

## 92. Heterodiamantane und strukturell verwandte Verbindungen.

### IV<sup>1)</sup>. Pentacyclische Diäther der C<sub>12</sub>-Reihe:

**5,14-Dioxapentacyclo[7.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,13</sup>.0<sup>4,10</sup>]tetradecan,**  
**4,14-Dioxapentacyclo[7.4.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]tetradecan,**  
**3,11-Dioxapentacyclo[8.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>7,12</sup>]tetradecan und**  
**3,10-Dioxapentacyclo[7.3.1.1.<sup>4,12</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradecan**  
**(3,10-Dioxadiamantan)**

von Willi Ammann<sup>2)</sup>, Roland A. Pfund<sup>3)</sup> und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
 Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(24. II. 82)

**Heterodiamantanes and Structurally Related Compounds. Part IV. The Pentacyclic C<sub>12</sub>-Diethers 5,14-Dioxapentacyclo[7.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,13</sup>.0<sup>4,10</sup>]tetradecane, 4,14-Dioxapentacyclo[7.4.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]tetradecane, 3,11-Dioxapentacyclo[8.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>7,12</sup>]tetradecane, and 3,10-Dioxapentacyclo[7.3.1.1.<sup>4,12</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradecane (3,10-Dioxadiamantane)**

### Summary

In connection with the studies on heterodiamantanes and structurally related compounds the four novel pentacyclic diethers **6–9** were prepared starting from the cyclopentadienone dimer **12**. All five compounds have as common features a central carbocyclic 6-membered ring with four axial alkyl substituents and two oxygen functions in 1,4-positions. The required twelfth C-atom was introduced by dichlorocarbene addition to **11** (the monocarbene adduct of **12**) ( $\rightarrow$  **10**, *Scheme 2*). The two three-membered rings in **10** had to be opened stepwise. Controlled thermolysis of **10** yielded the chloride **13** and the acetate **14**, respectively, from which the alcohols **16**, **17** and **20** as well as the acetates **22** and **23** were obtained by reduction (*Scheme 2*). The remaining second ring was opened again thermally either to tricyclic compounds as **22**  $\rightarrow$  **25** + **26**, **23**  $\rightarrow$  **27** + **28** or under simultaneous ether formation to tetracyclic compounds as **16**  $\rightarrow$  **29** + **30**, **17**  $\rightarrow$  **32** + **33**, **20**  $\rightarrow$  **34** + **35** (*Scheme 3*). The two compounds **29** and **30** were also obtained from **37**, the dichlorocarbene adduct of the tricyclic C<sub>11</sub>-ether **36** (*Scheme 4*). These tri- and tetracyclic compounds **25–30** and **32–35** were suitable intermediates for the syntheses of all four pentacyclic diethers **6–9**.

Diether **6** was prepared from **25**, **26**, **29** as well as **30** via **38** (*Scheme 5*), and from **29** by the route depicted in *Scheme 6*. By a procedure analogous to the latter one, diether **7** was obtained from **30** (*Scheme 6*). Diether **8** was the result of transformations starting from either **27**, **28**, **32** or **33** (*Scheme 7*). The synthesis of diether **9** (3,10-dioxadiamantane), the thermodynamically most stable of the four diethers **6–9**, was achieved in three different ways: ring closure starting from the highly substituted tricyclic compounds **25** and **26** (*Scheme 9*), skeletal rearrangement of the group-A

<sup>1)</sup> Teil III, vgl. [1].

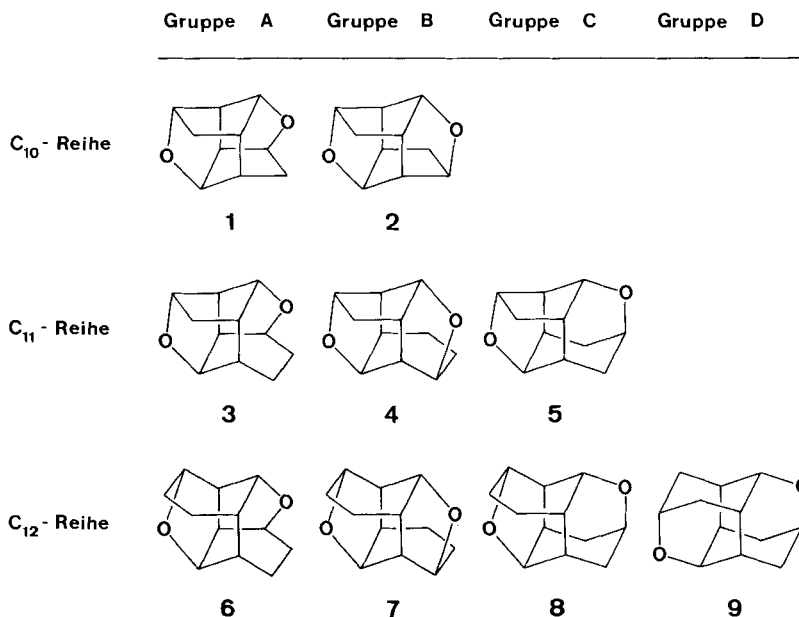
<sup>2)</sup> Aus der Dissertation von W. Ammann, Nr. 6161, ETHZ 1978.

<sup>3)</sup> Aus der Diplomarbeit von R. A. Pfund, ETHZ 1976.

diether **38** (Scheme 5), and in especially high yield by the direct route starting from **13** (Scheme 10).

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über 3,10-Diheterodiamantane und strukturell verwandte pentacyclische Diheteroverbindungen haben wir in den beiden vorangehenden Mitteilungen über Herstellung und Eigenschaften der beiden  $C_{10}$ -Diäther **1** (Gruppe A)<sup>4</sup> und **2** (Gruppe B)<sup>4</sup> [2] sowie der drei  $C_{11}$ -Diäther **3** (Gruppe A)<sup>4</sup>, **4** (Gruppe B)<sup>4</sup> und **5** (Gruppe C)<sup>4</sup> [1] berichtet.

Scheme 1



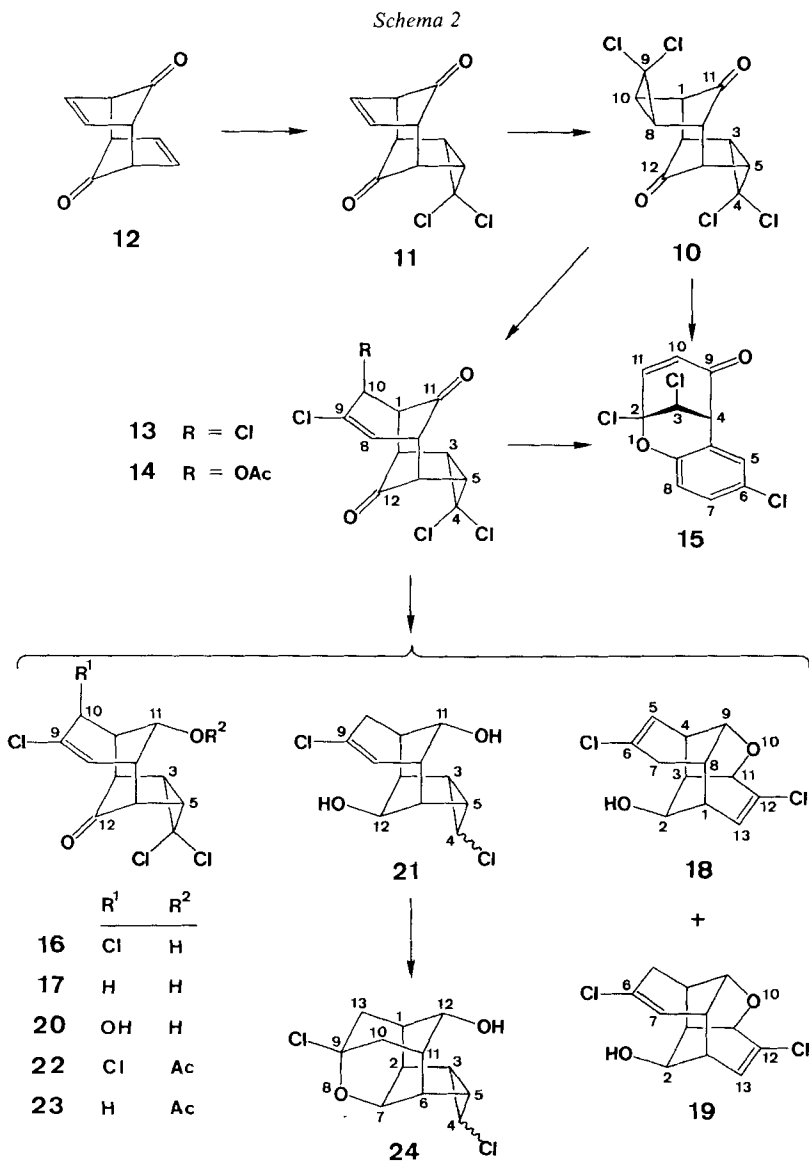
Die vorliegende Mitteilung handelt von den vier pentacyclischen  $C_{12}$ -Diäthern **6** (Gruppe A)<sup>4</sup>, **7** (Gruppe B)<sup>4</sup>, **8** (Gruppe C)<sup>4</sup> und **9** (3,10-Dioxadamantan, Gruppe D)<sup>4</sup>.

**1. Synthesen.** – Zur Herstellung der vier  $C_{12}$ -Diäther **6–9** wurde vom Dicarbenaddukt **10** ausgegangen, welches nebst dem Monoaddukt **11** [1] bei phasentransferkatalysierter Dichlorcarben-Addition [3][4] an das in unserem Laboratorium bereits früher photochemisch hergestellte Cyclopentadienon-Dimere **12** [5] [6] erhalten wurde. Die Anlagerung von Dichlorcarben erfolgte dabei stets von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite der Doppelbindungen her. Das Diaddukt **10** bildete sich nach 7 Tagen in 22proz. Ausbeute<sup>5</sup>) nebst 54% Monocarbenaddukt **11** und 2%

<sup>4</sup>) Vgl. die ausführliche Einleitung in [2] sowie die dortigen Erläuterungen zur Einteilung in Diäther der Gruppen A, B, C und D der  $C_{10}$ -,  $C_{11}$ - und  $C_{12}$ -Reihe.

<sup>5</sup>) Bezüglich umgesetzten **11** und **12** beträgt die Ausbeute an isoliertem **10** 50%. Diese kann gar bis ca. 70% gesteigert werden, falls das sehr schlecht lösliche und im Filtrückstand zurückbleibende **10** direkt – ohne vollständige Isolierung – thermisch in **13** umgewandelt wird.

Reaktant **12**. Eine Nachbehandlung des Monoaddukts **11** brachte keine Erhöhung der Ausbeute an **10**. Das Diaddukt **10** war aufgrund seiner besonderen Schwerlöslichkeit schwierig zu handhaben und zu reinigen<sup>6)</sup>.



<sup>6)</sup> Nur mit sehr viel  $\text{CHCl}_3$  liess sich **10** in Lösung bringen. Unlöslich oder äusserst schlecht löslich ist **10** in Aceton,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Äthanol, Benzol, 1,2-Dichlorbenzol, DMSO, Essigester, Hexamethylphosphorsäure-triamid,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  (fl.), konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (nach 1–2 Tagen bei RT. Zersetzung),  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 1,2,4-Trichlorbenzol,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , Pyridin und  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei Temperaturen von  $>100^\circ$  erfolgte thermische Umwandlung unter Öffnung der Dreiringe.

Als erstes wurde die Öffnung der Dichlorcyclopropanringe angestrebt. Thermolysen des Dicarbenaddukts **10** sind in *Tabelle 1* zusammengestellt. Bei Temperaturen von 125–140° (Ölbadtemp.) entstand unter Öffnung des einen Dichlorcyclopropanrings **13**, bei Zusatz von Silberacetat hingegen **14**. Der zweite Dichlorcyclopropanring wurde erst oberhalb 140°, jedoch unter gleichzeitiger, unerwünschter Aromatisierung zu **15** geöffnet. Aus diesem Grunde wurde **13** in eine Verbindung umgewandelt (s. unten), die sich thermisch nicht mehr aromatisieren konnte.

 Tabelle 1. Thermolysen von **10** und **13**

Reaktant	Reaktionsbedingungen			Ausbeuten [%] der Produkte		
	Lösungsmittel	Dauer [Std.]	Temp. <sup>a)</sup> [°C]	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>10</b>	AcOH	16	125	80		
<b>10</b>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	3	140	97		
<b>10</b>	Chlorbenzol	33	130	83		2
<b>10</b>	Chlorbenzol	32	140	78		12
<b>10</b>	Benzoessäure	16	170			65
<b>10</b>	ohne Lsgm., N <sub>2</sub>	23	190			67
<b>13</b>	ohne Lsgm., N <sub>2</sub>	16	190			87
<b>10</b>	AcOH, AgOAc	40	130		83	

a) Ölbadtemperatur.

Natriumborhydrid-Reduktion von **13** in Methanol/2N wässriger Natriumhydroxidlösung 1:1 ergab zu 98% *endo*-Alkohol **16**, dessen Weiterbehandlung mit Natriumborhydrid (NaOH, H<sub>2</sub>O, diglyme, 55°) zu 91% **17** nebst ca. 9% eines Gemischs von **18** und **19** lieferte. Aus **14** entstand mit Natriumborhydrid in Methanol als Hauptprodukt (63%) **20**.

Reduktion von **13** mit Lithiumaluminiumhydrid verlief unspezifischer und führte je nach Reaktionsbedingungen zu Gemischen von **16**–**19** sowie **21**. Die Resultate sämtlicher Reduktionsversuche von **13**, **14** und **16** sind in *Tabelle 2* zusammengefasst. Die *endo*-Alkohole **16** und **17** wurden auch als deren Ester **22** und **23** charakterisiert.

 Tabelle 2. Reduktion von **13**, **14** und **16**

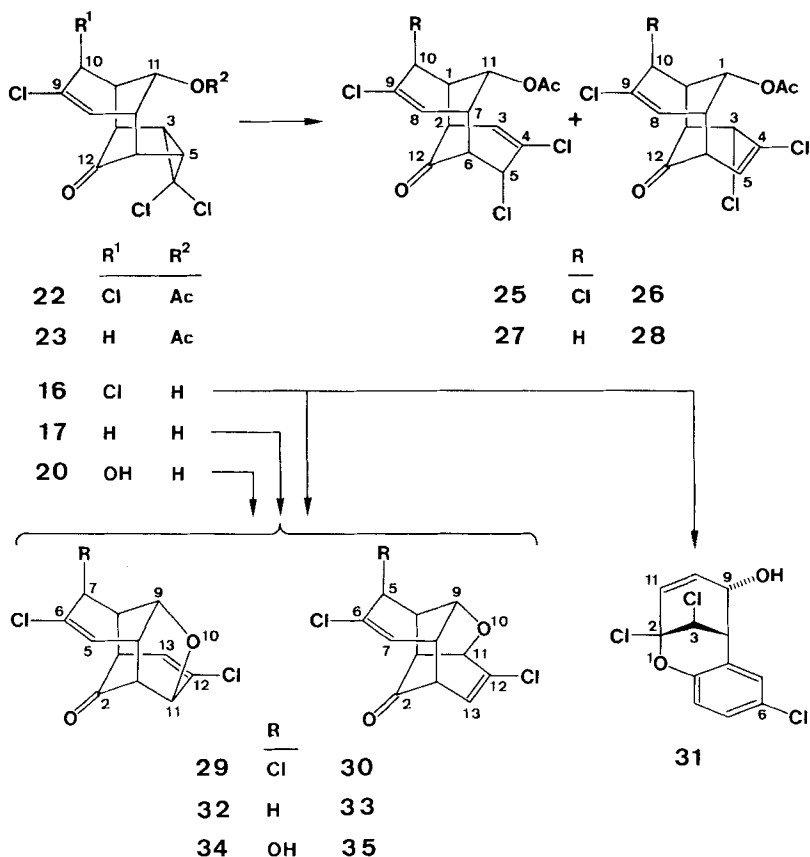
Reaktant	Reaktionsbedingungen	Ausbeuten [%] der Produkte					Bemerkungen
		<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18/19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	
<b>13</b>	NaBH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH/2N wässrige NaOH 1:1, 46 Std. RT.	98					
<b>16</b>	NaBH <sub>4</sub> /NaOH 4:1, 65proz. wässriges diglyme, 7½ Std. 55°		91	9			
<b>14</b>	NaBH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH, 7 Std. RT.				63		°)
<b>13</b>	LiAlH <sub>4</sub> , Äther, 1 Std. Kochen	64 <sup>a)</sup>	19 <sup>b)</sup>				
<b>13</b>	LiAlH <sub>4</sub> , THF, 17 Std. Kochen	53	26				
<b>13</b>	grosser Überschuss LiAlH <sub>4</sub> , THF, 24 Std. Kochen			21		35	°)
<b>13</b>	LiAlH <sub>4</sub> , 1,2-Dimethoxyäthan, 100 Min. Kochen			33		12	°)

a) Isoliert als Essigsäureester **22**. b) Isoliert als Essigsäureester **23**. c) Mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte.

Mit dem *endo,endo*-Diol **21** lag eine Verbindung vor, die für einen Äther-Ringschluss durch intramolekulare Addition sehr günstig erschien. Behandlung von **21** mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol ergab tatsächlich zu 97% den Äther **24**. Thermolyseversuche zur Öffnung des Chlorcyclopropanrings von **24** (Chlorbenzol, 5 Tage Kochen unter Rückfluss; Chlorbenzol/Pyridin, 4 Tage bei Siedetemp.; Pyridin in verschlossenem Glasrohr, 16 Std. bei 200°) waren hingegen erfolglos. Zur Hauptsache blieb Verbindung **24** unverändert. In geringen Anteilen entstanden mehrere Zersetzungsprodukte.

Öffnung des verbleibenden Dichlorcyclopropanrings mittels Thermolyse wurde deshalb bei den Estern **22** und **23** sowie den Alkoholen **16**, **17** und **20** versucht. In Analogie zur C<sub>11</sub>-Reihe [1] ist bei den ersteren die Dreiringöffnung ohne weitere Umwandlung, bei letzteren hingegen unter gleichzeitigem Äther-Ringschluss (ausgelöst durch einen Angriff des Alkohol-O-Atoms an C(3) oder C(5)) zu erwarten. Die Experimente bestätigen diese Überlegungen. Aus **22** entstand nach 23 Std. Kochen in Essigsäure zu 91% ein Gemisch der tricyclischen Ketoester **25** und **26**, aus **23** unter gleichen Bedingungen ein Gemisch (90%) der entsprechenden Ketoester **27** und **28** im Verhältnis von *ca.* 1:1 (gemäss <sup>1</sup>H-NMR. in CDCl<sub>3</sub> und Pyridin).

Schema 3



Die Ergebnisse der Thermolysen von **16** sind in *Tabelle 3* zusammengestellt. Die Bildung von **29** erfolgte bevorzugt gegenüber jener von **30**. Bei der thermischen Behandlung in Essigsäure wurde wegen teilweiser Acetylierung zusätzlich ein Gemisch von **25** und **26** erhalten. Bei 250° entstand das aromatische Umlagerungsprodukt **31**, dessen Anteil sich mit zunehmender Reaktionsdauer stark vermehrte.

 Tabelle 3. Thermolysen von **16**

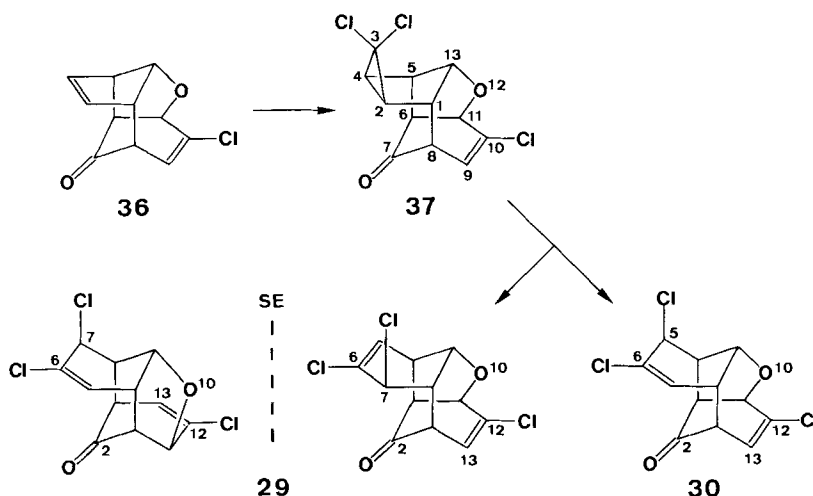
Reaktionsbedingungen	Ausbeuten [%] der Produkte			
	<b>25/26</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
Essigsäure, 30 Std. Erhitzen	21		61	–
Chlorbenzol, 12 Tage Erhitzen ohne Lsgm., 30 Min. 250° <sup>a)</sup>		77	9	–
ohne Lsgm., 80 Min. 250° <sup>a)</sup>		61	13	13
		–	–	70

a) In geschlossenem Glasrohr.

Thermische Behandlung der beiden anderen *endo*-Alkohole **17** (30 Min. bei 250° in geschlossenem Glasrohr) und **20** (30 Min. bei 160° in geschlossenem Glasrohr) lieferte je ein Gemisch zweier konstitutionsisomerer, tetracyclischer Monoäther: aus **17** zu 44% **32** und 38% **33** sowie aus **20** zu ca. 70% ein Gemisch **34/35** im Verhältnis von ca. 18:11.

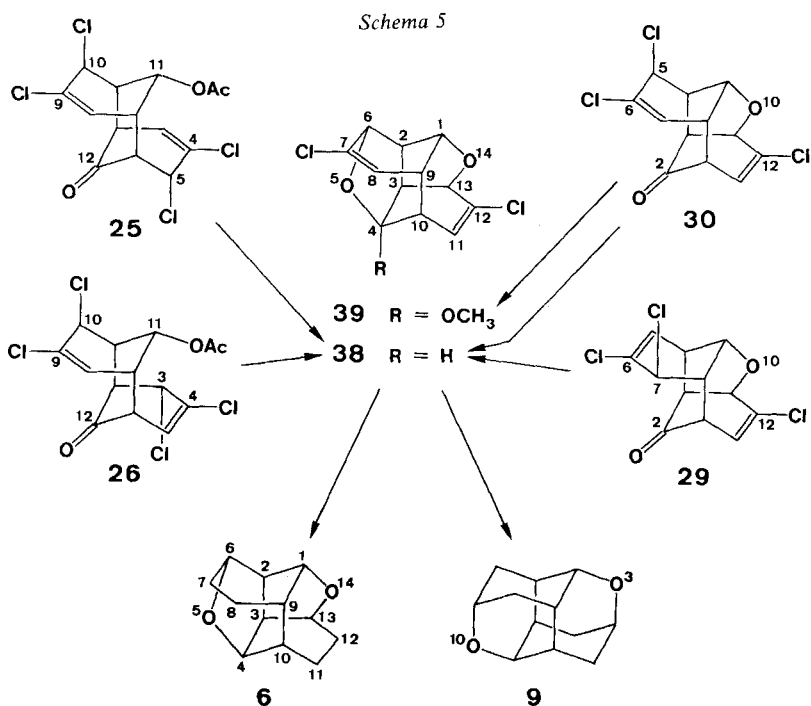
Ein anderer Zugang zu den tetracyclischen Monoäthern **29** und **30** bestand in der Thermolyse des durch phasentransfer-katalysierte Dichlorcarben-Addition an **36** [1] erhaltenen Addukts **37** (**36** → **37**: 23% bezüglich Umsatz). Behandlung von **37** in siedender Essigsäure lieferte 40% **29** und 38% **30** nebst 7% Gemisch der beiden.

Schema 4



Die oben beschriebenen tri- und tetracyclischen Thermolyseprodukte erwiesen sich im folgenden als geeignet für die Herstellung aller vier pentacyclischen C<sub>12</sub>-Diäther **6–9**.

