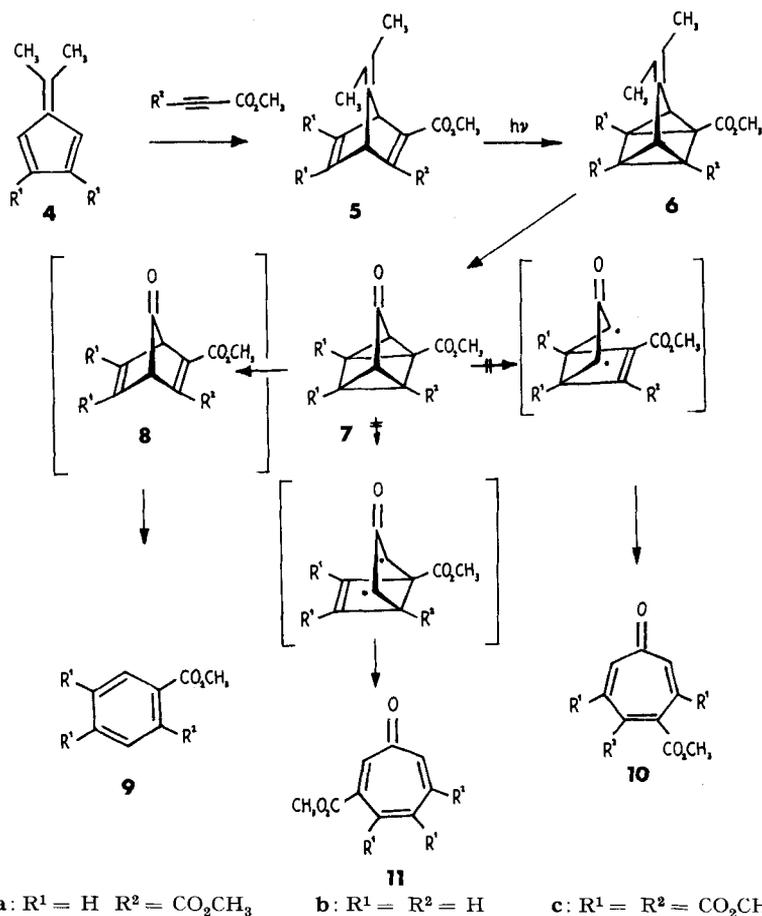




In einer späteren Arbeit werden wir ausführlich über einige mit diesen Strukturmerkmalen verknüpfte Umwandlungen berichten, deren detailliertes Studium durch unseren Befund möglich wurde, dass zahlreiche Isopropylidenquadricyclan-Derivate über die Reaktionsfolge **4** → **5** → **6** ohne sehr grossen Aufwand und mit guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich sind [1] [8] und sich selektiv zu den Quadricyclanon-Abkömmlingen **7** oxydieren lassen [9]⁴⁾.

Aus Gründen, die sich aus den Beschränkungen der *Diels-Alder*-Stufe **4** → **5** und teilweise auch aus den Voraussetzungen [8] für eine möglichst einheitliche Photo-



⁵⁾ Die Möglichkeiten des Austausches der Estergruppen durch andere «Auxochrome» wie z. B. Cyan- oder Phenyl-Reste sowie der zusätzlichen Substitution überprüfen wir derzeit.

reaktion **5** \rightarrow **6** ergeben, tragen die Substrate **5** und mithin die Quadricyclanone **7** stets mindestens eine Estergruppe⁴⁾. Bei -30° reagieren die Isopropylidenquadricyclane **6** mit Ozon spezifisch an der Exomethylengruppe; das hochgespannte, gegen elektrophilen Angriff recht empfindliche tetracyclische Gerüst [7] [10] wird nicht nachweisbar in Mitleidenschaft gezogen. Die Dreiringe überstehen auch unbeschadet die reduktive Aufarbeitung des Ozonids. Dies geht eindeutig schon aus den spektroskopischen Messungen hervor.

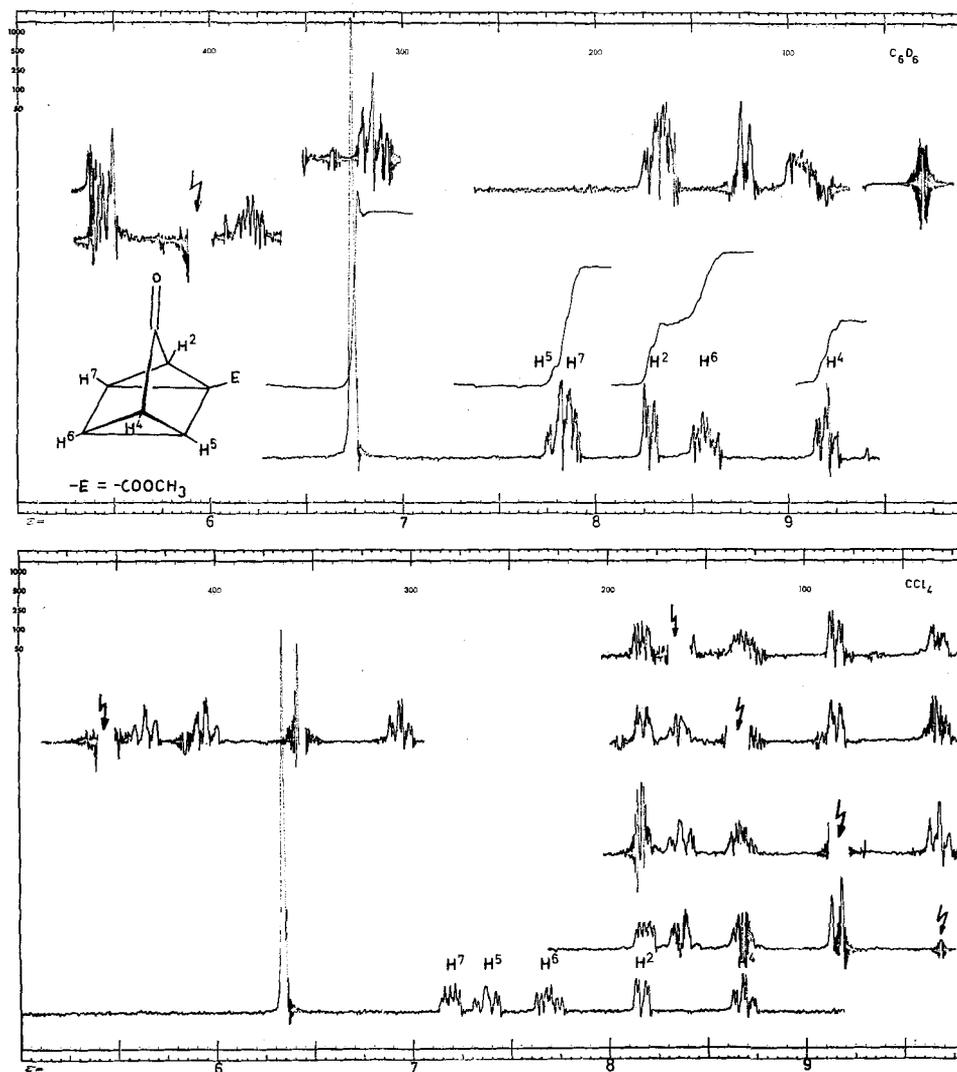
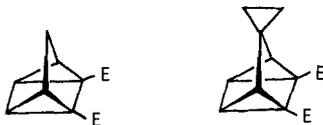


