

CARBENOIDE ADDITIONEN AN 1,5-CYCLOOCTADIEN UND  
CYCLOOCTATETRAEN UND INTRAMOLEKULARE REAKTIONEN VON  
SUBSTITUIERTEN BICYCLO[6.1.0]NON-4-ENEN

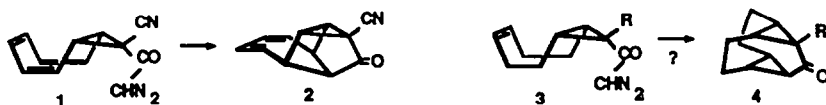
ECKEHARD V. DEHMLOW\* UND MICHAEL BIRKHAHN

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstr., D-4800 Bielefeld 1, West Germany

(Received in Germany 26 February 1988)

**Abstract:** Conversions of cyclooctadiene and cyclooctatetraene with diazomalonic esters yield mono- and multi-adducts (5, 9, 10; 12-16). Thermolysis of perester 5e leads to tricyclic compound 6 unexpectedly. Intramolecular carbenoid addition of 17 gives 18, whereas the carbenoid from 20 forms products 22 and 23 by dimerization or degradation of carbonyl ylide 21.

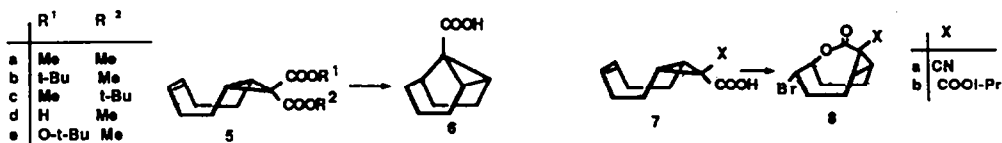
Vor kurzem berichteten wir, daß die carbenoide Zersetzung des Diazoketons 1 in einer neuartigen 1,6-Addition an ein Trien zu 2 führt. Die ferne Doppelbindung ist aus konformativen Gründen nicht zugänglich<sup>1</sup>. Uns interessierte nun, ob im Tetrahydroderivat 3, das konformativ flexibler ist, vielleicht doch eine Cyclopropanierung der gegenüberstehenden Doppelbindung durchführbar ist. Das so entstehende Produkt wäre ein Vertreter der interessanten Tetracyclo[4.4.2.0<sup>2,10</sup>.0<sup>6,7</sup>]dodecane 4.



Darüberhinaus galt unsere Aufmerksamkeit der Frage, ob und unter welchen Bedingungen eine carbenoide Mehrfachumsetzung von Diazomalonaten mit 1,5-Cyclooctadien (COD) und Cyclooctatetraen (COT) möglich wäre. Bekanntlich erhält man aus COT und Diazoessigester nur Einfachaddukte als 19:1 Stereoisomerenmischung, wobei die Verbindung mit exo-Estergruppe überwiegt<sup>2</sup>. Unsere Versuche verfolgten einen zweifachen Zweck: einerseits schienen mögliche Mehrfachaddukte recht interessante Zwischenprodukte für weitere Synthesen zu sein und andererseits konnten an diesen Systemen günstige Bedingungen für intramolekulare Carbenoidumsetzungen für Verbindungen erprobt werden, die sich von 7a,b ableiten.

Reaktion von überschüssigem 1,5-Cyclooctadien (COD) mit Dialkyldiazomalonaten liefert in Gegenwart von Kupferpulver bei ca. 150°C die Bicyclo[6.1.0]non-4-en-

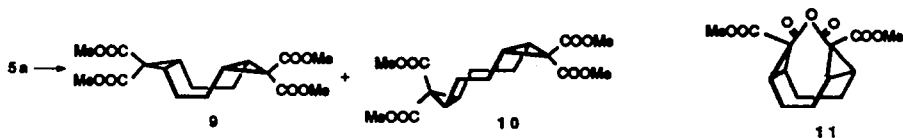
9,9-dicarbonsäureester **5** in 60-70% Ausbeute, daneben geringe Mengen der 2:1-Addukte (s.u.). Die Umsetzung mit tert-Butyl-methyl-diazomalonat zeigt nur eine geringe Stereoselektivität (60% **5b**: 40% **5c**). Milde alkalische Verseifung des Bismethylesters **5a** führt zur alleinigen Spaltung der exo-Estergruppe (**5d**). Zur Erzeugung der für die weiteren Reaktionen benötigten endo-Säuren wurden mehrere Verfahren erprobt: die Decarboxylierung von **5d** verläuft nicht spezifisch, vielmehr wird überwiegend der exo-Ester erhalten. Verwandelt man **5d** mit Oxalylchlorid/tert-Butyl-hydroperoxid in den exo-tert-Butperoxy-endo-methyl-diester **5e** und erhitzt diesen in Toluol, so erhält man überraschenderweise nach Esterverseifung in 29% Ausbeute Tricyclo[4.3.0.9<sup>2,9'</sup>]nonan-1-carbonsäure (**6**). Die Bildung des **6** entsprechenden Esters erfolgt offenbar durch Inversion des zunächst entstehenden exo-Radikals, Addition an die Doppelbindung und Absättigung durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel. Die konfigurative Instabilität von Cyclopropylradikalen und -anionen ist gut dokumentiert, so daß auf diesem Wege in der Tat keine reinen endo-Carbonsäuren zu erhalten sind. Andererseits ist auch die carbenoide Umsetzung von Diazoessigestern mit Cyclooctadien nicht stereospezifisch (vgl. <sup>3</sup>).



