

## 102. Solvolysen von 4-Alkylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-olen. Synthese von 1-Vinylfulvenen und 8,8-Diphenylheptafulven

von Heinz Stadler<sup>1)</sup>, Max Rey und André S. Dreiding\*

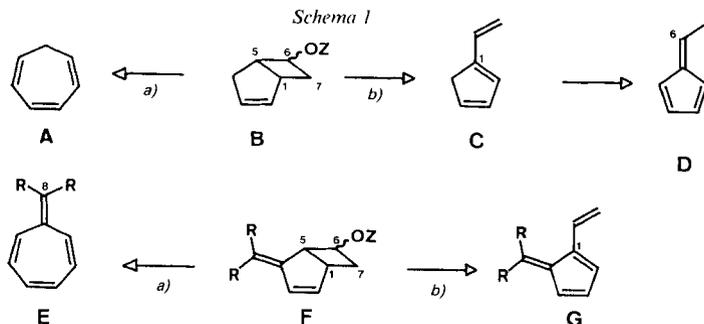
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(20.III.85)

### Solvolysis of 4-Alkylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-oles. Synthesis of 1-Vinylfulvenes and 8,8-Diphenylheptafulvene

Four 4-alkylidenebicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ones **2–5**, obtained *via* ketene cycloaddition to fulvenes, were reduced to separated mixtures of the 'endo'-alcohols 'endo'-**6** to 'endo'-**9** (68–73%) and 'exo'-alcohols 'exo'-**6** to 'exo'-**9** (3–20%). Treatment of some of these alcohols with (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pyridine caused a spontaneous solvolysis to yield unsaturated 7-membered rings as pyridinium triflates **10–12** or 1-vinylfulvenes **13** and **14**, a new class of reactive tetraenes: Both 'endo'-**9** and 'exo'-**9**, having two methyl groups at C(7), were converted into the vinylfulvene **13** (≈ 80%). The alcohols with two H-atoms at C(7) exhibited a stereochemically controlled reaction selectivity, inasmuch as 'endo'-**6** to 'endo'-**8** afforded only the corresponding 7-membered-ring pyridinium salts **10–12** (66–79%), while 'exo'-**6** produced only the vinylfulvene **14** (77%). A stereoelectronic control argument explains the C(1),C(5)-bond cleavage with 'endo'-**B** and 'endo'-**6**–'endo'-**8**, as well as the C(1),C(7)-bond cleavage with 'exo'-**B**, 'exo'-**6**, and with both 'endo'- and 'exo'-**9**. Thermolysis (120°) of the pyridinium triflates **10** and **11** yielded the 3-isopropenyl-cycloheptatrienes **18** and **19**, respectively (≈ 90%); similar conditions (145°) applied to the triflate **12** produced the doubly cyclized fluorene derivative **21** (60%). When the iodide **22** derived from the triflate **12** with NaI was heated in refluxing toluene, 8,8-diphenylheptafulvene (**23**, 86%) was obtained.

**1. Einleitung.** – Ester von bicyclischen Alkoholen des Typs **B** (Z = Mesyl oder Tosyl) sind solvolytisch (HOAc [1] oder Collidin [2]) hauptsächlich in Cycloheptatrien **A**, z. T. aber auch in 1-Vinylcyclopentadien **C** umgewandelt worden, wobei **C** sofort zu 6-Methylfulven (**D**) isomerisiert wurde (s. *Schema 1*). Das Verhältnis der Produkte **A**:**D**, d. h. die relative Tendenz zum C(1),C(5)- und zum C(1),C(7)-Bindungsbruch in **B** (Reaktion *a/b*) war von der Konfiguration der nukleofugen Gruppe OZ an C(6) abhängig [2].

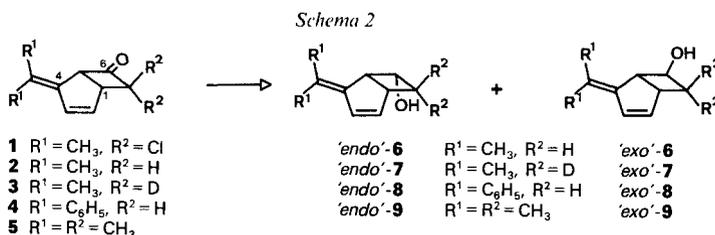


<sup>1)</sup> Aus der geplanten Dissertation von H. St.

Ähnliche Resultate wurden auch mit anderen bicyclischen Cyclobutylderivaten beobachtet [3] [4].

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Keten-Fulven-Cycloaddukte [5] untersuchten wir die Solvolyse von Verbindungen des Typs **F** mit  $Z = \text{Triflyl} (\text{CF}_3\text{SO}_2)$  in Pyridin, um auch in diesen Fällen die relative Tendenz der beiden Bindungsbrüche (Reaktion *a/b*) zu ermitteln, welche zu Heptafulvenen **E** (vgl. [6]) bzw. zu (den noch unbekanntem) 1-Vinylfulvenen **G** führen könnten.

**2. Herstellung der Alkohole.** – Bei der Reduktion (s. *Schema 2*) der vier Bicyclo[3.2.0]heptenone **2–5** mit  $\text{LiAlH}(t\text{-BuO})_3$  in THF (*Methode A*) oder/und mit  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (*Methode B*) entstanden die acht Alkohole **6–9** ('*exo*'- und '*endo*'-Isomere). Die beiden Stereoisomeren konnten in allen Fällen durch Flüssigchromatographie voneinander getrennt werden. Die Eduktketone wurden *via* Ketenadditionen an Fulvene hergestellt, **4** und **5** nach den bekannten Methoden ([7] bzw. [5]) und die noch unbekannt-

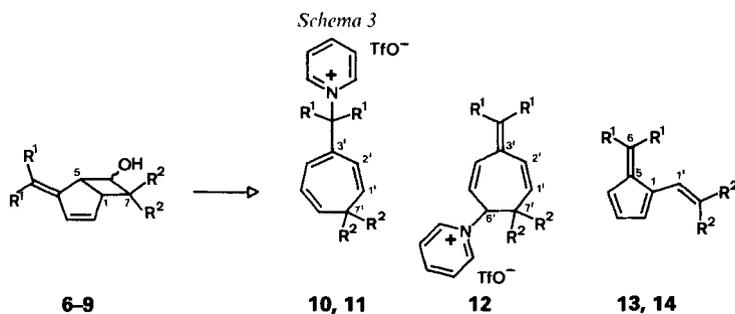


Tab. Produkte und Ausbeuten bei den Hydrid-Reduktionen von **2–5**

Edukt	Produkt	Ausbeute [%]			
		<i>Methode A</i> : $\text{LiAlH}(t\text{-BuO})_3$		<i>Methode B</i> : $\text{NaBH}_4$	
		' <i>endo</i> '	' <i>exo</i> '	' <i>endo</i> '	' <i>exo</i> '
<b>2</b>	<b>6</b>	86	5	73	15
<b>3</b>	<b>7</b>	86	5	–	–
<b>4</b>	<b>8</b>	–	–	71	20
<b>5</b>	<b>9</b>	83	3	70	14

