

## 183. Umwandlung von 6-Methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-onen in Norcaradien/Cycloheptatrien-Derivate

von Gabriele Mukherjee-Müller<sup>1)</sup>, Tammo Winkler<sup>2)</sup>,  
Janos Zsindely und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(15. XII. 75)

**Transformation of 6-Methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-ones into Norcaradiene/Cycloheptatriene-Derivatives.** – *Summary.* Tricyclic ketones of type 1,5-dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-one (**1**) [1] rearrange on heating with sodium methylate mainly to methyl-7-methyl-bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-carboxylates = methyl-7-methyl-norcaradien-7-carboxylates (**4**). Moreover, the formation of methyl 2-aryl-propionate (**5**) is observed. Thus, tricyclic **1** gives a mixture of norcaradiene derivatives **2** and **4** in 50% yield together with 13% of methyl 2-(2',3'-dimethylphenyl)-propionate (**5**) (*Scheme 1*). Similarly the tricyclic ketone **7** rearranges to norcaradienes **8** and **9** (31,5%) and methyl 2-(2',3',5'-trimethylphenyl)-propionate (**10**, 4%). In this case, the reduction products of **7**, *i.e.* the alcohols **11** (24%) and **12** (8%) as well as other products derived from **11** are observed; heating of the *endo*-alcohol **11** with sodium methylate leads to the 2-arylpropan-1-ols **13** and **14** (*Scheme 2*). Under the same conditions the ketone **18** affords the norcaradiene ester **20** (*Scheme 3*). *Scheme 4* shows the rearrangement of the pentacyclic ketone **21** to the cycloheptatriene derivative **22** and the base catalysed isomerisation of **22** to **23**.

The structure elucidations were achieved with the help of UV-, IR- and mainly NMR. spectra. The carboxy or methoxycarbonyl group assumes the *exo*-position in all the norcaradiene derivatives (NMR., also in the presence of NMR. shift reagents). The cycloheptatriene-norcaradiene-equilibrium is shifted to the norcaradiene side to > 95% in compounds **2**, **4**, **8** and **9** and to > 90% in **19** and **20**. This is due to the 7-*exo*-carboxy or 7-*exo*-methoxycarbonyl group and the methyl groups in positions 2 and 3 (cf. Klävner [9], chapter 4). On the other hand, in the case of **22** the cycloheptatriene structure is almost exclusively predominant.

The most probable mechanism for the rearrangement of tricyclic ketones of type **1** to methyl-norcaradien-7-*exo*-carboxylates or to the corresponding carboxylic acids is depicted in *Scheme 5*. Thus, the reaction path leads from **1** through **a**, **c**, **f**, **g** and **h** to **4**. The aromatization reaction of **1** to **5** and **3** proceeds preferentially through **a**, **c** (*Scheme 5*) and **k** (*Scheme 6*). The conversion of the tricyclic *endo*-alcohol **11** to 2-aryl-propan-1-ols **13** and **14** using sodium methylate occurs to *ca.* 90% *via m* → *n* and *ca.* 10% *via m* → *p* (*Scheme 7*); the primarily formed 2-aryl-propanals are reduced under the reaction conditions. The *exo*-isomer **12** shows no similar reaction.

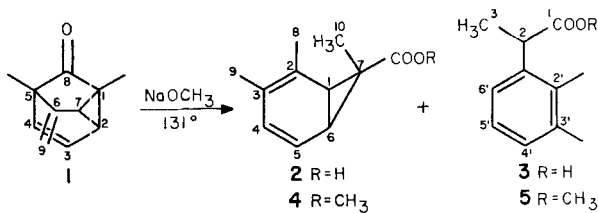
**1. Einleitung.** – Tricyclische Ketone vom Typ des 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-ons (**1**), die durch thermische Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-propargyl-äthern leicht zugänglich sind [1], zeigen eine Reihe von Umlagerungs- und Additionsreaktionen ([1–6]). Nachstehend wird über die Umwandlung solcher Ketone unter dem Einfluss von Natriummethylat in Methanol berichtet.

1) Teil der Dissertation, Universität Zürich 1975.

2) Ciba-Geigy AG., Basel.

**2. Resultate.** – 2.1. *1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (1)*. Nach einstündigem Erhitzen dieses Ketons mit überschüssiger (38fach) 2,5N Natriummethylatlösung in Methanol im Bombenrohr auf 131° entstand ein Gemisch der beiden Carbonsäuren<sup>3)</sup> 2,3,7-Trimethyl-bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-carbonsäure (= 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure<sup>4)</sup>) (**2**) und 2-(2',3'-Dimethylphenyl)-propionsäure (**3**) in 50% bzw. 13% Ausbeute (*Schema 1*). Gemäss Gas-Chro-

*Schema 1*



matographie (GC.) nach Veresterung mit Diazomethan entstanden nur 3% Begleitprodukte. Aus dem ursprünglichen nicht veresterten Gemisch kristallisierte nach Zugabe von Äthanol die Säure **2** in 26% Ausbeute aus (Smp. 113°). Zur weiteren Auftrennung wurde die Mutterlauge mit Diazomethan verestert und durch präparative GC. wurden die Ester **4** und **5** in reiner Form gewonnen.

Die Konstitution von **2** als Norcaradien- und nicht als valenztautomerer Cycloheptatrien-Derivat folgt aus den IR-, Massen- und namentlich den UV.- und NMR.-Spektren. Das UV.-Spektrum (Äthanol) mit  $\lambda_{\text{max}}$  bei 239 ( $\epsilon = 3880$ ) und 277 nm ( $\epsilon = 3640$ ) entspricht weitgehend demjenigen von 2-Methyl-norcaradien-7,7-dicarbonitril ( $\lambda_{\text{max}}$  bei 235 ( $\epsilon = 3200$ ) und 275 nm ( $\epsilon = 3500$ )) [7], während Cycloheptatrien-7-carbonitril ein  $\lambda_{\text{max}}$  bei 255 nm ( $\epsilon = 3710$ ) [8] aufweist. Auch das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum<sup>5)</sup> (CCl<sub>4</sub>) beweist die Norcaradien-Struktur: Die beiden vinyllischen Protonen absorbieren bei 5,97 ppm (*d*,  $J_{4,5} = 9,8$  Hz, H-C(4)) und bei 5,77 ppm (*d* × *d*,  $J_{5,4} = 9,8$  Hz und  $J_{5,6} = 5,0$  Hz, H-C(5)). Von den Cyclopropanprotonen erscheint H-C(6) als *d* × *d* mit  $J_{6,1} = 8,0$  Hz und  $J_{6,5} = 5,0$  Hz bei 2,80 ppm und H-C(1) als *d* mit  $J_{1,6} = 8,0$  Hz bei 2,64 ppm. Die beiden Methylgruppen an C(2) und C(3) werden zusammen als *s* bei 1,82 ppm beobachtet. Die geringe chemische Verschiebung der Absorption der Methylgruppe am Cyclopropanring von 0,70 ppm weist auf deren *endo*-Stellung hin. (Die Methylgruppe an C(7) von 2,7-Dimethyl-norcaradien-7-carbonitril absorbiert im Fall von *exo*-Stellung bei 1,61 ppm, von *endo*-Stellung bei 0,83 ppm [9]). Die Carboxylgruppe gibt ein breites *s* bei 12,3 ppm. Diese Zuordnungen werden durch Literaturwerte gestützt: So absorbieren die beiden Cyclopropanpro-

<sup>3)</sup> Die Menge an Neutralteilen betrug nur 3,5%.

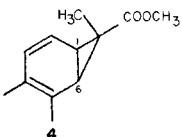
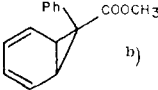
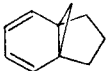

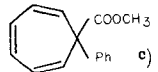
<sup>4)</sup> Im folgenden wird für Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien die übliche Bezeichnung «Norcaradien» verwendet.

<sup>5)</sup> <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz, <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren bei 25 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) relativ zu internem Tetramethylsilan (TMS) = 0 ppm. *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett. Bei <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren beziehen sich diese Angaben auf Spektren unter 'single frequency off-resonance-decoupling'-Bedingungen.

tonen von 7-Methylnorcaradien-7-carbonsäure (**24**) im Bereich von 2,8 ppm [9]. Die Kopplungskonstanten der Protonen in Norcaradien-7,7-dicarbonitril betragen  $J_{1,6} = 8,4$ ,  $J_{1,2} = 5,9$ ,  $J_{2,3} = 9,4$  und  $J_{3,4} = 6,2$  Hz [10].

Auch der mit Diazomethan gewonnene Methylester **4** besitzt wie die Säure **2** aufgrund der spektralen Daten die Norcaradien-Struktur mit *endo*-ständiger Methylgruppe am Cyclopropanring. Die IR.-Carbonylabsorption von **4** ( $1718\text{ cm}^{-1}$  (Film)) liegt in dem für 7-Norcaradien-ester angegebenen Bereich von  $1710\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$  [11]; Cycloheptatrien-7-carbonsäure-alkylester absorbieren zwischen  $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  [11]. UV-, NMR.- und Massenspektren von **4** gleichen denjenigen der Säure **2** (vgl. exper. Teil). Die Norcaradien-Struktur von **4** wird ferner durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum (Aceton- $d_6$ ) gestützt. Man beobachtet das Carbonyl-C-Atom bei 178,3 ppm (*s*) und die Signale der vier olefinischen C-Atome im Bereich von 122–131 ppm. Charakteristisch für den Cyclopropanring sind die Resonanzstellen der C-Atome 1 und 6. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass es sich bei **4** eindeutig um ein Norcaradien handelt (vgl. [12]); vor allem ist die Grösse der Kopplungskonstanten  $J(\text{C}(1), \text{H})$  und  $J(\text{C}(6), \text{H})$

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Resonanzstellen von Norcaradienen und Cycloheptatrienen<sup>a)</sup>

Verbindungen	C(1)	C(6)	C(7)	Lit.
 <b>4</b>	49,0 $J(\text{C}(1), \text{H}) = 160\text{ Hz}$	45,8 $J(\text{C}(6), \text{H}) = 161\text{ Hz}$	16,7	
 <b>b)</b>		37,7	24,1	[13]
		38,6	20,2	[12]
		133,7	41,1	[12]
 <b>c)</b>		120,9	58,5	[13]

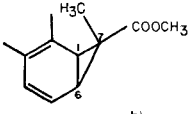
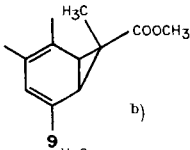
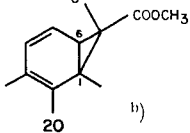
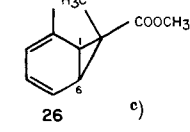
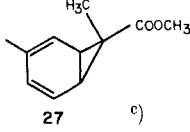
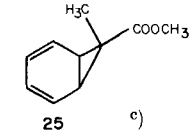
a) Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des TMS als internen Standard = 0 ppm.

b) Werte aus dem Tieftemperaturspektrum bei  $-120^\circ$ .

c) Abgeschätzte Werte.

mit 160 bzw. 161 Hz charakteristisch [14]. Die *endo*-Stellung der Methylgruppe an C(7) folgt aus den chemischen Verschiebungen dieser Gruppe und der Methoxygruppe im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta = 0,70$  bzw.  $3,64$  ppm). Ähnliche chemische Verschiebungen, auch für die beiden Cyclopropanprotonen, wurden im Spektrum von 2,7-Dimethylnorcaradien-7-*exo*-carbonsäure-methylester (**26**) [9] beobachtet (siehe Tab. 2). Nach Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) wird erwartungsgemäss die Absorption

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -Resonanzstellen von Norcaradienen<sup>a)</sup>

Verbindungen	H—C(1)	H—C(6)	H <sub>3</sub> C—C(7)
 4 b)	2,59	2,75	0,70
 9 b)	2,40		0,66
 20 b)		2,81	0,82
 26 e)	2,62		0,72
 27 c)	2,67		0,72
 25 c)	2,70		0,73

a) Chemische Verschiebungen in ppm, relativ zu internem TMS = 0 ppm.  
 b) In  $\text{CCl}_4$ ,  $25^\circ$  (100 MHz).  
 c) [9], in  $\text{CHFCl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-120^\circ$  (60 MHz).

der zur Methoxycarbonylgruppe *cis*-ständigen H-Atome an C(1) und C(6) um *ca.* 2,4 ppm nach tieferem Feld verschoben, während die Resonanzpositionen der beiden Methylgruppen an C(2) und C(3) sowie die der H-Atome an C(5) und C(4) kaum beeinflusst werden ( $\Delta\delta = 0,2\text{--}0,4$  ppm) (vgl. exper. Teil und [13]).

Die bei der Umlagerung von **1** entstandene 2-(2',3'-Dimethylphenyl)-propionsäure (**3**) wurde in Form des öligen Methylesters **5** isoliert und durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert<sup>6)</sup>.

**4** wurde unter denselben Bedingungen wie für die Umwandlung von **1** ( $126^\circ$ , 2,2*N* Natriummethylat) zur Säure **2** verseift, war aber ansonsten stabil; **3** wurde nicht gebildet.

6) Herrn Dr. P. Gilgen danken wir für die Überlassung der Vergleichsprobe.

Beim sechstägigen Stehen in reiner Ameisensäure bei 25° wurde **4** zu 45,5% in aromatische Verbindungen umgewandelt; der Rest des Gemisches enthielt Ausgangsmaterial (18%) und eine nicht identifizierte Substanz (3,5%). Die aromatischen Verbindungen stellen aufgrund des GC. und des NMR.-Spektrums ein Gemisch von zwei isomeren 2-(Dimethylphenyl)-propionsäuremethylestern dar, das nicht getrennt wurde. Eine Komponente (14%) erwies sich laut GC. als identisch mit **5**. Die andere (31,5%), 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-propionsäure-methylester (**6**, *Schema 8*), bildete sich unter anderem auch beim Haloformabbau des 3-(3',4'-Dimethylphenyl)-butan-2-ons<sup>7)</sup> und anschliessender Veresterung (GC.-Evidenz).

Während Norcaradien-7,7-dicarbonitril beim Erhitzen auf 140° rasch ( $\tau_{1/2} \approx 1$  Std.) in ein Gemisch von Phenylmalonsäuredinitril und Cycloheptatrien-3,7-dicarbonitril übergeht [15] – 2,5-Dimethylnorcaradien-7,7-dicarbonitril und 7-Cyanonorcaradien-7-carboxamid isomerisieren sich ähnlich rasch zum 2,5-Dimethylphenylmalonsäuredinitril bzw. Phenylcyanacetamid [15] – erweist sich 2,3,7-Trimethylnorcaradien-7-carbonsäure-methylester (**4**) thermisch als relativ stabil. Nach 18 Std. Erhitzen auf 182° waren noch ca. 75% unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden ( $\tau_{1/2}$  der Abnahme von **4**: 40–50 Std.): das Gemisch enthielt 5% des Esters **6**<sup>8)</sup> und zwei unbekannte und aufgrund des GC.-Verhaltens nicht aromatische Verbindungen zu 17 bzw. 3%<sup>9)</sup>. Wie Klärner [19] kürzlich gezeigt hat, stellt sich beim Erhitzen von 2,7-Dimethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester auf 180° ein Gleichgewicht aus Norcaradien-Cycloheptatrien-Strukturen und Vinylcyclohexadien-Derivaten ein; eine Aromatisierung wurde nicht beobachtet.

2.2. 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**7**). Der Tricyclus **7** gab beim Erhitzen auf 140° mit 1,7<sub>N</sub> Natriummethylat (24facher Überschuss) und Aufarbeitung gemäss 2.1. die im *Schema 2* aufgeführten Produkte, nämlich 2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure (**8**), 2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (**9**), 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propionsäure-methylester (**10**), 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol (**11**)<sup>10)</sup>, 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-exo-ol (**12**)<sup>10)</sup>, 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (**13**) und 2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (**14**). Nach 2 Std. Erhitzen betrug der Umsatz 71%; darauf beziehen sich die im *Schema 2* angegebenen Ausbeuten. Die GC.-Analyse des Gemisches zeigte keine weiteren Komponenten.

Das Norcaradien-Derivat wurde als freie Säure **8** isoliert und als solche sowie als Methylester **9** charakterisiert. Die UV.-Spektren von **8** und **9** passen auf eine Nor-

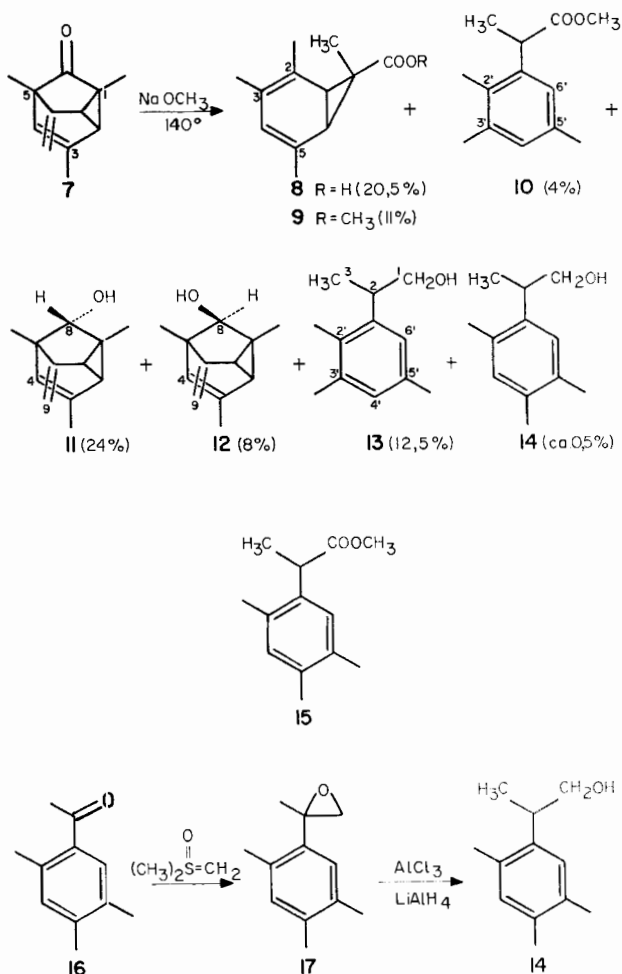
7) Siehe eine spätere Mitteilung.

8) Es wird angenommen, dass die thermische Aromatisierung durch eine homolytische Spaltung der C(1)–C(7)- bzw. C(6)–C(7)-Bindung der Norcaradiene eingeleitet wird ([11] [15] [16] und dort zitierte Literatur). Da die Radikalstabilisierungsenergie einer Cyanogruppe ca. 7 kcal/mol [17], diejenige einer Methoxycarbonylgruppe nur ca. 4 kcal/mol [18] (relativ zu H) beträgt, ist das unterschiedliche thermische Verhalten der Norcaradien-7-carbonitrile und -7-carbonsäuremethylester verständlich.

9) Bei den nicht aromatischen Verbindungen handelt es sich vermutlich um zum Ausgangsmaterial isomere Norcaradien/Cycloheptatrien-Derivate, eventuell um Vinylcyclohexadiene (vgl. [15] [19]).

