

BICYCLOFULVENE—VI¹

REGIOSELEKTIVE (2+2)-CYCLOADDITIONEN AN METHYLENNORBORNADIEN

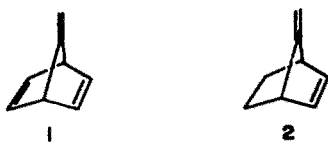
REINHARD W. HOFFMANN* und JOHANNES BECHERER

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn, Deutschland

(Received in Germany 1 August 1977; Received in the UK for publication 1 October 1977)

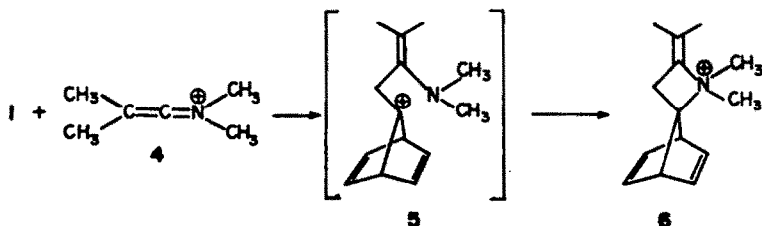
Abstract—Ketene imminium ion (4), diphenyl ketene, tosyl isocyanate and tetracyanoethylene add selectively to the semicyclic double bond of 1. This is interpreted to result from the polarity of the semicyclic double bond in 1.

Das Methylen-norbornadien (1) bietet ein intramolekulares Konkurrenzsystem für Cycloadditionen.² Eophile könnten einmal an den endocyclischen Doppelbindungen oder an der semicyclischen Doppelbindung angreifen. Das HOMO hat seine grössten Koeffizienten an den endocyclischen Doppelbindungen.³ Grenzorbital-kontrollierte Reaktionen⁴ sollten dort angreifen. Andererseits ist die semicyclische Doppelbindung durch Wechselwirkung mit den endocyclischen Doppelbindungen polarisiert, wie aus den ¹³C-NMR-Spektren ersichtlich ist.⁵ Der berechnete Ladungsüberschuss an C-8 beträgt je nach Rechenverfahren^{3,5} 0.07–0.12 e, an C-2 dagegen ±0.03. Ladungs-kontrollierte Reaktionen⁴ sollten deswegen an der semicyclischen Doppelbindung angreifen. Uns interessierte, wie weit die Polarität der semicyclischen Doppelbindung in 1 und 2 die Regioselektivität polarer (2+2)-Cycloadditionen bestimmt.



Die elektrophilen Cycloadditionspartner wurden im Hinblick auf eine kinetische Untersuchung der Reaktivität von Bicyclofulvenen⁶ ausgewählt.

Das Keteniminium-Ion⁷ (4) ist ein stark polares und gleichzeitig stark elektrophiles Reagens für (2+2)-Cycloadditionen. 4 addiert sich mit seiner C=C-Doppelbindung stereospezifisch an Olefine, was auf eine einstufige Cycloaddition hinweist. Bei der Umsetzung von 4 mit 1 entstand in 77% Ausbeute das 1:1-Addukt 6.



Der Strukturvorschlag 6 stützt sich auf die Nichtäquivalenz der C-Methylgruppen, die Äquivalenz der N-Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum, sowie das Ausbleiben einer hydrolytischen Spaltung zu einem Cyclobutanon.⁷ Die Bildung von 6 legt nahe, dass die

Reaktion nicht einstufig, sondern über das Kation 5 abläuft, das Ladungs-gelenkt den Ring zu 6 schliesst. Mit 2 reagierte 4 unselektiv zu einem 6:2:3-Gemisch der Salze 8, 9, 10, die durch fraktionierende Kristallisation getrennt wurden.