ten **2** und **3** durch Reduktion des Dimethylfulven-Dichlorketen Adduktes **1** [8] mit Zn in  $\text{HOAc}/\text{Pyridin}$  bzw. in  $\text{DOAc}/\text{Pyridin}$ . Die Hydrid-Reduktionen zeigten die erwartete [9], auch bei anderen Keten-Fulven-Cycloaddukten gefundene [10] Stereoselektivität, indem die '*endo*'-Alkohole **6–9** gegenüber den '*exo*'-Alkoholen **6–9** bevorzugt gebildet wurden, und zwar in stärkerem Masse mit *Methode A* als mit *Methode B* (s. *Tabelle*). Die für die Konfiguration der OH-Gruppe in anderen Bicyclo[3.2.0]heptenolen verwendeten Argumente [11] sind auch für unsere Produkte **6–9** stichhaltig: In ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheinen sowohl die Signale von  $\text{H-C}(5)$  als auch von  $\text{H-C}(6)$  in der '*endo*'-Serie bei tieferem Feld als in der '*exo*'-Serie.

**3. Solvolysen.** – Anstelle des bei **B** verwendeten [1] [2] Mesylats oder Tosylats (s. *Schema 1*) versuchten wir bei **F** die als gutes Nucleofug bekannte [10] Triflatgruppe ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). Wir fanden, dass die Solvolysen in allen Fällen schon unter den Bedingungen der Triflat-Herstellung, d.h. bei der Behandlung der Alkohole **6–9** mit  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  in



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>			
'endo'-6	CH <sub>3</sub>	H	10 (68%)	–	–
'endo'-7	CH <sub>3</sub>	D	11 (66%)	–	–
'endo'-8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	–	12 (79%)	–
'endo'-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	–	–	13 (79%)
'exo'-6	CH <sub>3</sub>	H	–	–	14 (77%)
'exo'-8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	–	–	–
'exo'-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	–	–	13 (81%)

Pyridin/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°) stattfand. Es bildeten sich zwei Typen von Solvolyseprodukten (Schema 3), nämlich einerseits die 5Ring-Tetraene **13** und **14** (1-Vinylfulvene) und andererseits die 7Ring-Trienyl-pyridiniumsalze **10–12**. Offenbar ist die Abspaltung der nucleofugen Gruppe beim C(1),C(7)-Bruch mit einer Protonenabspaltung, beim C(1),C(5)-Bruch in **F** (im Gegensatz zu **B**) jedoch mit der Aufnahme eines Moleküls Pyridin verbunden. Beide Typen von Solvolyseprodukten sind neuartig; die reaktiven 1-Vinylfulvene **13** und **14** könnten interessante Cycloadditionen eingehen und die Pyridiniumsalze **10–12** sind in cycloheptatrien-Derivate umwandelbar (s. Kapitel 5).

Wie im Fall von **B** (Schema 1) findet man auch bei **F** (sogar noch extremer) eine stereochemisch kontrollierte Selektivität des C,C-Bindungsbruches; sie tritt in den Fällen **6–8** auf, wo – wie in **B** – C(7) zwei H-Atome trägt: Bei den Stereoisomeren mit 'endo'-Lage der OH-Gruppe ('endo'-**6** bis 'endo'-**8**) wird nur der C(1),C(5)-Bruch beobachtet (Bildung von **10–12**), bei einem Stereoisomeren mit 'exo'-Lage der OH-Gruppe ('exo'-**6**) tritt jedoch nur der C(1),C(7)-Bruch (Bildung von **14**) auf. (Aus 'exo'-**8** konnte kein Produkt gefasst werden.) Diese Selektivität des C,C-Bindungsbruches ist im Falle der Alkohole **9**, die zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen an C(7) tragen, nicht mehr vorhanden: Die Solvolyse von sowohl 'endo'-**9** als auch 'exo'-**9** führt zum 1-(2-Methyl-1-propenyl)-6,6-dimethylfulven (**13**; Schema 3).

Da das Produkt **11** der Solvolyse von 'endo'-**7** beide D-Atome noch am gleichen C-Atom trägt, dürfte der Angriff des Pyridins gegenüber der Abstraktion eines Protons bei den Solvolysen von **6–8** kinetisch bevorzugt sein. Es ist noch nicht klar, warum das Pyridin am möglicherweise intermediär auftretenden, delokalisierten Kation im Fall von 'endo'-**6** und 'endo'-**7** an der Seitenkette (Bildung von **10** bzw. **11**), im Fall von 'endo'-**8** aber an einem Ring-C-Atom (Bildung von **12**) angreift.

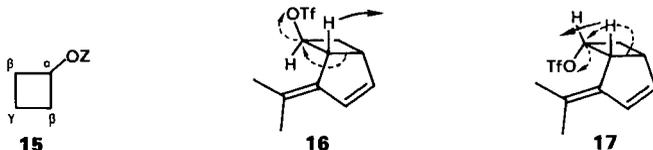
<sup>2)</sup> Normalerweise werden unter diesen Bedingungen Triflate von sekundären Alkoholen in guten Ausbeuten erhalten [11]; es gibt aber auch Fälle von Solvolysen unter diesen Reaktionsbedingungen (s. [12]).

Für die Struktur der Pyridinium-triflate **10** und **11** lassen sich folgende Argumente anführen: Sowohl die <sup>1</sup>H-NMR- als auch <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **10** und **11** zeigen die für den Pyridinium-Rest typischen [15] Signale, und das CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gegenion offenbart sich in <sup>13</sup>C-NMR jeweils als *q* (*J* = 320 Hz) um 120 ppm. Da die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **10** neben 2 äquivalenten CH<sub>3</sub>-Gruppen (*s* bei 2,02 ppm) ein 3-substituiertes 1,3,5-Cycloheptatrien ausweisen (vgl. [16]), kann das Pyridin nur an der Propan-Seitenkette (C(2)) gebunden sein, was durch das *s* bei 75,9 ppm für C(2) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt wird. In ihren UV-Spektren sind sich **10** (λ<sub>max</sub> bei 259 nm) und 3-Methyl-1,3,5-cycloheptatrien [17] fast gleich. Das deuterierte **11** unterscheidet sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **10** in genau der erwarteten Weise.