Wegen der erwähnten Schwierigkeiten bei der Gewinnung der unsubstituierten endo-Carbonsäure wurden aus **5d** auf konventionelle Weise Derivate mit blockiertem exo-Substituent, nämlich Nitril **7a** und Isopropylester **7b** dargestellt. Die Stereochemie beider Verbindungen (und damit auch die von **5d**) konnte durch die Darstellung der Bromlactone **8a** bzw. **8b** abgesichert werden.

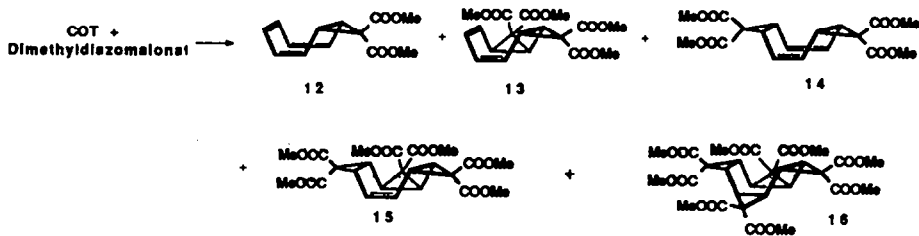
Versuche, das Bromlacton aus der Bicyclo[6.1.0]non-4-en-9,9-dicarbonsäure (**8**, X = COOH) gezielt zu decarboxylieren, waren ebenfalls präparativ unbrauchbar: es traten komplexe, schwierig zu trennende Stoffgemische auf.

Die aus COD mit Dimethyldiazomalonat erhaltenen 1:2-Addukte entstehen in der direkten Umsetzung nur zu 8%. Setzt man jedoch **5a** erneut ein, so können die stereoisomeren Tricyclen **9** und **10** (Schmp. 165°C und 225°C) bequem erhalten werden. Fraktionierende Kristallisation führt zur Trennung. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren allein erlauben keine eindeutige Zuordnung. Die Bildung eines sehr empfindlichen intra- und intermolekularen Trisanhydrids **11** aus der entsprechenden Tetracarbonsäure zeigt jedoch, daß die niedriger schmelzende Verbindung **9** ist. Mengenmäßig überwiegt **9** gegenüber **10** etwa 4:1.



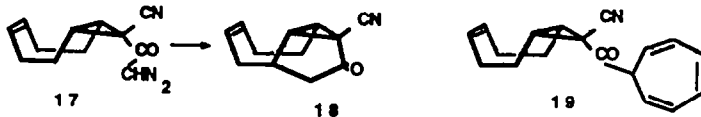
COT wurde in ähnlicher Weise umgesetzt. Es zeigte sich, daß Versuche mit Kupferpulver oder Kupferacetylacetonat als Katalysatoren sehr unbefriedigend verliefen; es wurde vornehmlich unumgesetztes COT zurückgewonnen, daneben wenig Monoaddukt 12 und viel Ethylentetracarbonsäureester.

Berichte aus der Gruppe um A.J. Hubert<sup>3</sup> und eigene Erfahrungen<sup>4</sup> machten wahrscheinlich, daß die erwünschte Cyclopropanierung viel eher mit Rhodiumacetat als unter Cu- oder Pd-Salz-Katalyse möglich sein sollte. Arbeitet man mit einem Verhältnis COT/Dimethyldiazomalonat 1:1.2 in CCl<sub>4</sub> unter wiederholtem Nachdosieren von Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>, so entsteht kein Ethylentetracarbonsäureester, und es werden neben 32% unverändertem COT 32% 12, 7% 13, 2% 14 und 0.4% 15 erhalten. Es tritt stets partielle Verharzung ein. Das Vierfach-Addukt 16 wird dabei zunächst nicht beobachtet, wohl aber (in sehr geringer Menge), wenn der Überschuß an Diazoverbindung noch stärker erhöht wird. Besser geht man von dem 13/14-Gemisch aus, aber selbst hier wird mit 3.5-fachem Überschuß der Diazoverbindung nur ca. 1% 16 erhalten. Somit ist diese Substanz für weitere Polycyclensynthesen nur bedingt zugänglich.