Zur Herstellung des Gruppe-A-Diäthers **6** konnte sowohl von den tricyclischen Ketoestern **25** und **26**, als auch von den tetracyclischen Äthern **29** und **30** ausgegangen werden. Dabei wurde die aufgrund von Modellbetrachtungen erwartete und in der  $C_{10}$ - [2] und  $C_{11}$ -Reihe [1] in analogen Fällen beobachtete bevorzugte Bildung des Gruppe-A-Diäthersystems ausgenutzt. Behandlung von **25/26** mit  $LiAlH_4$  in siedendem Äther während 48 Std. lieferte als Hauptprodukt den ungesättigten Gruppe-A-Diäther **38** (42%) sowie zwei polare, nicht identifizierte Nebenprodukte<sup>7)</sup>. Bessere Ausbeuten an **38** wurden ebenfalls unter Verwendung von  $LiAlH_4$  jedoch bei kürzerer Reaktionsdauer (45 Min.) ausgehend von **29** (77%) und **30** (73%) erhalten, wobei auch in diesen Fällen polare Nebenprodukte<sup>7)</sup> auftraten. Das beste Ergebnis, 95proz. Ausbeute an **38**, brachte die Umsetzung von **29** mit  $NaBH_4$  in Tetrahydrofuran/Wasser 1:1. Bei Behandlung in Methanol/ $2N$  wässrigem  $NaOH$  1:1 wurde hingegen nach 24 Std. unverändertes **29** zurückgewonnen. Ausgehend von **30** fand unter den gleichen Bedingungen ( $NaBH_4$ ,  $CH_3OH/2N$  wässrige  $NaOH$ , RT.) ebenfalls keine Reduktion der Ketogruppe statt; hingegen resultierte nach 140 Min. zu 98% das zur Gruppe A gehörende Acetal **39**<sup>8)</sup>. Der gesättigte Gruppe-A-Diäther **6**

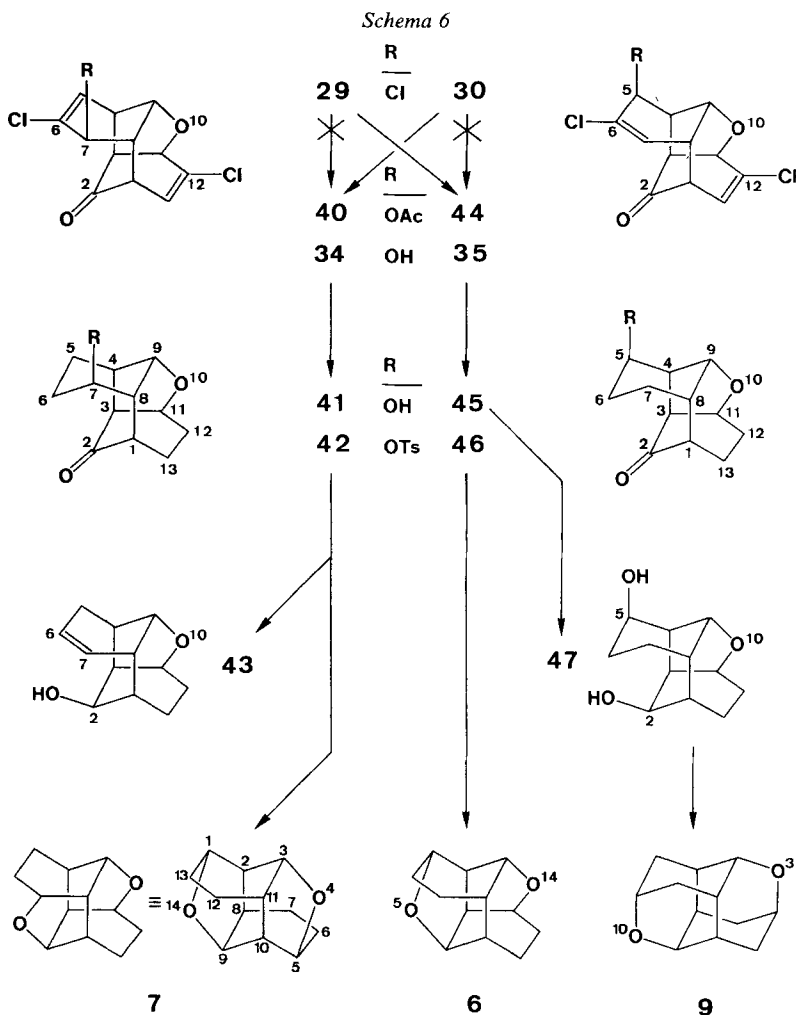


<sup>7)</sup> Vermutlich handelt es sich um Dechlorierungs- und/oder Ätherspaltungsprodukte von **38**.

<sup>8)</sup> Der Unterschied im reaktiven Verhalten von **29** (keine Reaktion nach 24 Std.) und **30** (prakt. quantitative Acetalisierung in 140 Min.) unter analogen Bedingungen zeigt, dass die intramolekularen Atomabstände von entscheidender Bedeutung für intramolekulare Äther-Ringschlüsse sind. Die Nucleophilie des intermediären Halbacetals von **30** genügt für einen sofortigen Ringschluss zum nahegelegenen allylischen C(5) unter direkter Substitution des *5*exo-Chloratoms, während sie bei **29** für einen Angriff am nahe gelegenen olefinischen C(5) unter Substitution des *7*exo-Chloratoms nicht ausreicht.

wurde schliesslich in 84proz. Ausbeute durch Behandlung von **38** mit Wasserstoff über Pd/C in Essigester unter Zusatz von 1% Äthylendiamin erhalten. Ohne Äthylendiamin resultierte anstelle von Gruppe-A-Diäther **6** zu 29% das durch Isomerisierung des Diäthergerüsts entstandene 3,10-Dioxadamantan (**9**, Gruppe D) nebst mehreren nicht identifizierten Produkten.

Zur Synthese des Gruppe-B-Diäthers **7** wurde **30** durch Behandlung mit Silberacetat in siedender Essigsäure in den Ester **40** (81%) übergeführt, wobei der Angriff des Acetat-Anions wie schon bei ähnlichen C<sub>11</sub>-Dichloriden [1] an der Doppelbindung (von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite und nicht direkt am allylischen Zentrum) erfolgte. Basische Hydrolyse von **40** mit wässrig-methanolischer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung führte zum Alkohol **34** (97%), aus welchem mit Wasserstoff und Pd/CaCO<sub>3</sub> in Methanol zu 87% das gesättigte Hydroxyketon **41** entstand. *p*-Toluolsulfonierung von **41** ergab **42** und Behandlung des letzteren mit NaBH<sub>4</sub> in Dioxan/Wasser 10:1 lieferte in 81proz. Ausbeute den Gruppe-B-Diäther **7** nebst 9% des Eliminierungsproduktes **43**.





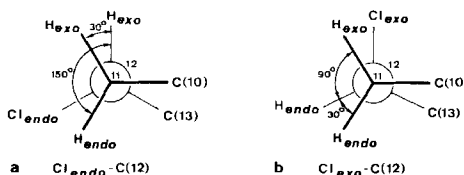
In Analogie zur Herstellung des Gruppe-B-Diäthers **7** aus **30** konnte der bereits *via* **38** (*vide supra*) hergestellte Diäther **6** (Gruppe A) (vgl. *Schema 5*) aus **29** über **44** (96%), **35** (98%), **45** (92%), und **46** erhalten werden. Das durch Reduktion des Hydroxyketons **45** ( $\text{NaBH}_4$ , 2N wässriges NaOH) erhaltene Diol **47** (95%) liess sich weder durch Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol (47 Std. Kochen) noch durch Umsetzung mit Bortrifluorid-ätherat in Tetrahydrofuran (73 Std. bei RT. und 70 Std. bei 50°) zu **6** cyclisieren; es resultierte in beiden Fällen eine Vielzahl nicht identifizierter Produkte. Hingegen wurde mit konz. Schwefelsäure in Benzol (97 Std. bei RT. und 70 Std. bei 50°) als Hauptprodukt (44%) 3,10-Dioxadamantan (**9**, Gruppe D) erhalten.

Zur Herstellung des Gruppe-C-Diäthers **8** standen ähnlich wie im Falle des Gruppe-A-Diäthers **6** vier verschiedene Thermolyseprodukte als geeignete Ausgangsverbindungen zur Verfügung: die tricyclischen Ketoester **27** und **28** und die tetracyclischen Ketone **32** und **33**. Sie unterscheiden sich von jenen, die zur Synthese des Gruppe-A-Diäthers **6** verwendet wurden, durch das Fehlen eines *exo*-ständigen allylischen Cl-Atoms bzw. durch das Vorliegen einer allylischen Methylengruppe. Umsetzung eines Gemischs der tricyclischen Ketoester **27** und **28** mit  $\text{NaBH}_4$  in Tetrahydrofuran/Wasser lieferte nebst einem Gemisch (7%) der tricyclischen Hydroxyester **48** und **49** ein Gemisch (71%) der beiden tetracyclischen *endo*-Alkohole **18** und **19**. Einzeln liessen sich **18** und **19** je aus den entsprechenden Ketonen **32** ( $\rightarrow$  76% **18** bezüglich Umsatz) und **33** ( $\rightarrow$  96% **19**) durch Behandlung mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol/2N wässrigem NaOH/diglyme erhalten. Cyclisierung zum gesättigten Diäther **50** gelang einerseits in guten Ausbeuten durch Hydroxymercurierung der *endo*-Alkohole **18** und **19** und anschliessende Reduktion der intermediären Quecksilberverbindung, wobei ausgehend von **18** der Gruppe-A-Diäther **51**<sup>9)</sup> als Nebenprodukt entstand, andererseits in mässigen Ausbeuten durch Säurekatalyse, wobei mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte, jedoch kein **51** erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4* zusammengestellt.

<sup>9)</sup> Aufgrund folgender mechanistischer Überlegungen wird für das Cl-Atom an C(12) von **51** *endo*-Stellung erwartet: Der elektrophile Angriff von Quecksilberacetat an der Doppelbindung C(5),C(6) von **18** erfolgt von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite. Intramolekularer Äther-Ringschluss der an C(2) *endo*-ständigen Hydroxygruppe zu C(5) führt zu einem 1*exo*-Acetoxymercurio-1*endo*-chloridiäther der Gruppe A. Bei der anschliessenden Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  kann ungeachtet des ablaufenden Mechanismus der Eintritt des H-Atoms an C(12) von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite unter Ausbildung von **51** erwartet werden.

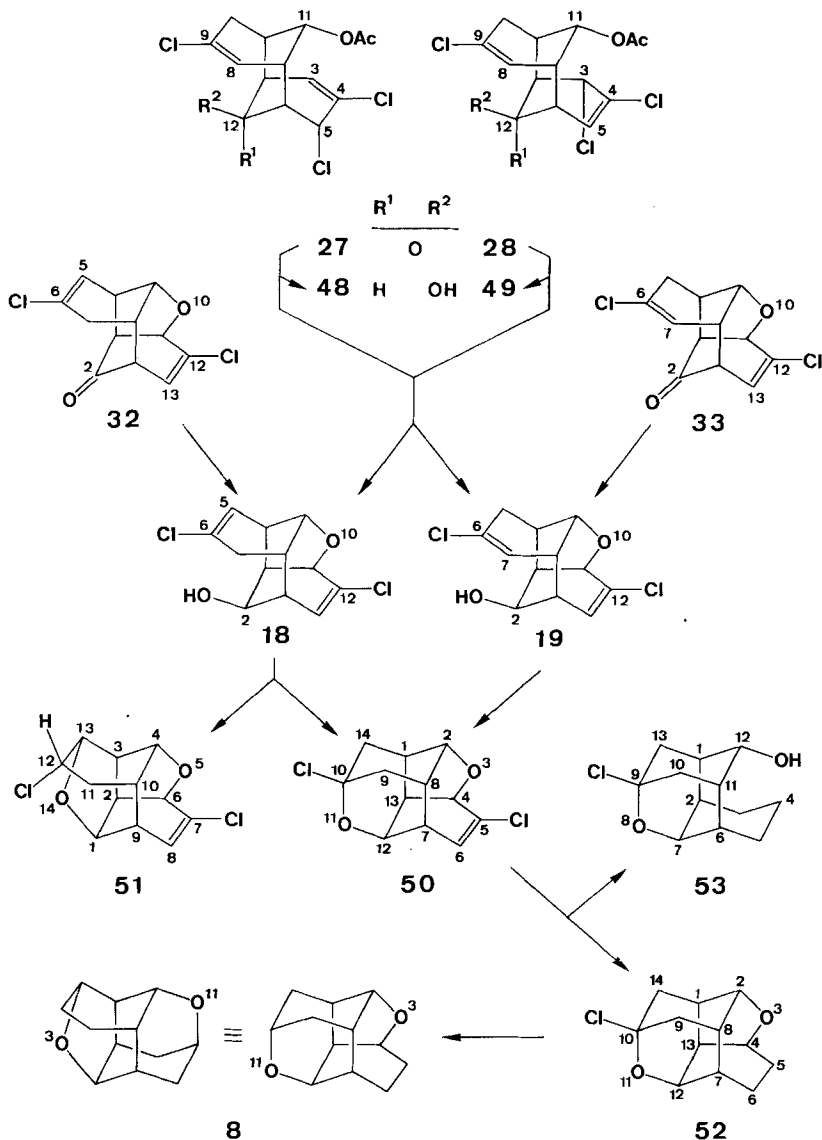
Die *endo*-Stellung des Cl-Atoms an C(12) lässt sich auch anhand der <sup>1</sup>H-NMR.-Daten, vor allem aus Entkopplungsexperimenten, ableiten. Die Kopplungskonstanten für H-C(12) ( $t \times d$  bei 4,32 ppm) entsprechen zwei vicinalen Kopplungen zur Methylengruppe 2 H-C(11) ( $J(11_{endo}, 12) = J(11_{exo}, 12) = 8,5$  Hz) und einer weiteren vicinalen Kopplung zu H-C(13) ( $d \times d$  bei 4,65 ppm,  $J(12, 13) = 1$

*Schema 8*



Newman-Projektionen entlang der Bindung C(11)-C(12) von **51**

Schema 7



Hz). Dieses Ergebnis lässt sich aufgrund der zu erwartenden Diederwinkel nur mit einer *endo*- (**a**), nicht aber mit einer *exo*-Stellung (**b**) des Cl-Atoms vereinbaren (Schema 8). Bei einer *exo*-Konfiguration des Cl-Atoms (**b**) wäre infolge eines Diederwinkels von ungefähr  $90^\circ$  zwischen  $H_{endo}$ -C(12) und  $H_{exo}$ -C(11), ein  $J$  von ca. 0 Hz zu erwarten.  $H_{endo}$ -C(11) absorbiert bei 2,03 ppm als  $d \times d$  und  $H_{exo}$ -C(11) bei 2,55 ppm als  $d \times d \times d$  mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 14 Hz. Zusätzlich zu  $J(11_{exo}, 12_{exo}) = 8,5$  Hz zeigt  $H_{exo}$ -C(11) eine Kopplung mit dem Brückenkopf-H-Kern H-C(10) ( $J(10, 11_{exo}) = 8$  Hz), während  $H_{endo}$ -C(11) nicht mit H-C(10) (2,20 ppm) koppelt (analog zu tetra- und pentacyclischen  $C_{10}$ - [2] und  $C_{11}$ -Verbindungen [1] mit einer Methylengruppe benachbart zu einem Brückenkopf-H-Kern am zentralen Sechsring).

Tabelle 4. Intramolekulare Additionen von **18** und **19**

Reaktant	Reaktionsbedingungen	Ausbeuten [%] der Produkte		Bemerkungen
		<b>50</b>	<b>51</b>	
<b>18</b>	1) Hg(OAc) <sub>2</sub> , THF/H <sub>2</sub> O 1:1, 100 Min., RT. 2) NaBH <sub>4</sub> , 20 Min., RT.	72	21	
<b>19</b>	1) Hg(OAc) <sub>2</sub> , THF/H <sub>2</sub> O 1:1, 45 Min., RT. 2) NaBH <sub>4</sub> , 20 Min., RT.	90		
<b>18</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Benzol, 40 Min., 55°	43	?	mehrere Nebenprodukte
<b>19</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Benzol, 110 Min., 50°	55		mehrere Nebenprodukte

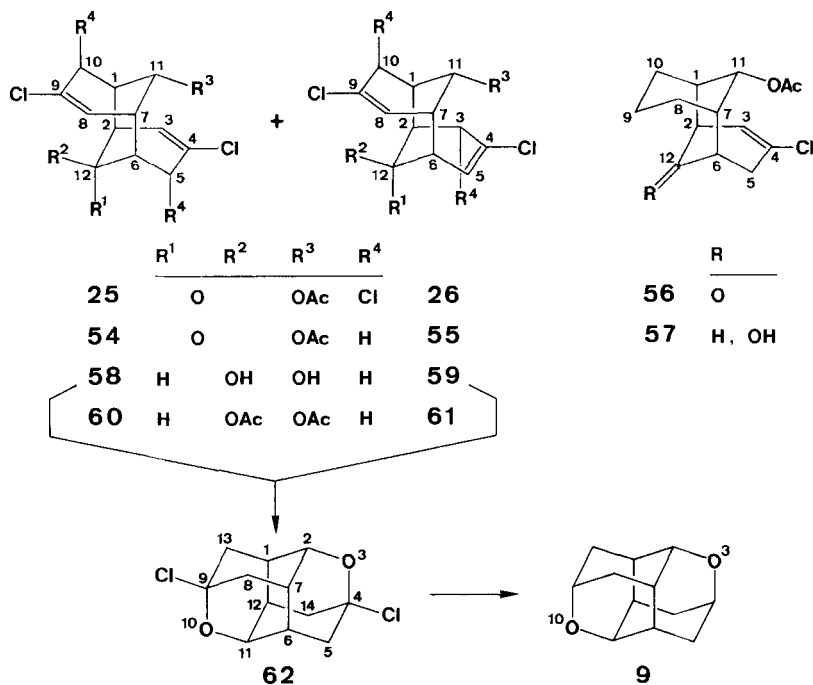
Zur Herstellung des Gruppe-C-Diäthers **8** waren noch die Chlor- und Chlorvinylgruppierung von **50** zu reduzieren. Behandlung des letzteren mit Wasserstoff über Pd/C in Methanol/Wasser 5:1 lieferte in 67proz. Ausbeute Chlordiäther **52** nebst 30% durch Allylätherspaltung gebildetes **53**. Bei Verwendung von Pd/CaCO<sub>3</sub> als Katalysator in Methanol wurde hingegen **52** nur zu 30% und der unerwünschte Alkohol **53** als Hauptprodukt (53%) isoliert. Durch Dechlorierung von **52** mit Lithium in Tetrahydrofuran und wenig *t*-Butylalkohol (vgl. [7]) resultierte schliesslich **8** zu 97%.

Nachdem der C<sub>12</sub>-Diäther 3,10-Dioxadamantan (**9**, Gruppe D) schon zweimal durch Umlagerung eines Diäthers einer anderen Gruppe erhalten worden war (**38** → u. a. **9** (Schema 5); **47** → u. a. **9** (Schema 6)), wird im folgenden dessen direkte Herstellung ausgehend von den beiden tricyclischen Ketoestern **25** und **26** beschrieben. Behandlung eines Gemischs von **25** und **26** mit Wasserstoff über Pd/C in Tetrahydrofuran lieferte in 56proz. Ausbeute ein Gemisch von **54** und **55** nebst den weiter reduzierten Verbindungen **56** (23%) und **57** (9%), wobei die Konfiguration an C(12) von **57** nicht bestimmt werden konnte. Durch Umsetzung von **54/55** mit LiAlH<sub>4</sub> in siedendem Äther wurden zu 97% die Diole **58** und **59** erhalten, welche auch als deren Essigsäureester **60** und **61** charakterisiert wurden. Zweifache intramolekulare Addition durch Umsetzung von **58/59** mit Schwefelsäure in Benzol führte in 95proz. Ausbeute zu 4,9-Dichlor-3,10-dioxadamantan (**62**, Gruppe D), aus welchem 3,10-Dioxadamantan (**9**, Gruppe D) schliesslich in 64proz. Ausbeute durch Dechlorierung mit NaH in Tetrahydrofuran resultierte.

Ein alternativer Zugang zu 3,10-Dioxadamantan (**9**, Gruppe D) bietet folgender Reaktionsweg<sup>10)</sup>: Behandlung von **13** mit Wasserstoff (Pd/C in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O) lieferte **63**, aus welchem nach Pyrolyse bei 160° (→ **64**) und anschliessender Behandlung mit Wasserstoff das gesättigte tricyclische Dion **65** resultierte. Reduktion von

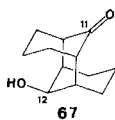
<sup>10)</sup> Diese Resultate wurden von uns bereits kurz mitgeteilt [8]. Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche befindet sich im *Exper. Teil*.

Scheme 9

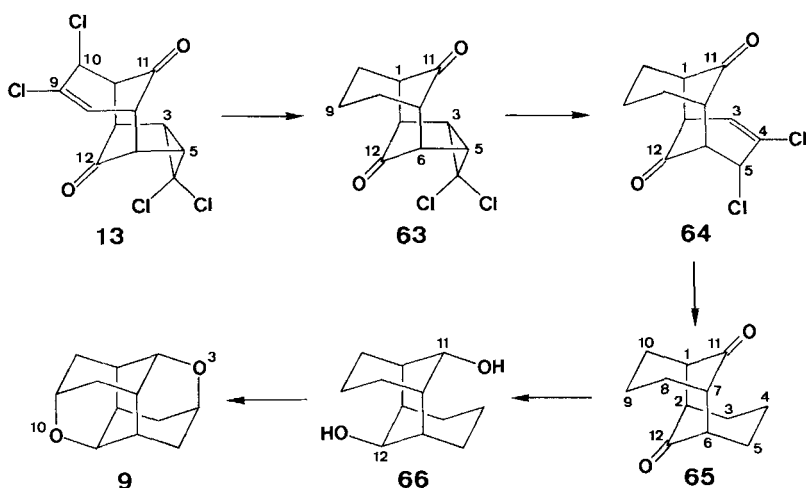


**65** mit  $\text{LiAlH}_4$  führte zu *endo,endo*-Diol **66**<sup>11)</sup>, welches mit Bleitetraacetat in siedendem Benzol durch zweifache oxydative Cyclisierung in 3,10-Dioxadamantan (**9**) umgewandelt wurde. Dieser Syntheseweg erlaubt, **9** ausgehend von **12** auf einfache Art in sieben Stufen in einer Totalausbeute von ca. 40% herzustellen und ist somit ergiebiger als der über die ungesättigten Diole **58** und **59** verlaufende Zugang in neun Stufen mit einer Totalausbeute von ca. 17%. Der Vorteil des längeren Reaktionswegs besteht jedoch darin, dass aus den diversen Zwischenprodukten auch die drei zu **9** (Gruppe D) konstitutionsisomeren  $\text{C}_{12}$ -Diäther der Gruppe A, B und C (**6–8**) hergestellt werden können und dass ein gezielter Einbau von Substituenten und Markierungen in die pentacyclischen Diäthersysteme möglich ist.

<sup>11)</sup> Vollständige Reduktion von **65** zu **66** in Tetrahydrofuran gelang erst nach 20 Min. Erhitzen. Bei RT. wurde nach  $3\frac{1}{2}$  Std. ein Gemisch von **66** und Hydroxyketon **67** erhalten.



Schema 10



**2. Diskussion.** – 2.1. *Chlor- und Dichlorcyclopropylverbindungen und deren Thermolysen.* Gleich wie die Chlorcyclopropylverbindungen der  $C_{11}$  Reihe (vgl. [1]: Kap. 2.1) zeigt **24** eine thermische Stabilität, die aufgrund mechanistischer Überlegungen *anti*-Stellung des Cl-Atoms bezüglich der Überbrückung des Dreirings bedingt.

Die *anti*-Stellung des Cl-Atoms an C(4) folgt auch aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die beiden isochronen H-Kerne  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(3)$  und  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(5)$  ( $d$  bei 1,83 ppm) koppeln je mit  $\text{H-C}(4)$  ( $t$  bei 3,26 ppm); der Wert von  $J(3_{\text{endo}},4)$  bzw.  $J(4,5_{\text{endo}})$  von 1,5 Hz entspricht einer *trans*-Kopplung am Cyclopropanring. Im Falle der chiralen Chlorcyclopropylverbindung **21** sind die entsprechenden H-Kerne  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(3)$  und  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(5)$  nicht isochron, weshalb ein komplexeres  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten wird:  $\text{H-C}(4)$  erscheint bei 3,83 ppm als  $m$  ( $w_{1/2} \approx 4$  Hz) mit Kopplungskonstanten  $\leq 2$  Hz.

Bei den Dichlorcyclopropylverbindungen lassen sich die Dreiringe über Allylkationen thermisch öffnen, und je nach Reaktionsweg (*a*, *b* und *c*) werden verschiedene Produkte erhalten<sup>12</sup>).

*Weg a:* Die Addition eines externen Nucleophils von der sterisch weniger gehinderten *exo*-Seite an eine der beiden Akzeptorstellen des Allylkations führt im Falle achiraler Reaktanten zu Racematen (**10** → **13**; **10** → **14** (Schema 2) und **63** → **64** (Schema 10)) und im Falle racemischer Ausgangsverbindungen zu je zwei konstitutionsisomeren Enantiomerenpaaren (**22** → **25** + **26** (Schema 3); **23** → **27** + **28** (Schema 3); **37** → **29** + **30** (Schema 4)).

*Weg b:* Bei Dichlorcyclopropylverbindungen mit einer an C(11) *endo*-ständigen Hydroxygruppe (**16**, **17** und **20**) liefert intramolekularer Angriff des O-Atoms am Allylkation je zwei konstitutionsisomere racemische Allyläther (**16** → **29** + **30**; **17** → **32** + **33**; **20** → **34** + **35** (Schema 3)).

*Weg c:* Umlagerungen zu den aromatischen Verbindungen **15** und **31** erfolgen vermutlich analog dem Mechanismus für die  $C_{11}$ -Aromaten [1] unter Bruch einer C,C-Bindung des zentralen Sechsrings (**10** → **13** → **15** (Schema 2); **16** → **31** (Schema 3)).

<sup>12)</sup> Vgl. analoge Reaktionen der  $C_{11}$ -Dichlorcyclopropylverbindungen [1].

## Die Struktur der aromatischen Thermolyseprodukte **15** und **31** lässt sich mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen ableiten.

