

89. Versuche zur Herstellung eines «Bis(triasterans)» und Synthese des heterocyclischen (Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien-11,11-dimethyl)sulfite

von Richard Neidlein¹⁾ und Karl Friedrich Wesch²⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Professor Dr. *Theodor Wieland* mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag (5. Juni 1983)
gewidmet

(27.1.83)

Tentative Synthesis of 'Bis(triasterane)' and Synthesis of the Heterocyclic (Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-diene-11,11-dimethyl)sulfite

Summary

The synthesis of the bis(triasterane) (1) has been tried; the reaction of 'isotetraline' (1,4,5,8-Tetrahydronaphthalene; 2) with diazomalonate yielded the tricyclic systems 5 and 6, and not 4. Hydrolysis of 5 gave the monocarboxylic acid 7, and not the dicarboxylic acid 9. The latter could be obtained from the dibromoderivative 8, but 9 couldn't be converted to the acyl chloride 10. The reduction of 9 with LiAlH₄ yielded the crystalline diol 11, which was cyclized with SOCl₂ to the heterocycle 12. The spectral data of the new compounds 5, 6, 7, 11 and 12 are reported and discussed.

Einleitung. Carbocyclische und heterocyclische Molekeln mit Cyclohexanstrukturen liegen bekanntlich bevorzugt in der energetisch günstigeren Sesselkonformation vor, sofern die Wannen- oder Twistkonformation nicht durch intramolekulare Substituenteneffekte, durch den Einbau in Polycyclen bestimmter Struktur oder durch Überbrückungen erzwungen wird bzw. eine Begünstigung erfährt [1a]. Der höhere Energieinhalt solcher Verbindungen muss nicht zwangsläufig eine grössere Instabilität zur Folge haben, da nicht allein die Spannungsenergie – hervorgerufen durch Bindungswinkeldeformation, Veränderungen der Bindungslänge durch räumliche Abstossungseffekte – sondern allgemein die freie Enthalpie ΔG der relativen Stabilität einer Verbindung zugrundeliegt [1b].

In die Reihe jener Molekelsysteme, deren Grundgerüste sich aus Nichtsesselkonformationen aufbauen, gehören die von *Musso et al.* [2–4] hergestellten Asterane. Im Triasteran (Tetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nonan) sind drei Cyclohexanringe über zwei parallele Cyclopropanringe wannenförmig verknüpft und im Tetraasteran (Penta-

¹⁾ Teilweise vorgetragen von R. Neidlein im Jahre 1982 an den Departments of Chemistry der Universitäten von Durham, *Fisons Pharmaceutical Research*, Loughborough, Manchester, Salford/Grossbritannien.

²⁾ Teil der Dissertation von K. F. Wesch, Universität Heidelberg 1982.