Die Stereochemie von 13 - 16 folgt aus den einfachen symmetrischen NMR-Spektren und der Tatsache, daß in dem starren Gerüst, ganz im Gegensatz zu den beweglichen Systemen, die sich vom COD ableiten, bei voluminösen Resten an den Dreiringen nur Anordnungen mit syn-Stellung gegenüberliegender und anti-Stellung benachbarter Dreiringe möglich sind. Weiterhin sind Lagen und Kopplungskonstanten der olefinischen Wasserstoffatome von 13 fast identisch mit denen des anti-Cyclooctatetraen-1,2,3,4-dioxids<sup>5</sup>.

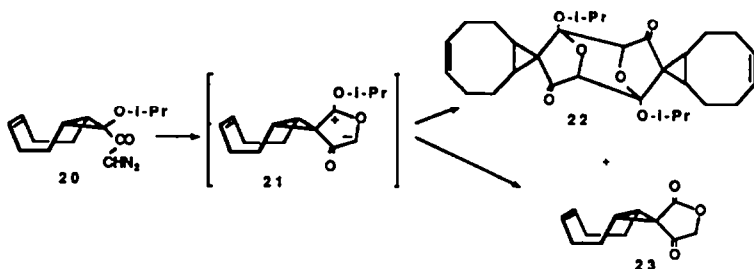
Nach den geschilderten Erfahrungen wurde nun das aus dem Nitril 7a zugängliche Diazoketon 17 in Gegenwart von Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> in siedendem Dichlormethan zersetzt.



Statt der erhofften Cyclopropanierung der Doppelbindung beobachtet man eine Einschlebung in die nachbarständige CH-Gruppe zu 18 (65% Ausbeute). Die Struktur dieser Verbindung folgt aus den <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten. In einem verwandten System, das aber geringere sterische Ansprüche stellt, erhielten wir früher unter anderen Bedingungen mehr Cyclopropanierung als Einschlebung<sup>4</sup>. Versuche mit anderen Katalysatoren (CuCl·P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Benzol; Ag<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH) liefert im ersten Fall 1% 18 und 2% des Umsetzungsproduktes mit dem Lösungsmittel (19) ansonsten nur Verhar-

zung.

Ganz anders verläuft die Zersetzung des Diazoketons **20** aus **7b** (ebenfalls mit  $Rh_2(OAc)_4$  in  $CH_2Cl_2$ ): Hier wird weder Addition an die Doppelbindung noch Einschlebung in eine CH-Bindung beobachtet. Neben viel Harz werden 15% eines Dimeren der Struktur **22** sowie eine geringere Menge des Spiro-Ketolactons **23** erhalten. Es ist



gut bekannt, daß Ketocarbene intramolekular mit Estergruppen zu Carbonyliden reagieren können. **22** und **23** entstehen ganz offenbar über ein solches Zwischenprodukt **21**, das einerseits zu **22** dimerisieren oder andererseits durch Hydrolyse bzw. Abspaltung von Propen zu **23** werden kann. Mehrere Dimerisierungen anderer Carbonylide sind in der Literatur verzeichnet<sup>1-3</sup>.

#### SCHLUSFOLGERUNGEN

Das Ergebnis dieser Versuche ist also, daß die "ferne Doppelbindung" zwar in radikalischen und ionischen Reaktionen - wie die Bildung von **6** und **8** zeigt - erreichbar ist, daß bei carbenoiden Umsetzungen jedoch Ausweichreaktionen bevorzugt sind. Zur Synthese hochsymmetrischer Polycyclen aus COD oder COT (vgl. <sup>1</sup>) sind also die erstgenannten Reaktionstypen geeigneter.

#### EXPERIMENTELLES

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian EM 360 (60MHz) oder einem Bruker AM 300 (300 Hz) aufgenommen, die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit dem letztgenannten Gerät bei 75.47 MHz). Lösungsmittel war  $CDCl_3$  mit TMS als internem Standard. IR-Spektren wurden mit dem Beckmann Acculab 8, die MS-Spektren mit dem Varian MAT 311A (EI) bzw. dem Finnigan MAT 1020 (CI) gemessen. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert, Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur einer Kugelrohrdestillation.

**Allgemeine Umsetzung von COD mit Dialkyldiazomalonen zu 5a bis 5c.** Zu 40 ml (325 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 1.0 g Cu-Pulver wurden bei 130°C innerhalb 1 h 50 mmol Diazomalonester getropft. Nach 6 h bei 130°C wurde filtriert und destillativ aufgearbeitet.