In den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **12** erkennt man die Signale von 2 Phenylresten, einem Pyridiniumring und das Signalmuster einer Substruktur C–CH=CH–CH(N<sup>+</sup>)–CH<sub>2</sub>–CH=CH–C. Da in diesem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur 2 Signale für nicht-trigonale C-Atome sichtbar sind, nämlich ein *d* bei 69,1 ppm (–CH(N<sup>+</sup>)–) und ein *t* bei 35,1 ppm (CH<sub>2</sub>), sprechen diese Daten für ein 6-substituiertes 3-Alkyliden-1,4-cycloheptadien, d. h. für **12**.

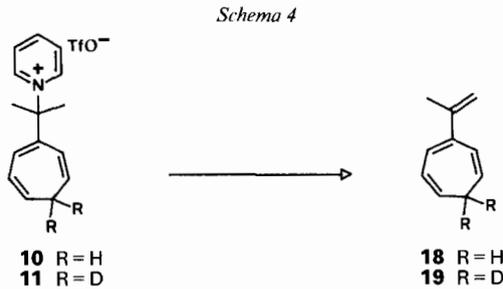
Die UV-Spektren der beiden 1-Vinylfulvene **13** und **14** zeigen neben den Hauptmaxima bei 270 nm in **13** und bei 270/246 nm in **14** die für Fulvene charakteristischen Nebenmaxima [18] bei 395 nm in **13** und bei 379 nm in **14**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **13** erkennt man die Signale des olefinischen H–C(1') und von 4 olefinischen CH<sub>3</sub>-Gruppen sowie das ABC-System eines 1,6,6-trisubstituierten Fulvens [19]; in demjenigen von **14** erscheinen die 3 Protonen am Fulvenring als *m*, und diejenigen an der unsubstituierten Vinylgruppe als *ABM*-System.

**4. Diskussion der Selektivitäten bei den Solvolysen.** – Die in dieser Arbeit vorliegenden Resultate sind von Interesse wegen der Geschwindigkeit des Bruchs der C(1),C(5)-Bindung (*v*<sub>1,5</sub>) relativ zu derjenigen der C(1),C(7)-Bindung (*v*<sub>1,7</sub>) bei der Solvolyse der Bicyclo[3.2.0]heptan-Derivate mit einer nucleofugen Gruppe an C(6), insbesondere wegen der stereochemisch kontrollierten Regioselektivität dieses Bindungsbruches: Mit zwei H-Atomen an C(7) ist bei den 'endo'-Isomeren ('endo'-**6** bis 'endo'-**8**) *v*<sub>1,5</sub> grösser als *v*<sub>1,7</sub> (Bildung von **10–12**), bei den 'exo'-Isomeren ('exo'-**6**) jedoch *v*<sub>1,7</sub> grösser als *v*<sub>1,5</sub> (Bildung von **14**). Dieser Teil unserer Resultate entspricht der bei den Solvolysen von bicyclischen Cyclobutylderivaten schon mehrfach beobachteten und auch teilweise interpretierten [2] [3] [4] Konkurrenz betreffend Solvolysepartizipation zwischen den zwei C(β),C(γ)-Bindungen der Cyclobutylgruppe. Ausserdem fanden wir noch, dass mit zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen an C(7) *v*<sub>1,7</sub> sowohl bei den 'endo'- wie auch bei den 'exo'-Isomeren grösser ist als *v*<sub>1,5</sub> (Bildung von **13** aus 'endo'-**9** und aus 'exo'-**9**), womit das Postulat eines zusätzlichen Effektes möglich wird.

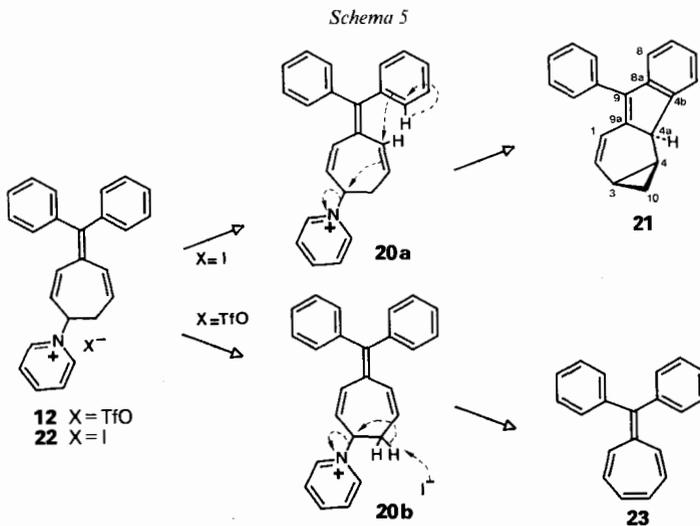


Bei Solvolysen von Cyclobutylderivaten (ähnlich wie von Cyclopropylderivaten [20]) wird eine zum solvolysierenden C-Atom C(α), (s. **15** benachbart gelegene Bindung (C(β),C(γ)) so aufgebrochen, dass eine maximale Überlappung zwischen dem aufbrechenden Orbital von C(β),C(γ) und dem sich ausbildenden Orbital auf der Rückseite von C(α) möglich ist [3]. In unseren Fällen öffnet sich immer die elektronenreichere, d. h. höher substituierte Bindung schneller, ausser dort wo die durch die relative Lage der Abgangsgruppe gesteuerte Drehung zu zusätzlichen Spannungen im Übergangszustand führt, nämlich bei der Solvolyse von 'exo'-**6**, wo beim Bruch der (höher substituierten) C(1),C(5)-Bindung eine *trans*-Doppelbindung in einem 7gliedrigen Ring entstehen würde (s. **16**). Im Fall des C(1),C(5)-Bindungsbruches bei 'endo'-**6** bis 'endo'-**8** wird die Doppelbindung im 7Ring *cis*-ständig (s. **17**).

**5. Thermolysen.** – Da unsere Solvolysen von 'endo'-**6** bis 'endo'-**8** (im Gegensatz zu denjenigen von **B** [1] [2]) keine Kohlenwasserstoffe lieferten, versuchten wir die letzteren durch thermische Elimination von Pyridin und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  aus den Solvolyseprodukten **10–12** zu erhalten. Mit **10** und **11** fand diese Reaktion bei  $120^\circ$  statt, wobei das bekannte [21] 3-Isopropenyl-1,3,5-cycloheptatrien (**18**, 91%) bzw. sein 7,7-Dideutero-Derivat **19** (89%; s. *Schema 4*), aber kein 8,8-Dimethylheptafulven entstand. Da beide D-Atome in



**19** noch am gleichen C-Atom sitzen wie im Edukt **11**, hat bei  $120^\circ$  nur eine 1,2-Elimination, aber keine H-Verschiebung stattgefunden. Bei ähnlichem Verlauf der Thermolyse (nur 1,2-Elimination) hätte aus dem Pyridinium-triflat **12** 8,8-Diphenylheptafulven (**23**) entstehen sollen. Beim Erhitzen von **12** auf  $145^\circ$  wurde zwar Pyridin und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  eliminiert, aber es bildete sich wiederum kein Heptafulven **23**, sondern ein tetracyclisches Cyclopropanderivat (60%), dem wir die Struktur **21** zuordnen (*Schema 5*). Offenbar handelt es sich hier nicht um eine einfache Elimination, denn bei der Abspaltung von Pyridin findet nach Ausbildung eines 3Ringes innerhalb des 7Ringes eine kationische Cyclisierung an einen Aromaten unter Ausbildung eines 5Ringes statt. (s. **20a**).