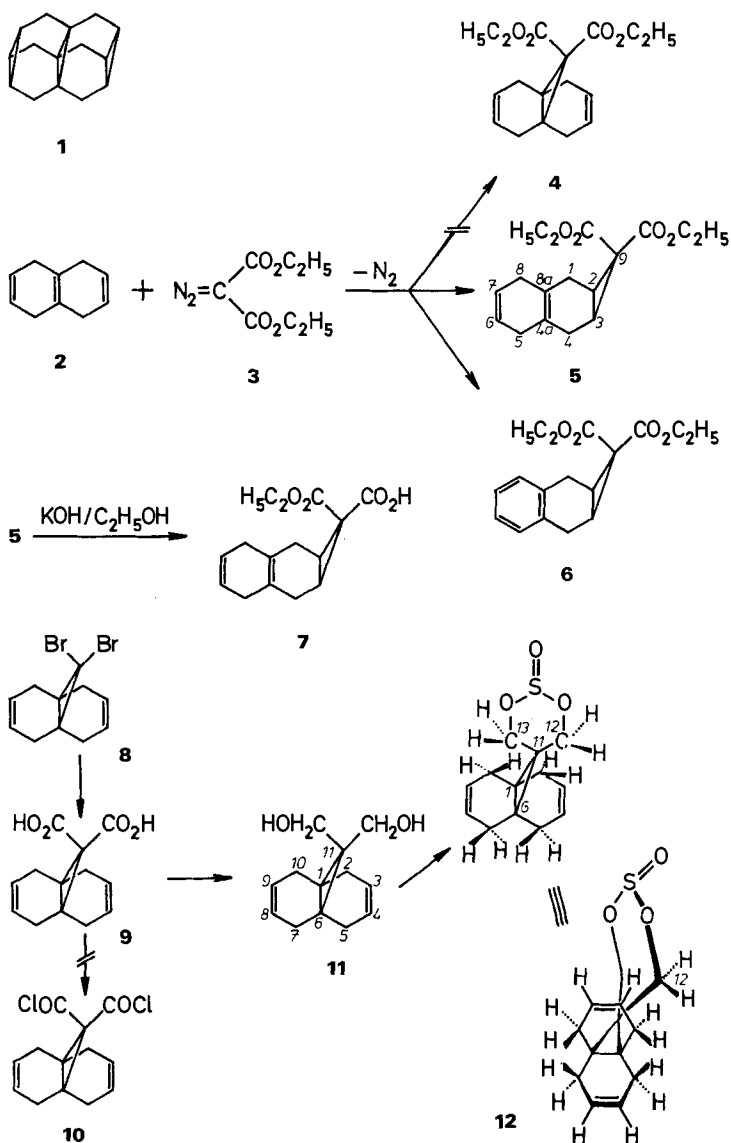
cyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}.0^{5,10}]dodecan) vier Cyclohexanringe über zwei Cyclobutanringe in Bootform angeordnet; weitere Molekelsysteme mit Asteranstruktur wurden von *Knott et al.* [5] [6] beschrieben, welche auf dem Wege einer Oxa-di- π -methanumlagerung Triasterandione herstellen und charakterisieren konnten.

Ergebnisse und Diskussion. In Anlehnung an die Konzeption der Synthese des Triasterans [2] sollte das Molekelsystem «Bis(triasteran)» der Struktur **1** hergestellt werden, das als Strukturelemente sechs wannenförmig angeordnete Cyclohexanringe enthält, die über drei parallele Cyclopropanringe verknüpft sein sollten. Legt man als Ausgangsverbindung einer solchen Synthese von **1** «Isotetralin» (= 1, 4, 5, 8-Tetrahydronaphthalin; **2**) zugrunde, so lässt sich anhand eines Molekelmodells erkennen, dass die Herstellung von **1** prinzipiell auf demselben Wege wie die von Triasteran möglich sein sollte. Die Einhaltung dieses Syntheseweges erfordert jedoch im ersten Schritt die einfache Herstellung von Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3, 8-dien-11, 11-dicarbonsäure-diäthylester (**4**), welcher durch alkalische Verseifung die Dicarbonsäure **9** liefern würde. Letztere sollte als Ausgangsprodukt eines gleichzeitigen Ringschlusses auf beiden Seiten oder einer schrittweisen Schliessung des Doppelkäfigs dienen.

Als einfachster Weg zur Herstellung der tricyclischen Dicarbonsäure **9** bzw. seines Esters **4** erschien uns die Reaktion von Di(äthoxycarbonyl)carben mit «Isotetralin» (**2**). Es ist bekannt, dass bei Cycloadditionen von Carbenen mit Olefinen neben den elektrophilen (p/π -Wechselwirkungen) und den nukleophilen Eigenschaften (σ/π^* -Wechselwirkungen) der Carbene [7] die Reaktivität der beteiligten Alkene die Orientierung einer Carbenaddition entscheidend beeinflusst. Frühere Untersuchungen von *Hückel et al.* [8] haben gezeigt, dass im «Isotetralin» (**2**) die mittlere tetraalkylsubstituierte Doppelbindung gegenüber den beiden anderen, endständigen eine erhöhte Reaktivität besitzt; Dihalogencarben-Additionen von *Vogel et al.* wiesen ebenfalls die mittlere Doppelbindung in **2** als die reaktivere aus [9].

