

- [9] *H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. Sachse, H. Schrodtr & J. Spille*, Chem. Ber. **89**, 2060 (1956);
H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).
 [10] *A. Wick*, Diss. ETH Zürich, Prom. Nr. 3617, Juris-Verlag Zürich 1964.
 [11] *W. J. Gensler, F. Johnson & A. O. B. Sloan*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6074 (1960).
 [12] *E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf & W. Huber*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5675 (1969).
 [13] *S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto & H. Nozaki*, Tetrahedron Letters **1975**, 1545.
 [14] *C. T. L. Hagemann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 876 (1893); *L. J. Smith & G. F. Rouault*,
 J. Amer. chem. Soc. **65**, 631 (1943).

155. Wurtzitan (Tetracyclo[5.3.1.1^{2,6}.0^{4,9}]dodecan)

von **Hans Tobler, Rolf Otto Klaus** und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

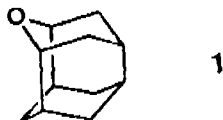
(11. IV. 75)

Summary. A new synthesis of wurtzitane (**13**) is described starting from 2-oxo-protoadamant-4-ene (**2**). The key intermediate ketone **7** was obtained by regiospecific ring expansion of the β -amino alcohol **6**. Entry to the wurtzitane system involved solvolysis of the tricyclic unsaturated mesylate **10** (\rightarrow **11**).

Wurtzitan¹⁾ (Tetracyclo[5.3.1.1^{2,6}.0^{4,9}]dodecan) (**13**) stellt eine hochsymmetrische (D_{3h}), polycyclische starre Molekel dar. Von besonderem Interesse sind die drei je in Wannenkonformation vorliegenden Cyclohexanringe, welche die Folge der Verknüpfung über drei axiale Bindungen von zwei Cyclohexanringen je in Sesselkonformation sind.

Carbocyclisches Wurtzitan (**13**) wurde erstmals 1974 durch *Cupas & Hodakowski* [2] hergestellt. Im folgenden berichten wir über einen neuen Zugang zu **13**²⁾.

1. Synthese. – Als Schlüsselverbindung für die Synthese von Wurtzitan (**13**) verwendete man das tricyclische Keton **7** [1], welches bereits Ausgangspunkt für die von uns beschriebene Darstellung des ersten heterocyclischen Vertreters mit einem solchen Gerüst, nämlich von 3-Oxawurtzitan (**1**) [1] war.



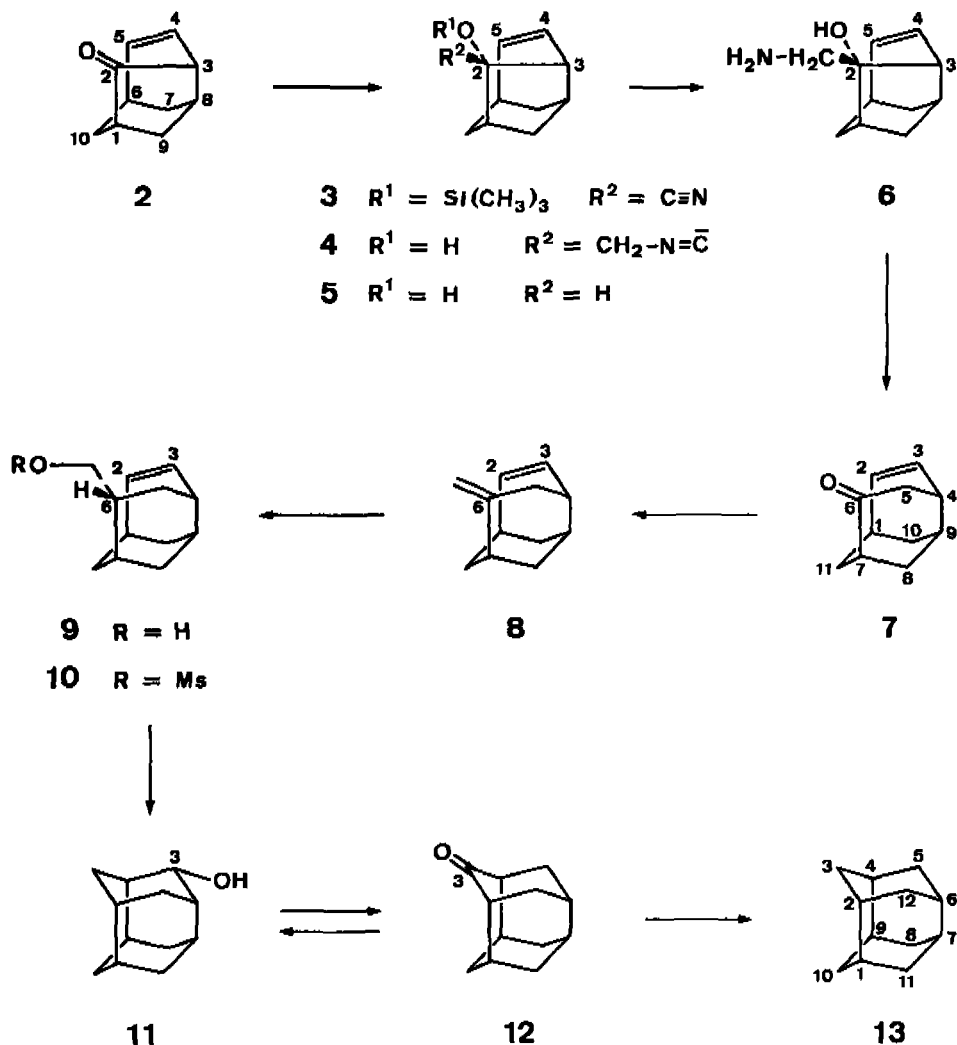
Für die Synthese von Keton **7** ging man von dem durch Pyrolyse von 7-Allyloxy-cycloheptatrien leicht zugänglichen 2-Oxo-tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]dec-4-en (2-Oxo-protoadamant-4-en) (**2**)³⁾ [5] aus. Das Hauptproblem war, in **2** ein zusätzliches Kohlen-

¹⁾ Zur Bevorzugung des Trivialnamens *Wurtzitan* gegenüber «iceane» für Tetracyclo[5.3.1.1^{2,6}.0^{4,9}]dodecan vgl. Fussnote ²⁾ in [1].

²⁾ Soeben berichteten *Hamon & Taylor* [3] – ohne experimentelle Einzelheiten – über eine Herstellung von Wurtzitan (**13**), wobei die Autoren teilweise die gleiche Reaktionsfolge (**7** \rightarrow **8** \rightarrow **9**) wie wir benützen. Keton **7** wurde jedoch auf einem anderen Weg erhalten [4].

³⁾ Im Gegensatz zu *Cupas et al.* [5] haben wir **2** nicht gas-chromatographisch sondern durch Säulenchromatographie an Kieselgel in Pentan/Äther 6:1 von den weiteren Pyrolyseprodukten abgetrennt.

stoffatom zwischen C(2) und C(3) einzuführen. Dies erreichte man durch eine *Tiffeneau-Demjanov*-Ringerweiterung [6] am β -Amino-alkohol **6**. Letzterer wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten: Umsetzung von 2-Oxo-protoadamant-4-en (**2**) mit Trimethylsilylcyamid [7] bei Zimmertemperatur lieferte praktisch quantitativ das Trimethylsilyloxynitril **3** [IR.(fl.): 2225; NMR. (CDCl₃): 0,27/s, (H₃C)₃-Si-O-C(2)^{endo}]. Reduktion von **3** mit LiAlH₄ in Äther führte zum β -Amino-alkohol **6**, welcher als Hydrochlorid (77%) charakterisiert wurde [IR.(KBr): 3450, 1594; NMR. (DMSO-d₆): 2,75–3,1/m, R-CH₂-C(2)^{exo}].