In den IR.-Spektren ( $\text{CCl}_4$ ) zeigen **15** und **31** intensive aromatische Gerüstschwingungen ( $1478$  bzw.  $1480\text{ cm}^{-1}$ ) sowie olefinische und aromatische (C–H)-Streckschwingungen ( $3070$  bzw.  $3040\text{ cm}^{-1}$ ). Das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Sechsringketon von **15** absorbiert intensiv bei  $1710$  und schwach bei  $1663\text{ cm}^{-1}$ . Die (O–H)-Streckschwingung des Alkohols **31** erscheint bei niedriger Wellenzahl ( $3580\text{ cm}^{-1}$ ), was auf intramolekulare Wechselwirkungen hindeutet und sich nur mit *endo*-Konfiguration der Hydroxygruppe an C(9) vereinbaren lässt (vgl. auch Diskussion der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15** und **31** zeigen grosse Ähnlichkeit mit denjenigen der  $\text{C}_{11}$ -Aromaten (vgl. [1]: Kap. 2.1). Die drei aromatischen H-Kerne erscheinen im Bereich von  $6,8\text{--}7,35\text{ ppm}$ : H–C(5) als *d*, H–C(7) als  $d \times d$  und H–C(8) als *d* mit den Kopplungskonstanten  $J(5,7) = 2,5\text{ Hz}$  und  $J(7,8) = 8,5\text{ Hz}$ ; diese Daten bestätigen die Substituierung des Benzolrings. Bei **15** wurde zusätzlich eine weitreichende Kopplung ( $J(4,5) < 1\text{ Hz}$ ) nachgewiesen. Die Konfiguration an C(3) lässt sich aus dem Aufspaltungsmuster von H–C(3) ( $d \times d$  bei  $4,6\text{ ppm}$ ) ableiten: Neben der vicinalen Kopplung ( $J(3,4) = 4\text{ Hz}$ ) erscheint eine weitreichende Kopplung ( $^4J(3,11) \approx 2,5\text{ Hz}$  bei **15** bzw.  $1,5\text{ Hz}$  bei **31**). Der Wert von  $^4J(3,11)$  lässt sich nur mit einer Anordnung der beteiligten Bindungen in einer Ebene erklären ( $\rightarrow W$ -Kopplung)<sup>13</sup>. Dies bedeutet, dass H–C(3) in Richtung des aromatischen Rings zeigt, was auch vom mechanistischen Standpunkt her zu erwarten ist.

Bei **31** erscheinen der H-Kern der HO-Gruppe ( $1,66\text{ ppm}$ ) und  $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(9)$  ( $4,99\text{ ppm}$ ) mit einer grossen vicinalen Kopplung ( $J(\text{HO}_{\text{endo}}\text{-C}(9), \text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(9)) = 10,5\text{ Hz}$ ), woraus sich eine periplanare Anordnung der beiden H-Atome ableiten lässt. Wie schon bei einem ähnlichen aromatischen  $\text{C}_{11}$ -Alkohol (vgl. [1]: Kap. 2.1) bestätigt diese Beobachtung die aus mechanistischen Gründen erwartete *endo*-Stellung der OH-Gruppe an C(9). Nur bei dieser Anordnung scheint eine Fixierung des Hydroxyl-H-Atoms und des  $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(9)$  in antiperiplanarer Konformation durch Brückenbildung des Hydroxyl-H-Atoms zum O-Atom O(1) oder zur Doppelbindung möglich zu sein (vgl. auch Diskussion der IR.-Daten). Im Falle einer *exo*-ständigen Hydroxygruppe an C(9) hingegen ist eine Fixierung der beiden H-Atome in *syn*- oder *anti*-periplanarer Konformation nicht offensichtlich.

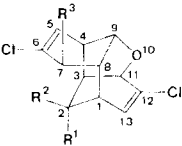
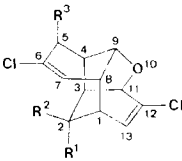
**2.2. Monoäther vom Typ 10-Oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridecan (**18**, **19**, **29**, **30**, **32–35**, **40–42**, **44–47**).** Eine Unterscheidung der konstitutionsisomeren Monoäther, wie z. B. der C(5),C(6)-ungesättigten Verbindungen **18**, **29**, **32**, **34** und **40** von den C(6),C(7)-ungesättigten **19**, **30**, **33**, **35** bzw. **44** konnte in mehreren Fällen eindeutig mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Doppelresonanzexperimenten getroffen werden. Dabei spielten vor allem die Brückenkopf-H-Atome H–C(1), H–C(3), H–C(4) und H–C(8) und deren Kopplungspartner eine grundlegende Rolle. Auf ähnliche Art wurde auch zwischen gesättigten Monoäthern, nämlich den *7 exo*-substituierten (**41**, **42**) und den *5 exo*-substituierten (**45–47**), differenziert.

Ein interessantes, unterschiedliches Verhalten zeigen die konstitutionsisomeren ungesättigten Monoäther auch in den UV.-Spektren (s. Tab. 5). Bei den 5,12-Dienen **18**, **29**, **32** und **40** reicht die Absorption bis *ca.*  $250\text{ nm}$ , und im Bereich von  $220\text{--}230\text{ nm}$  ist eine Schulter ( $\epsilon$  *ca.*  $4000\text{--}9000$ ) sichtbar. Die 6,12-Diene hingegen weisen ein Absorptionsmaximum bei  $235\text{--}240\text{ nm}$  ( $\epsilon = 4500\text{--}5400$ ) für die Vertreter mit einer 2-Ketofunktion (**30**, **33**, **35** und **44**) bzw. bei  $225\text{ nm}$  ( $\epsilon = 4580$ ) für den *2 endo*-Alkohol **19** auf. Des weiteren unterscheiden sich die 2-Ketoverbindungen der 6,12-Diene von jenen der 5,12-Diene in der doppelten Intensität ihrer  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden. Alkohol **19** zeigt in diesem Bereich zwei Absorptionsmaxima bei  $280\text{ nm}$  ( $\epsilon = 64$ ) und  $288\text{ nm}$  ( $\epsilon = 60$ ). Es ist schwierig, eine Erklärung für das obige UV.-spektroskopische Verhalten zu geben. Ohne weitere gezielte Untersuchungen lassen sich deshalb nur

<sup>13</sup>) Eine Beschreibung der Winkelabhängigkeit von weitreichenden Kopplungen über vier Bindungen wird von Barfield [9] sowohl für gesättigte als auch ungesättigte Systeme gegeben.

Vermutungen über mögliche Chromophore anstellen: Bei den 5,12-Dienen sowie bei den 6,12-Dienen liegt mindestens je eine Doppelbindung vor, die in Allylstellung ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren aufweist, und bei den Vertretern mit einer 2-Ketofunktion handelt es sich sowohl um  $\beta,\gamma$ - als auch um  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone. Diese Gruppierungen könnten für eine Rotverschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Vergleich zu einem isolierten Olefin verantwortlich sein (über gekoppelte Chromophore vgl. *Cookson* [10] [11] und *Wagnière* [12]). Bei den 6,12-Dienen kommt noch hinzu, dass die durch drei Einfachbindungen getrennten Doppelbindungen gemäss Modellbetrachtungen in einer fixierten Konformation vorliegen, die eine Wechselwirkung der beiden Doppelbindungen unter Teilnahme der mittleren, ungefähr senkrecht zu den Doppelbindungsebenen stehenden  $\sigma_{C-C}$ -Bindung ermöglicht [10] [11]. Dies könnte der Grund für die längerwelligen Übergänge der 6,12-Diene im Vergleich zu den 5,12-Dienen sein.

Tabelle 5. UV-Daten der 5,12-Diene **18**, **29**, **32** und **40** sowie der 6,12-Diene **19**, **30**, **33**, **35** und **44**. Wellenlängen  $\lambda_{\max}$ [nm] und molare Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  (in Klammern)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Lsgm.	$\lambda_{\max}(\epsilon)$	
	<b>18</b>	H	OH	H	CH <sub>3</sub> CN	ca. 220 S (4830)
	<b>29</b>	O	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ca. 220 S (8980), 290 (262)	
	<b>32</b>	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ca. 230 S (4000), 289 (277)	
5,12-Diene	<b>40</b>	O	OAc	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ca. 233 S (3900), 289 (260)	
	<b>19</b>	H	OH	H	CH <sub>3</sub> CN	225 (4580), 280 (64), 288 (60)
	<b>30</b>	O	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	239 (4990), 298 (428)	
	<b>33</b>	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	236 (4850), 296 (435)	
	<b>35</b>	O	OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	238 (4500), 296 (420)	
6,12-Diene	<b>44</b>	O	OAc	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	238 (5335), 297 (431)	

Im Zusammenhang mit obigen Betrachtungen werden hier die UV.-spektroskopischen Daten der ungesättigten Gruppe-A-Diäther **38** und **39** (*Schema 5*) vorweggenommen. Beide Verbindungen zeigen ein ziemlich grosses UV.-Maximum ( $\epsilon = 6400$ – $6575$ ) bei 237 (**38**) bzw. 234 (**39**), was vermutlich in analoger Weise auf das Vorliegen von konformativ günstigen, durch drei Einfachbindungen getrennten Doppelbindungen und/oder auf die Allyläthergruppierungen zurückzuführen ist.

2.3. *Pentacyclische Diäther*<sup>14</sup>. Zur Gruppe A gehören **6**, **38** und **39** (*Schema 5*) und **51** (*Schema 7*), zur Gruppe B **7** (*Schema 6*), zur Gruppe C **8**, **50** und **52** (*Schema 7*) und zur Gruppe D **9** und **62** (*Schema 9*). Die Einteilung der Diäther in verschiedene Gruppen gemäss *Schema 1* ergibt sich nicht nur aus den in der Einleitung der

<sup>14</sup>) Bei pentacyclischen Diäthern werden Substituenten, die in Richtung des Äther-O-Atoms orientiert sind, mit *endo* und jene, die weggerichtet sind, mit *exo* bezeichnet.

Mitteilung über die  $C_{10}$ -Reihe<sup>4)</sup> dargelegten Gründen, sondern auch infolge der unterschiedlichen Synthesemöglichkeiten und Eigenschaften der Diäther, was im folgenden diskutiert wird. Die Ätherbildungen gelingen entweder durch intramolekulare Additions- oder Substitutionsreaktionen<sup>15)</sup>.

Bei den elektrophil-induzierten intramolekularen Additionen sind es, wie bereits in der  $C_{11}$ -Reihe [1] ausführlich erklärt, der räumliche Faktor (unterschiedlicher Abstand des internen Nucleophils von zwei formal gleichwertigen Akzeptorstellen) und der induktive Faktor (Aktivierung der Akzeptorstellen durch elektronenziehende Substituenten), welche die Bildung der Cyclisierungsprodukte beeinflussen. Dies wird veranschaulicht durch das Verhalten der *endo*-Alkohole **18** und **19** sowie der *endo,endo*-Diole **58** und **59**; Erwartung und Experiment zeigen eine gute Übereinstimmung (s. *Tab. 6*).

Der aus den Diolen **58** und **59** erhaltene Gruppe-D-Diäther **62** (*Schema 9*) wird nicht nur infolge der beiden im positiven Sinne beteiligten Faktoren (räumlicher und induktiver) als alleiniges Produkt erwartet und auch gefunden, sondern er gehört wie auch dessen Folgeprodukt **9** (3,10-Dioxadimantan, Gruppe D) zu den ungespanntesten und stabilsten der möglichen  $C_{12}$ -Diäther.

Tabelle 6. Strukturelle Einflüsse auf die Bildung von Diäthern durch elektrophil-induzierte, intramolekulare Additionen

Reaktant	Diäthergruppe der formal möglichen Produkte	Einfluss des		Diäthergruppe der zu erwartenden Produkte	Diäthergruppe der experimentell gefundenen Produkte
		räumlichen Faktors	induktiven Faktors		
<b>18</b>	Gruppe A	+	–	Gruppen A und C	Gruppen A und C
	Gruppe C	–	+		
<b>19</b>	Gruppe B	–	–	Gruppe C	Gruppe C
	Gruppe C	+	+		
<b>58</b>	Gruppe B	–	–	Gruppe D	Gruppe D
	Gruppe C	–	–		
	Gruppe D	+	+		
<b>59</b>	Gruppe A	–	–	Gruppe D	Gruppe D
	Gruppe C	–	–		
	Gruppe D	+	+		

Bei den Äther-Ringschlüssen durch intramolekulare Substitution sind analog zur  $C_{11}$ -Reihe [1] zwei Fälle zu unterscheiden: a) Es liegt eine in allylischer Stellung stehende Abgangsgruppe vor. Dies bedeutet, dass der Angriff des Nucleophils entweder an der Doppelbindung oder direkt am allylischen Zentrum erfolgen kann. Als Prinzip gilt dabei Äther-Ringschluss zur näher gelegenen Akzeptorstelle. Dies führt ausschliesslich zu Gruppe-A-Diäthern: **29** → **38** (Angriff an der Doppelbindung) und **30** → **38** (Angriff am allylischen Zentrum) sowie **25** → **38** und **26** → **38** (Angriff an Doppelbindungen und/oder allylischen Zentren; *Schema 5*).

<sup>15)</sup> Vgl. die Analogie in der  $C_{10}$ - ([2]: *Kap. 3.3*) und insbesondere in der  $C_{11}$ -Reihe ([1]: *Kap. 2.3*).



b) Die Abgangsgruppe liegt nicht in allylischer Stellung. Die intramolekulare Substitution führt zu einem einzigen möglichen Cyclisierungsprodukt, wie beispielsweise zu dem meist gespannten Diäther der  $C_{12}$ -Reihe, dem Gruppe-B-Diäther **7**. Interessant ist ein Vergleich der beiden unter analogen Bedingungen ( $\text{NaBH}_4$ , Dioxan/Wasser) durchgeführten Substitutionsreaktionen der beiden *p*-Toluolsulfonsäureester **42** und **46** (*Schema 6*). Ester **42** cyclisierte sich zu Gruppe-B-Diäther **7** zu 81% in 90 Std. nebst Bildung des Eliminierungsprodukts **43** (9%), während aus **46** bereits nach 18 Std. Gruppe-A-Diäther **6** (94%) gebildet wurde, ohne dass sich ein Eliminierungsprodukt nachweisen liess. Das Erscheinen bzw. Fehlen eines Eliminierungsprodukts sowie der grosse Unterschied in der Reaktionsdauer weist darauf hin, dass die Bildung von **7** weniger leicht verläuft als jene von **6**. Eine Erklärung kann mit Hilfe von Modellbetrachtungen der Reaktanten gefunden werden, insbesondere mit den Atomabständen zwischen einem sich im Verlaufe der Reaktion ausbildenden, an C(2)*endo*-ständigen O-Atom und den Substitutionszentren C(7) (**42**) und C(5) (**46**):  $C(2)-O_{endo} \dots C(7) > C(2)-O_{endo} \dots C(5)$ .

Vergleichende Modellbetrachtungen der vier gesättigten, unsubstituierten  $C_{12}$ -Diäther **6–9** sowie die Ergebnisse der intramolekularen Ätherbildungen durch Additions- und Substitutionsreaktionen weisen darauf hin, dass **7** (Gruppe B) der gespannteste und thermodynamisch ungünstigste Vertreter und 3,10-Dioxadiamantan (**9**, Gruppe D) das spannungsfreieste und stabilste Isomere darstellen. In Übereinstimmung mit obiger Betrachtung stehen die in zwei Fällen nachgewiesenen Isomerisierungen. Bei Behandlung des ungesättigten Gruppe-A-Diäthers **38** mit Wasserstoff und Pd/C wurde zu 29% **9** (Gruppe D) nebst mehreren nicht identifizierten Produkten erhalten, und nur bei Verwendung eines mit Äthylendiamin vergifteten Pd-Katalysators erfolgte die Hydrierung ohne Umlagerung des pentacyclischen Diäthergerüsts ( $\rightarrow$  **6**, Gruppe A, 84%; *Schema 5*). Das zweite Beispiel für die Bildung von **9** durch Umlagerung stellt die Behandlung des tetracyclischen Diols **47** mit konzentrierter Schwefelsäure in Benzol dar, wobei **9** in 44proz. Ausbeute erhalten wurde (*Schema 6*). Aufgrund der vorliegenden Resultate allein ist es schwierig, eine Aussage über die mechanistischen Vorgänge zu machen. Das Grundprinzip ist jedoch eine Isomerisierungstendenz zum spannungsfreieren und stabileren 3,10-Dioxadiamantangerüst (Gruppe D) ähnlich jener der rein carbocyclischen Analoga (vgl. [13] [14]). Derartige Isomerisierungen von pentacyclischen Diäthern zu isomeren ungespannteren Diäthern sind in der  $C_{10}$ - (**2**  $\rightarrow$  **1**; vgl. [2]: *Kap. 3.3*) und in der  $C_{11}$ -Reihe (**4**  $\rightarrow$  **5**; vgl. [1]: *Kap. 2.3*) experimentell bestätigt worden. In der  $C_{12}$ -Reihe ist demnach unter geeigneten Reaktionsbedingungen ebenfalls eine Umlagerung der unsubstituierten Diäther **6** (Gruppe A), **7** (Gruppe B) und **8** (Gruppe C) in ihr spannungsfreies Isomeres, das 3,10-Dioxadiamantan (**9**, Gruppe D), zu erwarten.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der pentacyclischen Diäther zeigen in den meisten Fällen breite und wenig strukturierte Absorptionslinien. Dies ist charakteristisch für starre Polycyclen, bei denen die Signale durch viele weitreichende Kopplungen aufgespalten werden. Auch jene Vertreter, bei denen infolge der Symmetrieeigenschaften (**6**:  $C_2$ ; **7**:  $C_i$ ; **9**:  $C_{2h}$ ; **38**:  $C_2$ ; **62**:  $C_{2h}$ ) eine Vereinfachung des Spektrums zu erwarten ist, zeigen oft nur komplexe Multiplette.

Diäther der Gruppe A unterscheiden sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diäthern anderer Gruppen dadurch, dass für die beiden an zwei Tetrahydrofuranringen sitzenden H-Kerne H-C(2) und H-C(3) eine Entschirmung in den Bereich von 3,1–3,55 ppm (ungesättigte **38**, **39** und **51**) bzw. nach 2,78 ppm (gesättigtes **6**) beobachtet wird. Die beiden anderen Brückenkopf-H-Kerne H-C(9) und H-C(10) absor-

bieren im Falle der ungesättigten Vertreter unterhalb 2,8 ppm und im Falle des gesättigten **6** bei 1,2–2,1 ppm zusammen mit den vier Methylengruppen.

Eine eindeutige Strukturzuordnung der vier gesättigten, unsubstituierten, pentacyclischen Diäther der Gruppen A (**6**), B (**7**), C (**8**) und D (**9**) ist anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren und der darin besonders zum Ausdruck kommenden Molekelsymmetrie möglich. Während für **9** mit seinen vier Linien und für **8** mit seinen zwölf Linien ein eindeutiger Strukturbeweis erbracht ist, müssen für die Zuordnung von **6** und **7** die  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren mitberücksichtigt werden. Beim Gruppe-A-Diäther **6** sind die beiden an zwei Tetrahydrofuranringen sitzenden H-Kerne gegenüber den beiden anderen Brückenkopf-H-Kernen leicht entschirmt (s. oben)<sup>15)</sup>, während beim Gruppe-B-Diäther **7** die 4 Brückenkopf-H-Kerne am zentralen Sechsring ungefähr die gleiche chemische Verschiebung (2,2–2,6 ppm) besitzen<sup>15)</sup>.

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

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [2] sowie folgende Ergänzungen: *Aufarbeiten* bedeutet (falls nicht näher beschrieben) Aufnehmen des Gemischs in einem organischen Lösungsmittel. Waschen der organischen Phase mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung bis zum Neutralpunkt. Trocknen über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  und Eindampfen im Rotationsverdampfer. – *UV.-Spektren* in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (falls nicht anders erwähnt). – *IR.-Spektren* in  $\text{CHCl}_3$  (falls nicht anders erwähnt). –  *$^1\text{H}$ -NMR.- und  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren* in  $\text{CDCl}_3$  (falls nicht anders erwähnt). Aufnahmebedingungen (Probenzuführung/Temp. des Einlasssystems) bei *Massenspektren* (MS.): A: *RMU-6M* (indirekt/200°); B: *RMU-6M* (direkt/Temp.angabe); C: *RMU-6D* (indirekt/200°); D: *RMU-6D* (indirekt/Temp.angabe).

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>, syn<sup>4,12</sup>, syn<sup>9,11-4,4,9,9</sup>-Tetrachlorpentacyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>8,10</sup>]dodecan-11,12-dion (**10**).* Zu einer Lösung von 1,06 g (6,62 mmol) Dien **12** [5] [6] in 8 ml  $\text{CHCl}_3$ <sup>16)</sup> wurden bei RT. 6,6 ml Benzol, 66g 50proz. wässrige NaOH-Lösung und 66 mg (0,29 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid gegeben und unter kräftigem Rühren innert 4 Std. 10 ml  $\text{CHCl}_3$  getropft. Nach 14 Std. wurden 10 ml  $\text{CHCl}_3$  und dann in Abständen von ca. 12 Std. je 1 ml  $\text{CHCl}_3$  langsam hinzugefügt. Nach 7 Tagen wurde mit *Celite* versetzt, das dunkelbraune Gemisch in einer *Soxhlet*-Apparatur mit  $\text{CHCl}_3$  18 Std. extrahiert, das Extrakt 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und das Rohprodukt in heissem Cyclohexan/ $\text{AcOEt}$  1:1 aufgenommen. Die unlöslichen Anteile wurden abzentrifugiert, die gelösten Anteile an 150 g Kieselgel in Cyclohexan/ $\text{AcOEt}$  1:1 chromatographiert. Dieses Vorgehen (Aufschlänmen, Abzentrifugieren, Chromatographieren) wurde noch 3mal wiederholt. Aus den Zentrifugaten resultierten 484 mg (22% bzw. 50% bzgl. Umsatz von **11** und **12**; vgl. auch Fussnote 5) **10**<sup>6)</sup> und aus den Chromatogrammen 864 mg (54%) **11** und 18 mg (2%) **12**. Smp. von **10** 220–221° (Zers.). – IR. (KBr): 3050w, 1798w, 1768s, 1755s, 1735m, 1715w, 1357w, 1267w, 1248m, 1192m, 1102m, 1040w, 1009m, 932s, 870w, 830s, 800s, 748m, 703w, 555m, 450m. – MS. (B, 110°): 328 (<1), 326 (<1), 324 (<1,  $M^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$ ), 293 (1), 291 (3), 289 (3), 265 (8), 263 (25), 261 (27), 227 (11), 225 (17), 199 (8), 197 (11), 175 (11), 167 (14), 165 (50), 164 (49), 162 (100), 151 (13), 149 (22), 135 (15), 133 (20), 128 (25), 127 (25), 123 (13), 121 (14), 115 (22), 111 (15), 109 (15), 101 (19), 99 (38), 89 (19), 87 (19), 85 (32), 77 (24), 75 (40), 73 (50), 63 (63), 55 (12), 51 (59), 39 (43).

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>, syn<sup>4,12-4,4,9,10</sup>-exo-Tetrachlortetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-11,12-dion (**13**).* – a) *In siedender AcOH.* Eine Suspension von 1,23 g (3,78 mmol) **10** in 130 ml AcOH wurde 16 Std. unter Rückfluss gekocht (Ölbad 125°), mit 350 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, 1 Std. bei RT. gerührt und filtriert. Der Rückstand wurde gut mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Trocknen und Eindampfen der Lösung und nach Umkristallisation des Rohprodukts (1,05 g) aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan resultierten 825 mg (67%) **13** und nach Einengen der Mutterlauge weitere 156 mg (13%) **13** vom Smp. 226–227°. – UV. ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): ca. 232 S (2330), 296 (87). – IR. (KBr): 3045w, 1782w, 1757w, 1740s, 1618m, 1348w, 1329w, 1289m, 1280w, 1253w, 1249w, 1230m, 1223m, 1192m, 1100m, 1056m, 1036m, 1005m, 990w, 967w, 946m, 933m, 900m, 845m, 830m, 797m, 760m, 747w, 728m, 710w, 654m, 567m, 444m, 431m, 411m, 382w. –  $^1\text{H}$ -NMR.: 2,30 und 2,41 (2 d, je J (3endo,5endo) = 8,5,  $\text{H}_{\text{endo-C}(3)}$  und  $\text{H}_{\text{endo-C}(5)}$ ); 2,85–3,1 (m,  $\text{W}_{1/2} \approx 10$ ,

<sup>16)</sup> Frisch durch *Alox* basisch filtriert.

H–C(2) und H–C(6)); 3,25–3,5 (*m*,  $W_{1/2} \approx 10$ , H–C(1) und H–C(7)); 4,92 (*m*,  $W_{1/2} \approx 2$ , H<sub>endo</sub>–C(10)); 6,07 (*d*,  $J(7,8) = 6$ , H–C(8)). – MS. (D, 180°): 328 (<1), 326 (<1), 324 (<1,  $M^+$ ), 293 (2), 291 (7), 164 (63), 162 (100), 151 (7), 149 (12), 133 (8), 128 (18), 127 (14), 99 (14), 63 (14), 51 (10), 39 (6).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (326,02) Ber. C 44,21 H 2,47 Cl 43,50% Gef. C 44,26 H 2,52 Cl 43,45%

b) *In siedendem 2-Methoxyäthanol*. Eine Suspension von 38 mg (0,12 mmol) **10** in 5 ml 2-Methoxyäthanol wurde 3 Std. unter Rückfluss erhitzt (Ölbad 140°). Nach Eindampfen i. V., Lösen des Rückstands in CHCl<sub>3</sub>, Filtration durch *Celite* und Eindampfen des Filtrats resultierten 37 mg (97%) **13**.

c) *In Chlorbenzol bei 130°*. Eine Suspension von 955 mg (2,93 mmol) **10** in 20 ml Chlorbenzol wurde 33 Std. bei 130° (Ölbadtemp.) gerührt. Eindampfen i. V., Lösen des Rückstands in warmem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts an 113 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 19:1 lieferten 20 mg (2%) **15** (s. unten) und 794 mg (83%) **13**<sup>17)</sup>.