Fig. 1. NMR.-Spektrum (100 MHz) von **7b** (C_6D_6 bzw. CCl_4)

4) Auch die Arylidenquadricyclane [1] können mit vergleichbar gutem Erfolg zu den Quadricyclanonen gespalten werden; wegen der Schwierigkeiten bei der Photoisomerisierung der Arylidenbornadiene kommen hier jedoch nur die Isopropylidenverbindungen zum Einsatz.

Die NMR.-Daten für die Ketone **2**, **7a**, **7b** und **7c** finden sich in der Tabelle und für **7b** auch in Fig. 1. Diese direkt, bzw. durch Spektrensimulation erhaltenen Daten verdienen insofern einen kurzen Kommentar, als sie einen auf den ersten Blick überraschenden, für **2** indes schon bekannten [3] Tatbestand bestätigen: Die zur Carbonylgruppe α -ständigen Protonen absorbieren bei höherem Feld als die β -Protonen. Kommen beim Dicyclopropylketon die α -Protonen noch bei tieferem Feld zur Resonanz als die β -Protonen [11]⁶⁾, so sind nun umgekehrt bei **2** und entsprechenden Verbindungen [13] (vgl. z. B. ⁶⁾) die α -Protonen stärker abgeschirmt. Die höhere Signalhälfte des $AA'BB'$ -Spektrums von **7a** weisen wir daher ebenfalls den Protonen an C(2) und C(4) zu. Damit sind auch – verglichen mit **2** – beide Sorten von Gerüstprotonen in **7a** unter dem Einfluss der Esterreste um ähnliche Beträge entschirmt [14]. Die zusätzlichen vicinalen Substituenten in **7c** erniedrigen H-C(2), H-C(4) um weitere 0,7 ppm. Verständlich wird dann auch die in der Fig. 1 für **7b** vorgeschlagene Zuordnung. Wie der Vergleich mit den in der vorstehenden Arbeit [1] für **6b** gegebenen τ -Werten erkennen lässt, sind die H-C(2), H-C(4) Multiplette von **7b** gegenüber den H-C(2), H-C(4)-Signalen von **6b** in der Tat um 0,9 bzw. 0,8 ppm nach höherem Feld gerückt, während die übrigen Signale ziemlich lagekonstant bleiben. Offensichtlich ist auch der nachhaltigere Lösungsmittelinfluss für **7b** beim Übergang von CCl_4 zu Benzol; Ausmass und Richtung der Effekte werden im Falle der Ketone **7** durch Modellvorstellungen der Substrat-Solvens-Wechselwirkungen belegt [15].

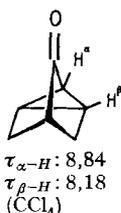
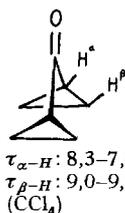
Sehr gut ist auch die Übereinstimmung der für die tetracyclischen Ketone **7** gemessenen bzw. berechneten Kopplungsparameter mit denen der Isopropyliden- (**6a**) (Tab.) und Benzhydryliden-Derivate⁷⁾ sowie einiger früher synthetisierter und in



diesem Zusammenhang exakt analysierter Modellverbindungen wie z. B. des 1,5-Dimethoxycarbonyl-quadricyclans und der analogen Spirocyclopropanverbindung (**18** bzw. **19** in Tab.).

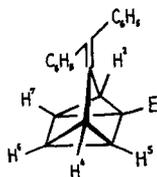
Die $n \rightarrow \pi^*$ Maxima der Methoxycarbonyl-substituierten Quadricyclanone **7a, b, c** liegen durchweg um wenige nm längerwellig (307, 303, 300 nm, s. exp. Teil)

⁶⁾



[12]

⁷⁾ [1] z. B.



$$J_{2,4} = 1,4 \text{ Hz}$$

$$J_{2,7} = 5,0$$

$$J_{4,5} = 4,8$$

$$J_{4,6} = 5,0 \text{ Hz}$$

$$J_{5,6} = 5,0$$

$$J_{6,7} = ? \text{ (nicht messbar)}$$

$$J_{8,7} = 2,4$$

als im Falle des Grundketons **2** (297 nm) [3] [16] und lassen ebenfalls kaum eine Lösungsmittelabhängigkeit erkennen; zumindest ist die üblicherweise deutlich negative Solvatochromie dieser Vorbande [17] sehr bescheiden.

Beurteilt nach diesen wenigen Beispielen besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Zahl der Methoxycarbonylgruppen in **7** und dem Ausmass der gegenüber **2** bathochromen Verschiebung⁸⁾; dennoch erscheint die Deutung nicht abwegig, dass der $n \rightarrow \pi^*$ Übergang, der einen Ladungstransfer vom Sauerstoff zum Kohlenstoff mit sich bringt, bei umso geringerer Anregungsenergie erfolgt, je effektiver der Donatorcharakter (s. u. a. [18]) der Cyclopropanringe geschwächt ist.