Behandlung von Keton **2** mit Isocyanomethylithium in Tetrahydrofuran [8] ergab praktisch quantitativ das Isocyanomethyl-protoadamant-2-enol **4** [IR. (CCl₄): 3550, 2155; NMR. (CDCl₃): 3,35–3,8/m, R-CH₂-C(2)^{exo}], welches durch Methanolyse (CH₃OH/HCl) ebenfalls zum Hydrochlorid des β -Amino-alkohols **6** (81%) umgewandelt werden konnte.

Die erwünschte Ringerweiterung erzielte man durch Reaktion von 6-HCl mit Natriumnitrit in wässriger Essigsäure (*Fiffeneau-Demjanov*-Bedingungen [6] [8]). Als einziges Keton wurde dabei 6-Oxo-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (7) (91%) [IR. (CCl₄): 1725] gebildet⁴⁾.

Das für die Synthese von Wurtzitan (13) noch erforderliche zwölfte Kohlenstoffatom wurde mittels einer *Wittig*-Reaktion durch Umsetzung von Keton 7 mit Methylidenphosphoran in Äther eingeführt. Man erhielt 92% des Diolefins 8 [IR. (CCl₄): 3075, 3030; NMR. (CDCl₃): 4,71/*m* (*W*¹/₂ ca. 5 Hz) und 4,79/*m* (*W*¹/₂ ca. 5 Hz), H₂C=C(6)]. Selektive Hydroborierung der Methylidendoppelbindung in 8 (Disiamylboran in Diglyme; H₂O₂/NaOH) ergab regiospezifisch das *endo*-6-Hydroxymethyl-olefin 9 [70%; IR. (CCl₄): 3635, 3450 (br.), 3350 (br.); NMR. (CDCl₃): 3,4–3,65/*m* und 3,65–3,9/*m*, u.a. *J*_{gem} = 10,5 Hz, R-CH₂-C(6)^{*endo*}]. Bei der anschliessenden Mesylierung entstand zu 94% das entsprechende Mesylat 10 [NMR. (CCl₄): 2,90/*s*, H₃C-SO₂-O-CH₂-C(6)^{*endo*}; 4,0–4,4/*m*, R-CH₂-C(6)^{*endo*}]^{4a)}. Solvolyse von 10 (wässrige Kaliumcarbonat-Lösung und Tetrahydrofuran) lieferte praktisch quantitativ *endo*-3-Hydroxy-wurtzitan (11)⁵⁾ [IR. (CHCl₃): 3610, 3440 (br.); NMR. (CDCl₃): 3,52/*m* (*W*¹/₂ ca. 4 Hz), H-C(3)^{*exo*}], welches mit *Collins*-Reagens zum 3-Oxo-wurtzitan (12) oxydiert wurde [87%; IR. (CCl₄): 1722]. Reduktion des Ketons 12 mit LiAlH₄ führte zum *endo*-Alkohol 11 zurück. Die Herstellung des unsubstituierten Wurtzitan (13, Smp. 344–346°) erfolgte schliesslich mittels einer *Wolff-Kishner*-Reduktion (92%) von 12.

Wurtzitan (13) kann somit auf dem oben beschriebenen Wege ausgehend von 2-Oxo-protoadamant-4-en (2) in einer Gesamtausbeute von > 20% dargestellt werden^{4a)}. Zudem eröffnet dieser Syntheseweg die Möglichkeit der Herstellung und Untersuchung einer Vielfalt von verschiedenen substituierten Wurtzitanen. Diesbezügliche Arbeiten sind im Gang.

2. Strukturzuordnungen. – Die Zuordnung der Strukturen für die Verbindungen 3–13 sowie die räumliche Stellung der Substituenten erfolgte vor allem anhand spektroskopischer Daten sowie einiger mechanistischer Überlegungen.

Im folgenden werden zusätzlich zu den unter 1. (Synthese) bereits aufgeführten, vorwiegend der Identifizierung der funktionellen Gruppen dienenden IR.- und NMR.-Daten, unterteilt nach den drei vorkommenden Gerüsttypen für die Verbindungen 3–6, 7–10 bzw. 11–13 weitere charakteristische Spektraldaten besprochen.

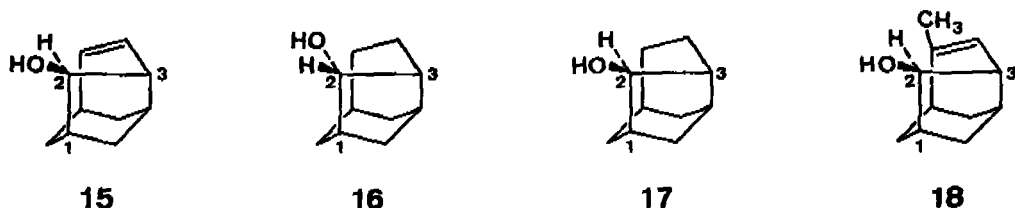
a) *Tricyclo*[4.3.1.0^{3,8}]dec-4-ene 3–6. Aufgrund von Modellbetrachtungen ist ein Angriff am Kohlenstoffatom C(2) der Carbonylgruppe in 2 von der weniger gehin-

⁴⁾ Über verschiedene regiospezifische Ringerweiterungen vgl. u.a. [9] sowie die dort angegebene Literatur.

^{4a)} *Anmerkungen bei der Korrektur vom 16.6.75.* Je nach Versuchsbedingungen kann praktisch quantitativ entweder das tricyclische Mesylat 10 allein, ein Gemisch von 10 und einem isomeren Mesylat 14, oder 14 allein erhalten werden. Aufgrund von spektroskopischen Daten und unabhängiger Herstellung aus Wurtzitanol 11, handelt es sich bei 14 um *endo*-3-Mesyloxy-wurtzitan⁶⁾ [Smp. 96°; NMR. (CCl₄): u.a. 2,92/*s*, H₃C-SO₂-O-C(3)^{*endo*}; 4,40/*t*, *J*_{3,exo} und *J*_{3,exo,4} je 2, H-C(3)^{*exo*}]. Über dessen Entstehung bei der Mesylierung von Alkohol 9, dessen Reaktion mit LiAlH₄ (wobei als Hauptprodukt Wurtzitan (13) entsteht) sowie der Behandlung des tricyclischen Mesylats 10 mit LiAlH₄ (welche als Hauptprodukt ebenfalls Wurtzitan (13) liefert), werden wir an anderer Stelle berichten.