**9,9-Di(methoxycarbonyl)bicyclo[6.1.0]non-4-en (5a).** Nach der allgemeinen Vorschrift mit den angegebenen Mengen unter Verwendung von 7.9 g Dimethyldiazomalonat entstanden 7.74 g (65%) Ausbeute; Schmp. 25-26°C (aus Methanol), Sdp. 123-126°C/0.06 Torr; <sup>1</sup>H-NMR: 5.65-5.55 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 2.43-2.30 (m, 2H), 2.18-2.05 (m, 4H), 1.90-1.64 (m, 4H). -  $C_{18}H_{28}O_4$  (238.3) Ber. C, 65.53; H, 7.61; Gef. C, 65.27; H, 7.67%.

**9-tert-Butoxycarbonyl-9-methoxycarbonylbicyclo[6.1.0]non-4-en-Isomergemisch (5b,c).** Nach der allgemeinen Vorschrift mit den angegebenen Mengen unter Verwendung von 9.4 g tert-Butyl-methyldiazomalonat entstanden 8.4 g (60%) Ausbeute; Sdp. 80-

100°C/0.4-0.5 Torr. Laut Gaschromatographie und NMR lag ein 3:2-Gemisch der Stereoisomeren vor. <sup>1</sup>H-NMR: δ 5.7-5.5 (m, 2H), 3.37 und 3.70 (2s im Verhältnis 3:2, 3H), 2.6-1.5 (m, 10H), 1.47 und 1.43 (2s im Verhältnis 2:3, 9H). - MS (CI): m/z 281 (M+1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Wegen einer destillativ nicht abtrennbaren Verunreinigung (ca. 3%) konnte eine völlig befriedigende Analyse nicht erhalten werden.

9-endo-Methoxycarbonylbicyclo[6.1.0]non-4-en-9-exo-carbonsäure (5d). a) durch 15 h Erhitzen von 7 g (30 mmol) 5a mit 0.4 mol methanolischer KOH, Abdestillieren zur Trockene, Aufnehmen in Wasser, Ansäuern und Absaugen des gebildeten Niederschlags. 4.84 g (72%) Ausbeute. - b) aus 8.3 g (30 mmol) des 5b/5c-Gemisches durch 75 min. Erwärmen mit katalytischen Mengen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 110-150°C und Kristallisieren. Ausbeute 1.48 g (22%); in der Mutterlauge verbleibt ein Gemisch mit der stereoisomeren anderen Säure. Schmp. 146-148°C. <sup>1</sup>H-NMR: δ 5.65-5.55 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.52-2.37 (m, 2H), 2.18-2.02 (m, 6H), 2.00-1.85 (m, 2H). - MS (CI): m/z 225 (M+1). - C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (224.3) Ber. C, 64.27; H, 7.19; Gef. C, 64.10; H, 7.22%.

Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,3</sup>]nonan-1-carbonsäure (6). 10.1 g (45 mmol) der vorstehend beschriebenen Säure (5d) wurden mit 5 ml (60 mmol) Oxalylchlorid 15 h in 150 ml Dichlormethan gerührt. Es wurde zur Trockene abdestilliert und erneut mit 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Man setzte unter Eiskühlung eine Mischung von 12 ml (90 mmol) einer 80%igen Lösung von tert-Butylhydroperoxid und 15 ml Pyridin zu und rührte 3 h bei Raumtemp. Es wurde mit verd. HCl, verd. NaOH und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und dann eingeengt. Das Rohprodukt (5e) wurde ohne weitere Reinigung in 150 ml absol. Toluol 18 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde abgezogen und ins Kugelrohr destilliert. Sdp. 70°C/0.2 Torr. Zur Reinigung wurde durch 3 h Erhitzen mit 4 g KOH in 60 ml Methanol/30 ml Wasser verseift. Es wurde mit Wasser verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert (der Extrakt wurde verworfen), angesäuert und erneut mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgezogen. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 1.46 g (29%) 6, Schmp. 147°C (aus Methanol/Wasser). <sup>1</sup>H-NMR: δ 3.15-3.05 (m, 1H), 2.36 (dddd, J = 12.9 + 10.8 + 9.7 + 9.5 Hz; 1H), 2.13 (ddd, J = 8.7 + 7.4 + 2.4; 1H), 2.01 (ddd, J = 9.5 + 8.7 + 1.2; 1H), 1.98-1.87 (m; 3H), 1.76 (dddd, J = 12.3 + 9.9 + 7.7 + 2.4; 1H), 1.63 (dddd, J = 12.9 + 7.8 + 2.7 + 1.2; 1H), 1.56-1.43 (m; 4H). - <sup>13</sup>C-NMR: δ 182.8 (s), 39.2 (d), 39.1 (t), 36.4 (s), 32.8 (d), 30.2 (d), 27.6 (t), 26.4 (t), 19.5 (t), 17.3 (t). - C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C, 72.26; H, 8.49; Gef. C, 71.90; H, 8.70%.