Die Ketone **7a, b, c** sind thermisch den Isopropyliden- (**6**) und Benzhydrylidenquadricyclanen vergleichbar stabil. Während die Methylenverbindungen aber oberhalb 100° in unübersichtlicher Weise zerfallen⁹⁾, liefern die Ketone praktisch quantitativ Kohlenmonoxid und die Benzolderivate **9a, b, c**. Die Norbornadienone **8a, b, c** sind plausible Zwischenstufen [21] dieses Zerfalls¹⁰⁾.

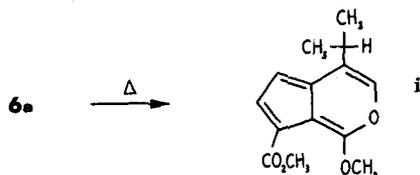
Die substituierten Tropone **10** oder **11**, oder ihre Folgeprodukte, sind keine Pyrolyseprodukte. Offensichtlich werden auf dem Weg zur CO-Eliminierung ausschliesslich die bei der Photoreaktion **5** \rightarrow **6** gebildeten Bindungen gebrochen.

Methylenbornadiene oder Methylenquadricyclane mit stark elektronegativen Substituenten an der Methylengruppe sind wegen der extremen Polymerisationsneigung der solchermassen in Position 6 substituierten Fulvene [24] über den Weg **4** \rightarrow **5** \rightarrow **6** nicht zugänglich. Wenigstens in den durch die Art der Skelett-Substitution gezogenen Grenzen bieten hier die Ketone **7** Abhilfe. Mit Malodinitril als CH-acidem Partner liefern die Quadricyclanone in Gegenwart von Pyridin¹¹⁾ die Dicyanmethylenquadricyclane **12a, b, c**. Am Beispiel **7a** wurde auch Kondensation mit Dinitrophenylhydrazin (**15a**) und Ketalbildung [25] (**16a**) realisiert.

Dass das Ringsystem alle diese Manipulationen unbeschadet übersteht, folgt aus den NMR.-Daten (Tab.), die zusammen mit den übrigen analytischen Messungen (Fig. 2; exp. Teil) die Strukturen **12**, **15** und **16** bestätigen. Hingewiesen sei nur darauf, dass für die drei Dicyanmethylen-Derivate **12a, b, c** jeweils ein längstwelliges Maximum

⁸⁾ Deutlich ist hingegen die mit der Anzahl der Esterreste zunehmende Rotverschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande der in der vorstehenden Arbeit [1] beschriebenen Isopropyliden- und insbesondere der Benzhydrylidenquadricyclane.

⁹⁾ Die monomeren Hauptprodukte der Pyrolyse von **6a** bei 120–130° sind der mit Azulen iso- π -elektronische Oxaheterocyclus [19] **i** (20–30%) und das Trien **5a** (5–10%) [20].



¹⁰⁾ Die bei $\sigma \rightarrow \pi$ Isomerisierungen schon mehrfach ausgenutzte Komplexierung mit Übergangsmetallen [22], was die symmetrieverbotenen Prozesse begünstigt, ermöglichte vor kurzem die Isolierung des durch Eisentricarbonyl stabilisierten Norbornadienons [23].

¹¹⁾ Die Ketone **7a, b, c** sind in Pyridin nicht stabil; der im Einzelnen noch nicht bekannte Zerfall ist aber unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen langsam und stört weiter nicht.

bei 250 nm (Fig. 2) registriert wird. Während die generelle Lage den Erwartungen entspricht¹²⁾, fällt das Ausbleiben der bei den entsprechenden Isopropyliden- und Benzhydrylidenquadricyclan-estern mit zunehmender Zahl der Esterreste beachtlichen Rotverschiebung [1] dieser Bande auf.