⁶⁾ Bei den Wurtzitanen bezeichnen wir mit *endo* die bezüglich der Sechsringe in Sesselkonformation äquatoriale Lage und mit *exo* die axiale Lage von Substituenten.

derten *exo*-Seite zu erwarten, d. h. die $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe in **3** bzw. die OH-Gruppe in **4–6** sollte je *endo*-Lage einnehmen. Die grosse Ähnlichkeit der NMR.-Spektren von **3–6**, insbesondere bei den wesentlichen Signalen von H-C(3), H-C(4) und H-C(5) lässt bereits auf je gleiche Konfiguration der Substituenten an C(2) bei diesen Verbindungen schliessen. Eindeutig folgt die *endo*-Lage der Sauerstoff-Funktionen aus den NMR.-Daten (CCl_4) des aus **2** durch LiAlH_4 -Reduktion erhaltenen Alkohols **5**. So beobachtet man für H-C(2) ($\delta = 3,90$) ein Dublett eines Dubletts mit $J_{2^{exo},3} = 7$ Hz und $J_{1,2^{exo}} = 4$ Hz. Diese Werte stehen in Einklang mit entsprechend Torsionswinkeln zwischen H-C(2)^{*exo*} und H-C(3) von ca. 20° bzw. zwischen H-C(1) und H-C(2)^{*exo*} von ca. 40° zu erwartenden Kopplungskonstanten. Für die umgekehrte räumliche Anordnung an C(2) [vgl. **15** [10]: HO-C(2)^{*exo*}, H-C(2)^{*endo*}], wären anhand der Torsionswinkel zwischen H-C(1) und H-C(2)^{*endo*} von ca. 80° sowie zwischen H-C(2)^{*endo*} und H-C(3) von ca. 100° nur zwei kleine Kopplungskonstanten von je ca. 1 Hz zu erwarten. Die Richtigkeit obiger Zuordnung der Konfiguration an C(2) in **5** wird durch drei bekannte Beispiele bestätigt. Beim gesättigten *endo*-Alkohol **16** [11] beobachtet man



in Analogie zu **5** für H-C(2)^{*exo*} ebenfalls ein Dublett eines Dubletts (mit $J_{2^{exo},3} = 9$ Hz (entsprechender Torsionswinkel: ca. 10°) und $J_{1,2^{exo}} = 4,5$ Hz (entsprechender Torsionswinkel: ca. 40°), bei den *exo*-Alkoholen **17** [12] und **18** [13] für H-C(2)^{*endo*} hingegen nur ein Dublett mit $J \approx 1$ Hz bzw. ein breites Singulett.

Charakteristisch in den Verbindungen **3–6** ist auch die Lage und Aufspaltung der Signale der Alkenwasserstoffatome H-C(4) und H-C(5). Letzteres erscheint jeweils um ca. 1 ppm (δ ca. 6,5–6,8; $J_{4,5}$ ca. 8 Hz, $J_{5,6}$ ca. 7–8 Hz und $J_{3,5}$ ca. 1 Hz) bei tieferem Feld als H-C(4) (δ ca. 5,6–5,9; $J_{4,5}$ ca. 8 Hz und $J_{3,4}$ ca. 7 Hz). In **4** und **6** erkennt man zudem je ein Multiplett ($\delta = 3,35$ –3,8 bzw. 2,75–3,1) für die beiden diastereotopen Methylenwasserstoffatome von R-CH₂-C(2)^{*exo*}.

b) *Tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-ene* **7–10**. Die Lage der Carbonylfunktion an C(6) (vgl. **7**) und nicht an C(5) (vgl. **19**) im ringerweiterten Keton konnte einerseits durch chemische Umwandlung zu 3-Oxawurtzitan (**1**) [1] eindeutig bewiesen werden. An-



dererseits lässt sich diese Strukturzuordnung auch direkt aus dem NMR.-Spektrum (CCl_4) von **7**, speziell bei Zugabe von einem Verschiebungs-Reagens [$\text{Eu}(\text{dpm})_3$] und durch Spin-Spin-Entkopplungsexperimente ableiten. Dabei kann u. a. die vicinale

Stellung eines allylischen Brückenkopfwasserstoffatoms ($\delta = 2,90$) mit einer zur Carbonylgruppe benachbarten α -Methylengruppe ($\delta = 2,00$ und $2,83$, u.a. $J_{\text{gem}} = 13$ Hz) nachgewiesen werden. Dies ist nur bei der 6-Oxo-Verbindung **7** möglich [1 H an C(4), 2 H an C(5)], nicht aber bei einer entsprechenden 5-Oxo-Verbindung **19** [1 H an C(4), 2 H an C(6)].

Von den beiden Wasserstoffatomen an der cyclischen Doppelbindung erscheint in den Verbindungen **7–10** das Signal von H–C(2) (δ ca. 6,0–6,1; $J_{2,3}$ ca. 9,5 Hz und $J_{1,2}$ ca. 7,5 Hz) um ca. 0,5 ppm bei tieferem Feld als dasjenige von H–C(3) (δ ca. 5,4–5,7; $J_{2,3}$ ca. 9,5 Hz und $J_{3,4}$ ca. 5 Hz).

In **9** und **10** beobachtet man zusätzlich Multiplette für die diastereotopen Methylwasserstoffatome von R–CH₂–C(6)^{endo} (**9**: $\delta = 3,4$ – $3,65$ und $3,65$ – $3,9$, u.a. $J_{\text{gem}} = 10,5$ Hz; **10**: $\delta = 4,0$ – $4,4$).

c) *Wurtzitane 11–13*. Die Zuordnung des Wurtzitangerüsts für die Verbindungen **11–13** erfolgte vor allem anhand von ¹³C-NMR.-Daten (CDCl₃). Infolge der Symmetrieeigenschaften beobachtet man für das Keton **12** nur 8 Signale und für das unsubstituierte Wurtzitan (**13**) sogar nur 2 Signale. "Off-Resonance"-Spektren erlauben folgende Zuordnungen der Signale, für **12**: $\delta = 221,62$: C(3); 47,60: C(2) + C(4); 32,91: C(10); 32,21 und 30,18: C(5) + C(12) sowie C(8) + C(11); 31,31: C(1) + C(9); 27,92 und 27,37: C(6) sowie C(7) bzw. für **13**⁶⁾: $\delta = 31,67$: C(3), C(5), C(8), C(10), C(11) sowie C(12); 28,66: C(1), C(2), C(4), C(6), C(7) sowie C(9).

Die äquatoriale⁶⁾ Lage der OH-Gruppe in **11** ist einerseits aufgrund des Solvolysenmechanismus zu erwarten und entspricht andererseits dem Hydridangriff am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe in **12** von der weniger gehinderten Seite.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen, vgl. [14] sowie folgende Ergänzungen:

Nach *Aufarbeitung* wurde (falls nicht anders erwähnt) die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck abdestilliert. – *Smp.* sind nicht korrigiert und wurden in zugeschmolzenen Kapillaren im Ölbad bestimmt. – ¹³C-NMR.-Spektren: in CDCl₃-Lösungen bei 25,2 MHz (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$). – *Massenspektren (MS)*. Weitere Aufnahmebedingungen: E: RMU-6M, indirekte Probenezuführung, Temperatur des Einlasssystems 200°; F: RMU-6M, direkte Probenezuführung, Temperatur des Einlasssystems ist jeweils beigefügt.

