Bereich ($\delta = 5.2\text{--}5.6$) (Tab. 6). Anders als bei den analogen Phenyl-substituierten 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3,7-diolen^[9] kann man im Falle von **6** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht zwischen inter- und intramolekular verbrückten Hydroxygruppen unterscheiden.

Tertiäre Benzylalkohole werden besonders einfach und schnell mit Schwefelsäure in Essigsäure^[14] oder, wie wir kürzlich fanden^[9], mit Chlortrimethylsilan in Dichlormethan dehydratisiert. Ein mögliches Problem bei Bicyclo[3.3.0]octandiolen ist die Bildung cyclischer Ether durch transannulare Reaktionen^[9,15]. Aus tertiären α -Acetylenalkoholen können durch Säure-katalysierte Meyer-Schuster-Rupe-Umlagerung α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen entstehen, während Vinylacetylene, wenn überhaupt, nur als Nebenprodukte gebildet werden^[16,17]. Mit Phosphoroxchlorid in Pyridin kann man dagegen Vinylacetylene ohne Umlagerungsprodukte erhalten^[18].

Bei der Dehydratisierung der Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-diole *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-6 mit Schwefelsäure in Essigsäure blieben Umlagerungen nach Meyer, Schuster und Rupe aus. Vielmehr erhielt man mit sehr guten Ausbeuten aus beiden 3,7-Diolen *exo,endo*- und *endo,endo*-6 das gleiche Gemisch der Diene C_2 - und C_5 -7, in dem das 2,6-Dien C_2 -7 überwog (3:1). In überraschender Weise lieferte die Dehydratisierung des 3,7-Diols *exo,exo*-6 keine Spur der Diene C_2 - und C_5 -7, sondern ein Gemisch aus vier Ketonen, das durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie getrennt wurde (Tab. 1). Drei davon bildeten farblose Kristalle, das vierte war ein Öl. Zwei kristallisierte Ketone (Schmelzpunkt 123–126 und 208–210°C) waren Isomere der Ausgangsverbindung *exo,exo*-6, während das Hauptprodukt (Schmelzpunkt 115–116°C) durch Verlust von einem Molekül Wasser entstanden war. Das nicht-kristallisierte Keton war aus *exo,exo*-6 durch eine Umlagerung und die Acetylierung einer Hydroxygruppe entstanden.

Die IR-Spektren aller vier Verbindungen lieferten Indizien für die Anwesenheit oder das Fehlen bestimmter funktioneller Gruppen (OH, $C\equiv C$, $C=O$, OAc, Tab. 1). Das als Hauptprodukt erhaltene Keton besitzt nach Aussage der NMR-Spektren C_5 -Symmetrie (Tab. 6 und 8) und ist ein Cyclopentanon-Derivat ($C=O$: $\tilde{\nu} = 1733\text{ cm}^{-1}$, $\delta = 217.5$). Die ^{13}C -NMR-Signale von zwei sehr ähnlichen Ethinylgruppen und das Signal eines quartären Kohlenstoff-Atoms bei $\delta = 32.9$ beweisen die geminale Stellung zweier Phenylethynyl-Substituenten. Die Ringprotonen geben im ^1H -NMR-Spektrum nur zwei AB-Spektren mit den für Cyclopentane und Cyclopentanone typischen Kopplungskonstanten^[19]. Damit ist die Struktur **8** des Hauptprodukts der Dehydratisierung von *exo,exo*-6 gesichert.

Das zweite Keton (Schmelzpunkt 123–126°C) besitzt neben einer Phenylethynylgruppe eine konjugierte Carbonylgruppe und eine Hydroxygruppe, die in dem isolierten Öl acetyliert vorliegt. Denn die IR- und NMR-Daten beider Verbindungen unterscheiden sich im wesentlichen nur in dieser Hinsicht (Tab. 6 und 9). Da die ^{13}C -NMR-Spektren die Struktur eines α,β -ungesättigten Ketons ausschließen, kann nicht das Produkt einer einseitigen Meyer-Schuster-Rupe-Umlagerung^[17] vorliegen. Die konjugierte Carbonylgruppe muß daher zu einer Benzoylgruppe an einem gesättigten Kohlenstoff-Atom gehören. Dafür kommt nur die Methingruppe in Frage, die im ^1H -NMR-Spektrum von **10a** ein *Singulett* bei $\delta = 4.18$ und im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 56.1$ ergibt, wie das $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum zeigt [**10b**, ^1H -NMR: $\delta = 4.92$ (s), ^{13}C -NMR: $\delta = 51.4$]. Da die NMR-Spektren für das Vorliegen einer intakten 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Teilstruktur mit zwei quartären mittleren Kohlenstoff-Atomen (C-3 und C-7) sprechen, kann die Methingruppe mit dem Benzoylrest nur die Brücke zwischen diesen beiden Kohlenstoff-Atomen bilden. An einem der beiden Kohlenstoff-Atome steht die Hydroxygruppe, am anderen die Phenylethynylgruppe. Damit sind die tricyclischen Strukturen **10a** und **b** gesichert.

Dem dritten kristallisierten Keton (Schmelzpunkt 208 bis 210°C) fehlen die Phenylethynylgruppen. Statt dessen liegt eine vierfach substituierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel-

bindung und eine Benzoylgruppe vor (Tab. 9). Wie im Fall von **10a** zeigen die Spektren eine Hydroxygruppe und eine isolierte Methingruppe an [^1H -NMR: $\delta = 4.84$ (s), ^{13}C -NMR: $\delta = 53.0$, Tab. 6 und 9] sowie die Anwesenheit einer intakten 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Teilstruktur mit

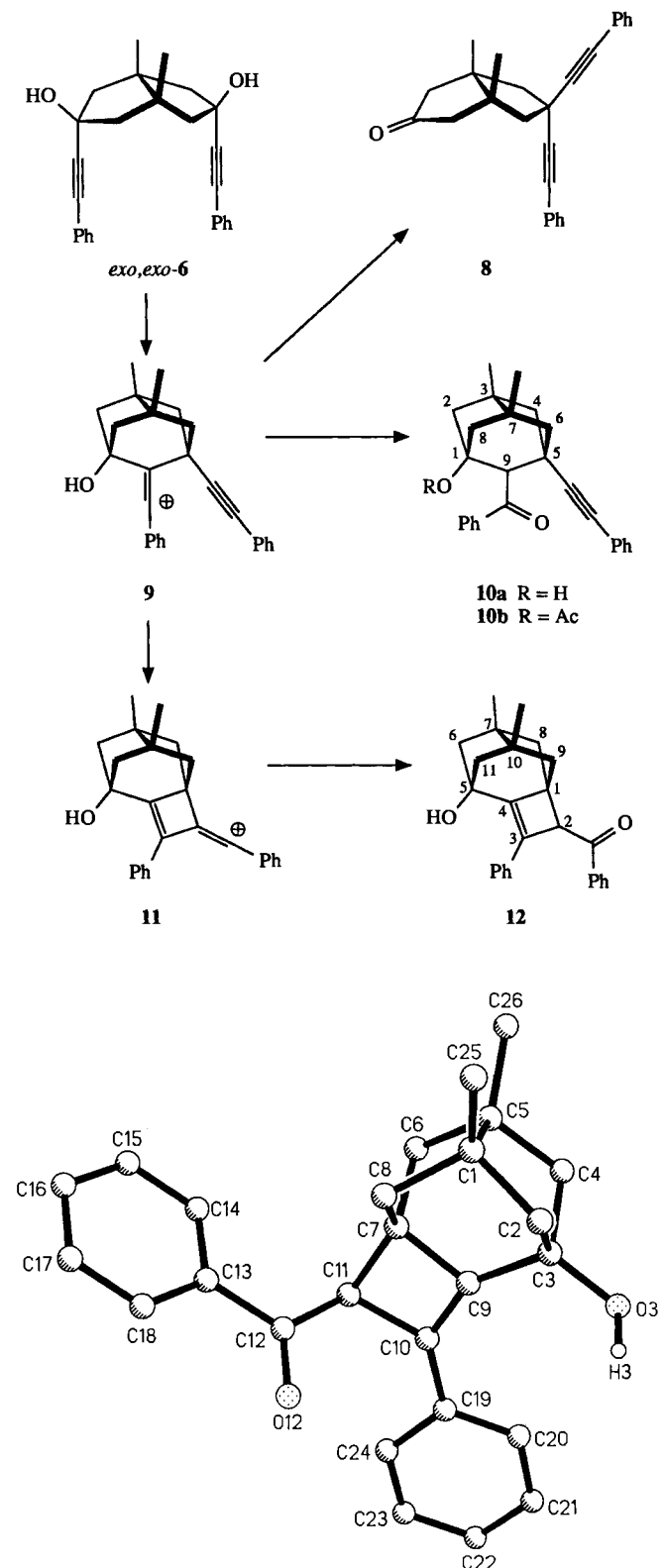


Abb. 2. Stereographische Projektion des Ketons **12**. Sauerstoffatome sind punktiert

zwei quartären mittleren Kohlenstoff-Atomen. Die Röntgenbeugungs-Analyse bewies schließlich die tetracyclische, zu *exo,exo*-**6** isomere Struktur **12**.

Chlortrimethylsilan in Trichlormethan dehydratisierte nicht nur quantitativ die beiden 3,7-Diole *exo,endo*- und *endo,endo*-**6**, sondern auch *exo,exo*-**6** zu den Vinylacetylenen C_2 - und C_5 -**7**. Anders als mit Schwefelsäure in Essigsäure wurde aus *exo,exo*-**6** keine Spur der Ketone **8**, **10a**, **b** und **12** gebildet. Lediglich geringe Mengen (ca. 10%) eines nicht

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten einiger 3,7- und 2,6-substituierter 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate, der Tricyclen **10**, des Tetracyclus **12** und des Oxanortwistans **19**

Verb.	Vorstufe	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]			
				O-H	C≡C	C=O	C=C
<i>exo,exo</i> - 6 , <i>exo,endo</i> - 6 , <i>endo,endo</i> - 6 (1:2:2)	5 ^[a]	99					
<i>exo,exo</i> - 6		19	143–144	3605 ^[b]	2220		1595
<i>exo,endo</i> - 6		43	108–109	3600 ^[b]	2225		1596
<i>endo,endo</i> - 6		37	142–143	3440 3600 ^[b]	2225		1595
C_2 - 7 , C_5 - 7 (3:1)	<i>exo,endo</i> - 6 ^[c] <i>endo,endo</i> - 6 ^[c] 6 ^[d]	93 91 90	128–130		2200 2210		1592
8 , 10a , 10b , 12	<i>exo,exo</i> - 6 ^[e]	87					
8		50	115–116		2225	1733	1595
10a		18	123–126	3480	2225	1666	1596
10b		12	^[e]		2225	1678 1734	1595
12		7	208–210	3495		1720	1595
<i>exo</i> - 14 ^[f]	13 ^[a]	2	126–128	3610 ^[b]	2225	1725	1600
<i>endo</i> - 14 , <i>exo,endo</i> - 16 , <i>endo,endo</i> - 16 (1:1:3)	13 ^[a]	97					
<i>endo</i> - 14		18	141–143	3595 ^[b]	2225	1720	1600
<i>exo,endo</i> - 16		19	73–75	3600 ^[b]	2220		1598
<i>endo,endo</i> - 16 (α-Form) (β-Form)		60	73–75 102–103	3420 3605 ^[b]	2225		1598
15	<i>endo</i> - 14 ^[c]	92	^[e]		2205	1735	1612 1597
17	15 ^[a]	98	^[e]	3605 ^[b]	2205 2225		1598
18	17 ^[c]	84	111–113		2210		1620 1596
18 , 19 (4:1)	<i>endo,endo</i> - 16 ^[c] <i>exo,endo</i> - 16 ^[c]	83 86					
19 ^[g]		17	99–100		2225		1593

^[a] Reagenz: Phenylethynylcer(III)-dichlorid in Tetrahydrofuran. — ^[b] In verdünnten Lösungen in Tetrachlormethan gemessen (10-mm-Infrasil-Quarz-Küvette). — ^[c] Dehydratisierung mit Schwefelsäure in Essigsäure. — ^[d] Gemisch aus *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-**6** (1:2:2). Dehydratisierung mit Chlortrimethylsilan in Dichlormethan. — ^[e] Öl. — ^[f] Daneben isolierte man **13** (20%, bei 80% Umsatz), *endo*-**14** (50%) und *exo,endo*-**16** (10%). — ^[g] Daneben isolierte man **18** (69%).

identifizierten Nebenprodukts wurden ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet. Diese Befunde sind von großem Nutzen für die Herstellung der Diene C_2 - und C_5 -**7**. Denn eine Trennung der Diole *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-**6** erübrigt sich, und man erhält aus ihrem Gemisch mit Chlortrimethylsilan in Dichlormethan mit 90% Ausbeute das Gemisch der Diene C_2 - und C_5 -**7** (3:1), die damit in zwei Schritten aus dem Diketon **5** mit einer Gesamtausbeute von 90% zugänglich sind.

2,6-Substituierte 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate

Die Carbonylgruppen des 2,6-Diketons **13** stehen — anders als die des 3,7-Diketons **5** — neben quartären Kohlenstoff-Atomen und sind daher stärker abgeschirmt. Die Reaktion von **13** mit Phenylethynylcer(III)-dichlorid ergab die 6-Hydroxyketone *exo*- und *endo*-**14** und die beiden 2,6-Diole *exo,endo*- und *endo,endo*-**16**, wobei die Produkt-Verhältnisse von der Vorbehandlung des Cer(III)-chlorids und der Reaktionsführung beeinflusst wurden. Wurde Cer(III)-chlorid-heptahydrat nur nach Literaturangaben^[8] getrocknet und das Diketon **13** schnell zur Lösung des Phenylethynylcer(III)-dichlorids in Tetrahydrofuran gegeben, erhielt man bei 80% Umsatz die 6-Hydroxyketone *endo*- und *exo*-**14** mit 50 und 2% Ausbeute und nur 10% 2,6-Diol *exo,endo*-**16**. Bei langsamerer Zugabe erhielt man *endo*-**14** (30%) und die beiden 2,6-Diole *exo,endo*- (20%) und *endo,endo*-**16** (48%). Mit

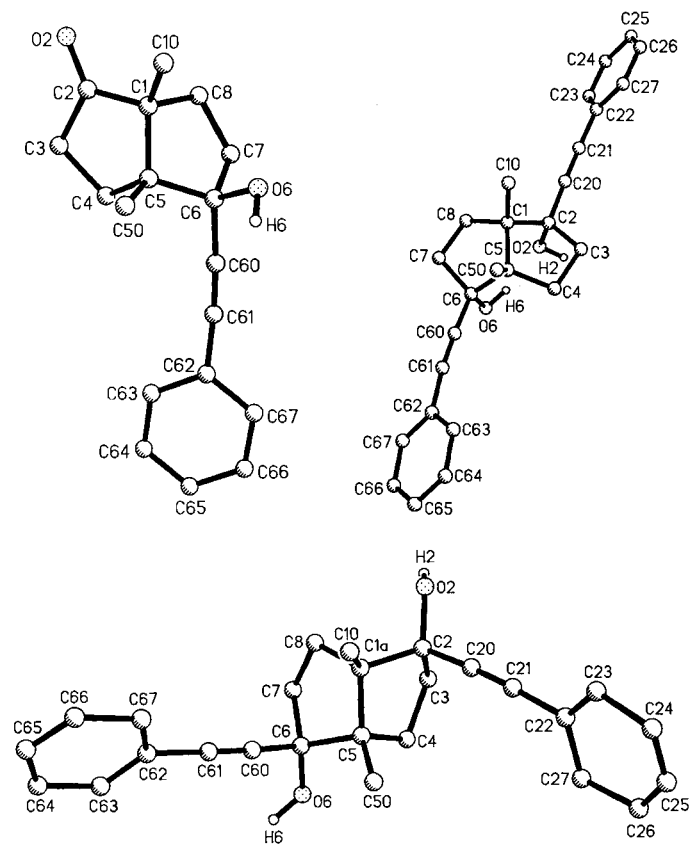
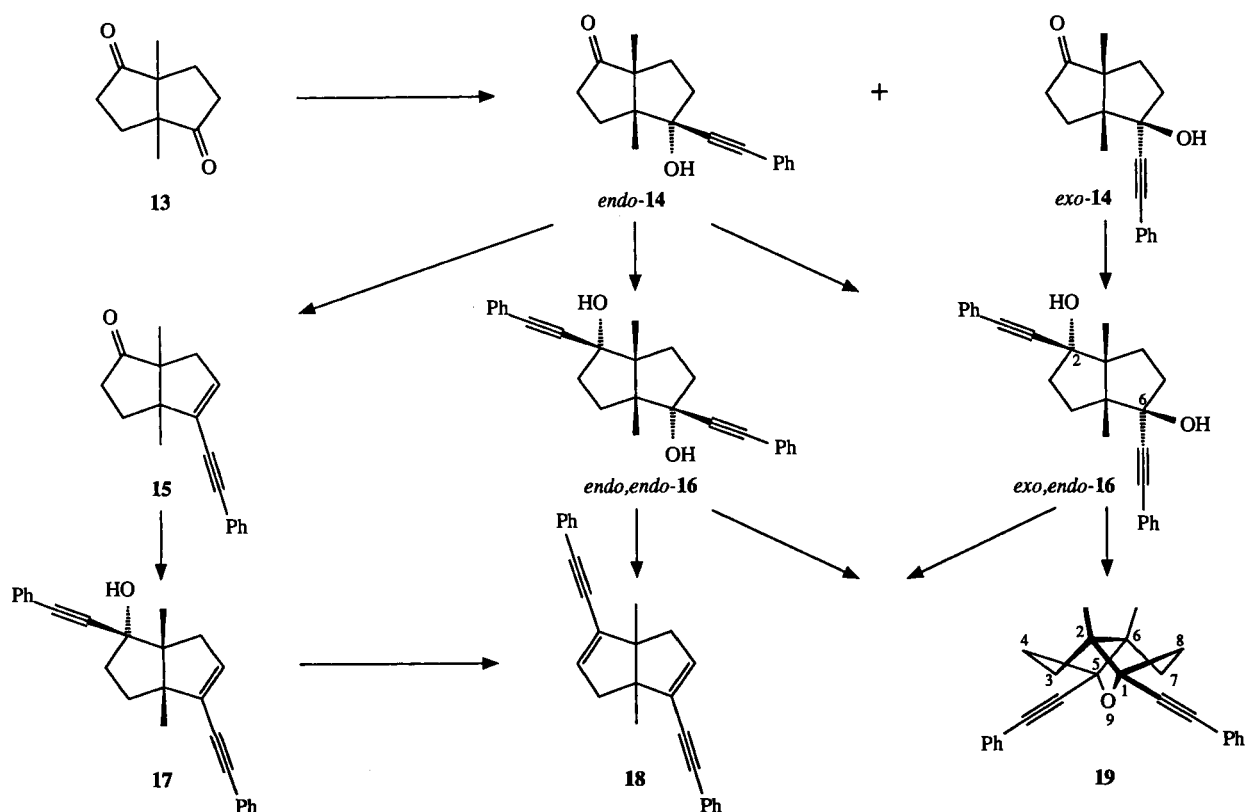