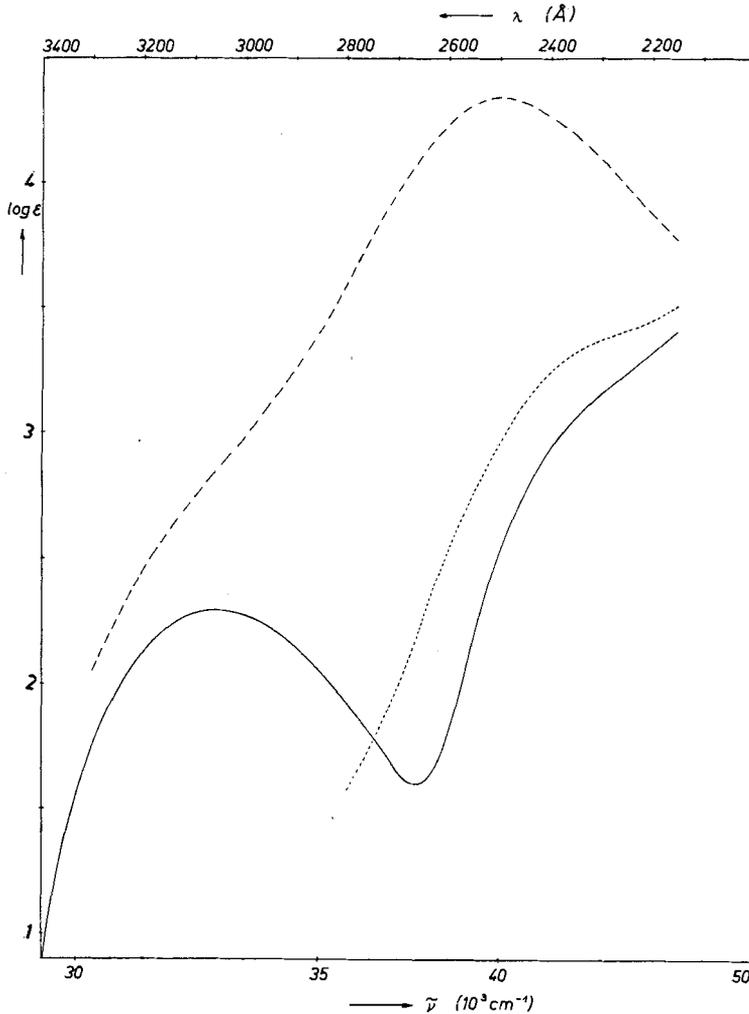
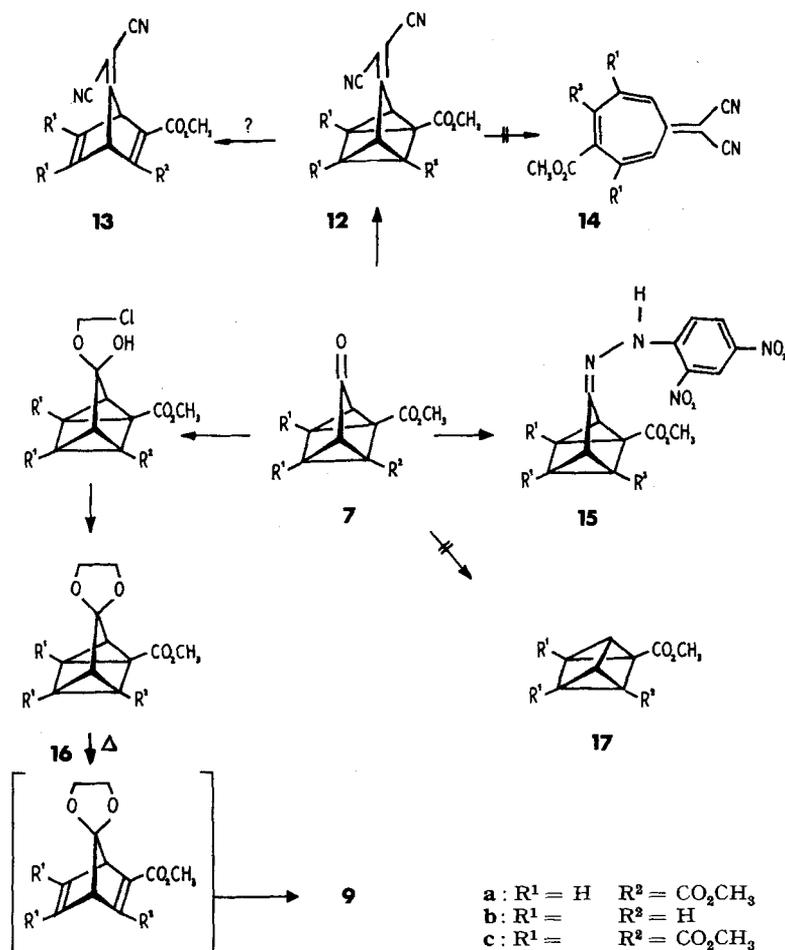


Fig. 2. Elektronenspektren (CH_3CN) des Ketons **7a** (—), des Dicyanomethylenquadricyclans **12a** (---) und des Ketals **16a** (.....)

Einige an diese Derivate geknüpfte Hoffnungen haben sich nicht erfüllt: Die Dicyanomethylengruppe in **12** vermag ebensowenig wie die Isopropyliden- oder Keto-funktion in den Quadricyclen **6** bzw. **7** die thermische Isomerisierung – spezifisch –

¹²⁾ Gegenüber Dicyanomethylencyclopentan ($\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 238 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12700$)) ergibt sich wegen der Konjugation mit den Cyclopropanringen eine Rotverschiebung (12 nm) in der erwarteten Grössenordnung [1].

in Richtung auf die entsprechenden Cycloheptatrienderivate zu dirigieren. Unter den recht drastischen Pyrolysebedingungen fällt wie bei **6** ein jeweils recht komplexes Gemisch an. Weder 8,8-Dicyanheptafulvene **14** [26] noch die ebenfalls präparativ interessanten Dicyanmethylenbornadiene **13** [27] konnten isoliert werden. Demgegenüber stabilisiert sich das thermisch angeregte Ketal **16a** ziemlich einheitlich; mit einer grob angenäherten Halbwertszeit von ca. 30 Min. bei 125° (Nitrobenzol) fragmentiert es sich unter Gasentwicklung praktisch vollständig zu *o*-Phtalsäure-



dimethylester **9a**¹³⁾. Versuche, nach Schutz der Ketofunktion durch Ketalbildung die Esterreste abzuwandeln und dadurch zu weiteren Derivaten der Ketone zu kommen, sind an der extremen Säureempfindlichkeit des tetracyclischen Gerüsts gescheitert.

Keinen Erfolg hatten wir bisher auch in unserem Bemühen, aus den Ketonen **7** photochemisch Kohlenmonoxid zu eliminieren und damit einen Zugang zu den

¹³⁾ Das Dimethylketal von **2** weist in Abweichung von früheren Angaben [5] eine vergleichbare thermische Stabilität auf [28].

Methoxycarbonyl-substituierten Prismanen **17** zu eröffnen. Im Hinblick auf die Ergebnisse diverser mechanistischer Studien zu Photodecarbonylierung [29] ist dieser Misserfolg nicht sonderlich überraschend.

Erfolgreich und vielversprechend hingegen erwiesen sich die Versuche, die Quadricyclanone **7a, b, c** mit dienophilen Partnern zur Reaktion zu bringen. Wie im Falle der isocyclischen Quadricyclane (*loc. cit.* [7] in [1]) und Methylenquadricyclane [1] [30] werden ausreichend reaktive Dienophile an das Bishomocyclobutadiensystem (**2a**) addiert [30]. Eine ausführliche Mitteilung ist in Vorbereitung [31].

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 4734) sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für grosszügige Unterstützung.

Den Herren *A. Meier* und *J.-P. Weber*, *F. Hoffmann-La Roche & Co., AG*, Basel, möchten wir für Ihre Hilfe bei der Anpassung und der Anwendung der benützten Rechenprogramme herzlich danken.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop bestimmt; sie sind wie die Sdp. nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i.Br., ausgeführt. Für die IR.-Messungen stand ein *Beckman* IR.5 Spektrometer, für die UV.-Absorptionsspektren ein *Zeiss* RPQ 20 A/C-Gerät, für die Massenspektren ein *Atlas* CH-4 Gerät zur Verfügung. Die NMR.-Aufnahmen wurden mit einem *Varian* A-60 A bzw. *Varian* HA-100 Spektrometer durchgeführt. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen und in ppm (τ -Skala), die Kopplungskonstanten (J) in Hz (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett) angegeben.