endo-2-Trimethylsilyloxy-exo-2-cyano-tricyclo[4.3.1.0^{2,8}]dec-4-en (**3**). Unter N₂ gab man zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 800 mg (5,4 mmol) Keton **2** [5] in 700 mg (7,1 mmol) Trimethylsilylcyanid [7] unter Rühren 8,15 mg (0,0255 mmol) zuvor getrocknetes (2 Std. bei 120°/0,1 Torr) Zink(II)jodid. Es wurde weitere 15 Min. bei 0° und anschliessend 15 Std. bei RT. gerührt. Chromatographie des Rohprodukts an 113 g Kieselgel in Pentan/Äther 6:1 (+ 10/100 Pyridin) gefolgt von Destillation (115°/0,5 Torr) lieferte 1,245 g (93,5%) **3**. – IR. (fl.): 3050 *m*, 2225 *m*, 1645 *m*, 1480 *m*, 1458 *w*, 1440 *w*, 1412 *w*, 1380 *w*, 1352 *w*, 1342 *w*, 1328 *w*, 1308 *w*, 1285 *w*, 1255 *s*, 1196 *w*, 1163 *s*, 1139 *m*, 1115 *w*, 1078 *m*, 1061 *m*, 1043 *w*, 1034 *w*, 1000 *w*, 969 *w*, 943 *m*, 913 *s*, 893 *s*, 875 *s*, 845 *s*, 807 *w*, 785 *w*, 754 *m*, 700 *m*. – NMR. (Referenz-Signal: CHCl₃ bei 7,28): 0,27/*s*, (H₂C)-Si–O–C(2)^{endo}; 1,2–2,1/*m*, (5H) und 2,1–2,7/*m*, (4H), je 1H an C(1), C(6) und C(8) sowie je 2H an C(7), C(9) und C(10); 3,23/*t*, $J_{3,4}$ und $J_{3,5}$ je 7 Hz, H–C(3); 5,62/*d*, $J_{4,5} = 8$ Hz (ferner $J_{3,4} = 7$ Hz), H–C(4); 6,52/*t*, $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$ je 8 Hz (ferner $J_{3,5} = 1$ Hz), H–C(5). – MS. (E):

⁶⁾ Vgl. auch [2] und [3].

248 (M^+ + 1, 21), 247 (M^+ , 94), 232 (60), 221 (20), 219 (63), 205 (32), 204 (24), 193 (20), 179 (24), 142 (20), 120 (23), 116 (19), 100 (25), 93 (43), 91 (52), 80 (31), 79 (100), 78 (65), 77 (47), 75 (46), 73 (97), 45 (39), 41 (27), 39 (18).

$C_{14}H_{21}NOSi$ (247,41) Ber. C 67,97 H 8,55 N 5,68% Gef. C 67,90 H 8,51 N 5,57%

endo-2-Hydroxy-exo-2-isocyanomethyl-tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]dec-4-en (4). In einem 30 ml Dreihalskolben (Gaseinleitungsrohr, $CaCl_2$ -Rohr, Serumkappe) wurden 5 ml abs. THF und 246 mg (6 mmol) Methylisocyanid [15] vorgelegt. In einer trockenen Argon-Atmosphäre injizierte man bei -78° unter Rühren innert 10 Min. 3 ml einer ca. 2M Lösung (ca. 6 mmol) von *n*-Butyllithium in Hexan. Sofort bildete sich eine gelbe Suspension von Isocyanomethylithium. Während 10 Min. tropfte man eine Lösung von 723 mg (4,88 mmol) Keton 2 [5] in 3,5 ml abs. THF hinzu, liess 10 Min. reagieren, addierte 360 mg (6 mmol) Essigsäure in 0,4 ml THF, goss nach 10 Min. auf Eiswasser und extrahierte mit Äther. Das Lösungsmittel wurde im RV. abgedampft und der Rückstand 2 Std. i.V. (25°/0,1 Torr) aufbewahrt: man erhielt 907 mg (98%) 4 als gelbliches viskoses Öl. Eine kleine Probe wurde destilliert (70°/0,1 Torr). Nach IR. und DS. (Äther/Pentan 1:1) waren Rohprodukt und destilliertes Produkt identisch. - IR. (CCl_4): 3550 *m*, 3048 *w*, 2155 *s*, 1639 *w*, 1489 *w*, 1458 *w*, 1444 *w*, 1380 *m*, 1374 *m*, 1344 *w*, 1332 *m*, 1318 *w*, 1282 *m*, 1272 *w*, 1250 *w*, 1238 *w*, 1214 *w*, 1190 *w*, 1170 *w*, 1148 *m*, 1133 *s*, 1090 *w*, 1050 *w*, 1035 *w*, 1019 *w*, 1011 *w*, 972 *w*, 954 *w*, 940 *w*, 918 *m*, 905 *w*, 890 *w*, 884 *w*, 872 *w*, 860 *w*, 710 *m*. - NMR.: 1,1-2,8/*m*, je ein H an C(1), C(3), C(6) und C(8) sowie je 2 H an C(7), C(9) und C(10); 2,60/*m* ($W_{1/2}$ ca. 7 Hz), HO-C(2)^{endo}; 3,35-3,8/*m*, $\bar{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(2)^{\text{exo}}$; 5,86/*d*, $J_{4,5} = 8,5$ Hz (ferner $J_{3,4} = 7$ Hz), H-C(4); 6,80/*t*, $J_{4,5} = 8,5$ Hz und $J_{5,6} = 8,5$ Hz (ferner $J_{3,5} = 1$ Hz), H-C(5). - MS. (C): 189 (M^+ , 30), 160 (9), 144 (14), 134 (18), 129 (29), 118 (20), 106 (19), 91 (53), 79 (100), 67 (21), 53 (16), 41 (34), 28 (32); ($C_{13}H_{15}NO = 189,26$).

endo-2-Hydroxy-tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]dec-4-en (5). Eine Lösung von 94 mg (0,63 mmol) Keton 2 [5] in 5 ml abs. Äther wurde mit 60 mg $LiAlH_4$ versetzt und 40 Min. gerührt. Unter Eiskühlung tropfte man ges. $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung zu und filtrierte das Gemisch durch Watte. Reinigung des Rohprodukts an 75 g Kieselsigel in Äther/Pentan 1:1, gefolgt von Sublimation (110°/0,3 Torr) lieferte 68 mg (72%) Alkohol 5. Smp. 225-226°. - IR. (CCl_4): 3550 *m*, 3040 *w*, 1477 *w*, 1446 *w*, 1405 *m*, 1382 *w*, 1357 *w*, 1330 *w*, 1300 *w*, 1241 *w*, 1210 *w*, 1174 *w*, 1140 *w*, 1113 *w*, 1106 *m*, 1093 *s*, 1077 *m*, 971 *w*, 939 *w*, 905 *w*, 714 *m*. - NMR. (CCl_4): 1,2-1,9/*m*, (7 H); 2,04/*m* ($W_{1/2}$ ca. 10 Hz, 1 H) und 2,2-2,55/*m*, (2 H), je 1 H an C(1), C(6) und an C(8), je 2 H an C(7), C(9) und C(10) sowie HO-C(2)^{endo}; 2,92/*q*, $J_{2,3,4,5}$ und $J_{3,4}$ sowie $J_{3,8}$ je 7 Hz (ferner $J_{3,5} = 1$ Hz), H-C(3); 3,90/*d*, $J_{2,3,4,5} = 7$ Hz (ferner $J_{1,2} = 4$ Hz), H-C(2)^{exo}; 5,73/*d*, $J_{4,5} = 8$ Hz (ferner $J_{3,4} = 7$ Hz), H-C(4); 6,65/*d*, $J_{4,5} = 8$ Hz (ferner $J_{5,6} = 7$ Hz und $J_{3,5} = 1$ Hz), H-C(5). - MS. (C): 150 (M^+ , 27), 132 (4), 117 (18), 108 (8), 104 (8), 91 (23), 79 (100), 72 (25), 67 (25), 54 (17), 41 (27) 39 (26), 27 (18).