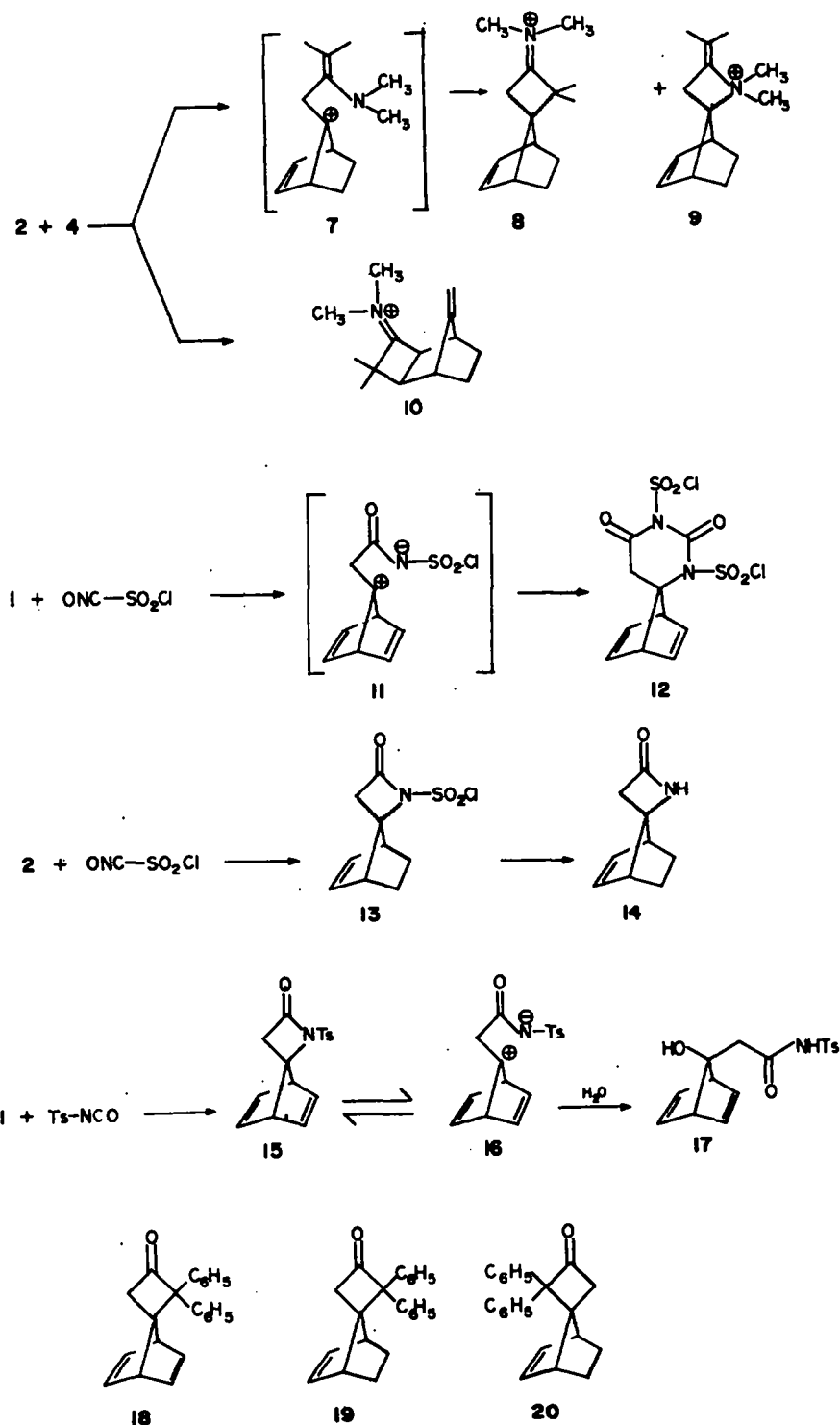
Die Chemoselektivität hinsichtlich des Keteniminium-Teils (C=C oder C=N-Addition) folgte zweifelsfrei aus der Zahl und Art der Methyl-Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Weiterhin liessen sich 8 und 10 alkalisch zu Cyclobutanonen hydrolysieren.⁷ Unbewiesen ist jedoch die Richtung der spiro-Ringverknüpfung bei 8 und 9. Wir nehmen an, dass beide Verbindungen über das Kation 7 entstehen, so dass in Analogie zu anderen Reaktionen von 7-Norbornenyl-Kationen⁸ das Nucleophil von der anti-Seite angreifen dürfte.

Chlorsulfonylisocyanat addiert sich als reaktives Heterosulfen an zahlreiche Olefine cis-spezifisch zu β-Laktam-Derivaten.⁹ In Einzelfällen wurden Reaktionen über Zwitterionen beobachtet.¹⁰ Bei der Addition von Chlorsulfonylisocyanat an 1 entstand das 2:1-Addukt 12² vermutlich über das Zwitterion 11.

Im Gegensatz dazu reagierte 2 mit Chlorsulfonylisocyanat zu einem 1:1-Addukt 13, das unmittelbar in das β-Laktam 14 überführt wurde.¹¹ Wenn bei dieser Addition überhaupt eine Zwischenstufe auftritt, ist ihre Lebensdauer nicht lang genug, um die Addition einer zweiten Molekel Chlorsulfonylisocyanat zu erlauben. Auch mit dem weniger reaktiven Tosylisocyanat¹² reagierte 1, wobei das Primäraddukt 15 bei der Aufarbeitung zu 17 hydrolysierte. Wiederum dürfte die Stabilisierung der positiven Ladung im Zwitterion 16¹³ für die Leichtigkeit dieser Solvolyse massgeblich sein.

Diphenylketen addiert sich einstufig in (2+2)-Cycloadditionen an nicht aktivierte Olefine und Enolether,^{14,15}

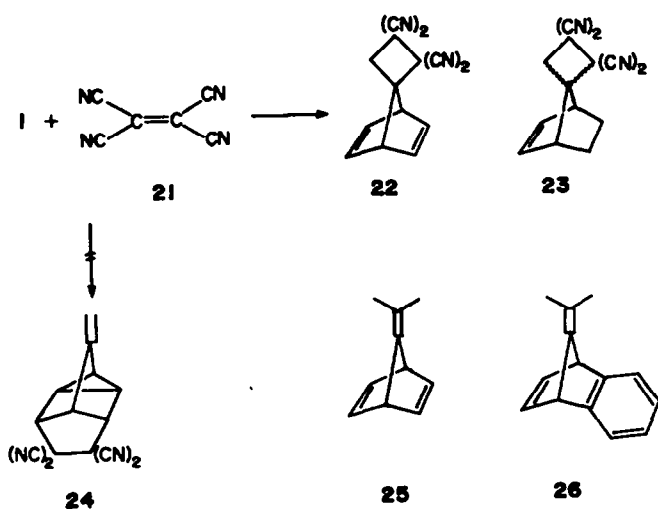
während bei der Reaktion mit Enaminen,¹⁶ Inaminen¹⁷ und Inethern¹⁸ zwitterionische Zwischenstufen durchlaufen oder erreicht werden. Mit 1 erhielt man in glatter Reaktion das Addukt 18, mit 2 ein 20:1-Gemisch von 19 und 20.