Die Simulierung der theoretischen Protonenresonanz-Spektren erfolgte mit Hilfe eines bereits früher angegebenen Rechenprogrammes [32] auf einer Rechenanlage *IBM* 360/40 oder mit Hilfe einer abgeänderten Version des iterativen Rechenprogrammes *Laocoon II* auf einer *IBM* 360/65. Mit den iterierten Parametern wurden jeweils theoretische Kontroll-Spektren berechnet. Diese wurden mittels eines Plot-Programmes unter Verwendung eines *IBM* 1627-Plotters als Strich-Spektren und zusätzlich durch überlagerte *Lorentz*-Kurven mit wählbarer Halbwertsbreite graphisch dargestellt und mit den experimentellen Spektren verglichen. Diese wurden unter Verwendung von Sweepbreiten von 50 Hz und unter sorgfältiger Kalibrierung registriert. Am Beispiel des relativ komplizierten Spektrums des 1,5-Dimethoxyquadricyclans (**18** in Tab.) wird in Fig. 3 die Qualität der erreichten Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Spektren dokumentiert.

Die in der Tab. angegebenen Fehler sind grobe Schätzungen. Durch Vergleich verschiedener berechneter Spektren ergab sich, dass bei Variation einer der Kopplungen um den angegebenen Betrag deutliche Abweichungen vom experimentellen Spektrum erkennbar wurden. Ein Teil der möglichen Fehler ist auf die Unmöglichkeit zurückzuführen, die Linienpositionen in einzelnen Fällen wegen Überlagerung von Einzellinien hinreichend genau zu bestimmen.

1,5-Di-methoxycarbonyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanon-(3) (**7a**). In die auf -30° gekühlte Lösung von 6.0 g (24 mMol) **6a** in 120 ml CH_2Cl_2 wird ein O_3 -Strom (ca. 20 mg/l O_2 ; ca. 180 l/Std.) bis zur deutlichen Blaufärbung eingeleitet (im Durchschnitt 1,0 Std.) [33]. Überschüssiges O_3 wird mit Stickstoff ausgetrieben, bei -30° werden 18 ml Eisessig und schliesslich in kleinen Portionen abwechselnd 5 g Zinkpulver und 1,5 ml Wasser zugesetzt, und zwar so, dass die Temperatur der Reaktionslösung zwischen -5 und $+10^\circ$ bleibt. Nach totaler Zersetzung des Ozonids (Kontrolle mit Jod-Stärke-Papier) lässt man auf 20° erwärmen, filtriert, setzt 250 ml Äther zu und wäscht zweimal mit je 10 ml Wasser, mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung bis zur Neutralität und schliesslich mit Wasser. Wegen der Löslichkeit von **7a** in Wasser ist ein Minimum an Wasser zu verwenden. Die über Na_2SO_4 getrocknete Lösung wird abgedampft. Der leicht gelbliche Rückstand von rohem Keton (4,6–4,8 g, 87–91% d.Th.) kristallisiert langsam durch. Man löst die Kristalle bei 20° in möglichst wenig CCl_4 (ca. 15 ml) und setzt Cyclohexan bis zur leichten Trübung zu; die nach Zugabe von wenig CCl_4 wiederum klare Lösung wird im Eisschrank auf ca. 0° gehalten; **7a** kristallisiert langsam in grossen Würfeln aus; Smp. 40° . NMR. (CCl_4): siehe Tabelle; (C_6D_6):

6,60 (6, s), 7,6–7,9 (2, AA'), 8,1–8,4 (2, BB'). UV. (CH₃CN): $\lambda_{max} = 307$ nm ($\epsilon = 197$), $\epsilon_{220} = 2100$, siehe Fig. 2; (C₆H₅OH): $\lambda_{max} = 306$ (partielle Ketalbildung); (Isooctan): $\lambda_{max} = 307$ ($\epsilon = 195$); 220 (S, 1800). IR. (KBr): 3115, 2967 (C–H), 1715 (br. C=O) cm⁻¹. MS.: *m/e* 222 (*M*⁺, < 1%), 164 (11%), 163 (100%), 135 (11%), 133 (5%), 120 (5%), 105 (5%), 104 (5%), 92 (9%), 77 (20%), 76 (10%), 75 (5%), 59 (5%), 51 (5%), 50 (11%).