$C_{10}H_{14}O$ (150,22) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,73 H 9,36%

endo-2-Hydroxy-exo-2-aminomethyl-tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]dec-4-en (6). a) Aus 3. Zu einer Lösung von 1,660 g (43,5 mmol) $LiAlH_4$ in 40 ml trockenem Äther wurde langsam eine Lösung von 1,080 g (4,35 mmol) 3 in 20 ml trockenem Äther gegeben, so dass das Gemisch immer leicht sott; anschliessend wurde während 2 Std. unter Rückfluss erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde in die organische, über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknete Phase ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet und sublimiert (150-160°/0,01 Torr): 714 mg (76,5%) 6-Hydrochlorid, Smp. 223-225° (Zers.). - IR. (KBr): 3450 *s*, 3040 *w*, 3300-2400 *s*, br., 1648 *w*, 1626 *w*, 1549 *s*, 1485 *s*, 1454 *m*, 1443 *m*, 1388 *m*, 1371 *m*, 1365 *w*, 1336 *w*, 1328 *m*, 1320 *w*, 1310 *w*, 1299 *w*, 1290 *w*, 1262 *m*, 1250 *m*, 1230 *m*, 1214 *m*, 1186 *w*, 1165 *w*, 1151 *s*, 1100 *w*, 1072 *m*, 1046 *m*, 1036 *s*, 974 *m*, 965 *m*, 948 *w*, 932 *w*, 907 *m*, 890 *w*, 877 *w*, 869 *m*, 854 *w*, 823 *m*, 801 *w*, 775 *w*, 707 *s*, 684 *w*, 626 *w*, 586 *w*. - NMR. ($DMSO-d_6$): 1,1-2,75/*m*, je 1 H an C(1), C(3), C(6) und C(8) sowie je 2 H an C(7), C(9) und C(10); 2,75-3,1/*m*, $HCl \cdot H_2N-CH_2-C(2)^{\text{exo}}$; 3,8-4,3/*m*, HO-C(2)^{endo}; 5,69/*d*, $J_{4,5} = 8$ Hz (ferner $J_{3,4} = 7,5$ Hz), H-C(4); 6,55/*t*, $J_{4,5} = 8$ Hz und $J_{5,6} = 8$ Hz (ferner $J_{3,5} = 1$ Hz), H-C(5); 7,98/*m* ($W_{1/2}$ ca. 20 Hz), $HCl \cdot H_2N-CH_2-C(2)^{\text{exo}}$. - MS. (F, 80°): 179 ($M^+ - HCl$, 16), 162 (27), 150 (38), 134 (4), 131 (4), 121 (29), 107 (23), 95 (16), 91 (20), 79 (73), 71 (9), 67 (13), 55 (16), 41 (18), 36 (23), 30 (100).

$C_{11}H_{17}NO \cdot HCl$ (215,72) Ber. C 61,24 H 8,41 N 6,49% Gef. C 61,27 H 8,38 N 6,45%

b) Aus 4. 311 mg (1,65 mmol) **4** (Rohprodukt) wurden bei 0° tropfenweise mit 2,0 ml abs. Methanol, die 0,42 g gasförmiges HCl enthielten, versetzt (schr. heftige Reaktion) und 24 Std. bei RT. stehengelassen. Langsames Hinzufügen von 20 ml Äther bewirkte Kristallisation. Nach ca. 1 Std. wurden weitere 40 ml Äther zugegeben. Über Nacht kristallisierten bei 5° 181 mg 6-HCl aus. Bei weiterem Verdünnen der Mutterlauge mit Äther erhielt man nach 3 Tagen zusätzliche 107 mg, total somit 288 mg (81%), Smp. 221–223°. Nach 3maliger Umkristallisation aus Methanol/Äther war der Smp. 223–225°. Sublimation (140°/0,1 Torr) ergab keine Änderung des Smp.

6-Oxo-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (**7**). Eine mit Eis/NaCl gekühlte Lösung von 2,90 g (13,5 mmol) 6-HCl in 21 ml H₂O und 4,05 ml AcOH wurde unter Rühren langsam mit 1,42 g (20,5 mmol) Natriumnitrit in 7 ml H₂O versetzt, 2 Tage bei 4° und anschliessend 1 Tag bei RT. stehengelassen, mit festem NaHCO₃ auf pH 7 neutralisiert und mit Äther extrahiert. Das Rohprodukt wurde zunächst an 250 g Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 gereinigt und ausschliessend sublimiert (80°/0,1 Torr): 1,980 g (91%) Keton **7**, Smp. 260–262°. IR. (CCl₄): 3030 *m*, 1725 *s*, 1650 *w*, 1478 *w*, 1451 *w*, 1441 *m*, 1426 *m*, 1386 *w*, 1347 *w*, 1320 *w*, 1315 *w*, 1273 *w*, 1234 *w*, 1165 *w*, 1138 *m*, 1105 *w*, 1071 *m*, 1064 *m*, 1052 *w*, 957 *w*, 923 *w*, 914 *w*, 897 *w*, 870 *w*, 844 *w*, 647 *m*. NMR. (CCl₄): 1,4–1,95/*m*, (5 H) und 1,95–2,65/*m*, (4 H), je 1 H an C(1), C(7) und C(9), sowie je 2 H an C(8), C(10) und C(11); 2,00/*d*, *J*_{endo, exo} = 13 Hz, H–C(5)*endo* (oder *exo*); 2,83/*d*, *J*_{endo, exo} = 13 Hz [ferner *J*_{4,9,exo} (oder *endo*) = 5,5 Hz], H–C(5)*exo* (oder *endo*); 2,90/*m*, u.a. *J*_{4,9} = 9,5 Hz, *J*_{4,9,exo} (oder *endo*) = 5,5 Hz und *J*_{3,4} = 4,5 Hz, H–C(4); 5,59/*d*, *J*_{2,3} = 9,5 Hz (ferner *J*_{3,4} = 4,5 Hz), H–C(3); 6,06/*d*, *J*_{2,3} = 9,5 Hz (ferner *J*_{1,2} = 7,5 Hz), H–C(2). MS. (C): 162 (M⁺, 43,9), 144 (4,3), 129 (5,6), 121 (26,4), 105 (19,6), 91 (59,5), 79 (100), 66 (26,9), 53 (21,6), 41 (46,9), 39 (57,6), 28 (6,9).