Für die Struktur von **21** sprechen die folgenden Spektraleigenschaften: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man neben den Signalen für 9 aromatische und für 2 olefinische H-Atome ein *d* bei 3,85 ppm für H–C(4a) und im Bereich von 1,99–0,13 ppm das charakteristische 4-H-Signalmuster eines 1,2-disubstituierten Cyclopropan, dessen Anwesenheit auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch die 2 *d* bei 12,4 und 10,6 ppm sowie 1 *t* bei 15,3 ppm bestätigt wird. Aus  $J = 5$  Hz zwischen H–C(4a) und H–C(4) schliessen wir auf die *cis*-Lage dieser beiden H-Atome am 6-Ring, denn nach Modellbetrachtungen beträgt der Torsionswinkel im *cis*-Isomeren *ca.* 40°, im *trans*-Isomeren jedoch *ca.* 100°.

Um eine 1,2-Elimination in diesem System zu begünstigen haben wir das Triflat **12** mit NaI in Aceton in das Iodid **22** überführt (90%), denn mit diesem basischeren Gegenion war eher eine *Hoffmann*-artige Reaktion (s. **20b**) zu erwarten (*Schema 5*). Tatsächlich entstand beim Erhitzen des Iodides **22** in Toluol als einziges Produkt das gewünschte 8,8-Diphenylheptafulven (**23**, 86%), dessen physikalischen Eigenschaften mit den in [22] [23] angegebenen übereinstimmen.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

### Experimenteller Teil

#### 1. Allgemeines. – S. [5].

**2. Herstellung der Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one 2 und 3.** – 2.1. *4-Isopropylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on* (**2**). Eine Lsg. von 50,0 g (230 mmol) 7,7-Dichloro-4-isopropylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**1**) [8] in 240 ml Pyridin/HOAc 1:1 wurde 1 h portionenweise mit 32,7 g (500 mmol) Zn-Staub behandelt, 1 h unter Rückfluss erhitzt, filtriert, mit 30proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und 4mal mit 150 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen wurden 4mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und 2mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Destillation des öligen Rückstandes bei 90°/0,05 Torr ergab 26,2 g (77%) **2** als farbloses Öl. UV (EtOH): 247 (15500). IR (Film): 3060w, 2980m, 2920m, 2830m, 1780s, 1662w, 1450m, 1390m, 1375m, 1060m.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,38 (*d*,  $J = 5,5$ , H–C(3)); 6,02 (*dd*,  $J = 5,5$ , 1,5, H–C(2)); 4,4–4,3 (*m*, H–C(5)); 3,6–3,4 (*m*, H–C(1)); 3,23 (*ddd*,  $J = 17$ , 8, 3,5,  $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(7)$ ); 2,68 (*ddd*,  $J = 17$ , 3,5, 3,5,  $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(7)$ ); 1,78, 1,72 (2s, je 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(4)$ ). MS (70 eV): 148 (7), 133 (6), 106 (95), 91 (100). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (148,20): C 81,08, H 8,16; gef.: C 80,22, H 7,97.

2.2. *4-Isopropyliden(7,7- $^2\text{H}_2$ )bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on* (**3**). Eine Lsg. von 5,00 g (23 mmol) **1** in 15 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 20 ml  $\text{D}_2\text{O}$  und 20 ml Pyridin wurde 30 min portionenweise mit 3,26 g (50 mmol) Zn-Staub behandelt, 1 h unter Rückfluss erhitzt, auf 50 ml  $\text{D}_2\text{O}$  gegossen und 4mal mit 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen wurden 3mal mit 10proz. HCl, 3mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und 3mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Kugelrohrdestillation bei 80°/0,05 Torr lieferte 3,04 g (88%) **3** als farbloses Öl.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,38 (*d*,  $J = 5,5$ , H–C(3)); 6,02 (*dd*,  $J = 5,5$ , 1,5, H–C(2)); 4,38 (br. *d*,  $J = 8$ , H–C(5)); 3,55–3,45 (*m*, H–C(1)); 1,78, 1,72 (2s, je 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(4)$ ).

**3. Herstellung der Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ole 6–9.** – *Methode A.* Zu einer eisgekühlten Suspension von  $\text{LiAlH}(\text{t-BuO})_3$  in trockenem THF wurde eine Lsg. des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons in THF getropft und das Gemisch 15 min bei RT. gerührt, vorsichtig mit  $\text{H}_2\text{O}$  und dann mit 10proz. HCl versetzt und 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Chromatographie (LC-A, Hexan/AcOEt 9:1) lieferte die reinen 'endo'- bzw. 'exo'-Alkohole.

*Methode B.* Zu einer eisgekühlten Suspension von  $\text{NaBH}_4$  in 70proz. MeOH wurde eine Lsg. des Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ons in MeOH getropft und das Gemisch 10 min bei 0° gerührt, auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und 3mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Chromatographie (LC-A, Hexan/AcOEt 9:1) lieferte die reinen 'endo'- bzw. 'exo'-Alkohole.

3.1. *4-Isopropylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol* (**6**). Mit *Methode A*: Aus 12,0 g (81 mmol) **2** in 20 ml THF und 29,2 g (115 mmol)  $\text{LiAlH}(\text{t-BuO})_3$  in 120 ml THF erhielt man nach Kugelrohrdestillation der Chromatographie-

fraktionen bei 95°/0,1 Torr 10,4 g (86%) 'endo'-6 und 0,608 g (5%) 'exo'-6 als farblose Öle. Mit *Methode B*: Aus 9,03 g (61 mmol) **2** in 15 ml MeOH und 2,64 g (70 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 80 ml 70proz. MeOH/H<sub>2</sub>O erhielt man ebenso 6,68 g (73%) 'endo'-6 und 1,37 g (15%) 'exo'-6.