9-endo-Methoxycarbonylbicyclo[6.1.0]non-4-en-9-carboxamid. 11.2 g (50 mmol) 5d wurden mit überschüssigem Thionylchlorid bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Reagenzes wurde in 50 ml abs. Dioxan aufgenommen und unter Rühren in 300 ml kalte wäßrige Ammoniaklösung gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. 10.04 g (90%) Ausbeute, Schmp. 142°C. - C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (223.3) Ber. C, 64.55; H, 7.67; N, 6.27; Gef. C, 64.36; H, 7.93; N, 6.03%.

9-exo-Cyan-bicyclo[6.1.0]non-4-en-9-carbonsäuremethylester. 9.08 g (40 mmol) des vorstehend beschriebenen Amids wurden in 300 ml Chloroform gelöst und mit 35 g (0.25 mol) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24 h kräftig gerührt. Sodann wurde mit Eis hydrolysiert, getrennt, getrocknet, abdestilliert und aus Methanol kristallisiert. Ausbeute 6.56 g (80%); Schmp. 63-64°C. - MS (CI): m/z 206 (M+1). - C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (205.3) Ber. C, 70.22; H, 3.37; N, 6.82; Gef. C, 70.33; H, 7.43; N, 6.66%.

9-exo-Cyan-bicyclo[6.1.0]non-4-en-endo-9-carbonsäure (7a). 6 g (30 mmol) des vorstehend beschriebenen Nitrils wurden mit 0.1 mol methanolischer KOH 1 h zur Verseifung erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 5.16 g (90%), Schmp. 147-148°C. MS (CI): m/z 192 (M+1). IR: 3400-2500, 2250, 1700 cm<sup>-1</sup>. - C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (191.2) Ber. C, 69.09; H, 6.85; N, 7.33; Gef. C, 68.88; H, 7.01; N, 7.26%.

9-Brom-4-cyan-2-oxatricyclo[4.3.2.0<sup>4,6</sup>]undecan-3-on (8a). 1.0 g (5.2 mmol) 7a wurden in verd. wäßriger NaHCO<sub>3</sub> gelöst mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der ausgeschiedene Feststoff wurde abgesaugt. Ausbeute 0.5 g (35%), Schmp. 230°C. MS: m/z 270 (M+1, bez. auf <sup>79</sup>Br). - C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BrNO<sub>2</sub> (270.1) Ber. C, 48.91; H, 4.48; N, 5.19; Gef. C, 48.51; H, 4.61; N, 4.99%.

9-endo-Methoxycarbonylbicyclo[6.1.0]non-4-en-9-exo-carbonsäure-isopropylester. 34 g (0.15 mol) 5d wurden in 220 ml Dichlormethan mit 15.0 ml (0.18 mol) Oxalylchlorid 15 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde eingeengt und dann unter Eiskühlung mit 20 ml absol. Pyridin und 15 ml (0.20 mol) absol. Isopropylalkohol versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und nacheinander mit je 200 ml Wasser, verd. HCl (zweimal), Wasser und Sodaaflösung gewaschen, sodann über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand ins Kugelrohr destilliert. Ausbeute 36.0 g (90%). Sdp. 70-80°C/0.02 Torr, MS (EI): m/z 266 (M<sup>+</sup>). IR: 1740, 1715 cm<sup>-1</sup>. - C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (266.3) Ber. C, 67.65; H, 8.33; Gef. C, 67.43; H, 8.49%.

9-endo-Carboxy-9-exo-isopropoxycarbonylbicyclo[6.1.0]non-4-en (7b). 26.6 g (100

mmol) der vorstehend beschriebenen Verbindung wurden mit 44 g (0.33 mol) Lithiumiodid (bei 200°C/0.01 Torr getrocknet) in 250 ml absol. Pyridin am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Pyridin weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mehrfach mit verd. HCl gewaschen. Man extrahierte die Säure mit verd. Natronlauge, kochte mit Aktivkohle auf, filtrierte, säuerte an und extrahierte erneut mit Dichlormethan. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurde eingengt und aus Petrolether (Sdp. 40-60°C) kristallisiert. Ausbeute 17.8 g (71%), Schmp. 80-83°C. MS (CI): m/z 253 (M+1). IR 3500-2400 (br) cm<sup>-1</sup>. -C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (252.3) Ber. C, 66.65; H, 7.99; Gef. C, 66.71; H, 7.97%.