C₁₁H₁₄O (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,13 H 8,66%

6-Methyliden-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (**8**). (Alle Operationen wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt). Gasförmiger Ammoniak wurde zum Vortrocknen über festes KOH geleitet und in einer ersten mit CO₂/2-Propanol gekühlten Falle kondensiert. Anschliessend wurde soviel Natrium zugegeben, bis die NH₃-Lösung eine konstant tiefblaue Farbe aufwies. Dieser Ammoniak wurde durch leichtes Erwärmen in eine zweite Kühlfalle mit Magnetrührer destilliert. Nachdem ca. 50 ml NH₃ kondensiert waren, wurden 10 mg Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O und ein kleines Stück Natrium hinzugefügt; die anfänglich tiefblaue Lösung verfärbte sich innert wenigen Min. nach hellgrau. Nun wurden 460 mg (20 mmol) Natrium in kleinen Stücken eingeführt, wobei sich die tiefblaue Lösung nach dunkelgrau verfärbte. Nach 15 Min. wurden 3,63 g (10 mmol) Triphenylmethylphosphoniumbromid zugegeben, wobei sofort das Ylid (hellgelbe Farbe) entstand. Der Ammoniak wurde durch leichtes Erwärmen abgedampft, der feste Rückstand in 50 ml abs. Äther aufgenommen und das Gemisch 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Suspension wurde durch eine Glasfilternutsche in einen 2-Halskolben filtriert, die Lösung mit 600 mg (3,7 mmol) Keton **7** versetzt, 2 Std. unter Rückfluss gekocht, an 50 g Kieselgel filtriert, und das Kieselgel mit Pentan nachgewaschen. Chromatographie des Rohprodukts in Pentan und anschliessende Sublimation (55–60°/0,1 Torr) lieferten 545 mg (92%) Diolefin **8**, Smp. 132–133° ([*α*]_D: 132–135°). IR. (CCl₄): 3075 *w*, 3030 *m*, 2690 *w*, 2665 *w*, 2630 *w*, 1770 *w* br., 1655 *m*, 1650 *m*, 1479 *w*, 1458 *m*, 1440 *m*, 1401 *w*, 1388 *w*, 1352 *w*, 1313 *w*, 1218 *w*, 1182 *w*, 1158 *w*, 1112 *w*, 1096 *w*, 1062 *w*, 1034 *w*, 966 *w*, 928 *w*, 916 *m*, 911 *m*, 883 *s*, 710 *m*, 643 *w*. NMR.: 1,1–2,1/*m* (7 H), 2,1–2,5/*m* (2 H) und 2,5–3,0/*m* (3 H), je 1 H an C(1), C(4), C(7) und C(9) sowie je 2 H an C(5), C(8), C(10) und C(11); 4,71/*m* (*W*_{1/2} ca. 5 Hz) und 4,79/*m* (*W*_{1/2} ca. 5 Hz), H₂C=C(6); 5,47/*d*, *J*_{2,3} = 9,5 Hz (ferner *J*_{2,4} = 4,5 Hz), H–C(3); 6,12/*d*, *J*_{2,3} = 9,5 Hz (ferner *J*_{1,2} = 7,5 Hz), H–C(2). MS. (C): 160 (M⁺, 60,8), 145 (13,7), 131 (31,5), 117 (45,9), 104 (39,0), 91 (100), 79 (86,6), 67 (41,9), 65 (28,1), 53 (28,1), 41 (26,4), 39 (64,0), 28 (4,1).

C₁₂H₁₆ (160,25) Ber. C 89,94 H 10,06% Gef. C 89,87 H 9,96%

endo-6-Hydroxymethyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (**9**). In einem mit einer Serumkappe verschlossenen 50-ml-Rundkolben wurde eine klare Lösung von 255 mg (6,75 mmol) NaBH₄ in 6,75 ml Diglyme (vorgetrocknet über CaH₂ und dest. über LiAlH₄ unter Vakuum) bereitet und mit 1,260 g (18 mmol) 2-Methyl-2-buten (dest. über LiAlH₄) versetzt. Unter Rühren wurden bei 0°

7) Zwecks Zuordnung der Signale wurde auch Fe(dpm)₃ bis zu einem Gewichtsverhältnis von 1:1 zugegeben.

tropfenweise 1,12 ml (ca. 1,278 g, ca. 9 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat (dest. über CaH_2 unter Wasserstrahlvakuum) injiziert, wobei sich ein schwimmender farbloser Niederschlag bildete. Das auf obige Weise erhaltene Disiamylboran⁸⁾ (9 mmol) wurde bei 0°, sofort und unter Röhren mit 480 mg (3 mmol) festem Diolefin 8 (in einer einzigen Portion) versetzt. Nach 15 Min. konnte dünnschichtchromatographisch (Pentan) kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Man tropfte langsam 6 ml 3N NaOH hinzu und oxydierte unter Eiskühlung mit 6 ml 30proz. H_2O_2 . Nach 10 Min. wurde das Gemisch mit Äther extrahiert, die organische Phase eingedampft und der Rückstand vom Diglyme befreit (Destillation bei 60°/15 Torr). Der wachsartige, farblose Rückstand wurde an 150 g Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 chromatographiert und das Produkt sublimiert (60–70°/0,1 Torr): 372 mg (70%) Alkohol 9, Smp. 190–193°⁹⁾. – IR. (CCl_4): 3635 *m*, 3450 *w*, br., 3350 *w* br., 3017 *m*, 1650 *w*, 1473 *m*, 1455 *m*, 1443 *w*, 1390 *w*, 1076 *w*, 1068 *w*, 1019 *s*, 998 *m*, 910 *m*, 897 *w*, 885 *w*, 660 *m*. – NMR.: 1,1–2,45/*m*, je 1 H an C(1), C(6)^{exo}, C(7) und C(9) sowie je 2 H an C(5), C(8), C(10) und C(11); 1,28/*m* ($W_{1/2}$ ca. 7 Hz), $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(6)$ ^{endo}; 2,58/*m* ($W_{1/2}$ ca. 16 Hz), H–C(4); 3,4–3,65/*m*, u.a. $J_{\text{gem}} = 10,5$ Hz und 3,65–3,9/*m*, u.a. $J_{\text{gem}} = 10,5$ Hz, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(6)$ ^{endo}; 5,64/*d*, $J_{2,3} = 9,5$ Hz (ferner $J_{3,4} = 5$ Hz), H–C(3); 6,05/*d*, $J_{2,3} = 9,5$ Hz (ferner $J_{1,2} = 7,5$ Hz), H–C(2). – MS. (C): 178 (M^+ , 11,4), 160 (25,5), 147 (15,3), 131 (12,3), 119 (25,2), 105 (32,1), 91 (81,5), 79 (100), 67 (54,3), 55 (13,4), 41 (34,5), 28 (14,9).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178,27) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,80 H 10,15%