10) **11** kann als Derivat des Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-endo-ols und **12** als Derivat des entsprechenden *exo*-Isomeren betrachtet werden.

## Schema 2



caradien-Struktur. Im NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) der Säure **8** fallen die Absorptionen der H-Atome an C(1) und C(6) zusammen ( $s$  bei 2,50 ppm), die Methylgruppe an C(7) steht aufgrund ihrer chemischen Verschiebung ( $\delta = 0,67$  ppm) *endo*-ständig. Auch im Spektrum des Esters **9** wird für die Cyclopropan-H-Atome nur ein  $s$  bei 2,40 ppm beobachtet (vgl. Tab. 2), die Methylgruppe an C(5) erscheint als  $d$  ( $J(\text{CH}_3, 4) = 1,5$  Hz) bei 1,885 ppm. Wie in der Säure **8** ist auch im Ester **9** die Methylgruppe an C(7) *endo*-ständig angeordnet ( $\delta = 0,66$  ppm).

Die Konstitution des 2-(Trimethylphenyl)-propionsäure-Derivates **10** folgt aus dem NMR.-Spektrum; mit Hilfe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  lässt sich zeigen, dass an einer der beiden *ortho*-Stellungen zur Verknüpfung mit dem Propionester ein H und an der andern eine Methylgruppe haftet und eine *meta*-Kopplung der beiden aromatischen Protonen von 1,5 Hz besteht. Dieser Befund sowie mechanistische Überlegungen (siehe später) lassen die Alternativformel **15** als unwahrscheinlich erscheinen. Die

Konstitution **10** des 2-Aryl-propionsäureesters wurde durch Überführung in den strukturell sichergestellten Alkohol **13** bewiesen.

Die (2-(Trimethylphenyl)-propan-1-ol)-Fraktion bestand aufgrund des GC. aus zwei Isomeren im Verhältnis von 95–97% zu 3–5%. Den spektralen Daten dieses Gemisches gemäss folgen für die Hauptkomponente die alternativen Formeln des 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ols (**13**) oder 2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ols (**14**). Der Alkohol **14** wurde aus dem Keton **16** synthetisiert (vgl. *Schema 2*) und erwies sich als identisch (GC.) mit dem Nebenprodukt, aber als deutlich verschiedenen (GC., IR.- und NMR.-Spektren) vom Hauptprodukt. Letzterem kommt somit die Formel **13** zu.

Die Konstitution des sekundären Alkohols **11** folgt daraus, dass er sich auch durch spezifische Reduktion des tricyclischen Ketons **7** mit Natriumborhydrid bildet. Die *endo*-Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich aus der stärkeren Verschiebung der Absorption des H-C(4) im Vergleich zu der der beiden H-Atome an C(9) bei Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> im NMR.-Spektrum von **11** (CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>). Das NMR.-Spektrum des *exo*-Isomeren **12** ist demjenigen der *endo*-Verbindung **11** recht ähnlich. Die Methylidenprotonen an C(9) sind der Hydroxylgruppe benachbart, haben aber, wie aus einem Modell ersichtlich ist, zu dieser verschiedene Abstände. Dies bewirkt, dass sie – im Gegensatz zu denjenigen von **11** – deutlich verschiedene chemische Verschiebungen ( $\Delta\delta = 0,16$  ppm) aufweisen, ähnlich wie diejenigen des Ketons **7** ( $\Delta\delta = 0,085$  ppm [1b]). Nach Zugabe von Eu(fod)<sub>3</sub> zur CDCl<sub>3</sub>-Lösung von **12** werden die Methylidenprotonen an C(9) stärker nach tieferem Feld verschoben als das H-C(4). Gleichzeitig wird auch H-C(7) in **12** stärker nach tieferem Feld verschoben als in **11**.

Die Reduktionsprodukte **11**, **12**, **13** und **14** entstanden auch, wenn als Lösungsmittel über Natriumborhydrid destilliertes Methanol verwendet wurde. Erhitzen des Ketons **7** mit 0,4N Natriumisopropylat in 2-Propanol auf 140° während 2 Std. gab nach Behandlung mit Diazomethan 13% **9**, ca. 0,1% **10**, 10% **13** und 12% **12**; **11** und **14** liessen sich nicht nachweisen<sup>11)</sup>.

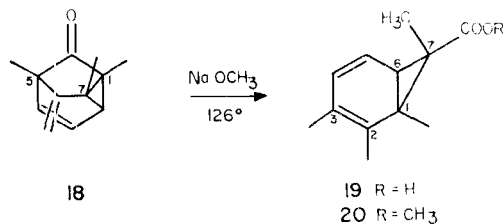
Erhitzen von **11** mit 1,8N Natriummethylat auf 144° während 2 Std. gab in 71,5% präparativer Ausbeute die aromatischen Alkohole **13** und **14** im Verhältnis von 95:5 (GC.); Erhitzen von **11** mit 0,4N Natriumisopropylat gab in 56% Ausbeute den Alkohol **13** (GC.). Mit Natriummethylat wurde **12** langsam zerstört, während es mit Natriumisopropylat in 24% Ausbeute (GC.) ebenfalls in **13** überging. Bei den basenkatalysierten Umwandlungen von **11** und **12** entstanden weder **8** noch die entsprechende Säure von **10** (GC.-Evidenz nach Veresterung mit Diazomethan).

Das Norcaradien-Derivat **9** wurde durch Natriummethylat bei 140° zwar verseift, aber sonst nicht verändert. Erhitzen auf 184° in Mesitylen während 18 Std. gab in 4% Ausbeute ein Gemisch aus **10** und wahrscheinlich dem Isomeren **15** (GC.).

2.3. 1,5,7-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**18**). Der Tricyclus **18** lagerte nach 1 Std. Erhitzen mit 2,2N Natriummethylatlösung (33facher Überschuss) auf 126° zu ca. 66% um und gab neben hochmolekularen Begleitstoffen 1,2,3,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure (**19**). Die Norcaradien-Struktur wird durch das NMR.-Spektrum belegt (s. exper. Teil). Nach Veresterung mit Diazomethan erhielt man den Methylester **20** in 18% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes **18**) (*Schema 3*).

<sup>11)</sup> Mit 0,3N Natriummethylat bei 140° wurde **7** nur langsam verändert.

Schema 3

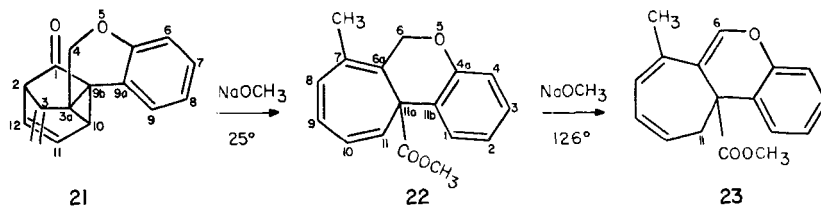


Aufgrund des NMR.-Spektrums ( $\text{CCl}_4$ ) liegt der Ester zu mehr als 90% in der Norcaradienform vor: 5,95–5,6 ppm (*m*, 2 vinylische H), 2,81 ppm (*d*,  $J_{6,5} \approx 4$  Hz, H-C(6)), 1,81 ppm (*s*, 2 vinylische Methylgruppen), 1,30 ppm (*s*,  $\text{H}_3\text{C-C}(1)$ ), 0,82 ppm (*s*, *endo*- $\text{H}_3\text{C-C}(7)$ ); die *exo*-ständige Methoxycarbonylgruppe absorbiert bei 3,63 ppm (*s*, auch Tab. 2). Nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ ) wird die Absorption des H-C(6) und der  $\text{H}_3\text{C-C}(1)$  stark nach tieferem Feld verschoben, was die angegebene Konfiguration am C(7) beweist. Auch die UV.- und IR.-Absorption spricht für die Norcaradien-Struktur.<sup>12)</sup>

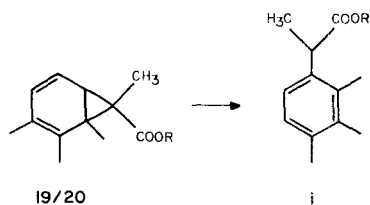
2.4. 3-Methylen-1,2,3,3a,4,9b-hexahydro-2,3a,9b-[1]propen[1]yl[3]yliden-cyclopenta[c]-1-benzopyran-1-on (**21**). Das pentacyclische Keton **21** gab nach 20 Std. Röhren mit 1,8N Natriummethylat (45facher Überschuss) in Methanol bei 25° ein Gemisch, das 63% 11a-Methoxycarbonyl-7-methyl-6,11a-dihydro-cyclohepta[c]-1-benzopyran (**22**, Schema 4) und 20% bzw. 15% von zwei bisher nicht rein erhaltenen und nicht identifizierten isomeren ( $M^+ = 268$ ) Nebenprodukten enthielt. Die Hauptkomponente **22** vom Smp. 99,5° wurde in 36% Ausbeute isoliert.

Zieht man vom UV.-Spektrum der Verbindung **22** die Absorptionen von 2-Methylanisol oder ähnlichen Verbindungen ab, so resultieren Differenzspektren mit einem

Schema 4



<sup>12)</sup> Bei längerem Erhitzen des Tricyclus **18** mit Natriummethylat entstand auf Kosten von **19/20** eine aromatische (GC.-Evidenz) Verbindung, bei der es sich vermutlich um das 2-(2',3',4'-Trimethylphenyl)-propionsäure-Derivat (**i**) handelt:





Maximum in der Region von 250–260 nm mit  $\epsilon$ -Werten von 3000–3500 (s. exper. Teil), charakteristisch für Cycloheptatrien-7-carbonsäure-alkylester (vgl. [5] und dort zitierte Literatur). Im IR.-Spektrum (KBr) erkennt man die Absorption einer Methoxycarbonylgruppe bei 1728 und 1230  $\text{cm}^{-1}$ ; Basispik im Massenspektrum ist  $(M-\text{COOCH}_3)^+$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt folgende Signale: 7,57 ppm ( $d$  mit Feinstruktur,  $J_{1,2} \approx 8,0$  Hz, H-C(1)), 7,35–6,95 ppm ( $m$ , drei aromatische H), 6,70–6,30 ppm ( $m$ , vinyliche Protonen an C(8), C(9) und C(10)), 5,46 ppm ( $d$  mit Feinstruktur,  $J_{11,10} \approx 8,6$  Hz, H-C(11)), 4,99 und 4,50 ppm (je ein  $d$  mit  $J_{A,B} = 14$  Hz, 2 H-C(6)), 3,39 und 2,05 ppm (2s für  $\text{COOCH}_3$  und  $\text{CH}_3$  an C(7)). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erscheinen das Carbonyl-C-Atom bei 175,7 ppm, C(4a) bei 155,4 ppm, die aromatischen C-Atome 1, 2, 3, und 11b sowie die sechs olefinischen C-Atome zwischen 133,5–121,5 ppm und C(4) bei 117,7 ppm ( $d$ ). C(6) wird bei 66,3 ppm ( $t$ ),  $\text{OCH}_3$  bei 52,3 ppm ( $q$ ), C(11a) bei 49,8 ppm ( $s$ ) und C(12) bei 18,8 ppm ( $q$ ) registriert. Im Gegensatz zu den früheren Umlagerungsverbindungen liegt dieses Mal das Hauptumlagerungsprodukt in der Cycloheptatrienform vor.

Beim Erhitzen von **22** mit 2N Natriummethylatlösung in Methanol auf 126° entstand ausschliesslich das höher konjugierte 11a-Methoxycarbonyl-7-methyl-11,11a-dihydro-cyclohepta[*c*]-4*H*-chromen (**23**, Schema 4)<sup>13</sup>. **23** wurde unter den gleichen Bedingungen auch direkt aus dem pentacyclischen Keton **21** in 37% Ausbeute erhalten.

Im IR.-Spektrum (KBr) von **23** findet man die Esterbande bei 1734  $\text{cm}^{-1}$  und die Enoläther- sowie vinyloge Enolätherbanden bei 1655 und 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist nur mit der Struktur **23** vereinbar (s. exper. Teil). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erscheinen C(6) bei 139,1 ppm ( $d$ ) und C(11) bei 45,1 ppm ( $t$ ). Das UV.-Spektrum des kristallinen Esters **23** ist durch vier Maxima bei 222,5, 251, 278,5 und 306 nm mit  $\epsilon$ -Werten zwischen 7000–10500 des (Hexa-1,3,5-trienyl-phenyl-äther)-Chromophors gekennzeichnet.

**3. Diskussion der Reaktionsmechanismen.** – Im voranstehenden Teil wurde gezeigt, dass die 6-Methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-one **1**, **7** bzw. **18** beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol zur Hauptsache in die Norcaradienester **4**, **9** bzw. **20** oder die entsprechenden Säuren **2**, **8** bzw. **19** umgewandelt werden (vgl. Schemata 1, 2 und 3). Der wahrscheinlichste Mechanismus für diese Umlagerungen ist im Schema 5 am Beispiel des Tricyclus **1** formuliert.

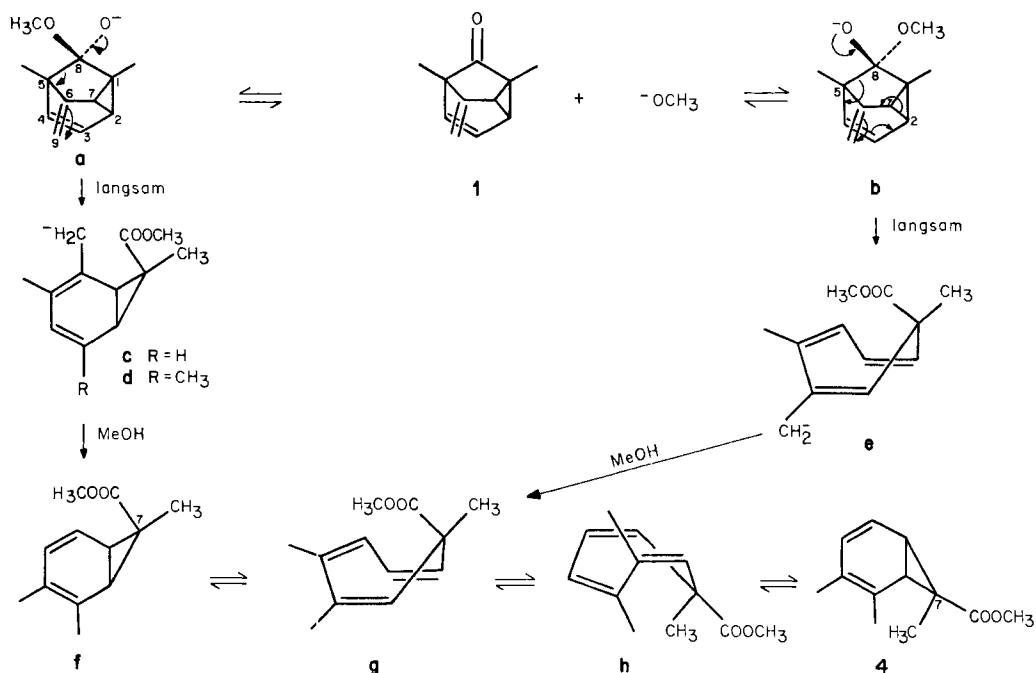
Angriff des Methylat-Ions an die Carbonylgruppe, der vermutlich – wie der Angriff des Natriumborhydrids auf das Keton **7** – bevorzugt von der *exo*-Seite erfolgt, führt zunächst zu **a**, das unter Spaltung der C(5)–C(8)-Bindung in das planare Pentadienylanion **c** übergeht. Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend für **1**  $\rightarrow$  **4**. Durch Protonierung entsteht daraus der Norcaradienester **f** mit *endo*-Stellung der Methoxycarbonylgruppe. Sehr wahrscheinlich (s. [21–23] und dort zitierte Literatur) erfolgt *via* das Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewicht **f**  $\rightleftharpoons$  **g**  $\rightleftharpoons$  **h** eine Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Norcaradiensäureester **4** mit *exo*-Stellung der Methoxycarbonylgruppe. Das Topoisomere **f** wurde im Gemisch nicht gefunden. Ein alternativer Weg würde *via* **b**  $\rightarrow$  **e**  $\rightarrow$  **g** in den früher diskutierten Mechanismus einmünden. Die Spaltung von **b** zu **e** würde wegen der grösseren Bindungsreorgani-

<sup>13</sup>) Die basenkatalysierte Isomerisierung von Allyl-phenyläthern führt in *ca.* 50% Ausbeute zu (*Z/E*)-Propenyl-phenyläthern [20].

sation unter Ausbildung eines kreuzkonjugierten Allylanions vermutlich langsamer verlaufen als die Umwandlung **a**  $\rightarrow$  **c**. Die Isomerisierung **a**  $\rightarrow$  **c** findet eine Parallele in der Spaltung nicht enolisierbarer Ketone mit Base (z. B. *Haller-Bauer*-Reaktion [24], vgl. [25]).

Bei allen bisher untersuchten Norcaradien-7-carbonsäuren oder -7-carbonsäuremethylestern liegt das Gleichgewicht (innerhalb der Fehlergrenze) ausschliesslich auf der Seite der *exo*-Verbindung ([9] [13] [26]), obwohl, wie z. B. bei **4** (vgl. [9]) der Raumbedarf einer Methylgruppe etwas grösser ist als der einer Carboxy- oder Methoxycarbonylgruppe ( $\Delta A \approx 0,6$  kcal/mol [27]). Sekundäre «through space»-Wechselwirkungen [28] werden hierfür verantwortlich gemacht<sup>14</sup>).

Schema 5

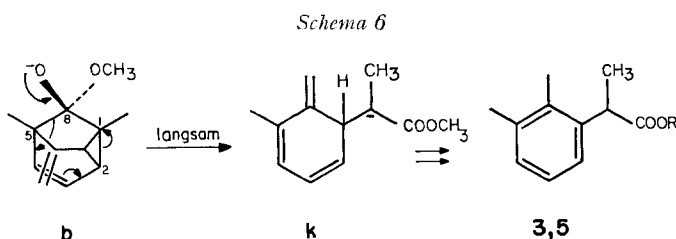


Für die Protonierung des freien Benzylanions bzw. seines Natriumsalzes in Tetrahydrofuran mit Methanol bei 24° sind kürzlich Geschwindigkeitskonstanten von  $2,3 \cdot 10^8$  bzw.  $5,8 \cdot 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> gefunden worden [29]. Für die (entartete) «Topoisomerisierung» von 2,5-Bis(difluormethyl)-norcaradien-7,7-dicarbonitril entsprechend derjenigen von **f**  $\rightleftharpoons$  **4** (Schema 5) lässt sich aus den Aktivierungsparametern [21] für Zimmertemperatur eine spezifische Geschwindigkeitskonstante von *ca.*  $5 \cdot 10^2$  s<sup>-1</sup>, für die Valenzisomerisierung von Norcaradien-7,7-dicarbonsäuremethylester zu Cycloheptatrien-7,7-dicarbonsäuremethylester [30] ein *k*-Wert von

<sup>14</sup>) Im Falle des 7-Methyl-2-phenyl- und 2,7-Dimethyl-norcaradien-7-carbonitrils liegen beide stereoisomeren Norcaradiene im Gleichgewicht vor, wobei der wesentlich grössere Raumbedarf einer Methylgruppe gegenüber einer Cyanogruppe ( $\Delta A \approx 1,5$  kcal/mol [27]) eine Rolle spielen kann [9].

ca.  $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  und für die Konformationsumwandlung von Cycloheptatrien sowie 7-*t*-Butyl-1-methyl-cycloheptatrien eine spezifische Geschwindigkeitskonstante von ca.  $4 \cdot 10^8$  [31] bzw. ca.  $3,2 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$  [32] abschätzen. Aus dem Vergleich dieser Werte mit den Protonierungsgeschwindigkeiten des Benzylanions folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass **c** zuerst zu **f** protoniert wird, bevor es eine Valenzisomerisierung zu **e** erleiden kann.