9-Brom-4-isopropoxy-2-oxatricyclo[4.3.2.0<sup>4,5</sup>]-undecan-3-on (8b). Analog der Darstellung von 8a wurden aus 190 mg 7b 40 mg (16%) 8b erhalten. Schmp. 112-114°C. (MS (EI): m/z 271 (M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, bez. auf <sup>79</sup>Br), 251 (M-Br). - C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>4</sub> (331.2) Ber. C, 50.77; H, 5.78; Gef. C, 51.07; H, 5.88%.

syn- und anti-5,5,10,10-Tetra(methoxycarbonyl)tricyclo[7.1.0.0<sup>4,5</sup>]decan (9 und 10). a) Der Destillationsrückstand bei der Darstellung von 5a wurde in Ether über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das zur Trockene eingedampfte Eluat wurde aus Methanol kristallisiert. 0.74 g (8%) Ausbeute. - b) 110 g (0.46 mol) 5a wurden in Gegenwart von 3.5 g (3 mol-%) Kupferacetylacetonat in 100 ml Petrolether (Siedebereich ca. 100°C) am Rückfluß erhitzt, während innerhalb von 15 h 126 g (0.8 mol) Dimethyldiazomalonat zugetropft wurden. Nach weiteren 10 h bei 100°C wurde destillativ aufgearbeitet. 118 g (70%) Ausbeute. Fraktionierende Kristallisation aus Methanol liefert als schwerlösliche Komponente 10, Schmp. 225°C (aus Chloroform). <sup>1</sup>H-NMR: δ 3.76 (s, 6H), 3.70 (s, 6H), 2.31-2.19 (m, 4H), 1.90-1.79 (m, 4H), 1.27-1.13 (m, 4H).

Die leichter lösliche Verbindung 9, Sdp. 165°C (aus Methanol) überwog im Verhältnis 4:1. <sup>1</sup>H-NMR: δ 3.73 (s, 6H), 3.72 (s, 6H), 2.24-2.10 (m, 4H), 2.02-1.90 (m, 4H), 1.68-1.50 (m, 4H). - C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (328.4) Ber. C, 58.69; H, 6.57; 9 Gef. C, 58.39; H, 6.67; 10 Gef. C 58.80; H, 6.49%.

Die Zuordnung der Struktur von 9 erfolgte über die Bildung des gemischten inneren Anhydrids 11 aus 9. Dazu wurde 9 2 h lang mit überschüssiger methanolischer KOH erhitzt, wobei Verseifung zur Tetracarbonsäure (Schmp. 225°C (Zers.)) eintrat. 40 h Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid, Abziehen, Kristallisieren aus absol. Ether führte zum Anhydrid 11 (Schmp. 83°C), das wegen seiner Empfindlichkeit nur spektral charakterisiert werden konnte. Es war nach dem IR-Spektrum keine Säure mehr und hatte Banden bei 1800 und 1730 cm<sup>-1</sup>; im NMR-Spektrum war ein Singulett bei 2.23 (6H) und im Massenspektrum (CI) das höchste Signal bei m/z 249 (M+1-2 COCH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>) vorhanden.

Umsetzung von COT mit Dimethyldiazomalonat. 104.2 g (1 mol) frisch destilliertes COT und 180 mg Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> in 200 ml absol. CCl<sub>4</sub> wurden unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 10 h wurden 186 g (1.18 Mol) Diazoverbindung in 100 ml CCl<sub>4</sub> zuge- trofft, und es wurden zehnmal (stündlich) 35 mg Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> nachdosiert. Nach weiteren 15 h unter Rückfluß wurde fraktioniert. Aus der Fraktion bis 80°C/16 Torr wurden nach Redestillation 32.3 g (32%) COT zurückgewonnen. Die zweite Fraktion (100-120°C/0.05 Torr, 87.5 g gelbes, noch unreines Öl) wurde aus Methanol kristal- lisiert. Man erhielt 75.3 g (32%) Ausbeute an 12.

9,9-Di(methoxycarbonyl)-bicyclo[6.1.0]-nona-2,4,6-trien (12), Schmp. 47°C. <sup>1</sup>H-NMR: δ 6.05 (breites s, 4H), 5.90 (breites s, 2H), 3.76 (s, 6H), 2.39 (s, 2H). MS (CI): m/z 235 (M+1) - C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (234.3) Ber. C, 66.66; H, 6.02; Gef. C, 66.77; H, 6.08%.

anti-3,3,10,10-Tetra(methoxycarbonyl)tricyclo[7.1.0.0<sup>2,4</sup>]deca-5,7dien (13). Der Destillationsrückstand und die eingengten Mutterlaugen von der 12-Darstellung wurden in Methanol gelöst und auf 0°C abgekühlt, wodurch 32 g eines Gemisches von 13, 14 und 15 kristallisierten. Aufkochen in Ether und Filtrieren in der Hitze ließ 2.0 g (0.4%) unlösliches 15 zurück. In der Lösung verblieben 30 g eines Gemisches von 13 und 14 im Verhältnis 4:1. Fraktionierende Kristallisation aus Methanol erbrachte als schwerer lösliche Verbindung 13, Schmp. 129-131°C, 12 g (6.6%) Ausbeute, MS (CI): m/z 365 (M+1). <sup>1</sup>H-NMR: δ 6.10, (d, J = 9.9Hz, 2H), 5.93 (dd, J = 9.9+1.8; 2H), 3.80 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 2.38 (d, J = 8.1; 2H), 2.02 (dd, J = 8.1+1.8; 2H).