Abb. 3. Stereographische Projektionen des Hydroxyketons *exo*-**14** (oben, links), der β -Form des Bicyclo[3.3.0]octandiols *endo,endo*-**16** (oben, rechts) und von einem der beiden Moleküle der α -Form von *endo,endo*-**16** (unten). Sauerstoffatome sind punktiert



Phenylethynylcer(III)-dichlorid, das aus besonders scharf getrocknetem Cer(III)-chlorid-heptahydrat^[9] hergestellt worden war, war der Umsatz fast quantitativ und ergab *endo*-14, *exo,endo*- und *endo,endo*-16 (1 : 1 : 3). Durch cyclische Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie wurde das Gemisch getrennt (Tab. 1), wobei im 4-g-Maßstab nach zwei Durchläufen eine Basis-Trennung aller drei Komponenten erzielt wurde.

Die Konstitution der 6-Hydroxyketone 14 und der 2,6-Diole 16 wird durch die IR- und NMR-Spektren (Tab. 6 und 8) bewiesen. Die Röntgenbeugungs-Analyse eines der beiden 6-Hydroxyketone (Schmelzpunkt 126–128 °C) wies diesem die Konfiguration *exo*-14 zu (Abb. 3). Das Diastereomere (Schmelzpunkt 141–143 °C) besitzt demnach die Konfiguration *endo*-14. Dem unsymmetrischen 2,6-Diol 16 kann unmittelbar die Konfiguration *exo,endo*-16 zugeordnet werden. Das C_2 -symmetrische 2,6-Diol kristallisierte aus Petrolether-Essigester gelegentlich in farblosen Kristallen mit Schmelzpunkt 73–75 °C (α -Form), aus Trichlormethan dagegen stets in farblosen Kristallen mit Schmelzpunkt 102–103 °C (β -Form). Laut Röntgenbeugungs-Analysen (Abb. 3) handelt es sich um zwei Modifikationen des 2,6-Diols der Konfiguration *endo,endo*-16.

Die Konformationen des Bicyclooctan-Gerüsts von *exo*-14 und *endo,endo*-16 lassen sich besonders gut an den Newman-Projektionen der Bindungen zwischen den Hydroxy-substituierten Kohlenstoff-Atomen und den Brückenköpfen erkennen (Abb. 4). Sowohl in *exo*-14 als auch in der α -Form von *endo,endo*-16 sind die Hydroxy-substituierten Cyclopentan-Ringe nach „unten“ abgewinkelt, wodurch die *endo*-Phenylethynylgruppe von *exo*-14 und die *endo*-Hydroxy-

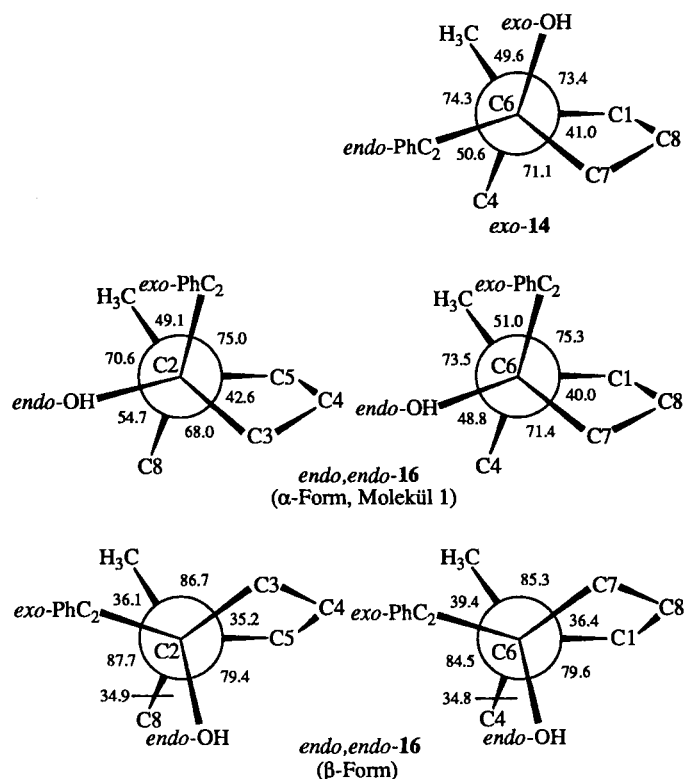


Abb. 4. Newman-Projektionen und Torsionswinkel [°] der Bindungen zwischen den Phenylethynyl- und Hydroxy-substituierten Kohlenstoff-Atomen (C-2, linke Seite; C-6, rechte Seite) und den Brückenköpfen (C-1, linke Seite; C-5, rechte Seite) des Hydroxyketons *exo*-14 (oben), einem der beiden Moleküle der α -Form (Mitte) und der β -Form (unten) des Bicyclo[3.3.0]octandiols *endo,endo*-16. Die Newman-Projektionen des Moleküls 2 der α -Form von *endo,endo*-16 sind sehr ähnlich denen des Moleküls 1

gruppen von *endo,endo*-16 in eine quasi-äquatoriale Position kommen. Der Vergleich zeigt, daß die Hydroxy- und die Phenylethynylgruppe einen sehr ähnlichen (geringen) Platzbedarf haben. Dagegen sind die Cyclopentan-Ringe in der β -Form von *endo,endo*-16 nach „oben“ abgewinkelt, und die *endo*-Hydroxygruppen stehen – anders als in der α -Form – unter dem Dach des Bicyclus und somit nahe genug für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke. Diese ist vermutlich die Ursache für die ungewöhnliche „W“-ähnliche Konformation des Bicyclo[3.3.0]octan-Systems, die im Oxanortwistan 19 durch die Sauerstoffbrücke fixiert ist.

Das Hydroxyketon *endo*-14 wurde mit Schwefelsäure in Essigsäure glatt zu dem nicht kristallisierten Enon 15 dehydratisiert. Dieses addierte Phenylethynylcer(III)-dichlorid zu einem stereochemisch einheitlichen Alkohol, dessen Konstitution und *endo*-Konfiguration aus seinem ^{13}C -NMR-Spektrum abgeleitet wurde. Die ^{13}C -NMR-Signale der Hydroxy-substituierten Kohlenstoff-Atome der Bicyclooctandiole *exo,endo*- und *endo,endo*-16 differieren je nach Stellung der Hydroxygruppe um ca. 2 ppm. *endo*-Stellung der Hydroxygruppe geht einher mit einer ^{13}C -Resonanz bei höherem Feld (Tab. 8). Die Zuordnung der *endo*-Konfigura-

tion für 17 steht im Einklang mit der generellen Bevorzugung der *exo*-Addition bei Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dionen ohne Substituenten an C-4 und C-8 (Tab. 5).

Der Alkohol 17 wurde mit Schwefelsäure in Essigsäure mit guter Ausbeute zum 2,6-Bis(phenylethynyl)dien 18 dehydratisiert. Dieses erhielt man unter den gleichen Bedingungen auch aus den Diolen *exo,endo*- und *endo,endo*-16, jedoch in beiden Fällen im Gemisch mit ca. 20% eines cyclischen Ethers, der leicht chromatographisch abgetrennt wurde. Produkte einer Meyer-Schuster-Rupe-Umlagerung wurden in keinem Fall beobachtet. Die Struktur der Pro-

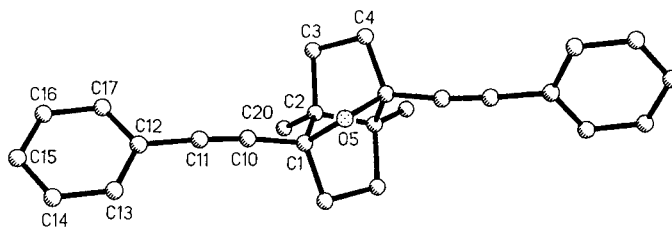


Abb. 5. Stereographische Projektion des Oxanortwistans 19. Das Sauerstoff-Atom ist punktiert

Tab. 2. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse des Bicyclo[3.3.0]octandiole *endo,endo*-6, des Tetracyclus 12, des Bicyclo[3.3.0]octanols *exo*-14, der α - und β -Form des Bicyclo[3.3.0]octandiole *endo,endo*-16 sowie des Oxanortwistans 19. Atomparameter siehe Tab. 10, 11 – 13, 15, 16

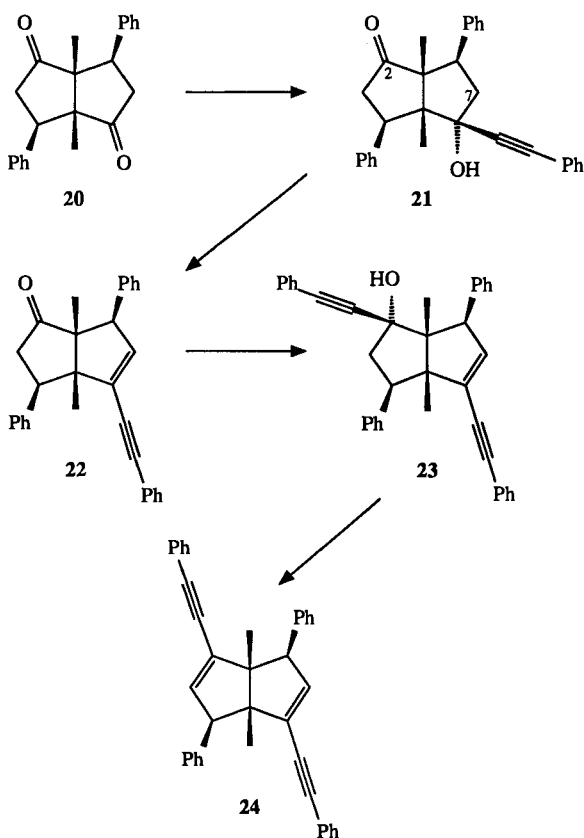
Verbindung	<i>endo,endo</i> -6	12	<i>exo</i> -14	<i>endo,endo</i> -16		19
				α -Form	β -Form	
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}$
Molmasse	370.49	370.49	268.35	370.49	370.49	352.48
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P4_1$	Cc	$C2/c$
a [pm]	2154.1(5)	2122.3(7)	1027.5(2)	1449.2(6)	1188.5(4)	2033.1(6)
b [pm]	1175.4(3)	991.6(5)	1119.7(3)		2169.9(7)	856.9(3)
c [pm]	806.6(1)	1945.2(5)	1377.8(4)	2047(1)	865.7(2)	1402.0(4)
β [°]	93.28(2)	96.81(2)	110.37(2)		106.3(2)	121.11(2)
V [pm ³] $\cdot 10^{-6}$	2175.6(8)	4064(2)	1486.1(7)	4300(4)	2143(1)	2091(1)
Z	4	8	4	8	4	4
d (berechnet) [g cm ⁻³]	1.130	1.211	1.199	1.144	1.148	1.120
Kristallgröße [mm]	0.35x1.4x0.2	0.6x1.3x0.1	0.6x0.85x0.4	1.1x1.1x0.7	0.45x0.85x0.4	0.45x0.95x0.4
Meßbereich (h)	0 – 28	0 – 27	0 – 12	0 – 17	0 – 15	0 – 26
(k)	0 – 15	0 – 12	0 – 13	0 – 17	0 – 28	0 – 11
(l)	-10 – 10	-25 – 25	-16 – 15	0 – 24	-11 – 10	-18 – 15
Zahl der gemessenen Reflexe	5564	5084	2775	4269	2651	2616
davon Symmetrie-unabhängig	5015	4665	2611	4250	2478	2393
beobachtete Reflexe $F > 3\sigma(F)$	2633	3378	2014	3022	2235	1809
lin. Absorptions-Koeffizient [mm ⁻¹]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06
Absorptions-Korrektur	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan
Verhältnis $F_{\text{obs}}/\text{Parameter}$	10.13	13.14	10.95	7.33	8.80	13.92
R	0.091	0.060	0.072	0.108	0.045	0.075
R_w	0.091	0.053	0.072		0.039	0.070
Diff. Four.						
$\Delta\rho_{\text{max}}$ [eÅ ⁻³]	0.21	0.19	0.54	0.45	0.15	0.63
$\Delta\rho_{\text{min}}$ [eÅ ⁻³]	-0.26	-0.20	-0.18	-0.39	-0.11	-0.20

[*] Maximale und [**] minimale Rest-Elektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese.

dukte wurde wiederum hauptsächlich durch die NMR-Spektren bewiesen, die sowohl für das Dien **18** als auch den tricyclischen Ether C_2 -Symmetrie anzeigten. Eine Röntgenbeugungs-Analyse bestätigte die spektroskopisch abgeleitete Oxanortwistan-Struktur **19** für den tricyclischen Ether (Abb. 5). Die beiden bisher bekannten Oxanortwistane (9-Oxatricyclo[3.3.1.0^{2,6}]nonane) wurden auf die gleiche Weise wie **19**, nämlich durch cyclisierende Dehydratisierung aus einem Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-diol erhalten^[9,20].

2,4,6,8-Substituierte 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octane

Das Diphenyldiketon **20** erhält man durch 1,4-Addition des Phenylcuprat-Reagenz aus Phenyllithium, Kupfer(I)-cyanid und Borfluorid-diethylether an 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-2,6-dion^[9]. Auch in Gegenwart von überschüssigem Phenylethynylcer(III)-dichlorid reagierte **20** nur mit einer Carbonylgruppe, wodurch das *endo*-Hydroxyketon **21** entstand (Tab. 3). Seine Konstitution und Konformation läßt sich aus den NMR-Spektren herleiten (Tab. 7 und 8). Die chemische Verschiebung des Kohlenstoff-Atoms C-6 ($\delta = 79.6$) spricht für die *endo*-Konfiguration der Hydroxygruppe. Das Ausbleiben der Addition an die zweite Carbonylgruppe dürfte auf ihre Wechselwirkung mit der *endo*-Hydroxygruppe zurückzuführen sein, die vermutlich an ein Cer(III)-dichlorid-Kation gebunden ist, also als $-OCeCl_2$ vorliegt. Der Cyclopentan-Ring von **21** mit vier *cis*-ständigen Substituenten nimmt nämlich eine Konformation ein, in der die Methylengruppe (C-7) in Richtung der Brückenkopf-Methylgruppen abgewinkelt und so die gegenseitige Behinderung der *cis*-Substituenten minimal ist.



Deswegen steht die mit der Cer(III)-dichlorid-Gruppe verbundene Hydroxygruppe axial am Cyclopentan-Ring und unter der konkaven Seite des Bicyclus, wodurch der nucleophile Angriff auf die zweite Carbonylgruppe offenbar blockiert wird. Nach Dehydratisierung von **21** mit Schwefelsäure in Essigsäure zu dem Enon **22** addierte nämlich dessen Carbonylgruppe fast quantitativ Phenylethynylcer(III)-dichlorid, wobei **23** entstand. Die chemische Verschiebung seines Kohlenstoff-Atoms mit der Hydroxygruppe sprach wieder für deren *endo*-Konfiguration und die übliche *exo*-Addition (Tab. 5) an die Carbonylgruppe von **22**. Die Dehydratisierung von **23** ergab mit hoher Ausbeute das Bis(phenylethynyl)dien **24**, das damit in vier Schritten mit einer Gesamtausbeute von 68% aus dem Diphenyldiketon **20** erhalten wird. Die sehr einfachen NMR-Spektren (Tab. 7 und 8) beweisen die C_2 -Symmetrie von **24**. Eine Röntgenbeugungs-Analyse (Abb. 6) zeigte, daß die Phenylgruppen unverändert in *exo*-Stellung stehen und weder eine Diastereomerisierung noch eine Wanderung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung eingetreten war.