Für die bei der Umlagerung der Tricyclen **1** und **7** neben Norcaradien-Derivaten in kleinen Mengen aufgefundenen 2-Aryl-propionsäure-Derivate **3** und **5** (Schema 1) bzw. **10** (Schema 2) lassen sich zwei Bildungsmechanismen diskutieren. Der eine, ausgehend von **b**, ist in Schema 6 formuliert. Aus stereoelektronischen Gründen ist die

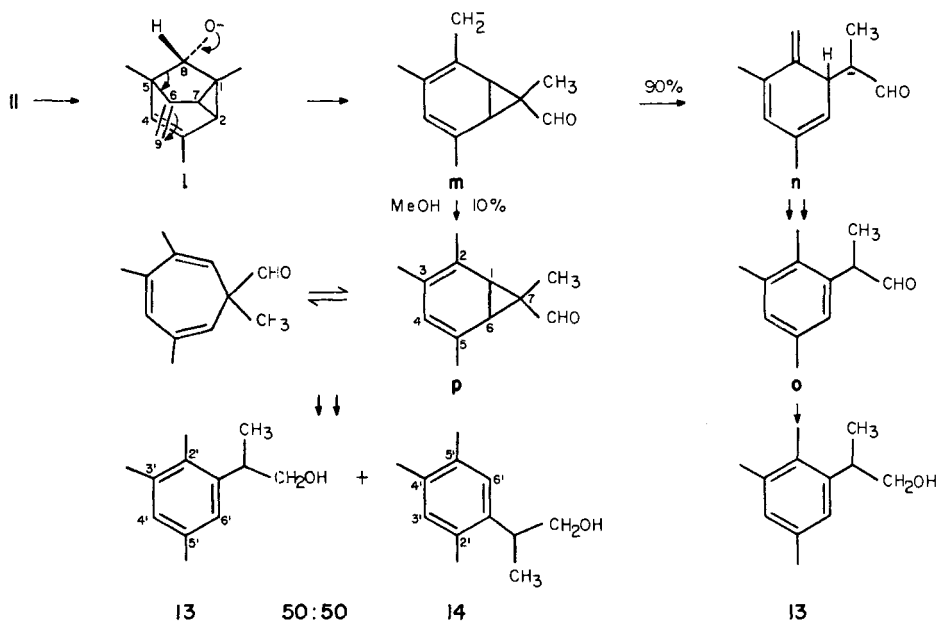


Bildung von **k** aus **a** (Schema 5) sehr unwahrscheinlich. Im zweiten Mechanismus wäre das Carbanion **c** (Schema 5) Vorläufer von **k**. Es sei nochmals betont, dass die aromatischen Verbindungen nicht aus den Norcaradienestern **4** bzw. **9** gebildet werden. Einen ganz anderen Mechanismus weist die durch Ameisensäure bewirkte Umwandlung der tricyclischen Ketone in Arylessigsäuren, z. B. von **1** in ein Gemisch von 2,4,5-Trimethyl-, 2,4,6-Trimethyl- und 2,3,5-Trimethylphenyl-essigsäure, auf [5].

Die durch Natriummethylat bewirkte Umwandlung  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{4}$  ist deutlich rascher als  $\mathbf{7} \rightleftharpoons \mathbf{9}$ . Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung aus **7** ein im Vergleich zu **c** durch die zusätzliche Methylgruppe destabilisiertes Carbanion **d** resultiert. Die dadurch bewirkte Herabsetzung der Geschwindigkeit der C(5)–C(8)-Bindungsöffnung erlaubt dann die Konkurrenz der Meerwein-Ponndorf-Verley-artigen Reduktion [33] der Carbonylgruppe im Tricyclus **7** mit Natriummethylat/Methanol unter Ausbildung der Alkohole **11** und **12** (Schema 2).

Die 2-(Trimethylphenyl)-propan-1-ole **13** und **14** sind, wie erwähnt, Folgeprodukte der Einwirkung von Natriummethylat in Methanol auf den tricyclischen Alkohol **11**. Die Bildungsmechanismen für **13** und **14** sind im Schema 7 wiedergegeben. Das durch Umlagerung von **11** zunächst gebildete Carbanion **m** erleidet offensichtlich rascher eine Isomerisierung zum Carbanion **n**, das *via* das Phenylacetaldehyd-Derivat **o** in **13** übergeht, als C-Protonierung zum 2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbaldehyd (**p**) (betreffs der Geschwindigkeit von Protonenübertragungen an C-Anionen vgl. S. 1772). Bei der Aromatisierung von **p** ist anzunehmen, dass die C(1)–C(7)- und C(6)–C(7)-Bindung praktisch gleich rasch geöffnet werden. Die aus den entsprechenden Aldehyden durch Reduktion gebildeten Alkohole **13** und **14** sollten demnach aus **p** in einem (1:1)-Verhältnis gebildet werden. Die Beobachtung, wonach **14** zu maximal 5% entsteht, zeigt, dass der Weg  $\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n} \rightleftharpoons \mathbf{13}$  zu ca. 90%

Schema 7

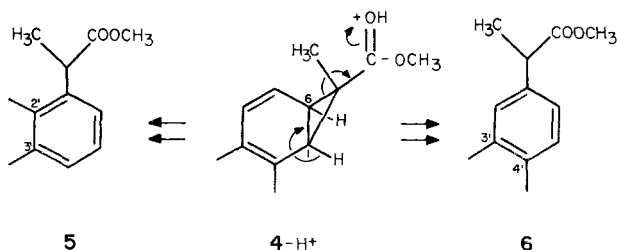


und der alternative Weg  $\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{p} \rightleftharpoons \mathbf{13} + \mathbf{14}$  zu ca. 10% beschrieben wird. Über den Mechanismus der Aromatisierungsreaktion kann nichts ausgesagt werden; sie könnte basenkatalysiert oder homolytisch (vgl. S. 1767) erfolgen. Bekannt ist, dass Cycloheptatrien-7-carbaldehyd schon bei  $0^\circ$  und ohne Zusatz eines Katalysators in Phenylacetaldehyd umgewandelt wird [34].

Die Umwandlung des pentacyclischen Ketons **21** mit Natriummethylat in das Cycloheptatrien-Derivat **22** entspricht mechanistisch der Umwandlung von **1** in **g** (Schema 5), wobei wir wiederum den Weg über die zu **a** äquivalente Zwischenstufe vorziehen.

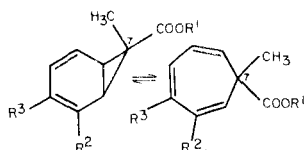
Die durch Ameisensäure bewirkte Aromatisierung des Norcaradienesters **4** ist im Schema 8 kurz dargestellt; sie findet mehrere Analogien in der Literatur ([35] und dort zitierte Literatur, [36]).

Schema 8



**4. Zum Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht.** – Durch NMR.-spektroskopische Messungen bei  $-120^\circ$  in  $\text{CHFCl}_2/\text{CDCl}_3$ -Lösung hat kürzlich Klärner [9] die «eingefrorene» Gleichgewichtslage von 7-Methyl-cycloheptatrien-7-carbonsäure/7-Methyl-norcaradien-7-carbonsäure (**24**), deren Methylester **25** und der 2- und 3-Methylverbindungen **26** und **27** bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 3

Tabelle 3. Gleichgewichtskonstanten von Cycloheptatrien-/Norcaradien-7-carbonsäurederivaten [9]



$$K = [\text{C}]/[\text{N}] \text{ bei } -120^\circ$$

<b>24</b>	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	1,17
<b>25</b>	$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$	3,17
<b>26</b>	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{R}^3 = \text{H}$	0,05
<b>27</b>	$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$	1,50

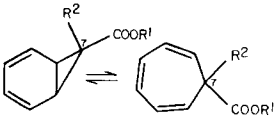
C = Cycloheptatrienderivat, N = Norcaradienderivat.

wiedergegeben. Man erkennt daraus, dass bei **24** und **25** beide Valenztautomeren im Gleichgewicht vorhanden sind. Einführung einer Methylgruppe in Stellung 2 bewirkt eine beträchtliche, Einführung einer 3-ständigen Methylgruppe eine schwächere Bevorzugung der Norcaradien-Struktur. 1,7-Dimethyl-norcaradien-7-carbonsäure hingegen liegt bei  $-120^\circ$  praktisch nur in der Cycloheptatrien-Struktur vor [9]. Eine Erklärung für den Einfluss der Methylgruppen auf das Gleichgewicht wurde unseres Wissens noch nicht gegeben. Eine Rolle für die Begünstigung der Norcaradien-Struktur durch eine 3-, vor allem aber durch eine 2-ständige Methylgruppe, kann die Hyperkonjugation der C–H-Bindungen der Methylgruppe mit dem in Norcaradienen planaren cyclischen 1,3-Pentadienylsystem [37] spielen (vgl. [38]); in den Cycloheptatrienen ist das  $p,\pi$ -System nicht planar angeordnet [39]. Keine hyperkonjugative Wirkung kann eine 1-ständige Methylgruppe in der Norcaradien-Struktur ausüben; sterische Effekte dürften hier eine kleinere Rolle spielen, da sowohl in der Norcaradien- wie in der (günstigeren) Cycloheptatrienform die benachbarten Methoxycarbonyl- und die Methylgruppe ekliptisch angeordnet sind.

In Tabelle 4 sind Daten von mit **4** vergleichbaren Norcaradienen zusammengestellt, welche zeigen, dass bei Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung der Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichte zugunsten des ersteren eintritt. Bei höherer Temperatur werden die Gleichgewichtskonstanten aus den  $^1\text{H-NMR.}$ -Resonanzstellen der Protonen ( $\delta(\text{exp})$ ) gemäss der Gleichung  $K = (\delta(\text{exp}) - \delta(\text{N})) / (\delta(\text{C}) - \delta(\text{exp})) = [\text{C}]/[\text{N}]$  bestimmt, wobei  $\delta(\text{N})$  bzw.  $\delta(\text{C})$  die Resonanzstellen (Grenzparameter) der sich entsprechenden Protonen in der «ausgefrorenen» Norcaradien- bzw. Cycloheptatrienform bei tiefer Temperatur sind (vgl. exper. Teil, Kap. 3)<sup>15</sup>). Eine entsprechende Gleichung gilt für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzfrequenzen.

<sup>15</sup>) Im Falle der 7-Methyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester/7-Methyl-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester wurden die Resonanzstellen der 1- und 6-ständigen Protonen und der 7-ständigen Methylgruppe für die Berechnung von  $K$  verwendet.

Tabelle 4. Abhängigkeit des Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichts von der Temperatur

	Temperatur	$K = [C]/[N]$		Lösungsmittel	Lit.
		a)	b)		
$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{COOCH}_3$	$-142^\circ$	2,3		$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton-}d_6/\text{CDCl}_3$	[30]
	$-30^\circ$	3,1			
$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{Ph}$	$-70,5^\circ$		0,13	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	[13]
	$-27,5^\circ$	0,34	0,30		
	$+35^\circ$	0,81	0,71		
$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = p\text{-NO}_2\text{-Ph}$	$-64,5^\circ$	0,09	0,08	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	[13]
	$+27,5^\circ$	0,46	0,42		
$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = p\text{-OCH}_3\text{-Ph}$	$-64,5^\circ$	0,15	0,14	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	[13]
	$+27,5^\circ$	0,68	0,61		
$R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3, R^2 = \text{Ph}$	$-64,5^\circ$		0,30	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	[13]
	$-41,5^\circ$	0,45	0,39		
	$+27,5^\circ$	1,05	0,88		
$R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3, R^2 = \text{Ph}$	$-81^\circ$		0,67 <sup>e)</sup>	$\text{CS}_2$	[40]
	$+30^\circ$		2,38 <sup>e)</sup>		

a) Aus  $\delta$  ( $^{13}\text{C}(1,6)$ ); b) Aus  $\delta$  ( $^{13}\text{C}(7)$ ); c) Aus  $\delta$  ( $^1\text{H}(1,6)$ ).

Nach Klärner<sup>16)</sup> liegen auch bei  $+37^\circ$  **24** und **25** als Gleichgewichtsgemisch aus Cycloheptatrien- und Norcaradienform vor; bei der 2- und 3-Methylverbindung **26** bzw. **27** wird im Vergleich zu **25** die Norcaradien-Struktur zusätzlich begünstigt.

Es stellt sich nun die Frage, ob die 2,3,7-Trimethylverbindung **4** bei Raumtemperatur in der Norcaradien- oder der Cycloheptatrienform vorliegt. Nach Klärner tragen sowohl eine 2- wie eine 3-ständige Methylgruppe zur Stabilisierung der ersteren bei. Auf der anderen Seite sind aber auch sterische Wechselwirkungen zwischen der 2- und 3-ständigen Methylgruppe zu berücksichtigen.  $\Delta\Delta H_f^\circ$  ( $298^\circ \text{K}$ ) von (*Z*)- und (*E*)-2-Buten beträgt 1,0 kcal/mol [41]. Dieselbe Destabilisierung ist für die Norcaradienform von **4** zu erwarten. In der Cycloheptatrien-Struktur ist eine «Alken-gauche»-artige Wechselwirkung zwischen den 2- und 3-ständigen Methylgruppen in Betracht zu ziehen: der Torsionswinkel beträgt *ca.*  $35^\circ$ ; die Destabilisierung dürfte somit etwas grösser als 0,5 kcal/mol [42] sein, der allgemein angenommene Betrag einer «Alken-gauche» Wechselwirkung. Die geringere Interaktion der 2- und 3-Methylgruppen in der Cycloheptatrien-Struktur im Vergleich zur Norcaradien-Struktur begünstigt somit die erstere. Berücksichtigt man ferner, dass im allgemeinen mit höheren Temperaturen die Cycloheptatrienform zu überwiegen scheint, dann könnte **4** bei Raumtemperatur in beiden valenztautomeren Formen vorliegen. Unter Verwendung der von Klärner [9] ermittelten Grenzparametern ist aber die Cycloheptatrienform nach den NMR.-Spektren zu weniger als 5% oder gar nicht vorhanden ( $\text{CCl}_4$ , Nitrobenzol). Beim Erhitzen der Nitrobenzollösung auf  $150^\circ$  wird eine leichte

<sup>16)</sup> Wir danken Herrn Dr. F.-G. Klärner, Ruhruniversität Bochum, bestens für die Privatmitteilung (18. 2. 1974).

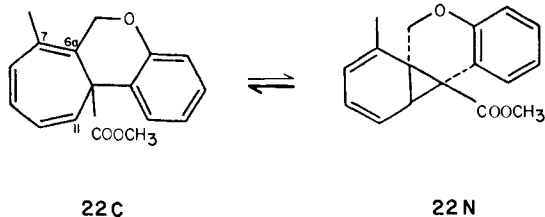
Verschiebung der Resonanzstellen der beiden Cyclopropan-Protonen und der 7-ständigen Methylgruppe nach tieferem Feld beobachtet, was für das Auftreten von einigen Prozenten (bis 15%) Cycloheptatrienform spricht<sup>17)</sup>. Das Überwiegen der Norcaradien-Struktur ist deshalb vermutlich auf die hyperkonjugative Stabilisierung durch die Methylgruppen in Stellung 2 und 3 im Norcaradien zurückzuführen.

2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (**9**) sollte demnach bei Raumtemperatur ebenfalls vollkommen in der Norcaradienform vorliegen. Die NMR.-spektroskopischen Daten stehen damit im Einklang.

Aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR.-Werte des 1,2,3,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylesters (**20**) lässt sich zeigen, dass diese Substanz, im Gegensatz zum 1,7-Dimethyl-cycloheptatrien-7-carbonsäure-methylester, in CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur zu 90–95% in der Norcaradienform vorliegt. Eine Abschätzung zeigt, dass die durch die 1-ständige Methylgruppe zusätzlich verursachten Wechselwirkungen in **20** in beiden Valenztautomeren etwa dieselben sind. Wiederum dürfte die erwähnte Hyperkonjugation dafür verantwortlich sein. Beim Erhitzen der Lösung von **20** in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Cl von –40° (ca. 90% Norcaradienform) auf +130° lässt sich eine kleine Verschiebung der Signale des Cyclopropan-protons ( $\Delta\delta = 0,3$  ppm) und der 7-Methylprotonen ( $\Delta\delta = 0,09$  ppm) feststellen. Diese Verschiebung kann durch eine Zunahme der Cycloheptatrienform auf ca. 20% bedingt sein.

Basierend auf den Klärner'schen Werten [9], folgt aus den NMR.-Spektren der Norcaradiencarbonsäuren **2**, **8** und **19** in CCl<sub>4</sub> bei +25°, dass die zwei ersteren praktisch ausschliesslich, die letztere zu mehr als 90% in der Norcaradien-Struktur vorliegen.

Anders liegen die Verhältnisse bei 11a-Methoxycarbonyl-7-methyl-6,11a-dihydro-cyclohepta[c]-1-benzopyran (**22**). Da das H-C(11) sehr tief, nämlich bei 5,71 ppm, absorbiert (CDCl<sub>3</sub>, –40°) und diese Verschiebung nicht durch die Anisotropie des Benzolkernes bewirkt sein kann, muss diese Verbindung bei dieser Temperatur praktisch vollständig als Cycloheptatrien **22C** und nicht als **22N** vorliegen. Beim Erwär-



men auf 37 bzw. 50° erfährt das Signal von H-C(11) eine Verschiebung von 0,25 bzw. 0,30 ppm nach höherem Feld. Unter Verwendung der Grenzparameter  $\delta(C) = 5,7$  und  $\delta(N) = 2,7$  ppm [9] für H-C(11) kann man abschätzen, dass bei 37 bzw. 50° ca. 8 bzw. ca. 10% der valenztautomeren Norcaradienform vorliegen können. Diese Werte entsprechen einem  $\Delta G$  ( $G(C) - G(N)$ ) von ca. –1,45 bzw. –1,40 kcal/mol.

<sup>17)</sup> Tieftemperaturexperimente schienen wegen der erwähnten Temperaturabhängigkeit des Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichts nicht sinnvoll; bei –40° in CDCl<sub>3</sub> liess sich erwartungsgemäss keine Cycloheptatrienform nachweisen.