Die Orientierung der Addition folgt aus dem Massenspektrum des Adduktes 18, in dem das Signal ($M^+ - \text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$) prominent ist. Die Stereochemie der Ringverknüpfung in den Addukten 19 und 20 lässt sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zuordnen. In 18 erscheinen zwei Signale für die olefinischen Wasserstoffe, eins bei $\tau = 3.37$ wie etwa im Norbornadien ($\tau = 3.28$) und eins Hochfeld-verschoben bei $\tau = 3.68$. Wir nehmen an, dass dies das Signal der olefinischen Protonen in der Nähe der Phenylgruppen ist. Von den Addukten des Methylene-

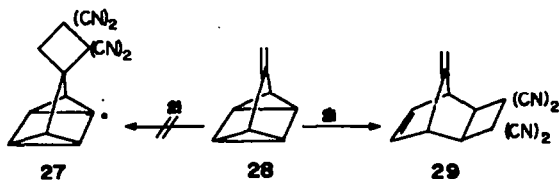
norbornens (2) zeigt das Hauptprodukt 19 die olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $\tau = 3.92$, ähnlich der Signallage im Norbornen ($\tau = 4.03$). Im Nebenprodukt 20 ist die Signallage bei $\tau = 4.10$ wieder Hochfeld-verschoben.^{19,20}

Tetracyanethylen (21) reagiert bei (2+2)-Cycloadditionen als einähnliches Elektrophil²¹ unter Bildung eines Zwitterions.²² Bei der Vereinigung von 1 mit 21 erhielt man eine blutrote Lösung des Charge-transfer-Komplexes.²³ Nach 10-tägigem Stehen konnte aus der



braunen Lösung 77% des Adduktes 22 isoliert werden. Mit 2 musste die orange-farbene Lösung des Charge-transfer-Komplexes erhitzt werden, um eine Adduktbildung zu 23 (38%) zu erzwingen.

In diesem Zusammenhang war das Verhalten von Methylen-quadracyclan (28) von Interesse, denn Quadracyclane gehen ($\sigma_1^2-\sigma_2^2-\sigma_3^2$)-Cycloadditionen mit besonderer Leichtigkeit ein.²⁴ Bei 28 ist—wie bei 1—nicht die semicyclische Doppelbindung das HOMO, sondern das Dicyclopropyl-System.²⁵ Bei der Umsetzung von 28 mit 21 verschwand die rote Charge-transfer-Bande in Sekundenschnelle. Es fiel sofort 29 (97%) aus.



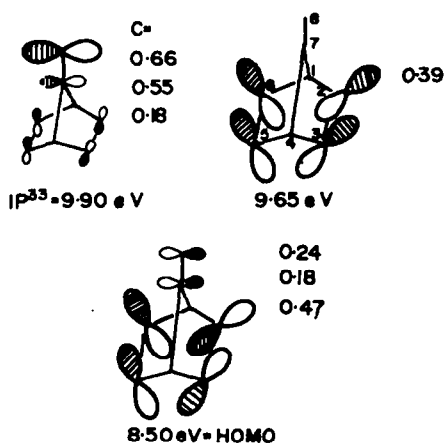
27 wurde nicht erhalten. Im Gegensatz zu 21 greift Diphenylketen das Methylen-quadracyclan (28) rascher an der semicyclischen Doppelbindung als am Dicyclopropyl-System an.²⁶

DISKUSSION

Die Bildung von 22 aus 1 und 21 ist zunächst erstaunlich: Denn Norbornadien geht mit 21 glatt eine homo-Diels-Alder-Addition ein.²⁷ Eine derartige Addition sollte bei 1 noch leichter möglich sein, denn das dabei reagierende HOMO von 1 liegt energetisch höher als im Norbornadien. Entsprechend addiert auch 25 Acetylen-dicarbonester in einer homo-Diels-Alder-Addition.²⁸

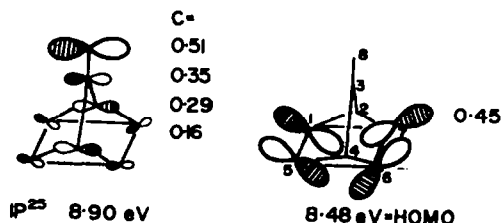
Betrachtet man die aus einer MINDO/2-Rechnung³ bestimmten Orbitalkoeffizienten der obersten drei besetzten Orbitale von 1, so besitzt das HOMO die grössten Koeffizienten an C-2,3,5,6, so dass dort die Reaktionen einsetzen sollten. Erst das dritte Orbital hat ausgeprägte Koeffizienten an C-7 und C-8, am Reaktionsort der hier beobachteten Cycloadditionen.

Wir wissen nicht, ob die Addition des Tetra-cyanethylen Ladungs- oder Grenzorbital-kontrolliert abläuft. Eine Reaktion an C-7 und C-8 wird jedoch auch für eine Grenzorbital-kontrollierte Reaktion verständlich,



wenn man bedenkt, dass die Reaktivität nicht nur vom Ionisierungspotential (IP) der Teilsysteme,²⁹ sondern auch von den Orbitalkoeffizienten c abhängt. Nach einer Näherung³⁰ soll die Reaktivität der Einzelposition proportional c^2/IP , die eines π -Teilsystems²¹ ($\Sigma c^2/IP$) sein. Dieser Reaktivitätsindex ist nun für C-8 und C-7 im drittobersten Orbital deutlich grösser als für C-2 und C-6 im HOMO. Die Regioselektivität z.B. der Tetra-cyanethylen-Addition könnte also wegen der grösseren Koeffizienten an der semicyclischen Doppelbindung, nicht vom HOMO gelenkt sein.

Beim Methylen-quadracyclan (28) zeigen die zwei obersten besetzten Orbitale folgende Koeffizienten³



Hier ist ($\Sigma c^2/IP$) im HOMO für das Paar C-1, C-5 geringfügig grösser als für das Paar C-3, C-8 im zweithöchsten Orbital. Die Reaktion von 21 mit dem Dicyclopropyl-System von 28 erscheint plausibel.