Die Addition von Di(äthoxycarbonyl)carben – erzeugt durch N_2 -Eliminierung aus Diazomalonsäurediäthylester (**3**) unter Kupferkatalyse – erbrachte jedoch nicht, unter den üblichen Bedingungen, die erwünschte Reaktion mit der mittleren Doppelbindung in **2** (unter Bildung von **4**), sondern ausschliesslich mit der endständigen Doppelbindung unter Bildung von **5** und **6**. Nach sorgfältiger Säulenchromatographie an Kieselgel mit Äther/Pentan 1:2 konnten sowohl der ungesättigte Ester **5** als auch der aromatische Ester **6** als farblose, kristalline Verbindungen isoliert werden. Da neben den Reaktanten und den strukturell aufgeklärten Nebenprodukten (Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester sowie Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester) dünnschichtchromatographisch vergleichsweise nur sehr geringe Anteile weiterer Substanzen zu erkennen waren, darf angenommen werden, dass die Cycloaddition in präparativ brauchbarem Umfang nur an der endständigen Doppelbindung erfolgte. Die Bildung von **6** kann durch eine zusätzliche Wasserstoffabstraktion des Di(äthoxycarbonyl)carbena unter Ausbildung von Malonsäure-diäthylester erklärt werden.

Neuere Untersuchungen, die auf Berechnungen nach dem Grenzorbitalmodell beruhen [10] oder die Temperaturabhängigkeit der linearen Freie-Energie-Beziehung bei Carben-Cycloadditionen einbeziehen [7] [11], erlauben eine differen-



ziertere Betrachtung der Reaktivitäts/Selektivitätsbeziehung. Man kann jedoch annehmen, dass hinsichtlich der Orientierung bei der oben besprochenen Reaktion wohl hauptsächlich abstossende sterische Effekte zwischen den voluminösen Carbonyl-estergruppen und der «Isotetralin»-Molekel entscheidend sind. Bestätigt wird diese von den Dihalogencarbon-Additionen abweichende [9] Orientierung dadurch, dass die kupferkatalysierte Addition von Diazoessigester an 2 ausschliesslich an der endständigen Doppelbindung stattfindet [12].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** sowie **6** beweisen die Bildung endständiger Cyclopropanderivate, denn die Cyclopropylprotonen lassen sich sowohl für **5** als auch für **6** bei 2,00 ppm bzw. 2,15 ppm eindeutig zuordnen. Deren Lage bei relativ tiefem Feld wird durch die beiden benachbarten Estergruppen verursacht. Die Symmetrie von **5** spiegelt sich darin wider, dass die Cyclopropylprotonen ebenso wie die Vinylprotonen bei 5,60 ppm und die Allylprotonen bei 2,33 ppm als Singulett erscheinen. Die Protonen der Äthylestergruppen bieten einen weiteren Beweis der Addition an einer dialkylsubstituierten Doppelbindung, da die beiden CH_3 -Gruppen ein gemeinsames Triplett bei 1,23 ppm ergeben, die *endo*-ständige³⁾ CH_2 -Gruppe jedoch unter dem anisotropen Einfluss der mittleren Doppelbindung eine Hochfeldverschiebung um 0,13 ppm gegenüber der CH_2 -Gruppe der *exo*-Estergruppe³⁾ erfährt und als Quadruplett bei ca. 4,01 ppm zentriert ist.

Das Bild des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **6** verändert sich im Vergleich zu **5** aufgrund der aromatischen Teilstruktur entscheidend. Die aromatischen Protonen erscheinen bei 7,05 ppm mit dem Aufspaltungsmuster eines *ortho*-substituierten Benzolrings. Der Einfluss des diatropen Strukturelements bewirkt nicht nur die Tieffeldverschiebung des bereits erwähnten Cyclopropylsignals (2,00 ppm) und des Allylsingulets (3,20 ppm), sondern bestimmt auch den unterschiedlichen Charakter der beiden Estergruppen. Der stärkere Anisotropieeffekt des Aromaten ist – im Vergleich zu **5** – die Ursache der deutlicheren Hochfeldverschiebung der *endo*-Äthylgruppe (0,94 und 3,38 ppm), die bei **6** auch die CH_3 -Gruppe mit einschliesst. Die diamagnetische Verschiebung der *endo*- CH_2 -Gruppe beträgt 0,72 ppm und die der *endo*- CH_3 -Gruppe 0,25 ppm.