*Herstellung von Essigsäure-[anti<sup>11,12</sup>,syn<sup>4,12</sup>-4,4,9-trichlor-11,12-dioxotetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-10-exo-yl]ester<sup>18)</sup> (14)*. Eine Suspension von 410 mg (1,26 mmol) **10** und 231 mg (1,38 mmol) AgOAc in 10 ml AcOH wurde 40 Std. unter Rückfluss erhitzt (Ölbad 130°). Nach Filtration durch *Celite*, gründlichem Spülen mit CHCl<sub>3</sub>, Waschen des Filtrats 2mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie 1mal mit H<sub>2</sub>O und Chromatographie des Rohprodukts (475 mg) an 60 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 12:1 resultierten 367 mg (83%) **14** vom Smp. 199–200° (nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 108°/0,01 Torr). – UV. (CH<sub>3</sub>CN): ca. 230 *S* (2580), 300 (75). – IR.: 1752<sub>s</sub>, 1633<sub>w</sub>, 1374<sub>m</sub>, 1353<sub>w</sub>, 1273<sub>w</sub>, 1102<sub>m</sub>, 1077<sub>w</sub>, 1054<sub>w</sub>, 1039<sub>m</sub>, 1023<sub>s</sub>, 987<sub>s</sub>, 941<sub>m</sub>, 922<sub>m</sub>, 899<sub>m</sub>, 885<sub>w</sub>, 838<sub>m</sub>, 820<sub>m</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,13 (*s*, CH<sub>3</sub>COO<sub>exo</sub>–C(10)); 2,27 und 2,38 (2 *d*, je  $J(3endo,5endo) = 8,5$ , H<sub>endo</sub>–C(3) und H<sub>endo</sub>–C(5)); 2,85–3,15 (*m*, H–C(1), H–C(2) und H–C(6)); 3,35 (*d* × *d* × *d*,  $J(7,8) = 7$ ,  $J(6,7) = 5$ ,  $J(1,7) = 3$ , H–C(7)); 5,70 (*m*,  $W_{1/2} \approx 1,5$ , H<sub>endo</sub>–C(10)); 6,21 (*d*,  $J(7,8) = 7$ , H–C(8)). – MS. (B, 90°): 352 (<1), 350 (<1), 348 (<1,  $M^+$ ), 255 (30), 253 (46), 225 (10), 164 (37), 162 (61), 157 (10), 151 (10), 149 (16), 144 (21), 133 (4), 115 (12), 99 (10), 75 (10), 73 (11), 63 (15), 51 (15), 43 (100), 39 (10).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (349,61) Ber. C 48,10 H 3,17 Cl 30,43% Gef. C 48,18 H 3,15 Cl 30,38%

*Herstellung von 2,3<sup>C(10)</sup>,6-Trichlor-4,2-(1-oxo-2-propeno)chroman<sup>19)</sup> (15)*. – a) *Aus 10 in Benzoessäure*. Erhitzen von 48 mg (0,15 mmol) **10** in 5,5 g Benzoessäure während 16 Std. auf 170°, Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub>, 3mal Waschen der organischen Phase mit 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und chromatographische Reinigung des Rohprodukts auf einer Kieselgel-DC-Platte in Benzol lieferte 28 mg (65%) **15** vom Smp. 148° (nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 70°/0,001 Torr). – UV.: 297 (1880), 338 *S* (600), 350 *S* (570), 370 *S* (400). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3070<sub>w</sub>, 1710<sub>s</sub>, 1663<sub>w</sub>, 1615<sub>w</sub>, 1580<sub>w</sub>, 1478<sub>s</sub>, 1438<sub>w</sub>, 1412<sub>m</sub>, 1371<sub>w</sub>, 1312<sub>w</sub>, 1292<sub>w</sub>, 1282<sub>w</sub>, 1258<sub>m</sub>, 1230<sub>w</sub>, 1212<sub>m</sub>, 1179<sub>w</sub>, 1168<sub>m</sub>, 1122<sub>m</sub>, 1099<sub>w</sub>, 1022<sub>m</sub>, 984<sub>s</sub>, 914<sub>m</sub>, 899<sub>s</sub>, 875<sub>m</sub>, 855<sub>m</sub>, 708<sub>w</sub>, 687<sub>m</sub>, 678<sub>m</sub>, 635<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 4,03 (*d*,  $J(3,4) = 4$ , ferner  $J(4,10) = 1$  und  $J(4,5) < 1$ , H–C(4)); 4,61 (*d* × *d*,  $J(3,4) = 4$ ,  $J(3,11) = 2,5$ , H–C(3)); 6,17 (*d* × *d*,  $J(10,11) = 10$ ,  $J(4,10) = 1$ , H–C(10)); 6,66 (*d* × *d*,  $J(10,11) = 10$ ,  $J(3,11) = 2,5$ , H–C(11)); 6,94 (*d*,  $J(7,8) = 8,5$ , H–C(8)); 7,17 (*d*,  $J(5,7) = 2,5$ , ferner  $J(4,5) < 1$ , H–C(5)); 7,27 (*d* × *d*,  $J(7,8) = 8,5$ ,  $J(5,7) = 2,5$ , H–C(7)). – <sup>13</sup>C-NMR.<sup>20)</sup>: 54,42 und 59,08 (2 *d*, C(3) und C(4)); 93,93 (*s*, C(2)); 118,79 und 128,42 (2 *s*, C(4a) und C(6)); 118,79 (*d*, C(8)); 128,14, 129,17 und 130,66 (3 *d*, C(5), C(7) und C(10)); 140,35 (*d*, C(11)); 149,48 (*s*, C(8a)); 190,29 (*s*, C(9)). – MS. (A): 292 (23), 290 (67), 288 (71,  $M^+$ ), 255 (58), 253 (90), 227 (65), 225 (100), 220 (11), 218 (32), 201 (16), 199 (25), 189 (41), 164 (12), 162 (27), 155 (15), 152 (19), 138 (17), 136 (28), 126 (31), 109 (21), 101 (12), 99 (17), 95 (13), 81 (15), 77 (28), 75 (30), 63 (48), 51 (19), 50 (19).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (289,56) Ber. C 49,77 H 2,44 Cl 36,74% Gef. C 49,65 H 2,50 Cl 36,72%

b) *Aus 10 ohne Lösungsmittel*. Unter N<sub>2</sub> wurden 84 mg (0,26 mmol) **10** 23 Std. auf ca. 190° erhitzt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie an 15 g Kieselgel in Benzol lieferten 50 mg (67%) **15**.

c) *Aus 13*. Unter gleichen Bedingungen wie unter b) wurden aus 36 mg (0,11 mmol) **13** nach 16 Std. 28 mg (87%) **15** erhalten.

17) Bei einer Ölbadtemp. von 140° wurde nach 32 Std. zu 12% **15** und zu 78% **13** erhalten. Bei Temp. von 110–120° dauerte die Reaktion mehrere Tage.

18) Der IUPAC-Name von **14** lautet: Essigsäure-[anti<sup>11,12</sup>,syn<sup>4,12</sup>-4,4,9-trichlor-11,12-dioxotetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-9-en-8-exo-yl]ester (Numerierung des Gerüsts auch anders als in *Schema 2*).

19) Der IUPAC-Name von **15** lautet: 2,8,11<sup>C(4)</sup>-Trichlor-2,6-methano-5,6-dihydro-2H-benz[*b*]oxocin-5-on.

20) Die Zuordnung der Signale erfolgte zum Teil unter Verwendung von Additionstabellen [15].

*Herstellung von anti*<sup>11,12</sup>,*syn*<sup>4,12</sup>-4,4,9,10*exo-Tetrachlor-11endo-hydroxytetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-12-on (16)*. Eine Suspension von 794 mg (2,44 mmol) **13** in 15 ml CH<sub>3</sub>OH wurde bei 0° mit einer Lösung von 800 mg (21,1 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 15 ml 2N wässrigem NaOH versetzt, 6 Std. bei RT. gerührt, wieder bei 0° mit 10 ml CH<sub>3</sub>OH und mit einer Lösung von 800 mg (21,1 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 10 ml 2N wässrigem NaOH versetzt und weitere 40 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> lieferte 787 mg (98%) **16** vom Smp. 210° (Zers.) nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – UV. (CH<sub>3</sub>CN): ca. 230 S (3610), 287 (36). – IR. (KBr): 3060w, 1736s, 1623w, 1447w, 1382m, 1345w, 1309w, 1298w, 1272w, 1251w, 1236m, 1210w, 1200m, 1190w, 1113s, 1105m, 1070w, 1063w, 1037m, 996w, 949m, 919m, 887w, 878m, 840m, 809s, 767m, 755w, 734m, 711w, 625m, 602m, 573w, 543w, 485w, 455w, 428w. – <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN): 2,55 und 2,66 (2 d, je *J*(3*endo*,5*endo*)=9,5, H<sub>endo</sub>-C(3) und H<sub>endo</sub>-C(5)); 2,73 und 2,80 (2 d, *J*(1,2)=*J*(6,7)=5, H-C(2) und H-C(6)); 3,07 (m, *W*<sub>1/2</sub>≈11, u. a. *J*(1,2)=5, H-C(1)); 3,19 (m, *W*<sub>1/2</sub>≈14, u. a. *J*(7,8)=7, *J*(6,7)=5, *J*(7,11*exo*)=1,5, H-C(7)); 2,2–3,0 (br., HO<sub>endo</sub>-C(11)); 4,35 (t, *J*(1,11*exo*)=*J*(7,11*exo*)=1,5, H<sub>exo</sub>-C(11)); 4,63 (d, *J*(1,10*endo*)≈1, H<sub>endo</sub>-C(10)); 6,10 (d, *J*(7,8)=7, H-C(8)). – MS. (B, 90°): 332 (1), 330 (5), 328 (11), 326 (9, M<sup>+</sup>), 293 (27), 291 (29), 275 (41), 273 (44), 257 (43), 255 (64), 247 (11), 245 (11), 240 (12), 239 (17), 238 (19), 237 (25), 229 (14), 227 (23), 219 (16), 211 (17), 209 (27), 204 (40), 202 (55), 193 (16), 191 (26), 175 (29), 169 (35), 167 (79), 164 (72), 162 (98), 151 (44), 149 (100), 141 (27), 131 (36), 129 (82), 128 (76), 127 (53), 125 (48), 115 (30), 111 (23), 101 (30), 99 (45), 94 (18), 87 (24), 81 (19), 77 (44), 75 (30), 73 (28), 69 (18), 65 (42), 63 (34), 57 (21), 55 (30), 51 (45), 43 (50), 39 (40).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (328,04) Ber. C 43,94 H 3,07 Cl 43,24% Gef. C 43,89 H 3,13 Cl 43,17%

*Herstellung von anti*<sup>11,12</sup>,*syn*<sup>4,12</sup>-4,4,9-*Trichlor-11endo-hydroxytetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-12-on (17)*. Zu einer Lösung von 50 mg (1,32 mmol) NaBH<sub>4</sub> und 10 mg (0,33 mmol) NaOH in 2 ml 65proz. wässrigem diglyme wurden 13,5 mg (0,041 mmol) **16** gegeben und 7½ Std. bei 55° gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und präp. DC. an Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferte 11 mg (91%) **17**, nebst 1 mg (ca. 9%) Gemisch der beiden Alkohole **18** und **19**<sup>21</sup>; Smp. von **17** 182° (Zers.) nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – UV. (CH<sub>3</sub>CN): 383 (60). – IR. (KBr): 3050w, 1737s, 1628m, 1437w, 1430w, 1378w, 1343w, 1291w, 1254w, 1212w, 1196w, 1186w, 1095s, 1080m, 1053w, 991w, 976w, 945m, 920w, 833w, 805m, 743w, 737w, 609m, 572w, 543w, 538w, 482w, 470w, 428w, 413w. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,4–3,0 (1 Hauptsignal bei 2,84 mit *W*<sub>1/2</sub>≈2) und 3,12 (*W*<sub>1/2</sub>≈14) (2m, 7 H und 1 H); 4,41 (m, *W*<sub>1/2</sub>≈4, H<sub>exo</sub>-C(11)); 4,91 (m, *W*<sub>1/2</sub>≈2, HO<sub>endo</sub>-C(11)); 5,93 (d, *J*(7,8)=7, ferner *J*<2, H-C(8)). – MS. (B, 75°): 296 (9), 294 (25), 292 (25, M<sup>+</sup>), 259 (16), 257 (23), 241 (64), 239 (93), 221 (17), 213 (11), 211 (16), 206 (18), 205 (20), 204 (51), 203 (39), 195 (13), 193 (25), 186 (11), 177 (20), 175 (49), 168 (100), 164 (42), 162 (54), 151 (26), 149 (38), 141 (25), 139 (21), 133 (46), 129 (69), 128 (58), 127 (43), 125 (42), 115 (40), 113 (34), 100 (36), 91 (28), 77 (79), 65 (66), 63 (36), 55 (33), 51 (66), 39 (70).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (293,59) Ber. C 49,09 H 3,78 Cl 36,23% Gef. C 49,13 H 3,82 Cl 36,20%

*6,12-Dichlor-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]irideca-5,12-dien-2endo-ol (18)*, Smp. 178–184° (Zers.) nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 105°/0,1 Torr. – UV. (CH<sub>3</sub>CN): ca. 220 S (4830). – IR.: 3555m, 2835w, 1632m, 1426m, 1366m, 1346m, 1308w, 1308w, 1014m, 1090s, 1068s, 1032s, 965m, 920s, 850w, 838w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,2–3,2 (m, 6 H); 3,20 (d, *J*(HO<sub>endo</sub>-C(2),2*exo*)=10,5, HO<sub>endo</sub>-C(2)); 4,04 (d × d, *J*(HO<sub>endo</sub>-C(2),2*exo*)=10,5, *J*(2*exo*,3)=5, ferner *J*≤1, H<sub>exo</sub>-C(2)); 4,34 (t, *J*(4,9)=*J*(8,9)≈3,5, H-C(9)); 4,50 (d × d, *J*(3,11)=6, *J*(11,13)=3, H-C(11)); 6,19 (m, *W*<sub>1/2</sub>≈10, u. a. *J*(4,5)≈5, H-C(5)); 6,48 (d × d, *J*(1,13)=8, *J*(11,13)=3, H-C(13)). – MS. (B, 80°): 260 (47), 258 (73, M<sup>+</sup>), 225 (30), 223 (88), 207 (12), 205 (36), 195 (34), 193 (19), 187 (35), 179 (27), 177 (43), 175 (23), 169 (33), 167 (32), 165 (25), 159 (27), 157 (19), 155 (33), 151 (31), 149 (38), 141 (67), 139 (46), 128 (100), 125 (45), 115 (87), 113 (45), 107 (19), 102 (38), 100 (84), 95 (80), 91 (68), 81 (27), 77 (74), 65 (68), 63 (25), 57 (17), 55 (24), 53 (28), 51 (57), 41 (24), 39 (79).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (259,14) Ber. C 55,62 H 4,67 Cl 27,37% Gef. C 55,51 H 4,71 Cl 27,28%

*6,12-Dichlor-10-oxotetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]irideca-6,12-dien-2endo-ol (19)*, Smp. 227–229° (Zers.) nach Sublimation bei 110°/0,07 Torr. – UV. (CH<sub>3</sub>CN): 225 (4580), 280 (64), 288 (60). – IR. (KBr): 3055w, 2850w, 2825w, 1646m, 1622m, 1419m, 1356m, 1316w, 1300w, 1267w, 1244w, 1212m, 1127m, 1100s, 1075m, 1046s, 1015s, 989m, 925s, 903s, 872w, 843m, 839m, 805m, 773m, 750w, 735m, 617w, 600w, 588m, 521w, 450w, 431w, 404w, 378w, 373w. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,3–2,65 (m, H-C(1), H-C(4) und H-C(8)); 2,69 (d × d, *J*(5*endo*,5*exo*)=17, *J*(4,5*exo*)=9, ferner *J*(5*exo*,7)<2, H<sub>exo</sub>-C(5)); 2,88 (m, *W*<sub>1/2</sub>≈12, u. a.

<sup>21)</sup> Zur Trennung der Konstitutionsisomeren **18** und **19** vgl. unten.

$J(3,11)=6$ ,  $J(2exo,3)=5$ ,  $J(3,4)\approx 5$ ,  $H-C(3)$ ; 3,67 (*d*,  $J(5endo,5exo)=17$ , ferner  $J(5endo,7)\approx 1,5$ ,  $H_{endo}-C(5)$ ); 4,27 (*d*,  $J(2exo,3)=5$ , ferner  $J\leq 1$ ,  $H_{exo}-C(2)$ ); 4,34 (*t*,  $J(4,9)=J(8,9)\approx 3,5$ ,  $H-C(9)$ ); 4,58 (*d*  $\times$  *d*,  $J(3,11)=6$ ,  $J(11,13)=3$ ,  $H-C(11)$ ); 4,80 (*m*,  $W_{1/2}\approx 20$ ,  $HO_{endo}-C(2)$ ); 5,80 (*d*  $\times$  *t*,  $J(7,8)=6,5$ ,  $J(5endo,7)=J(5exo,7)\approx 1,5$ ,  $H-C(7)$ ); 6,30 (*d*  $\times$  *d*,  $J(1,13)=8$ ,  $J(11,13)=3$ ,  $H-C(13)$ ). – MS. (A): 260 (16), 258 (25,  $M^+$ ), 242 (2,5), 240 (4), 231 (3), 229 (5), 225 (24), 223 (68), 207 (17), 205 (52), 187 (18), 179 (21), 177 (37), 169 (23), 165 (22), 163 (40), 154 (41), 146 (31), 141 (56), 139 (33), 129 (72), 128 (67), 125 (49), 115 (55), 112 (62), 100 (58), 95 (86), 91 (54), 89 (28), 85 (33), 83 (35), 81 (30), 77 (100), 68 (30), 65 (90), 63 (29), 55 (36), 51 (56), 43 (20), 41 (20), 39 (75).

$C_{12}H_{12}Cl_2O_2$  (259,14) Ber. C 55,62 H 4,67 Cl 27,37% Gef. C 55,68 H 4,71 Cl 27,25%

*Herstellung von anti*<sup>11,12</sup>,*syn*<sup>4,12-4,4,9</sup>-*Trichlor-10exo,11endo-dihydroxytetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-12-on (20)*. Eine Lösung von 205 mg (0,59 mmol) **14** in 20 ml CH<sub>3</sub>OH wurde zunächst eine Std. bei 0°, dann 7 Std. bei RT. in Intervallen von ca. 15 Min. portionenweise mit insgesamt 620 mg (16,3 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach weiteren 3 Std. Rühren bei RT., Einengen i. V. auf ca. 3 ml, Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und schnelle Chromatographie des Rohprodukts an 35 g Kieselgel in Cyclohexan/AcOEt 1:1 resultierte als Hauptprodukt 115 mg (63%) **20**, dessen Smp. nicht bestimmbar war; bei >145° erfolgte thermische Umwandlung. – IR. (KBr): 3060<sub>w</sub>, 1751<sub>s</sub>, 1625<sub>m</sub>, 1360<sub>w</sub>, 1340<sub>w</sub>, 1313<sub>w</sub>, 1288<sub>w</sub>, 1267<sub>w</sub>, 1247<sub>w</sub>, 1240<sub>w</sub>, 1226<sub>w</sub>, 1198<sub>m</sub>, 1188<sub>m</sub>, 1104<sub>s</sub>, 1085<sub>s</sub>, 1039<sub>m</sub>, 1010<sub>s</sub>, 991<sub>s</sub>, 961<sub>w</sub>, 938<sub>m</sub>, 910<sub>w</sub>, 880<sub>w</sub>, 838<sub>w</sub>, 810<sub>m</sub>, 798<sub>m</sub>, 760<sub>w</sub>, 735<sub>w</sub>, 709<sub>w</sub>, 628<sub>w</sub>, 605<sub>m</sub>, 568<sub>w</sub>, 538<sub>w</sub>, 474<sub>w</sub>, 462<sub>w</sub>, 430<sub>w</sub>, 393<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,89 und 2,96 (2 *d*, je  $J(3endo,5endo)=9$ ,  $H_{endo}-C(3)$  und  $H_{endo}-C(5)$ ); 2,8–3,0 (*m*,  $H-C(2)$  und  $H-C(6)$ ); 3,15–3,4 (*m*,  $W_{1/2}\approx 9$ ,  $H-C(1)$  und  $H-C(7)$ ); 4,69 (*m*,  $W_{1/2}\approx 2$ ,  $H_{endo}-C(10)$ ); 4,88 (*m*,  $W_{1/2}\approx 6$ ,  $H_{exo}-C(11)$ ); 4,4–5,6 und 7,1–7,6 (je br.,  $HO_{exo}-C(10)$  und  $HO_{endo}-C(11)$ ); 6,19 (*d*,  $J(7,8)=6,5$ ,  $H-C(8)$ ). – MS. (B, <100°): 312 (2), 310 (6), 308 (6,  $M^+$ , C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), 274 (29), 272 (42), 257 (22), 255 (34), 239 (5), 237 (13), 229 (12), 227 (19), 219 (14), 209 (12), 193 (11), 191 (11), 191 (29), 184 (33), 162 (26), 157 (25), 155 (69), 151 (22), 149 (34), 145 (40), 144 (35), 141 (35), 128 (100), 115 (41), 99 (17), 94 (41), 91 (21), 85 (18), 81 (24), 77 (36), 73 (27), 65 (26), 60 (37), 55 (22), 51 (31), 43 (42), 39 (41).

*Reduktion von 13 mit LiAlH<sub>4</sub> – a) In Äther, anschliessend Acetylierung*. Eine Suspension von 1,85 g (5,67 mmol) fein pulverisiertem **13** in 100 ml trockenem Äther wurde mit 230 mg (6,05 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 60 Min. unter Rückfluss erhitzt. Hydrolyse mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Zugabe von *Celite*, Verdünnen mit 200 ml Aceton, 30 Min. Rühren bei RT., Filtration durch *Celite* und Eindampfen des Filtrats i. V. lieferten ein rohes Gemisch **16/17**, welches direkt in 60 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:1 aufgenommen und 21 Std. bei RT. gerührt wurde. Nach Zugabe von 50 ml CH<sub>3</sub>OH bei 0°, 15 Min. Rühren, Eindampfen i. V. und Chromatographie des Rückstands an 200 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 1,34 g (64%) **22** und 364 mg (19%) **23**. *Essigsäure-[anti*<sup>11,12</sup>,*syn*<sup>4,12-4,4,9</sup>]-10exo-tetrachlor-12-oxotetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-11endo-yl]ester (22): Smp. (nach Umkristallisation aus Äthanol) nicht bestimmbar, bei >155° erfolgte eine thermische Umwandlung. – IR.: 1763<sub>s</sub>, 1750<sub>s</sub>, 1626<sub>w</sub>, 1371<sub>m</sub>, 1324<sub>w</sub>, 1306<sub>w</sub>, 1112<sub>w</sub>, 1061<sub>s</sub>, 1002<sub>w</sub>, 955<sub>m</sub>, 915<sub>m</sub>, 877<sub>w</sub>, 865<sub>w</sub>, 834<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,15 (*s*, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,44 (*m*,  $W_{1/2}\approx 2$ ,  $H_{endo}-C(3)$  und  $H_{endo}-C(5)$ ); 2,77 und 2,82 (2 *d*,  $J(1,2)=5$ ,  $J(6,7)=5$ ,  $H-C(2)$  und  $H-C(6)$ ); 3,18 (*m*,  $W_{1/2}\approx 12$ , u. a.  $J(1,2)=5$ ,  $J(1,11exo)=1,5$ ,  $J(1,10endo)\approx 1$ ,  $H-C(1)$ ); 3,32 (*m*,  $W_{1/2}\approx 16$ , u. a.  $J(7,8)=7$ ,  $J(6,7)=5$ ,  $J(7,11exo)=1,5$ ,  $H-C(7)$ ); 4,58 (*d*,  $J(1,10endo)\approx 1$ ,  $H_{endo}-C(10)$ ); 5,40 (*t*,  $J(1,11exo)=J(7,11exo)=1,5$ ,  $H_{exo}-C(11)$ ); 6,07 (*d*,  $J(7,8)=7$ ,  $H-C(8)$ ). – MS. (B, 85°)<sup>22</sup>): 372 (3), 370 (5), 368 (4,  $M^+$ , C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), 337 (6), 335 (18), 333 (19), 330 (8), 328 (16), 326 (13), 312 (4), 310 (8), 308 (6), 295 (7), 294 (9), 293 (20), 292 (23), 291 (21), 290 (20), 277 (20), 275 (57), 273 (59), 257 (22), 255 (33), 240 (14), 239 (20), 238 (19), 237 (25), 229 (12), 227 (21), 224 (22), 222 (27), 211 (18), 209 (25), 204 (17), 202 (27), 191 (20), 182 (19), 180 (30), 175 (22), 164 (66), 162 (100), 151 (57), 149 (95), 141 (20), 139 (22), 131 (29), 129 (63), 128 (84), 127 (62), 115 (32), 111 (30), 101 (35), 99 (57), 89 (28), 87 (26), 85 (22), 77 (52), 75 (50), 73 (40), 68 (62), 65 (35), 63 (46), 55 (19), 51 (59), 43 (≧ 100), 39 (47).

*Essigsäure-[anti*<sup>11,12</sup>,*syn*<sup>4,12-4,4,9</sup>]-trichlor-12-oxotetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodec-8-en-11endo-yl]ester (23). Smp. 166–168° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan. – IR.: 1763<sub>s</sub>, 1743<sub>s</sub>, 1638<sub>m</sub>, 1435<sub>m</sub>, 1405<sub>w</sub>, 1373<sub>s</sub>, 1349<sub>w</sub>, 1112<sub>m</sub>, 1100<sub>w</sub>, 1053<sub>s</sub>, 999<sub>w</sub>, 990<sub>w</sub>, 981<sub>w</sub>, 953<sub>m</sub>, 920<sub>m</sub>, 905<sub>w</sub>, 867<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,15 (*s*, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,3–2,5 (*AB*-System,  $J(3endo,5endo)\approx 9$ ,  $H_{endo}-C(3)$  und  $H_{endo}-C(5)$ ); 2,55–3,3 (*m*, 6 H); 5,17 (*m*,  $W_{1/2}\approx 5$ ,  $H_{exo}-C(11)$ ); 5,91 (*d*,  $J(7,8)=7$ , ferner  $J<2$ ,  $H-C(8)$ ). – MS. (B, 90°)<sup>22</sup>): 338 (3), 336 (9), 334 (8,  $M^+$ , C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), 301 (4), 299 (6), 296 (7), 294 (21), 292 (23), 278 (4), 276 (13), 274 (13), 259 (11), 257 (17), 241 (66), 239 (100), 206 (13), 205 (13), 204 (37), 203 (28), 182 (14), 180 (22), 177

<sup>22</sup>) Die Intensitäten sind in % des zweitgrössten Signals angegeben.