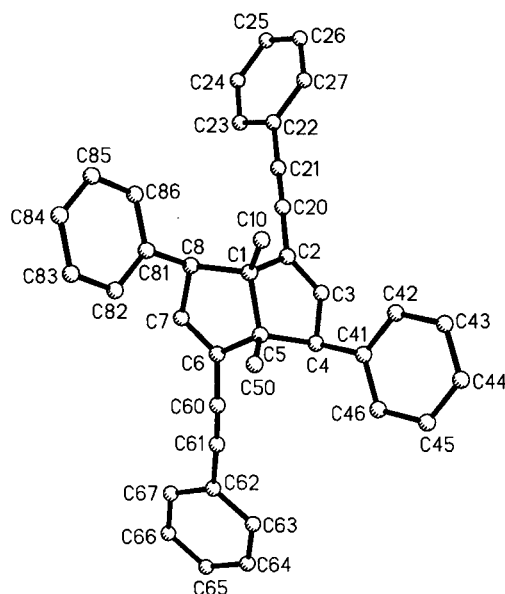


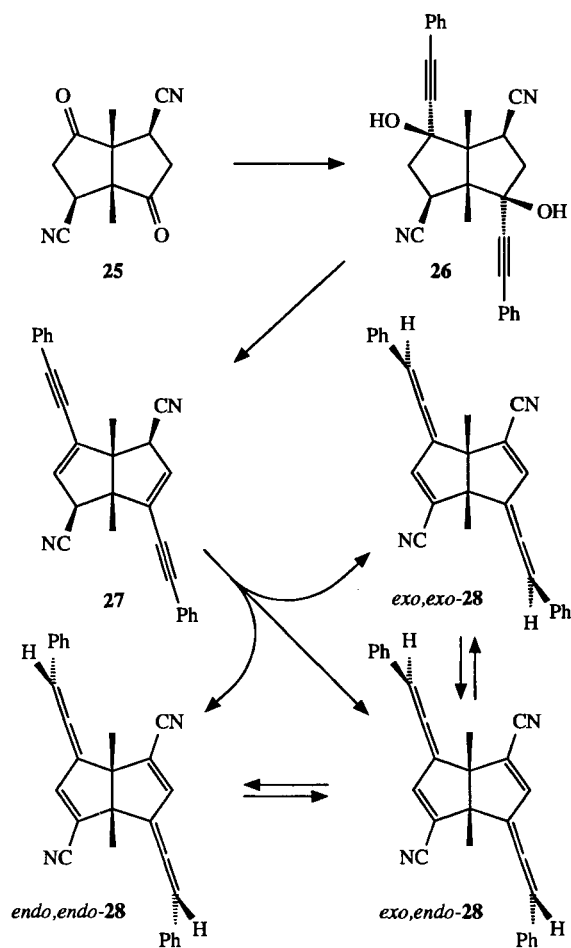
Abb. 6. Stereographische Projektion des Bicyclo[3.3.0]octadiens **24**

Das Dicyandiketon **25** erhält man mit hoher Ausbeute durch Hydrocyanierung von 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-2,6-dion mit Nagata's Reagenz Diethylaluminium-cyanid^[21]. Im Gegensatz zum Diphenyldiketon **20**, das nur einmal reagierte, addierte **25** Phenylethynylcer(III)-dichlorid an *beiden* Carbonylgruppen. Im Einklang mit der relativen Reaktivität von Ketonen und Nitrilen bei der Umsetzung mit Cer(III)-organischen Reagenzien^[8] beobachtet man keine Addition an die Cyangruppen. Man erhielt fast quantitativ ein C_2 -symmetrisches γ,γ' -Dihydroxydinitril (**26**). Die überraschende *exo*-Stellung der beiden Hydroxygruppen wurde durch eine Röntgenbeugungs-Analyse von Kristallen aufgeklärt, die aus Dimethylsulfoxid kristallisiert waren und zwei Moleküle Lösungsmittel enthielten. Daran lag es vermutlich, daß die Röntgenbeugungs-Analyse erst

bei 150 K gelang. Wie bei dem Hydroxyketon *exo*-14 stehen im Kristall von $26 \cdot 2 \text{ Me}_2\text{SO}$ bei tiefer Temperatur die Phenylethynylgruppen in einer quasi-äquatorialen Stellung, und beide Cyclopentan-Ringe sind nach „unten“ abgelenkt, was besonders gut aus einer Newman-Projektion der anderen Molekülhälfte unterscheidet sich nur minimal von der abgebildeten). Erwartungsgemäß sind die Dimethylsulfoxid-Moleküle durch Wasserstoffbrücken mit den Hydroxygruppen verbunden. Die beiden Abstände betragen $\text{O12} \cdots \text{H2} = 171.0$ und $\text{O11} \cdots \text{H6} = 197.2$ pm.

Das für die Dehydratisierung tertiärer Benzylalkohole bewährte Reagenz Chlortrimethylsilan versagte bei **26** in Essigester oder Ether, die wegen der Unlöslichkeit von **26** in Dichlormethan verwendet wurden. Mit Schwefelsäure in Essigsäure wurde **26** aber mit hoher Ausbeute zu dem C_2 -symmetrischen β,γ -ungesättigten Dinitril **27** dehydratisiert. Entscheidend war dabei, daß während der Aufarbeitung basische Bedingungen vermieden wurden, da anderen Falls Isomerisierung eintrat (siehe unten). Wie die Röntgenbeugungs-Analyse von **27** offenbarte (Abb. 7), blieb die *exo*-Konfiguration der beiden Cyangruppen während der Sequenz $25 \rightarrow 26 \rightarrow 27$ unangetastet. Damit erhält man **27** in zwei Schritten aus dem Dicyandiketon **25** mit einer Gesamtausbeute von 82%.

Wurde nach der Dehydratisierung von **26** alkalisch aufgearbeitet, erhielt man nicht das β,γ -ungesättigte Dinitril **27**,



sondern ein Gemisch von drei Isomeren im Verhältnis 2:3:1. Das gleiche Gemisch entstand beim Behandeln einer Lösung von **27** in Dichlormethan mit konzentrierter Natronlauge. Cyclische Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie trennte die Isomeren, die blaßgelbe, hoch schmelzende Kristalle bildeten. Jedes Isomer wandelte sich beim Behandeln mit konzentrierter Natronlauge im gleichen Zweiphasen-System wieder in das ursprüngliche Gemisch um, das daher ein Gleichgewichtsgemisch darstellt. Die Isomere unterschieden sich nur sehr wenig in ihren IR-, UV- und NMR-Spektren. Das bei der Chromatographie zuerst und das zuletzt eluierte Isomer besaßen laut NMR-Spektren C_2 -Symmetrie (Tab. 7 und 8). Die spektroskopischen Daten zeigten, daß die Phenylethynyl-Gruppen in Phenylvinyliden-Gruppen umgewandelt worden waren, die mit α,β -ungesättigten Nitrilgruppen ein ausgedehntes konjugiertes System bilden. Damit blieben an der Konstitution **28** aller drei Isomere

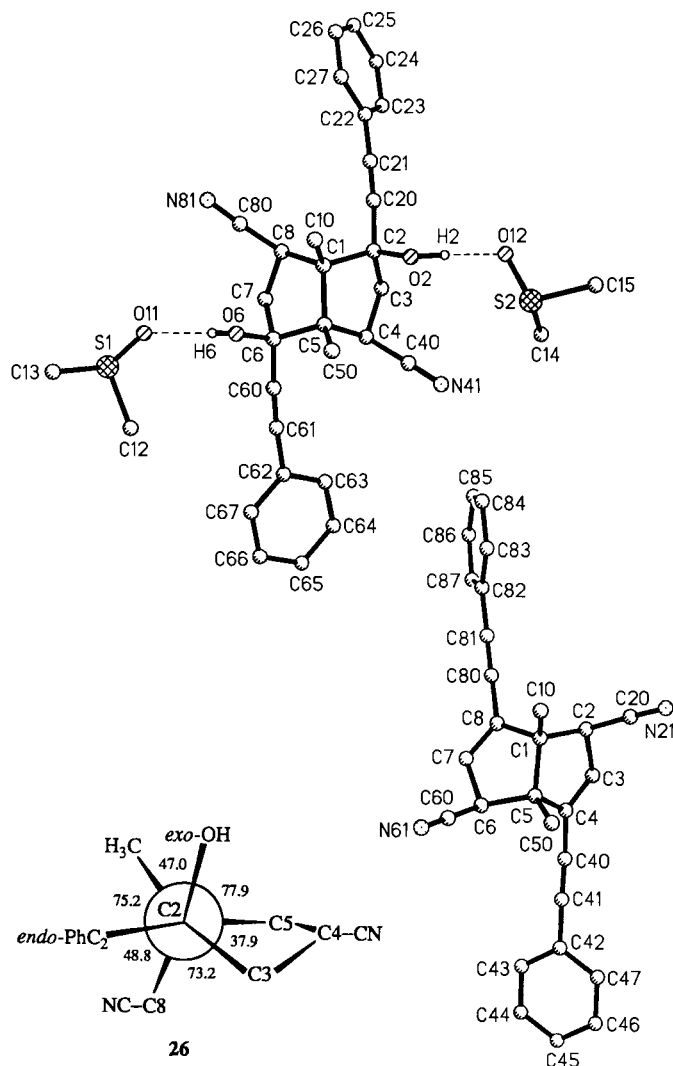


Abb. 7. Stereographische Projektion der Bicyclo[3.3.0]octandicarbonitrile $26 \cdot 2 \text{ Me}_2\text{SO}$ (oben) und **27** (unten, rechts) sowie Newman-Projektion und Torsionswinkel [°] der Bindung zwischen dem Phenylethynyl-substituierten Kohlenstoff-Atom C-2 und dem Brückenkopf C-1 von $26 \cdot 2 \text{ Me}_2\text{SO}$. Stickstoff-Atome sind punktiert, Sauerstoff-Atome gestrichelt. Die Röntgen-Strukturbestimmung von $26 \cdot 2 \text{ Me}_2\text{SO}$ wurde bei 150 K durchgeführt

keine Zweifel mehr. Dem unsymmetrischen Diastereomer konnte ohne weiteres die Konfiguration *exo,endo-28* zugeschrieben werden. Dagegen waren die Konfigurationen der beiden symmetrischen Diastereomere auf Grund der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht abzuleiten. Das bei der Chromatographie zuerst eluierte Diastereomer besitzt laut Röntgenbeugungs-Analyse die Konfiguration *exo,exo-28*, das zuletzt eluierte die Konfiguration *endo,endo-28* (Abb. 8).

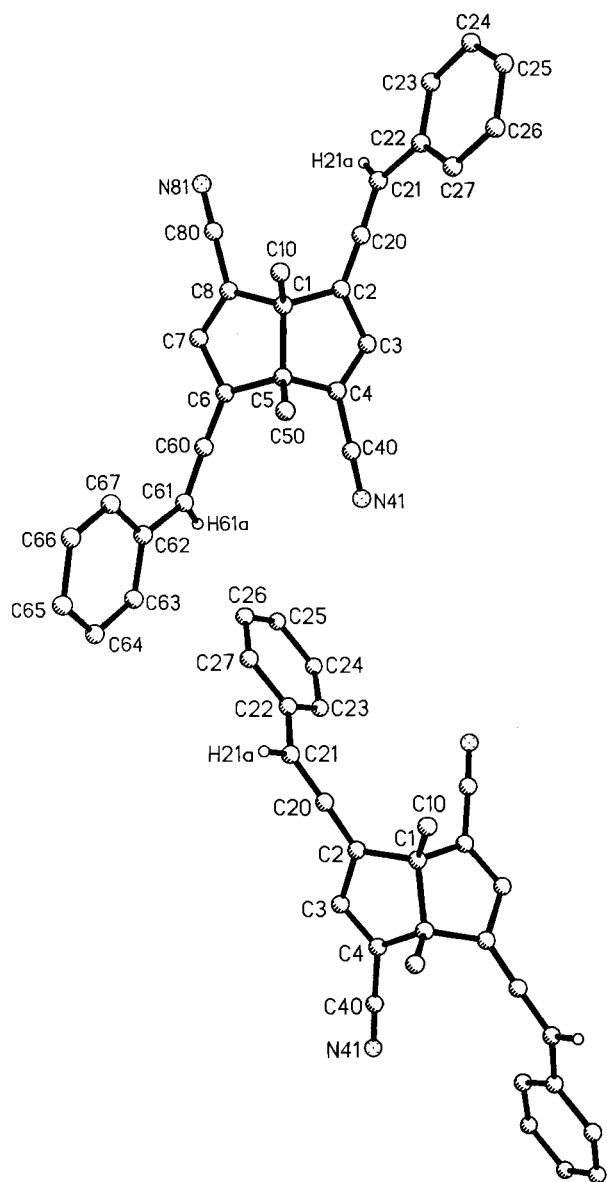


Abb. 8. Stereographische Projektion der Vinylallene *exo,exo-* (oben) und *endo,endo-* (unten). Stickstoff-Atome sind punktiert

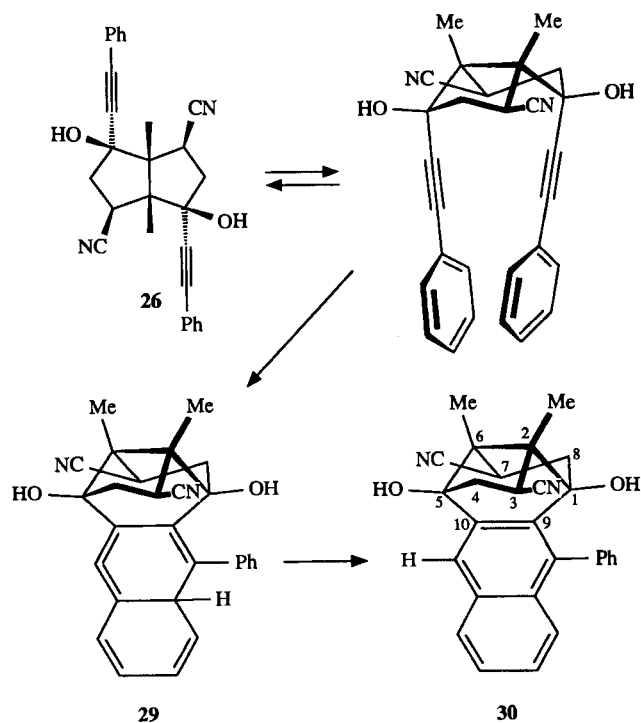
Intramolekulare Dehydro-Diels-Alder-Reaktion benachbarter Phenylethynyl-Gruppen

In den beiden *exo,exo*-Dienen *exo,exo-6* und **26** stehen die Phenylethynylgruppen in *endo*-Stellung, wo sie sich sehr nahe kommen können, wenn die Cyclopentanringe in einer bestimmten Konformation vorliegen. Das führte bereits bei der sauren Dehydratisierung von *exo,exo-6* zu Cyclisierung

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten einiger 2,4,6,8-substituierter 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate und des Tricyclus **30**. Zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel stehen in Klammern

Verb.	Vorstufe	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹] KBr			
				O-H	C=O	C≡C	C=C
21	20 ^[a]	89	144–145	3605 ^[b]	1715	2225	1602
22	21 ^[e]	91	60–65		1730	2205	1598
23	22 ^[a]	95	70–75	3605 ^[b]		2205 2220	1596
24	23 ^[e]	89	127–128 (EtOH)			2200	1596
				C≡N			
26	25 ^[a]	96	227–228	3410	2250	2230	1598
27	26 ^[e]	85	196–198 (Zers.) (Essigester)		2240	2215	1598
				C=C=C			
<i>exo,exo-28</i> , <i>exo,endo-28</i> , <i>endo,endo-28</i> (2:3:1)	27 ^[d]	70	> 210 (Zers.)				
<i>exo,exo-28</i>		23	> 215 (Zers.)		2215	1933	1596
<i>exo,endo-28</i>		33	> 230 (Zers.)		2225	1930	1600
<i>endo,endo-28</i>		14	> 230 (Zers.)		2215	1930	1595
30	26 ^[e]	88	297–298 (Toluol)	3565 ^[b]	2240 2250		1595

^[a] Reagenz: Phenylethynylcer(III)-dichlorid in Tetrahydrofuran. —
^[b] In verdünnten Lösungen in Tetrachlormethan gemessen (10-mm-Infrasil-Quarz-Küvette). —
^[c] Reagenz: Schwefelsäure in Essigsäure. —
^[d] Reagenz: 50proz. Natronlauge-Dichlormethan. —
^[e] Erhitzen auf 150 °C in [D₆]Dimethylsulfoxid.