Die obigen Ergebnisse liessen jedoch noch die Möglichkeit offen, die Synthese eines cyclohexen-annellierten Triasterans ins Auge zu fassen oder aber über die von Vogel *et al.* beschriebene Herstellung einer *o*-Bromtriassteranon-Teilstruktur [13] das ursprüngliche Synthesziel **1** weiterzuverfolgen. Für beide Vorhaben war die Verseifung des Diäthylesters **5** zur entsprechenden Dicarbonsäure erforderlich. Ausgedehnte Versuche, eine vollständige Verseifung von **5** zu erreichen, ergaben aber jeweils nur den substituierten Malonsäure-monoäthylester **7**, dessen erneute alkalische Verseifung ebenfalls nicht zur freien Dicarbonsäure führte, sondern **7** unverändert liess. Die Struktur von **7** ergibt sich nicht nur aus der erwarteten leichteren Verseifung der *exo*-Estergruppe, sondern lässt sich auch durch einen Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** belegen.

Die *endo*-Lage der Äthylestergruppe von **7** folgt aus der chemischen Verschiebung der CH_2 -Gruppe, denn nur das bei **5** unter dem anisotropen Einfluss der Doppelbindung bei höherem Feld erscheinende Quadruplett bei ca. 4,01 ppm findet sich auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** wieder. Die Grundstruktur des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **7** ist gegenüber **5** unverändert.

Versuche, die Anellierung eines Cyclopropanrings an «Isotetralin» (**2**) durch Reaktion mit Dibrommalonodinitril zu erreichen [14] und durch anschliessende Verseifung der beiden Cyangruppen zu **9** zu gelangen, führten nicht zu positiven Ergebnissen im Sinne unseres Syntheseziels – nämlich von **1**. Deshalb wurde die Dicarbonsäure **9** schliesslich nach Vogel *et al.* [15] aus **8** hergestellt. Um nun den beiderseitigen Ringschluss zum «Bis(triassteranon)» in Analogie zur Triasteran-Synthese [2–4] über das entsprechende Bis-diazoketon unter Eliminierung von 2 Mol-Äquiv. Stickstoff vollziehen zu können, war das Acylchlorid **10** erforderlich. Es liess sich jedoch mit keinem der eingesetzten Acylchloride, beispielsweise Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Phosphorpentachlorid, aus **9** erzeugen. Möglicherweise sind sterische Gründe die Ursache für die Verhinderung der Bildung

3) Über dem Hydronaphthalinring liegende Gruppen werden *endo*-ständig genannt, gegenüberliegende Gruppen *exo*-ständig.

von **10** aus **9**. Andererseits konnte jedoch die Dicarbonsäure **9** durch Reduktion mit LiAlH_4 in mässigen Ausbeuten von etwa 34% zum kristallinen Diol **11** reduziert werden.

Wie erwartet zeigt sich die hohe Symmetrie von **11** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das nur aus den Singulett der Vinylprotonen (5,64 ppm) und der beiden CH_2 -Gruppen (4,01 ppm) sowie dem AB -System der Allylprotonen bei 2,61–2,14 ppm ($J_{AB} \approx 16$ Hz) besteht. Aufgrund der Nachbarschaft zweier quartärer C-Atome zu den Allylgruppen vereinfacht sich sehr deutlich die Signalstruktur des AB -Systems. Der Wegfall der Kopplungen mit den Cyclopropylprotonen ermöglicht bei **11** eine annähernd genaue Bestimmung von J_{AB} . Symmetriebedingt weist das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nun fünf Singulette auf, wobei die Linien geringster Intensität von den beiden äquivalenten quaternären C-Atomen C(1) und C(6) und vom tetraalkylsubstituierten C(11) hervorgerufen werden.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf **11** erbrachte nicht die Substitution der beiden OH-Gruppen in **11** sondern führte zum farblosen, kristallinen spirocyclischen Dialkylsulfid **12**, das sich beim längeren Stehen bei Raumtemperatur unter Abspaltung von SO_2 zersetzte, andererseits jedoch als Ausgangsprodukt zur Herstellung entsprechender Heterocyclus durch Cycloaddition unter Eliminierung von SO_2 verwendet werden kann⁴⁾.

Werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** sowie **12** miteinander verglichen, so wird deutlich, dass **12** zwar noch eine vertikale Symmetrieebene besitzt, die räumliche Ausrichtung des Heterocyclus jedoch ein wesentlich differenzierteres Bild des Spektrums verursacht. Sie bewirkt drei verschiedene Arten von Allylprotonen, die zwei sich überlagernde AB -Systeme bei 2,77–2,14 ppm erzeugen. Eine Bestimmung von J_{AB} bzw. $J_{A'B'}$ ist nicht möglich, da die sich ebenfalls unterscheidenden Vinylprotonen merkliche Kopplungen hervorrufen, wodurch eine eindeutige Signalzuordnung zusätzlich erschwert wird. Doppelresonanzexperimente unterstreichen dieses Kopplungsverhalten. Das Resonanzsignal der Vinylprotonen kann ebenfalls als AB -System bei 5,78–5,61 ppm aufgefasst werden. Entsprechend der Signalstruktur der Allylprotonen verhindern hier Feinaufspaltungen aus Allylkopplungen eine Bestimmung der Kopplungskonstanten. *Hellier et al.* [16] konnten zeigen, dass Trimethylensulfid (= 1,3,2-Dioxathian-2-oxid) in einer starren Sesselkonformation mit axialer (S=O)-Gruppe vorliegt; daraus ergibt sich für das der Sulfitgruppe benachbarte axiale Proton eine geringere Abschirmung als für das äquatoriale. Ähnliche Untersuchungen an «Thiodan» (6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxid) [17] liessen für die Methylenprotonen an C(12) und C(13) in **12** ein ausgeprägtes AB -System erwarten. Unter der Voraussetzung, dass bei **12** die (S=O)-Gruppe im 1,3,2-Dioxathian-Ring ebenfalls eine axiale Stellung einnimmt, darf man annehmen, dass die bei tieferem Feld (5,01 ppm) auftretenden Linien des AB -Systems den axialen Protonen an C(12) und C(13) sowie der bei höherem Feld in Resonanz tretende Teil bei 4,04 ppm den äquatorialen H–C(12) und H–C(13) entsprechen sollte ($J_{12\text{ax},12\text{äq}} = J_{13\text{ax},13\text{äq}} = 12,1$ Hz). Während im Tieffeldteil nur eine geringe Linienverbreiterung zu erkennen ist, enthält der Hochfeldteil des AB -Spektrums noch eine Feinstruktur mit $J = 1,1$ – $1,4$ Hz, die sowohl einer 4J -Kopplung mit der äquivalenten Methylen-Gruppe als auch einer 5J -Kopplung mit den Allylprotonen entstammen könnte. Da diese Feinstruktur jedoch im Doppelresonanzexperiment beim Einstrahlen in den Allylbereich erhalten bleibt, dürfte der Beweis für eine 4J -Kopplung erbracht sein.

Die Richtigkeit der Annahme einer axialen (S=O)-Gruppe in **12** bestätigt sich im IR-Spektrum, da in Übereinstimmung mit *Lauterbur et al.* [18] die (S=O)-Absorptionsbande bei 1180 cm^{-1} auftritt, während eine äquatoriale (S=O)-Schwingung bei etwa 1230 cm^{-1} zu finden sein sollte.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **12** sind lediglich sieben Signale zu erkennen. Die olefinischen und die sekundären aliphatischen C-Atome können anhand eines 'off-resonance'-Spektrums und die quaternären C-Atome in Anlehnung an das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **11** zugeordnet werden. Wegen der durch den Cyclopropanring von **12** verlaufenden Spiegelebene ergeben die spiegelbildlich angeord-