C₁₁H₁₀O₆ (222,2) Ber. C 59,46 H 4,54% Gef. C 59,28 H 4,65%

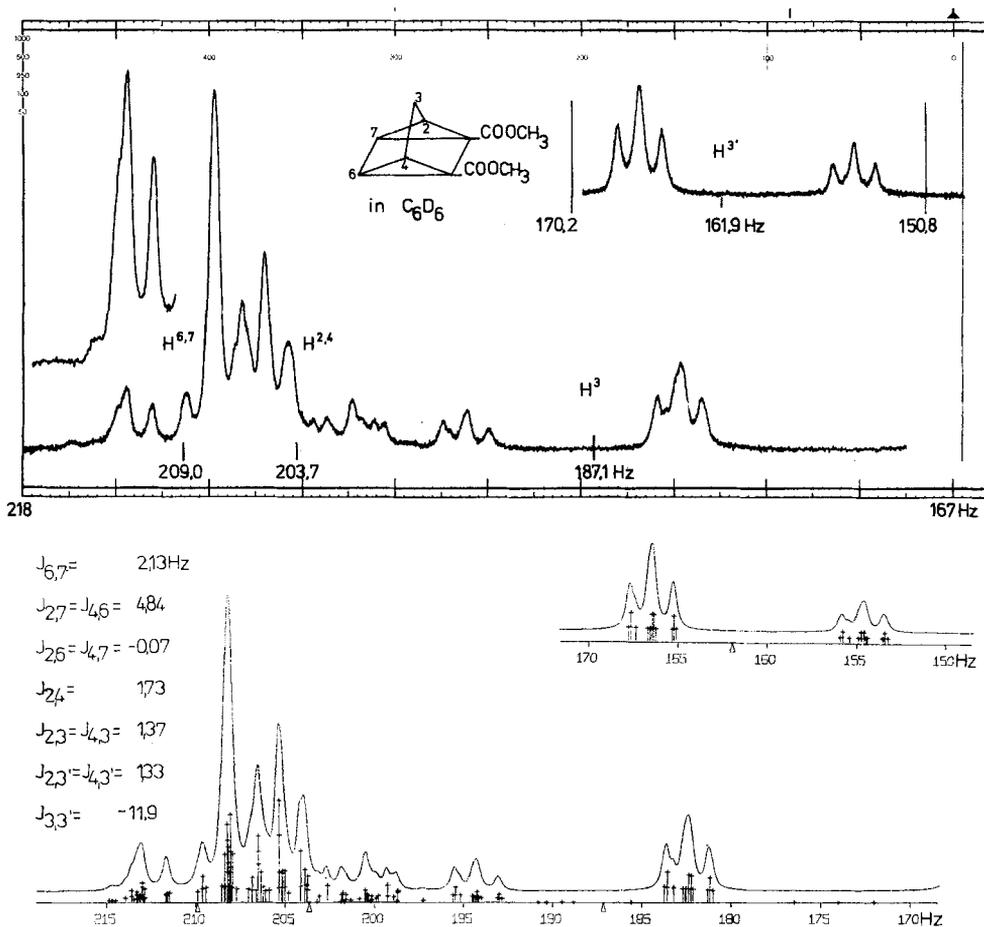


Fig. 3. Experimentelles (oben) und theoretisches 100-MHz-Spektrum (unten) von **18** (C₆D₆)

1-Methoxycarbonyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanon-(3) (**7b**). Das entsprechend **7a** aus 1,9 g (10 mMol) **6b** in 50 ml CH₂Cl₂, 7,5 ml Eisessig, 2 g Zinkpulver und 1 ml Wasser hergestellte Keton wird unterhalb 80° (0,001 Torr) destilliert (knapp oberhalb 80° setzt langsam Zersetzung ein); das farblose Öl (1,1–1,2 g, 67–73%) kristallisierte bisher nicht. NMR. (CCl₄): siehe Tabelle und Fig. 1; (C₆D₆): 6,73 (3, s), 7,7–7,95 (2, m), 8,28 (1, dd), 8,45–8,7 (1, m), 9,21 (1, dt), siehe Fig. 1. UV. (CH₃CN): $\lambda_{max} = 303$ nm ($\epsilon = 205$), $\epsilon_{214} = 2950$. IR. (CCl₄): 2959 (C–H), 1760, 1720 (C=O) cm⁻¹. $n_D^{20} = 1,512$.

C₉H₈O₃ (164,2) Ber. C 65,73 H 4,91% Gef. C 65,98 H 5,02%

1,5,6,7-Tetramethoxycarbonyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanon-(3) (**7c**). Aus 4,9 g (10 mMol) **6c** in 50 ml CH₂Cl₂, 7,5 ml Eisessig, 2 g Zinkpulver und 1 ml Wasser werden 2,9–3,1 g (86–92%)

Chemische Verschiebungen (τ -Werte)

Substanz	Lösungs- mittel	Chemische Verschiebungen						OCH ₃
		H-C(1)	H-C(5)	H-C(6)	H-C(7)	H-C(2)	H-C(4)	
2	CCl ₄			7,83			8,98	–
7a	CCl ₄	–	–		7,11		8,07	6,30
7b	CCl ₄	–	7,36	7,67	7,18	8,18	8,68	6,34
7c	CCl ₄	–	–	–	–		7,36	6,10
12a	CDCl ₃	–	–		6,85 ^{b)}		7,07 ^{b)}	6,26
12c	CDCl ₃	–	–	–	–		6,48	6,19
	CDCl ₃	–	–		7,30 ^{b)}		7,35 ^{b)}	6,32 =C-CH ₃ :
6a	CDCl ₃ /C ₆ D ₆ 85:15	–	–			~7,48 (s)		6,41 =C-CH ₃ :
	C ₆ D ₆	–	–		7,41 ^{b)}		7,63 ^{b)}	6,56 =C-CH ₃ :
	CCl ₄	–	–		7,42 ^{b)}		7,50 ^{b)}	6,36 =C-CH ₃ :
16a	CDCl ₃	–	–		7,39 ^{b)}		7,87 ^{b)}	6,29 OCH ₂ :
18	CCl ₄	–	–		7,63		7,78	6,30 H ^{3s, 3a} :
	C ₆ D ₆	–	–		7,91		7,96	6,54 H ^{3s, 3a} :
19	CCl ₄	–	–		7,49		8,25	6,37 H ₂ -C(8), H ₂ -C(9):

a) Analyse erster Ordnung; relative Vorzeichen und Fehler unbestimmt.

Rohketon **7c** gewonnen. Aus CCl₄ farblose Nadeln. Smp. 103°. NMR. (CCl₄): siehe Tabelle; (C₆D₆): 6,72 (12, s), 7,53 (2, s). UV. (CH₃CN): λ_{max} = 300 nm (ϵ = 85), ϵ_{220} = 2100. IR. (KBr): 3115, 2967 (C-H), 1795, 1775 (C=O) cm⁻¹.

C₁₅H₁₄O₉ (338,3) Ber. C 53,25 H 4,18% Gef. C 53,03 H 4,31%

Dicyanmethylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester (**12a**). Zur Lösung von 2,2 g (10 mMol) **7a** und 0,75 g Malodinitril (11 mMol) in 10 ml Methanol fügt man drei Tropfen Pyridin. Nach ca. 48 Std. Stehen im Dunkeln bei 20° und kurzzeitigem Kühlen auf –10° sind aus der leicht gelben Lösung 1,8–2,2 g (67–82%) rohes **12a** ausgefallen, die aus Methanol umkristallisiert werden. Smp. 135° (Zers., beginnt ab 125° zu sublimieren). **12a** ist an der Luft nicht beständig und wird vorteilhaft unter Schutzatmosphäre und bei 0° aufbewahrt. NMR. (CDCl₃): siehe Tabelle. UV. (CH₃CN): λ_{max} = 250 nm (ϵ = 22000), siehe Fig. 2. IR. (KBr): 3090, 3015, 2945 (C-H), 2232 (C \equiv N), 1752 (C=O), 1645 (C=C) cm⁻¹.