Tab. 4. Experimentelle Einheiten und Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Analyse der Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate **24**, **26** · 2 Me₂SO, **27**, *exo,exo*- und *endo,endo*-**28**. Atomparameter siehe Tab. 14, 17–20. Die Röntgen-Strukturbestimmung von **26** wurde bei 150 K durchgeführt

Verbindung	24	26 ·2 Me ₂ SO	27	<i>exo,exo</i> - 28	<i>endo,endo</i> - 28
Summenformel	C ₃₈ H ₃₀	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ + 2 C ₂ H ₆ OS	C ₂₈ H ₂₀ N ₂	C ₂₈ H ₂₀ N ₂	C ₂₈ H ₂₀ N ₂
Molmasse	486.65	420.51 + 156.27	384.48	384.48	384.48
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pna2 ₁	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	C2
<i>a</i> [pm]	1083.5(5)	953.0(2)	1603.4(6)	1224.0(2)	2247.8(5)
<i>b</i> [pm]	1511.6(5)	1604.5(3)	1180.9(4)	1258.6(1)	599.1(1)
<i>c</i> [pm]	941.3(4)	2022.3(4)	1222.6(4)	999.5(2)	813.5(2)
α [°]	94.18(3)			106.33(2)	
β [°]	107.29(3)		104.52(3)	114.03(2)	96.07(2)
γ [°]	72.36(3)			94.51(2)	
<i>V</i> [pm ³] · 10 ⁻⁶	1402.6(9)	3093(1)	2241(1)	1101.3(4)	1089.3(4)
<i>Z</i>	2	4	4	2	2
<i>d</i> (berechnet) [g cm ⁻³]	1.152	1.238	1.193	1.159	1.172
Kristallgröße [mm]	0.4x0.9x0.3	0.25x0.7x0.2	0.75x1.15x0.7	0.5x0.5x0.2	0.5x0.9x0.3
Meßbereich (<i>h</i>)	-13 – 13	0 – 11	0 – 20	-12 – 11	0 – 29
(<i>k</i>)	-19 – 19	0 – 19	0 – 15	-16 – 15	0 – 7
(<i>l</i>)	0 – 12	0 – 24	-15 – 15	0 – 12	-10 – 10
Zahl der gemessenen Reflexe	6448	3256	5569	5053	1449
davon Symmetrie-unabhängig	6448	2882	5145	5053	1370
beobachtete Reflexe <i>F</i> >3σ(<i>F</i>)	4889	2208	3991	3904	1305
lin. Absorptions-Koeffizient [mm ⁻¹]	0.06	0.20	0.06	0.06	0.06
Absorptions-Korrektur	ψ-Scan	geometrisch	ψ-Scan	ψ-Scan	ψ-Scan
Verhältnis <i>F</i> _{obs} /Parameter	13.97	5.52	14.67	14.35	9.67
<i>R</i>	0.053	0.052	0.060	0.046	0.042
<i>R</i> _w	0.047	0.034	0.055	0.043	0.042
Diff. Four. Δρ _{max} ^[*] [eÅ ⁻³]	0.18	0.78	0.18	0.16	0.14
Δρ _{min} ^[**]	-0.15	-0.55	-0.23	-0.15	-0.17

[*] Maximale und [**] minimale Rest-Elektronendichte in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese.

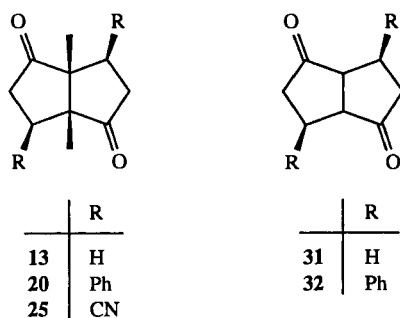
(→**9** → **11**) und unerwarteten Produkten (**8**, **10a**, **b**, und **12**). Dagegen blieb *exo,exo*-**6** in [D₆]Dimethylsulfoxid bei 150 °C sechs Tage unverändert. Aus dem *exo,exo*-Diol **26** entstand unter den gleichen Bedingungen in [D₆]Dimethylsulfoxid oder [D₃]Acetonitril in 24 Stunden quantitativ ein unsymmetrisches Isomer. Die NMR-Spektren (Tab. 7 und 8) zeigten, daß ein 2,3-substituiertes 1-Phenyl-naphthalin-System neben dem 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Gerüst vorlag. Besonders auffallend war die Hochfeldverschiebung des Signals einer Hydroxygruppe (δ = 4.90), während das der anderen Hydroxygruppe (δ = 6.17) fast die gleiche chemische Verschiebung hatte wie die Hydroxygruppe der Ausgangsverbindung **26** (δ = 6.22, in [D₆]Dimethylsulfoxid). Diese Hochfeldverschiebung der Hydroxygruppe (an C-1 von **30**) kann auf den abschirmenden Effekt des Benzol-Rings zurückgeführt werden, wenn die Hydroxygruppe sich über dessen Ringebene befindet. Diese Ergebnisse bewiesen die Struktur **30**. Sie entsteht durch eine intramolekulare Dehydro-Diels-Alder-Reaktion, für die man bereits zahlreiche Beispiele kennt^[22,23]. Das primäre [4 + 2]-Cycloaddukt ist das cyclische Cumulen **29**^[22], aus dem durch eine 1,5-H-Verschiebung schließlich **30** entsteht.

Diskussion

Nucleophile Reagenzien addieren sich an das 3,7-Diketon **5** mit nur geringer *exo*-Selektivität. Mit Hydrid-Reagenzien, bei der Meerwein-Ponndorf-Reduktion mit Aluminium-isopropylat^[24], mit Phenyllithium^[15], Phenylcer(III)-dichlorid^[9] und schließlich mit dem hier verwendeten Phenylethynylcer(III)-dichlorid erhält man stets Gemische dreier Diastereomere, die in ähnlichen Mengen vorliegen. Meistens überwiegen die Produkte eines *exo*-Angriffs.

Über die Richtung der Addition an Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dione informiert Tab. 5. Die darin angegebenen Verhältnisse resultieren aus Versuchen mit präparativer Zielsetzung. Die Ergebnisse hängen nicht nur vom Verlauf der Addition an das Diketon ab, sondern auch von der Addition an die dadurch gebildeten diastereomeren Hydroxyketone. Diese reagieren in einigen Fällen nicht weiter, wenn durch primäre *exo*-Addition ein *endo*-Alkohol gebildet wird, dessen Carbonylgruppe durch Wechselwirkung mit der *endo*-Hydroxygruppe blockiert ist (zum Beispiel **20** → **21** und **13** + PhCeCl₂ → *endo*-Hydroxyketon^[9]). Die in der Tabelle angegebenen Verhältnisse sind daher nur ein ungefähres Maß für die bevorzugte Richtung der Addition.

Tab. 5. Aus dem Verhältnis der isolierten Produkte errechnete Anteile von *exo*- und *endo*-Addition nucleophiler Reagenzien an Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-dione



Reagenz	<i>exo</i> : <i>endo</i> -Addition		
	R = H	R = Ph	R = CN
Me ₃ SiCN / ZnI ₂	31 ^[21]	17 : 3	
	13 ^[21]	quant.	–
Me ₃ SiCN / KCN / 18-Krone-6		20 ^[25]	2 : 8
			25 ^[21] 3 : 17
Ph-C≡CCeCl ₂	13 ^[a]	9 : 1	20 ^[a] quant. – 25 ^[a] – quant.
PhCeCl ₂	31 ^[9]	quant. –	32 ^[9] quant. –
	13 ^[9]	7 : 3	

^[a] Diese Arbeit.

Die 2,6-Diketone **13** und **31**, die keine „*peri*-Substituenten“ **R** besitzen, werden stets bevorzugt von der *exo*-Seite her angegriffen. Demgegenüber verändert in einigen Fällen der „*peri*-Substituent“ **R** das stereochemische Ergebnis zu Gunsten der Produkte einer *endo*-Addition. Die durch Kaliumcyanid/18-Krone-6 katalysierte Addition von Trimethylsilylcyanid ist reversibel und ergibt die thermodynamisch stabileren Produkte^[21,25]. Die mit diesem Reagenz beobachtete Bevorzugung der *endo*-Addition an **20** und **25** hat also ihre Ursache in der Reversibilität der Reaktion. Es liegt nahe anzunehmen, daß auch die Addition von Phenylethynylcer(III)-dichlorid an das Dicyandiketon **25** reversibel ist und schließlich zu dem stabileren *exo,exo*-Diol **26** führt, das als einziges Produkt beobachtet wird. Dagegen dürfte die *exo*-Addition von Phenylethynylcer(III)-dichlorid an das Diphenyldiketon **20** irreversibel sein. Sie gelingt nämlich nur an einer Carbonylgruppe, weil dabei sehr wahrscheinlich ein Cer(III)-Salz des inneren Halbacetals entsteht, das sich vom Oxanortwistan ableitet. Auch bei der *exo*-Addition von Phenylcer(III)-dichlorid an das Diketon **13** wurde nämlich die zweite Carbonylgruppe durch Bildung des inneren Halbacetals blockiert^[9].

Die Dehydratisierung der Acetylenalkohole mit Schwefelsäure in Essigsäure verlief in den meisten Fällen glatt und ohne Umlagerungen. Lediglich im Falle der Dirole *exo,endo*- und *endo,endo*-**16** beobachtete man als Nebenreaktion eine dehydratisierende Cyclisierung zum Oxanortwistan **19**, die

auch bei anderen Bicyclo[3.3.0]octan-2,6-diolen schon gefunden worden war^[9,20].

Die unerwartete Bildung der vier Ketone **8**, **10a**, **b** und **12** aus *exo,exo*-**6**, die unter den gleichen Bedingungen bei *exo,endo*- und *endo,endo*-**6** nicht beobachtet wird, ist zweifellos durch die Tatsache bedingt, daß die beiden Phenylethynylgruppen nahe benachbart sind^[26]. Die Wanderung einer *endo*-ständigen Phenylethynylgruppe (→ **8**) und die Isomerisierungen zu dem tricyclischen Hydroxyketon **10a** sowie zu dem tetracyclischen Hydroxyketon **12** können durch die Annahme des tricyclischen Vinyl-Kations **9** als gemeinsamer Zwischenstufe erklärt werden, die durch Addition des aus *exo,exo*-**6** gebildeten Propargyl-Kations an die benachbarte Phenylethynylgruppe entsteht. Für ähnliche kationische Cyclisierungen von Acetylenen gibt es zahlreiche Beispiele^[26b]. Dabei werden die primär gebildeten Vinyl-Kationen als Vinylacetate oder -formiate abgefangen, die bei der Aufarbeitung zu den entsprechenden Ketonen hydrolysiert werden. Im vorliegenden Fall stehen dem Vinyl-Kation **9** noch zwei weitere Möglichkeiten zur Stabilisierung offen. Unter Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung von **9**, der der Umkehrung der Bildung des Noradamantan-Gerüsts^[27] entspricht, kann das Bicyclo[3.3.0]octan-System regeneriert werden, wobei das geminale Diacetylen **8** entsteht. Schließlich kann das Vinyl-Kation **9** zu dem isomeren Vinyl-Kation **11** cyclisieren, das das [2 + 2]-Cycloaddukt des aus *exo,exo*-**6** hervorgehenden Propargyl-Allenyl-Kations an die benachbarte Phenylethynylgruppe ist. Durch die Reaktion von **11** mit dem Solvens und anschließende Hydrolyse bildet sich das tetracyclische Hydroxyketon **12**.

Während das *exo,exo*-3,7-Diol *exo,exo*-**6** in stark saurem Medium Cyclisierungsprodukte ergibt, bleibt es bei längerem Erhitzen in [D₆]Dimethylsulfoxid (sechs Tage) auf 150°C unverändert. Das *exo,exo*-2,6-Diol **26** reagiert dagegen unter diesen Bedingungen in einer intramolekularen Dehydro-Diels-Alder-Reaktion zu dem 1-Phenyl-naphthalin-Derivat **30**. Bemerkenswert dabei ist, daß an der Wasserstoff-Verschiebung des cyclischen Cumulens **29** (→ **30**) das Lösungsmittel *nicht* beteiligt ist. Man beobachtet nämlich in den verwendeten deuterierten Lösungsmitteln ([D₆]Dimethylsulfoxid und [D₃]Acetonitril) *keinen* Einbau eines Deuterium-Atoms am α-Kohlenstoff-Atom des Naphthalin-Gerüsts, das aus dem zentralen Kohlenstoff-Atom des cyclischen Cumulens **29** hervorgeht. Der Wasserstoff-Transfer nimmt bei der hier beschriebenen Dehydro-Diels-Alder-Reaktion also einen *intramolekularen* Verlauf, anders als bei der lange bekannten, vermutlich Säure-katalysierten Dimerisierung der Phenylpropioisäure^[28] und der Stabilisierung anderer cyclischer Cumulene^[22,23], die durch Dehydro-Diels-Alder-Reaktion entstehen.

Die Ausbildung eines ausgedehnten konjugierten Systems unter Einbeziehung der Nitrilgruppe liefert sicherlich die Triebkraft für die Base-induzierte Umlagerung des Vinylacetylen **27** zu den Allenen *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-**28**. Ihre Äquibrierung zeigt, daß das Proton am Allen-Kohlenstoff-Atom bereits durch Natronlauge abgelöst wird. Für Umlagerungen substituierter Acetylene in Allen-Derivate kennt man zahlreiche Beispiele^[29].

Die hier beschriebenen Umsetzungen der Bicyclo[3.3.0]octandione **5**, **13**, **20** und **25** machen die substituierten Bicyclo[3.3.0]octadiene **7**, **18**, **24** und **27** in wenigen Schritten und mit hohen Ausbeuten zugänglich. Versuche zu ihrer Deprotonierung und zur Cyclisierung zu Semibullvalenen sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden^[6].

Wir danken Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dr. D. Scheutzwor für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Massenspektren und Herrn Dr. L. Walz, Forschungszentrum der Daimler-Benz AG, Ulm, für die Diffraktometer-Messung von **26** bei 150 K. Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Ausbeuten, physikalische Daten und IR: Tab. 1 und 3. — ¹H-NMR: Tab. 6 und 7. — ¹³C-NMR: Tab. 8 und 9. — Summenformeln, Molmassen, Elementaranalysen und exakte Molmassen: Tab. 21. — Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil, Schweiz, oder mit einem Koffler-Mikroheiztisch der Fa. C. Reichert, Wien, bestimmt. — IR: Spektrometer 1420 der Fa. Perkin-Elmer. — UV: Spektrometer U 3200 der Fa. Hitachi, [ε] = [l mol⁻¹ cm⁻¹]. — ¹H-NMR: Spektrometer AC 200 (0.153 Hz/Pkt.), AC 250 (0.305 Hz/Pkt., **28**: 0.153 Hz/Pkt.) und WM 400 (C₂- und C₅-7: 0.110 Hz/Pkt., **30**: 0.184 Hz/Pkt.) der Fa. Bruker. — ¹³C-NMR: Spektrometer AC 200 und AC 250 der Fa. Bruker. Die Zuordnungen der Signale wurden durch DEPT-Spektren oder ¹³C,¹H-COSY-Spektren (**10a**, **b**) gesichert. — 70 eV-Massenspektren: Spektrometer 8200 der Fa. Finnigan MAT. — Exakte Massen: Spektrometer MAT 90 der Fa. Finnigan MAT, Kalibrierung mit Perfluorkerosin.

Blitzchromatographie: UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer, Berlin (λ = 280 nm), (40 × 4)-cm-Glassäule mit Kieselgel 32–63 μm (Fa. ICN Biomedicals), Petrolether (Siedebereich 30–75 °C) (PE)/Essigester (EE), 1.8 bar N₂. — Cyclische Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie^[30–32]: UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer (λ = 280 nm) und Differentialrefraktometer 8110 der Fa. Bischoff, Leonberg, (70 × 7)-cm-Glassäule mit Kieselgel LiChroprep Si60, 15–25 μm (Fa. Merck). — Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie: Chromatograph M-6000 A mit UV-Detektor 440 (λ = 280 nm) und Differentialrefraktometer R401 der Fa. Waters, (250 × 4)-mm-Stahlsäule mit Kieselgel LiChrosorb Si60, 5 μm (Fa. Knauer), 1.5 ml/min PE (Siedebereich 50–70 °C)/EE (80:20); Retentionszeit t_R [min]: 4.1 (*exo,endo*-**6**), 7.2 (*exo,exo*-**6**), 16.1 (**5**), 22.0 (*endo,endo*-**6**). — 2.0 ml/min PE/EE (90:10); t_R: 7.7 (*exo*-**14**), 9.2 (*exo,endo*-**16**), 10.7 (**13**), 11.8 (*endo*-**14**), 12.6 (*endo,endo*-**16**). — Chromatograph LC 21-C mit ChromScan-UV-Detektor der Fa. Bruker, UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer (λ = 280 nm) und Differentialrefraktometer 8110 der Fa. Bischoff, (250 × 4)-mm-Stahlsäule mit Kieselgel Nucleosil 100, 3 μm (Fa. Bischoff), 2.0 ml/min PE/EE (90:10); t_R: 4.0 (*exo,exo*-**28**), 4.6 (**27**), 4.6 (*exo,endo*-**28**), 5.6 (*endo,endo*-**28**).