4) Über weitere Ergebnisse chemischer Reaktionen von **12** sowie verwandter Systeme zur Herstellung spirocyclisch-substituierter 1,6-Methano[10]annulene werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

neten aliphatischen und olefinischen C-Atome jeweils nur ein Resonanzsignal, während die in der Spiegelebene liegenden quaternären Cyclopropan-C-Atome einzelne Signale geringer Intensität erzeugen.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer und G. Beutel sowie Frau G. Jost für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, F. Beran und H. Rudy für die Anfertigung und Diskussionen von Massenspektren, Frau B. Gotta, Frau B. Weingärtner, den Herren G. Beutel und D. Holzmann für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Schmelzpunkte: nicht korrigiert, auf einem *Reichert-Schmelzpunkt-mikroskop* und einem automatischen *Mettler-Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61*. – IR.-Spektren: *Perkin-Elmer-Gerät 325*. – UV.-Spektren: *Carl-Zeiss-DMR 10*. – $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: *Bruker HX 90E*, *Bruker WM 250* und *T-60-A* der Fa. *Varian*. – Massenspektren: *Varian-MAT 311A*. – Elementaranalysen: *Heracus*, automatischer C-, H- und N-Analysator; Schwefelwerte wurden nach der *Schöniger-Methode* erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 636 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. *Metrohm*, Herisau/Schweiz. – Säulenchromatographie: Trockensäulenschläuche gepackt mit Kieselgel der Fa. *Woelm*, Eschwege (Korngrösse: 0,063–0,2 mm); DC.: *Polygram Sil G/IV* Fertigfolien der Fa. *Macherey & Nagel*, Düren; die Detektion erfolgt jodometrisch, Lösungsmittel und Reagenzien werden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Herstellung von 2,3-Methano-1,2,3,4,5,8-hexahydronaphthalin-9,9-dicarbonsäure-diäthylester (5) und 2,3-Methano-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-9,9-dicarbonsäure-diäthylester (6). Zu einer Mischung aus 25 g (0,19 mol) «Isotetralin» (2) und 3 g frisch in Eisessig aktiviertem Kupferpulver wurden unter heftigem Rühren bei 110–120° 42 g (0,225 mol) Diazomalonsäure-diäthylester (3) getropft. Die Reaktionstemp. wurde solange beibehalten, bis keine N_2 -Entwicklung mehr zu beobachten war, dann wurde destilliert: bei 37–75°/0,2 Torr wurden 20,15 g (67%) 3 und 1,7 g (7%) 2 erhalten, bei 115–118°/0,06 Torr 5 und 6. Das kristalline Gemisch 5/6 wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Et_2O /Pentan 1:2 aufgetrennt.

Daten von 5: Ca. 8,1 g (14%), Smp. 81°. – IR. (KBr): 3040, 3020, 2995, 2965, 2945, 2920, 2905, 2880, 2860, 2865, 1715, 1655, 1470, 1455, 1440, 1430, 1415, 1405, 1390, 1370, 1330, 1315, 1300, 1255, 1230. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 5,61 (s, 2 H, 2 Vinyl-H), 4,14 (qa, $J=7,2$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{exo}$); 4,01 (qa, $J=7,2$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{endo}$); 2,50–2,16 (AB, 8 H, 8 Allyl-H); 2,00 (br. s, 2 H, H–C(2), H–C(3)); 1,23 (t, $J=7,2$, 6 H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). – MS. (100 eV, 25°): 291 (2, $M^+ + 1$), 290 (10, M^+), 245 (11), 244 (24), 242 (21), 198 (32), 196 (28), 170 (17), 141 (28), 130 (41), 129 (31), 128 (65), 115 (25).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (290,3) Ber. C 70,32 H 7,63% Gef. C 70,66 H 7,41%