(13), 175 (36), 168 (51), 164 (29), 162 (37), 151 (18), 149 (28), 141 (15), 139 (13), 131 (21), 129 (63), 128 (42), 127 (30), 125 (30), 115 (28), 113 (26), 101 (19), 99 (26), 91 (15), 83 (19), 77 (54), 75 (20), 73 (17), 65 (31), 63 (22), 55 (14), 51 (39), 43 ( $\gg 100$ ), 39 (31).

b) *In THF bei wiederholter, portionenweiser LiAlH<sub>4</sub>-Zugabe.* Eine Lösung von 825 mg (2,53 mmol) **13** in 30 ml trockenem THF wurde mit 27 mg (0,71 mmol) LiAlH<sub>4</sub>, nach 5½, 6½, 9 bzw. 12 Std. je mit weiteren 30 mg (0,79 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und insgesamt 17 Std. unter Rückfluss erhitzt. Hydrolyse mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Zugabe von *Celite*, Filtration durch *Celite*, gründliches Waschen des Rückstands mit CHCl<sub>3</sub>, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts (757 mg) an 95 g Kieselgel und der daraus resultierenden Mischfraktionen an 26 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferten insgesamt 442 mg (53%) **16** und 191 mg (26%) **17**.

c) *In THF bei grossem LiAlH<sub>4</sub>-Überschuss.* Eine Lösung von 260 mg (0,80 mmol) **13** in 10 ml trockenem THF wurde mit 580 mg (15,3 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Zugabe von *Celite*, Hydrolyse mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 Std. Rühren bei RT., Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts (198 mg) an 29 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferten 43 mg (21%) **18/19**<sup>21</sup>) und 73 mg (35%) **21** sowie 27 mg Gemisch mehrerer, nicht weiter identifizierter, polarer Komponenten. anti<sup>11,12</sup>,syn<sup>4,12</sup>-4ξ,9-Dichlortetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodeca-8-en-1-endo,12endo-diol (**21**): Smp. 168° nach Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/Hexan. – IR. (KBr): 3060w, 3045w, 1637m, 1484w, 1427m, 1420w, 1365m, 1348m, 1317m, 1238m, 1223w, 1112m, 1099m, 1083s, 1053m, 1022m, 993w, 961m, 942m, 915m, 900w, 885w, 825m, 804m, 768m, 732w, 638w, 567m, 503w, 445w. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,15–2,3 (AB-System, J(3endo,5endo) ≈ 9, H<sub>endo</sub>-C(3) und H<sub>endo</sub>-C(5)); 2,4–2,8 (m, H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 2,77 (d × d, J(10endo,10exo) = 16, J(1,10exo) ≈ 6, H<sub>exo</sub>-C(10)); 3,09 (d, J(10endo,10exo) = 16, H<sub>endo</sub>-C(10)); 3,83 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 4, H-C(4)); 3,97 (W<sub>1/2</sub> ≈ 10, bei D<sub>2</sub>O-Zusatz W<sub>1/2</sub> ≈ 8) und 4,57 (W<sub>1/2</sub> ≈ 8, bei D<sub>2</sub>O-Zusatz W<sub>1/2</sub> ≈ 5) (2 m, H<sub>exo</sub>-C(11) und H<sub>exo</sub>-C(12)); ca. 6,05 und 6,52 (u. a. J = 4) (2 m, HO<sub>endo</sub>-C(11) und HO<sub>endo</sub>-C(12)); 6,10 (d, J(7,8) = 7, ferner J < 2, H-C(8)). – MS. (B, 90°): 262 (1,5), 260 (2, M<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 244 (7), 242 (11), 226 (8), 224 (13), 209 (10), 207 (27), 191 (18), 189 (53), 179 (14), 171 (21), 154 (29), 153 (52), 152 (45), 151 (67), 143 (31), 141 (24), 129 (37), 128 (42), 126 (30), 117 (45), 115 (67), 113 (55), 107 (25), 105 (25), 103 (27), 101 (20), 100 (20), 95 (83), 91 (81), 79 (41), 77 (100), 65 (50), 57 (29), 55 (35), 53 (25), 51 (31), 41 (59), 39 (46).

d) *In 1,2-Dimethoxyäthan (DME).* Eine Lösung von 95 mg (0,29 mmol) **13** in 7 ml trockenem DME<sup>23</sup>) wurde mit 200 mg (5,26 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 100 Min. unter Rückfluss erhitzt (Ölbad 110°). Zugabe von *Celite*, Hydrolyse mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, gründliches Waschen des Rückstandes mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts (81 mg) an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferten 25 mg (33%) **18/19**<sup>21</sup>) und 9 mg (12%) **21** sowie 4 polare, nicht weiter identifizierte Nebenprodukte in geringen Ausbeuten.

*Herstellung von syn<sup>4,7</sup>-4ξ,9-Dichlor-8-oxapentacyclo[7.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridecan-12endo-ol (**24**).* Eine Suspension von 31 mg (0,12 mmol) **21** und 6 mg (0,035 mmol) *p*-TsOH in 5 ml Benzol wurde 8 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Filtration durch 15 g Kieselgel in CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 100:1 resultierten 30 mg (97%) **24** Smp. 176–177° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan. – IR.: 3620m, 3490w br., 1457w, 1442w, 1408w, 1382m, 1371w, 1350w, 1335w, 1119m, 1082s, 1050m, 1015w, 984m, 965m, 945m, 925m, 900s, 843m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,83 (d, J(3endo,4) bzw. J(4,5endo) = 1,5, H<sub>endo</sub>-C(3) und H<sub>endo</sub>-C(5)); 2,1–2,5 (m, 9 H); 3,26 (t, J(3endo,4) = J(4,5endo) = 1,5, H-C(4)); 3,82 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 10, H-C(7)); 4,00 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 1, u. a. J(HO<sub>endo</sub>-C(12),12exo) ≈ 5, H<sub>exo</sub>-C(12)). – MS. (B, <90°): 262 (<1), 260 (1, M<sup>+</sup>), 244 (5), 242 (7), 227 (9), 226 (9), 225 (25), 224 (17), 209 (32), 207 (95), 189 (17), 179 (15), 171 (21), 153 (15), 149 (15), 143 (26), 141 (18), 139 (18), 129 (100), 125 (20), 119 (17), 117 (46), 115 (27), 113 (38), 112 (35), 107 (13), 105 (33), 103 (25), 95 (86), 91 (51), 81 (69), 79 (47), 77 (53), 67 (23), 65 (27), 57 (17), 55 (15), 53 (14), 51 (19), 43 (58), 41 (45), 39 (24).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (261,16) Ber. C 55,19 H 5,40 Cl 27,12% Gef. C 55,09 H 5,52 Cl 26,96%

*Herstellung des Gemischs von Essigsäure-[anti<sup>11,12</sup>-4,5exo,9,10exo-tetrachlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,8-dien-1-endo-yl]ester (**25**) und Essigsäure-[anti<sup>11,12</sup>-3exo,4,9,10exo-tetrachlor-12-oxo-*

<sup>23</sup>) Frisch über LiAlH<sub>4</sub> destilliert.

tricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-4,8-dien-11endo-yl]ester<sup>24</sup>) (**26**). Eine Lösung von 1,34 g (3,62 mmol) **22** in 130 ml AcOH wurde 23 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen und Chromatographie des Rückstands an 180 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 1,22 g (91%) **25/26**, Smp. 219–220° nach Umkristallisation aus Äther. – IR.: 1750s, 1640w, 1632w, 1373m, 1338w, 1318w, 1130w, 1105w, 1072s, 1060w, 1048m, 997w, 985w, 964m, 927m, 911w, 872w, 860m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,21 (s, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,9–3,1, 3,05–3,2 und 3,25–3,45 (3 m, Verhältnis 1:2:1, H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 4,43 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 2, H<sub>endo</sub>-C(10)); 4,97 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 2, H<sub>endo</sub>-C(5) (**25**) und H<sub>endo</sub>-C(3) (**26**)); 5,4–5,5 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 6, H<sub>exo</sub>-C(11)); 6,00 und 6,02 (2 d, J = 6,5 bzw. J = 7, H-C(3) und H-C(8) (**25**) sowie H-C(5) und H-C(8) (**26**)). – MS. (B, 95°)<sup>22</sup>): 372 (8), 370 (17), 368 (13, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), 337 (2), 335 (6), 333 (6), 277 (32), 275 (97), 273 (100), 257 (15), 255 (23), 240 (17), 239 (24), 238 (26), 237 (30), 220 (10), 219 (11), 204 (11), 202 (26), 191 (12), 175 (10), 168 (13), 165 (17), 164 (12), 163 (29), 162 (18), 139 (13), 128 (63), 101 (15), 99 (25), 77 (23), 75 (22), 73 (15), 65 (19), 63 (21), 51 (26), 43 (≥ 100), 39 (19).

Herstellung des Gemischs von Essigsäure-[anti<sup>11,12-4,5exo,9-trichlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,8-dien-11endo-yl]ester (**27**) und Essigsäure-[anti<sup>11,12-3exo,4,9-trichlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-4,8-dien-11endo-yl]ester<sup>25</sup>) (**28**). Eine Lösung von 292 mg (0,87 mmol) **23** in 30 ml AcOH wurde 23 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen und Chromatographie des Rückstands an 40 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 263 mg (90%) **27/28** (ca. 1:1<sup>26</sup>), Smp. 242–243° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan. – UV.: 295 (50). – IR.: 1745s, 1645m, 1436w, 1374m, 1127w, 1105w, 1078w, 1056m, 1047m, 1017w, 989w, 972w, 965w, 923w, 908w, 870w, 828w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,19 (s, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,25–2,55 und 2,75–3,25 (2 m, Verhältnis 1:5, 2 H-C(10), H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 4,9–5,0 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 3, H<sub>endo</sub>-C(5) (**27**) und H<sub>endo</sub>-C(3) (**28**)); 5,05–5,25 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 5, H<sub>exo</sub>-C(11)); 5,86 und 5,86 (2 m, je W<sub>1/2</sub> ≈ 11, u. a. J(7,8) = 5, H-C(8)); 5,99 und 6,04 (2 d, J(2,3) bzw. J(5,6) = 6, H-C(3) (**27**) und H-C(5) (**28**)). – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,08 (CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,2–2,55 und 2,7–3,35 (2 m, Verhältnis 1:5, 2 H-C(10), H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 5,15–5,3 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 5, H<sub>exo</sub>-C(11)); 5,35–5,5 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 3, H<sub>endo</sub>-C(5) (**27**) und H<sub>endo</sub>-C(3) (**28**)); 5,83 und 5,89 (2 m, je W<sub>1/2</sub> ≈ 10, u. a. J(7,8) = 6, H-C(8)); 6,03 und 6,09 (2 d, J(2,3) bzw. J(5,6) = 6, H-C(3) (**27**) und H-C(5) (**28**)). – MS. (B, 80°)<sup>22</sup>): 338 (4), 336 (13), 334 (13, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), 301 (1), 299 (2), 278 (6), 276 (16), 274 (18), 259 (1), 257 (2), 241 (64), 239 (100), 223 (3), 221 (6), 213 (5), 211 (8), 206 (9), 205 (12), 204 (26), 203 (19), 177 (19), 175 (33), 168 (25), 164 (22), 162 (32), 149 (13), 141 (15), 139 (15), 129 (89), 128 (71), 115 (30), 113 (34), 112 (30), 102 (19), 101 (17), 100 (27), 99 (16), 77 (50), 65 (34), 63 (18), 51 (30), 43 (≥ 100), 39 (24).</sup></sup>

Thermolyse von Alkohol **16**. – a) In siedendem Chlorbenzol. Eine Suspension von 400 mg (1,22 mmol) **16** in 40 ml Chlorbenzol wurde 12 Tage unter Rückfluss erhitzt (Ölbad 140°) und i. v. eingedampft. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> und weitere Reinigung durch Filtration an Kieselgel in AcOEt/Hexan 4:1 lieferten 226 mg (63%) **29**. Chromatographie der Mutterlauge an 20 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 34 mg (9%) **30** und weitere 51 mg (14%) 6,7exo,12-Trichlor-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11,0</sup>.4.9]trideca-5,12-dien-2-on (**29**), Smp. 216° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 95°/0,005 Torr. – UV.: ca. 220 S (8980), 290 (262). – IR.: 1740s, 1627m, 1368w, 1345m, 1305w, 1110m, 1080m, 1070m, 1052m, 1026s, 994m, 972w, 936s, 900m, 856m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,83 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 6, H-C(8)); 2,90 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 14, u. a. J(1,13) = 8, H-C(1)); 3,22 (t × d, J(3,4) = J(3,11) ≈ 6, J(1,3) = 2, H-C(3)); 3,36 (m, u. a. J(3,4) ≈ 6, J(4,5) = 5,5, J(4,9) ≈ 4, H-C(4)); 4,36 (d, J(7endo,8) = 2, H<sub>endo</sub>-C(7)); 4,71 (d × d, J(3,11) = 6, J(11,13) = 3, H-C(11)); 5,01 (t, J(4,9) = J(8,9) ≈ 4, H-C(9)); 6,01 (d, J(4,5) = 5,5, H-C(5)); 6,25 (d × d, J(1,13) = 8, J(11,13) = 3, H-C(13)). – MS. (B, 80°): 294 (9), 292 (29), 290 (30, M<sup>+</sup>), 229 (9), 227 (14), 201 (7), 199 (16), 197 (12), 193 (5), 191 (15), 175 (66), 173 (100), 165 (14), 163 (40), 162 (18), 159 (14), 137 (11), 128 (53), 127 (40), 125 (29), 115 (19), 100 (14), 99 (15), 77 (16), 75 (14), 73 (11), 63 (18), 51 (21), 39 (12).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (291,575) Ber. C 49,43 H 3,11 Cl 36,48% Gef. C 49,45 H 3,16 Cl 36,38%

5exo,6,12-Trichlor-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11,0</sup>.4.9]trideca-6,12-dien-2-on (**30**), Smp. 185° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 100°/0,01 Torr. – UV.: 239 (4990), 298 (428). – IR.: 1739s, 1632m, 1370w, 1348w, 1315w, 1290w, 1112m, 1075m, 1055s, 1031m, 1017m, 1002m, 940s,

24) Der IUPAC-Name von **26** lautet: Essigsäure-[anti<sup>11,12-4,5exo,8exo,9-tetrachlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,9-dien-11endo-yl]ester.</sup>

25) Der IUPAC-Name von **28** lautet: Essigsäure-[anti<sup>11,12-4,5exo,9-trichlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,9-dien-11endo-yl]ester.</sup>

26) Verhältnis mittels <sup>1</sup>H-NMR.-Spektroskopie ermittelt.

928m, 903m, 890m, 872w, 856m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,8–3,05 (m, H–C(1) und H–C(8)); 3,25 (t × d, J(3,4)=J(3,11)=6, J(1,3)=2, H–C(3)); 3,45 (d × d × d, J(3,4)=6, J(4,9)=4, J(4,8)=2,5, H–C(4)); 4,68 (d × d, J(3,11)=6, J(11,13)=3, H–C(11)); 4,71 (m, W<sub>1/2</sub> < 2, H<sub>endo</sub>-C(5)); 4,77 (t, J(4,9)=J(8,9)=4, H–C(9)); 5,97 (d, J(7,8)=7, H–C(7)); 6,13 (d × d, J(1,13)=8, J(11,13)=3, H–C(13)). – MS. (B, < 80°): 294 (4), 292 (12), 290 (12, M<sup>+</sup>), 257 (2), 255 (3), 146 (13), 144 (29), 136 (2), 130 (30), 128 (100), 51 (13), 39 (9).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (291,575) Ber. C 49,43 H 3,11 Gef. C 49,23 H 3,18

b) In siedender AcOH. Eine Lösung von 230 mg (0,70 mmol) **16** in 15 ml AcOH wurde 30 Std. unter Rückfluss erhitzt, nach Erkalten mit 300 ml H<sub>2</sub>O verdünnt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Waschen der org. Phase je 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- sowie ges. NaCl-Lösung und Chromatographie des Rohprodukts an 35 g Kieselgel in Äther/Hexan 1:1 lieferten 125 mg (61%) **29/30** sowie 54 mg (21%) **25/26**. Das Gemisch **29/30** konnte durch weitere Chromatographie an 35 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 24 mg (12%) **30**, 32 mg (16%) **29/30** und 57 mg (28%) **29** aufgetrennt werden.

c) Ohne Lösungsmittel 30 Min. bei 250°. Im verschlossenen Glasrohr wurden 8,2 mg (0,025 mmol) **16** 30 Min. auf ca. 250° erhitzt. Präp. DC. des Rohprodukts an Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 1 mg (13%) **30**, 4,5 mg (61%) **29** und 1 mg (13%) **31**.

d) Ohne Lösungsmittel 80 Min. bei 250°. Im verschlossenen Glasrohr wurden 99 mg (0,30 mmol) **16** 80 Min. auf ca. 250° erhitzt. Chromatographie des Rohprodukts an 27 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 61 mg (70%) 2,3<sup>c(10)</sup>, 6-Trichlor-4,2-(endo-hydroxy-2-propeno)chroman<sup>27)</sup> (**31**), Smp. 142° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3580m, 3440w br., 3040w, 1480s, 1414w, 1393m, 1290w, 1266m, 1228m, 1185m, 1124m, 1091w, 1070m, 1064m, 1020m, 988m, 977s, 922m, 905s, 881m, 859w, 677m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,66 (d, J(HO<sub>endo</sub>-C(9),9exo)=10,5, HO<sub>endo</sub>-C(9)); 3,49 (d × d, J(4,9exo)=4,5, J(3,4)=4, ferner J < 2, H–C(4)); 4,60 (d × d, J(3,4)=4, J(3,11)=1,5, H–C(3)); 4,99 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 20, u. a. J(HO<sub>endo</sub>-C(9),9exo)=10,5, J(4,9exo)=4,5, H<sub>exo</sub>-C(9)); 5,72 und 5,86 (2 d, je J(10,11)=10, ferner 2 J je 1,5, H–C(10) und H–C(11)); 6,86 (d, J(7,8)=8,5, H–C(8)); 7,12 (d, J(5,7)=2,5, H–C(5)); 7,20 (d × d, J(7,8)=8,5, J(5,7)=2,5, H–C(7)). – MS. (B, 80°): 294 (30), 292 (95), 290 (99, M<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 276 (21), 274 (67), 272 (69), 257 (51), 255 (78), 239 (34), 237 (53), 227 (18), 221 (25), 219 (68), 204 (22), 202 (67), 199 (17), 193 (34), 191 (100), 184 (32), 173 (21), 168 (43), 152 (20), 140 (40), 138 (25), 128 (77), 127 (55), 110 (21), 101 (22), 99 (24), 89 (22), 77 (37), 75 (43), 63 (46), 51 (46), 39 (26).

Thermische Behandlung von Alkohol **17**. Im zugeschmolzenen Glasrohr wurden 126 mg (0,43 mmol) **17** 30 Min. auf ca. 250° erhitzt. Chromatographie des Rohprodukts an 27 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 42 mg (38%) **33**, 5 mg (4%) **32/33** und 49 mg (44%) 6,12-Dichlor-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]trideca-5,12-dien-2-on (**32**), Smp. 210–211° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 100°/0,005 Torr. – UV.: ca. 230 S (4000), 289 (277). – IR.: 2845w, 1738s, 1646m, 1628m, 1435m, 1365m, 1351w, 1338m, 1308w, 1111m, 1075m, 1060s, 1030s, 991w, 967w, 937s, 905m, 882w, 863w, 842m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,31 (d, J(7endo,7exo)=18, ferner J(7endo,8)=1,5, H<sub>endo</sub>-C(7)); 2,53 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 11, u. a. J(7exo,8)=4,5, J(8,9) ≈ 3, H–C(8)); 2,73 (d × d × d, J(7endo,7exo)=18, J(7exo,8)=4,5, J(5,7exo)=2,5, ferner J=1,5, H<sub>endo</sub>-C(7)); 2,87 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 13, u. a. J(1,13)=8, H–C(1)); 3,15 (t, J(3,4)=J(3,11)=5,5, ferner J=2, H–C(3)); 3,25 (m, u. a. J(3,4)=J(4,5)=5,5, J(4,9)=4, H–C(4)); 4,52 (d × d, J(4,9)=4, J(8,9) ≈ 3, ferner J ≈ 1, H–C(9)); 4,65 (d × d, J(3,11)=5,5, J(11,13)=3,5, H–C(11)); 5,76 (d × d, J(4,5)=5,5, J(5,7exo)=2,5, H–C(5)); 6,25 (d × d, J(1,13)=8, J(11,13)=3,5, H–C(13)). – MS. (B, 80°): 258 (30), 256 (47, M<sup>+</sup>), 193 (17), 165 (20), 163 (14), 157 (12), 141 (33), 139 (100), 129 (39), 128 (48), 125 (16), 115 (20), 103 (12), 102 (13), 100 (22), 91 (19), 77 (27), 65 (22), 63 (14), 51 (24), 39 (17).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (257,13) Ber. C 56,05 H 3,92 Cl 27,58% Gef. C 56,04 H 4,08 Cl 27,45%

6,12-Dichlor-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]trideca-6,12-dien-2-on (**33**), Smp. 213° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 100°/0,005 Torr. – UV.: 236 (4850), 296 (435). – IR.: 2840w, 1738s, 1651m, 1632m, 1433m, 1371m, 1348m, 1290w, 1271w, 1105m, 1088w, 1072w, 1053s, 1032m, 1022m, 997m, 940s, 931m, 903m, 840m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,45–3,25 (m, 6 H); 4,52 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 8, H–C(9)); 4,64 (d × d, J(3,11)=5, J(11,13)=3,5, H–C(11)); 5,81 (d × t, J(7,8)=6,5, J(5endo,7)=J(5exo,7)=1, H–C(7)); 6,13 (d × d, J(1,13)=8, J(11,13)=3,5, H–C(13)). – MS. (B, 90°)<sup>28)</sup>: 258 (56), 256 (84, M<sup>+</sup>), 240 (1), 238 (1,5), 230 (20), 228 (31), 223 (18), 221 (52), 205 (2), 203 (5), 195 (9), 193 (29), 150 (49), 146 (26), 144 (77),

<sup>27)</sup> Der IUPAC-Name von **31** lautet: 2,8,11<sup>c(4)</sup>-Trichlor-2,6-methano-5,6-dihydro-2H-benz[b]oxocin-5endo-ol.

<sup>28)</sup> Die Intensitäten sind in % des Signals bei m/z = 77 angegeben.



130 (260), 128 (730), 116 (40), 115 (42), 112 (44), 109 (26), 102 (42), 100 (62), 95 (88), 91 (30), 89 (30), 81 (66), 77 (100), 71 (45), 65 (84), 51 (91), 39 (64).

$C_{12}H_{10}Cl_2O_2$  (257,13) Ber. C 56,05 H 3,92% Gef. C 56,05 H 4,04%

*Thermische Behandlung von Alkohol 20.* Im geschlossenen Glasrohr wurden 50 mg (0,16 mmol) **20** 30 Min. auf 160° erhitzt. Nach Zugabe von  $CHCl_3$ , Filtration durch Papier und Eindampfen des Filtrats resultierten 42 mg (96%) rohes Gemisch von **34**<sup>29</sup> und **35**<sup>29</sup> (Verhältnis ca. 18:11). *6,12-Dichlor-7-oxo-hydroxy-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]trideca-5,12-dien-2-on (34):* Smp. 198–199° nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan. – IR. (KBr): 3070w, 1738s, 1638m, 1628m, 1358w, 1340w, 1330w, 1290w, 1265w, 1242w, 1225w, 1205w, 1170w, 1115m, 1080w, 1060s, 1045m, 1028s, 996m, 992m, 959w, 935s, 902m, 872w, 858w, 825m, 785w, 746m, 710w, 650w, 517w, 471w, 440w, 423w, 382w, 358w. – <sup>1</sup>H-NMR. ( $D_5$ -Py): 2,82 (m,  $W_{1/2} \approx 8$ , H-C(8)); 3,04 (m,  $W_{1/2} \approx 12$ , u. a.  $J(1,13) = 8$ , H-C(1)); 3,2–3,4 (m, H-C(3) und H-C(4)); 4,40 (d,  $J(7endo,8) = 2$ , H<sub>endo</sub>-C(7)); 4,82 (d × d,  $J(3,11) = 6$ ,  $J(11,13) = 3,5$ , H-C(11)); ca. 4,82 (m,  $W_{1/2} \approx 7$ , HO<sub>exo</sub>-C(7)); 5,17 (m,  $W_{1/2} \approx 8$ , H-C(9)); 6,02 (d,  $J(4,5) = 6$ , H-C(5)); 6,34 (d × d,  $J(1,13) = 8$ ,  $J(11,13) = 3,5$ , H-C(13)). – MS. (B, <100°): 276 (7), 274 (38), 272 (59,  $M^+$ ,  $C_{12}H_{10}Cl_2O_3$ ), 245 (3), 243 (4), 239 (2), 237 (5), 221 (<1), 219 (2), 211 (3), 209 (10), 193 (4), 191 (12), 163 (12), 157 (32), 155 (100), 147 (14), 145 (14), 141 (18), 137 (11), 128 (19), 119 (14), 115 (21), 51 (13), 43 (9), 39 (13).