Lösungsmittel, Reagenzien, Vorstufen: Aus Umlaufapparaturen unter Argon (99.998%) wurden destilliert: Tetrahydrofuran über Natriumhydrid und anschließend über Kalium/Natrium-Legierung, Pentan über Natriumhydrid, Benzol über LiAlH₄. — Phenylethynyllithium: Unter Argon und Rühren tropfte man 93 ml einer 2.15 M Lösung von Butyllithium in Hexan (0.2 mol) in 1 h zu einer Lösung von 20.4 g (0.2 mol) Phenylethin in 70 ml Benzol, wobei ein blaßgelber Niederschlag entstand. Man rührte die Suspension 1 h und filtrierte unter Argon, wusch mit Pentan (3 × 50 ml), trocknete bei 10⁻² Torr und erhielt 21.4 g (99%) blaßgelbes, pyrophores

Pulver, das bei –25 °C unter Argon aufbewahrt wurde. — Cer(III)-chlorid: Feingepulvertes Cer(III)-chlorid-heptahydrat erhitzte man in einem durch eine Glasfritte evakuierten (10⁻² Torr) Rundkolben 4 h auf 140 °C und erhielt ein farbloses, körniges Pulver^[8]. Man erhitzte es in einem Schlenk-Rohr bei 10⁻² Torr 10 min mit einer nichtleuchtenden Bunsenbrenner-Flamme und erhielt ein graues, feines Pulver^[9], aus dem das Phenylethynylcer(III)-dichlorid her-

Tab. 6. Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den ¹H-NMR-Spektren von Lösungen einiger Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate, der Tricyclen **10**, **19** und des Tetracyclus **12** in [D₆]Trichlormethan

	H _A	H _B	H _X	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}	Me (s)	Ph (m)	OH ^[a] (br. s)
<i>exo,exo</i> - 6	2.00	2.62	–	13.4			1.24	7.0–7.4	2.33
<i>exo,endo</i> - 6	2.02	2.72	–	13.4			1.22	7.2–7.5	2.05
	2.06	2.39	–	13.9					
<i>endo,endo</i> - 6	2.20	2.58	–	14.2			1.15	7.2–7.5	3.92
C ₂ -7 ^[b]	2.40	2.50	5.76	15.9	2.6	1.4	0.82	7.0–7.2	
C ₅ -7 ^[b]	2.36	2.56	5.78	15.9	1.8	2.0	0.81	7.6–7.7	
8	2.22	2.69	–	19.7			1.22	7.2–7.5	
	2.57	2.65	–	14.0					
15	2.30	2.71	5.98	17.8	2.1	3.1	1.02	7.3–7.5	
	1.55–1.75 (CH)		2.02–2.45 (3H)				1.20		
17	2.05	3.04	5.99	19.5	2.7	2.6	1.27	7.2–7.5	2.41
	1.71–2.10 (2 CH ₂)						1.29		
18	2.32	2.87	6.00	18.1	2.0	3.1	1.21	7.2–7.5	
10a	1.52–1.90 (3 CH ₂ + OH)						1.10	6.8–6.9 (2H)	
	2.58 (ddd, CH ₂)							7.0–7.2 (3H)	
	4.18 (s, CH)							7.4–7.6 (3H)	8.0–8.1 (2H)
10b	1.66 (dm, CH)		2.71 (m, CH ₂)				1.11	6.8–6.9 (2H)	
	1.73–1.89 (CH ₂)		4.92 (s, CH)				(2 Me)	7.0–7.2 (3H)	
	1.98 (dd, CH)						1.58	7.4–7.6 (3H)	
	2.55 (dd, CH ₂)							8.0–8.1 (2H)	
12	1.14–1.32 (CH ₂)		4.84 (s, CH)				0.99	7.1–7.4 (3H)	
	1.66–2.01 (3 CH ₂)						1.13	7.4–7.7 (5H)	
	2.14 (s, OH)							7.9–8.0 (2H)	
<i>exo</i> - 14	1.79–2.42 (4 CH ₂ + OH)					1.14	7.2–7.5		
						1.20			
<i>endo</i> - 14	1.52–1.70 (CH ₂)		2.15–2.52 (5H + OH)				1.06	7.3–7.5	
	1.90–2.05 (CH)						1.20		
<i>exo,endo</i> - 16	1.56–2.13 (3 CH ₂ + 2 OH)						1.32	7.2–7.5	
	2.27–2.37 (CH ₂)								
<i>endo,endo</i> - 16	1.38–1.52 (CH ₂)		2.10–2.22 (CH ₂)				1.35	7.2–7.5	2.71
	1.83–2.00 (CH ₂)		2.25–2.38 (CH ₂)						
19	1.43–1.59 (CH ₂)		1.91–2.24 (3 CH ₂)				1.03	7.2–7.5	

^[a] Scharfe OH-Signale in [D₆]Dimethylsulfoxid von *exo,exo*-**6**: δ = 5.48 (2H); von *exo,endo*-**6**: δ = 5.28, 5.44; von *endo,endo*-**6**: δ = 5.56 (2H); von *endo*-**14**: δ = 5.56; von *exo,endo*-**16**: δ = 5.27, 5.65; von *endo,endo*-**16**: δ = 5.65 (2H). — ^[b] Spektrum eines Gemisches aus C₂- und C₅-7 (3:1).

gestellt wurde. — Die Diketone **5**^[33], **13**^[34], **20**^[9] und **25**^[21] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Umsetzung der Bicyclo[3.3.0]octandione 5, 13, 20, 25 und der Bicyclo[3.3.0]octenone 15, 22 mit Phenylethynylcer(III)-dichlorid. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu 7.39 g (30 mmol) Cer(III)-chlorid in einem Schlenk-Rohr unter Argon gab man 30 ml Tetrahydrofuran, rührte die graue Suspension 12 h und kühlte auf -78°C . Man löste 3.24 g (30 mmol) Phenylethynyllithium bei -40°C in 30 ml Tetrahydrofuran und gab die gelbe Lösung mit einer Spritze zur Cer(III)-chlorid-Suspension. Dabei bildete sich an der Eintropfstelle eine tiefrote Zone, die rasch wieder verschwand. Man rührte die orangefarbig-graue Suspension 1 h, tropfte eine Lösung von 10 mmol **5**, **13**, **20**, **25** oder 15 mmol **15**, **22** in 60 ml Tetrahydrofuran in 1 h zu und rührte die nun ockergelbe Mischung weitere 2 h bei -78°C . Nach vollständigem Umsatz (HPLC) entfernte man das Kältebad, ließ erwärmen, gab 250 ml gesättigte wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zu, extrahierte mit Ether (6 \times 50 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung (2 \times 50 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak.

r-1,c-5-Dimethyl-t-3,t-7-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-3,7-diol (exo,exo-6), r-1,c-5-Dimethyl-t-3,c-7-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-3,7-diol (exo,endo-6) und r-1,c-5-Dimethyl-c-3,c-7-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-3,7-diol (endo,endo-6). — Aus **5**: Man erhielt 4.73 g gelb-orangefarbiges, zum Teil kristallisiertes Gemisch aus *exo,exo-*, *exo,endo-* und *endo,endo-6* (1:2:2, HPLC). Blitzchromatographie mit PE/EE (80:20) ergab 0.70 g (19%) *exo,exo-6* als farblose Kristalle mit Schmp. $141-143^{\circ}\text{C}$ (143 bis 144°C , aus Dichlormethan), 1.58 g (43%) *exo,endo-6* als blaßgelbes Pulver mit Schmp. $107-109^{\circ}\text{C}$ ($108-109^{\circ}\text{C}$, aus Dichlormethan) und 1.39 g (37%) *endo,endo-6* als farblose Kristalle mit Schmp. $140-142^{\circ}\text{C}$ ($142-143^{\circ}\text{C}$, aus Dichlormethan). — MS (*exo,exo-6*): m/z (%) = 370 (0.8) [M^+], 369 (4) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 355 (4) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 352 (9) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 337 (8) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}$], 334 (8) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 319 (6) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Me}$], 286 (27), 285 (34), 211 (32), 209 (31), 129 (100), 102 (23). — MS (*exo,endo-6*): m/z (%) = 370 (4) [M^+], 352 (20) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 334 (29) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 319 (28) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Me}$], 207 (40), 129 (100), 102 (32). — MS (*endo,endo-6*): m/z (%) = 370 (1) [M^+], 352 (27) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 334 (55) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 319 (52) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O} - \text{Me}$], 211 (65), 207 (56), 129 (100), 102 (25).

6-Hydroxy-r-1,c-5-dimethyl-c-6-(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-2-on (endo-14), r-1,c-5-Dimethyl-t-2,c-6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-2,6-diol (exo,endo-16) und r-1,c-5-Dimethyl-c-2,c-6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-2,6-diol (endo,endo-16). — Aus **13**: Man erhielt nach Blitzchromatographie mit PE/EE (80:20) 3.85 g blaßgelbes, harziges Gemisch aus *endo-14*, *exo,endo-* und *endo,endo-16* (1:1:3, HPLC). Cyclische Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie^[30-32] [70 ml/min PE (Siedebereich $30-50^{\circ}\text{C}$)/EE (65:35), 15 bar, 2 Durchläufe, $t_R = 46.2$ (*exo,endo-16*), 52.0 (*endo,endo-16*), 60.0 (*endo-14*)] ergab 0.49 g (18%) *endo-14* als farblose Kristalle mit Schmp. $141-143^{\circ}\text{C}$, 0.70 g (19%) *exo,endo-16* als blaßgelbes Harz, das in mehreren Wochen farblose Kristalle mit Schmp. $73-75^{\circ}\text{C}$ bildete, und 2.23 g (60%) *endo,endo-16* als farblose Kristalle mit Schmp. $73-75^{\circ}\text{C}$ (α -Form). Aus Trichlormethan kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. $102-103^{\circ}\text{C}$ (β -Form). — MS (*endo-14*): m/z (%) = 268 (12) [M^+], 267 (12) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 253 (25) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 195 (22), 167 (5) [$\text{M}^+ - \text{PhC}_2\text{H}$], 111 (100), 102 (12). — MS (*exo,endo-16*): m/z (%) = 370 (2) [M^+], 355 (2) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 352 (8) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 337 (26) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}$], 268 (9) [$\text{M}^+ - \text{PhC}_2\text{H}$], 253 (11), 195 (77), 167 (14), 144 (79), 129 (100), 115 (66), 111 (44), 102 (83). — MS (*endo,endo-16*): m/z (%) =

370 (0.4) [M^+], 352 (19) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 337 (43) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}$], 268 (10) [$\text{M}^+ - \text{PhC}_2\text{H}$], 253 (13), 195 (100), 167 (12), 144 (44), 129 (64), 115 (43), 111 (40), 102 (88).

Tab. 7. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Absolutwerte der Kopplungskonstanten [Hz] in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger 2,4,6,8-substituierter Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate und des Tricyclus **30**

							Me	Ph	OH	[δ]
	H _A	H _B	H _X	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}	(s)	(m)	(br. s)	
21	2.79	3.22	3.81	19.4	9.0	9.4	0.72	7.1-7.4	2.49	T
	2.67	2.88	3.69	13.7	9.0	9.4	0.97			
22	2.73	2.99	3.87	18.5	2.2	9.3	0.59	7.1-7.6		T
	4.07	6.18	-	2.8			0.90			
23	2.56	2.66	3.81	12.2	7.5	12.2	0.74	7.2-7.5	2.32	T
	4.48	6.11	-	2.8			0.77			
24	4.38	6.12	-	3.0			0.77	7.2-7.6		T
26	2.28	2.61	3.42	14.4	3.0	11.0	1.40	7.3-7.5	6.22	D
27	4.28	6.32	-	3.2			1.54	7.5-7.7		D
<i>exo,exo-28</i>	6.74	6.77	-	0.9			1.42	7.1-7.4		M
	5.88	6.67	-	0.9			1.01	7.0-7.2		B
<i>exo,endo-28</i>	6.73	6.77	-	0.9			1.38	7.2-7.5		M
	6.79	-	-	0.9			1.40			
<i>endo,endo-28</i>	5.87	6.69	-	0.9			1.00	7.0-7.5		B
	5.94	6.47 ^[b]	-	0.9						
<i>endo,endo-28</i>	6.78	-	-				1.36	7.1-7.4		M
	5.92	6.48 ^[c]	-	0.9			1.01	7.0-7.5		B
30	2.04	2.46	3.21	12.0	9.0	9.8	1.21	7.2-7.5 ^[d]	4.90	D
	2.31	3.06 ^[e]	-				1.36	(6 H)	6.17	
	2.11	2.55	3.14	12.3	8.8	10.0	1.28	7.4-7.6 ^[f]	2.75	A
	2.37	2.34	3.01	12.5	8.5	10.2	1.42	(5 H)	4.21	

[^a] Lösungsmittel: A = [D_3]Acetonitril, B = [D_6]Benzol, D = [D_6]Dimethylsulfoxid, M = [D_2]Dichlormethan, T = [D]Trichlormethan. — [^b] Multiplett. — [^c] Dublett ($^3J = 0.9$ Hz) von Multipletts. — [^d] Weitere Signale: $\delta = 6.96$ (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.10 (dm, 1H, $^3J = 6.7$ Hz), 7.93 (d, 1H, $^3J = 8.1$ Hz), 8.14 (s, 1H). — [^e] Triplett ($^3J = 9.3$ Hz). — [^f] Weitere Signale: $\delta = 7.03$ (dm, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.17 (dm, 1H, $^3J = 6.9$ Hz), 7.29 (ddd, 1H, $^3J = 8.6$, $^3J = 6.8$, $^3J = 1.4$ Hz), 7.91 (dm, 1H, $^3J = 8.1$ Hz), 8.15 (s, 1H).

Umsetzung von 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion (13) mit Phenylethynylcer(III)-dichlorid aus konventionell getrocknetem Cer(III)-chlorid und Phenylethynyllithium: Unter Argon gab man zu einer Suspension von 3.2 g (13 mmol) Cer(III)-chlorid, das nur 4 h auf $140^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr erhitzt worden war^[8], in 12 ml Tetrahydrofuran bei -78°C 16 ml einer 0.8 M Lösung von Phenylethynyllithium (13 mmol) in Ether und rührte die Suspension 45 min. Man tropfte in 5 min bei -78°C eine Lösung von 0.48 g (5.0 mmol) **13** in 16 ml Tetrahydrofuran zu, rührte 15 h bei -78°C und arbeitete auf wie bei der allgemeinen Vorschrift beschrieben. Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie^[30-32] des hellbraunen Öls (1.30 g) ergab 0.16 g (20%) **13** (\rightarrow 80% Umsatz), 0.66 g (50%) *endo-14*, 1.90 g (10%) *exo,endo-16* und 12 mg (2%) *exo-14* als farblose Kristalle mit Schmp. $102-118^{\circ}\text{C}$ ($126-128^{\circ}\text{C}$, aus Tetrachlormethan bei 0°C). — MS: m/z (%) = 268 (28) [M^+], 267 (18) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 253 (21)

Tab. 8. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Lösungen einiger Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate, des Oxanortwistans **19** und des Tricyclus **30** in $[\text{D}_2]$ Trichlormethan. Wenn Kohlenstoff-Atome äquivalent sind, steht die chemische Verschiebung nur in der Spalte des Kohlenstoff-Atoms mit der niedrigsten Nummer. *Kursiv* gedruckte ähnliche Werte von Kohlenstoff-Atomen mit gleichem Protonierungsgrad können vertauscht sein

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	CH ₃	C \equiv C	CN	<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -C, <i>m</i> -C	<i>p</i> -C		
<i>exo,exo</i> - 6	50.4	57.3	73.3						26.5	84.2	93.2	122.6	128.10	131.5	128.04	
<i>exo,endo</i> - 6	51.4	57.47	74.24			57.53	74.49		26.0	82.9 83.3	93.2 93.5	122.72 122.85	128.17	131.47 131.53	128.07	
<i>endo,endo</i> - 6	51.3	57.6	74.4						26.1	82.8	93.7	122.9	128.15	131.5	128.07	
<i>C</i> ₂ - 7 ^[a]	56.6	147.1	120.9	47.8					20.9	86.39	90.68					
<i>C</i> ₅ - 7 ^[a]	64.2	142.2	122.4	50.59	50.50				19.3 22.1	86.48	90.96	123.4	128.23	131.4	128.01	
8	49.9	56.4	217.5			51.5	32.9		22.3	80.04 80.41	93.62 93.71	122.87 123.15	128.14	131.5	127.98 128.04	
<i>endo</i> - 14	56.79	223.8	36.5	27.3	56.92	81.4	39.4	31.9	19.9 20.4	86.0	89.9	122.5	128.26	131.6	128.39	
15	56.4	224.5	36.1	29.4	57.4	132.2	135.7	42.5	15.9 20.4	84.1	91.7	122.9	128.07	131.4	128.02	
<i>exo,endo</i> - 16	56.3	80.4	38.2	32.5	57.0	82.8	39.1	35.0	19.0 22.1	84.3 86.1	90.9 92.4	122.7	128.22 128.29	131.43 131.66		
<i>endo,endo</i> - 16	56.0	80.2	39.3	30.4					22.1	86.0	92.2	122.8	128.3	131.5		
17	56.2	80.3	37.7	36.8	57.8	132.2	134.1	43.3	20.9 22.9	85.5 86.2	90.3 91.5	122.7 123.4	128.20 128.26	131.5	127.91	
18	58.4	133.0	134.0	42.8					20.6	85.5	91.3	123.5	128.22	131.5	127.95	
19	85.88	56.1	27.4	36.8					13.4	85.54	87.0	122.7	128.24	131.8	128.13	
21	61.55	220.6	44.6	45.73	61.73	79.6	45.66	47.6	14.8 17.3	87.3	91.1	122.0 139.7 141.1	127.87 128.05 128.21	129.41 129.85 131.6	126.50 126.69 128.63	
22	59.4	224.8	43.0	46.1	61.6	135.3	136.6	60.0	17.6 20.2	84.4	93.2	122.8 139.1 141.7	128.02 128.15 128.39	128.61 129.2 131.6	126.6 127.1 128.51	
23	61.2	79.6	44.9	50.7	61.7	135.3	136.8	58.4	16.4 21.3	86.37 86.44	91.9 92.9	122.8 123.5 140.9 141.4	127.77 127.97 128.35 129.69	129.93 131.52 131.61	126.36 126.63 128.16	
24	62.1	135.16	135.52	59.1					20.3	85.6	92.2	123.3 141.1	128.18 128.45	129.2 131.6	126.7 128.33	
26 ^[b]	61.1	79.4	42.5	36.2					16.9	83.9	90.2	121.46	121.89	128.88	131.6	129.04
27 ^[b]	60.2	135.0	129.8	42.2					18.4	82.0	95.9	118.1	121.3	128.9	131.6	
										= C = C <						
<i>exo,exo</i> - 28 ^[c]	60.3	116.4	140.1	121.5					19.1	206.0	101.9	114.8	132.2	127.2	128.8	128.1
<i>exo,endo</i> - 28 ^[c]	60.4	116.28	140.39	121.54	61.2	116.51	140.61	121.26	18.96 19.18	205.13 205.92	101.63 101.90	114.80 115.06	132.2	127.2 127.98	128.49 128.77	128.11 128.15
<i>endo,endo</i> - 28 ^[c]	61.4	116.5	140.9	121.3					19.1	205.1	101.6	115.1	132.2	128.0	128.5	128.2
													quart. C	Ar-CH		
30 ^[b]	82.8	54.4	28.86	44.63	85.1	56.6	29.27	44.70	15.43 15.71			121.47 121.53	132.4 133.9 135.4	136.3 139.7 141.0	123.0 125.58 125.67 125.86	126.8 127.38 127.55 128.3 130.3
30 ^[d]	84.5	55.7	30.28	45.78	86.7	57.8	30.86	46.28	15.86 16.12			121.84 121.87	133.8 135.09 135.59	137.3 140.1 140.8	124.3 126.93 126.98	128.65 128.77 129.28 129.80 131.35

^[a] Spektrum eines Gemischs aus *C*₂- und *C*₅-**7** (3:1). – ^[b] Lösungsmittel $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid. – ^[c] Lösungsmittel $[\text{D}_2]$ Dichlormethan. – ^[d] Lösungsmittel $[\text{D}_3]$ Acetonitril.