Vergleicht man die Gleichgewichtslage zwischen der Cycloheptatrien- und der Norcaradien-Struktur ( $K = [C]/[N]$ ) folgender Derivate: C/N-7,7-dicarbonsäuremethylester ( $K(-140^\circ) = 2,3$  [30]), 7-Methyl-C/N-7-carbonsäuremethylester (**25**) ( $K(-120^\circ) = 3,17$  [9]), 7-Methyl-C/N ( $K(25^\circ) =$  sehr gross [43]) und 2,7,7-Trimethyl-C/N ( $K(25^\circ) =$  sehr gross [44]), so kommt man zum Schluss, dass die Anwesenheit einer *exo*-ständigen Methoxycarbonylgruppe an C(7) die Norcaradien-Struktur gegenüber der Cycloheptatrien-Struktur stabilisiert (vgl. auch S. 1772). Da im Norcaradien-Valenztautomer von **22** die Methoxycarbonylgruppe obligatorisch die *endo*-Stellung einnehmen muss und da sich die Substituenten an C(6a) und C(7) hinsichtlich ihrer «stabilisierenden» und «labilisierenden» Wirkung die Waage halten dürften, kann man in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund schliessen, dass das Cycloheptatrien vorherrschen sollte.

Wir danken Herrn Prof. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. W. von Philipsborn und seiner Arbeitsgruppe für NMR.-Spektren und der analytischen Abteilung unter Leitung von Herrn H. Frohofer für IR.-Spektren und Analysen. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** – Bestimmungen des Smp. auf dem Mettler FP/2-Gerät. UV.-Spektren in 99,5proz. Äthanol; Angaben in nm ( $\epsilon$ ). IR.-Spektren: Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR.- und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren: chemische Verschiebung (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0, Kopplungskonstanten in Hz;  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $q$  = Quartett,  $m$  = Multiplett; bei Entkopplungsexperimenten: Angabe des Einstrahlungsortes  $\nu'$  in ppm, ursprüngliche Multiplizität  $\rightarrow$  neue Multiplizität. Massenspektren (MS.) an einem CEC-Gerät Typ 21-110 B bei 70 eV; Angaben der Pike in  $m/e$  (%). Abdampfoperationen mit einem Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–40°/12 Torr. Destillationen kleiner Substanzmengen im Kugelrohr (Luftbad). Analytische Dünnschichtchromatographie (DC.) an Kieselgel N-HR/UV<sub>254</sub> (Macherey-Nagel); Sprühreagenzien: 1proz., wässrige, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkalisch gestellte Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.), wenn nicht anders angegeben, an mit Kieselgel PF<sub>254</sub> (Merck) beschichteten Glasplatten; Laufmittel: Pentan/Äther 9:1. Für die Säulenchromatographie (SC.) wurde Kieselgel (Merck, Korngrösse 0,05–0,2 mm) benutzt. Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an den Geräten Fractovap (Carlo Erba), Modell D-AID (FID) und IG (FID) unter Verwendung der folgenden Glaskapillarkolonnen nach Grob [45]: OS/124 (35 m  $\times$  0,28 mm) bei Verdampferblocktemperatur 180–200° und Trägergasdruck 0,75 atm (GC.-A), XE-60 (17 m  $\times$  0,34 mm) bei Verdampferblocktemperatur 200° und Trägergasdruck 0,2–0,25 oder 0,35–0,38 atm (GC.-B), Emulphor (22 m  $\times$  0,35 mm) bei Verdampferblocktemperatur 200° und Trägergasdruck 0,25 atm (GC.-C); Trägergas: Wasserstoff; in Klammern wird jeweils die Kolonnentemperatur und wenn nötig der Gasdruck angegeben. Bei Gemischen sind die bekannten Komponenten nach zunehmender Retentionszeit angeordnet. Die quantitative Auswertung erfolgte mit dem elektronischen Integrator Infotronics CRS-101. Bei den GC.-analytischen Untersuchungen mit internem Standard wurden die Ausbeuten unbekannter Produkte anhand des Molekulargewichtes des jeweiligen Ausgangsmaterials berechnet. Sowohl bei qualitativen wie bei quantitativen GC.-analytischen Bestimmungen wurden im allgemeinen nur Pike  $>1\%$  angegeben. Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) an einem C. Erba-Gerät mit folgender Glassäule: 15% XE-60 auf Chromosorb W AW/DMCS (60–80 mesh) 5,4 m  $\times$  1 cm; bei Injektortemperatur 230°, Detektortemperatur 192°; Trägergas: Stickstoff.

**1. Herstellung der Ausgangssubstanzen.** – 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**1**), 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**7**) und 1,5,7-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**18**) wurden gemäss [1] und 3-Methyliden-



1,2,3,3a,4,9b-hexahydro-2,3a,9b-[1]propen[1]yl[3]yliden-cyclopenta[c]-1-benzopyran-1-on (**21**) gemäss [46] hergestellt.

## 2. Umwandlungen der tricyclischen Ketone in methanolischer Natriummethylat-lösung.

2.1. *Umlagerung von 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (1)*.  
2.1.1. *Präparative Umlagerung*. 313,9 mg **1** wurden in 30 ml 2,5N Natriummethylatlösung gelöst und 1 Std. im Bombenrohr bei 131° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Wasser gegossen und die Neutralteile mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde 3mal mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach der Reinigung des Rückstandes durch präp. DC. und Destillation bei 40°/0,015 Torr wurden 13,1 mg (3,5%) eines Gemisches erhalten, das im GC. (GC.-C, 124°) 4 Pike mit relativen Anteilen von 22, 70, 5 und 3% zeigte, von welchen ein Pik (22%) mit dem des Ausgangstricyclus **1** identisch war; das NMR.-Spektrum des Gemisches (100 MHz, CCl<sub>4</sub>) zeigte die Signale von **1** und dazu: 5,35–5,15 (*m*), 4,89 (*s*), 3,41 (*s*), 2,60–2,15 (*m*), 1,8–1,6 (*m*), 1,31 (*s*). Eine weitere Untersuchung des Neutralteils wurde unterlassen. Die wässrige Phase wurde mit 2N Salzsäure auf pH *ca.* 2 gebracht und 5mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden 3mal mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (293,9 mg, 78%) wurde mit Hilfe von präp. DC. gereinigt. Durch Zugabe von Äthanol zum Rohprodukt (236,9 mg, 68%), kristallisierten 91,3 mg (26%) reine 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure (**2**) aus, die einen Kmp. von 112,9–113,2° zeigte. – UV.:  $\lambda_{\max}$  = 239 (3880), 277 (3640);  $\lambda_{\min}$  = 232 (7800), 260 (2930). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3400–2300 (COOH), 1683 (CO). – NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 12,3 (br. *s*, COOH), 6,10–5,70 (*m*, H–C(4) und H–C(5)), 2,90–2,60 (*m*, H–C(1) und H–C(6)), 1,82 (*s*, H<sub>3</sub>C–C(2) und H<sub>3</sub>C–C(3)), 0,70 (*s*, H<sub>3</sub>C–C(7)). – NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>, Ausschnitt): 5,97 (*d*, *J*<sub>4,5</sub> = 9,8, H–C(4)), 5,77 (*d* × *d*, *J*<sub>5,4</sub> = 9,8, *J*<sub>5,6</sub> = 5,0, H–C(5)), 2,80 (*d* × *d*, *J*<sub>6,1</sub> = 8,0, *J*<sub>6,5</sub> = 5,0, H–C(6)), 2,64 (*d*, *J*<sub>1,6</sub> = 8,0, H–C(1)). – MS.: 178 (*M*<sup>+</sup>, 55), 160 (33), 133 (100), 132 (35), 117 (81), 115 (35), 105 (28), 103 (17), 91 (78).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178,23) Ber. C 74,13 H 7,92% Gef. C 74,32 H 8,11%

Die eingedampfte Mutterlauge (142,1 mg, 41%) wurde mit Diazomethan verestert, wobei nach der Destillation bei 55°/0,015 Torr 139,7 mg (37%, bezogen auf eingesetzten Tricyclus) eines Estergemisches erhalten wurde, welches sich laut NMR. und GC. (GC.-A, 112°) aus 65% (24%, bezogen auf eingesetztes **1**) 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (**4**) und 35% (13%, bezogen auf eingesetztes **1**) 2-(2',3'-Dimethylphenyl)-propionsäure-methylester (**5**) zusammensetzte. Im GC. (GC.-A, 112°) erwies sich durch Zumischen **4** identisch mit verestertem **2** und **5** identisch mit authentischem Material<sup>18</sup>). Präp. GC. (175°, 1,1 atm) ergab 75,2 mg (20%, bezogen auf eingesetztes **1**) reines **4**, welches bei 60°/0,006 Torr destillierte, und 41,0 mg (11%) reines **5**, welches bei 55–60°/0,006 Torr destillierte. Sämtliche spektralen Daten von **5** stimmen mit denen des authentischen Materials überein. – NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,94 (*s*, H–C(4')), H–C(5') und H–C(6')), 3,90 (*q*, *J*<sub>2,3</sub> = 7, H–C(2)), 3,56 (*s*, COOCH<sub>3</sub>), 2,26 und 2,22 (2*s*, H<sub>3</sub>C–C(2') und H<sub>3</sub>C–C(3')), 1,40 (*d*, *J*<sub>3,2</sub> = 7, H<sub>3</sub>C–C(2)).

**4**: UV.:  $\lambda_{\max}$  = 243 (4260), 276 (3500);  $\lambda_{\min}$  = 232,5 (4040), 262 (3140). – IR. (Film): 1718 (CO), 1651 (C=C), 1253 (COOCH<sub>3</sub>), 1140 (COC), 740 (–CH=CH–). – <sup>1</sup>H-NMR.: siehe Tab. 5 und Tab. 6. – <sup>13</sup>C-NMR. (25 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): 178,3 (*s*, CO), 131,1 (*d*, *J*(C(4), H) = 160, C(4)), 128,4 und 127,9 (2*s*, C(2) und C(3)), 122,0 (*d*, *J*(C(5), H) = 160, C(5)), 52,3 (*q*, *J*(OCH<sub>3</sub>, H) = 144, OCH<sub>3</sub>), 49,0 (*d*, *J*(C(1), H) = 160, C(1)), 45,8 (*d*, *J*(C(6), H) = 161, C(6)), 20,0 und 18,7 (2*q*, *J*(C(8), H) = *J*(C(9), H) = 124, C(8) und C(9)), 16,7 (*s*, C(7)), 9,1 (*q*, *J*(C(10), H) = 128, C(10)). – MS.: 192 (*M*<sup>+</sup>, 21,5), 177 (8), 160 (38), 149 (6,5), 133 (100), 132 (28), 131 (22,5), 117 (34,5), 115 (11), 105 (13), 91 (25).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (192,26) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 75,06 H 8,50%

2.1.2. *GC.-analytische Untersuchung*. 17,2 mg **1**, 8,7 mg 3-Phenylbuttersäure (Standard für Ester) und 13,5 mg 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-äthanol (Standard für Alkohole) in *ca.* 1 ml 1,7N Natriummethylatlösung wurden im Bombenrohr 1 Std. auf 131° erhitzt. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, mit 2N Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Diazomethan versetzt und anschliessend im GC. (GC.-B, 120°, 0,2 atm) analysiert, wobei folgende Ausbeuten, bezogen auf 3-Phenylbuttersäure-methylester, gefunden wurden:

<sup>18</sup>) Siehe Fussnote 6); Herstellung gemäss [47].

Tabelle 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (100 MHz) von 2,3,7-Tri

	$\text{CCl}_4, +25^\circ$	Aceton- $\text{d}_6, +37^\circ$
H–C(4)	5,92 <i>d</i> , $J_{4,5} = 9,5$	6,07 <i>d</i> <sup>a</sup> ), $J_{4,5} = 9,2$
H–C(5)	5,73 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 9,5, J_{5,6} = 5,0$	5,85 <i>d</i> × <i>d</i> <sup>a</sup> ), $J_{5,4} = 9,2, J_{5,6} = 5,2$
COOCH <sub>3</sub>	3,64 <i>s</i>	3,67 <i>s</i>
H–C(6)	2,75 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{6,1} = 8,2, J_{6,5} = 5,0$	2,91 <i>d</i> × <i>d</i> <sup>b</sup> ) (× <i>d</i> ), $J_{6,1} = 8,0, J_{6,5} = 5,2$ ( $J_{6,4} = 0,7$ )
H–C(1)	2,59 <i>a'</i> , $J_{1,6} = 8,2$	2,76 <i>d</i> <sup>a</sup> ), $J_{1,6} = 8,0$
H <sub>3</sub> C–C(2) und H <sub>3</sub> C–C(3)	1,88 <i>s</i> , 1,84 <i>s</i>	1,86 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(7)	0,70 <i>s</i>	0,78 <i>s</i>

a) Mit Feinstruktur.

b)  $\neq 5,83$ : *d* × *d* → *d* mit  $J_{6,1} = 8,0$ .Tabelle 6.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (100 MHz) von 2,3,7-Tri

	$\text{CDCl}_3, +60^\circ$	$\text{CDCl}_3, -20^\circ$
H–C(4)	6,02 <i>d</i> , $J_{4,5} = 9,5$	6,11 <i>d</i> , $J_{4,5} = 9,3$
H–C(5)	5,82 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 9,5, J_{5,6} = 5,2$	5,88 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 9,3, J_{5,6} = 5,2$
COOCH <sub>3</sub>	3,69 <i>s</i>	3,75 <i>s</i>
H–C(6)	3,03 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{6,1} = 7,3, J_{6,5} = 5,2$	3,10–2,60 br. <i>s</i> (2,82)
H–C(1)	2,86 <i>d</i> , $J_{1,6} = 7,3$	
H <sub>3</sub> C–C(2) und H <sub>3</sub> C–C(3)	1,85 <i>s</i>	1,89 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(7)	0,82 <i>s</i>	0,79 <i>s</i>

*methyl-norcaradien-7-exo-carbonsäure-methylester (4)*

Nitrobenzol, +37°	Nitrobenzol, +150°	DMSO-d <sub>6</sub> , +100°	DMSO-d <sub>6</sub> , +120°
5,79 <i>d</i> , $J_{4,5} = 9,2$	5,87 <i>d</i> , $J_{4,5} = 9,0$	6,00 <i>d</i> , $J_{4,5} = 9,0$	5,98 <i>d</i> , $J_{4,5} = 8,6$
5,58 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 9,2$ $J_{5,6} = 5,0$	5,65 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 9,0$ $J_{5,6} = 5,5$	5,77 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 9,0$ $J_{5,6} = 5,5$	5,76 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} = 8,6$ $J_{5,6} = 5,8$
3,52 <i>s</i>	3,53 <i>s</i>	3,59 <i>s</i>	3,57 <i>s</i>
2,72 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{6,1} = 8,0$ $J_{6,5} = 5,2$	3,04 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{6,1} = 7,3$ $J_{6,5} = 5,5$	3,05 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{6,1} = 7,2$ $J_{6,5} = 5,5$	3,09 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{6,1} = 7,0$ $J_{6,5} = 5,8$
2,58 <i>d</i> , $J_{1,6} = 8,0$	2,90 <i>d</i> , $J_{1,6} = 7,3$	2,91 <i>d</i> , $J_{1,6} = 7,2$	2,95 <i>d</i> , $J_{1,6} = 7,0$
1,64 <i>s</i>	1,67 <i>s</i>	1,78 <i>s</i>	1,77 <i>s</i>
0,68 <i>s</i>	0,76 <i>s</i>	0,75 <i>s</i>	0,75 <i>s</i>

*methyl-norcaradien-7-exo-carbonsäure-methylester (4)*

CDCl <sub>3</sub> , -30°	CDCl <sub>3</sub> , -40°	CDCl <sub>3</sub> +Eu(fod) <sub>3</sub> , +37°	
6,14 <i>d</i> , $J_{4,5} \approx 9$	6,10 <i>d</i> , $J_{4,5} \approx 9,2$	6,39	} 2 <i>m</i> $\Delta\delta = 0,37$
5,90 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} \approx 9$ , $J_{5,6} \approx 5$	5,88 <i>d</i> × <i>d</i> , $J_{5,4} \approx 9,2$ , $J_{5,6} \approx 5,2$	6,25	
3,74 <i>s</i>	3,74 <i>s</i>	6,50 <i>s</i>	$\Delta\delta = 2,81$
3,10–2,50 br. <i>s</i> (2,80)	2,85–2,30 br. <i>s</i> (2,58)	5,42	} 2 <i>m</i> $\Delta\delta = 2,39$
		5,30	
1,89 <i>s</i>	1,87 <i>s</i>	2,18, 2,07	$\Delta\delta = 0,33$ , $\Delta\delta = 0,2$
0,79 <i>s</i>	0,73 <i>s</i>	2,35	$\Delta\delta = 1,53$

47% **4**, 19,5% **5** und zwei unbekannte Produkte zu je 1,5%; bezogen auf 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-äthanol lauten die entsprechenden Werte: 42% **4**, 17,5% **5** und 2% bzw. 1,5%. Ein dem Edukt **1** entsprechender Pik wurde nicht beobachtet.

2.1.3. *Kontrollversuche zur Stabilität von 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (4)*. 2.1.3.1. *Thermische Stabilität*. Ca. 5 mg des Norcaradienesters **4** in 1 ml Mesitylen<sup>19)</sup> wurden im Bombenrohr auf 182° erhitzt. Nach 1,5, 3,5 und 18 Std. wurde gas-chromatographisch (GC.-B, 120°, 0,25 atm) analysiert (ohne internen Standard). Nach 1,5 Std. war der relative Gehalt an **4** im Gemisch noch 90%, nach 3,5 Std. 82% und nach 18 Std. 75%. Daneben traten 3 Isomere auf, nämlich, nach 18 Std. Reaktionsdauer, 3% **28**, 17% **29** und 5% 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-propionsäure-methylester (**6**); GC.-Identifizierung durch Vergleich mit den Produkten, welche nach Veresterung aus dem Haloformabbau des 3-(3',4'-Dimethylphenyl)-butan-2-ons resultierten). **28** und **29** wurden nicht identifiziert. Es wurden folgende Retentionszeitenverhältnisse bestimmt: **28/4** = 0,89 und **29/4** = 1,15 und **6/4** = 1,39; unter gleichen GC.-Bedingungen war **5/4** = 1,48.

2.1.3.2. *Stabilität unter den Umlagerungsbedingungen*. Der Norcaradienester **4** in 2,2N Natriummethylatlösung (ca. 10fache Verdünnung) wurde im Bombenrohr 6 Std. auf 126° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde mit Diazomethan verestert. Im GC. (GC.-A, 112°) war nur ein Pik zu erkennen, bei dem es sich, wie durch Zumischen gezeigt wurde, um unverändertes **4** handelte.