Dass diese Deutung nicht zwingend, sondern vielleicht

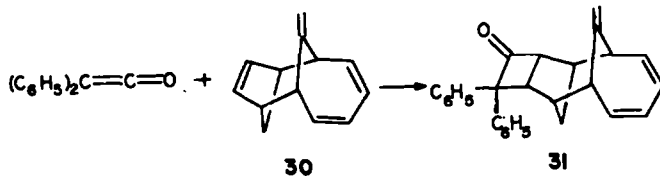
nur zufällig mit dem Experiment übereinstimmt, zeigt die erste Berechnung dieser Art³¹ für die Diels-Alder-Addition an 26. Hier hat das HOMO die höchsten Koeffizienten an der semicyclischen Doppelbindung. Dennoch tritt die Addition an der endocyclischen Doppelbindung ein. Dies zeigt, dass sterische Effekte und die LUMO/HOMO-Wechselwirkung nicht ohne weiteres zu vernachlässigen sind.

Diese Betrachtungsweise erklärt ebensowenig, warum Diphenylketen das Methylen-quadricyclan (28) an der semicyclischen Doppelbindung angreift.²⁶ Diphenylketen dürfte aber stärker polar³² als Tetracyanethylen sein, so dass sich die Ladungskontrolle der Reaktion stärker hervorhebt. Bei den geringen Unterschieden der $(\Sigma c)^2/IP$ -Werte für die Teilsysteme in 28 kann nunmehr der Angriff an C-8 am Zentrum der geringen, aber relativ grössten, negativen Ladungsdichte³ von 28 einsetzen.

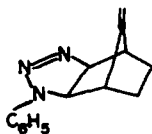
Im Falle einer Ladungs-kontrollierten Addition an 1 ist ohnehin ein Angriff an C-8, dem Ort der grössten negativen Ladungsdichte,³ zu erwarten. Diese Ladungsdichte ist Ausdruck der Polarisierung, die auf Grund der Orbitalwechselwirkungen resultiert.³³ Insofern erscheint es folgerichtig, dass nicht nur Diphenylketen, sondern auch das Keteniminium-Ion und die Sulfonylisocyanate die semicyclische Doppelbindung in 1 angreifen.

Solange unbekannt ist, ob der Übergangszustand dieser Cycloadditionen früh oder spät liegt,²² d.h. von der Stabilität des 7-Norbornadienyl-Kations profitiert, wäre eine weitergehende Diskussion spekulativ. Deswegen ist auch für die Reaktionen von 2 nur eine qualitative Betrachtung angebracht.

Die endocyclische Doppelbindung (8.95 eV) und die semicyclische Doppelbindung (9.35 eV) unterscheiden sich bei 2 nicht stark im Ionisierungspotential. Dennoch addieren Diphenylketen, Tetracyanethylen und Chlorsulfonylisocyanat ausschliesslich und das Keteniminium-Ion bevorzugt an die semicyclische Doppelbindung. Hier kommt offensichtlich wieder die Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung zum Tragen. Denn Diphenylketen addiert normalerweise rascher an eine endocyclische Doppelbindung,³⁴ als an ein 1,1-disubstituiertes Olefin. Dies ist auch bei der Addition an 30 evident, bei dem die semicyclische Doppelbindung nicht erkennbar polarisiert ist:³⁵



Andererseits wurde bei der Reaktion von 2 mit Phenylazid erwartungsgemäss³⁶ nur 32 isoliert.³⁷ Denn bei Phenylazid-Cycloadditionen ist sowohl die HOMO/LUMO wie die LUMO/HOMO-Wechselwirkung bedeutungsvoll,³⁸ sodass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht einsinnig von der Polarität der Doppelbindung³⁶ bestimmt wird.



32

EXPERIMENTELLER TEIL³⁹

1. Verbesserte Darstellung von Methylene-norbornadien (1)

4.0 g (38 mmol) 3-Methylen-tetracyclo [3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan⁴⁰ wurden mit einer Spatelspitze Norbornadien-rhodium(I)-chlorid⁴¹ bei 70° gerührt. Nach 24 h wurde eine weitere Spatelspitze des Katalysators zugegeben. Nach 2 d war der Umsatz praktisch vollständig. Durch Destillation *i. Vak.* in eine gekühlte Vorlage erhielt man 3.6 g (90%) Methylene-norbornadien (1).⁴⁰

2. Addition von Dimethylketen - N,N - dimethyliminiumtetrafluorborat an 1

Zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 1.5 g (7.9 mmol) Silbertetrafluorborat und 1.0 g (9.6 mmol) 7-Methylen-norbornadien (1) in 20 ml trockenem Methylenchlorid tropfte man unter Stickstoff 1.05 g (7.9 mmol) 1-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-1-propen.⁴² Nach dem Auftauen wurde das Silberchlorid abfiltriert. Die Mutterlauge wurde *i. Vak.* vom Lösungsmittel befreit. Der kristalline Rückstand wurde aus Ethanol/Ether umgefällt: 1.75 g (77%) Bicyclo[2.2.1]hepta - 2,5 - dien - 7 - spiro - 4' - (2' - isopropyliden - 1',1' - dimethyl)azetidiniumtetrafluorborat (6) vom Schmp. 131°. IR (KBr): 3100-2850, 1470, 1315, 1295, 1020-1170, 970, 945, 870, 825, 750, 670, 540, 525 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.42$ (t, $J = 1$ Hz, 3H), 8.12 (t, $J = 2$ Hz, 3H), 6.82 (mc, 2H), 6.73 (s, 6H), 5.93 (mc, 2H), 3.1-3.3 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃): $\delta = 18.19, 19.77, 32.82, 49.66, 53.59, 106.69, 128.04, 131.46, 139.26, 140.61$. C₁₄H₂₀NBF₄ (289.12) Ber.: C, 58.16; H, 6.97; N, 4.84. Gef.: C, 58.11; H, 6.83; N, 4.93%.