syn-5,5,10,10-Tetra(methoxycarbonyl)tricyclo[7.1.0.0<sup>4,5</sup>]-deca-2,7-dien (14) wurde bei der Rekrystallisation der 13-Mutterlaugen erhalten Schmp. 158-160°C, 3.1 g (1.7%) Ausbeute. MS(CI): m/z 365 (M+1). <sup>1</sup>H-NMR: δ 5.81 (s, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.74 (s, 6H), 2.59 (s, 4H). - C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (364.4) Ber. C, 59.34; H, 5.53; 13: Gef. C, 59.13; H, 5.78; 14: Gef. C, 59.23; H, 6.02%.

anti,anti-3,3,6,6,11,11-Hexa(methoxycarbonyl)-tetracyclo[8.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,7</sup>]undec-8-en (15) wurde wie unter 13 beschrieben abgetrennt. Schmp. 189°C. MS(CI): m/z 495 (M+1). - <sup>1</sup>H-NMR: δ 6.00 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.79 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 3.72 (s, 3H), 2.44 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 2.21 (dddd, J = 9.5 + 4.7 + 2.2 +1.1), 1.80 (dd, J = 4.7 + 2.2). - C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub> (494.5) Ber. C, 55.87; H, 5.30; Gef. C, 56.21; H, 5.33%.

anti,anti,anti-3,3,6,6,9,9,12,12-Octa(methoxycarbonyl)pentacyclo[9.1.0.0<sup>2,4</sup>.-0<sup>6,7</sup>.0<sup>1,10</sup>]dodecan (16). Aus 36 g (0.1 mol) eines 13/14-Gemisches mit 0.35 mol Dimethyl Diazomalonat werden bei analoger Umsetzung wie bei COT neben 4.3 g (11.7%) unumgesetztem 13/14 und 3.7 g (7.4%) 15 0.63 g (1%) 16 erhalten. Schmp. 273°C. MS(CI): m/z 625 (M+1). - <sup>1</sup>H-NMR: δ 3.80 (s, 12H), 3.75 (s, 12H), 1.94 (s, 8H). - C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (624.6) Ber. C, 53.85; H, 5.16; Gef. C, 53.99; H 5.33%.

9-exo-Cyan-9-endo-(2-diazo-1-oxo)ethylbicyclo[6.1.0]non-4-en (17). 1.9 g (10 mmol) 7a wurden mit Thionylchlorid bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Es wurde abgezogen, in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und bei 0°C zu 50 ml 1 M etherischer Diazomethanlösung gegeben. Nach 1 h wurde das ausgeschiedene Produkt 17 abgesaugt (Schmp. 59-62°C, Zers.; IR 3110 (w), 3010 (w), 2240 (w), 2110, 1630 cm<sup>-1</sup>) und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

11-Cyantricyclo[6.3.0.0<sup>2,11</sup>]undec-5-en-10-on (18). 1.1 g (5 mmol) 17 in 30 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 1 h zu 30 mg Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> in 50 ml siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach einer weiteren h wurde zur Trockene eingengt. 0.61 g (65%) Ausbeute; Schmp. 126-128°C. - MS(CI): m/z 188 (M+1). - IR: 3030, 2230, 1730cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ 5.85 (ddd, J = 10.9+7.5+3.5 Hz; 1H), 5.66 (dddd, J = 10.9+9.2+7.9+2.6; 1H), 3.16-3.01 (m; 1H), 2.89 (dd, J = 19.9+11.7; 1H), 2.77 (dd, J = 8.7+7.2; 1H), 2.59-2.47 (m, 2H), 2.37-2.11 (m; 4H), 2.04 (dd, J = 19.9+5.9; 1H), 1.60-1.40 (m; 1H). - <sup>13</sup>C-NMR: δ 204.5 (s), 131.6 (d), 127.4 (d), 117.4 (s), 46.4 (t), 40.3 (d), 37.0 (d), 31.5 (t), 31.2 (d), 30.5 (s), 26.8 (t), 25.0 (t). - C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO (187.2) Ber. C, 76.98; H, 7.00; N, 7.48; Gef. C, 76.58; H, 7.11; N, 7.34%.