2.1.4. *Umwandlung von 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (4) in reiner Ameisensäure*. 46,9 mg **4** wurden in ca. 0,5 ml wasserfreier Ameisensäure in einem NMR.-Röhrchen gelöst und die Umsetzung NMR.-spektroskopisch in Funktion der Zeit verfolgt (vgl. Tab. 7). Nach 6 Tagen wurde die Lösung in Wasser gelöst und mit Äther/Pentan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser, 2mal mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Destillation erhielt man 31,3 mg (67%) eines Gemisches, das sich laut GC. (GC.-A, 112°) wie folgt zusammensetzte: 26,7% **4**, 5,4% **29**, 46,8% **6** und 21,1% **5**. Aus dem NMR.-Spektrum (100 MHz, CCl<sub>4</sub>) des Gemisches konnten dem Produkt **6** unter Abzug der Signale von **4** und **5** folgende Absorptionen zugeordnet werden: 7,15–6,75 (*n*, H–C(2'), H–C(5') und H–C(6')), 3,52 (*q*, *J*<sub>2,3</sub> = 7, H–C(2)), 3,58 (*s*, COOCH<sub>3</sub>), 2,35–2,20 (*m*, H<sub>3</sub>C–C(3') und H<sub>3</sub>C–C(4')), 1,42 (*d*, *J*<sub>3,2</sub> = 7, H<sub>3</sub>C–C(2)).

Tabelle 7. Umlagerung von 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester in Ameisensäure

Reaktionsdauer	10 Min.	45 Min.	2 Std.	5 Std.	25 Std.	50 Std.	6 Tage
aromatische Verb. (%) <sup>a)</sup>	3,5	9,0	13,0	17,0	26,5	37,0	66,0

<sup>a)</sup> Relative Anteile, berechnet aus dem Integralverhältnis der (arom. CH<sub>3</sub>): (arom. CH<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub> an der Doppelbindung).

2.2. *Umlagerung von 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (7)*. 2.2.1. *Präparative Umsetzung*. 667,9 mg (3,84 mmol) **7** in 55 ml 1,7N (93,5 mmol, 24facher Überschuss) Natriummethylatlösung wurden 2 Std. im Bombenrohr bei 140° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.1.1. Die Neutralprodukte wurden mit Hilfe von präp. DC. aufgetrennt. Die Zone mit dem grössten Rf-Wert war gemäss GC. (GC.-B, 120°, 0,2 atm) und IR. Ausgangsmaterial **7**, welches nach Destillation in 29% Ausbeute (195,4 mg) zurücksoliert wurde. Die unterste Zone mit sehr kleinem Rf-Wert wurde nochmals durch präp. DC. gereinigt und bei 70–80°/0,002 Torr destilliert, wobei 60,5 mg (9<sup>20)</sup> bzw. 12,5%<sup>21)</sup> eines Gemisches, bestehend aus 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (**13**) und 2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (**14**) im Verhältnis von 96:4, erhalten wurden. **14** wurde im GC. durch Zumischen von authentischem Material (s. 2.2.10) identifiziert. – IR. (Film): 3700–3100 (gebundenes OH), 1615 (Aromat), 1038 (C–O),

<sup>19)</sup> Verwendete man nicht besonders sorgfältig gereinigtes Mesitylen, so wurden folgende Zusammensetzungen gefunden: a) 184°/14,5 Std.: 4% **4**, 1% **29**, 53% **6**, 42% **5** und b) 184°/18 Std.: 1% **4**, 55% **6**, 44% **5**.

<sup>20)</sup> Ausbeute bezogen auf eingesetztes **7**.

<sup>21)</sup> Ausbeute bezogen auf umgesetzttes **7**.

Tabelle 8.  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) von 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (**13**)

mol Eu(fod) <sub>3</sub>		–	0,013	0,034	0,057	0,096
mol <b>13</b>						
H–C(6')			6,87 s	7,11	7,34 br. s <sup>a)</sup>	7,80
	6,72 s					
H–C(4')			6,76 s	6,82	6,88 br. s	7,00
2H–C(1)	3,54 4-Linien- <i>m</i>		3,89 d, $J_{1,2} \approx 6,5$	4,45	5,00 d	6,09
H–C(2)	3,19 sext., $J_{2,1} \approx J_{2,3} \approx 6,5$		3,43 sext.	3,81	4,20 sext. <sup>b)</sup>	4,94
H <sub>3</sub> C–C(3') und H <sub>3</sub> C–C(5')	2,23 s			2,34	2,39 s	2,50
				2,31	2,35 s	2,44
			2,26 s			
H <sub>3</sub> C–C(2')	2,17 s			2,40	2,53 s	2,80
OH	1,36 br. s		2,74 br. s	4,98	7,2 br. s	–
H <sub>3</sub> C–C(2)	1,18 d, $J_{3,2} = 6,5$		1,29 d	1,46	1,63 d	1,97

a)  $\neq$  6,88: br. s  $\rightarrow$  scharfes s.b)  $\neq$  1,63: sext.  $\rightarrow$   $\sim t$ .Tabelle 9.  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) von 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol (**11**)

mol Eu(fod) <sub>3</sub>		–	0,0305	0,068	0,116	0,192
mol <b>11</b>						
H–C(4)	5,02 (5,10–4,92) <i>m</i>		5,28 (5,35–5,20)	5,64 br. s	6,10	6,80
2H–C(9)	4,70 s		4,84 s; 4,82 s	5,05; 4,99	5,30; 5,21	5,69; 5,53
H–C(8)	3,25 br. s		4,25	5,64	7,50	10,20
H <sub>3</sub> C–C(3)	2,02 d, $J(\text{CH}_3, 4) \approx 1$		2,09	2,3–2,2	2,43	2,70
H–C(7)	1,89 d, $J_{7,2} = 7$		2,08 <sup>a)</sup>	2,36		3,21
H–C(2)	1,8–1,6 <i>m</i>		2,0–1,8	2,4–2,15 <sup>b)</sup>	2,69 s	3,5–3,3 <sup>a)</sup>
H <sub>3</sub> C–C(1) und H <sub>3</sub> C–C(5)	1,47 s; 1,29 s		1,78; 1,58	2,3–2,2; 2,01	2,80; 2,55	3,65; 3,37
OH	1,0 br. s		3,5	–	–	–

a) Z. T. verdeckt.

b) Nicht sichtbar.

853, 729 (Aromat). – NMR siehe Tab.8. – MS.: 178 ( $M^+$ , 15), 148 (15), 147 (100), 133 (5), 132 (5), 131 (5), 119 (5), 117 (5), 115 (5), 105 (5), 91 (7).

$C_{12}H_{18}O$  (178,27) Ber. C 80,84 H 10,17% Gef. C 80,80 H 10,42%

Durch wiederholte sorgfältige präp. DC. konnte die mittlere Zone in die beiden 8-epimeren *1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-ole* (**11** und **12**) aufgetrennt werden; die 8-*endo*-Hydroxy-Verbindung **11** destillierte bei 50–60°/0,002 Torr (114,6 mg, 17<sup>20</sup> bzw. 24%<sup>21</sup>). – IR. (Film): 3550 (OH, intramolekulare H-Brücke), 3600–3200 (gebundenes OH), 1660 (C(6)=C(9)), 1060 (C–O), 865 (C=CH<sub>2</sub>), 780 (C=CH). IR. (CCl<sub>4</sub>): 3630 *w* (freies OH), 3560 (OH, intramolekulare H-Brücke), 3600–3300 *w* (gebundenes OH), 1660 (C(6)=C(9)), 1060 (C–O), 872 (C=CH<sub>2</sub>). – NMR. siehe Tab.9 und Fig. 1 und 2. – MS.: 176 ( $M^+$ , 81), 175 (15), 162 (13), 161 (100), 160 (12), 159 (48), 158 (27), 157 (6,5), 148 (8), 147 (59), 146 (21), 145 (9), 144 (1,4) 143 (33), 142 (5), 141 (5), 134 (5,5), 133 (35), 132 (5,5), 131 (14), 129 (10), 128 (18), 127 (5,5), 121 (5,5), 120 (10), 119 (50,5), 118 (5,5), 117 (14), 116 (8), 115 (18,5), 107 (7), 106 (6), 105 (34), 104 (5,5), 103 (8), 93 (6), 92 (5), 91 (39,5).

$C_{12}H_{16}O$  (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,49 H 9,20%

Tabelle 10. <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von *1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-exo-ol* (**12**)

mol Eu(fod) <sub>3</sub>	–	0,014	0,043	0,080	0,121
mol <b>12</b>					
H–C(4)	5,20–5,10 <i>m</i>	5,26–5,14	5,40–5,30	5,57–5,45	5,80–5,70
2H–C(9)	4,89 <i>s</i> ; 4,73 <i>s</i>	4,97; 4,81	5,16; 5,02	5,37; 5,26	5,65; 5,57
H–C(8)	3,09 <i>d</i> , <i>J</i> (8, CH) = 7	3,43	4,24	5,25–5,05	6,35
H–C(7)	1,95–1,75 (z. T. verdeckt)	1,91 <i>d</i>	2,19 <i>d</i> , <i>J</i> <sub>7,2</sub> ≈ 7	2,50	<sup>a)</sup>
H <sub>3</sub> C–C(3)	1,78 <i>d</i> , <i>J</i> (CH <sub>3</sub> , 4) ≈ 1,5	1,82	1,90	1,99	2,12
H–C(2)	1,65 <i>d</i> × <i>d</i> , <i>J</i> <sub>2,7</sub> = 7 <i>J</i> <sub>2,4</sub> = 3	1,73 <i>m</i>	2,0–1,7 (verdeckt)	verdeckt	<sup>a)</sup>
H <sub>3</sub> C–C(1) und H <sub>3</sub> C–C(5)	1,27 <i>s</i> ; 1,11 <i>s</i>	1,42; 1,25	1,79; 1,58	2,18; 1,94	2,72; 2,42
OH	~0,9 br. <i>s</i>	–	–	–	–

<sup>a)</sup> Von Seitenbanden nicht zu unterscheiden.

Tabelle 11. <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>) von *2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propionsäure-methylester* (**10**)

mol Eu(fod) <sub>3</sub>	--	0,019	0,051	0,100
mol <b>10</b>				
H–C(6')	6,74 <i>s</i>	6,79 <i>s</i>	6,96 <i>d</i> , <i>J</i> <sub>6',4'</sub> ≈ 1,5	7,28 br. <i>s</i>
H–C(4')		6,75 <i>s</i>	6,78 <i>d</i> , <i>J</i> <sub>4',6'</sub> ≈ 1,5	6,87 br. <i>s</i>
H–C(2)	3,84 <i>q</i> <sup>a)</sup> , <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 7	3,92 <i>q</i>	4,15 <i>q</i> , <i>J</i> <sub>2,3</sub> = 7	4,56 <i>q</i>
COOCH <sub>3</sub>	3,56 <i>s</i>	3,65 <i>s</i>	3,86 <i>s</i>	4,22 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(3') und H <sub>3</sub> C–C(5')	2,22 <i>s</i>	2,22 <i>s</i>		2,31 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(2')	2,16 <i>s</i>	2,18 <i>s</i>	2,26 <i>s</i>	2,42 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(2)	1,38 <i>d</i> , <i>J</i> <sub>3,2</sub> = 7	1,43 <i>d</i>	1,58 <i>d</i> , <i>J</i> <sub>3,2</sub> = 7	1,85 <i>d</i>

<sup>a)</sup>  $\mu$  1,38: *q* → *s*.

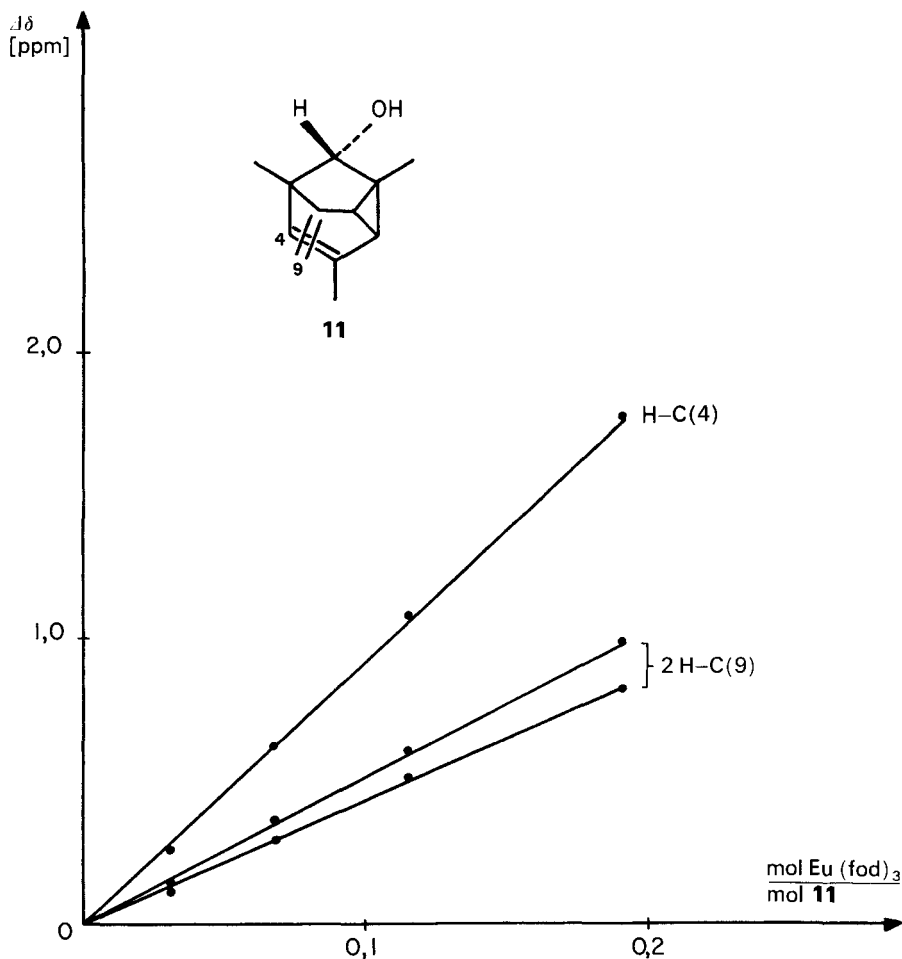


Fig. 1.  $\Delta\delta$  [ppm] des H-C(4) und der 2H-C(9) in den NMR.-Spektren ( $\text{CCl}_4$ ) von **11** als Funktion des Molverhältnisses  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : **11** (s. Tab. 9)

Das 8-*exo* Hydroxy-Isomere **12** sublimierte bei  $50^\circ/0,002$  Torr und wurde aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert: 37,7 mg (5,5<sup>20</sup> bzw. 8%<sup>21</sup>) farblose Kristalle vom Smp.  $77,3\text{--}78,2^\circ$ . - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3630 (freies OH), 3570 (OH, intramolekulare H-Brücke), 3600-3400 *w* (gebundenes OH), 1660 (C(6) = C(9)), 1047 (C-O), 880 (C=CH<sub>2</sub>). - NMR. siehe Tab. 10 und Fig. 3 und 4. - MS.: 176 ( $M^+$ , 56), 175 (10), 162 (11,5), 161 (87,5), 160 (9), 159 (31), 158 (26), 157 (8), 148 (14,5), 147 (100), 146 (22,5), 145 (17), 144 (15,5), 143 (40,5), 142 (9), 141 (9), 134 (7,5), 133 (47), 132 (10), 131 (26), 130 (6), 129 (17), 128 (33), 127 (9), 121 (8,5), 120 (18), 119 (56), 118 (8), 117 (25,5), 116 (13), 115 (31), 107 (13), 106 (11), 105 (56), 104 (6), 103 (13), 93 (12), 92 (8), 91 (62).

Die Säuren wurden durch präp. DC. vom hochmolekularen Material abgetrennt; Rohausbeute: 210,9 mg (28<sup>20</sup> bzw. 40%<sup>21</sup>). Durch Zugabe von Äthanol und Stehenlassen bei  $-20^\circ$  kristallisierten 108,0 mg (14,5<sup>20</sup> bzw. 20,5%<sup>21</sup>) reine 2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure (**8**) aus (eine mit Diazomethan veresterte Probe war im GC. einheitlich und mit **9** (siehe später) identisch); nochmalige Umkristallisation aus Äthanol lieferte farblose Kristalle vom Smp.  $154,1\text{--}154,5^\circ$ . - UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 246$  (5500), 277 (4950);  $\lambda_{\text{min}} = 230$  (4240), 263 (4340). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3300-2400 (COOH), 1677 (CO). - NMR. (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 9,5 (br. s, COOH), 5,71 (s, H-C(4)),

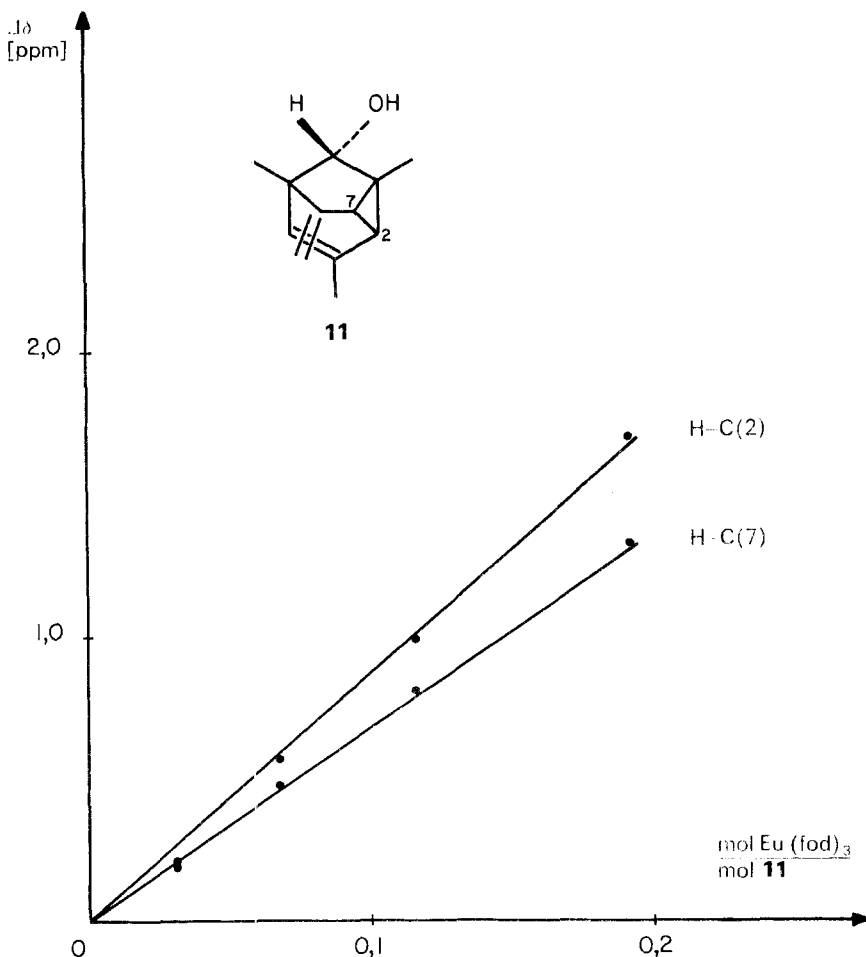


Fig. 2.  $\Delta\delta$  [ppm] des H-C(2) und des H-C(7) in den NMR.-Spektren ( $\text{CCl}_4$ ) von **11** als Funktion des Molverhältnisses  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : **11** (s. Tab. 9)