endo-6-Mesyloxy-methyl-tricyclo[5.3.1.0^{4,8}]undec-2-en (10. Zu einer Lösung von 40 mg (0,225 mmol) 9 in 1,5 ml Pyridin wurden bei –18° 60 μl (ca. 89 mg, 3,4 Äqu.) Mesylchlorid (dest. unter Wasserstrahlvakuum) getropft. Das Gemisch wurde 2 $\frac{1}{2}$ Std. gerührt (wobei die Temperatur langsam auf –5° anstieg) und anschliessend gesamthaft an 5 g Kieselgel reinst in Äther/Pentan 1:1 schnell filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum bei RT. eingedampft, in Äther aufgenommen und nochmals an 1 g Kieselgel reinst filtriert: 56 mg (94%) 10. Smp. 43–45°. – IR. (CCl_4): 3015 *w*, 1648 *w*, 1468 *w*, 1451 *w*, 1439 *w*, 1411 *w*, 1363 *s*, 1344 *s*, 1325 *m*, 1220 *w* br., 1175 *s*, 1062 *w*, 1020 *w*, 1005 *w*, 966 *m*, 956 *s*, 950–935 *s*, 909 *s*, 889 *m*, 658 *m*. – NMR. (CCl_4): 1,2–2,9/*m*, je 1 H an C(1), C(4), C(6), C(7) und C(9) sowie je 2 H an C(5), C(8), C(10) und C(11); 2,90/*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(6)$ ^{endo}; 4,0–4,4/*m*, $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(6)$ ^{endo}; 5,67/*d*, $J_{2,3} = 9$ Hz (ferner $J_{3,4} = 5$ Hz), H–C(3); 6,11/*d*, $J_{2,3} = 9$ Hz (ferner $J_{1,2} = 7,5$ Hz), H–C(2). – MS. (F, 80°): 256 (M^+ , 21), 177 (12), 160 (100), 145 (26), 131 (38), 119 (47), 117 (41), 105 (38), 91 (85), 79 (82), 67 (29), 55 (21), 41 (41); ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ = 256,36).

3-Oxo-wurtzitan (12). a) Aus Hydroxy-olefin 9 (ohne Isolierung der Zwischenprodukte 10 und 11). Eine Lösung von 300 mg (1,69 mmol) 9 in 5 ml abs. Pyridin wurde bei –18° unter Röhren tropfenweise mit 145 μl (ca. 210 mg, 1,08 Äqu.) Mesylchlorid (dest. unter Wasserstrahlvakuum) versetzt, weitergerührt während die Temperatur langsam auf –5° stieg, nach 2 $\frac{1}{2}$ Std. mit 10 ml 3M wässriger K_2CO_3 -Lösung und 10 ml THF versetzt, 5 Std. unter Rückfluss gekocht, mit Äther extrahiert, die organische Phase mit 5proz. HCl- sowie ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und eingengt. Durch sorgfältiges Evakuieren im Wasserstrahlvakuum (Kühlen mit CH_2Cl_2) wurde das restliche Lösungsmittel entfernt. Man erhielt 260 mg rohen Alkohol 11 (nicht ganz pyridinfrei).

Reines endo-3-Hydroxy-wurtzitan (11) erhielt man durch Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Pentan 1:1, gefolgt von Sublimation (60–70°/0,1 Torr); Smp. 323–325°. – IR.: 3610 *w*, 3440 *w* br., 1468 *w*, 1133 *w*, 1074 *s*, 1062 *m*, 1047 *w*, 1032 *w*, 1008 *m*, 906 *w*, 827 *w*. – NMR.⁵⁾: 0,7–1,1/*m*, je 1 H an C(5)^{exo}, C(8)^{exo}, C(10)^{exo}, C(11)^{exo} und C(12)^{exo}; 1,65/*s*, $\text{HO}-\text{C}(3)$ ^{endo}; 1,5–2,8/*m*, je 1 H an C(5)^{endo}, C(8)^{endo}, C(10)^{endo}, C(11)^{endo} und C(12)^{endo} sowie je 1 H an C(1), C(2), C(4), C(6), C(7) und C(9); 3,52/*m* ($W_{1/2}$ ca. 4 Hz), H–C(3)^{exo}. – MS. (C): 178 (M^+ , 4), 177 (3), 176 (2), 160 (100), 145 (5), 131 (13), 117 (19), 91 (32), 79 (99), 67 (49), 55 (9), 41 (19), 39 (11), 27 (5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178,27) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,80 H 10,11%

Obiges Rohprodukt (260 mg) wurde in 5 ml trockenem CH_2Cl_2 aufgeschlämmt, bei RT. unter Röhren mit 20 ml einer 5proz. Collins-Lösung¹⁰⁾ versetzt, nach 15 Min. mit ca. 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit 5proz. Na_2CO_3 , 5proz. HCl-, ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl-Lösung gewaschen, an 30 g Kieselgel reinst in Äther/Pentan 1:3 chromatographiert und das

⁸⁾ Zur Darstellung von Disiamylboran vgl. [16].

⁹⁾ Vgl. auch [3]: u.a. Smp. 127–129°.

¹⁰⁾ 1,00 g CrO_3 , 51,6 g trockenes CH_2Cl_2 und 1,58 g trockenes Pyridin.

Produkt sublimiert (60°/0,1 Torr): 148 mg (50% bez. auf Hydroxy-olefin **9**) Keton **12**, Smp. 355–356°. – IR. (CCl₄): 1760 *w*, 1722 *s*, 1476 *w*, 1463 *m*, 1450 *w*, 1348 *w*, 1318 *w*, 1300 *w*, 1270 *w*, 1238 *w*, 1227 *w*, 1175 *w*, 1125 *w*, 1102 *w*, 1074 *w*, 1060 *w*, 1053 *m*, 1030 *w*, 1013 *w*, 975 *w*, 930 *w*, 898 *m*, 848 *w*, 682 *w*. – ¹H-NMR.: 1,1–1,9/*m* (6 H); 1,9–2,9/*m* (10 H). – ¹³C-NMR.: 221,62/*s*, C(3); 47,60/*d*, C(2) und C(4); 32,91/*t*, C(10); 32,21/*t* und 30,18/*t*, C(5) und C(12) sowie C(8) und C(11); 31,31/*d*, C(1) und C(9); 27,92/*d* und 27,37/*d*, C(6) und C(7). – MS. (C): 176 (*M*⁺, 100), 158 (5), 148 (4), 133 (9), 119 (24), 105 (18), 92 (41), 79 (61), 70 (8), 66 (18), 53 (10), 41 (20), 39 (16), 27 (10), *m*^{*} 142 (176 → 158).

C₁₂H₁₆O (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,65 H 9,15%

b) Aus **11**. Zu einer gerührten Lösung von 19,5 mg (0,11 mmol) **11** in 2 ml trockenem CH₂Cl₂ tropfte man bei RT. rasch 5 ml einer 5proz. Collins-Lösung¹⁰ hinzu. Nach 10 Min. wurde das Gemisch auf 5proz. Na₂CO₃-Lösung gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert und die organische Phase nacheinander mit 5proz. HCl-, 5proz. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Sublimation (60°/0,1 Torr) des an 15 g Kieselgel reinst in Äther/Pentan 1:3 chromatographierten Produktes ergab 16,8 mg (87%) **12**.

Reduktion von 3-Oxo-wurtzitan (**12**). Zu einer Lösung von 11,0 mg (0,06 mmol) **12** in 1,6 ml abs. Äther wurden 19,3 mg LiAlH₄ gegeben und das Gemisch nach 20 Min. Rühren bei RT. mit einigen Tropfen ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung versetzt. Sublimation (60–70°/0,1 Torr) des Rückstandes der organischen Phase ergab 10,5 mg (95%) endo-3-Hydroxywurtzitan (**11**).