*6,12-Dichlor-5-oxo-hydroxy-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]trideca-6,12-dien-2-on (35):* Smp. 183–184° nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan und Sublimation bei 100°/0,01 Torr. – UV.: 238 (4500), 296 (420). – IR.: 3585m, 3450w br., 1740s, 1635m, 1375w, 1353w, 1315w, 1288w, 1180w, 1110m, 1081w, 1062m, 1050m, 1032s, 1008m, 1000m, 989m, 944s, 914m, 901m, 880m, 861m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,75 (d,  $J(5endo,HO_{exo}-C(5)) = 3,5$ , HO<sub>exo</sub>-C(5)); 2,84 (m,  $W_{1/2} \approx 12$ , H-C(8)); 2,95 (m,  $W_{1/2} \approx 13$ , u. a.  $J(1,13) = 8$ , H-C(1)); 3,05–3,35 (m, H-C(3) und H-C(4)); 4,35 (d,  $J(5endo,HO_{exo}-C(5)) = 3,5$ , H<sub>endo</sub>-C(5)); 4,67 (d × d,  $J(3,11) = 5$ ,  $J(11,13) = 3,5$ , H-C(11)); ca. 4,67 (m,  $W_{1/2} \approx 8$ , H-C(9)); 5,95 (d,  $J(7,8) = 7$ , H-C(7)); 6,12 (d × d,  $J(1,13) = 8$ ,  $J(11,13) = 3,5$ , H-C(13)). – MS. (B, 75°): 276 (2), 274 (12), 272 (18,  $M^+$ ), 256 (2), 254 (3), 239 (3), 237 (8), 221 (1), 219 (2), 211 (1), 209 (3), 193 (2), 191 (5), 145 (28), 144 (32), 130 (28), 128 (100), 116 (17), 115 (18), 81 (17), 77 (17), 51 (16), 39 (16).

$C_{12}H_{10}Cl_2O_3$  (273,13) Ber. C 52,77 H 3,69 Cl 25,96% Gef. C 52,82 H 3,69 Cl 25,81%

*Herstellung von syn<sup>3,13</sup>-3,3,10-Trichlor-12-oxapentacyclo[6.5.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,13</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridec-9-en-7-on (37).* Zu einem Gemisch von 1,31 g (6,28 mmol) **36** [1], 63 mg (0,28 mmol) Triäthylbenzylammoniumchlorid, 5 ml Benzol und 63 g 50proz. wässriger NaOH-Lösung wurden bei RT. unter kräftigem Rühren langsam 9,9 ml (123 mmol)  $CHCl_3$ <sup>16</sup> getropft. Nach 88 Std. wurde das braune Gemisch mit 400 ml  $CHCl_3$  und Celite versetzt, 30 Min. gerührt, filtriert und das Filtrat mit  $CHCl_3$  aufgearbeitet. Chromatographie des Rohprodukts an 110 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 9:1 lieferte 389 mg (21%) **37** nebst 132 mg (10%) **36**. Smp. von **37** 160–161° nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan. – IR.: 1744s, 1628m, 1368w, 1340m, 1293w, 1163w, 1111m, 1096m, 1069m, 1051m, 1035m, 1023m, 998m, 963m, 942m, 910m, 902m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,98 und 2,19 (2 d, je  $J(2endo,4endo) = 7,5$ , H<sub>endo</sub>-C(2) und H<sub>endo</sub>-C(4)); 2,60 (d × d,  $J(1,13) = 4,5$ ,  $J(1,5)$  oder  $J(1,8) = 3$ , H-C(1)); 3,02 (m,  $W_{1/2} \approx 16$ , u. a.  $J(8,9) = 8$ , H-C(8)); 3,05–3,4 (m, H-C(5) und H-C(6)); 4,77 (d × d,  $J(6,11) = 5,5$ ,  $J(9,11) = 3,5$ , H-C(11)); 5,27 (t,  $J(1,13) = J(5,13) \approx 4,5$ , H-C(13)); 6,15 (d × d,  $J(8,9) = 8$ ,  $J(9,11) = 3,5$ , H-C(9)). – MS. (C): 294 (2), 292 (7), 290 (8,  $M^+$ ,  $C_{12}H_9Cl_3O_2$ ), 258 (20), 256 (35), 229 (6), 227 (10), 223 (7), 222 (9), 221 (17), 220 (15), 193 (24), 175 (15), 173 (19), 164 (18), 162 (22), 157 (17), 138 (15), 128 (100), 125 (49), 115 (25), 112 (40), 102 (12), 101 (13), 100 (13), 99 (13), 81 (43), 77 (35), 69 (27), 65 (20), 63 (21), 55 (15), 51 (32), 39 (23), 36 (72).

*Thermische Behandlung von 37.* Eine Lösung von 233 mg (0,80 mmol) **37** in 7 ml AcOH wurde 15 Std. unter Rückfluss erhitzt und mit  $CHCl_3$  aufgearbeitet. Nach Waschen der org. Phase 2mal mit ca. 2N NaOH sowie 1mal mit ges. NaCl-Lösung und Chromatographie des Rohprodukts an 55 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2$  resultierten 89 mg (38%) **30**, 16 mg (7%) **29/30** und 94 mg (40%) **29**.

*Herstellung von 7,12-Dichlor-5,14-dioxapentacyclo[7.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,13</sup>.0<sup>4,10</sup>]tetradeca-7,11-dien (38).* – a) Aus **29** mit  $NaBH_4$ . Eine Lösung von 120 mg (0,41 mmol) **29** in 5 ml THF wurde bei 0° mit einer Lösung von 60 mg (1,58 mmol)  $NaBH_4$  in 5 ml  $H_2O$  versetzt und 18 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit  $CH_2Cl_2$  lieferte 101 mg (95%) **38** vom Smp. 138–139°. – UV.: 237 (6400). – IR.: ( $CCl_4$ ): 3060w, 2860w, 1637m, 1345m, 1335m, 1290w, 1261w, 1241w, 1107w, 1095w, 1080m, 1068w, 1060s, 1042s, 1018w, 1005m, 952m, 921m, 899s, 866w, 850w, 833m, 658w, 635w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,60 (m,  $W_{1/2} \approx 14$ , u. a.  $J(8,9)$  bzw.

<sup>29)</sup> Herstellung von **34** aus **40**, und von **35** aus **44** s. unten.

$J(10,11)=8$ , H–C(9) und H–C(10)); 3,36 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 11$ , H–C(2) und H–C(3)); 4,3–4,7 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 16$ , H–C(1) und H–C(4) sowie H–C(6) und H–C(13)); 6,14 ( $d \times d$ ,  $J(8,9)$  bzw.  $J(10,11)=8$ ,  $J(6,8)$  bzw.  $J(11,13)=2,5$ , H–C(8) und H–C(11)). – MS. (A): 260 (5), 258 (25), 256 (47),  $M^+$ ,  $C_{12}H_{10}Cl_2O_2$ , 240 (1), 238 (1), 229 (10), 227 (17), 223 (16), 221 (44), 195 (10), 193 (33), 191 (21), 185 (16), 175 (18), 165 (21), 163 (30), 159 (18), 157 (35), 154 (16), 152 (15), 151 (16), 149 (20), 146 (10), 144 (13), 139 (11), 128 (100), 125 (79), 115 (71), 112 (92), 100 (28), 91 (17), 89 (18), 81 (41), 77 (43), 75 (19), 73 (13), 68 (15), 65 (32), 63 (25), 51 (42), 39 (29).

b) *Aus 29 mit LiAlH<sub>4</sub>*. Eine Lösung von 100 mg (0,34 mmol) **29** in 8 ml trockenem Äther wurde mit 53 mg (1,39 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 45 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Zugabe von *Celite* und 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 Min. Rühren bei RT., Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Reinigung des Rohprodukts (80 mg) mittels präp. DC. an Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultierten 68 mg (77%) **38**.

c) *Aus 30*. Eine Lösung von 95 mg (0,33 mmol) **30** in 8 ml trockenem Äther wurde mit 40 mg (1,05 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 45 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> mit möglichst wenig ges. (HN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Zugabe von *Celite* und 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 Min. Rühren bei RT., Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultierten als Hauptprodukt 61 mg (73%) **38**<sup>30</sup>.

d) *Aus einem Gemisch 25/26*. Eine Lösung von 54 mg (0,15 mmol) **25/26** in 6 ml trockenem Äther wurde mit 99 mg (2,61 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 48 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Zugabe von *Celite* und 60 ml CHCl<sub>3</sub>, 30 Min. bei RT., Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und präp. DC. des Rohprodukts an Kieselgel in Äther/Hexan 3:1 resultierten als Hauptprodukt 16 mg (42%) **38** und je 5 mg zweier polarer, nicht weiter identifizierter Verbindungen, wovon die eine mit dem in <sup>30</sup>) genannten Nebenprodukt identisch war.

*Herstellung von 7,12-Dichlor-4-methoxy-5,14-dioxapentacyclo[7.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,13</sup>.0<sup>4,10</sup>]tetradeca-7,11-dien (39)*. Eine Lösung von 117 mg (0,40 mmol) **30** in 10 ml CH<sub>3</sub>OH wurde bei 0° mit einer Lösung von 56 mg (1,47 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 10 ml 2N wässrigem NaOH versetzt und 140 Min. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 113 mg (98%) **39**, Smp. 155–157° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 118°/0,45 Torr. – UV.: 234 (6500). – IR.: (CCl<sub>4</sub>): 3060w, 2840w, 1635m, 1460w, 1442w, 1345s, 1330m, 1289m, 1277w, 1266m, 1240m, 1230m, 1208w, 1182m, 1170w, 1133s, 1105m, 1077m, 1065w, 1050m, 1044s, 1021s, 975m, 967s, 945m, 915s, 890m, 878m, 838m, 693m, 655m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,66 und 2,74 (2  $m$ , je  $W_{1/2} \approx 14$ , u. a.  $J(8,9)$  bzw.  $J(10,11)=8$ , H–C(9) und H–C(10)); 3,1–3,55 ( $m$ , H–C(2) und H–C(3)); 3,37 ( $s$ , CH<sub>3</sub>O–C(4)); 4,37 ( $d \times d$ ,  $J(1,2)=6$ ,  $J(1,9)=2$ , ferner  $J(1,10) \leq 1$ , H–C(1)); 4,50 und 4,54 (2  $d \times d$ , je  $J(2,6)$  oder  $J(3,13)=7$ ,  $J(6,8)$  oder  $J(11,13)=3$ , H–C(6) und H–C(13)); 6,13 und 6,16 (2  $d \times d$ , je  $J(8,9)$  oder  $J(10,11)=8$ ,  $J(6,8)$  oder  $J(11,13)=3$ , H–C(8) und H–C(11)). – MS. (A): 290 (2), 288 (11), 286 (16),  $M^+$ , C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 270 (<1), 268 (<1), 258 (1), 256 (8), 254 (14), 251 (16), 226 (23), 223 (26), 221 (20), 219 (20), 199 (18), 197 (18), 193 (33), 191 (75), 187 (17), 186 (16), 184 (22), 165 (34), 163 (89), 159 (30), 155 (32), 152 (34), 151 (33), 149 (55), 145 (10), 128 (100), 127 (84), 125 (34), 115 (52), 112 (37), 101 (18), 99 (18), 89 (19), 77 (35), 75 (20), 64 (25), 59 (33), 51 (36), 39 (23).

*Behandlung von 38 mit H<sub>2</sub>*. Eine Lösung von 101 mg (0,39 mmol) **38** in 4 ml AcOEt wurde mit 55 mg 5proz. Pd/C 18 Std. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts an 27 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:3 resultierten 22 mg (29%) **9** (s. unten) nebst mehreren nicht identifizierten Produkten.

*Herstellung von 5,14-Dioxapentacyclo[7.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,13</sup>.0<sup>4,10</sup>]tetradecan (6)*. – a) *Aus 38*. Eine Lösung von 81 mg (0,315 mmol) **38** in 5 ml AcOEt wurde mit 18 mg 5proz. Pd/C und 38 mg (0,63 mmol) Äthylendiamin versetzt und 6 Std. bei 0°, dann 40 Std. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie an 27 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:3 resultierten 51 mg (84%) **6** vom Smp. 70°. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2865m, 2855m, 1459m, 1440m, 1369s, 1355w, 1340w, 1318w, 1305m, 1275w, 1252m, 1233m, 1168w, 1114m, 1103m, 1083s, 1052m, 1003s, 940s, 930m, 913m, 871s, 836m. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,2–2,1 ( $m$ , 10 H); 2,78 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 10$ , H–C(2) und H–

<sup>30</sup>) Als Nebenprodukt wurden 6 mg (8%) einer Monochlorverbindung erhalten. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3055w, 1640m, 1431w, 1374m, 1343m, 1327w, 1292w, 1261w, 1240w, 1094m, 1075s, 1067m, 1059m, 1043s, 1029m, 1003m, 970w, 950m, 941m, 922m, 915m, 890m, 872m, 847m, 842m, 710m, 688w, 644w. – MS. (A): 224 (14), 222 (42,  $M^+$ ), 195 (12), 193 (37), 187 (31), 178 (11), 176 (23), 169 (15), 165 (13), 159 (35), 150 (11), 141 (26), 129 (70), 128 (62), 127 (48), 125 (58), 115 (68), 112 (51), 103 (16), 94 (16), 91 (69), 81 (77), 78 (100), 65 (36), 51 (43), 39 (46).

C(3)); 3,87 (*m*,  $W_{1/2} \approx 10$ , H–C(1) und H–C(4)); 4,38 (*m*,  $W_{1/2} \approx 9$ , H–C(6) und H–C(13)). –  $^{13}\text{C}$ -NMR.: 24,90 und 25,65 (2 *t*, C(7) und C(12) sowie C(8) und C(11)); 44,02 und 49,18 (2 *d*, C(2) und C(3) sowie C(9) und C(10)); 76,99 (2 *d*, C(1) und C(4) sowie C(6) und C(13)). – MS. (C): 192 (100,  $M^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), 174 (12), 164 (4), 163 (6), 156 (9), 146 (17), 145 (14), 135 (13), 130 (91), 119 (39), 118 (44), 117 (36), 107 (32), 105 (19), 96 (38), 95 (39), 94 (34), 91 (52), 83 (36), 81 (48), 80 (44), 79 (50), 77 (32), 67 (46), 55 (21), 53 (19), 41 (40), 39 (30).

b) Aus **46**. Eine Lösung von 3 mg (0,008 mmol) **46** in 1 ml Dioxan und 0,1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit 20 mg (0,53 mmol)  $\text{NaBH}_4$  versetzt und 18 Std. bei RT. gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{CHCl}_3$ , Filtration durch Watte und 2mal Eindampfen aus Benzol resultierten 1,5 mg (94%) **6**.

*Herstellung von Essigsäure-[6,12-dichlor-2-oxo-10-oxatetracyclo[6.5.0.0.3.11.0.4.9]trideca-5,12-dien-7-oxo-yl]ester (40)*. Eine Suspension von 24 mg (0,082 mmol) **30** und 34 mg (0,20 mmol)  $\text{AgOAc}$  in 2 ml  $\text{AcOH}$  wurde 28 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen, Aufnahme in  $\text{CHCl}_3$ , Filtration durch *Celite* und Filtration des Rohprodukts durch 15 g Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  resultierten 21 mg (81%) **40**, Smp. 178–180° nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan und Sublimation bei  $107^\circ/0,01$  Torr. – UV.: ca. 233 *S* (3900), 289 (260). – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3060*w*, 1748*s*, 1642*m*, 1629*m*, 1425*w*, 1370*m*, 1350*w*, 1330*w*, 1302*w*, 1262*w*, 1218*s*, 1169*w*, 1115*m*, 1070*m*, 1052*w*, 1027*s*, 1000*m*, 987*w*, 958*m*, 940*s*, 915*m*, 903*m*, 895*m*, 855*w*. –  $^1\text{H}$ -NMR.: 2,13 (*s*,  $\text{CH}_3\text{COO}_{\text{exo}}\text{-C}(7)$ ); 2,60 (*m*,  $W_{1/2} \approx 8$ , H–C(8)); 2,94 (*m*,  $W_{1/2} \approx 13$ , u. a.  $J(1,13) = 8$ , H–C(1)); 3,21 (*t*  $\times$  *d*,  $J(3,4) = J(3,11) = 6$ ,  $J(1,3) = 2$ , H–C(3)); 3,33 (*m*,  $W_{1/2} \approx 22$ , u. a.  $J(3,4) = J(4,5) = 6$ , H–C(4)); 4,68 (*d*  $\times$  *d*,  $J(3,11) = 6$ ,  $J(11,13) = 3$ , H–C(11)); ca. 4,70 (*m*,  $W_{1/2} \approx 8$ , H–C(9)); 5,20 (*d*,  $J(7_{\text{endo}}, 8) = 2$ ,  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(7)$ ); 6,10 (*d*,  $J(4,5) = 6$ , H–C(5)); 6,25 (*d*  $\times$  *d*,  $J(1,13) = 8$ ,  $J(11,13) = 3$ , H–C(13)). – MS. (B,  $80^\circ$ )<sup>21</sup>): 318 (4), 316 (19), 314 (29,  $M^+$ ), 287 (2), 285 (3), 276 (6), 274 (34), 272 (55), 256 (9), 254 (15), 239 (2), 237 (7), 221 (4), 219 (12), 211 (4), 209 (11), 201 (5), 199 (8), 197 (11), 193 (12), 191 (35), 165 (14), 163 (34), 155 (15), 144 (34), 139 (35), 137 (100), 128 (45), 115 (25), 77 (18), 75 (12), 73 (13), 65 (16), 63 (17), 57 (15), 55 (12), 51 (28), 43 (245), 39 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4$  (315,16) Ber. C 53,35 H 3,84 Cl 22,50% Gef. C 53,37 H 3,93 Cl 22,41%

*Basische Hydrolyse von 40*. Eine Lösung von 12,5 mg (0,04 mmol) **40** in 4 ml methanolischer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung<sup>31</sup>) wurde 30 Min. bei RT. gerührt, i. V. eingengt und mit  $\text{CHCl}_3$  aufgearbeitet. Es resultierten 10,5 mg (97%) **34**.

*Herstellung von 7-oxo-Hydroxy-10-oxatetracyclo[6.5.0.0.3.11.0.4.9]tridecan-2-on (41)*. Eine Lösung von 4,5 mg (0,016 mmol) **34** in 3 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde 10 mg 10proz.  $\text{Pd/CaCO}_3$  2 Std. bei RT. unter  $\text{H}_2$  gerührt. Nach Verdünnen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie an 15 g Kieselgel in Cyclohexan/ $\text{AcOEt}/\text{CH}_3\text{OH}$  10:10:1 resultierten 3 mg (87%) **41** vom Smp. 118–119°. – IR.: 3610*m*, 3440*m* br., 1725*s*, 1710*m*, 1458*m*, 1442*m*, 1378*w*, 1358*w*, 1342*w*, 1312*w*, 1275*w*, 1146*m*, 1112*w*, 1088*w*, 1080*s*, 1048*s*, 1037*s*, 983*s*, 955*w*, 933*s*, 903*m*, 866*w*, 847*m*, 830*m*. –  $^1\text{H}$ -NMR.: 1,25–2,45 (*m*, 10 H); 2,52 ( $W_{1/2} \approx 10$ ) und 2,65–2,9 (2 *m*, 1 H und 2 H, H–C(3), H–C(4) und H–C(8)); 4,06 (*m*,  $W_{1/2} \approx 9$ ,  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(7)$ ); 4,45–4,8 (*m*, H–C(9) und H–C(11)). – MS. (A): 208 (100,  $M^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ), 190 (19), 180 (4), 172 (10), 162 (13), 152 (35), 146 (30), 134 (27), 123 (14), 120 (18), 112 (13), 107 (37), 105 (16), 96 (48), 95 (44), 91 (34), 81 (32), 79 (43), 77 (27), 67 (41), 55 (38), 44 (41), 41 (54), 39 (45).

*Herstellung eines Gemischs 41/45*. Eine Lösung von 42 mg rohem **34/35** in 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde mit 50 mg 10proz.  $\text{Pd/CaCO}_3$  50 Min. bei RT. unter  $\text{H}_2$  gerührt. Verdünnen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rückstands an 15 g Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  9:1 lieferten 22 mg (65%) **41/45** (18:11<sup>26</sup>).

*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[2-oxo-10-oxatetracyclo[6.5.0.0.3.11.0.4.9]trideca-7-oxo-yl]ester (42)*. Eine Lösung von 32 mg (0,15 mmol) **41/45** in 0,7 ml Pyridin wurde bei RT. mit 61 mg (0,32 mmol) *p*-TsCl und nach 2 Tagen mit weiteren 90 mg (0,47 mmol) *p*-TsCl versetzt und insgesamt 7 Tage bei RT. gerührt. Nach Zugabe von Eis und 30 Min. Stehenlassen wurde der Niederschlag abfiltriert, gut mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Eindampfen und Chromatographie des Rohprodukts (50 mg) und Rechromatographie der Mischfraktionen an je 17 g Kieselgel in Cyclohexan/ $\text{AcOEt}$  1:1 lieferten 18 mg (32%) **46**, 2 mg (3%) **42/46** und 27 mg (48%) **42** vom Smp. 172°. – Daten von **42**. IR.: 1722*s*, 1600*m*, 1492*w*, 1455*m*, 1441*m*, 1358*s*, 1347*w*, 1272*w*, 1170*s*, 1149*w*, 1095*m*, 1080*m*, 1052*m*, 987*w*, 967*m*, 915*s*, 904*s*, 868*w*, 852*m*. –  $^1\text{H}$ -NMR.: 1,2–2,4 (*m*, 9 H); 2,46 (*s*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,60 ( $W_{1/2} \approx 11$ ) und 2,65–2,9 (2 *m*, 1 H und 2 H, H–C(3), H–C(4) und H–C(8)); 4,45 ( $W_{1/2} \approx 9$ ) und 4,55–4,8 (2 *m*, 1 H und 2 H,  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(7)$ , H–C(9) und H–C(11)); 7,25–7,45 und 7,65–7,85 (2 *m*, je 2 H, arom. H). – MS. (B,  $< 100^\circ$ ): 362 ( $< 1$ ,  $M^+$ ,

<sup>31)</sup> Aus 15 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 750 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

$C_{12}H_{22}O_5S$ , 207 (1), 190 (100), 172 (5), 162 (10), 155 (7), 146 (17), 134 (20), 133 (13), 96 (44), 91 (51), 81 (12), 79 (14), 67 (11), 65 (11), 55 (10), 41 (13), 39 (7).

*Herstellung von 4,14-Dioxapentacyclo[7.4.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]tetradecan (7).* Eine Lösung von 21 mg (0,058 mmol) **42** in 1 ml Dioxan und 0,1 ml H<sub>2</sub>O wurde zu Beginn und nach 48 Std. je mit 30 mg (0,79 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und insgesamt 90 Std. bei RT. gerührt. Verdünnen mit CCl<sub>4</sub>, Trocknen mit MgSO<sub>4</sub>, Filtration durch *Celite* und Chromatographie des Rohprodukts an 17 g Kieselgel in Cyclohexan/AcOEt 1:1 lieferten als Hauptprodukt 9 mg (81%) **7<sup>32</sup>**, Smp. 86° nach Sublimation bei 60°/0,03 Torr. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2865 $m$ , 1457 $m$ , 1443 $m$ , 1358 $m$ , 1340 $m$ , 1322 $m$ , 1298 $m$ , 1235 $m$ , 1216 $m$ , 1200 $m$ , 1125 $m$ , 1104 $w$ , 1067 $s$ , 1050 $m$ , 1020 $m$ , 1000 $s$ , 945 $m$ , 925 $w$ , 915 $m$ . – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,50 ( $d \times d \times d$ ,  $J(7endo,7exo)$ ) bzw.  $J(12endo,12exo)$  = 13,  $J(7exo,8)$  bzw.  $J(11,12exo)$  = 10,5,  $J(6exo,7exo)$  bzw.  $J(12exo,13exo)$  = 8,  $H_{exo-C(7)}$  und  $H_{exo-C(12)}$ ; 1,93 ( $d \times d \times d$ ,  $J(6endo,6exo)$ ) bzw.  $J(13endo,13exo)$  = 13,  $J(6exo,7endo)$  bzw.  $J(12endo,13exo)$  = 10,5,  $J(6exo,7exo)$  bzw.  $J(12exo,13exo)$  = 8,  $H_{exo-C(6)}$  und  $H_{exo-C(13)}$ ; 2,01 ( $d \times d \times d$ ,  $J(6endo,6exo)$ ) bzw.  $J(13endo,13exo)$  = 13,  $J(6endo,7endo)$  bzw.  $J(12endo,13endo)$  = 8,  $J(1,13endo)$  bzw.  $J(5,6endo)$  = 5,  $H_{endo-C(6)}$  und  $H_{endo-C(13)}$ ; 2,2–2,6 ( $m$ , H–C(2) und H–C(10) sowie H–C(8) und H–C(11)); 2,42 ( $d \times d \times d$ ,  $J(7endo,7exo)$ ) bzw.  $J(12endo,12exo)$  = 13,  $J(6exo,7endo)$  bzw.  $J(12endo,13exo)$  = 10,5,  $J(6endo,7endo)$  bzw.  $J(12endo,13endo)$  = 8,  $H_{endo-C(7)}$  und  $H_{endo-C(12)}$ ; 4,16 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 12$ , H–C(3) und H–C(9)); 4,33 ( $t$ ,  $J(1,13endo)$  bzw.  $J(5,6endo)$  und  $J(1,2)$  bzw.  $J(5,10)$  = 5, H–C(1) und H–C(5)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 19,25 und 24,77 (2  $t$ , C(6) und C(13) sowie C(7) und C(12)); 44,55 und 46,05 (2  $d$ , C(2) und C(10) sowie C(8) und C(11)); 76,30 und 79,72 (2  $d$ , C(1) und C(5) sowie C(3) und C(9)). – MS. (A): 192 (65,  $M^+$ , C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), 174 (21), 164 (12), 163 (12), 156 (12), 148 (18), 145 (27), 135 (26), 133 (20), 130 (100), 117 (38), 107 (36), 105 (26), 95 (39), 91 (84), 83 (48), 79 (74), 77 (36), 67 (65), 55 (28), 53 (25), 41 (52), 39 (41).