'endo'-6: UV (EtOH): 252 (13 500). IR (Film): 3440m, 3050w, 2975s, 2930s, 2855s, 1375w, 1100m, 763m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,44 (d, J = 5,5, H-C(3)); 6,07 (dd, J = 5,5, 3,5, H-C(2)); 4,6–4,4 (m, H-C(6)); 3,74 (br. dd, J = 8, 8, H-C(5)); 3,1–2,9 (m, H-C(1)); 2,65 (dddd, J = 13, 8,5, 8,5, 2, H<sub>endo</sub>-C(7)); 2,02 (br. s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,82, 1,65 (2s, je 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(4)); 1,51 (dddd, J = 13, 5,5, 5,5, 1, H<sub>endo</sub>-C(7)). MS (70 eV): 150 (23), 135 (12), 121 (14), 106 (60), 91 (100). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22): C 79,96, H 9,39; gef.: C 79,55, H 9,36.

'exo'-6: UV (EtOH): 251 (12 500). IR (Film): 3320s, 3050m, 2975m, 2925s, 2865s, 1450m, 1080s, 778m, 754m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,34 (d, J = 6, H-C(3)); 5,97 (dm, J = 6, H-C(2)); 3,98 (ddd, J = 8, 7, 3, H-C(6)); 3,3–3,1 (m, H-C(5), H-C(1)); 2,3–2,0 (m, 2H-C(7), OH (austauschbar mit D<sub>2</sub>O)); 1,72 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(4)). MS (70 eV): 150 (14), 106 (94), 91 (100). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22): C 79,96, H 9,39; gef.: C 79,54, H 9,55.

3.2. 4-Isopropyliden(7,7-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-'endo'-ol ('endo'-7). Mit *Methode A*: Aus 2,85 g (19 mmol) **3** in 5 ml THF und 6,74 g (26,5 mmol) LiAlH (t-BuO)<sub>3</sub> in 20 ml THF erhielt man nach Kugelrohrdestillation bei 95°/0,1 Torr 2,62 g (91%) **7** als farbloses Öl, das nach GC-A (OV-1) 94% 'endo'-7 und 6% 'exo'-7 enthielt. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,44 (d, J = 5,5, H-C(3)); 6,07 (dd, J = 5,5, 3,5, H-C(2)); 4,46 (br. d, J = 8, H-C(6)); 3,74 (br. dd, J = 8, 8, H-C(5)); 3,05–2,95 (m, H-C(1)); 1,90 (br. s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,82, 1,65 (2s, je 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(4)).

3.3. 4-Benzhydrylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**8**). Mit *Methode B*: Aus 20,1 g (74 mmol) **4** [7] in 30 ml MeOH und 3,40 g (90 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 150 ml 70proz. MeOH erhielt man nach Kugelrohrdestillation der Chromatographiefraktionen bei 170°/0,01 Torr 14,4 g (71%) 'endo'-8 als farblosen, zähen Lack und 4,06 g (20%) 'exo'-8, nach Umkristallisation aus Hexan/Et<sub>2</sub>O als farblose, feine Nadeln, Schmp. 134–136°.

'endo'-8: UV (EtOH): 292 (25 400). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3570m, 3440w, 3045m, 3000m, 2980m, 2925s, 1595m, 1485m, 1440m, 1070m, 1003s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,6–7,2 (m, 10 arom. H); 6,59 (dd, J = 5,5, 1, H-C(3)); 6,41 (ddd, J = 5,5, 3, 1, H-C(2)); 4,7–4,4 (m, H-C(6)); 3,82 (ddd, J = 7, 7, 1, H-C(5)); 3,4–3,2 (m, H-C(1)); 2,83 (dddd, J = 14, 7,5, 7,5, 1, H<sub>endo</sub>-C(7)); 1,94 (d, J = 9, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,77 (dddd, J = 14, 4, 4, 1, H<sub>endo</sub>-C(7)). MS (70 eV): 274 (29), 230 (100), 215 (35). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O (274,36): C 87,55, H 6,61; gef.: C 87,22, H 6,30.

'exo'-8: UV (EtOH): 289 (24 900). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3610m, 3450w, 3060m, 3010m, 2860w, 2970m, 2940s, 1600m, 1490m, 1445m, 1075s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,4–7,1 (m, 10 arom. H); 6,38 (dd, J = 5,5, 1,5, H-C(3)); 6,23 (ddd, J = 5,5, 3, 1, H-C(2)); 4,4–4,2 (m, H-C(6)); 3,5–3,3 (m, H-C(1)); 3,26 (dd, J = 6, 4, H-C(5)); 2,34 (dddd, J = 13, 7,5, 3, 1, H<sub>exo</sub>-C(7)); 2,14 (ddd, J = 13, 10, 7, H<sub>endo</sub>-C(7)); 1,76 (br. s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O). MS (70 eV): 274 (13), 230 (100), 215 (46), 202 (18), 165 (15). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O (274,36): C 87,55, H 6,61; gef.: C 87,26, H 6,87.

3.4. 4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**9**). Mit *Methode A*: Aus 10,0 g (57 mmol) **5** [5] in 20 ml THF und 20,3 g (80 mmol) LiAlH (t-BuO)<sub>3</sub> in 100 ml THF erhielt man nach der Chromatographie 8,38 g (83%) 'endo'-9 und 0,305 g (3%) 'exo'-9 als farblose Öle, welche sich bei der Kugelrohrdestillation bei 70°/0,01 Torr gelb verfärbten. Mit *Methode B*: Aus 10,0 g (57 mmol) **5** [5] in 20 ml MeOH und 2,45 g (65 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 100 ml 70proz. MeOH erhielt man ebenso 7,07 g (70%) 'endo'-9 und 1,41 g (14%) 'exo'-9.

'endo'-9: UV (EtOH): 252 (11 600). IR (Film): 3550m, 3480m, 3060w, 3050w, 2945s, 2915s, 2880s, 1462m, 1445m, 1375m, 1366m, 1092s, 760s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,48 (dd, J = 6, 1, H-C(3)); 5,92 (dd, J = 6, 3, H-C(2)); 3,90 (d, J = 8, H-C(6)); 3,66 (dd, J = 8, 8, H-C(5)); 2,9–2,8 (m, H-C(1)); 1,86 (br. s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,80, 1,64 (2s, je 3H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(4)); 1,14, 0,78 (2s, je 3H, 2 CH<sub>3</sub>-C(7)). MS (70 eV): 178 (8), 163 (3), 149 (4), 106 (100), 91 (50). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178,27): C 80,84, H 10,17; gef.: C 79,81, H 9,83.

p-Toluolsulfonsäureester von 'endo'-9 als farblose Nadeln aus EtOH, Schmp. 87–89°. Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S (332,46): C 68,64, H 7,27, S 9,64; gef.: C 68,41, H 7,36, S 9,49.