C₁₄H₁₀N₂O₄ (270,2) Ber. C 62,22 H 3,73% Gef. C 61,91 H 3,64%

Dicyanmethylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-carbonsäure-(1)-methylester (**12b**). Die Lösung von 0,8 g (5 mMol) **7b** und 0,4 g (6 mMol) Malodinitril in 5 ml Methanol und 2 ml Pyridin wird unter Lichtausschluss 3 Tage bei 20° gehalten. Das nach kurzzeitigem Abkühlen abfiltrierte rohe Produkt ergibt aus Methanol 0,60–0,65 g (56–61%) farblose Kristalle, Smp. 112° (Zers.). Wegen der Zersetzlichkeit von **12b** wurde die Mutterlauge nicht aufgearbeitet. Wie **12a** ist auch **12b** an der Luft nicht beständig. NMR. (CDCl₃): 6,25 (3, s), 6,8–7,25 (3, m), 7,38 (1, m), 7,67 (1, dt); J = 4,6; 1,8 Hz; H-C(4) ?). UV. (Äthanol): λ_{max} = 250 nm (ϵ = 18000). IR. (KBr): 3086, 2950 (C-H), 2232 (C \equiv N), 1724 (C=O), 1639 (C=C) cm⁻¹.

C₁₂H₈N₂O₂ (212,2) Ber. C 67,92 H 3,80% Gef. C 68,16 H 3,66%

Dicyanmethylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-tetracarbonsäure-(1,5,6,7)-tetramethylester (**12c**). Das entsprechende **12a** aus 0,68 g (2 mMol) **7c** und 0,15 g (2,2 mMol) Malodinitril isolierte Rohprodukt wird aus Chloroform/CCl₄ (1:1) umkristallisiert: farblose Kristalle 0,5–0,6 g (65–78%).

und Kopplungskonstanten (J , in Hz)

Kopplungskonstanten								
Sonstige	$J_{2,4}$	$J_{2,6}$	$J_{4,7}$	$J_{2,7}$	$J_{4,6}$	$J_{6,7}$	Sonstige	Fehler
–			nicht analysiert				–	–
–	1,64	–0,20		5,02		2,61	–	$\pm 0,1$
–	1,4	~ 0	~ 0	5,0	4,8	2,4	$J_{4,5} = 4,8; J_{5,6} = 5,0; J_{5,7} = 1,4$	a)
–	–	–	–	–	–	–	–	–
–			nicht analysiert				–	–
–	2,0	–	–	–	–	–	$J_{13\text{CH}} = 185,5$ (C(2,4))	$\pm 0,2$
8,13	2,13	–0,06		4,95		2,38	–	$\pm 0,07$
8,15	–	–	–	–	–	–	–	–
8,41	2,03	–0,08		4,92		2,42	–	$\pm 0,07$
8,08	2,06	–0,07		4,95		2,40	–	$\pm 0,07$
5,87		nicht analysiert				–	–	–
7,67; 7,89 ^{b)}	1,70	–0,15		4,85		2,30	$J_{2,3} = J_{4,3} = 1,38$ und $1,42;$ $J_{3,3} = -11,7$	$\pm 0,2$
8,38; 8,13 ^{b)}	1,73	–0,07		4,84		2,13	$J_{2,3} = J_{4,3} = 1,33$ und $1,37;$ $J_{3,3} = -11,9$	$\pm 0,1$
9,13, 9,00 ^{b)}	1,91	–0,05		4,84		2,41	$J_{8,8} = J_{9,9} = -4,71; J_{8,9} = 9,48$ und $6,04$	$\pm 0,1$

b) Zuordnung willkürlich.

Smp. 150° (Zers.). NMR. (CDCl_3): siehe Tabelle. UV. (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm ($\epsilon = 17500$). IR. (KBr): 3067, 2959 (C–H), 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1727 (C=O), 1667, 1650 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$ (386,3) Ber. C 55,96 H 3,65% Gef. C 56,24 H 3,57%

2,4-Dinitrophenylhydrazon 15a. Die Lösungen von 1,1 g (5 mMol) **7a** in 6 ml Methanol/Wasser (5:1) und von 1,0 g (5 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Methanol/konz. HCl (20:1) werden zusammengegeben und 5 Min. bei 50° gehalten. Beim Abkühlen auf 0° kristallisieren 1,7–1,8 g (85–90%) **15a** aus; Smp. (Methanol) 170° (Zers.). NMR. (CDCl_3): $-1,27$ (1, s), $0,78$ (1, d), $1,55$ (1, dd), $1,90$ (1, d), $6,34$ (6, s), $6,8$ – $7,4$ (4, m). UV. (Isooctan): $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm ($\epsilon = 26000$). IR. (KBr): 3289, 3077, 2941, 1725, 1680, 1613, 1592, 1513, 1443, 1333, 1316, 1272, 1250, 1203, 1176, 1111, 1087, 1050, 840, 833, 741 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$ (402,3) Ber. C 50,75 H 3,51% Gef. C 50,85 H 3,56%

Dimethylenketal 16a. Der Lösung von 1,1 g (5 mMol) **7a** in 4,0 g (50 mMol) Äthylchlorhydrin fügt man bei 20° die Lösung von 0,4 g (10 mMol) NaOH in 0,5 ml Wasser/2 ml Äthanol zu. Nach kurzem intensivem Schütteln setzt sich etwas Verseifungsprodukt des Ketals **16a** ab. Die Lösung wird nach ca. 3 Min. 2mal mit je 100 ml Äther extrahiert, ein drittes mal schliesslich mit 100 ml Äther nach vorherigem Zusatz von 3 ml Wasser. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Abziehen des Äthers isoliert man 600 mg (ca. 45%) rohes kristallines Ketal. Smp. (Methanol) 120° . NMR. (CDCl_3): siehe Tabelle. UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 222$ nm (S, $\epsilon = 2750$). IR. (KBr): 3096, 2950, 2874, 1709, 1440, 1404, 1389, 1330, 1282, 1225, 1189_{br}, 1171, 1124, 1094, 1083, 1047, 1011, 992, 947, 852, 818, 781, 757, 738 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (266,2) Ber. C 58,66 H 5,31% Gef. C 58,41 H 5,55%