Daten von 6: 4 g (7%), Smp. 85°. – IR. (KBr): 3060, 3025, 3000, 2970, 2945, 2925, 2780, 1730, 1715, 1670, 1500, 1475, 1460, 1450, 1435, 1430, 1400, 1390, 1370, 1340, 1320, 1300, 1260, 1215, 1185. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 6,96 (m, 4 H, 4 Aryl-H); 4,10 (qa, $J=7,2$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{exo}$); 3,38 (qa, $J=7,2$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{endo}$); 3,20 (br. s, 4 H, 4 Allyl-H); 2,15 (br. s, 2 H, H–C(2), H–C(3)); 1,19 (t, 3 H, $J=7,2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{exo}$); 0,94 (t, $J=7,2$, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{endo}$). – MS. (100 eV, 50°): 289 (1, $M^+ + 1$), 288 (11, M^+), 243 (15), 242 (38), 196 (50), 195 (14), 168 (15), 141 (24), 140 (12), 129 (33), 128 (100), 115 (22).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (288,34) Ber. C 70,81 H 7,00% Gef. C 70,29 H 6,83%

Herstellung von 2,3-Methano-9endo-äthoxycarbonyl-1,2,3,4,5,8-hexahydronaphthalin-9exo-carbonsäure³⁾ (7). Eine Lösung von 3,7 g (0,012 mol) 5 und 7,3 g (0,13 mol) KOH in 40 ml H_2O und 65 ml 96proz. EtOH wurde 80 Std. auf 90° erhitzt. Nach Entfernen der Lösungsmittel und Trocknen wurde der Rückstand 4mal mit je 60 ml Aceton ausgekocht, das Aceton abgezogen und der farblose, kristalline Rückstand aus EtOH/ H_2O 3:2 umkristallisiert; 1,6 g (50%) 7, Smp. 187°. – IR. (KBr): 3450, 3040, 2990, 2920, 2905, 2880, 2850, 2820, 1730, 1685, 1655, 1475, 1435, 1420, 1390, 1370, 1335, 1320, 1290, 1230, 1195, 1180. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 9,05 (br. s, 1 H, HO); 5,61 (s, 2 H, 2 Vinyl-H); 4,01 (qa, $J=7,2$, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{endo}$); 2,35 (s, 8 H, 8 Allyl-H); 2,08 (s, 2 H, H–C(2), H–C(3)); 1,22

(*t*, $J = 7.2$, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_{\text{endo}}$). – MS. (100 eV, 115°): 262 (4, M^+), 244 (10), 226 (8), 199 (13), 198 (52), 170 (25), 169 (11), 142 (12), 141 (18), 130 (100), 129 (36), 128 (42), 115 (27).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (262,30) Ber. C 68,68 H 6,91% Gef. C 68,93 H 6,68%

Herstellung von Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien-11,11-dimethanol (11). Zu einer Suspension aus 1,8 g (0,044 mol) LiAlH_4 in 30 ml THF tropfte man bei RT. eine Lösung von 4,7 g (0,02 mol) **9** in 50 ml THF und erhitzte 12 Std. unter Rückfluss. Nach Zugabe von 150 ml Et_2O wurde alkalisch aufgearbeitet und der farblose, kristalline Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 und aus Et_2O umkristallisiert: 1,4 g (34%) **11**, Smp. 104° (aus Et_2O). – IR. (KBr): 3490–3200, 3030, 2980, 2900, 2840, 1670, 1625, 1480, 1445, 1400, 1340, 1320, 1260. – $^1\text{H-NMR}$. (250 MHz, CDCl_3): 5,64 (*s*, 4 H, 4 Vinyl-H); 4,01 (*s*, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{-C}(11)$); 2,61–2,12 (*AB*, $J \approx 16$, 10 H, 8 Allyl-H, 2 OH). – $^{13}\text{C-NMR}$. (62,89 MHz, CDCl_3): 125,5 (Olefin-C); 64,4 (CH_2OH); 32,3 (C(11)); 31,5 (Allyl-C); 21,6 (C(1), C(6)). – MS. (100 eV, 75°): 206 (0,14, M^+), 188 (16), 170 (42), 169 (11), 157 (38), 155 (53), 152 (20), 142 (69), 141 (42), 134 (53), 133 (35), 132 (45), 131 (100), 128 (77), 115 (87).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206,28) Ber. C 75,72 H 8,79% Gef. C 75,75 H 9,02%