'exo'-9: UV (EtOH): 252 (13 300). IR (Film): 3470m, 3045w, 2955s, 2905s, 2880m, 1465m, 1445m, 1075s, 760m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,39 (dd, J = 5,5, 2, H-C(3)); 5,90 (dd, J = 5,5, 3, H-C(2)); 3,51 (dd, J = 5, 1, H-C(6)); 3,12 (dd, J = 7, 5, H-C(5)); 2,82 (dm, J = 7, H-C(1)); 1,73 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(4)); 1,68 (br. s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,11, 0,92 (2s, je 3H, 2 CH<sub>3</sub>-C(7)). MS (70 eV): 178 (5), 163 (2), 106 (100), 91 (47). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178,27): C 80,84, H 10,17; gef.: C 79,02, H 10,11.

4. Umsetzungen der Alkohole **6–9** mit (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pyridin. – *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer eisgekühlten Lsg. des Alkohols in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pyridin wurde tropfenweise innerhalb von 15 min (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O gegeben, danach das Eisbad entfernen, 15 min weitergerührt und aufgearbeitet.

4.1. Von 'endo'-6. Die aus 3,00 g (20 mmol) 'endo'-6, 4,8 ml (60 mmol) Pyridin und 4,92 ml (30 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 30 ml  $CH_2Cl_2$  erhaltene grüne Lsg. wurde 2mal mit  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, eingedampft und i. HV. von Pyridin befreit. Umkristallisation des grünlichen Rückstandes aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan lieferte 4,92 g (68%) N-[2-(1',3',5'-Cycloheptatrien-3'-yl)-2-propanyl]pyridinium-trifluormethansulfonat (**10**) als farblose Nadeln, Schmp. 95–96°. UV (EtOH): 259 (8400). IR ( $CHCl_3$ ): 3030m, 3005m, 2310w, 1585m, 1395m, 1380m, 1360m, 1265s (br.), 1160s (br.), 1030s, 640s.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 9,01 (d, J = 7, H-C(2), H-C(6)); 8,44 (t, J = 8, H-C(4)); 8,11 (dd, J = 8, 7, H-C(3), H-C(5)); 6,92 (d, J = 6, H-C(4')); 6,24 (dd, J = 10, 6, H-C(5')); 5,59 (d, J = 10, H-C(2')); 5,54, 5,17 (2dd, J = 10, 7, 7, H-C(1'), H-C(6')); 2,34 (dd, J = 7, 7, 2H-C(7')); 2,02 (s, 2  $(CH_3)_2C$ ).  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz,  $CDCl_3$ ): 145,1 (d, C(4)); 142,3 (s, C(3')); 141,9 (d, C(2), C(6)); 128,3 (d, C(3), C(5)); 129,4, 125,2, 124,7, 124,1, 122,6 (5d, C(1'), C(2'), C(4'), C(5'), C(6')); 120,3 (q, J = 320,  $CF_3SO_3^-$ ); 75,9 (s,  $(CH_3)_2C$ ), 28,5 (q,  $(CH_3)_2C$ ); 27,4 (t, C(7')). Anal. ber. für  $C_{16}H_{18}F_3NO_3S$  (361,38): C 53,17, H 5,02, N 3,87; gef.: C 52,32, H 5,31, N 4,04.

4.2. Von 'exo'-6. Die aus 0,751 g (5 mmol) 'exo'-6, 1,2 ml (15 mmol) Pyridin und 1,2 ml (10 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 7,5 ml  $CH_2Cl_2$  erhaltene orange Lsg. wurde 2mal mit  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und teilweise eingedampft. Filtration über eine kurze Aloxssäule mit Hexan/AcOEt 9:1 lieferte nach Abdestillieren des Lsgm. 0,513 g (77%) 6,6-Dimethyl-1-vinylfulven (**14**) als oranges Öl, welches sofort polymerisierte. Durch 2malige Zugabe von  $CDCl_3$  zu einer noch nicht ganz eingedampften Lsg. und erneutes partielles Eindampfen erhielt man eine orange  $CDCl_3$ -Lsg. von **14**. UV (EtOH/ $CDCl_3$ , qualitativ): 379, 270, 246.  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,83 (dd, J = 16,5, 10,5, H-C(1')); 6,7–6,3 (m, H-C(2), H-C(3), H-C(4)); 5,42 (dd, J = 16,5, 3,5, H-C(2')); 5,03 (dd, J = 10,5, 3,5, H-C(2')); 2,21 (s, 2  $CH_3$ -C(6)). GC/MS (70 eV): 132 (70), 117 (100), 115 (70), 91 (29).

4.3. Von 'endo'-7. Aus 2,00 g (13 mmol) **7** (nach GC-A (OV-1) aus 94% 'endo'-7 und 6% 'exo'-7), 3,2 ml (40 mmol) Pyridin und 3,62 ml (20 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$  erhielt man (wie in Exper. 4.1) 2,92 g (66%) N-[2-(7,7- $H_2$ )-1',3',5'-Cycloheptatrien-3'-yl)-2-propanyl]pyridinium-trifluormethansulfonat (**11**).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 9,01 (d, J = 7, H-C(2), H-C(6)); 8,44 (t, J = 8, H-C(4)); 8,11 (dd, J = 8, 7, H-C(3), H-C(5)); 6,92 (d, J = 6, H-C(4')); 6,24 (dd, J = 10, 6, H-C(5')); 5,59 (d, J = 10, H-C(2')); 5,54, 5,17 (2d, J = 10, H-C(1'), H-C(6')); 2,02 (s,  $(CH_3)_2C$ ).

4.4. Von 'endo'-8. Die aus 2,74 g (10 mmol) 'endo'-8, 2,4 ml (30 mmol) Pyridin und 2,46 ml (15 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 15 ml  $CH_2Cl_2$  erhaltene grüne Lsg. wurde 2mal mit  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, eingedampft und i. HV. von Pyridin befreit. Umkristallisation des grünlichen Rückstandes aus *tert*-Butyl-methyl-äther/Hexan lieferte 3,83 g (79%) N-[3'-Benzhydryliden-1',4'-cycloheptadien-6'-yl]pyridinium-trifluormethansulfonat (**12**) als farblose Nadeln, Schmp. 132–134°. UV (EtOH): 311 (2860), 249 (2620). IR ( $CHCl_3$ ): 3130w, 3080m, 3060m, 3030m, 3010m, 2450w, 1630m, 1585m, 1480s, 1445m, 1265s (br.), 1160s, 1030s, 635s.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,99 (dd, J = 6,5, H-C(2), H-C(6)); 8,51 (t, J = 8, H-C(4)); 8,08 (dd, J = 8, 6,5, H-C(3), H-C(5)); 7,5–7,1 (m, 10 arom. H); 6,84 (d, J = 12, H-C(4')); 6,43 (d, J = 12, H-C(2')); 5,9–5,7 (m, H-C(6')); 5,75 (dd, J = 12, 6, H-C(5')); 5,50 (ddd, J = 12, 7, 7, H-C(1')); 3,2–2,9 (m, 2H-C(7')). Einstrahlen bei 3,2–2,9 ergibt: 6,43 (dd, J = 12, 1,5), 5,80 (br. d, J = 6), 5,50 (dd, J = 12, 2).  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz,  $CDCl_3$ ): 152,4, 140,8, 140,7, 130,0 (4 s, C(3'), C=C(3'), C(1''), C(1''')); 145,7 (d, C(4)); 143,2 (d, C(2), C(6)); 130,1 (d, C(3), C(5)); 135,8, 133,4, 122,8, 122,4 (4 d, C(1'), C(2'), C(4'), C(5')); 128,3, 128,1, 127,9 (3 d, C(2''), 6'', 2'', 6''); C(3''), 5'', 3'', 5''); 121,0 (q, J = 320,  $CF_3SO_3^-$ ); 69,1 (d, C(6')); 35,1 (t, C(7')). Anal. ber. für  $C_{26}H_{22}F_3NO_3S$  (485,53): C 64,32, H 4,56, N 2,88; gef.: C 63,83, H 4,65, N 2,62.