Tab. 9. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Tricyclen **10** und des Tetracyclus **12** in $[\text{D}^-]$ -Trichlormethan

	CH ₂		CH	quart.C	quart.C — Me	
10a	51.2	56.58	56.09	40.3	44.83	21.40
	(2 CH ₂) 56.76			77.3	(2 C)	21.54
10b	49.1	52.3	51.4	40.7	42.5	21.34 (2 Me)
	50.8	56.6		83.8	45.0	21.42 (Me—CO)
12	49.3	57.42	53.03	50.5	45.50	21.49
	52.68	57.77		76.6	45.87	21.55
	C \equiv C		C=O	<i>ipso</i> -C	<i>o</i> -C, <i>m</i> -C	<i>p</i> -C
10a	82.6	91.5	203.5	123.0	127.74	128.52
				140.4	128.20	131.2
10b	82.4	91.1	201.9	123.0	127.80	128.44
			170.6	139.9	128.36	131.3
	C = C					
12	150.1	134.1	197.8	137.1	127.24	128.24
				[a]	128.00	128.64
						132.9

[a] Das Signal des zweiten *ipso*-Kohlenstoff-Atoms wird von einem anderen Signal verdeckt.

Tab. 10. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Bicyclo[3.3.0]octandiols *endo,endo*-**6**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{equiv} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	5054(2)	1773(4)	7742(5)	69(2)
C(2)	5190(2)	2224(5)	9412(5)	75(2)
C(3)	5571(2)	3303(4)	9295(5)	60(2)
O(3)	5187(3)	4262(4)	9000(4)	108(2)
C(4)	5961(2)	3066(4)	7882(5)	70(2)
C(5)	5646(2)	2128(4)	6859(5)	63(2)
C(6)	5379(2)	2520(4)	5267(5)	64(2)
C(7)	4751(2)	3072(4)	5499(5)	59(2)
O(7)	4818(3)	4224(4)	5979(6)	90(2)
C(8)	4501(2)	2361(5)	6836(5)	77(2)
C(10)	4929(3)	495(5)	7770(7)	135(3)
C(30)	5965(2)	3528(4)	10715(5)	67(2)
C(31)	6304(2)	3667(4)	11830(5)	65(2)
C(32)	6741(2)	3873(4)	13141(5)	60(2)
C(33)	6688(2)	4797(5)	14098(6)	78(2)
C(34)	7131(3)	5010(5)	15279(6)	86(2)
C(35)	7623(3)	4311(6)	15533(6)	87(2)
C(36)	7672(3)	3374(6)	14635(7)	113(3)
C(37)	7236(3)	3157(5)	13441(6)	94(2)
C(50)	6123(3)	1183(5)	6662(7)	119(3)
C(70)	4340(2)	3043(4)	4069(5)	69(2)
C(71)	4024(2)	2977(5)	2904(5)	72(2)
C(72)	3617(2)	2867(4)	1531(5)	64(2)
C(73)	3445(3)	1810(5)	976(6)	96(3)
C(74)	3037(3)	1699(6)	-325(7)	108(3)
C(75)	2806(3)	2640(6)	-1071(6)	93(3)
C(76)	2973(3)	3682(6)	-535(6)	94(3)
C(77)	3378(3)	3801(5)	753(6)	82(2)

Tab. 11. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Bicyclo[3.3.0]octanols *exo*-**14**

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-629(3)	7470(3)	5504(2)	55(1)
C(2)	-1394(3)	8570(3)	4948(3)	59(1)
O(2)	-1693(3)	8766(3)	4029(2)	82(1)
C(3)	-1719(4)	9365(4)	5697(3)	77(2)
C(4)	-1362(4)	8652(3)	6694(3)	61(2)
C(5)	-238(4)	7738(3)	6666(2)	57(1)
C(6)	-357(4)	6562(3)	7184(3)	61(1)
O(6)	750(3)	5766(2)	7246(2)	61(1)
C(7)	-1709(4)	6018(4)	6393(3)	72(2)
C(8)	-1776(4)	6427(4)	5343(3)	79(2)
C(10)	437(5)	7047(4)	5075(3)	88(2)
C(50)	1237(3)	8267(3)	7153(3)	60(1)
C(60)	-427(4)	6772(3)	8226(3)	64(2)
C(61)	-470(4)	7001(3)	9059(3)	59(2)
C(62)	-508(3)	7378(3)	10048(2)	50(1)
C(63)	-790(4)	8558(3)	10191(3)	61(2)
C(64)	-796(4)	8951(4)	11134(3)	68(2)
C(65)	-510(4)	8172(4)	11950(3)	70(2)
C(66)	-263(4)	6991(4)	11813(3)	65(2)
C(67)	-258(4)	6592(3)	10874(3)	58(1)

$[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 195 (17), 167 (6) $[\text{M}^+ - \text{PhC}_2]$, 157 (23), 151 (24), 129 (37), 111 (100), 102 (12).

*r-1,c-5-Dimethyl-c-2,6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]oct-6-en-2-ol (**17**). — Aus **15**: Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (85:15) ergab 5.18 g (98%) blaßgelbes Öl. — MS: m/z (%) = 352 (4) $[\text{M}^+]$, 334 (79) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$, 319 (23) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}]$, 306 (100), 195 (36), 178 (37), 165 (23), 129 (32), 115 (31), 91 (23), 77 (17).*

*6-Hydroxy-r-1,c-5-dimethyl-c-4,c-8-diphenyl-c-6-(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-2-on (**21**). — Aus **20**: Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (90:10) ergab 3.74 g (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 144–145 °C. — MS: m/z (%) = 420 (2) $[\text{M}^+]$, 402 (11) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$, 298 (33), 271 (16), 270 (71), 255 (16), 187 (59), 186 (58), 105 (18), 104 (100), 103 (16), 102 (43), 84 (21).*

*r-1,c-5-Dimethyl-c-4,c-8-diphenyl-c-2,6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]oct-6-en-2-ol (**23**). — Aus **22**: Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (90:10) ergab 7.19 g (95%) blaßgelbes Harz, das in mehreren Wochen farblose Kristalle mit Schmp. 70–75 °C bildete. — MS: m/z (%) = 504 (28) $[\text{M}^+]$, 486 (36) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$, 471 (19) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}]$, 400 (52), 395 (41), 372 (54), 270 (100), 255 (44), 129 (67), 105 (66), 102 (57), 91 (66).*

*2,6-Dihydroxy-r-1,c-5-dimethyl-t-2,t-6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-c-4,c-8-dicarbonitril (**26**). — Aus **25**: Waschen des Rückstands mit Pentan ergab 4.04 g (96%) blaßbeige Kristalle mit Schmp. 227–228 °C. — MS: m/z (%) = 420 (48) $[\text{M}^+]$, 402 (11) $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$, 314 (23), 288 (29), 220 (63), 144 (36), 136 (53), 129 (100), 115 (43), 105 (53), 102 (69), 91 (33), 77 (31). — Aus Dimethylsulfoxid kristallisierten farblose, transparente Kristalle, die zwei Moleküle Lösungsmittel enthielten, ab 120 °C Verlust von Dimethylsulfoxid und Umwandlung, ab 150 °C Bildung einer klaren Lösung.*

Dehydratisierung der Bicyclo[3.3.0]octanole *endo*-**14** (\rightarrow **15**), **17** (\rightarrow **18**) und der Bicyclo[3.3.0]octandiole *exo,exo*-**6** (\rightarrow C_2 -**7**, C_5 -**7**), *exo,endo*-**6** (\rightarrow C_2 -**7**, C_5 -**7**), *endo,endo*-**6** (\rightarrow C_2 -**7**, C_5 -**7**), *exo,endo*-**16** (\rightarrow **18**, **19**) und *endo,endo*-**16** (\rightarrow **18**, **19**) mit Chlortrimethylsilan in Trichlormethan: Zu einer Lösung von 0.1 mmol Bicyclo[3.3.0]-

octanol oder -diol in 0.5 ml [D]Trichlormethan in einem NMR-Probenrohr gab man 0.2 (*endo*-**14**, **17**) oder 0.4 mmol (*exo,exo*-, *exo,endo*-, *endo,endo*-**6**, *exo,endo*-, *endo,endo*-**16**) Chlortrimethylsili-

Tab. 12. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-5}$) [pm^2] (Standardabweichungen) der α -Form des Bicyclo[3.3.0]octandiols *endo,endo*-**16** (Molekül 1 oben, Molekül 2 unten)

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2540(6)	9189(6)	1705(5)	54(3)
C(2)	3339(6)	9929(6)	1677(5)	60(3)
O(2)	3147(5)	10669(5)	2115(5)	76(3)
C(3)	3363(7)	10203(7)	960(6)	72(4)
C(4)	3288(6)	9271(6)	607(6)	65(3)
C(5)	2738(6)	8599(6)	1072(5)	54(3)
C(6)	1764(6)	8415(6)	788(5)	62(3)
O(6)	1830(4)	8171(5)	113	66(2)
C(7)	1279(6)	9358(6)	902(5)	61(3)
C(8)	1608(6)	9647(6)	1575(6)	62(3)
C(10)	2567(7)	8683(7)	2340(5)	74(4)
C(20)	4249(7)	9525(8)	1866(6)	75(4)
C(21)	4988(7)	9197(8)	1967(7)	93(5)
C(22)	5883(10)	8812(10)	2018(9)	128(7)
C(23)	6284(12)	8740(12)	2577(10)	142(6)
C(24)	7175(17)	8187(15)	2675(15)	208(10)
C(25)	7522(17)	7980(15)	2114(13)	183(8)
C(26)	7215(19)	8049(17)	1532(15)	236(12)
C(27)	6287(13)	8461(12)	1411(12)	164(7)
C(50)	3253(7)	7694(6)	1159(6)	69(4)
C(60)	1239(6)	7708(6)	1153(5)	59(3)
C(61)	753(7)	7203(6)	1410(6)	63(3)
C(62)	69(8)	6572(7)	1722(6)	74(4)
C(63)	-557(8)	6105(8)	1386(8)	92(3)
C(64)	-1220(11)	5532(11)	1709(9)	126(5)
C(65)	-1185(13)	5485(12)	2348(10)	141(6)
C(66)	-500(12)	5859(11)	2720(10)	147(6)
C(67)	179(10)	6447(10)	2400(8)	118(5)

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2650(7)	3686(6)	670(6)	68(4)
C(2)	2020(7)	3516(7)	1263(6)	75(4)
O(2)	2587(10)	3236(10)	1813(7)	85(4)
C(3)	1546(9)	4463(7)	1365(7)	89(5)
C(4)	1312(9)	4765(8)	671(6)	90(5)
C(5)	2030(7)	4304(7)	189(7)	78(4)
C(6)	2731(9)	5020(7)	-64(7)	89(5)
O(6)	2241(10)	5777(9)	-339(8)	110(4)
C(7)	3318(8)	5249(7)	524(7)	88(5)
C(8)	3477(8)	4306(7)	838(7)	85(4)
C(10)	2993(8)	2759(7)	383(6)	80(4)
C(20)	1307(7)	2834(7)	1157(6)	72(4)
C(21)	700(7)	2300(8)	1108(6)	76(4)
C(22)	-62(8)	1593(11)	1033(8)	110(6)
C(23)	-668(18)	1632(18)	1548(15)	240(12)
C(24)	-1459(26)	1132(22)	1545(19)	341(21)
C(25)	-1424(13)	508(14)	1081(11)	158(7)
C(26)	-1065(12)	443(14)	541(11)	160(7)
C(27)	-239(13)	1105(13)	501(12)	159(7)
C(50)	1527(8)	3812(7)	-320(6)	90(5)
C(60)	3345(9)	4609(7)	-579(7)	80(4)
C(61)	3885(10)	4375(8)	-965(7)	91(5)
C(62)	4584(13)	4077(8)	-1365(7)	107(6)
C(63)	4479(20)	3618(15)	-1936(13)	209(10)
C(64)	5283(16)	3317(16)	-2302(12)	184(8)
C(65)	6024(16)	3714(14)	-2237(12)	175(8)
C(66)	6213(25)	4223(21)	-1724(15)	301(18)
C(67)	5405(22)	4243(19)	-1249(20)	296(18)

lan. Nach 2 h enthielt die Mischung neben Hexamethyldisiloxan und überschüssigem Chlortrimethylsilan nur die Bicyclo[3.3.0]octen- oder -octandien-Derivate. Im Falle von *exo,endo*- und *endo,endo*-**16** lag ein Gemisch aus **18** und **19** vor (1:1, $^1\text{H-NMR}$). Im Falle von *exo,exo*-**6** waren neben den Signalen von C_2 - und C_5 -7 noch Signale einer weiteren Verbindung (ca. 10%) zu erkennen, die aber nicht von einem der Umlagerungsprodukte **8**, **10a**, **12** stammten.

Dehydratisierung der Bicyclo[3.3.0]octanole endo-14, 17, 21, 23 und der Bicyclo[3.3.0]octandiole exo,exo-, exo,endo-, endo,endo-6, exo,endo- und endo,endo-16 mit Schwefelsäure in Essigsäure. — Allgemeine Vorschrift: Man löste 5 mmol Bicyclo[3.3.0]octanol oder -diol in 40 ml Essigsäure, kühlte auf 0°C und gab langsam unter Rühren und Eiskühlung 10 ml konz. Schwefelsäure zu. Man rührte noch 10 min, gab 100 ml Wasser zu und extrahierte mit PE (Siedebereich 30–50°C) (5 \times 100 ml). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit je 100 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak.

r-1,c-5-Dimethyl-3,7-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (C_2 -7) und r-1,c-5-Dimethyl-3,7-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien (C_5 -7).

a) Aus *exo,endo*-**6**: Man löste den Rückstand in PE/EE (99:1), filtrierte durch eine (10 \times 4)-cm-Schicht Kieselgel, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 1.56 g (93%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 127–130°C, die aus C_2 - und C_5 -7 bestanden (3:1, $^{13}\text{C-NMR}$). Aus Ethanol kristallisierten farblose, transparente Nadeln mit Schmp. 128–130°C. — MS: m/z (%) = 334 (100) [M^+], 319 (59) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 304 (26) [$\text{M}^+ - 2 \text{Me}$], 303 (23), 207 (51), 206 (26), 192 (19), 191 (15), 115 (20), 91 (12), 77 (7). — Die Dehydratisierung von *endo,endo*-**6** wurde auf die gleiche Weise durchgeführt.