*Herstellung von Essigsäure-[6,12-dichlor-2-oxo-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]trideca-6,12-dien-5exo-yl]ester (44).* Eine Suspension von 223 mg (0,76 mmol) **29** und 193 mg (0,16 mmol) AgOAc in 5 ml AcOH wurde bei einer Ölbadtemp. von 140° 98 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen, Aufnahme in CHCl<sub>3</sub>, Filtration durch *Celite* und Filtration des Rohprodukts durch 35 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultierten 233 mg (96%) **44**, Smp. 160° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 100°/0,01 Torr. – UV.: 238 (5335), 297 (431). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1746 $s$ , 1644 $w$ , 1630 $w$ , 1370 $m$ , 1225 $s$ , 1175 $w$ , 1122 $w$ , 1100 $w$ , 1082 $m$ , 1070 $m$ , 1061 $m$ , 1028 $s$ , 975 $m$ , 941 $m$ , 922 $m$ , 896 $m$ , 859 $m$ . – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,15 ( $s$ , CH<sub>3</sub>COO- $_{exo}$ -C(5)); 2,8–3,05 ( $m$ , H–C(1), H–C(4) und H–C(8)); 3,30 ( $t \times d$ ,  $J(3,4)$  =  $J(3,11)$  = 6,  $J(1,3)$  = 2, H–C(3)); 4,63 ( $d \times d$ ,  $J(3,11)$  = 6,  $J(11,13)$  = 3,5, H–C(11)); *ca.* 4,64 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 8$ , H–C(9)); 5,49 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 2$ ,  $H_{endo-C(5)}$ ); 6,06 ( $d$ ,  $J(7,8)$  = 7,5, H–C(9)); 6,12 ( $d \times d$ ,  $J(1,13)$  = 8,  $J(11,13)$  = 3,5, H–C(13)). – MS. (A): 318 (2), 316 (8), 314 (12,  $M^+$ ), 276 (3), 274 (19), 272 (30), 256 (6), 254 (9), 239 (2), 237 (6), 191 (9), 145 (25), 144 (31), 130 (16), 128 (56), 116 (7), 115 (9), 77 (10), 51 (11), 43 (100), 39 (9).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (315,16) Ber. C 53,38 H 3,84 Cl 22,50% Gef. C 53,51 H 3,95 Cl 22,37%

*Basische Hydrolyse von 44.* Eine Lösung von 120 mg (0,38 mmol) **44** in 8 ml methanolischer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung<sup>31</sup> wurde 30 Min. bei RT. gerührt, mit 2N wässrigem HCl neutralisiert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Es resultierten 102 mg (98%) **35**.

*Herstellung von 5exo-Hydroxy-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridecan-2-on (45).* Eine Lösung von 50 mg (0,18 mmol) **35** in 4 ml CH<sub>3</sub>OH wurde mit 52 mg 10proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> 90 Min. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt/CH<sub>3</sub>OH 9:9:2 resultierten 35 mg (92%) **45**, Smp. 120° nach Umkristallisation aus CCl<sub>4</sub> und Sublimation bei 75°/0,01 Torr. – UV.: 288 (30). – IR.: 3600 $m$ , 3440 $m$  br., 1720 $s$ , 1458 $m$ , 1318 $w$ , 1370 $w$ , 1355 $w$ , 1328 $m$ , 1314 $w$ , 1170 $m$ , 1147 $m$ , 1113 $w$ , 1092 $s$ , 1073 $s$ , 1050 $s$ , 1040 $w$ , 1033 $w$ , 987 $s$ , 972 $s$ , 947 $m$ , 925 $s$ , 913 $m$ , 875 $m$ , 844 $m$ , 823 $m$ . – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–2,55 ( $m$ , 11 H); 2,7–2,95 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 8$ , H–C(3) und H–C(4)); 4,28 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 6$ ,  $H_{endo-C(5)}$ ); 4,39 ( $m$ ,  $W_{1/2} \approx 10$ ) und 4,67 ( $t$ ,  $J$  je  $\approx 4$ , ferner  $J \approx 1$ , und H–C(9) und H–C(11)). – MS. (B, 80°): 208 (100,  $M^+$ ), 190 (25), 180 (4), 172 (7), 162 (11), 152 (10), 149 (17), 146 (24), 136 (14), 133 (32), 123 (20), 119 (22), 117 (22), 107 (50), 96 (47), 91 (17), 81 (22), 79 (20), 77 (15), 68 (19), 55 (20), 41 (21), 39 (16).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208,26) Ber. C 69,21 H 7,74% Gef. C 69,22 H 7,83%

<sup>32)</sup> Als Nebenprodukt wurde 1 mg (9%) **43** isoliert. Vermutliche Struktur: 10-Oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridec-6-en-2endo-ol. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3590 $m$ , 3025 $m$ , 1640 $w$ , 1368 $m$ , 1122 $m$ , 1098 $m$ , 1083 $m$ , 1067 $s$ , 1049 $s$ , 1004 $m$ , 997 $m$ , 987 $m$ , 961 $w$ , 942 $m$ , 910 $m$ , 892 $w$ , 870 $w$ , 685 $m$ . – MS. (A): (17,  $M^+$ , C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), 174 (32), 156 (10), 130 (100).

**Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[2-oxo-10-oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridec-5exo-yl]ester (46).** Eine Lösung von 27 mg (0,13 mmol) **45** in 0,5 ml Pyridin wurde bei 0° mit 200 mg (1,05 mmol) *p*-TsCl versetzt und zunächst 48 Std. bei 5°, dann 26 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von Eis wurde der Niederschlag abfiltriert, gut mit H<sub>2</sub>O gewaschen und in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Es resultierten 44 mg (94%) **46** vom Smp. 161–162°. – IR.: 1722s, 1599m, 1493w, 1448m, 1362s, 1306w, 1289w, 1270w, 1170s, 1145w, 1096m, 1090w, 1081w, 1072w, 1042w, 1034w, 1020w, 980w, 952m, 908s, 871m, 850m, 825m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–2,5 (m, 10 H); 2,45 (s, H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,7–3,0 (m, H–C(3) und H–C(4)); 4,35 und 4,62 (2 t, *J* je ≈ 4, ferner *J* ≈ 1, H–C(9) und H–C(11)); 4,91 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 6, H<sub>endo</sub>-C(5)); 7,2–7,4 und 7,65–7,85 (2 m, je 2 H, arom. H). – MS. (B, 80°): 362 (<1, *M*<sup>+</sup>; C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>S), 190 (100), 173 (17), 162 (11), 96 (42), 91 (35), 67 (12), 65 (10), 57 (15), 55 (16), 43 (20), 41 (16).

**Herstellung von 10-Oxatetracyclo[6.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]tridecan-2endo,5exo-diol (47).** Eine Suspension von 48 mg (0,23 mmol) **45** in 7 ml 2N wässrigem NaOH wurde mit 132 mg (3,47 mmol) NaBH<sub>4</sub> und nach 4 Std. mit weiteren 214 mg (5,63 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und insgesamt 5 Std. bei RT. und dann 2 Std. bei 55° gerührt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie des Rohprodukts (13 mg) an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt/CH<sub>3</sub>OH 2:2:1 lieferte 11 mg (23%) **47**. Nach kontinuierlicher Extraktion der wässrigen Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Filtration durch 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 2:2:1 resultierten weitere 35 mg (72%) **47**, somit insgesamt 46 mg (95%), Smp. 125–127°. – IR.: 3600m, 3390m br., 1452m, 1364m, 1087s, 1070s, 1034s, 1015s, 991m, 968s, 957w, 919s, 902m, 875w, 860w, 845w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–2,3 (m, 10 H); 2,3–2,75 (m, H–C(3) und H–C(4)); 3,2–3,65 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 12, HO<sub>endo</sub>-C(2) und HO<sub>exo</sub>-C(5)); 3,75 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 10, H<sub>exo</sub>-C(2)); 4,05–4,5 und 4,64 (*W*<sub>1/2</sub> ≈ 8) (2 m, 2 H und 1 H, H<sub>endo</sub>-C(5), H–C(9) und H–C(11)). – MS. (B, 95°): 210 (2, *M*<sup>+</sup>; C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>), 192 (100), 174 (28), 164 (9), 163 (7), 149 (16), 146 (13), 136 (20), 135 (19), 133 (15), 130 (12), 118 (34), 107 (29), 105 (14), 96 (31), 95 (31), 91 (36), 83 (17), 80 (34), 79 (32), 77 (18), 70 (13), 67 (22), 57 (15), 55 (20), 53 (11), 41 (38), 39 (22).

**Behandlung von Diol 47 mit konz. Schwefelsäure.** Eine Lösung von 10 mg (0,048 mmol) **47** in 1 ml mit konz. Schwefelsäure gesättigtem Benzol wurde 97 Std. bei RT. gerührt, mit 0,1 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 70 Std. bei 50° weiter gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und Filtration durch 10 g Kieselgel in Äther/Hexan 3:1 lieferten 4 mg (44%) **9** (s. unten).

**Behandlung eines Gemischs 27/28 mit NaBH<sub>4</sub>.** Eine Lösung von 100 mg (0,30 mmol) **27/28** in 8 ml THF wurde mit einer Lösung von 212 mg (5,58 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 5 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 100 Min. bei ca. 50° gerührt. Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie an 11 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferten 7 mg (7%) **48/49** und 55 mg (71%) **18/19**, wobei letzteres Gemisch durch 3malige Rechromatographie an 11 g Kieselgel in CHCl<sub>3</sub> in 24 mg (31%) **18** und 18 mg (23%) **19** aufgetrennt wurde. **Gemisch von Essigsäure-anti<sup>11,12,4,5exo,9-trichlor-12endo-hydroxytricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,8-dien-1-endo-yl]ester (48) und Essigsäure-anti<sup>11,12,3exo,4,9-trichlor-12endo-hydroxytricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-4,8-dien-1-endo-yl]ester<sup>33</sup> (49);</sup></sup>** Smp. 153–155°. – IR.: 3610m, 1740s, 1639w, 1432m, 1374s, 1335w, 1095s, 1066s, 1045s, 988w, 975w, 935m, 895m, 866m, 833w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,09 (s, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,15–2,4 (m, HO<sub>endo</sub>-C(12)); 2,4–3,1 (m, 6 H); 4,4–4,65 (m, H<sub>endo</sub>-C(5) (**48**), H<sub>endo</sub>-C(3) (**49**) und H<sub>exo</sub>-C(12)); 4,95–5,15 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 7, H<sub>exo</sub>-C(11)); 5,9–6,2 (m, H–C(3), H–C(8) (**48**) und H–C(5), H–C(8) (**49**)). – MS. (B, 85°)<sup>22</sup>: 340 (1), 338 (3), 336 (3, *M*<sup>+</sup>; C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), 322 (1), 320 (3), 318 (3), 303 (<1), 301 (<1), 294 (<1), 283 (<1), 280 (1), 278 (4), 276 (4), 262 (2), 260 (5), 258 (5), 243 (9), 241 (15), 225 (30), 223 (48), 207 (10), 205 (30), 189 (7), 187 (16), 154 (16), 141 (16), 129 (45), 125 (30), 115 (17), 113 (24), 112 (20), 95 (100), 65 (21), 43 (>100), 39 (12).

**Herstellung von 18 aus 32.** Eine Lösung von 34 mg (0,13 mmol) **32** in 2,5 ml CH<sub>3</sub>OH wurde bei 0° mit einer Lösung von 34 mg (0,89 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 2,5 ml 2N wässrigem NaOH versetzt, wobei **32** ausfiel. Die Suspension wurde bei RT. gerührt und nach 1 Std. mit weiteren 30 mg (0,79 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Nach 16 Std. wurde zum heterogenen Gemisch 2 ml diglyme und 20 mg (0,53 mmol) NaBH<sub>4</sub> gegeben und noch 23 Std. bei RT weitergerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in CHCl<sub>3</sub> lieferten 5 mg (15%) **32** und 26 mg (76% bzw. 89% bzgl. Umsatz) **18**.

**Herstellung von 19 aus 33.** Analog **18**–**32** (s. oben) aus 34 mg (0,13 mmol) **33** in 2,5 ml CH<sub>3</sub>OH, 30 mg (0,79 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 2,5 ml 2N wässrigem NaOH, weiteren 30 mg (0,79 mmol) NaBH<sub>4</sub>, 2 ml diglyme und 20 mg (0,53 mmol) NaBH<sub>4</sub> sowie 1 Std. (statt 23 Std.) Rühren bei RT. Aufarbeitung mit viel CHCl<sub>3</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 16 g Kieselgel in CHCl<sub>3</sub> lieferten 33 mg (96%) **19**.

<sup>33</sup>) Der IUPAC-Name von **49** lautet: Essigsäure-anti<sup>11,12,4,5exo,9-trichlor-12endo-hydroxytricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,9-dien-1-endo-yl]ester.</sup>

*Herstellung von 5,10-Dichlor-3,11-dioxapentacyclo[8.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>7,12</sup>]tetradec-5-en (50).* – a) *Aus 19 durch Hydroxymercurierung und anschließende Behandlung mit NaBH<sub>4</sub>.* Eine Lösung von 31 mg (0,12 mmol) **19** in 2 ml THF wurde mit 2 ml H<sub>2</sub>O und 77 mg (0,24 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub> versetzt und 45 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 70 mg (1,84 mmol) NaBH<sub>4</sub> zur gelben Suspension, 20 Min. Rühren, Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Hg durch *Celite*, Aufarbeitung des Filtrats mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 28 mg (90 %) **50**, Smp. 196–197° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 90°/0,04 Torr. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3060<sub>w</sub>, 2860<sub>w</sub>, 1640<sub>w</sub>, 1453<sub>w</sub>, 1438<sub>w</sub>, 1360<sub>m</sub>, 1331<sub>w</sub>, 1314<sub>w</sub>, 1289<sub>w</sub>, 1265<sub>w</sub>, 1239<sub>w</sub>, 1225<sub>w</sub>, 1199<sub>w</sub>, 1118<sub>m</sub>, 1105<sub>m</sub>, 1083<sub>m</sub>, 1052<sub>m</sub>, 1037<sub>s</sub>, 978<sub>w</sub>, 965<sub>m</sub>, 941<sub>s</sub>, 915<sub>m</sub>, 888<sub>s</sub>, 662<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,0–2,5 (*m*, 2 H-C(9) und 2 H-C(14)); 2,5–2,9 (*m*, H-C(1), H-C(7), H-C(8) und H-C(13)); 4,14 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 12, H-C(12)); 4,34 (*t*, *J*(1,2) = *J*(2,8) ≈ 4, H-C(2)); 4,44 (*d* × *d*, *J*(4,13) = 5,5, *J*(4,6) = 3, H-C(4)); 6,22 (*d* × *d*, *J*(6,7) = 8,5, *J*(4,6) = 3, H-C(6)). – MS. (B, 80°): 262 (11), 260 (63), 258 (100, *M*<sup>+</sup>), 242 (< 1), 240 (1) 231 (3), 229 (4), 225 (11), 223 (33), 205 (14), 195 (15), 194 (14), 187 (13), 177 (12), 167 (11), 165 (15), 141 (16), 139 (14), 129 (18), 128 (25), 125 (19), 115 (25), 113 (16), 103 (16), 100 (23), 95 (16), 91 (24), 81 (14), 77 (24), 65 (17), 51 (18), 41 (10), 39 (22).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (259,14) Ber. C 55,58 H 4,66 Cl 27,35 % Gef. C 55,56 H 4,63 Cl 27,51 %

b) *Aus 19 säurekatalysiert.* Eine Lösung von 9 mg (0,035 mmol) **19** in 3 ml mit konz. Schwefelsäure gesättigtem Benzol wurde 110 Min. bei 50° gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und Waschen der organischen Phase je 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- sowie ges. NaCl-Lösung und präp. DC. des Rohprodukts (8,5 mg) an Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferten 5 mg (55%) **50** sowie mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte.

c) *Aus 18 durch Hydroxymercurierung und anschließende Behandlung mit NaBH<sub>4</sub>.* Eine Lösung von 14,5 mg (0,056 mmol) **18** in 1,5 ml THF wurde mit 1,5 ml H<sub>2</sub>O und 37 mg (0,116 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub> versetzt und 100 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 70 mg (1,84 mmol) NaBH<sub>4</sub> zur gelben Suspension, 30 Min. Rühren, Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Hg durch *Celite*, Aufarbeitung des Filtrats mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in CHCl<sub>3</sub> resultierten 10,5 mg (72%) **50** und 3 mg (21%) 7,12endo-Dichlor-5,14-dioxapentacyclo[7.5.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,13</sup>.0<sup>4,10</sup>]tetradec-7-en (**51**), Smp. 197° nach Umkristallisation aus Äther/Hexan. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3055<sub>w</sub>, 2865<sub>w</sub>, 1634<sub>w</sub>, 1446<sub>w</sub>, 1360<sub>w</sub>, 1350<sub>w</sub>, 1342<sub>w</sub>, 1242<sub>m</sub>, 1134<sub>w</sub>, 1097<sub>s</sub>, 1080<sub>m</sub>, 1058<sub>m</sub>, 1040<sub>s</sub>, 1018<sub>m</sub>, 991<sub>m</sub>, 960<sub>m</sub>, 930<sub>w</sub>, 924<sub>m</sub>, 885<sub>m</sub>, 876<sub>w</sub>, 860<sub>m</sub>, 843<sub>m</sub>, 837<sub>m</sub>, 656<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,03 (*d* × *d*, *J*(11endo,11exo) = 14, *J*(11endo,12exo) = 8,5 H<sub>endo</sub>-C(11)); 2,20 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 14, u. a. *J*(10,11exo) = 8, H-C(10)); 2,55 (*d* × *d* × *d*, *J*(11endo,11exo) = 14, *J*(11exo,12exo) = 8,5, *J*(10,11exo) = 8, H<sub>exo</sub>-C(11)); ca. 2,6 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 12, u. a. *J*(8,9) = 8, H-C(9)); 3,13 (*d* × *d* × *d*, *J*(2,3) ≈ *J*(3,4) ≈ *J*(3,13) ≈ 6, ferner *J*(3,10) ≤ 1, H-C(3)); 3,37 (*d* × *d* × *d*, *J*(1,2) ≈ *J*(2,3) ≈ *J*(2,6) ≈ 6, ferner *J*(2,9) ≤ 1, H-C(2)); 4,23 (*t* × *d*, *J*(11endo,12exo) = *J*(11exo,12exo) = 8,5, *J*(12exo,13) = 1, H<sub>exo</sub>-C(12)); 4,25–4,45 (*m*, H-C(1) und H-C(4)); 4,48 (*d* × *d*, *J*(2,6) = 6, *J*(6,8) = 3, H-C(6)); 4,65 (*d* × *d*, *J*(3,13) = 6, *J*(12exo,13) = 1, H-C(13)); 6,16 (*d* × *d*, *J*(8,9) = 8, *J*(6,8) = 3, H-C(8)). – MS. (B, < 80°): 262 (11), 260 (65), 258 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 225 (13), 223 (41), 207 (4), 205 (12), 197 (4), 195 (15), 193 (7), 187 (43), 177 (11), 167 (18), 159 (24), 155 (16), 149 (21), 141 (13), 131 (18), 129 (21), 128 (24), 125 (19), 119 (14), 117 (29), 115 (58), 112 (15), 103 (15), 100 (16), 94 (25), 91 (40), 81 (54), 79 (20), 77 (46), 75 (14), 69 (16), 68 (15), 65 (37), 63 (17), 55 (16), 53 (16), 51 (32), 41 (19), 39 (40).

d) *Aus 18 säurekatalysiert.* Eine Lösung von 10,5 mg (0,041 mmol) **18** in 4 ml mit konz. Schwefelsäure gesättigtem Benzol wurde 40 Min. bei 55° gerührt. Aufarbeitung mit CHCl<sub>3</sub> und Waschen der organischen Phase je 1mal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>- sowie ges. NaCl-Lösung und präp. DC. des Rohprodukts (8,5 mg) an Kieselgel in CHCl<sub>3</sub> lieferten 4,5 mg (43%) **50** als Hauptprodukt.

*Behandlung von 50 mit H<sub>2</sub>.* – a) *Mit Pd/CaCO<sub>3</sub>.* Eine Lösung von 45 mg (0,17 mmol) **50** in 5 ml CH<sub>3</sub>OH wurde mit 50 mg 10proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> 2 Std. bei RT unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie an 18 g Kieselgel in Cyclohexan/AcOEt 1:1 resultierten 21 mg (53%) **53** und 12 mg (30%) 10-Chlor-3,11-dioxapentacyclo[8.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>7,12</sup>]tetradecan (**52**), Smp. 157–158°. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2860<sub>m</sub>, 1452<sub>m</sub>, 1438<sub>m</sub>, 1373<sub>m</sub>, 1335<sub>w</sub>, 1328<sub>w</sub>, 1315<sub>m</sub>, 1305<sub>m</sub>, 1286<sub>m</sub>, 1270<sub>m</sub>, 1235<sub>w</sub>, 1230<sub>m</sub>, 1193<sub>m</sub>, 1120<sub>w</sub>, 1112<sub>w</sub>, 1100<sub>m</sub>, 1080<sub>w</sub>, 1075<sub>m</sub>, 1061<sub>s</sub>, 1045<sub>m</sub>, 1023<sub>s</sub>, 972<sub>m</sub>, 949<sub>m</sub>, 937<sub>w</sub>, 930<sub>m</sub>, 897<sub>w</sub>, 878<sub>w</sub>, 842<sub>m</sub>, 670<sub>w</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–2,1 und 2,1–2,7 (2 *m*, 4 H und 8 H); 4,05–4,3 (*m*, 2 H) und 4,41 (*t*, *J* je ≈ 4,5) (H-C(2), H-C(4) und H-C(12)). – MS. (B, < 80°): 228 (33), 226 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>), 210 (4), 208 (11) 200 (6), 198 (18), 191 (17), 190 (10), 173 (36), 172 (23), 163 (94), 149 (14), 145 (15), 133 (26), 121 (33), 119 (18), 117 (16), 107 (13), 105 (28), 95 (28), 91 (35), 81 (32), 79 (31), 77 (23), 67 (27), 65 (13), 41 (28), 39 (24).

9-Chlor-8-oxatetracyclo[7.3.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]tridecan-12-endo-ol (**53**). Smp. 196–197° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 95°/0,01 Torr. – IR.: 3600m, 3440m br., 1465w, 1453w, 1441m, 1382m, 1370w, 1329m, 1307w, 1130m, 1100s, 1085m, 1037m, 1000s, 967m, 940m, 920w, 864w. – <sup>1</sup>H-NMR.: (D<sub>5</sub>-Py): 1,3 1,25 (*d* × *t* × *t*, *J*(4endo, 4exo) = 13, *J*(3exo, 4exo) = *J*(4exo, 5exo) = 9, *J*(3endo, 4exo) = *J*(4exo, 5endo) = 4,5 H<sub>exo</sub>-C(4)); 1,5–2,3 (*m*, 8 H); 2,3–2,5 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 6, H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(11)); 2,70 (*d* × *t* × *t*, *J*(4endo, 4exo) = 13, *J*(3endo, 4endo) = *J*(4endo, 5endo) ≈ *J*(3exo, 4endo) = *J*(4endo, 5exo) ≈ 7–8, H<sub>endo</sub>-C(4)); 4,09 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 8) und 4,28 (*W*<sub>1/2</sub> ≈ 5) (2 *m*, H-C(7) und H<sub>exo</sub>-C(12)); 4,89 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 4, H<sub>O</sub>-endo-C(12)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 16,77 (*t*, C(4)); 27,94 und 48,55 (2 *t*, C(3) und C(5) sowie C(10) und C(13)); 34,79 und 41,99 (2 *d*, C(1) und C(11) sowie C(2) und C(6)); 72,18 und 78,88 (2 *d*, C(7) und C(12)); 97,50 (*s*, C(9)). – MS. (A): 230 (5), 2 C(1) und 28 (13, *M*<sup>+</sup>) 212 (31), 210 (91), 193 (5), 192 (7), 175 (100), 157 (14), 150 (36), 147 (30), 146 (27), 135 (29), 133 (44), 132 (40), 121 (26), 119 (22), 117 (30), 107 (49), 105 (45), 98 (22), 94 (61), 93 (56), 91 (68), 83 (26), 79 (95), 77 (52), 67 (68), 57 (39), 55 (35), 53 (30), 41 (62), 39 (42).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub> (228,725) Ber. Cl 63,01 H 7,49 Cl 15,50 % Gef. C 63,10 H 7,55 Cl 15,64 %

b) Mit Pd/C. Eine Lösung von 7,5 mg (0,029 mmol) **50** in 3 ml CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 5:1 wurde mit 8 mg 5proz. Pd/C 3 Std. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Aufarbeitung des Filtrats mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chromatographie des Rohprodukts an 15 g Kieselgel in Cyclohexan/AcOEt 1:1 resultierten 2 mg (30%) **53** und 4,4 mg (67%) **52**.