Pyrolyse der Ketone 7a, 7b und 7c. Jeweils 50–100 mg werden in 0,4 ml Perchlorbutadien (frisch dest.) 7–15 Std. auf 120 – 140° erhitzt ($t_{1/2}$ für **7a** ca. 100 Min. (143°); für **7b** ca. 60 Min. (110°); für **7c** ca. 100 Min. (126°)). Danach zeigt das NMR.-Spektrum im wesentlichen nur die Signale des jeweils zugehörigen Benzolderivats: Phtalsäure-dimethylester, Benzoesäure-methylester und Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester. Ausbeuten an isolierten Benzolderivaten mindestens 90%.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXXVII. Mitteilung: *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Helv.* **53**, 2201 (1970).
- [2] *P. R. Story & S. R. Fahrenholtz*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 527 (1964); **88**, 374 (1966).
- [3] *P. R. Story & S. R. Fahrenholtz*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1270 (1964).
- [4] *H. G. Richey, Jr. & N. C. Buckley*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3057 (1963).
- [5] *D. M. Lemal, R. A. Lovald & R. W. Harrington*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2779.
- [6] *P. R. Story & S. R. Fahrenholtz*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1623 (1965).
- [7] *P. G. Gassman & D. S. Patton*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7276 (1968); *R. W. Hoffmann & R. Hirsch*, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 222 (1969).
- [8] *G. Kaupp & H. Prinzbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 52 (1969); *Helv.* **52**, 956 (1969).
- [9] *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Angew. Chem.* **79**, 1101 (1967).
- [10] *H. Prinzbach, W. Eberbach & G. Philippossian*, *Angew. Chem.* **80**, 910 (1968); *W. G. Dauben & R. L. Cargill*, *Tetrahedron* **15**, 197 (1961).
- [11] *C. U. Pittman Jr. & G. A. Olah*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5123 (1965).
- [12] «*nmr Data Tables for Organic Compounds*» Vol. 1, S. 172, *F. A. Bovey*, Ed., Interscience Publ., New York 1967.
- [13] *R. J. Stedman & L. S. Miller*, *J. org. Chemistry* **32**, 35 (1967); *R. J. Stedman & L. D. Davis*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 1871; *S. A. Monti*, *J. org. Chemistry*, **35**, 380 (1970).
- [14] *K. B. Wiberg & B. J. Nist*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2788 (1963); *J. D. Graham & M. T. Rogers*, *ibid.* **84**, 2249 (1962).
- [15] *R. Foster & C. A. Fyfe*, in «*Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*», Vol. 4, S. 30, *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, Ed., Pergamon Press, Oxford 1969.
- [16] *H. Musso & U. Biethan*, *Chem. Ber.* **100**, 119 (1967).
- [17] «*The Chemistry of the Carbonyl Group*», S. 19, *S. Patai*, Ed., Interscience Publ., New York 1966.
- [18] *J. P. Pète*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 357; *M. Brookhart, G. C. Levy & S. Winstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1735 (1967); *H. G. Richey, Jr. & R. K. Lustgarten*, *ibid.* **88**, 3136 (1966); *Th. J. Sekuur & P. Kranenburg*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4769.
- [19] *P. W. Thies*, *Tetrahedron* **24**, 313 (1968); *J. Harley-Mason & C. R. Harrison*, *J. chem. Soc.* **1963**, 4872.
- [20] *M. Joyeux*, Dissertation, Universität de Lausanne, 1969.
- [21] *C. F. H. Allen*, *Chem. Reviews*, **62**, 653 (1962); *J. E. Baldwin*, *Canad. J. Chemistry* **44**, 205 (1966).
- [22] *H. Hogeveen & H. C. Volger*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2486 (1967); *F. D. Mango & J. H. Schachtschneider*, *ibid.* **89**, 2484 (1967); *T. J. Katz & S. Cerefica*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 2509; *L. Cassar, P. E. Eaton & J. Halpern*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3515 (1970).
- [23] *J. M. Landesberg & J. Sieczkowski*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1655 (1968); **91**, 2121 (1969); *D. F. Hunt, C. P. Lilly & M. D. Rausch*, *ibid.* **90**, 2561 (1968).
- [24] *K. Hafner*, *Angew. Chem.* **75**, 1041 (1963); *E. D. Bergmann*, *Chem. Reviews* **1968**, 41; *P. Yates*, in «*Advances in Alicyclic Chemistry*» Vol. 2, S. 59, *H. Hart & J. Karabatsos*, Ed., Academic Press, New York 1968.
- [25] *R. J. Stedman, L. D. Davis & L. S. Miller*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 5915.
- [26] *M. Oda & Y. Kitahara*, *Chem. Commun.* **1969**, 352; *T. Nozoe, T. Mukai, A. Sato & I. Osaka*, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 1384 (1961).
- [27] *R. W. Hoffmann & C. Wünsche*, *Chem. Ber.* **100**, 943 (1967).
- [28] *P. G. Gassmann, D. H. Aue & D. S. Patton*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 7271 (1968).
- [29] *G. Quinkert*, *Pure appl. Chemistry* **9**, 607 (1964); *K. Schaffner*, *Chimia* **19**, 575 (1965).
- [30] *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Angew. Chem.* **79**, 1102 (1967); *H. Prinzbach*, *Pure appl. Chemistry* **16**, 17 (1968).
- [31] *H. Prinzbach, J. Rivier & J. Werp*, in Vorbereitung.
- [32] *G. Englert, A. Saupe & J.-P. Weber*, *Z. Naturf.* **23a**, 152 (1968).
- [33] *R. Muneyuki & H. Tanida*, *J. org. Chemistry* **31**, 1988 (1966).