Tab. 13. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-5}$) [pm^2] (Standardabweichungen) der β -Form des Bicyclo[3.3.0]octandiols *endo,endo*-**16**

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	5257	1458(1)	364	52(1)
C(2)	5219(3)	1108(1)	1919(5)	53(1)
O(2)	5367(3)	459(1)	1670(4)	55(1)
C(3)	3955(3)	1216(1)	1990(5)	61(1)
C(4)	3224(3)	1098(1)	253(5)	61(1)
C(5)	3970(3)	1354(1)	-818(5)	55(1)
C(6)	4186(3)	887(1)	-2082(5)	52(1)
O(6)	4311(3)	256(1)	-1487(4)	55(1)
C(7)	5369(3)	1097(1)	-2270(5)	59(1)
C(8)	6107(3)	1182(1)	-527(5)	60(1)
C(10)	5570(4)	2140(1)	763(5)	74(1)
C(20)	6099(3)	1308(1)	3401(5)	61(1)
C(21)	6770(3)	1475(2)	4611(5)	66(1)
C(22)	7589(3)	1654(2)	6096(5)	75(1)
C(23)	8579(4)	1328(3)	6761(7)	113(2)
C(24)	9342(6)	1495(4)	8186(8)	171(4)
C(25)	9131(7)	1998(5)	9006(9)	202(5)
C(26)	8158(6)	2335(3)	8368(7)	155(3)
C(27)	7391(4)	2176(2)	6924(6)	98(2)
C(50)	3395(3)	1944(2)	-1685(5)	77(1)
C(60)	3228(3)	867(1)	-3585(5)	58(1)
C(61)	2424(3)	836(1)	-4753(5)	61(1)
C(62)	1379(3)	789(1)	-6084(5)	55(1)
C(63)	393(3)	1134(2)	-6096(6)	79(1)
C(64)	-637(4)	1051(2)	-7297(6)	94(2)
C(65)	-694(3)	634(2)	-8510(6)	92(2)
C(66)	279(3)	300(2)	-8516(5)	82(1)
C(67)	1312(3)	372(2)	-7312(5)	67(1)

Tab. 14. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Dihydroxybicyclo[3.3.0]octandicarbonitrils **26** $\cdot 2$ Me_2SO bei 150 K

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-3314(5)	893(3)	4791(3)	16(2)
C(2)	-2904(6)	1803(3)	4958(3)	20(2)
O(2)	-3652(4)	2011(2)	5553(2)	20(1)
C(3)	-1333(6)	1764(3)	5102(2)	22(2)
C(4)	-1189(6)	961(3)	5519(2)	20(2)
C(5)	-2403(6)	348(3)	5286(3)	20(2)
C(6)	-1778(6)	-358(3)	4843(3)	21(2)
O(6)	-2878(5)	-943(2)	4739(2)	26(1)
C(7)	-1448(6)	87(3)	4189(2)	22(2)
C(8)	-2726(6)	662(3)	4078(2)	18(2)
C(10)	-4905(5)	766(3)	4839(3)	26(2)
C(20)	-3237(6)	2391(3)	4415(2)	19(2)
C(21)	-3488(6)	2816(3)	3956(2)	20(2)
C(22)	-3842(6)	3314(3)	3382(2)	18(2)
C(23)	-2938(7)	3925(4)	3149(3)	29(2)
C(24)	-3308(7)	4390(4)	2593(3)	32(2)
C(25)	-4571(6)	4252(3)	2275(3)	30(2)
C(26)	-5461(7)	3645(3)	2505(3)	29(2)
C(27)	-5114(6)	3172(3)	3055(2)	24(2)
C(40)	-1288(6)	1148(3)	6238(3)	23(2)
N(41)	-1327(6)	1286(3)	6776(2)	33(2)
C(50)	-3217(6)	-31(3)	5855(3)	22(2)
C(60)	-531(7)	-756(3)	5144(3)	25(2)
C(61)	481(7)	-1039(3)	5413(3)	24(2)
C(62)	1682(6)	-1336(4)	5781(3)	24(2)
C(63)	2588(6)	-750(3)	6072(3)	27(2)
C(64)	3690(6)	-1019(4)	6458(3)	33(2)
C(65)	3905(6)	-1865(4)	6559(3)	37(2)
C(66)	3043(6)	-2446(4)	6255(3)	38(2)
C(67)	1934(6)	-2177(4)	5877(3)	27(2)
C(80)	-3785(6)	271(3)	3647(3)	28(2)
N(81)	-4584(6)	1(3)	3293(2)	45(2)
S(1)	1505(2)	2785(1)	8612	40(1)
O(11)	2400(5)	2039(3)	8763(2)	48(2)
C(12)	757(8)	3092(4)	9385(3)	47(3)
C(13)	2694(9)	3648(4)	8529(5)	72(4)
S(2)	2504(2)	1787(1)	6870(1)	32(1)
O(12)	2217(4)	1549(2)	6161(2)	36(1)
C(14)	4351(6)	1623(4)	6976(3)	47(3)
C(15)	1920(8)	946(4)	7373(3)	42(3)

b) *Dehydratisierung des Gemischs der Bicyclo[3.3.0]octandiole exo,exo-, exo,endo- und endo,endo-6 mit Chlortrimethylsilan in Dichlormethan*: Unter Argon gab man zu einer Lösung von 1 mmol des Gemischs von *exo,exo-, exo,endo- und endo,endo-6* (1:2:2) in 10 ml trockenem Dichlormethan 1.0 ml (8 mmol) Chlortrimethylsilan und rührte 2 h. Man wusch mit gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Man löste den Rückstand in PE/EE (99:1), filtrierte durch eine (10 \times 4)-cm-Schicht Kieselgel, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 300 mg (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 128–130 °C, die aus C_2 - und C_5 -7 bestanden (3:1, ^{13}C -NMR).

r-1,c-5-Dimethyl-7,7-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octan-3-on (8), *9-Benzoyl-3,7-dimethyl-5-(phenylethynyl)tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan-1-ol (10a)*, *1-Acetoxy-9-benzoyl-3,7-dimethyl-5-(phenylethynyl)-tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (10b)*, *2-Benzoyl-7,10-dimethyl-3-phenyltricyclo[3.3.3.0^{1,4}.0^{7,10}]undec-3-en-5-ol (12)*. — Aus *exo,exo-6*: Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (70:30) ergab 1.81 g blaßgelbes, zum Teil kristallisiertes Gemisch aus **8**, **10a**, **10b**

und **12**. Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie^[30–32] [75 ml/min PE (Siedebereich 30–50 °C)/EE (80:20), 15 bar, $t_R = 40.3$ (**10b**), 57.0 (**8**), 78.0 (**12**), 111.5 (**10a**)] ergab 0.93 g (50%) **8** als farblose Nadeln mit Schmp. 115–116 °C (aus Ethanol), 0.34 g (18%) **10a** als blaßgelbes Harz, das aus Ethanol in farblosen Kristallen mit Schmp. 123–126 °C kristallisierte, 0.24 g (12%) **10b** als blaßgelbes Öl und 0.13 g (7%) **12** als farblose Kristalle mit Schmp. 208–210 °C (aus Ethanol). — MS (**8**): m/z (%) = 352 (100) [M^+], 337 (13) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 334 (6) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 295 (52), 294 (44), 279 (46), 253 (55), 252 (55), 243 (96), 242 (88), 241 (93), 228 (85), 226 (52), 202 (57), 28 (65). — MS (**10a**): m/z (%) = 370 (27) [M^+], 314 (46), 286 (12), 247 (15), 165 (15), 115 (14), 105 (100) [PhCO^+], 91 (21), 77 (45). — MS (**10b**): m/z (%) = 412 (35) [M^+], 370 (9), 369 (9), 352 (25), 314 (17), 247 (34), 246 (16), 194 (17), 105 (100) [PhCO^+], 91 (24), 77 (42). — MS (**12**): m/z (%) = 370 (20) [M^+], 352 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 313 (12), 299 (20), 297 (16), 213 (16), 212 (41), 211 (37), 195 (12), 165 (18), 115 (12), 105 (100) [PhCO^+], 91 (19), 77 (59).

Tab. 15. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Ketons **12**

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-1144(1)	1650(2)	585(1)	51(1)
C(2)	-561(1)	1793(2)	187(1)	51(1)
C(3)	-23(1)	2146(2)	750(1)	46(1)
O(3)	596(1)	2087(2)	544(1)	59(1)
C(4)	-121(1)	1023(2)	1270(1)	56(1)
C(5)	-837(1)	1125(2)	1340(1)	54(1)
C(6)	-930(1)	2339(2)	1819(1)	54(1)
C(7)	-863(1)	3487(2)	1311(1)	42(1)
C(8)	-1372(1)	3091(2)	723(1)	50(1)
C(9)	-206(1)	3444(2)	1077(1)	41(1)
C(10)	-43(1)	4694(2)	1300(1)	43(1)
C(11)	-687(1)	4971(2)	1550(1)	44(1)
C(12)	-1111(1)	5994(2)	1163(1)	48(1)
O(12)	-936(1)	6649(2)	686(1)	69(1)
C(13)	-1776(1)	6137(2)	1334(1)	51(1)
C(14)	-1987(1)	5471(3)	1887(1)	69(1)
C(15)	-2610(1)	5591(3)	2013(2)	87(1)
C(16)	-3025(1)	6364(4)	1594(2)	93(1)
C(17)	-2817(1)	7038(3)	1044(2)	88(1)
C(18)	-2197(1)	6936(3)	918(1)	68(1)
C(19)	523(1)	5536(2)	1359(1)	46(1)
C(20)	1093(1)	5054(3)	1166(1)	63(1)
C(21)	1631(1)	5856(3)	1236(1)	76(1)
C(22)	1618(1)	7139(3)	1497(1)	75(1)
C(23)	1060(1)	7631(3)	1685(1)	70(1)
C(24)	517(1)	6843(2)	1620(1)	57(1)
C(25)	-1660(1)	764(3)	203(1)	75(1)
C(26)	-1101(1)	-184(3)	1594(2)	84(1)

r-1,c-5-Dimethyl-6-(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]oct-6-en-2-on (15). — Aus *endo-14*: Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (97:3) ergab 1.15 g (92%) blaßgelbes Öl. — MS: m/z (%) = 250 (45) [M^+], 235 (4) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 222 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 207 (16), 194 (32), 193 (18), 179 (29), 178 (42), 165 (17), 115 (19), 77 (16).

r-1,c-5-Dimethyl-2,6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (18).

a) Aus **17**: Man löste den Rückstand in PE/EE (99:1), filtrierte durch eine (10 \times 4)-cm-Schicht Kieselgel, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 1.41 g (84%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 111–113 °C. — MS: m/z (%) = 334 (100) [M^+], 319 (67)

[M⁺ - Me], 304 (40) [M⁺ - 2 Me], 257 (11) [M⁺ - Ph], 241 (22), 227 (7), 217 (8), 202 (11), 195 (29), 178 (39), 165 (24), 152 (15), 141 (41), 129 (14), 115 (39).

Tab. 16. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Oxanortwistans **19**

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4917(2)	3279(3)	1623(2)	62(1)
C(2)	4673(1)	4810(3)	1893(2)	53(1)
C(3)	3938(2)	4478(4)	1981(2)	73(1)
C(4)	4261(2)	3634(4)	3084(2)	69(2)
O(5)	5000	2213(3)	2500	52(1)
C(10)	4398(2)	2596(3)	517(2)	65(1)
C(11)	4012(2)	2177(3)	-417(2)	65(1)
C(12)	3575(2)	1745(3)	-1579(2)	56(1)
C(13)	3891(2)	778(3)	-2032(2)	66(1)
C(14)	3485(2)	452(3)	-3162(2)	75(2)
C(15)	2773(2)	1069(4)	-3836(2)	78(2)
C(16)	2457(2)	2036(4)	-3398(2)	81(2)
C(17)	2852(2)	2368(4)	-2275(2)	71(1)
C(20)	4551(2)	6185(3)	1151(2)	71(2)

Tab. 17. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Bicyclo[3.3.0]octadiens **24**

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	5345(1)	6869(1)	7059(2)	51(1)
C(2)	4332(2)	7842(1)	6720(2)	54(1)
C(3)	3858(2)	8190(1)	7858(2)	58(1)
C(4)	4442(2)	7557(1)	9201(2)	54(1)
C(5)	5657(2)	6810(1)	8801(2)	52(1)
C(6)	6921(2)	7141(1)	9313(2)	56(1)
C(7)	7446(2)	7174(1)	8224(2)	61(1)
C(8)	6692(2)	6881(1)	6761(2)	55(1)
C(10)	4719(2)	6142(1)	6173(2)	65(1)
C(20)	3977(2)	8307(1)	5316(2)	60(1)
C(21)	3719(2)	8706(1)	4171(2)	63(1)
C(22)	3392(2)	9222(1)	2811(2)	58(1)
C(23)	4232(2)	9715(1)	2629(2)	78(1)
C(24)	3901(3)	10220(1)	1343(3)	93(1)
C(25)	2761(3)	10239(1)	232(2)	91(1)
C(26)	1922(2)	9763(1)	381(2)	84(1)
C(27)	2233(2)	9251(1)	1669(2)	69(1)
C(41)	3394(2)	7195(1)	9558(2)	54(1)
C(42)	2271(2)	7082(1)	8469(2)	63(1)
C(43)	1314(2)	6776(1)	8818(2)	75(1)
C(44)	1452(2)	6586(1)	10271(2)	77(1)
C(45)	2560(2)	6688(1)	11366(2)	77(1)
C(46)	3524(2)	6994(1)	11026(2)	66(1)
C(50)	5970(2)	5842(1)	9458(2)	65(1)
C(60)	7447(2)	7408(1)	10804(2)	61(1)
C(61)	7907(2)	7681(1)	12007(2)	61(1)
C(62)	8500(2)	8071(1)	13386(2)	55(1)
C(63)	7889(2)	8269(1)	14518(2)	74(1)
C(64)	8465(3)	8665(1)	15805(2)	91(1)
C(65)	9640(3)	8874(2)	15979(2)	97(1)
C(66)	10255(2)	8679(2)	14880(3)	95(1)
C(67)	9704(2)	8278(1)	13588(2)	74(1)
C(81)	7497(2)	5985(1)	6197(2)	58(1)
C(82)	8492(2)	5297(1)	7151(2)	67(1)
C(83)	9197(2)	4483(1)	6599(2)	77(1)
C(84)	8922(2)	4350(1)	5094(2)	78(1)
C(85)	7957(2)	5028(1)	4135(2)	76(1)
C(86)	7259(2)	5839(1)	4679(2)	68(1)

b) *Aus exo,endo-16*: Man erhielt auf die gleiche Weise 1,15 g (69%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 111–113°C. — Danach eluierte man das Kieselgel mit PE/EE (95:5), destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 0,30 g (17%) 2,6-Dimethyl-1,5-bis(phenylethynyl)-9-oxatricyclo[3.3.1.0^{2,6}]nonan (**19**) als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 95–97°C. Aus Methanol kristallisierten farblose, transparente Kristalle mit Schmp. 99–100°C. — MS: m/z (%) = 352 (27) [M⁺], 337 (69) [M⁺ - Me], 296 (20), 295 (25), 195 (100), 180 (28), 179 (33), 178 (53), 167 (20), 166 (19), 165 (63), 152 (20), 129 (37), 115 (37), 105 (22), 91 (34), 77 (25).

c) *Aus endo,endo-16*: Man erhielt auf die gleiche Weise ein gelborangefarbiges, kristallisiertes Gemisch, das aus **18** und **19** im Verhältnis 4:1 (¹H-NMR) bestand und wie bei b) beschrieben in 1.12 g (67%) **18** und 0,28 g (16%) **19** getrennt wurde.

r-1,c-5-Dimethyl-c-4,c-8-diphenyl-6-(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]oct-6-en-2-on (**22**). — *Aus 21*: Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (97:3) ergab 1,83 g (91%) gelborangefarbiges Öl, das in mehreren Wochen gelbe Kristalle mit Schmp. 60–65°C bildete. — MS: m/z (%) = 402 (4) [M⁺], 318 (5), 298 (13) [M⁺ - PhCHCH₂], 270 (26), 187 (21), 186 (32), 104 (100) [PhCHCH₂⁺].

r-1,c-5-Dimethyl-c-4,c-8-diphenyl-2,6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (**24**). — *Aus 23*: Man löste den Rückstand in PE/EE (99:1), filtrierte durch eine (10 × 4)-cm-Schicht Kieselgel, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt 2,17 g (89%) blaßbeige Kristalle mit Schmp. 125–127°C. Aus Ethanol kristallisierten farblose Kristalle mit Schmp. 127–128°C. — MS: m/z (%) = 486 (87) [M⁺], 471 (46) [M⁺ - Me], 456 (14) [M⁺ - 2 Me], 409 (23) [M⁺ - Ph], 395 (100), 394 (31), 393 (24), 382 (22), 380 (28), 379 (35), 378 (22), 365 (21), 319 (23), 270 (31), 215 (31), 189 (25), 91 (29).