2,50 (s, H-C(1) und H-C(6)), 1,95–1,83 und 1,79 (m und s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ), 0,67 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ). – MS.: 192 ( $M^+$ , 57), 177 (20), 175 (12), 174 (68), 159 (8), 149 (8), 148 (14), 147 (100), 146 (47), 145 (17), 134 (12), 133 (17), 132 (87), 130 (14), 129 (12), 119 (28), 117 (14), 116 (15), 115 (21), 107 (9), 105 (28), 91 (43).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192,26) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,81 H 8,16%

Der Rückstand der Mutterlauge wurde in Äther mit Diazomethan verestert und die Ester bei 60–70°/0,002 Torr destilliert (85,0 mg, 11<sup>20</sup> bzw. 15%<sup>21</sup>). Mittels NMR.-Spektrum (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) des Gemisches wurden die relativen Anteile von 2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (**9**) und 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propionsäure-methylester (**10**) zu 72,5% (8<sup>20</sup> bzw. 11%<sup>21</sup>) und 27,5% (3<sup>20</sup> bzw. 4%<sup>21</sup>) bestimmt (berechnet aus dem Integralverhältnis:  $2 \times (\text{H}-\text{C}(4) \text{ in } \mathbf{9}) / (\text{arom. H in } \mathbf{10})$ ); im GC. war das Verhältnis **9/10** = 73,5:26,5. Mit Hilfe präp. GC. (180°, 1,2 atm) wurde **9** in reiner Form (GC.) und **10** im Gemisch mit ca. 10% **9** (GC.) isoliert; aus 150 mg Gemisch wurden nach Destillation 42,5 mg **9** und 11,2 mg **10** gewonnen. **9** destillierte bei 45–50°/0,006 Torr und kristallisierte beim Stehenlassen; die aus wenig Äthanol bei –20°



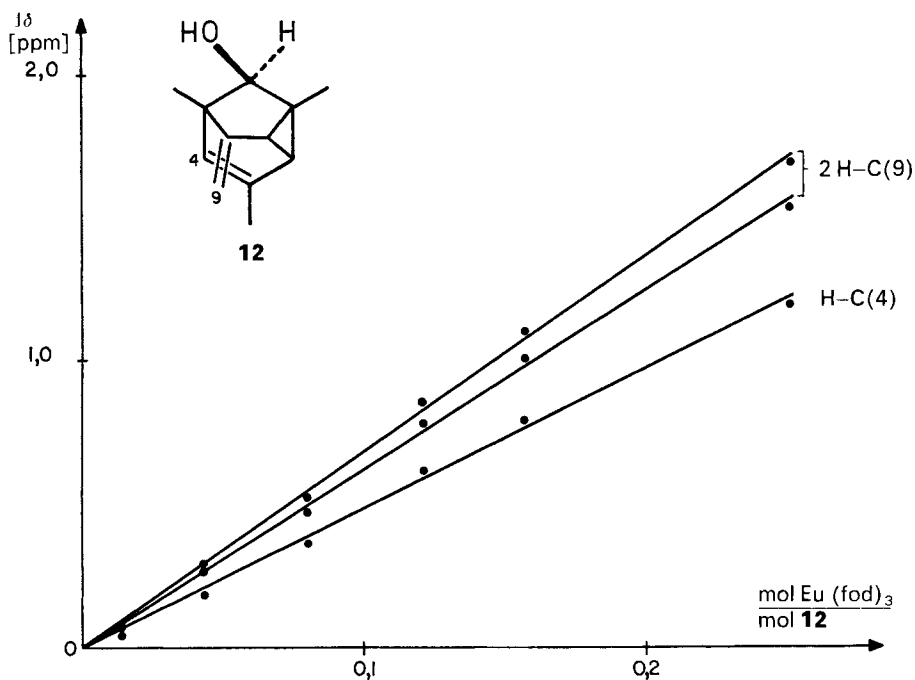


Fig. 3.  $\Delta\delta$  [ppm] des H-C(4) und der 2H-C(9) in den NMR.-Spektren ( $CDCl_3$ ) von **12** als Funktion des Molverhältnisses  $Eu(fod)_3$ : **12** (s. Tab.10)

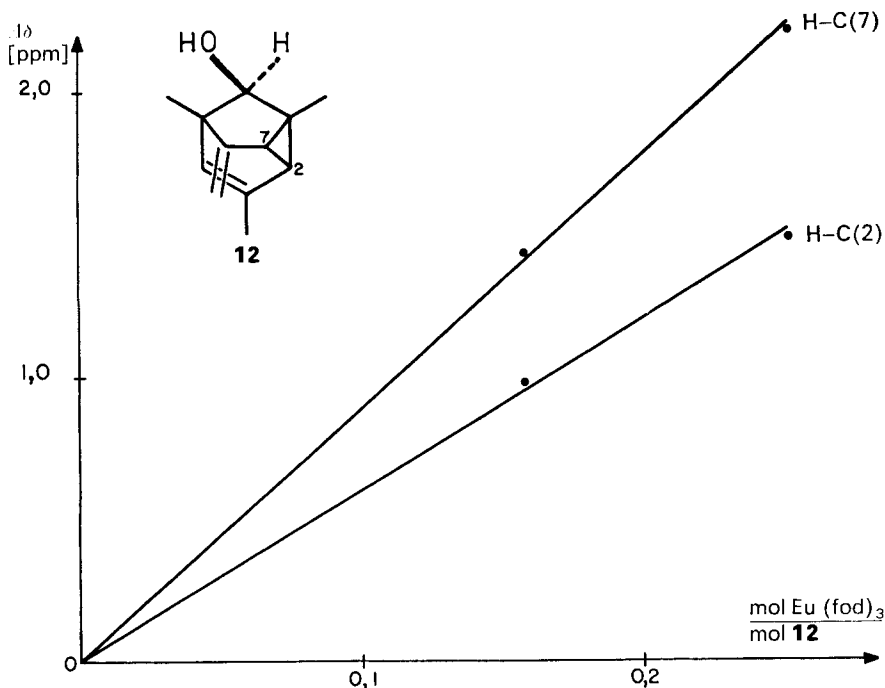


Fig. 4.  $\Delta\delta$  [ppm] des H-C(2) und des H-C(7) in den NMR.-Spektren ( $CDCl_3$ ) von **12** als Funktion des Molverhältnisses  $Eu(fod)_3$ : **12** (s. Tab.10)

erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei 42,7–43,5°. – UV.:  $\lambda_{\max} = 247,5$  (6120), 275 (5020);  $\lambda_{\min} = 230$  (4500), 267,5 (4850). – IR. (Film): 1712 (CO), 1658 (C=CH), 1250 (COOCH<sub>3</sub>), 1138 (C–O–C). – NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 5,67 (s, H–C(4)), 3,67 (s, COOCH<sub>3</sub>), 2,40 (s, H–C(1) und H–C(6)), 1,95–1,75 (m, H<sub>3</sub>C–C(2), H<sub>3</sub>C–C(3) und H<sub>3</sub>C–C(5)), 0,66 (s, H<sub>3</sub>C–C(7)). – NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>, Ausschnitt): 2,40 (s, H–C(1) und H–C(6)), 1,835 (d,  $J(\text{CH}_3, 4) = 1,5$ , H<sub>3</sub>C–C(5),  $\delta \rightarrow s$ ), 1,855 und 1,795 (2s, H<sub>3</sub>C–C(2) und H<sub>3</sub>C–C(3)). – MS.: 206 ( $M^+$ , 41), 181 (7), 175 (5,5), 174 (79), 163 (10,5), 148 (12,5), 147 (100), 146 (46,5), 145 (17,5), 133 (5), 132 (9), 131 (51,5), 130 (5), 129 (5), 128 (5), 120 (5), 119 (14), 117 (10), 116 (7), 115 (11), 105 (18), 103 (6), 91 (21).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (206,28) Ber. C 75,69 H 8,79% Gef. C 75,72 H 8,78%

**10:** NMR. siehe Tab.11.

Ähnliche Resultate wie oben wurden erzielt, wenn 334,8 mg (1,93 mmol) **7** in 20 ml 2,6N (52 mmol, 27facher Überschuss) Natriummethylatlösung im Bombenrohr erhitzt (128°/1 Std.) wurden. Im GC. einer aufgearbeiteten und mit Diazomethan behandelten Probe wurde folgende Zusammensetzung ermittelt: 17,5% **11**, 5% **12**, 31% **7**, 24,5% **9**, 2,5% **10**, 3,5% **14**, 16% **13**. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde 27% Edukt **7** zurückisoliert, die Ausbeute der Reduktionsprodukte (als Gemisch) betrug 34,5<sup>20)</sup> bzw. 47%<sup>21)</sup> und diejenige der Säuren (als Gemisch) 20<sup>20)</sup> bzw. 27%<sup>21)</sup>.

2.2.2. GC.-analytische Untersuchungen (GC.-B, 120°, 0,25 atm). 24,8 mg des tricyclischen Ketons **7** und 5,9 mg 2-(2',3'-Dimethylphenyl)-propionsäure (interner Standard) wurden in ca. 3 ml 1,8N Natriummethylatlösung im Bombenrohr unter den in Tab.12 angegebenen Bedingungen (Temperatur/Reaktionszeit) erhitzt. Nach der Aufarbeitung (vgl. 2.1.2.) wurden die Proben mit Diazomethan versetzt und im GC. analysiert; die Resultate sind in Tab.12 zusammengestellt.

Tabelle 12. Umsetzung von **7** mit 1,8N Natriummethylatlösung (Angaben in %)

Produkt	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>14</b>	<b>13</b>	Total
128°/3 Std.	3,5	1,5	27,0	26,0	1,5	0,2	10,0	69,7
128°/14,5 Std.	–	–	–	30,5	2,0	1,0	25,0	58,5
140°/2 Std.	2,0	2,5	2,0	33,5	2,0	0,5	15,0	57,5
152°/1 Std.	–	1,5	–	34,5	2,5	0,8	22,5	61,8

2.2.3. Kontrollversuche. 2.2.3.1. Umsetzung von **7** mit Natriummethylat. Das dazu verwendete Methanol (Methylatlösung) wurde einige Std. mit Natriumborhydrid gerührt und über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert (Entfernung von eventuell vorhandenen Acetaldehyd und Ameisensäure).

Qualitative Bestimmung. Ca. 10 mg **7** in 1 ml 1,7N Natriummethylatlösung wurden im Bombenrohr 2 Std. auf 139° erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Versetzen mit Diazomethan zeigte das GC. 19% **11**, 7% **12**, 29,5% **7**, 35% **9**, 2% **10**, ca. 0,2% **14** und 7,5% **13**.

Quantitative Bestimmung. 25,8 mg **7**, 4,5 mg 1-(2',3'-Dimethylphenyl)-äthanol (Standard für Alkohole) und 6,2 mg 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure (Standard für Säuren) wurden in ca. 1 ml 1,7N Natriummethylatlösung im Bombenrohr 2 Std. auf 140° erhitzt. GC. nach der Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan: 7<sup>22)</sup> bzw. 8%<sup>23)</sup> **11**, 6<sup>22)</sup> bzw. 7%<sup>23)</sup> **12**, 8<sup>22)</sup> bzw. 9%<sup>23)</sup> **7**, 30<sup>22)</sup> bzw. 34%<sup>23)</sup> **9**, 2<sup>22)</sup> bzw. 2,5%<sup>23)</sup> **10**, 0,3–0,4% **14** und 12,5<sup>22)</sup> bzw. 15%<sup>23)</sup> **13**.

2.2.3.2. Umsetzung von **7** mit Natriumisopropylat. GC.-analytische Untersuchungen. 11,2 mg **7**, 9,5 mg 1-(2',3'-Dimethylphenyl)-äthanol und 5,4 mg 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure wurden im Bombenrohr mit ca. 0,5 ml 0,7–0,8N Natriumisopropylat in Isopropanol 2 Std. auf 140° erhitzt. Nach dem üblichen Vorgehen (s. 2.1.2.) wurden folgende Ausbeuten (GC.) ermittelt<sup>22)</sup> <sup>23)</sup>: 4,5% **12**, 33,5% **9**, 6,5% **13** und 2,5% eines nicht identifizierten Produktes; **10** entstand zu 0,3%.

12,1 mg **7**, 4,0 mg 1-(2',3'-Dimethylphenyl)-äthanol und 6,8 mg 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure wurden im Bombenrohr mit ca. 1 ml 0,4N Natriumisopropylatlösung<sup>24)</sup> 2 Std. auf 140° erhitzt.

<sup>22)</sup> Ausbeute bezogen auf 2,4,6-Trimethyl-benzoesäure-methylester.

<sup>23)</sup> Ausbeute bezogen auf 1-(2',3'-Dimethylphenyl)-äthanol.

<sup>24)</sup> **7** reagiert in 0,3N Natriummethylatlösung bei 140°/2 Std. noch nicht.

Die GC.-Analyse ergab: 11<sup>22)</sup> bzw. 13%<sup>23)</sup> **12**, 12<sup>22)</sup> bzw. 14,5%<sup>23)</sup> **9**, 9<sup>22)</sup> bzw. 10%<sup>23)</sup> **13**, 3<sup>22)</sup> bzw. 3,5%<sup>23)</sup> und 3% nicht identifizierte Produkte; **10** entstand in < 0,1% Ausbeute.

«Präparative» Umsetzung. Isolierung von *1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-exo-ol* (**12**). 177 mg **7** wurden in 20–25 ml warmer 0,4N Lösung von Natrium-2-propanolat in 2-Propanol gelöst und im Bombenrohr 2 Std. auf 140° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.1.1. Die Äther/2-Propanol-Phase der Neutralteile wurde eingeengt und die Neutralprodukte an Kieselgel vom verbleibenden 2-Propanol getrennt. Durch präp. DC. liess sich leicht reines **12** von den übrigen neutralen Produkten abtrennen. Nach Sublimation bei 50°/0,002 Torr wurden 36,6 mg (20,5%) Alkohol **12** erhalten. Die Säure **8** wurde durch präp. DC. gereinigt, mit Diazomethan verestert und als Ester **9** nach der Destillation bei 60°/0,002 Torr in 9,5% Ausbeute (19,0 mg) gewonnen.

2.2.4. Umlagerung von *1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol* (**11**). 2.2.4.1. Mit Natriummethylat. 13,7 mg **11** und 2,4 mg 1-(2',3'-Dimethylphenyl)-äthanol (Standard) wurden in 0,5–1 ml 1,7N Natriummethylatlösung im Bombenrohr 2 Std. auf 140° erhitzt. Die aufgearbeitete Probe wurde mit Diazomethan versetzt und im GC. analysiert: 9,5% **11**, 1,5% **14**, 51% **13** und 1,5% eines unbekanntes Produktes. 2. Bestimmung: 2,6 mg **11** und 4,4 mg 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-äthanol führte zu 1,5% **14** und 51,5% **13**.

Präparative Umlagerung. 138,6 mg **11** wurden in 15 ml 1,8N Natriummethylatlösung im Bombenrohr 2 Std. auf 144° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde in Wasser gegossen und 4mal mit Äther extrahiert, die Ätherphase 2mal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach präp. DC. (Pentan/Äther 85:15) und Destillation bei 85°/0,004 Torr wurden 107,6 mg (71,5%) eines Gemisches aus den isomeren aromatischen Alkoholen **13** und **14** im Verhältnis 95:5 (GC.) isoliert. 13,8 mg (10%) **11** liessen sich zurückgewinnen.

2.2.4.2. Mit Natriumisopropylat. 3,1 mg **11** und 4,9 mg 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-äthanol (Standard) wurden in 0,5–1 ml 0,4N Natrium-2-propanolat in 2-Propanol im Bombenrohr 2 Std. auf 140° erhitzt. Die Ausbeuten von **13** und eines nicht identifizierten Nebenproduktes waren 56% und 3,5%.

2.2.5. Umlagerung von *1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-exo-ol* (**12**). 2.2.5.1. Mit Natriummethylat (vgl. 2.2.4.1.). 2,2 mg **12** und 1,8 mg 1-(2',3'-Dimethylphenyl)-äthanol: 9% **12**, 1% **14**, 4% **13**, unbekannte Produkte zu 6 bzw. 4%. 2. Bestimmung: 2,8 mg **12** und 8,4 mg 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-äthanol: 22,5% **12**, 0,5% **14**, 1% **13**, unbekannte Produkte zu 6, 3 bzw. 3,5%.

2.2.5.2. Mit Natriumisopropylat (vgl. 2.2.4.2.). 2,1 mg **12** und 5,8 mg 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-äthanol: 5% **12**, 23,5% **13**, unbekannte Produkte zu 3 bzw. 2%.

2.2.6. Thermisches Verhalten von *2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester* (**9**). Qualitative GC.-Untersuchung. Ca. 10 mg **9** wurden in ca. 1 ml Mesitylen (filtriert über Alox<sup>25)</sup>) im Bombenrohr 18 Std. auf 184° erhitzt. Das GC. zeigte 3 Pike, den Ester **9** zu 96% und zwei aromatische Produkte zu 4%. Letztere waren im GC. nicht vollständig getrennt; einer der Pike entsprach demjenigen des Esters **10**.

2.2.7. Das Verhalten von *2,3,5,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester* (**9**) in Gegenwart von Natriummethylat. Ca. 10 mg **9** wurden in 1 ml 1,9N Natriummethylatlösung gelöst und Proben 2 Std. auf 140° bzw. 1 Std. auf 152° erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan wurde im GC. nur Ester **9** beobachtet.

2.2.8. Reduktion des Ketons **7** mit Natriumborhydrid (vgl. [1]). 240,8 mg **7** wurden in ca. 8 ml Methanol gelöst und mit 200 mg Natriumborhydrid in 3 ml Wasser versetzt. Nach 1,5 Std. Rühren bei 25° wurde mit Wasser verdünnt, mit 1N Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Destillation bei 80°/0,002 Torr lieferte 202,6 mg (81%) Alkohol (Reinheit (GC.): 98,5%), welcher gas-chromatographisch und spektroskopisch (IR., NMR.) mit dem aus der Umsetzung 2.2.1. isolierten **11** identisch war.

<sup>25)</sup> Wurde nicht über Alox filtriertes Mesitylen verwendet, war die Zusammensetzung: a) 184°/5 Std.: 62% **9** und 38% arom. Produkte, b) 184°/14,5 Std.: 43% **9** und 57% arom. Produkte und c) 184°/18 Std.: 29% **9** und 71% arom. Produkte.