4.5. Von 'exo'-8. Die aus 0,137 g (0,5 mmol) 'exo'-8, 0,12 ml (1,5 mmol)  $[D_5]$ Pyridin und 0,123 ml (0,75 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 1 ml  $CDCl_3$  erhaltene Lsg. zeigte nach GC-A mit  $C_{20}$  als internem Standard wohl das Verschwinden von 'exo'-8, aber keine Produkte.  $^1H$ -NMR (90 MHz) der Reaktionslsg.: br. Signal bei 7,7–6,7 (intensivstes Signal) sowie 3 weitere br. Signale bei 6,7–6,0, 6,0–5,1 und 5,0–4,0.

4.6. Von 'endo'-9. Die aus 1,78 g (10 mmol) 'endo'-9, 2,4 ml (30 mmol) Pyridin und 2,46 ml (15 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 15 ml  $CH_2Cl_2$  erhaltene orange Lsg. wurde 2mal mit  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Filtration über eine kurze Aloxssäule mit Hexan/AcOEt 9:1 und Kugelrohrdestillation bei 70°/0,01 Torr lieferten 1,26 g (79%) 6,6-Dimethyl-1-(2-methyl-1-propenyl)fulven (**13**) als oranges Öl. UV (EtOH): 395 (1000), 270 (14320). IR (Film): 3100w, 3075m, 2965m, 2925s, 2905s, 2855m, 1630s, 1490m, 1440m.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,45 (dd, J = 5,5, 2, H-C(4)); 6,36 (dd, J = 5,5, 3, H-C(3)); 6,20, 6,10 (2 br. s, H-C(2), H-C(1')); 2,20, 2,17 (2s, 2  $CH_3$ -C(6)); 1,82, 1,75 (2s, 2  $CH_3$ -C(2')).  $^{13}C$ -NMR (20 MHz,  $CDCl_3$ ): 149,7, 141,5, 133,8, 133,1 (4s, C(1), C(5), C(6), C(2')); 130,8, 128,6, 122,7, 120,6 (4d, C(2), C(3), C(4), C(1')); 25,9, 24,8, 22,8, 19,3 (4q, 2  $CH_3$ -C(6), 2  $CH_3$ -C(2')). MS (70 eV): 160 (98), 145 (100), 130 (71), 115 (68), 105 (52), 91 (68). Anal. ber. für  $C_{12}H_{16}$  (160,26): C 89,93, H 10,06; gef.: C 88,97, H 9,76.

4.7. Von 'exo'-9. Die aus 0,891 g (5 mmol) 'exo'-9, 1,2 ml (15 mmol) Pyridin und 1,23 ml (7,5 mmol)  $(CF_3SO_2)_2O$  in 7,5 ml  $CH_2Cl_2$  erhaltene orange Lsg. wurde 2mal mit  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Filtration über eine kurze Aloxsäule mit Hexan/AcOEt 9:1 und anschließende Kugelrohrdestillation bei 70°/0,01 Torr lieferten 0,649 g (81%) **13** als oranges Öl, das nach  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ) und GC-A (OV-1) mit dem in Exper. 4.6 erhaltenen identisch ist.

5. Thermolyse von **10**. – In einem Kugelrohr wurden 0,626 g (1,72 mmol) **10** 10 min bei 15 Torr auf 120° erhitzt. Dabei destillierten 0,207 g (91%) 3-Isopropenyl-1,3,5-cycloheptatrien (**18**) als farbloses Öl. UV (Hexan): 275 (11100), 226 (11200), ([21]: 276,5 (9600), 225 (10600)). IR ( $CHCl_3$ ): 3095w, 3040m, 3000s, 2970s, 2920m, 2890m, 2840m, 1615m, 1605m, 1435s, 895s, 875s.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,66 (d, J = 6, H-C(4)); 6,33 (d, J = 10, H-C(2)); 6,23 (dd, J = 10, 6, H-C(5)); 5,53, 5,48 (2dt, J = 10, 7, je 1H, H-C(1), H-C(6)); 5,17, 5,06 (2 br. s, je 1H,  $CH_2=C(CH_3)-C(3)$ ); 2,12 (t, J = 7, 2H-C(7)); 2,02 (s,  $CH_3-C-C(3)$ ). MS (70 eV): 132 (54), 117 (100), 91 (85). Anal. ber. für  $C_{10}H_{12}$  (132,21): C 90,85, H 9,15; gef.: C 90,84, H 9,41.

6. Thermolyse von **11**. – In einem Kugelrohr wurden 0,426 g (1,17 mmol) **11** 10 min bei 15 Torr auf 120° erhitzt. Dabei destillierten 0,138 g (89%) 3-Isopropenyl(7,7- $^2H_2$ )-1,3,5-cycloheptatrien (**19**) als farbloses Öl.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 6,66 (d, J = 6, H-C(4)); 6,33 (d, J = 10, H-C(2)); 6,23 (dd, J = 10, 6, H-C(5)); 5,53, 5,48 (2d, J = 10, je 1H, H-C(1), H-C(6)); 5,17, 5,06 (2 br. s, je 1H,  $CH_2=C(CH_3)-C(3)$ ); 2,02 (s,  $CH_3-C-C(3)$ ).