3. Addition von Dimethylketen - N,N - dimethyliminiumtetrafluorborat (4) an 7 - Methylen - norbornen (2)

1.58 g (8.12 mmol) Silbertetrafluorborat, 1.40 g (13.2 mmol) 7-Methylen-norbornen (2) und 1.04 g (7.8 mmol) 1 - Chlor - 1 - dimethylamino - 2 - methyl - 1 - propen wurden wie unter 2. umgesetzt: 1.72 g (76%) eines 6:2:3-Gemisches von 8, 9 und 10. Durch Lösen in Ethanol und fraktionierendes Fällen mit Ether erhielt man zuerst 8, dann 10. 9 wurde nach Zugabe eines grossen Etherüberschusses und Abkühlen auf -78° gewonnen.

Bicyclo[2.2.1]hept - 2 - en - 7 - spiro - 3' - anti - (2',2' - dimethyl)cyclobutyliden - dimethyliminiumtetrafluorborat (8): Schmp. 177-178°. IR (KBr): 3070-2870, 1775, 1735, 1465, 1370, 1330, 1150-1000, 885, 875, 730 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.1-9.1$ (m, 4H), 8.54 (s, 6H), 6.9-7.2 (m, 4H), 6.55 und 6.48 (2s, 6H), 3.93 (t, $J = 2$ Hz, 2H). C₁₄H₂₂NBF₄ (291.1) Ber.: C, 57.76; H, 7.62; N, 4.81. Gef.: C, 57.70; H, 7.41; N, 4.87%.

Bicyclo[2.2.1]hept - 2 - en - 7 - spiro - 4' - anti - 2' - isopropyliden - 1',1' - dimethylazetidinium - tetrafluorborat (9): Schmp. 107-108°. IR (KBr): 3080-2850, 1630, 1485, 1475, 1460, 1375, 1340, 1330, 1285, 1150-1000, 880, 835, 730, 525 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 7.8-8.8$ (m, 4H), 8.4 (t, $J = 1$ Hz, 3H), 8.1 (t,

$J = 2$ Hz, 3H), 6.93 (mc, 2H), 6.72 (s, 8H), 3.87 (t, $J = 2$ Hz, 2H). C₁₄H₂₂NBF₄ (291.1) Ber.: C, 57.76; H, 7.62; N, 4.81. Gef.: C, 57.78; H, 7.43; N, 4.69%.

4,4 - Dimethyl - 9 - methylen - exo - tricyclo[4.2.1.0^{2,3}]non - 3 - ylid - N,N - dimethyliminium - tetrafluorborat (10): Schmp. 168-170° IR (KBr): 3000-2850, 1710, 1685, 1460, 1430, 1415, 1390, 1370, 1150-1000, 920, 910, 700, 525 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): $\tau = 8.1-8.8$ (m, 4H), 8.65 und 8.50 (2s, 6H), 7.8 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 7.37 (mc, 1H), 7.18 (mc, 1H), 6.55 und 6.45 (2s, 6H), 6.18 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 5.07 (d, 2H). C₁₄H₂₂NBF₄ (291.1) Ber.: C, 57.76; H, 7.62; N, 4.81. Gef.: C, 57.64; H, 7.22; N, 4.90%.

4. Alkalische Hydrolyse von 8 und 10

Ca. 150 mg eines 3:2-Gemisches von 8 und 10 wurden in 1*N*-Natronlauge einen Tag gerührt. Nach Extrahieren mit Ether

wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und zum Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde bei 10^{-3} Torr umkondensiert. Die geringen Flüssigkeitsmengen zeigten folgende Signale im $^1\text{H NMR}$ (CCl_4). Keton aus 8: $\tau = 9.9$ (s, 6H), 7.33 (s, 2H), 7.25 (mc, 2H), 4.00 (t, $J = 2$ Hz, 2H). Keton aus 10: $\tau = 8.96$ (s, 3H), 8.85 (s, 3H), 8.07 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 6.7 (breites d, 1H), 5.25 (s, 2H).

5. Addition von Chlorsulfonylisocyanat an 2

Eine Lösung von 1.13 g (10.6 mmol) 7-Methylen-norbornen (2) in 20 ml wasserfreiem Methylchlorid wurde unter Stickstoff mit 0.90 g (6.4 mmol) Chlorsulfonylisocyanat vermischt. Nach 2 d wurde von Lösungsmittel befreit und der feste Rückstand in Ether aufgenommen. Nach Filtration wurde der Ether abgezogen und der Rückstand in 10 ml Ether/Aceton (3:1) gelöst und in eine Suspension von 10 g (79 mmol) Natriumsulfat in 30 ml Wasser eingerührt. Dabei wurde durch Zugabe von Kalilauge der pH-Wert bei 8–9 gehalten. Nach 2 h wurde mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Methylchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen der Extrakte über MgSO_4 und Befreien vom Lösungsmittel erhielt man nach Waschen mit Ether 730 mg (77%) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-4'-anti-azetidion-2'-on (14) als farblose Kristalle vom Schmp. 152–153°. IR (KBr): 3300–3100, 3060, 2950, 2870, 1800–1700, 1410, 1390, 1310, 1295, 1030, 730, 725, 695, 445 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.9$ –9.1 (m, 4H), 7.45 (mc, 2H), 7.29 (s, 2H), 4.02 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 2.6 (breit, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.88$, 41.58, 47.06, 72.64, 133.35, 168.63. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ (149.20) Ber.: C, 72.45; H, 7.43; N, 9.39. Gef.: C, 72.40; H, 7.49; N, 9.32%.