Wurtzitan (**13**). Ein Gemisch von 30,0 mg (0,17 mmol) 3-Oxo-wurtzitan (**12**), 0,75 g pulverisiertem KOH, 1,5 ml Hydrazinhydrat (98–100%) und 5 ml Diäthylenglykol wurden in einem 25-ml-Hickmann-Kolben 30 Min. auf 100° erhitzt, wobei langsam alles in Lösung ging. Man kühlte unterhalb des Abflussrohres und erhöhte die Temperatur langsam auf 150° und hielt sie 30 Min. bei diesem Wert konstant. Anschliessend wurde langsam bis auf 230° erhitzt. Die Kühlung wurde entfernt und ein wässriges Destillat ging in die Vorlage über. Das Gemisch begann heftig zu brodeln (N₂-Entwicklung), die Dampf Temperatur stieg vorübergehend bis auf 120°. Langsam sublimierten farblose Kristalle. Nach 1½ Std. liess man abkühlen. Destillat, Sublimat und Kolbenrückstand wurden in Äther aufgenommen und 5mal mit H₂O gewaschen. Sublimation (47–50°/0,3 Torr) des Rohproduktes lieferte 25,4 mg (92%) **13**. Smp. 344–346°¹¹). – IR. (CCl₄): 2665 *w*, 2630 *w*, 2618 *w*, 2598 *w*, 1476 *w*, 1464 *m*, 1359 *w*, 1142 *w*, 1066 *m*, 1045 *w*, 900 *w*. – ¹H-NMR. ⁵): 0,95/*d*, *J*_{gem} = 12 Hz (*W*_{1/2} beider Signale je ca. 4 Hz), je 1 H an C(3)^{exo}, C(5)^{exo}, C(8)^{exo}, C(10)^{exo}, C(11)^{exo} und C(12)^{exo}; 1,94/*d*, *J*_{gem} = 12 Hz (*W*_{1/2} beider Signale je ca. 7 Hz), je 1 H an C(3)^{endo}, C(5)^{endo}, C(8)^{endo}, C(10)^{endo}, C(11)^{endo} und C(12)^{endo}; 2,20/*m* (*W*_{1/2} ca. 6 Hz), je 1 H an C(1), C(2), C(4), C(6), C(7) und C(9). – ¹³C-NMR.: 31,67/*t*, C(3), C(5), C(8), C(10), C(11) und C(12); 28,66/*d*, C(1), C(2), C(4), C(6), C(7) und C(9). – MS. (gekühlte Ionenquelle): 162 (*M*⁺, 100), 147 (10,1), 133 (21,5), 119 (18,7), 106 (13,6), 92 (19,0), 79 (31,8), 67 (9,7), 55 (4,2), 41 (4,2), 39 (4,5).

C₁₂H₁₈ (162,28) Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 88,69 H 11,12%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Prof. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. O. Klaus, H. Tobler & C. Ganter, Helv. 57, 2517 (1974).
- [2] C. A. Cupas & L. Hodakowski, J. Amer. chem. Soc. 96, 4668 (1974).
- [3] D. P. G. Hamon & G. F. Taylor, Tetrahedron Letters 1975, 155.
- [4] D. P. G. Hamon, private Mitteilung, April 1975, bezüglich D. P. G. Hamon, G. F. Taylor & R. N. Young, Tetrahedron Letters 1975, 1623.
- [5] C. A. Cupas, W. Schumann & W. E. Heyd, J. Amer. chem. Soc. 92, 3237 (1970).
- [6] P. A. S. Smith & D. R. Baer, Org. Reactions 17, 157 (1960).
- [7] D. A. Evans, G. L. Carroll & L. K. Truesdale, J. org. Chemistry 39, 914 (1974).
- [8] U. Schöllkopf & P. Böhme, Angew. Chem. 83, 490 (1971).

¹¹) Vgl. auch [2]: u.a. Smp. 327,0–328,5° und [3]: u.a. kein Smp., Sublimation bei 318°.

- [9] *M. Fărcașiu, D. Fărcașiu, J. Slutsky & P. von R. Schleyer*, *Tetrahedron Letters* 1974, 4059.
 [10] *R. K. Murray, Jr. & K. A. Babiak*, *Tetrahedron Letters* 1974, 311.
 [11] *H. W. Whitlock, Jr. & M. W. Siefsten*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4929 (1968).
 [12] *L. A. Spurlock & K. P. Clark*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5349 (1972).
 [13] *R. K. Murray, Jr. & K. A. Babiak*, *Tetrahedron Letters* 1974, 319.
 [14] *R. E. Portmann & C. Ganter*, *Helv.* 56, 1962 (1973).
 [15] *J. Casanova, Jr., R. E. Schuster & N. D. Werner*, *J. chem. Soc.* 1963, 4280.
 [16] *R. S. Monson*, *Advanced Organic Synthesis*, S. 36, Academic Press, New York & London 1971.

156. Bis(silyl)chelate-Komplexe des Eisens

von **Walter Fink**¹⁾

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

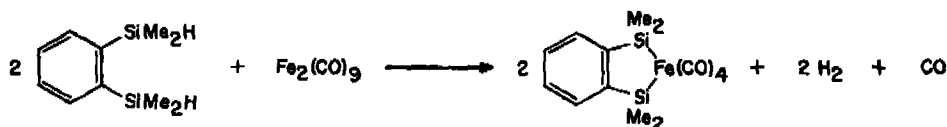
(28. IV. 75)

Summary. The reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene, 1,2,4,5-tetrakis(dimethylsilyl)benzene and *vic*-tetrakis(dimethylsilyl)benzene affords bis(silyl)chelat complexes of iron.

Poly(silyl)benzole mit *ortho*-ständigen, funktionellen Dimethylsilylgruppen reagieren bevorzugt zum Ringsystem der Benzo[*c*]disilole; die Hydrolyse ergibt Benzo[*c*] [1,2,5]oxadisilole [1], die Umsetzungen mit Platin-Phosphin-Komplexen sowie Kobaltcarbonylen liefern die Bis(silyl)chelate-Komplexe der entsprechenden Metalle (Benzo[*c*][2,1,3]metall-disilole) [2].

Wie gefunden wurde, setzen sich Poly(dimethylsilyl)benzole auch sehr leicht mit Dieisen-enneacarbonyl zu Bis(silyl)chelate-Komplexen des Eisens um.

1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol [1] reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Cyclohexan bei 45–50° (4 Std.) in 78% Ausbeute nach



1

zu sublimierbarem (Sublimationsp. 38–40°/0,005 Torr) Benzo[*c*][2,1,3]ferradisilol **1** vom Smp. 47° [NMR.²⁾ (60 MHz, CCl_4): 0,70 (s, 12 H, Methyl), 7,35 (m, 4 H-arom.); MS. (70 eV): 360/6 (M^+), 345/3, 332/46, 304/7, 289/5, 276/44, 248/100].

In analoger Reaktion liefert 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol mit einem Mol/Äquiv. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ das Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[2,1,3]ferradisilol **2** vom Smp. 298° (Hexan) [Ausbeute 92%, NMR. (CDCl_3): zwei Signale bei 0,73 (s, 24 H, Methyl) und 7,65 (s, 2 H-arom.); MS. (70 eV): 641/9 ($M^+ - 1$), 613/74, 557/48, 529/30, 501/100, 473/34, 445/34, 417/52], bzw. das *vic*-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol den Komplex **3**

¹⁾ Experimentell mitbearbeitet von *A. Wenger*.

²⁾ Chemische Verschiebungen (δ) in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0; s = Singulett, m = Multipllett.