2.2.9. *Reduktion des 2-(2',3',5'-Trimethylphenyl)-propionsäure-methylesters (10) mit Lithiumaluminiumhydrid.* 9 mg **10** (aus 2.2.1.; reines **10** liess sich aus der mit  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  versetzten NMR.-Lösung durch Chromatographie an Alox mit Chloroform zurückgewinnen) wurden in Äther gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei 25° wurde noch 1 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend aufgearbeitet. Nach der Destillation bei 80°/0,002 Torr wurden 7 mg (90%) eines Alkohols erhalten, dessen GC. mit dem des Produktes **13** aus der Umlagerung 2.2.1. identisch war.

2.2.10. *Synthese von 2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (14).* 2.2.10.1. *2,4,5-Trimethylacetophenon (16).* Aus einem käuflichen Gemisch (*Fluka*: 2,4,5-Trimethylacetophenon), welches zu 75–80% **16** enthielt (GC.), wurde durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne<sup>26)</sup> bei 107–108°/7 Torr reines **16** erhalten. – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 254$  (12500), 291,5 (1750);  $\lambda_{\text{min}} = 228$  (2700), 278 (1370). – IR. (Film): 1684 (CO), 1620, 1560, 1502 (Aromat), 875 (isoliertes arom. H). – NMR. (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) (vgl. [48]): 7,38 (s, H–C(6)), 6,90 (s, H–C(3)), 2,44 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 2,40 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ), 2,21 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ ) und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ). – MS.: 162 ( $M^+$ , 39,5), 148 (13), 147 (100), 119 (27,5), 117 (5), 115 (5), 91 (13,5).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (162,23) Ber. C 81,43 H 8,69% Gef. C 81,28 H 8,80%

Der Bromoformabbau von **16** führte praktisch quantitativ zur 2,4,5-Trimethylbenzoesäure; die durch Umkristallisation gewonnenen farblosen Kristalle (vgl. [49]: 149°) schmolzen bei 150,3–150,7° (aus Äthanol) bzw. 150,3–150,8° (aus Benzol) bzw. 149,7–150,5° (aus Ligroin)<sup>27)</sup>. – UV. (vgl. [51]):  $\lambda_{\text{max}} = 238$  (10700), 281 und 288 (1450 bzw. 1330);  $\lambda_{\text{min}} = 219$  (5350), 265 (875). – IR. (KBr): 3300–2000 ( $\text{COOH}$ ), 1680 (CO), 1618, 1560, 1508 (Aromat), 871 (isoliertes arom. H). – NMR. (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 12,7 (s,  $\text{COOH}$ ), 7,80 (s, H–C(6)), 6,93 (s, H–C(3)), 2,57 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ), 2,26 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ ) und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ). – MS.: 164 ( $M^+$ , 100), 149 (18), 147 (31), 146 (66,5), 120 (10), 119 (83), 118 (62,5), 117 (15), 115 (13), 105 (25), 104 (6,5), 103 (13), 91 (33).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (164,20) Ber. C 73,14 H 7,36% Gef. C 73,35 H 7,14%

2.2.10.2. *2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propylenoxid (17)* (vgl. [52]). *Ca.* 60 mg Natriumhydrid (aus 125 mg NaH-Emulsion, behandelt mit Pentan) und 555 mg gepulvertes Trimethylsulfoniunjodid ([52]; durch 3 Tage Kochen unter Rückfluss von 8 g Dimethylsulfoxid (DMSO) mit 20 ml Methyljodid erhielt man nach Umkristallisation aus Wasser 9,4 g reines Salz) wurden in 5 ml DMSO unter Argon 45 Min. bei 25° gerührt. Dann wurden in diese Lösung 368,7 mg **16** in 2 ml DMSO getropft. Nach 2 Std. Rühren bei 25° und 20 Std. bei 50–60° wurde die Mischung in Eiswasser gegeben und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden 2mal mit Wasser und 1mal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach präp. DC. auf Alox mit Pentan/Äther 9:1 und Destillation bei 110°/10 Torr oder *ca.* 50°/0,005 Torr wurden 225,6 mg (56,5%) **17** isoliert. – IR. (Film): 1510 (Aromat), 908 und 798 (Epoxid), 870 (isoliertes arom. H). – NMR. (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 6,97 (s, H–C(6')), 6,76 (s, H–C(3')), 2,74 und 2,59 (2d,  $J_{A,B} = 6$ , 2H–C(1)), 2,27 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ), 2,18 und 2,16 (2s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4')$ ) und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5')$ ), 1,48 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ). – MS.: 176 ( $M^+$ , 40), 175 (16), 162 (13,5), 161 (100), 147 (20,5), 146 (16), 145 (13), 133 (12), 132 (8), 131 (54), 130 (6,5), 129 (11,5), 128 (9), 119 (7,5), 117 (7,5), 116 (8), 115 (15,5), 105 (7), 91 (16).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$  (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,98 H 9,03%

2.2.10.3. *2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (14)* (vgl. [53]). 54 mg Aluminiumchlorid in 3 ml trockenem Äther wurden unter Argon mit 45 mg Lithiumaluminiumhydrid in 3 ml Äther versetzt; es wurde 30 Min. bei 25° und 30 Min. bei 50° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde rasch filtriert und zum Filtrat 116 mg Epoxid **17** in 3 ml Äther zugegeben. Nach *ca.* 1 Std. Rühren bei 25° war kein Epoxid mehr nachweisbar (GC.). Es wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach präp. DC. und Destillation bei 80–90°/0,004 Torr wurden 99,5 mg (85%) reiner Alkohol **14** erhalten. – IR. (Film): 3600–3100 (gebundenes OH), 1512 (Aromat), 1040 (C–O), 871 (isoliertes arom. H). – NMR. siehe Tab.13. – MS.: 178 ( $M^+$ , 16), 148 (13), 147 (100), 131 (5), 119 (5), 117 (5,5), 115 (5), 105 (5), 91 (7,5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178,27) Ber. C 80,84 H 10,17% Gef. C 80,75 H 10,15%

<sup>26)</sup> Spaltrohrkolonne FB-HMS 300 von Fischer.

<sup>27)</sup> 2,3,5-Trimethylbenzoesäure schmilzt bei 127° (aus Ligroin, [50]).

Tabelle 13.  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) von 2-(2',4',5'-Trimethylphenyl)-propan-1-ol (**14**)<sup>a)</sup>

mol Eu(fod) <sub>3</sub>	–	0,047	0,103	0,175	0,263	0,351
mol <b>14</b>						
H–C(6')	6,80 s	7,26 s	7,87	8,74	9,95	10,86
H–C(3')		6,96 s	7,14	7,43	7,86	8,17
2H–C(1)	3,53 ~d, $J_{1,2} \approx 7,5$	4,61 d	6,25–6,00 m	8,45–7,95	11,4–11,1 m 11,0–10,7 m	13,75–13,4 13,25–12,85
H–C(2)	3,08 ~sext. $J_{2,1} \approx J_{2,3} \approx 7,5$	3,84 m	4,87	6,33	8,31	9,85
H <sub>3</sub> C–C(2')		2,52 s	2,88	3,42	4,17	4,70
H <sub>3</sub> C–C(4')	2,23 s, 2,18 s, 2,14 s	2,30 s	2,42	2,62	2,94	3,16
H <sub>3</sub> C–C(5')		2,23 s	2,30	2,45	2,68	2,82
H <sub>3</sub> C–C(2)	1,17 d, $J_{3,2} = 7$	1,50 d	1,94	2,57	3,47	4,16

<sup>a)</sup> OH nicht sichtbar.

2.3. Umlagerung von 1,5,7-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**18**). 2.3.1. Präparativer Ansatz. 172,4 mg **18** wurden in 15 ml 2,2N Natriummethylatlösung im Bombenrohr 1 Std auf 126° erhitzt. Man arbeitete analog 2.1.1. auf. Aus den Neutralteilen wurden nach präp. DC. und Destillation 59,4 mg (34,4%) Ausgangsmaterial zurückisoliert. Die Säure wurde durch präp. DC. von hochmolekularem Material abgetrennt. NMR. (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) der rohen 1,2,3,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure (**19**): 11,6 (br. s, COOH), 6,00–5,65 (m, H–C(4) und H–C(5)), 2,82 (d,  $J_{6,5} \approx 4$ , H–C(6)), 1,84 (s, H<sub>3</sub>C–C(2) und H<sub>3</sub>C–C(3)), 1,42 (s, H<sub>3</sub>C–C(1)), 0,86 (s, H<sub>3</sub>C–C(7)). Die Säure wurde in Äther mit Diazomethan verestert. Nach präp. DC. und Destillation bei 50°/0,002 Torr erhielt man 24,3 mg (18% bezogen auf umgesetztes Keton **18**) 1,2,3,7-Tetramethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester (**20**). – UV.:  $\lambda_{\text{max}} = 241,5$  (3820), 277 (3190);  $\lambda_{\text{min}} = 264,5$  (2960). – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 1705 (CO). – NMR. (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 5,95–5,60 (m, H–C(4) und H–C(5)), 3,63 (s, COOCH<sub>3</sub>), 2,81 (d,  $J_{6,5} \approx 4$ , H–C(6)), 1,81 (s, H<sub>3</sub>C–C(2) und H<sub>3</sub>C–C(3)), 1,30 (s, H<sub>3</sub>C–C(1)), 0,82 (s, H<sub>3</sub>C–C(7)). – NMR. (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ , +Eu(fod)<sub>3</sub>) siehe Tab.14 und NMR. (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$  bei variabl. Temp.) siehe Tab.14. – MS.: 206 ( $M^+$ , 23), 181 (4), 174 (31), 163 (9), 147 (100), 146 (25), 145 (15), 133 (14), 132 (11), 131 (42), 119 (12), 117 (14), 115 (17), 105 (19), 91 (31).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (206,28) Ber. C 75,69 H 8,79% Gef. C 74,99 H 8,80%

2.3.2. Analytische Untersuchungen. Proben des Tricyclus **18** wurden in ca. 2N Natriummethylatlösung (ca. 100fache Verdünnung) im Bombenrohr erhitzt und nach der Veresterung mit Diazomethan im GC. (GC.-B, 100°, 0,25 atm) analysiert (ohne internen Standard): 127°/1 Std.: 35% **18**, 57% **20**, unbekannte Produkte zu 5, 1,5 bzw. 1,5%; 127°/5 Std.: 7,5% **18**, 52% **20**, 23,5% **i** (unbekannter Ester), unbekannte Produkte zu 12,5, 3 bzw. 1,5%; 127°/9 Std.: 4% **20**, 73% **i**, unbekannte Produkte zu 5, 16,5 bzw. 1,5%; 138°/1 Std.: 21% **18**, 34% **20**, 25% **i**, unbekannte Produkte zu 5, 11 bzw. 4%; 144°/1 Std.: 3% **18**, 34% **20**, 47% **i**, sowie nicht identifizierte Produkte. Im GC. (GC.-A, 112°) wurde ein Retentionszeitenverhältnis **i/20** = 2,02 ermittelt; unter gleichen GC.-Bedingungen betrug dasjenige von **5/4** = 1,65 und von **20/4** ca. 1.

59,4 mg Keton **18** wurden in ca. 10 ml 1,9N Natriummethylatlösung im Bombenrohr bei 139° 9 Std. erhitzt. Eine Probe wurde analog 2.1.2. aufgearbeitet und mit Diazomethan behandelt; die GC.-Analyse zeigte 72% **20**, 18% **i** und unbekannte Produkte zu 3,5, 4,5 und 1,5%. Die aufgearbeiteten Säuren wurden als Methylester isoliert, welche bei 60°/0,002 Torr destillierten:

Tabelle 14. <sup>1</sup>H-NMR.-Signale (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Cl) von 1,2,3,7-Tetramethyl-norcaradien-7-exo-carbonsäure methylester (**20**)

	ohne Eu(fod) <sub>3</sub> + 37°	+ Eu(fod) <sub>3</sub> + 37°	+ + Eu(fod) <sub>3</sub> + 37°	Δδ	– 40°	+ 50°	+ 80°	+ 130°
H–C(4) und H–C(5)	5,90–5,60 <i>m</i>	6,90	7,37	<i>ca.</i> 1,6	5,9–5,7 <i>br. s</i>	5,90–5,60 <i>m</i>	5,95–5,65 <i>m</i>	5,95–5,65 <i>m</i>
COOCH <sub>3</sub>	3,50 <i>s</i>	11,60	12,62	9,12	3,52 <i>s</i>	3,50 <i>s</i>	3,53 <i>s</i>	3,53 <i>s</i>
H–C(6)	3,03 <i>d<sup>a</sup></i> <i>J</i> <sub>6,5</sub> = 5,4	11,60	13,01	9,98	2,9–2,7 <i>br. s</i>	3,03 <i>d<sup>a</sup></i> <i>J</i> <sub>6,5</sub> = 5,4	3,07 <i>d<sup>a</sup></i> <i>J</i> <sub>6,5</sub> = 5,4	3,10 <i>d<sup>a</sup></i> <i>J</i> <sub>6,5</sub> = 5,
H <sub>3</sub> C–C(2)		3,73	4,02	2,36				
H <sub>3</sub> C–C(3)	1,66 <i>s</i>	2,83	2,99	1,33	1,62 <i>s</i>	1,66 <i>s</i>	1,70 <i>s</i>	1,71 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(1)	1,30 <i>s</i>	6,90	7,72	6,42	1,27 <i>s</i>	1,30 <i>s</i>	1,33 <i>s</i>	1,33 <i>s</i>
H <sub>3</sub> C–C(7)	0,94 <i>s</i>	5,88	6,08	5,14	0,89 <i>s</i>	0,94 <i>s</i>	0,97 <i>s</i>	0,98 <i>s</i>

<sup>a</sup>) Mit Feinstruktur.

15,5 mg (22%). Im GC. (GC.-B, 120°, 0,2 atm) wurden 2 Pike im Verhältnis 75,5:24,5 (Ausbeute 16,5 bzw. 5,5%) beobachtet. Sowohl das gas-chromatographische wie auch das NMR.-spektroskopische Verhalten des Hauptproduktes war mit **20** aus 2.3.1. identisch. Unter den Neutralprodukten war **20** nicht nachweisbar.

Kontrollversuche. 6,7 mg des Gemisches aus Norcaradienester **20** und unbekanntem Ester **i** im Verhältnis 76:24 (GC.) und 5,9 mg 3-Phenylbuttersäure (interner Standard) wurden in *ca.* 1,5 ml wasserfreier 1,8N Natriummethylatlösung gelöst. Eine Probe wurde ohne Zusatz von Wasser und eine andere unter Zugabe von 3–4 Tropfen Wasser im Bombenrohr bei 134° während 70 Min. erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Veresterung wurden mittels GC.-Analyse folgende Werte bestimmt: a) wasserfrei: **20**/**i** = 59:41; **20**+**i** = 64,5% und b) in Gegenwart von Wasser: **20**/**i** = 68:32; **20**+**i** = 49,5%.

2.4. Umlagerung von 3-Methyliden-1,2,3,3a,4,9b-hexahydro-2,3a,9b[7]propen[7]yl[3]yliden-cyclopenta[c]-1-benzopyran-1-on (**21**). 2.4.1. Umsetzung bei RT. 2.4.1.1. Präparativer Ansatz. 96,4 mg Keton **21** in 10 ml 1,8N Natriummethylatlösung wurden 20 Std. bei 25° unter Stickstoff gerührt. Dann wurde in Wasser gegossen und die neutralen Anteile mit Pentan/Äther extrahiert. Die organische Phase wurde 3mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Neutralprodukte (GC. (GC.-B, 180°, 0,38 atm): 10% **30**, 63% **22**, 3,7% **32**) wurden durch präp. DC. in zwei Fraktionen getrennt. Diejenige mit dem kleineren Rf-Wert war reines 11a-Methoxycarbonyl-7-methyl-6,11a-dihydro-cyclopenta[c]-1-benzopyran (**22**): 45,6 mg (42%). Destillation bei 110°/0,002 Torr lieferte 39,5 mg (36%) **22**; farblose Kristalle vom Smp. 99,5–99,7° (aus Äthanol). – UV.: λ<sub>max</sub> = 221 (12800), 273 (4650); λ<sub>sch.</sub> = 280,5 (3970); λ<sub>min</sub> = 247 (3460). – IR. (KBr): 1728 (CO), 1605 (konj. C=C), 1583, 1489 (Aromat), 1230 (COOCH<sub>3</sub>), 1001 (COC), 761 (1,2-disubst. Aromat). IR. (CCl<sub>4</sub>): 1743 (CO), 1610 (Trien), 1585, 1490 (Aromat), 1230 (COOCH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR. siehe Tab. 15. – <sup>13</sup>C-NMR. (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 175,7 (*s*, C=O), 155,4 (*s*, C(4a)), 133,5 (*d*, C(8)), 117,7 (*d*, C(4)), 129,1, 128,6, 128,4, 125,8, 125,4, 122,4 und 121,5 (3*d*, 1*s* und 3*d*, übrige olefinische und aromatische C-Atome), 66,3 (*t*, C(6)), 52,3 (*q*, OCH<sub>3</sub>), 49,8 (*s*, C(11a)), 18,8 (*q*, C(12)). – MS.: 268 (M<sup>+</sup>, 24), 236 (6,5), 219 (6), 210 (18), 209 (100), 194 (11,5), 181 (24), 166 (18), 165 (24).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (268,31) Ber. C 76,10 H 6,01% Gef. C 76,10 H 5,93%

Die Fraktion der Neutralteile mit grösserem Rf-Wert (57,9 mg (53%)) zeigte im GC. drei Pike: 30,5% **30**, 6,0% **31** und 63,5% **32** (zur Trennung: siehe unten).

Die wässrige Phase wurde mit 2N Salzsäure angesäuert und mit Pentan/Äther extrahiert. Die Pentan/Äther-Phase wurde 3mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man isolierte 10,8 mg (10%) Säuren; das GC. des entsprechenden Estergemisches zeigte 70,6% **22**, 15,6% **31** und 13,8% **32**.

In einem 800 mg Ansatz wurden die Nebenprodukte **30**, **31** und **32** wie oben beschrieben isoliert. Nach präp. DC. auf mit 5proz. Silbernitratlösung behandelten Kieselgelplatten erhielt man drei Fraktionen. Die unterste erwies sich als ein Gemisch aus **30**, **31** und **32** (GC.).

Die mittlere Zone setzte sich aus 85% **32** und 15% **30** zusammen (GC.). – NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,25–6,60 (4H), 6,30–4,70 (5H), 4,45–3,80 (2H), 3,80–3,25 (3H), 3,00–2,50 (1H), 2,40–2,00 (1H). – MS.: 268 (M<sup>+</sup>, 50), 209 (100), 104 (67).

Die obere Zone bestand aus 70% **30** und 30% **32** (GC.). – NMR. (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,35–6,60 (4H), 6,30–5,50 (4H), 5,25–4,65 (3H), 4,45–3,40 (5H). – MS.: 268 (M<sup>+</sup>, 20), 209 (35), 104 (100).