6. Addition von p-Tosylisocyanat an 7-Methylen-norbornadien (1)

0.70 g (6.7 mmol) 1 und 1.7 g (8.6 mmol) Tosylisocyanat wurden in 2 ml Benzol 3 d belassen. Nach Waschen mit wenig Wasser wurde die organische Phase vom Lösungsmittel befreit und mit Chloroform über eine Säule mit Kieselgel chromatographiert: 1.4 g (65%) 7-Hydroxy-norbornadien-7-yl-essigsäure-N-tosylamid (17) vom Schmp. 137–142° nach Fällen aus Chloroform, aus Petrolether (40/60°). IR (KBr): 3450, 3100–2850, 1715, 1450, 1170, 1145, 1100, 1090, 860, 815, 745, 675, 550 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.53$ (s, 3H), 7.20 (s, 2H), 6.58 (mc, 2H), 5.7 (OH), 3.42 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 3.21 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 2.6 und 2.0 (2d, $J = 8$ Hz, 4H), 0.6 (NH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.61$, 40.73, 58.36, 108.54, 128.37, 129.40, 135.89, 144.78, 139.61, 139.98, 168.39; MS (70 eV): $m/e = \text{M}^+$ fehlt, 237 (10%), 155 (10%), 146 (16%), 104 (43%), 91 (100%), 78 (10%), 77 (11%), 65 (25%), 39 (12%). $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (319.4) Ber.: C, 60.17; H, 5.37; N, 4.39; S, 10.04. Gef.: C, 59.67; H, 5.32; N, 4.60; S, 9.40%.

7. Addition von Diphenylketen an 7-Methylen-norbornadien (1)

1.17 g (6.0 mmol) Diphenylketen und 1.35 g (13.0 mmol) 1 wurden 7 d in 8 ml wasserfreiem Benzol auf 65°C erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Addukt aus, das mit wenig Methanol gewaschen wurde: 1.45 g (81%) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-3'-(2,2'-diphenyl)cyclobutanon (18) vom Schmp. 79–80° (aus Petrolether (40–60°)). IR (KBr): 3100–2900, 1775, 1600, 1495, 1445, 1385, 1310, 1205, 1140, 1065, 820, 760, 740, 710, 700, 670, 660, 565 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.02$ (s, 2H), 6.39 (pent., $J = 2$ Hz, 2H), 3.55 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 3.23 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 2.5–2.9 (m, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52.56$, 56.71, 75.44, 87.94, 126.76, 127.86, 128.68, 142.81, 139.16, 140.84, 210.46. MS (70 eV): $m/e = 298$ (M^+ , 15%), 270 (39%), 256 (31%), 255 (45%), 194 (100%), 192 (59%), 191 (49%), 197 (59%), 178 (52%), 167 (24%), 166 (77%), 165 (88%), 104 (20%). $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ (298.4) Ber.: C, 88.56; H, 6.08. Gef.: C, 88.63; H, 6.05%.

8. Addition von Diphenylketen an 7-Methylen-norbornen (2)

1.38 g (7.1 mmol) Diphenylketen und 1.96 g (18.6 mmol) 2 wurden in 8 ml Benzol 14 d auf 65° erhitzt. Wie unter 7. gewann man 1.56 g (73%) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-3'-(2,2'-diphenyl)cyclobutanon (19) vom Schmp. 81–83°. IR (KBr): 3100–2870, 1780, 1770, 1600, 1495, 1450, 1320, 1185, 1120, 765, 740, 725, 710, 700, 565 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.5$ –9.3 (m,

4H), 7.07 (s, 2H), 6.93 (mc, 2H), 3.85 (t, $J = 2$ Hz, 2H), 2.5–2.9 (m, 10H); Im Rohprodukt erkannte man noch Signale bei $\tau = 7.25$, 7.15 und 4.10 von 20; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.63$, 48.77, 50.92, 63.11, 74.39, 127.01, 128.25, 128.44, 139.28, 136.18, 208.07; MS (70 eV): $m/e = 300$ (M^+ 42%), 258 (19%), 230 (88%), 215 (32%), 194 (100%), 192 (35%), 190 (28%), 167 (30%), 166 (69%), 165 (84%), 91 (36%), 43 (36%), 42 (29%). $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300.4) Ber.: C, 87.96; H, 6.71. Gef.: C, 88.11; H, 6.67%.

9. Addition von Tetracyanethylen an 7-Methylen-norbornadien (1)

Eine Lösung von 430 mg (3.4 mmol) Tetracyanethylen in 4 ml wasserfreiem THF wurde mit 430 mg (4.1 mmol) 1 unter Stickstoff 10 d belassen. Dabei verfärbte sich die blutrote Lösung nach braunlich. Nach Befreien vom Lösungsmittel und Waschen des Rückstandes mit CCl_4 erhielt man durch Umkristallisieren aus wenig Chloroform 600 mg (77%) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-1'-(2,2',3,3'-tetracyan)cyclobutan (22) als farblose Kristalle vom Schmp. 180.5–181°. IR (KBr): 3110–2970, 2250, 1545, 1435, 1310, 1300, 1205, 840, 775, 755, 685, 615, 460 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.00$ (s, 2H), 6.08 (mc, 2H), 3.0–3.3 (m, 4H); MS (70 eV): $m/e = 232$ (M^+ 21%), 178 (9%), 140 (8%), 127 (20%), 105 (8%), 104 (100%), 103 (19%), 78 (35%), 51 (8%), 39 (10%) $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4$ (232.2) Ber.: C, 72.40; H, 3.47; N, 24.13. Gef.: C, 72.30; H, 3.31; N, 23.87%.