Tab. 18. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm^2] (Standardabweichungen) des Bicyclo[3.3.0]octadiendicarbonitrils **27**

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2767(1)	2192(2)	8398(2)	51(1)
C(2)	3578(1)	2846(2)	9097(2)	57(1)
C(3)	3909(1)	3464(2)	8216(2)	60(1)
C(4)	3531(1)	3115(2)	7179(2)	54(1)
C(5)	2878(1)	2182(2)	7151(2)	51(1)
C(6)	1983(1)	2569(2)	6403(2)	57(1)
C(7)	1561(1)	3139(2)	7224(2)	59(1)
C(8)	1976(1)	2931(2)	8288(2)	54(1)
C(10)	2629(2)	1038(2)	8893(2)	69(1)
C(20)	4256(2)	2091(2)	9760(2)	69(1)
N(21)	4783(2)	1503(2)	10250(2)	97(1)
C(40)	3711(1)	3476(2)	6142(2)	63(1)
C(41)	3810(2)	3692(2)	5235(2)	68(1)
C(42)	3967(2)	3932(2)	4148(2)	63(1)
C(43)	3359(2)	4455(3)	3304(2)	110(1)
C(44)	3530(2)	4665(3)	2262(2)	114(2)
C(45)	4292(2)	4367(2)	2063(2)	81(1)
C(46)	4890(2)	3888(3)	2895(2)	106(1)
C(47)	4738(2)	3670(3)	3936(2)	98(1)
C(50)	3201(2)	1074(2)	6762(2)	72(1)
C(60)	1443(2)	1623(2)	5824(2)	65(1)
N(61)	1024(2)	898(2)	5392(2)	91(1)
C(80)	1711(1)	3294(2)	9270(2)	63(1)
C(81)	1499(2)	3555(2)	10095(2)	68(1)
C(82)	1229(2)	3854(2)	11100(2)	72(1)
C(83)	1175(2)	3030(3)	11883(2)	97(1)
C(84)	925(2)	3322(3)	12856(2)	112(2)
C(85)	746(2)	4417(3)	13047(3)	114(2)
C(86)	787(2)	5233(3)	12281(3)	114(2)
C(87)	1020(2)	4962(3)	11294(2)	97(1)

r-1,c-5-Dimethyl-2,6-bis(phenylethynyl)bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-c-4,c-8-dicarbonitril (27): Man löste 841 mg (2 mmol) **26** in 200 ml Essigsäure, kühlte auf 0°C und gab langsam unter Rühren und Eiskühlung 50 ml konz. Schwefelsäure zu. Man rührte noch 10 min, gab 500 ml Wasser zu und extrahierte, da sich **27** nicht in Pentan löst, mit Dichlormethan (6 × 50 ml). Man gab zu den vereinigten organischen Phasen tropfenweise 2 M NaOH bis zum Farbumschlag von 4-Nitrophenol (pH 5.4–7.5), wusch mit Wasser (2 × 100 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Man löste den Rückstand in PE/EE (50:50), filtrierte durch eine (10 × 4)-cm-Schicht Kieselgel, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt nach Kristallisation aus Essigester 655 mg (85%) farblose Nadeln mit Schmp. 196–198°C (Zers.). – UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 260 (4.578), 274 (4.755), 290 (4.578). – MS: m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 383 (30) [M⁺ – H], 369 (88) [M⁺ – Me], 368 (26) [M⁺ – H – Me], 353 (30), 342 (45), 166 (50), 164 (32), 139 (35), 105 (42), 91 (38), 77 (26).

r-1,c-5-Dimethyl-c-2,c-6-bis(phenylvinyliden)bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-4,8-dicarbonitril (exo,exo-28), *r-1,c-5-Dimethyl-c-2,t-6-bis(phenylvinyliden)bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-4,8-dicarbonitril (exo,endo-28)* und *r-1,c-5-Dimethyl-t-2,t-6-bis(phenylvinyliden)bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-4,8-dicarbonitril (endo,endo-28)*: Man löste 385 mg (1 mmol) **27** in 50 ml Dichlormethan, gab 3 ml einer wäßrigen, 50proz. Natriumhydroxid-Lösung zu und rührte 1 h. Nach vollständigem Umsatz (HPLC) gab man 50 ml gesättigte, wäßrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung zu, extrahierte mit Dichlormethan (3 × 50 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wäßriger Natriumchlorid-Lösung (2 × 50 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak.

Tab. 19. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des Bis(allens) *exo,exo-28*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	5422(1)	6514(1)	3116(2)	44(1)
C(2)	4215(2)	5664(1)	1575(2)	50(1)
C(3)	3530(2)	6296(1)	568(2)	58(1)
C(4)	4108(1)	7400(1)	1281(2)	51(1)
C(5)	5288(1)	7716(1)	2943(2)	43(1)
C(6)	6790(1)	8217(1)	3106(2)	46(1)
C(7)	7654(1)	7360(1)	3222(2)	50(1)
C(8)	6934(1)	6434(1)	3231(2)	47(1)
C(10)	5295(2)	6356(1)	4517(2)	61(1)
C(20)	3877(2)	4565(1)	1256(2)	57(1)
C(21)	3584(2)	3479(1)	1002(2)	58(1)
C(22)	2526(2)	2887(1)	1352(2)	54(1)
C(23)	2450(2)	1745(1)	1165(2)	66(1)
C(24)	1499(2)	1182(2)	1530(2)	84(1)
C(25)	624(2)	1737(2)	2062(3)	94(1)
C(26)	680(2)	2869(2)	2247(2)	83(1)
C(27)	1629(2)	3441(1)	1887(2)	64(1)
C(40)	3669(2)	8251(2)	598(2)	70(1)
N(41)	3345(2)	8944(2)	81(2)	108(1)
C(50)	4899(2)	8532(1)	4096(2)	61(1)
C(60)	7199(2)	9250(1)	3176(2)	52(1)
C(61)	7548(2)	10313(1)	3320(2)	53(1)
C(62)	8190(1)	11265(1)	4808(2)	49(1)
C(63)	8252(2)	12375(1)	4810(2)	56(1)
C(64)	8779(2)	13280(1)	6197(2)	66(1)
C(65)	9255(2)	13094(2)	7593(2)	71(1)
C(66)	9225(2)	11997(2)	7609(2)	68(1)
C(67)	8709(2)	11096(1)	6239(2)	58(1)
C(80)	7511(2)	5450(1)	3371(2)	59(1)
N(81)	7945(2)	4654(1)	3460(2)	87(1)

Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (85:15) ergab 295 mg (77%) gelborangefarbiges, kristallisiertes Gemisch aus *exo,exo-*, *exo,endo-* und *endo,endo-28* (2:3:1, HPLC). Cyclische Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie^[30–32] [90 ml/min PE (Siedebereich 30–50°C)/EE (85:15), 15 bar, 3 Durchläufe, t_R = 33.2 (*exo,exo-28*), 36.5 (*exo,endo-28*), 42.0 (*endo,endo-28*)] ergab 89 mg (23%) *exo,exo-28* als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. > 215°C (Zers.), 127 mg (33%) *exo,endo-28* als blaßgelbe Nadeln mit Schmp. > 230°C (Zers.) und 54 mg (14%) *endo,endo-28* als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. > 230°C (Zers.). – UV (*exo,exo-28*): λ_{\max} (lg ϵ) = 274 (4.726). – UV (*endo,endo-28*): λ_{\max} (lg ϵ) = 276 (4.723). – MS (*exo,exo-28*): m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 383 (43) [M⁺ – H], 369 (79) [M⁺ – Me], 368 (35) [M⁺ – H – Me], 367 (34), 354 (44), 353 (42), 352 (37), 342 (52), 327 (45), 291 (38), 91 (38). – MS (*exo,endo-28*): m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 383 (39) [M⁺ – H], 369 (69) [M⁺ – Me], 354 (37), 353 (38), 352 (29), 342 (42), 327 (29), 291 (29), 91 (40). – MS (*endo,endo-28*): m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 383 (41) [M⁺ – H], 369 (67) [M⁺ – Me], 368 (32) [M⁺ – H – Me], 367 (31), 354 (45), 353 (48), 352 (36), 342 (50), 327 (43), 291 (38), 91 (60).

Tab. 20. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} (definiert wie in Tab. 10) ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des Bis(allens) *endo,endo-28*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	270(1)	4052	719(3)	46(1)
C(2)	793(1)	3074(8)	-100(3)	47(1)
C(3)	547(1)	1950(8)	-1615(3)	50(1)
C(4)	-40(1)	2399(7)	-1922(3)	45(1)
C(10)	414(1)	6310(7)	1562(4)	66(1)
C(20)	1361(1)	3316(8)	428(3)	52(1)
C(21)	1930(1)	3682(8)	895(3)	53(1)
C(22)	2337(1)	2239(7)	1956(3)	46(1)
C(23)	2156(1)	188(8)	2557(4)	56(1)
C(24)	2559(2)	-1153(9)	3494(4)	69(1)
C(25)	3149(2)	-464(9)	3843(5)	79(2)
C(26)	3331(1)	1558(9)	3271(4)	73(1)
C(27)	2934(1)	2904(8)	2334(4)	59(1)
C(40)	-424(1)	1543(8)	-3308(3)	50(1)
N(41)	-735(1)	842(8)	-4372(3)	66(1)

1,5-Dihydroxy-r-2,c-6-dimethyl-(1-phenylnaptho[2',3':9,10]-tricyclo[3.3.2.0^{2,6}]dec-9-en-c-3,c-7-dicarbonitril (30).

a) Man gab 42 mg (0.1 mmol) **26** in ein NMR-Probenrohr, evakuierte (10^{-5} Torr), kondensierte 0.7 ml über Calciumhydrid getrocknetes [D₃]Acetonitril ein und schmolz das NMR-Probenrohr bei 10^{-5} Torr zu. Die Mischung erhitze man 24 h auf 150°C und verfolgte den Reaktionsverlauf anhand von 200-MHz-¹H-NMR-Spektren.

b) In ein NMR-Probenrohr gab man 84 mg (0.2 mmol) **26** und 0.7 ml über Calciumhydrid getrocknetes [D₆]Dimethylsulfoxid. Die Lösung erhitze man 24 h auf 150°C und verfolgte den Reaktionsverlauf anhand von 200-MHz-¹H-NMR-Spektren. Man löste die Mischung in 30 ml Ether, extrahierte mit Wasser (3 × 30 ml), trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. Blitzchromatographie des Rückstands mit PE/EE (80:20) und Kristallisation aus Toluol ergaben 74 mg (88%) farblose Kristalle mit Schmp. 297–298°C. – MS: m/z (%) = 420 (100) [M⁺], 402 (11) [M⁺ – H₂O], 314 (51), 296 (22), 285 (26), 245 (21), 231 (45), 202 (27).

Röntgen-Strukturbestimmungen: Die Verbindungen lagen in farblosen (*endo,endo-6*, **12**, *exo-14*, *endo,endo-16*, **19**, **24**, **26**, **27**) oder

Tab. 21. Summenformeln, Molmassen, Elementaranalysen und exakte Molmassen einiger Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse		
			C	H	N
15	C ₁₈ H ₁₈ O	250.3	Ber. 86.36 Gef. 85.42	7.25 8.00	
<i>exo-14</i>	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268.4	Ber. 80.56 Gef. 80.34	7.51 7.44	
<i>endo-14</i>			Gef. 80.22	7.70	
C ₂ -7, C ₅ -7	C ₂₆ H ₂₂	334.5	Ber. 93.37 Gef. 93.64	6.63 6.54	
18			Gef. 92.99	6.85	
8	C ₂₆ H ₂₄ O	352.5	Ber. 88.60 Gef. 88.52	6.86 7.04	
19			Gef. 88.73	7.05	
<i>exo,exo-6</i>	C ₂₆ H ₂₆ O ₂	370.5	Ber. 84.29 Gef. 84.55	7.07 7.23	
<i>exo,endo-6</i>			Gef. 84.58	7.25	
<i>endo,endo-6</i>			Gef. 84.42	7.30	
10a			Gef. 83.82	7.35	
<i>endo,endo-16</i>			Gef. 84.06	7.05	
27	C ₂₈ H ₂₀ N ₂	384.5	Ber. 87.47 Gef. 87.19	5.24 5.45	7.29 7.01
<i>exo,exo-28</i>			Gef. 87.25	5.28	7.29
<i>endo,endo-28</i>			Gef. 87.55	5.10	7.31
24	C ₃₈ H ₃₀	486.7	Ber. 93.79 Gef. 93.06	6.21 6.28	
Exakte Molmasse					
10b	C ₂₈ H ₂₈ O ₃	Ber. 412.2039	Gef. 412.2048		
12	C ₂₆ H ₂₆ O ₂	Ber. 370.1933	Gef. 370.1925		
<i>exo,endo-16</i>			Gef. 370.1921		
17	C ₂₆ H ₂₄ O	Ber. 352.1827	Gef. 352.1828		
21	C ₃₀ H ₂₈ O ₂	Ber. 420.2089	Gef. 420.2068		
23	C ₃₈ H ₃₂ O	Ber. 504.2453	Gef. 504.2468		
26	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₂	Ber. 420.1837	Gef. 420.1818		
31			Gef. 420.1850		
<i>exo,endo-28</i>	C ₂₈ H ₂₀ N ₂	Ber. 384.1626	Gef. 384.1634		

blaßgelben (*exo,exo-28*, *endo,endo-28*), transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 22 Reflexen bestimmt wurden. Die in den Tabellen 2 und 4 angegebenen Zahlen der Reflexe beziehen sich auf Mo-K α und 2 Θ_{\max} = 55° [Graphit-Monochromator, Wyckoff-Scan oder Θ/Θ -Scan (26)]. Die Messung erfolgte mit dem System Siemens R3m/V, im Falle von **26** bei 150 K mit dem System Stoe Stadi 4. Die Auswertung wurde auf einer Rechenanlage Micro-VAX II mit dem Programm-System SHELXTL-

PLUS vorgenommen^[35]. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop verfeinert; Wichtungsschema für $R_w = 1/\sigma^2$. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt^[36].

- [1] Die Ergebnisse sind Teil der an der Univ. Würzburg angefertigten Dissertationen von J. Carlsen, 1992, und H. Röschert, 1989.
- [2] R. Hoffmann, W.-D. Stöhrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6941–6948; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.*, **1971**, *93*, 7201–7207.
- [3] H. Quast, J. Christ, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 606–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 631–632.
- [4] L. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3751–3761.
- [5] K. Takeuchi, Y. Senzaki, K. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 111–112.
- [6] H. Quast, J. Carlsen, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] K. H. Dötz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1080–1084, und dort zitierte Literatur.
- [8] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392–4398, und dort zitierte Literatur.
- [9] H. Quast, J. Carlsen, T. Herkert, R. Janiak, H. Röschert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 495–511.
- [10] F. D. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [11] R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1989**; O. Bayer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1977**, Bd. 7/2b, S. 1974–1977; H. Kropf, *ibid.* **1980**, Bd. 6/1a, Teil 2, S. 1074–1085.
- [12] T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4233–4236.
- [13] N. Krause, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1845–1851.
- [14] E. W. Garbisch, Jr., *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4165–4166.
- [15] R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4437–4444.
- [16] F. Théron, M. Verny, R. Vessière in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, Teil 1, S. 381–445, und dort zitierte Literatur.
- [17] S. A. Vartanyan, S. O. Badanyan, *Russ. Chem. Rev.* **1967**, *36*, 670; S. Swaminathan, K. V. Narayanan, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 429–438.
- [18] P. E. Eaton, A. Srikrishna, F. Uggeri, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1728–1732.
- [19] H. Günther, *NMR Spektroskopie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [20] K. Y. Chernyuk, V. I. Mel'nikova, K. K. Pivnitskii, *Zh. Org. Khim.* **1982**, *18*, 577–582; *Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 38709d.
- [21] H. Quast, J. Christ, C. A. Klaubert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 131–141.
- [22] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [23] W. D. Huntsman in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, Teil 2, S. 553–620; S. Misumi, T. Kaneda, *ibid.* S. 713–737.
- [24] H. Quast, T. Herkert, C. A. Klaubert, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 965–970.
- [25] T. Herkert, Dissertation, Univ. Würzburg, **1991**.
- [26] Zusammenfassungen: [26a] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27–44. — [26b] P. F. Hudrlik, A. M. Hudrlik in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, Teil 1, S. 199–273.
- [27] Zur Cyclisierung von Bicyclo[3.3.0]octan- zu Noradamantan-Derivaten siehe P. Hoffmann, E. Beck, M. D. Hoffmann, A. Sieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1779–1786.
- [28] H. W. Whitlock, Jr., E.-M. Wu, B. J. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1857–1859.
- [29] A. C. Hopkinson in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, Teil 1, S. 75–136; H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1980**, Teil 2, S. 780–901.
- [30] G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Füssigkeitschromatographie*, Univ. Stuttgart, **1978**; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1137–1140.

- ^[31] B. A. Bidlingmeyer, *Preparative Liquid Chromatography* (Journal of Chromatography Library, Vol. 38), 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1987**; A. Werner, *Kontakte (Darmstadt)* **1989**, *3*, 50–56.
- ^[32] H. Quast, H. Jakobi, B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 41–46.
- ^[33] S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss, *Org. Synth., Coll. Vol.* **1990**, *7*, 50–56.
- ^[34] H. Quast, J. Christ, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1180–1192.
- ^[35] G. M. Sheldrick, *Univ. Göttingen*, unveröffentlicht.
- ^[36] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56031, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[131/92]

CAS-Registry-Nummern

5: 21170-10-5 / *endo,endo-6*: 142484-39-7 / *exo,endo-6*: 142484-38-6 / *exo,exo-6*: 142484-42-2 / (\pm)-*C*₂-**7**: 142484-43-3 / *C*₅-**7**: 142484-40-0 / **8**: 142484-44-4 / (\pm)-**10a**: 142484-46-6 / (\pm)-**10b**: 142484-45-5 / (\pm)-**12**: 142484-48-8 / (\pm)-**13**: 139040-23-6 / (\pm)-*endo-14*: 142484-49-9 / (\pm)-*exo-14*: 142484-63-7 / (\pm)-**15**: 142484-50-2 / (\pm)-*endo,endo-16*: 142484-41-1 / (\pm)-*exo,endo-16*: 142484-51-3 / (\pm)-**17**: 142484-52-4 / (\pm)-**18**: 142484-53-5 / (\pm)-**19**: 142484-54-6 / (\pm)-**20**: 139040-17-8 / (\pm)-**21**: 142484-55-7 / (\pm)-**22**: 142484-56-8 / (\pm)-**23**: 142484-57-9 / (\pm)-**24**: 142484-58-0 / (\pm)-**25**: 142484-59-1 / (\pm)-**26**: 142484-60-4 / (\pm)-**26** · 2 Me₂SO: 142561-64-6 / (\pm)-**27**: 142484-61-5 / (\pm)-*endo,endo-28*: 142484-47-7 / (\pm)-*exo,endo-28*: 142561-63-5 / (\pm)-*exo,exo-28*: 142561-62-4 / (\pm)-**30**: 142484-62-6