Herstellung von 3,11-Dioxapentacyclo[8.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>7,12</sup>]tetradecan (**8**). Eine Lösung von 14 mg (0,062 mmol) **52** in 3 ml THF<sup>23</sup> wurde unter Argon mit 4 Tropfen *t*-BuOH und ca. 40 mg kleinen Li-Stücken versetzt und 7 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Hydrolyse, Aufarbeitung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Filtration durch 16 g Kieselgel in Cyclohexan/AcOEt 1:1 resultierten 11,5 mg (97%) **8**, wachsartiger Festkörper vom Smp. 52–54° nach Sublimation bei 110°/100 Torr. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2855m, 1453w, 1440m, 1383m, 1335w, 1330w, 1308w, 1290w, 1268w, 1245w, 1210w, 1202m, 1193w, 1158w, 1120m, 1108m, 1100m, 1078m, 1060m, 1045m, 1028s, 993m, 960m, 935w, 925m, 901w, 892m, 870w, 836w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–2,3 und 2,3–2,6 (2 *m*, 10 H und 2 H); 3,75–4,05 (*m*, 2 H); 4,16 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 11) und 4,37 (*t*, *J* ≈ 4,5) (H-C(2), H-C(4), H-C(10) und H-C(12)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 23,30, 24,79, 30,30 und 34,14 (4 *t*, C(5), C(6), C(9) und C(14)); 38,40, 39,49, 39,98 und 40,69 (4 *d*, C(1), C(7), C(8) und C(13)); 64,83, 70,00, 78,50 und 78,59 (4 *d*, C(2), C(4), C(10) und C(12)). – MS. (A): 192 (85, *M*<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), 174 (19), 163 (8), 156 (3), 148 (6), 145 (8), 135 (27), 134 (39), 130 (47), 119 (10), 117 (14), 107 (16), 105 (17), 95 (35), 92 (29), 91 (31), 83 (100), 82 (38), 81 (38), 80 (37), 79 (37), 77 (19), 67 (24), 57 (8), 55 (14), 53 (12), 41 (28), 39 (19).

Behandlung eines Gemischs **25/26** mit H<sub>2</sub>. Eine Lösung von 161 mg (0,435 mmol) **25/26** in 10 ml THF wurde mit 116 mg 5proz. Pd/C 75 Min. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach Verdünnen mit 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie des Rohprodukts an 30 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 73 mg (56%) **54/55**, 27 mg (23%) **56** als farbloses Öl und 11 mg (9%) **57**. Gemisch von Essigsäure-anti<sup>11,12</sup>-4,9-dichlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,8-dien-1-endo-yl]ester (**54**) und Essigsäure-anti<sup>11,12</sup>-4,9-dichlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-4,8-dien-1-endo-yl]ester<sup>34</sup>) (**55**). Smp. 152–154°. UV.: 293 (80). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3055w, 1748s, 1708w, 1649m, 1434m, 1372s, 1232s, 1130m, 1105m, 1074s, 1050s, 1018w, 990m, 950s, 910w, 870w, 840m, 662m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,17 (*s*, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,2–3,25 (*m*, 2 H-C(5), 2 H-C(10) (**54**) und 2 H-C(3), 2 H-C(10) (**55**) sowie H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 5,1–5,25 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 6, H<sub>exo</sub>-C(11)); 5,7–5,95 (*m*, H-C(3), H-C(8) (**54**) und H-C(5), H-C(8) (**55**)). – MS. (A)<sup>22</sup>): 304 (3), 302 (18), 300 (27, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 244 (6), 242 (32), 240 (48), 207 (22), 205 (63), 141 (40), 139 (21) 129 (100), 115 (22), 113 (25), 112 (32) 102 (24), 100 (47), 95 (25), 94 (27), 93 (32), 77 (46), 65 (39), 51 (23), 43 (188), 39 (22).

Essigsäure-anti<sup>11,12</sup>-4-chlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodec-3-en-1-endo-yl]ester (**56**). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1724s, 1711m, 1650m, 1480m, 1455m, 1434m, 1373s, 1302m, 1293w, 1259m, 1242m, 1230s, 1110m, 1067m, 1053m, 1043s, 1013m, 980m, 947m, 905w, 890w, 860m, 660w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–2,0 (*m*, 2 H-C(8), 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 2,15 (*s*, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 2,3–3,1 (*m*, 2 H-C(5), H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 4,90 (*m*, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 5, H<sub>exo</sub>-C(11)); 5,84 (*d* × *t*, *J*(2,3) = 7, *J*(3,5endo) = *J*(3,5exo) = 1,5, H-C(3)). – MS. (A): 270 (3), 268 (9, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>3</sub>), 210 (17), 208 (50), 180 (11), 173 (10), 164 (18), 145 (31), 138 (16),

<sup>34</sup>) Der IUPAC-Name von **55** lautet: Essigsäure-[anti<sup>11,12</sup>-4,9-dichlor-12-oxotricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,9-dien-1-endo-yl]ester.

129 (18), 112 (20), 98 (41), 95 (12), 91 (25), 81 (44), 80 (47), 79 (35), 77 (22), 70 (20), 68 (57), 65 (15), 55 (14), 43 (100), 41 (18), 39 (14).

*Essigsäure*-[anti<sup>11,12</sup>-4-chlor-12 $\xi$ -hydroxytricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3-en-1-endo-yl]ester (**57**), Smp. 123–125°. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3620m, 3470w br., 1745s, 1644m, 1455m, 1433m, 1373s, 1235s, 1070s, 1045s, 965m, 935w, 901w, 880w, 868w, 867m, 864m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,2–3,1 (m, 13 H); 2,09 (s, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11)); 3,99 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 5, H-C(12)); 5,08 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 5, H<sub>exo</sub>-C(11)); 6,04 (d × t, J(2,3) = 7, J(3,5<sub>endo</sub>) = J(3,5<sub>exo</sub>) = 1,5, H-C(3)). – MS. (B, 90°): 272 (2), 270 (7, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>3</sub>), 254 (7), 252 (20), 212 (4), 210 (13), 194 (23), 192 (67), 157 (100), 131 (24), 129 (61), 117 (27), 115 (20), 97 (39), 96 (36), 91 (54), 81 (59), 79 (55), 70 (50), 67 (51), 65 (25), 57 (21), 55 (35), 53 (21), 43 (205), 41 (49), 39 (30).

*Herstellung des Gemischs von anti<sup>11,12</sup>-4,9-Dichlortricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,8-dien-1-endo, 12-endo-diol (**58**) und -dodeca-4,8-dien-1-endo, 12-endo-diol<sup>35</sup>) (**59**)*. Eine Lösung von 45 mg (0,15 mmol) **54/55** in 6 ml trockenem Äther wurde mit 22 mg (0,58 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 85 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Zugabe von 5 ml CHCl<sub>3</sub> und *Celite*, 15 Min. Rühren bei RT., Filtration durch *Celite* und Eindampfen des Filtrats resultierten 38 mg (97%) **58/59**, Smp. 248° nach Umkristallisation aus Aceton/CHCl<sub>3</sub>. – IR. (KBr): 3045w, 1640m, 1465w, 1450w, 1428m, 1381m, 1374m, 1365m, 1349w, 1335w, 1322w, 1284w, 1268w, 1255w, 1248w, 1239w, 1212w, 1196w, 1132w, 1118m, 1070s, 1022m, 987m, 968m, 923s, 900w, 880m, 827s, 815m, 798m, 755w, 750m, 570s, 437w. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,2–3,0 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(10) (**58**) und 2 H-C(3), 2 H-C(10) (**59**) sowie H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 4,4–4,6 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 6, H<sub>exo</sub>-C(11) und H<sub>exo</sub>-C(12)); 4,8–5,05 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 5, HO<sub>endo</sub>-C(11) und HO<sub>endo</sub>-C(12)); 5,9–6,2 (m, H-C(8) (**58**) und H-C(5), H-C(8) (**59**)). – MS. (B, 80°): 264 (1), 262 (4), 260 (6, M<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 246 (1), 244 (4), 242 (6), 228 (2), 226 (11), 224 (16), 209 (2), 207 (7), 191 (19), 189 (58), 154 (13), 153 (14), 129 (20), 127 (32), 125 (90), 115 (24), 113 (47), 95 (100), 91 (15), 79 (16), 77 (66), 65 (25), 51 (14), 39 (26).

*Herstellung des Gemischs von Diessigsäure-[anti<sup>11,12</sup>-4,9-dichlortricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,8-dien-1-endo, 12-endo-diy]diester (**60**) und Diessigsäure [anti<sup>11,12</sup>-4,9-dichlortricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-4,8-dien-1-endo, 12-endo-diy]diester<sup>36</sup>) (**61**)*. Eine Lösung von 20 mg (0,077 mmol) **58/59** in 6 ml Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:1 wurde 15 Std. bei RT. gerührt, bei 0° mit 5 ml CH<sub>3</sub>OH versetzt und unter mehrmaliger Zugabe von Toluol i. V. eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an 4 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 lieferte 21 mg (83%) **60/61**, Smp. 225–226° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan. – UV.: leer oberhalb 230. – IR.: 1735s, 1652m, 1434m, 1374s, 1338w, 1256s, 1140w, 1130w, 1063s, 1048s, 995w, 944m, 938w, 912w, 876w, 827w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 2,10 (s, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11) und CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(12)); 2,2–3,2 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(10) (**60**), und 2 H-C(3), 2 H-C(10) (**61**) sowie H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)); 5,0–5,15 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 6, H<sub>exo</sub>-C(11) und H<sub>exo</sub>-C(12)); 5,75–5,95 (m, H-C(3), H-C(8) (**60**) und H-C(5), H-C(8) (**61**)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 21,27 (qa, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11) und CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(12)); 33,49, 35,19, 37,01 und 38,50 (4 d, C(1)/C(6) (**58**) und C(2)/C(7) (**60**) sowie C(1)/C(2) (**61**) und C(6)/C(7) (**61**)); 40,79 und 41,73 (2 t, C(5)/C(10) (**60**) und C(3)/C(10) (**61**)); 72,45 (d, C(11)/C(12)); 125,90 und 126,79 (2 d, C(3)/C(8) (**60**) und C(5)/C(8) (**61**)); 134,14 und 134,74 (2 s, C(4)/C(9) (**60**) und C(4)/C(9) (**61**)); 170,54 (s, CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(11) und CH<sub>3</sub>COO<sub>endo</sub>-C(12)). – MS. (B, <85°): 348 (<1), 346 (4), 344 (6, M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 309 (<1), 302 (1), 300 (1,5), 288 (5), 286 (25), 284 (37), 244 (5), 242 (9), 228 (4), 226 (23), 224 (36), 191 (35), 189 (100), 153 (18), 149 (35), 129 (33), 125 (32), 115 (21), 113 (34), 112 (29), 95 (26), 85 (16), 83 (23), 77 (37), 65 (16), 43 (260), 41 (9), 39 (9).

*Herstellung von 4,9-Dichlor-3,10-dioxadimantan (**62**)*. Eine Suspension von 70 mg (0,27 mmol) **58/59** in 8 ml Benzol wurde mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 18 Std. bei RT. gerührt. Nach Aufarbeitung mit viel CHCl<sub>3</sub> resultierten 67 mg (95%) **62**, Smp. ca. 330° (Zers.), gemessen in einer geschlossenen Kapillare im Metallblock, Sublimation >280° (in offener Kapillare) nach Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>. – IR.: 2865w, 1460w, 1440w, 1388m, 1336w, 1324w, 1276w, 1090w, 1073m, 1045s, 1011m, 1002m, 952m, 945s, 935m, 881s. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 2,0–2,5 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 3, 12 H); 4,27 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(2) und H-C(11)). – MS. (B, <90°): 264 (11), 262 (66), 260 (100, M<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 227 (9), 225 (27), 206 (10), 204 (52), 202 (81), 189 (5), 167 (10), 161 (12), 149 (67), 115 (27), 105 (26), 95 (23), 91 (37), 79 (31), 77 (37), 67 (18), 65 (21), 57 (16), 55 (19), 53 (15), 51 (13), 41 (32), 39 (25).

35) Der IUPAC-Name von **59** lautet: anti<sup>11,12</sup>-4,9-Dichlortricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,9-dien-1-endo, 12-endo-diol.

36) Der IUPAC-Name von **61** lautet: Diessigsäure-[anti<sup>11,12</sup>-4,9-dichlortricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodeca-3,9-dien-1-endo, 12-endo-diy]diester.



*Herstellung von 3,10-Dioxadamantan (3,10-Dioxapentacyclo[7.3.1.1<sup>4,12</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradecan; 9).* – a) Aus **62**. Eine Lösung von 55 mg (0,21 mmol) **62** in 10 ml THF<sup>23)</sup> wurde mit ca. 800 mg (33 mmol) NaH<sup>37)</sup> versetzt und unter Argon 40 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration, Eindampfen des Filtrats und präp. DC. des Rohprodukts an Kieselgel in Benzol/AcOEt 1:3 resultierten nebst 2 mg (4%) **62** 26 mg (64%) **9**. Smp. 223–224° (in geschlossener Kapillare) nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 95°/0,5 Torr. – 2860m, 1453m, 1439m, 1391s, 1335s, 1275m, 1258w, 1203s, 1090w, 1070m, 1062s, 1051s, 1001m, 976s, 918w, 908s, 880w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,63 (d, *J*(5endo,5exo) bzw. *J*(8endo,8exo) bzw. *J*(13endo,13exo) bzw. *J*(14endo,14exo) = 13, weitere *J* ≤ 3, H<sub>exo</sub>-C(5), H<sub>exo</sub>-C(8), H<sub>exo</sub>-C(13) und H<sub>exo</sub>-C(14)); 2,06 (d, *J*(5endo,5exo) bzw. *J*(8endo,8exo) bzw. *J*(13endo,13exo) bzw. *J*(14endo,14exo) = 13, weitere *J* ≤ 3, H<sub>endo</sub>-C(5), H<sub>endo</sub>-C(8), H<sub>endo</sub>-C(13) und H<sub>endo</sub>-C(14)); 2,25 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(1), H-C(6), H-C(7) und H-C(12)); 3,8–4,1 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(2), H-C(4), H-C(9) und H-C(11)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 34,83 (d, C(1), C(6), C(7) und C(12)); 35,08 (t, C(5), C(8), C(13) und C(14)); 64,56 und 73,10 (2 d, C(2) und C(11) sowie C(4) und C(9)). – MS. (C): 192 (100, M<sup>+</sup>), 148 (5), 134 (33), 121 (3), 119 (3), 117 (3), 107 (5), 105 (6), 95 (14), 91 (11), 81 (82), 67 (10), 57 (4), 55 (7), 53 (6), 44 (22), 41 (16), 39 (11).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (192,26) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,79 H 8,37%

b) Aus **66**. Eine Suspension von 20 mg wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 500 mg Pb(OAc)<sub>4</sub><sup>38)</sup> in 10 ml trockenem Benzol wurde 30 Min. unter Rückfluss erhitzt, nach dem Erkalten mit 22 mg (0,112 mmol) **66** versetzt und weitere 75 Min. erhitzt. Nach Verdünnen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Zugabe von Celite und 10 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 10 Min. Rühren, Filtration durch Celite, gründlichem Waschen des Rückstands mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aufarbeitung des Filtrats mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resultierten 20 mg (93%) **9**.

c) Aus **38**. Vgl. oben.

d) Aus **47**. Vgl. oben.

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>,syn<sup>4,12</sup>-4,4-Dichlortetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]dodecan-11,12-dion (63).* Eine Suspension von 49 mg (0,15 mmol) **13** in 3,5 ml CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 6:1 wurde mit 20 mg Sproz. Pd/C unter H<sub>2</sub> bei RT. 1 Std. gerührt. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch Celite, Eindampfen des Filtrats und Chromatographie an 18 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 6:1 resultierten 32 mg (82%) **63** als Hauptprodukt, Smp. 184° nach Umkristallisation aus Aceton/Hexan und Sublimation bei 80°/0,01 Torr. – UV.: 297 (60). – IR. (KBr): 3045w, 1780w, 1748s, 1728s, 1454w, 1295w, 1287w, 1200w, 1173w, 1097m, 1052m, 1042m, 990w, 935m, 909w, 823s, 797w, 736w, 727w, 552w, 472w, 441m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,0–2,0 (m, 2 H-C(9)); 2,0–2,4 (m, 2 H-C(8) und 2 H-C(10)); 2,23 (s, H<sub>endo</sub>-C(3) und H<sub>endo</sub>-C(5)); 2,6–3,0 (m, H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)). – MS. (B, < 80°): 262 (1), 260 (5), 258 (7, M<sup>+</sup>), 234 (< 1), 232 (3), 230 (4), 225 (33), 223 (100), 204 (14), 202 (20), 197 (9), 195 (27), 177 (10), 169 (16), 167 (47), 161 (25), 159 (21), 141 (12), 139 (20), 131 (43), 127 (27), 125 (59), 113 (24), 108 (76), 103 (23), 91 (54), 81 (59), 77 (62), 67 (38), 55 (42), 51 (40), 39 (59).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (259,14) Ber. C 55,62 H 4,67 Cl 27,37% Gef. C 55,51 H 4,69 Cl 27,30%

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>-4,5exo-Dichlortricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecan-3-en-11,12-dion (64).* Im geschlossenen Glasrohr wurden 52 mg (0,20 mmol) **63** 20 Std. auf 160° erhitzt. Gemäss DC. (Benzol/AcOEt 6:1) erfolgte vollständiger Umsatz zu **64**, Smp. 250° nach 2maliger Umkristallisation aus Aceton/Hexan und Sublimation bei 95°/0,01 Torr. – UV.: 295 (108). – IR. (KBr): 3065w, 1725s, 1675w, 1622w, 1470w, 1450m, 1442w, 1367w, 1354w, 1348w, 1328m, 1302m, 1288m, 1240m, 1186m, 1130m, 1078s, 1010m, 988w, 963m, 928w, 908w, 881w, 871w, 820w, 758s, 735w, 727w, 714w, 670w, 588w, 540w, 508w, 458w, 425s. – IR.: 1745s, 1728s, 1628w, 1470w, 1450w, 1443w, 1352w, 1302m, 1286w, 1128w, 1077m, 1011m, 982w, 960m, 927w, 903m, 880w, 858m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,4–1,8 (m, H<sub>endo</sub>-C(9)); 1,7–2,4 (m, 2 H-C(8), 2 H-C(10) und H<sub>exo</sub>-C(9)); 2,7–2,95 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 8, H-C(1) und H-C(7)); 3,1–3,35 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 6, H-C(2) und H-C(6)); 4,78 (m, *W*<sub>1/2</sub> ≈ 3, H<sub>endo</sub>-C(5)); 6,08 (d, *J*(2,3) = 6,5, weitere *J* < 2, H-C(3)). – MS. (B, 90°): 262 (11), 260 (62), 258 (94, M<sup>+</sup>), 242 (4), 240 (5), 225 (21), 223 (61), 216 (12), 214 (27), 212 (19), 197 (10), 195 (31), 179 (16), 167 (23), 141 (21), 131 (55), 127 (27), 125 (48), 115 (12), 103 (15), 97 (100), 96 (62), 91 (30), 77 (31), 67 (29), 55 (47), 41 (25), 39 (25).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (259,14) Ber. C 55,62 H 4,67 Cl 27,37% Gef. C 55,72 H 4,71 Cl 27,40%

<sup>37)</sup> Eine 50–60proz. NaH-Dispersion wurde mehrmals mit Pentan gewaschen.

<sup>38)</sup> Frisch hergestellt nach Bailer[16] und i. HV. getrocknet.

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>-Tricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecan-11,12-dion (65).* Eine Lösung von 500 mg (1,93 mmol) rohem **64** in 48 ml CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 5:1 wurde mit 250 mg 5proz. Pd/C unter H<sub>2</sub> 20 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch *Celite*, Waschen des Rückstands mit CHCl<sub>3</sub>, Aufarbeitung des Filtrats mit CHCl<sub>3</sub> und Filtration des Rohprodukts durch 18 g Kieselgel in Benzol/AcOEt 3:1 resultierten 342 mg (92% bzgl. **63**) **65**, Smp. 211° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Sublimation bei 80°/0,02 Torr. – UV.: 292 (83). – IR. (KBr): 1708s, 1472m, 1455m, 1445m, 1355w, 1348w, 1343w, 1297m, 1248m, 1218m, 1159w, 1082w, 1065m, 1058s, 1025m, 970m, 911s, 882m, 738m, 692m, 562w, 410s. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,3–1,7 (m, H<sub>endo</sub>-C(4) und H<sub>endo</sub>-C(9)); 1,7–2,4 (m, 10 H); 2,74 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 5, H-C(1), H-C(2), H-C(6) und H-C(7)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 17,36 (t, C(4) und C(9)); 37,03 (t, C(3), C(5), C(8) und C(10)); 54,41 (d, C(1), C(2), C(6) und C(7)); 218,35 (s, C(11) und C(12)). – MS. (B, < 80°): 192 (100, M<sup>+</sup>), 174 (4), 164 (7), 149 (9), 136 (16), 135 (15), 121 (13), 107 (18), 96 (67), 79 (31), 67 (29), 55 (15), 53 (13), 41 (26), 39 (18).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (192,26) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,82 H 8,33%

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>-Tricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecan-11endo,12endo-diol (66).* Eine Lösung von 58 mg (0,30 mmol) **65** in 5 ml THF<sup>23</sup>) wurde bei 0° mit 85 mg (2,24 mmol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt, 45 Min. bei 0° gerührt und 20 Min. unter Rückfluss erhitzt<sup>11</sup>). Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH<sub>4</sub> mit möglichst wenig ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Verdünnen mit CHCl<sub>3</sub>, Zugabe von *Celite*, 30 Min. Rühren bei RT., Filtration durch *Celite* und Eindampfen des Filtrats resultierten 57 mg (97%) **66**, Smp. 237° nach 2maliger Umkristallisation aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und Sublimation bei 85°/0,02 Torr. – IR. (KBr): 1468m, 1450m, 1395s, 1338m, 1235m, 1140w, 1073s, 1059s, 1034s, 967m, 908w, 896m. – IR. (Nujol): zusätzlich 3300s br. – <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 1,2–1,8 (m, H<sub>exo</sub>-C(4) und H<sub>exo</sub>-C(9)); 1,8–2,5 (m, 12 H); 2,5–3,1 (m, H<sub>endo</sub>-C(4) und H<sub>endo</sub>-C(9)); 4,27 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 4, H<sub>exo</sub>-C(11) und H<sub>exo</sub>-C(12)); 4,95 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 20, HO<sub>endo</sub>-C(12)). – <sup>13</sup>C-NMR. (D<sub>5</sub>-Py): 16,80 (t, C(4) und C(9)); 32,25 (t, C(3), C(5), C(8) und C(10)); 40,81 (d, C(1), C(2), C(6) und C(7)); 71,58 (d, C(11) und C(12)). – MS. (B, < 80°): 178 (7), 160 (100), 131 (91), 117 (55), 110 (14), 107 (16), 104 (20), 91 (42), 82 (64), 79 (89), 77 (25), 70 (25), 67 (87), 55 (39), 41 (51).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196,29) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,36 H 10,15%

*Herstellung von anti<sup>11,12</sup>-12endo-Hydroxytricyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecan-11-on (67)<sup>11</sup>.* Die Trennung von **66/67** erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel in Äther 3:1. Smp. von **67** 162° nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan. – IR.: 3600m, 3435m br., 1714s, 1695s, 1472w, 1446m, 1366w, 1346w, 1285w, 1267w, 1121m, 1080s, 1044m, 1024m, 960w, 913m, 863w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,0–3,0 (m, 2 Hauptsignale bei 1,73 und 2,43, 16 H); 2,01 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 6, HO<sub>endo</sub>-C(12)); 4,02 (m, W<sub>1/2</sub> ≈ 6, H<sub>exo</sub>-C(12)). – MS. (B, < 80°): 194 (66, M<sup>+</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>), 176 (45), 158 (12), 148 (24), 133 (22), 119 (37), 108 (25), 96 (100), 91 (37), 79 (58), 77 (18), 67 (67), 55 (34), 41 (48), 39 (24).

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

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Ammann & C. Ganter*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 996 (1981)
- [2] *W. Ammann, F. J. Jäggi & C. Ganter*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 2019 (1980).
- [3] *M. Mąkosza & M. Wawrzyniewicz*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659.
- [4] *E. V. Dehmlov*, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974).
- [5] *E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta & K. Schaffner*, *Helv. Chim. Acta* **50**, 297 (1967).
- [6] *U. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak & B. Fuchs*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2643 (1972).
- [7] *S. Winstein, P. Bruck & D. Thompson*, *Chem. and Ind. (London)* **1960**, 405.
- [8] *W. Ammann, R. A. Pfund & C. Ganter*, *Chimia* **31**, 61 (1977).
- [9] *M. Barfield*, *J. Chem. Phys.* **41**, 3825 (1964).
- [10] *R. C. Cookson*, *Proc. Roy. Soc. A* **297**, 27 (1967).
- [11] *R. C. Cookson, J. Henstock & J. Hudec*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1059 und 1060 (1966).
- [12] *H. Labhart & G. Wagnière*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 2219 (1959).
- [13] *R. C. Fort, jr.*, 'Adamantane: The Chemistry of Diamond Molecules', M. Dekker Inc., New York and Basel 1976.
- [14] *M. A. McKervey*, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 479 (1974).
- [15] *J. B. Stothers*, 'Organic Chemistry', a Series of Monographs, Vol. 24, 'Carbon-13 NMR. Spectroscopy', Academic Press, New York & London (1972).
- [16] *J. C. Bailard, jr.*, *Inorg. Synth.* **1**, 47 (1939).