10. Addition von Tetracyanethylen an 7-Methylen-norbornen (2)

Eine Lösung von 200 mg (1.6 mmol) Tetracyanethylen in 1.5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde mit 1.0 g (9.4 mmol) 2 5 d auf 65° erhitzt. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde der schwarze Rückstand an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert: 140 mg (38%) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-spiro-1'-anti-(2,2',3,3'-tetracyan)cyclobutan (23). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Chloroform: farblose Kristalle vom Schmp. 153–154°. IR (KBr): 3150–2850, 2250, 1650, 1570, 1470, 1455, 1440, 1325, 1280, 1225, 1135, 875, 855, 770, 730, 605, 420 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.7$ –8.8 (m, 4H), 7.08 (s, 2H), 6.85 (mc, 2H), 3.85 (t, $J = 2$ Hz, 2H). MS (70 eV): $m/e = 234$ (M^+ 17%), 206 (43%), 180 (16%), 179 (23%), 141 (10%), 128 (50%), 106 (13%), 101 (12%), 91 (28%), 79 (12%), 78 (100%), 77 (11%), 39 (16%). $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (234.3) Ber.: C, 71.78; H, 4.30; N, 23.92. Gef.: C, 71.47; H, 4.17; N, 23.64%.

11. Addition von Tetracyanethylen an 3-Methylen-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{6,8}]heptan (28)

Beim Versetzen einer Lösung von 570 mg (4.4 mmol) Tetracyanethylen in 20 ml wasserfreiem Benzol mit 1.00 g (9.6 mmol) 28 verschwand die dunkelrote Färbung in Sekundenbruchteilen. Es kristallisierten schlagartig 1.05 g (97%) 3,3,4,4-Tetracyan-9-methylen-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (29) aus. Farblose Kristalle, die sich oberhalb 160° zersetzen. IR (KBr): 3100–3000, 2250, 1695, 1410, 1200, 1070, 960, 925, 890, 860, 790, 745, 730, 640, 630 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (Hexadeuterioacetone): $\tau = 6.77$ (s, 2H), 6.25 (mc, 2H), 4.90 (s, 2H), 3.54 (t, $J = 2$ Hz, 2H); MS (70 eV): $m/e = 232$ (M^+ 39%), 231 (17%), 204 (18%), 178 (22%), 140 (12%), 104 (100%), 103 (20%), 78 (88%), 77 (17%), 52 (14%), 51 (17%), 39 (21%). $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4$ (232.2) Ber.: C, 72.40; H, 3.47; N, 24.13. Gef.: C, 72.53; H, 3.25; N, 23.90%.

12. 11-Methylen-tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (30)^{4b}

13.0 g (76 mmol) Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien-11-on^{4a} wurden mit einem Äquivalent eines Wittig-Reagenzes umgesetzt, das aus Triphenylmethylphosphoniumbromid in THF durch Zugabe von *n*-Butyllithium in Hexan bereitet worden war. Nach 3 h unter Rückfluss wurde mit 50 g Eis versetzt, viermal mit je 50 ml Petrolether (40–60°) extrahiert. Die Extrakte wurden einmal mit 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde das Rohprodukt bei 2 Torr umkondensiert: 3.8 g (29%) 30 vom Schmp. 50–53°. IR (Film): 2900, 1740, 1675, 1595, 1460, 1350, 1295, 1255, 1240, 1215,

1105, 1035, 930, 900–860, 810, 720, 690 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.6$ (m, 1H), 8.1 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 7.1 (m, 2H), 6.9 (m, 2H), 5.5 (s, 2H), 4.0 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 143.9, 135.4, 133.5, 125.4, 110.3, 47.7, 33.1$. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (170.26) Ber.: C, 91.71; H, 8.29. Gef.: C, 91.78; H, 8.21%.

13. Addition von Diphenylketen an 11 - Methyl - exo - tricyclo[4.4.1.1^{2,7}]dodeca - 3,7,9 - trien (30)

0.90 g (5.3 mmol) 30 und 1.6 g (8.2 mmol) Diphenylketen wurden 14 d auf 85° erhitzt. Nach Kristallisieren und Waschen mit Methanol erhielt man durch Umkristallisieren aus Ether 0.70 g 13 - Methyl - 5,5 - diphenyl - tetracyclo[6.4.1.1^{2,7}.0^{3,4}]tetradeca - 9,11 - dien - 4 - on (31) vom Schmp. 200–202°. Aus der Mutterlauge liessen sich durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40–60°/Ether; 4:1) weitere 200 mg 31 isolieren. Die Gesamtausbeute ist 47%. IR (KBr): 3060, 3010, 2970, 2915, 2870, 1765, 1645, 1600, 1495, 1445, 1200, 1030, 885, 765, 705, 695, 600 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.5$ –9.0 (m, 1H), 8.00 (breites d, $J = 14$ Hz, 1H), 7.72 (t, $J = 4$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 4$ Hz, 1H), 6.3–7.2 (m, 4H), 5.0–5.2 (m, 2H), 4.15 (breites s, 4H), 2.4–2.9 (m, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.54, 44.75, 46.06, 46.35, 51.48, 52.85, 66.18, 76.42, 111.44, 125.85, 126.02, 126.46, 126.56, 126.70, 128.16, 128.67, 132.89, 133.29, 139.78, 141.20, 144.12, 212.15$; MS (70 eV): $m/e = 364$ (M^+ 31%), 259 (34%), 205 (27%), 192 (23%), 191 (22%), 167 (48%), 165 (31%), 130 (22%), 129 (48%), 128 (21%), 115 (21%), 105 (35%), 104 (100%), 91 (33%), $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}$ (364.5) Ber.: C, 88.97; H, 6.64. Gef.: C, 87.51; H, 6.53%.