7. Thermolyse von **12**. – In einem Kugelrohr wurden 0,150 g (0,31 mmol) **12** bei  $4 \times 10^{-3}$  Torr 15 min auf 145° erhitzt. Dabei destillierten 0,048 g (60%) (3RS,4RS,4aSR)-4,4a-Dihydro-9-phenyl-3,4-methano-3H-fluoren (**21**) als grünliches, zähes Öl. UV (EtOH): 324 (11760), 241 (20200). IR ( $CHCl_3$ ): 3070w, 3040m, 3010s, 2820w, 1605w, 1600w, 1495m, 1460s, 1445m, 1360m, 1190w, 1150w, 1110w, 1089w, 1035m, 1000m, 950m, 705s.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,6–7,2 (m, 9 arom. H); 6,41 (d, J = 8,5, H-C(1)); 6,32 (dd, J = 8,5, 4,5, H-C(2)); 3,85 (d, J = 5, H-C(4a)); 1,99 (dddd, J = 8, 6, 6, 5[3,85], H-C(4)); 1,57 (dddd, J = 8, 6, 4,5, 4,5, H-C(3)); 1,01 (ddd, J = 8, 8, 4,5, H<sup>exo</sup>-C(10)); 0,13 (ddd, J = 6, 4,5, 4,5, H<sup>endo</sup>-C(10)).  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ): 145,6, 145,2, 139,7, 136,7, 134,9 (4s, C(4b), C(8a), C(9), C(9a), C(1')); 134,8, 127,2, 126,7, 124,9, 122,8, 119,7, 119,4 (7d, C(1), C(2), C(5), C(6), C(7), C(8), C(4')); 128,7, 128,4 (2d, C(2'), C(3'), C(5'), C(6')); 46,0 (d, C(4a)); 15,3 (t, C(10)); 12,4, 10,6 (2d, C(3), C(4)). MS (70 eV): 258 (5), 257 (11), 256 (45), 255 (30), 254 (14), 253 (13), 252 (26), 242 (9), 241 (45), 240 (17), 239 (30), 229 (7), 228 (11), 227 (6), 226 (18), 225 (5), 205 (6), 202 (8), 200 (5), 189 (6), 180 (8), 179 (63), 177 (100), 165 (15), 119 (18), 113 (13). Anal. ber. für  $C_{20}H_{16}$  (256,35): C 93,70, H 6,30; gef.: C 93,50, H 6,20.

8. N-[3'-Benzhydryliden-1',4'-cycloheptadien-6'-yl]pyridinium-iodid (**22**). – Eine Lsg. von 4,85 g (10 mmol) **12** und 7,49 g (50 mmol) NaI in 65 ml Aceton wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, mit 20 ml  $H_2O$  versetzt und 4mal mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Die vereinigten  $CH_2Cl_2$ -Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft. Umkristallisation des gelben Rückstandes aus 2-Butanon/ $Et_2O$  ergab 4,18 g (90%) **22** als gelbliche Plättchen, Schmp. 133,0–135,6°.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 9,36 (d, J = 6,5, H-C(2), H-C(6)); 8,60 (t, J = 8, H-C(4)); 8,20 (dd, J = 8, 6,5, H-C(3), H-C(5)); 7,5–7,1 (m, 10 arom. H); 6,84 (d, J = 12, H-C(4')); 6,43 (d, J = 12, H-C(2')); 6,4–6,2 (m, H-C(6')); 5,84 (dd, J = 12, 6, H-C(5')); 5,50 (ddd, J = 12, 7, 7, H-C(1')); 3,2–2,9 (m, 2H-C(7')). Anal. ber. für  $C_{25}H_{22}IN$  (463,36): C 64,80, H 4,38, N 3,02; gef.: C 64,78, H 4,78, N 2,89.

9. 8,8-Diphenylheptafulven (= 7-(Diphenylmethyliden)-1,3,5-cycloheptatrien; **23**). – Eine Suspension von 1,85 g (4 mmol) **22** und 30 ml Toluol wurden 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT. wurde die rote Lsg. 2mal mit 10 ml  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft. Filtration des Rückstandes über eine kurze Aloxsäule mit Hexan/AcOEt 1:1, Eindampfen und Trocknen i. HV. lieferten 0,875 g (86%) **23** als rotes Öl, welches sich beim Stehenlassen verfestigte. Schmp. 55–57° ([22]: 59–60°; [23]: 56–58,5°). UV ( $CH_3CN$ ),  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ),  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz), IR ( $CHCl_3$ ): identisch mit den in [23] beschriebenen Spektren.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. L. Dryden, jr., B. E. Burgert, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5633.
- [2] M. Nec, W. F. Gorham, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1021.
- [3] K. B. Wiberg, B. A. Hess, jr., A. J. Ashe, III, in 'Carbonium Ions', Eds. G. A. Olah and P. v. R. Schleyer, Wiley Interscience, New York, 1972, Vol. 3, und dort zit. Lit.
- [4] R. L. Petty, M. Ikeda, G. E. Samuelson, C. J. Boriack, K. D. Onan, A. T. McPhail, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2464; A. F. Diaz, R. D. Miller, *ibid.* **1978**, *100*, 5905.
- [5] H. Stadler, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1379.
- [6] D. Lloyd, in 'Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds', Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo, 1984, S. 128.
- [7] R. E. Harmon, W. D. Barta, S. K. Gupta, G. Slomp, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3645.
- [8] T. Asao, T. Machiguchi, T. Kitamura, Y. Kitahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 89; W. T. Brady, S. J. Norton, J. Ko, *Synthesis* **1983**, 1002.
- [9] J. A. Berson, J. W. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3406; H. C. Brown, H. R. Deck, *ibid.* **1965**, *87*, 5620.
- [10] W. Friedrichsen, T. Debaerdemaeker, A. Böttcher, S. Hahnemann, R. Schmidt, *Z. Naturforsch., B* **1983**, *38*, 504.
- [11] R. A. Brook, A. J. Duke, J. G. Griffiths, S. M. Roberts, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1528.
- [12] R. L. Hansen, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4322; T. M. Su, W. F. Sliwinski, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5386.
- [13] R. D. Howells, J. D. Mc Cown, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 69; P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- [14] X. Creary, A. J. Rollin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4231.
- [15] E. Pretsch, C. Clerc, J. Seibel, W. Simon, in 'Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 1976.
- [16] H. Kessler, E. Müller, *Z. Naturforsch., B* **1967**, *22*, 283; Ken'ichi Takeuchi, T. Maeda, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2817.
- [17] N. A. Nelson, J. H. Fassnacht, J. U. Piper, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 206.
- [18] P. Yates, in 'Advances in Alicyclic Chemistry', Eds. H. Hart und G. J. Karabatsos, Academic Press, New York–London, 1968, Vol. 2, S. 60.
- [19] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 847.
- [20] C. H. de Puy, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 33; R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395.
- [21] S. W. Staley, D. W. Reichard, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3998.
- [22] H. J. Dauben jr., R. B. Metz, Abstracts, 145th Ann. Meet. Am. Chem. Soc. (Div. Pet. Chem), New York, Sept. 1963, S. 7s.
- [23] K. Komatsu, M. Fujimori, K. Okamoto, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2971.