2.4.1.2. *Analytische Umwandlung.* Ca. 10 mg Keton **21** in 1 ml 2N Natriummethylatlösung wurden bei 25° ohne Luftausschluss gerührt. Man entnahm Proben nach 3, 4,5 und 20 Std. und analysierte diese nach der Aufarbeitung im GC. (GC.-B, 180°, 0,38 atm): 3 Std.: 13,9% **30**, 62,0% **22**, 1,3% **31**, 16,8% **32**, 6,0% **21**; 4,5 Std.: 14,4% **30**, 63,8% **22**, 2,2% **31**, 17,8% **32**, 1,8% **21**; 20 Std.: 14,7% **30**, 63,3% **22**, 2,6% **31**, 19,4% **32**.

2.4.1.3. *UV.-Differenzspektren. Subtraktion der UV.-Spektren substituierter Anisole vom UV.-Spektrum der Verbindung 22:* die Differenzkurven wurden durch Bestimmung der  $\Delta\epsilon$ -Werte ( $\Delta\epsilon = \epsilon(\mathbf{22}) - \epsilon(\text{Anisol})$ ) im Wellenlängenbereich von 230–270 nm erhalten. a) Subtraktion des UV. von 2-Methyl-anisol (**33**): UV. (**33**):  $\lambda_{\max} = 270$  (1960), 276,5 (1850);  $\lambda_{\min} = 238$  (100), 274 (1530); UV. (**22-33**):  $\lambda_{\max} = 252$  (3200). b) Subtraktion des UV. von 2-Allyl-anisol (**34**): UV. (**34**):  $\lambda_{\max} = 270$  (2215), 276,5 (2015);  $\lambda_{\min} = 238$  (130), 274 (1890). UV. (**22-34**):  $\lambda_{\max} = 253$  (3120). c) Subtraktion des UV. von 2-Allyl-4-methyl-anisol (**35**): UV. (**35**):  $\lambda_{\max} = 277,5$  (2460), 283,5 (2230);  $\lambda_{\min} = 242$  (145), 282 (2200). UV. (**22-35**):  $\lambda_{\max} = 258$  (3420).

2.4.1.4. *Thermische Stabilität des Esters 22.* Ca. 5 mg der Verbindung **22** in 0,5 ml Methanol wurden 1 Std. im Bombenrohr auf 126° erhitzt. Im GC. (ohne internen Standard) wurde nur der Pik des unveränderten **22** gefunden.

2.4.1.5. *Basenkatalysierte Isomerisierung von 22 bei 126°.* Ca. 5 mg **22** in 0,5 ml 2N Natriummethylatlösung wurden 1 Std. im Bombenrohr auf 126° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan war im GC. (ohne Standard) nur ein Pik erkennbar, der sich mit dem aus der Umlagerung 2.4.2.1. (s. unten) isolierten 11 *a*-Methoxycarbonyl-7-methyl-11,11 *a*-dihydro-cyclohepta[*c*]-1-benzopyran (**23**) identisch zeigte.

2.4.2. *Umsetzung bei erhöhter Temperatur.* 2.4.2.1. *Präparativer Ansatz.* 1,136 g Keton **21** in 87 ml 1,8N Natriummethylatlösung wurden im Bombenrohr bei 131° 1 Std. erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.4.1.1. Die rohen Säuren wurden in Äthanol mit Diazomethan verestert. Die präp. DC. lieferte zwei Fraktionen, wobei der Ester mit dem grösseren Rf-Wert mit dem Neutralprodukt identisch (GC.) war. Destillation bei 130°/0,002 Torr ergab 474,6 mg (37%) 11 *a*-Methoxycarbonyl-7-methyl-11,11 *a*-dihydro-cyclohepta[*c*]-1-benzopyran (**23**); bei Zugabe von 99,5proz. Äthanol und Stehenlassen bei –20° erhielt man 372,8 mg (29%) kristallines **23** vom Smp. 100,5–102°. – UV.:  $\lambda_{\max} = 222,5$  (10500), 251 (9100), 278,5 (8320), 306 (7550);  $\lambda_{\min} = 237$  (7140), 264 (6260), 293 (6640). – IR. (KBr): 1740, 1734 (CO), 1655 (konj. Enoläther), 1640 (C=C), 1581, 1487 (Aromat), 1225, 1214 (COOCH<sub>3</sub>), 1063 (COC), 767 (1,2-disubst. Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, +37°): 7,52 (*d* × *d*, *J*<sub>1,2</sub> = 6,4, *J*<sub>1,3</sub> = 2,0, H–C(1)), 7,35–6,90 (*m*, H–C(2), H–C(3) und H–C(4)), 6,93 (*s*, H–C(6)), 6,10–5,65 (*m*, H–C(8), H–C(9) und H–C(10)), 3,60 (*s*, COOCH<sub>3</sub>), 3,24 (*~d* × *d*, *J*<sub>11a,11b</sub> ≈ 18,0, *J*<sub>11a,10</sub> ≈ 6,6, H<sub>a</sub>–C(11)), 2,60 (*~d*, *J*<sub>11b,11a</sub> ≈ 18,0 H<sub>b</sub>–C(11)), 2,08 (*s*, H<sub>3</sub>C–C(7)). – <sup>13</sup>C-NMR. (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 172,9 (*s*, C=O), 149,1 (*s*, C(4a)), 139,1 (*d*, C(6)), 116,7 (*d*, C(4)), 134,5, 130,8, 128,6, 127,5, 124,8, 123,9 und 123,2 (*s*, gefolgt von *6d*, übrige olefinische und aromatische C-Atome), 52,5 (*q*, OCH<sub>3</sub>), 47,9 (*s*, C(11a)), 45,1 (*t*, C(11)), 25,0 (*q*, C(12)). – MS.: 268 (M<sup>+</sup>, 10,5), 210 (11), 209 (100), 194 (12), 181 (8,5), 165 (15,5), 104 (7,5). C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (268,31) Ber. C 76,10 H 6,01% Gef. C 75,86 H 6,02%

Die Esterfraktion mit kleinerem Rf-Wert bestand aus zwei Substanzen im Verhältnis von 47:53 (GC.). Diese Nebenprodukte destillierten bei 130–140°/0,002 Torr: 64,9 mg (5%). Im GC.

Tabelle 15.  $^1\text{H-NMR-Signale}$  (100 MHz)

	$-40^\circ$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$-20^\circ$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$0^\circ$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$+37^\circ$ ( $\text{CDCl}_3$ )
H—C(1)	7,64 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J_{1,2} \approx 7,4$	7,62 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J \approx 8,0$	7,61 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J \approx 8,0$	7,57 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J \approx 8,0$
H—C(2), H—C(3) und H—C(4)	7,45–7,00 <i>m</i>	7,40–6,95 <i>m</i>	7,40–6,95 <i>m</i>	7,35–6,95 <i>m</i>
H—C(8), H—C(9) und H—C(10)	6,80–6,40 <i>m</i>	6,75–6,35 <i>m</i>	6,70–6,35 <i>m</i>	6,70–6,30 <i>m</i>
H—C(11)	5,71 <i>d</i> , $J_{11,10} = 8,6$	5,65 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J = 8,6$	5,59 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J = 8,6$	5,46 <i>d</i> <sup>a</sup> , $J = 8,6$
2H—C(6)	5,12 <i>d</i> , $J_{A,B} = 14,2$ 4,47 <i>d</i> , $J_{A,B} = 14,0$	5,08 <i>d</i> , $J = 14,0$ 4,46 <i>d</i> , $J = 14,0$	5,05 <i>d</i> , $J = 13,8$ 4,46 <i>d</i> , $J = 13,9$	4,99 <i>d</i> , $J = 14,0$ 4,50 <i>d</i> , $J = 14,0$
$\text{COOCH}_3$	3,39 <i>s</i>	3,37 <i>s</i>	3,37 <i>s</i>	3,39 <i>s</i>
$\text{H}_3\text{C—C}(7)$	2,09 <i>s</i>	2,07 <i>s</i>	2,06 <i>s</i>	2,05 <i>s</i>

a) Mit Feinstruktur

des Destillats hatte der Pik mit der längeren Retentionszeit auf 95% zugenommen. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1721 (CO), 1614, 1493 (Aromat), 1242 ( $\text{COOCH}_3$ ). – NMR. (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 8,04 (*s*, 1H), 7,55–6,50 (*m*, ca. 10H), 6,25–5,45 (*m*, 1–2H), 5,15–4,75 (*m*, 1H), 3,83 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 3,60 (*s*,  $\text{CH}_3$ ). – MS.: 268 (3), 250 (88), 191 (100). Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

2.4.2.2. *Analytische Umwandlung*. Ca. 5 mg Keton **21** in 0,5 ml 2N Natriummethylatlösung wurden bei  $127^\circ$  1 Std. im Bombenrohr erhitzt. Nach Aufarbeitung und Veresterung zeigte das GC. 82,0% **23** und nicht identifizierte Nebenprodukte zu 1,2, 1,3, 3,5, 2,0, 2,0 und 8,0%.

**3. Abschätzung des Norcaradienanteils in den Säuren 2, 8 und 19, sowie in den Estern 4, 9 und 20.** – Die Gleichgewichtskonstante  $K$  wurde aus den Resonanzstellen der H—C(1), H—C(6) und  $\text{H}_3\text{C—C}(7)$  im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  mit Hilfe der Gleichung  $K = [\text{C}]/[\text{N}] = (\delta(\text{N}) - \delta(\text{exp})) / (\delta(\text{exp}) - \delta(\text{C}))$  abgeschätzt, wobei man sich für die Grenzparameter auf die Daten ähnlicher Verbindungen stützte [9]: für die Säuren wurde  $\delta(\text{H—C}(1))_{\text{N}} = 2,74$ ,  $\delta(\text{H—C}(6))_{\text{N}} = 2,82$ ,  $\delta(\text{H}_3\text{C—C}(7))_{\text{N}} = 0,70$ ,  $\delta(\text{H—C}(1))_{\text{C}} = 5,26$ ,  $\delta(\text{H—C}(6))_{\text{C}} = 5,55$  und  $\delta(\text{H}_3\text{C—C}(7))_{\text{C}} = 1,92$  ppm, für die Ester  $\delta(\text{H—C}(1))_{\text{N}} = 2,62$ ,  $\delta(\text{H—C}(6))_{\text{N}} = 2,70$ ,  $\delta(\text{H}_3\text{C—C}(7))_{\text{N}} = 0,72$ ,  $\delta(\text{H—C}(1))_{\text{C}} = 5,19$ ,  $\delta(\text{H—C}(6))_{\text{C}} = 5,48$  und  $\delta(\text{H}_3\text{C—C}(7))_{\text{C}} = 1,77$  ppm gesetzt. Es wurde angenommen, dass die Grenzparameter temperaturunabhängig sind, und es wurden keine Lösungsmittelkorrekturen berücksichtigt.

Bei RT. beträgt in  $\text{CCl}_4$ -Lösung der Norcaradien-Anteil in den Säuren **2** ca. 100%, **8** ca. 100% und **19** ca. 100 (H—C(6)) bzw. 87% ( $\text{H}_3\text{C—C}(7)$ ) und in den Estern **4** 98 (H—C(6)) bzw. ca. 100% H—C(1),  $\text{H}_3\text{C—C}(7)$ ), **9** ca. 100% und **20** 96 (H—C(6)) bzw. 90% ( $\text{H}_3\text{C—C}(7)$ ).

Für die Ester **4** und **20** wurden aus den NMR.-Spektren bei variabler Temperatur (s. Tab. 5, Tab. 6, Tab. 14) folgende Werte (% Norcaradien, tiefster/höchster Wert) erhalten: **4**: 99/100% (Nitrobenzol,  $37^\circ$ ), 87/96% (Nitrobenzol,  $150^\circ$ ), 87/97% (DMSO,  $100^\circ$ ), 86/97% (DMSO,  $120^\circ$ ), 89/90% ( $\text{CDCl}_3$ ,  $60^\circ$ ), 92/93% ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-20^\circ$ ), 93% ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ$ ), 99/100% ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ$ ). **20** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ : 75/86% ( $136^\circ$ ), 76/86% ( $80^\circ$ ), 80/89% ( $50^\circ$ ), 84/96% ( $-40^\circ$ ).



von **22** bei variabler Temperatur

+ 50° (CDCl <sub>3</sub> )	+ 37° (d <sub>6</sub> -DMSO)	+ 70° (d <sub>6</sub> -DMSO)	+ 110° (d <sub>6</sub> -DMSO)
7,57 d <sup>a</sup> ), $J \approx 8,0$	7,42 d × d, $J_{1,2} = 7,6$ $J_{1,3} = 1,8$	7,40 d × d, $J_{1,2} = 7,6$ $J_{1,3} = 1,6$	7,39 d × d, $J_{1,2} = 7,4$ $J_{1,3} = 2,0$
7,35–6,90 m	7,30–6,85 m	7,30–6,75 m	7,30–6,80 m
6,60–6,30 m	6,50–6,20 m	6,50–6,15 m	6,50–6,15 m
5,41 d <sup>a</sup> ), $J = 8,6$	5,31 d <sup>a</sup> ), $J_{11,10} = 8,6$	5,22 d <sup>a</sup> ), $J = 8,5$	5,16 d <sup>a</sup> ), $J = 8,9$
4,97 d, $J = 14,2$ 4,51 d, $J = 13,8$	4,89 d, $J_{A,B} = 14,3$ 4,37 d, $J_{A,B} = 14,4$	4,84 d, $J = 13,8$ 4,38 d, $J = 14,1$	4,81 d, $J = 14,0$ 4,41 d, $J = 14,0$
3,41 s	3,21 s	3,22 s	3,24 s
2,05 s	1,92 s	1,91 s	1,92 s

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1510 (1968); b) J. Zsindely, Dissertation Universität Zürich, 1971.
- [2] H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston (USA) 1971, Vol. 1, S. 251.
- [3] P. Gilgen, J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **56**, 681 (1973).
- [4] J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2796 (1973).
- [5] J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **57**, 223 (1974).
- [6] A. Fischli, H. Mayer & W. Oberhänsli, *Helv.* **57**, 1477 (1974).
- [7] J. A. Berson, P. W. Grubb, R. A. Clark, D. R. Hartter & M. R. Willcott III, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4076 (1967).
- [8] W. v. E. Doering & L. H. Knox, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 352 (1957).
- [9] F.-G. Klärner, *Tetrahedron Letters* 1974, 19.
- [10] C. Ganter & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 741 (1966).
- [11] E. Ciganeč, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2207 (1971).
- [12] H. Günther & T. Keller, *Chem. Ber.* **103**, 3231 (1970).
- [13] H. Günther, W. Peters & R. Wehner, *Chem. Ber.* **106**, 3683 (1973).
- [14] C. S. Foote, *Tetrahedron Letters* 1963, 579; K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler & J. Lavanish, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965); R. C. Fort & P. v. R. Schleyer, in 'Advances in Alicyclic Chemistry', ed. H. Hart & G. J. Karabatsos, Academic Press, New York 1966, Vol. 1, S. 356ff.
- [15] E. Ciganeč, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1458 (1967).
- [16] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer & H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **759**, 1 (1972).
- [17] D. Belluš & G. Rist, *Helv.* **57**, 194 (1974).
- [18] E. N. Cain & R. K. Solly, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 4791 (1973).
- [19] F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **86**, 270 (1974).

- [20] *P. Caubere & M.-F. Hochu*, Bull. Soc. chim. France 1968, 459; *D. R. Dimmel & S. B. Gharpure*, J. Amer. chem. Soc. 93, 3991 (1971).
- [21] *H. J. Reich, E. Ciganek & J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. 92, 5166 (1970).
- [22] *A. Steigel, J. Sauer, D. A. Kleier & G. Binsch*, J. Amer. chem. Soc. 94, 2770 (1972).
- [23] *W. Betz & J. Daub*, Chem. Ber. 107, 2095 (1974).
- [24] *K. E. Hamlin & A. W. Weston*, in 'Organic Reactions', ed. R. Adams, A. H. Blatt, A. C. Cope, D. Y. Curtin, F. C. McGrew & C. Niemann, J. Wiley u. Sons, New York 1957, Vol. 9, S. 1.
- [25] *P. G. Gassman, J. T. Lumb & F. V. Zalar*, J. Amer. chem. Soc. 89, 946 (1967).
- [26] *R. Huisgen & G. Juppe*, Chem. Ber. 94, 2332 (1961).
- [27] *H. Booth*, in 'Progress in NMR. Spectroscopy', ed. J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Vol. 5, S. 245.
- [28] *W.-D. Stohrer & J. Daub*, Angew. Chem. 86, 54 (1974).
- [29] *B. Bockrath & L. M. Dorfman*, J. Amer. chem. Soc. 96, 5708 (1974).
- [30] *M. Görlitz & H. Günther*, Tetrahedron 25, 4467 (1969).
- [31] *F. A. L. Anet*, J. Amer. chem. Soc. 86, 458 (1964).
- [32] *W. E. Heyd & Ch. A. Cupas*, J. Amer. chem. Soc. 91, 1559 (1969).
- [33] *G. H. Hargreaves & L. N. Owen*, J. chem. Soc. 1947, 750.
- [34] *R. Grigg, R. Hayes & A. Sweeney*, Chem. Commun. 1971, 1248.
- [35] *C. R. Ganellin & R. Pettit*, J. chem. Soc. 1958, 576.
- [36] *S. Kohen & S. J. Weininger*, Tetrahedron Letters 1972, 4403; *G. D. Sargent, N. Lowry & S. D. Reich*, J. Amer. chem. Soc. 89, 5985 (1967); *W. A. Bonner, E. K. Raunio & D. M. Bowen*, J. org. Chemistry 31, 912 (1966).
- [37] *M. Orchin & H. H. Jaffé*, 'Symmetry, Orbitals, and Spectra', Wiley-Interscience, New York 1971, S. 139ff.
- [38] *P. Schiess & P. Radimerski*, Helv. 58, 2583 (1975).
- [39] *M. Traetteberg*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4265 (1964).
- [40] *H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer & T. Keller*, Angew. Chem. 83, 585 (1971).
- [41] *S. W. Benson & H. E. O'Neal*, 'Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions', U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 21, 1970.
- [42] *S. W. Benson*, 'Thermochemical Kinetics', J. Wiley & Sons, New York 1968, S. 179.
- [43] *H. Günther, M. Görlitz & H.-H. Hinrichs*, Tetrahedron 24, 5665 (1968).
- [44] *J. A. Berson & M. R. Willcott III*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2494 (1966).
- [45] *K. Grob*, Helv. 48, 1362 (1965); *K. Grob*, ibid. 51, 718 (1968).
- [46] *U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 2981 (1973).
- [47] *P. Gilgen*, Diplomarbeit Universität Zürich, 1971.
- [48] *J. Zwegers & E. Maréchal*, Bull. Soc. chim. France 1972, 1157.
- [49] *J. U. Nef*, Liebigs Ann. Chem. 237, 1 (1887).
- [50] *P. Jannasch & M. Weiler*, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 3441 (1894).
- [51] *B. Luning*, Acta chem. scand. 14, 321 (1960).
- [52] *E. J. Corey & M. Chaykovsky*, J. Amer. chem. Soc. 87, 1353 (1965).
- [53] *M. N. Rerick & E. L. Eliel*, J. Amer. chem. Soc. 84, 2356 (1962).
-