Herstellung von (Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien-11,11-dimethyl)sulfit (= Spiro[1,3,2-dioxathian-5,11'-(tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3',8'-dien)]-2-oxid; 12). Das Gemisch aus 1,6 g (7,7 mmol) **11** und 3,1 g (0,03 mol) Triäthylamin in 50 ml Et_2O wurde bei RT. tropfenweise mit einer Lösung von 3,66 g (0,03 mol) Thionylchlorid in 25 ml versetzt, 12 Std. gerührt und dann auf 200 ml Eiswasser gegossen. Die abgetrennte Et_2O -Phase wurde mit 1proz. HCl-, mit 3proz. NaHCO_3 -Lösung und mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde aus Et_2O /Pentan und aus Pentan umkristallisiert: 0,56 g (39%) **12**, Smp. 95° (aus Pentan). – IR. (KBr): 3035, 2985, 2905, 2880, 2840, 1670, 1630, 1470, 1440, 1400, 1340, 1275, 1180. – $^1\text{H-NMR}$. (250 MHz, CDCl_3): 5,76–5,62 (*AB*, 4 H, 4 Vinyl-H); 5,01 und 4,04 (*AB*, $J_{AB} = 12$, je 2 H, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(12)$, $\text{H}_{\text{ax}}\text{-C}(13)$ bzw. $\text{H}_{\text{aq}}\text{-C}(12)$), 2,75–2,12 (*AB*, 8 H, 8 Allyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$. (62,89 MHz, CDCl_3): 125,8 (Vinyl-C); 125,0 (Vinyl-C); 59,6 (C(12), C(13)); 30,7 (Allyl-C); 29,8 (Allyl-C); 28,4 (C(11)); 22,9 (C(1) oder C(6)); 21,5 (C(6) oder C(1)). – MS. (100 eV, 60°): 188 (2, $M^+ - \text{SO}_2$), 187 (5), 171 (37), 170 (49), 169 (15), 155 (28), 143 (16), 142 (29), 141 (28), 131 (55), 130 (46), 129 (96), 115 (39).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (252,33) Ber. C 61,87 H 6,39 S 12,70% Gef. C 61,66 H 6,60 S 12,45%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *G. M. Kellie & F. G. Riddell*, in 'Topics in Stereochemistry', Vol. 8, Interscience Publ., J. Wiley and Sons, New York 1974, S. 226; b) *ibid.* S. 237.
- [2] *H. Musso, U. v. Gizycki & U. Biethan*, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1477.
- [3] *H. Musso & U. Biethan*, *Chem. Ber.* 100, 119 (1967).
- [4] *H. Musso, H. G. Fritz & H. M. Hutmacher*, *Angew. Chem.* 87, 174 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed.* 14, 180 (1975).
- [5] *P. A. Knott*, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1829.
- [6] *P. A. Knott & J. M. Mellor*, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. I*, 1972, 1030.
- [7] *B. Giese, W. B. Lee & C. Neumann*, *Angew. Chem.* 94, 320 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed.* 21, 310 (1982).
- [8] *W. Hüchel & D. Schlee*, *Chem. Ber.* 88, 346 (1955).
- [9] *E. Vogel & H. D. Roth*, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed.* 3, 228 (1964).
- [10] *W. W. Schoeller*, *Angew. Chem.* 93, 685 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed.* 20, 698 (1981).
- [11] *B. Giese & W. B. Lee*, *Chem. Ber.* 114, 3306 (1981).
- [12] *L. A. Paquette, G. L. Thompson & W. E. Heyd*, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3177 (1974).
- [13] *E. Vogel, R. Schalenbach & M. Balci*, *Angew. Chem.* 93, 816 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed.* 20, 809 (1981).
- [14] *N. Kawabata, S. Yano, J. Hashimoto & J. Yoshida*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 2539 (1981).
- [15] *F. A. Straube*, Dissertation Univ. Köln 1973.
- [16] *D. G. Hellier, J. G. Tillet, A. F. van Woerden & R. F. M. White*, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1956.
- [17] *S. E. Forman, A. J. Durbetaki, M. V. Cohen & R. A. Olofson*, *J. Org. Chem.* 30, 169 (1965).
- [18] *P. G. Lauterbur, J. G. Pritchard & R. L. Vollmer*, *J. Chem. Soc.* 1963, 5307.