Danksagungen—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung. Für Substanzproben danken wir Prof. Ghosez (Löwen) und Dr. Beatian (Farbwerke Hoechst). Der Deutschen Shell Chemie GmbH und der BASF Aktiengesellschaft gilt unser Dank für Chemikalienspenden.

LITERATUR

- ¹V. Mitteil. R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und H. D. Martin, eingereicht bei *Chem. Ber.*
²L. A. Paquette und M. J. Broadhurst, *J. Org. Chem.* **38**, 1893 (1973).
³MINDO/2-Rechnung; A. Schweig und N. Thon, Fachbereich Physikalische Chemie der Univ. Marburg, persönliche Mitteilung.
⁴R. F. Hudson, *Angew. Chem.* **85**, 63 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 36 (1973).
⁵R. W. Hoffmann und H. Kurz, *Chem. Ber.* **108**, 119 (1975).
⁶J. Becherer, Dissertation Universität Marburg, (1976).
⁷A. Sidani, J. Marchand-Brynaert und L. Ghosez, *Angew. Chem.* **86**, 272 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 267 (1974); dort weitere Literatur.
⁸S. Winstein, A. H. Lewin und K. C. Pande, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2324 (1963); P. G. Gassman und A. F. Fentiman, Jr., *Ibid.* **92**, 2549 (1970).
⁹R. Graf, *Angew. Chem.* **80**, 179 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 172 (1968); E. J. Moriconi und W. C. Meyer, *J. Org. Chem.* **36**, 2841 (1971); dort weitere Literatur.
¹⁰L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, C. Lee und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4647 (1973).
¹¹T. Durst und M. J. O'Sullivan, *J. Org. Chem.* **35**, 2043 (1970).
¹²F. Effenberger und O. Gerlach, *Chem. Ber.* **107**, 278 (1974); dort weitere Literatur.
¹³Für eine vergleichsweise leicht eintretende polare Ring-Öffnung eines N-Tosyl- β -laktams siehe Lit.¹²
¹⁴R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, *Chem. Ber.* **102**, 3460 (1969).
¹⁵R. Huisgen und H. Mayr, *Tetrahedron Letters* 2965 (1975).
¹⁶L. A. Feiler und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **102**, 3428 (1969); R. Huisgen und P. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5922 (1969).
¹⁷M. E. Kuehne und P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **33**, 4406 (1968); M. Delaunoy und L. Ghosez, *Angew. Chem.* **81**, 33 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 72 (1969).
¹⁸J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker und R. B. Woodward, *Helv. Chim. Acta* **45**, 600 (1962).
¹⁹Für eine ausführlichere Diskussion weiterer Einzelheiten siehe J. Becherer, Dissertation Univ. Marburg (1976).
²⁰Diese Zuordnung stimmt mit den Signallagen im syn- bzw. anti-7-Phenyl-norbornen überein: J. W. Wilt, T. P. Malloy, P. K. Mookerjee und D. R. Sullivan, *J. Org. Chem.* **39**, 1327 (1974).
²¹K. N. Houk und L. L. Munchausen, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 957 (1976); An anderer Stelle benutzen die Autoren den Term $\Sigma\text{C}^2/\text{IP}$: P. D. Mollere und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3226 (1977).
²²S. z.B. R. Huisgen und R. Schug, *Ibid.* **98**, 7819 (1976); *Accs. Chem. Res.* **10**, 117 (1977); R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1813 (1976); dort weitere Literatur.
²³E. Haselbach und M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2635 (1976), untersuchten die CT-Wechselwirkung zwischen 21 und 25, berichteten aber über keine Adduktbildung.
²⁴C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4273 (1966); G. Kaupp und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **104**, 182 (1971); dort weitere Literatur.
²⁵H. D. Martin, C. Heller, E. Haselbach und Z. Lanyjova, *Helv. Chim. Acta* **57**, 465 (1974).
²⁶J. Becherer, N. Hauer und R. W. Hoffmann, eingereicht bei *Liebigs Ann. Chem.*
²⁷A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 667 (1959).
²⁸H. D. Martin und D. Forster, *Angew. Chem.* **84**, 65 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 54 (1972).
²⁹L. A. Paquette, D. C. Liotta und A. D. Baker, *Tetrahedron Letters* 2681 (1976).
³⁰E. Haselbach und M. Rossi, *Helv. Chim. Acta* **59**, 278 (1976).
³¹H. R. Pfändler, H. Tanida und E. Haselbach, *Ibid.* **57**, 383 (1974).
³²R. Sustmann, A. Ansmann und F. Vahrenholdt, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8099 (1972); K. N. Houk, *Accs. Chem. Res.* **8**, 361 (1975).
³³R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 533 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 512 (1972); E. Heilbronner und H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972).
³⁴R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, *Chem. Ber.* **102**, 3444 (1969).
³⁵H. R. Kurz, Dissertation, Univ. Marburg (1976).
³⁶R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967).
³⁷P. M. van Dijk, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam (1976).
³⁸R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
³⁹Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; IR: Perkin-Elmer 157 und 457; $^1\text{H NMR}$: Varian T 60; $^{13}\text{C NMR}$: Varian XL 100 und Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711.
⁴⁰R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler, *Chem. Ber.* **100**, 109 (1975).
⁴¹E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 3178 (1959).
⁴²Wir danken Herrn Prof. L. Ghosez, Louvain (Belgien), für eine Probe dieser Verbindung.
⁴³Aus der Dissertation von H. R. Kurz, Univ. Marburg (1976).
⁴⁴R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec und A. Morrison, *J.C.S. Chem. Commun.* 15 (1966).