9-exo-Cyan-9-endo-(cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)carbonylbicyclo[6.1.0]-non-4-en (19). Bei Zersetzung von 1.1 g (5 mmol) 17 analog der vorstehenden Vorschrift, aber in Benzol in Gegenwart von CuCl·P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden bei der Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel 19 (als erste Fraktion), sodann 0.006 g (0.6%) 18 erhalten. Ausbeute an 19: 0.03 g (2%), Schmp. 109°C (aus Petrolether). MS (CI): m/z 266 (M+1), 91. - IR: 2240, 1700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ 6.56 (dd, J = 4.5+2.9 Hz, 2H), 6.38 (ddd, J = 7.9+4.5+2.9; 2H), 5.65-5.55 (m, 2H), 4.89 (dd, J = 7.9 + 5.8; 2H), 3.13 (t, J = 5.8; 1H), 2.57 (ddd, J = 15.5+8.1+3.8; 2H), 2.32-2.15 (m, 4H), 2.15-2.00 (m, 2H), 1.95-1.80 (m, 2H) - C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO (265.4) Ber. C, 81.48; H, 7.22; N, 5.28; Gef. C, 81.80; H, 7.55; N, 5.33%.

9-endo(2-Diazo-1-oxoethyl)-9-exo-isopropoxycarbonylbicyclo[6.1.0]non-4-en (20) wurde aus 7b analog zu 17 dargestellt. Das ölige Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

2',6'-Diisopropoxy-4',8'-dioxo-9',10'-dioxadispiro-bicyclo[6.1.0]non-4-en-9,3'-tricyclo[4.2.1.1<sup>3,8</sup>]decan-7',9'-bicyclo[6.1.0]non-4'-en (22). Eine Lösung von 5 mmol 20 in 30 ml Dichlormethan wurde innerhalb 1 h zu 30 mg Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> in 50 ml siedendem Dichlormethan getropft und eine weitere h am Rückfluß erhitzt. Sodann wurde zur Trockene abdestilliert und nach erneutem Aufnehmen in wenig Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute 0.37 g (15%), Schmp. 227-228°C. - MS (CI): m/z 497 (M+1). - IR: 3020, 2980, 2940, 2920, 2870, 1740, 1470, 1310, 1280, 1210, 1130, 1060, 1040 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ 5.72-5.57 (m, 4H), 4.23 (septett, J = 6.1, 2H), 3.90 (s, 2H), 2.65-2.50 (m, 4H), 2.35 (ddt, J = 14.7+8.6+4.9 Hz; 2H), 2.24 (ddt, J = 14.0 + 8.7 + 5.1 Hz, 2H), 2.13-2.00 (m, 4H), 1.38 (dt, J = 9.0 + 6.4, 2H), 1.10 (d, J = 6.1, 6H), 1.18 (d, J = 6.1, 6H). - <sup>13</sup>C-NMR 206.4 (s), 129.7 (d), 129.3 (d), 105.8 (s), 82.9 (d), 67.9 (d), 39.0 (s), 31.7 (d), 29.8 (d), 26.72 (t), 26.68 (t), 24.8 (q), 23.9 (q), 21.7 (t), 21.5 (t). C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub> (496.6) Ber. C, 72.55; H, 8.12; Gef. C, 72.38; H, 8.06%.

Spiro-1-oxa-cyclopentan-2,4-dion-3,9'-bicyclo[6.1.0]-non-4'-en (23) wurde bei der chromatographischen Reinigung von 22 als später eluierte Fraktion erhalten. 0.11 g (10%) Ausbeute, Schmp. 131°C. - MS (CI): m/z 207 (M+1). - IR: 1785, 1775, 1730 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR: δ 5.70-5.60 (m, 2H), 4.61 (s, 2H), 2.67-2.50 (m, 4H), 2.40-2.25 (m, 2H), 2.20-2.05 (m, 2H), 1.95-1.80 (m, 2H). C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (206.2) Ber. C, 69.89; H, 6.84; Gef. C, 69.82; H, 7.11%.

**Danksagung.** Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Chemikalienspenden der Chemischen Werke Hüls AG und der BASF und durch Unterstützung des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> E.V. Dehmlow, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99, 80 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, 72 (1987).
- <sup>2</sup> S. Masamune, C.G. Chin, K. Hojo, R.T. Seidner, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4804 (1967).
- <sup>3</sup> A.J. Hubert, A.F. Noels, A.J. Anciaux, P. Teyssie, *Synthesis* 1976, 600; A.J. Anciaux, A. Demonclau, A.F. Noels, R. Warin, A.J. Hubert, P. Teyssie, *Tetrahedron* 39, 2169 (1983); A.J. Anciaux, A.J. Hubert, A.F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssie, *J. Org. Chem.* 45, 695 (1980).
- <sup>4</sup> E.V. Dehmlow, M. Birkhahn, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 701.
- <sup>5</sup> A.G. Anastassiou, E. Reichmanis, *J. Org. Chem.* 38, 2421 (1973).
- <sup>6</sup> K. Ueda, T. Ibata, M. Takebayashi, *Bull. Chem. Soc. Jp.* 45, 2779 (1972).
- <sup>7</sup> H.E. Zimmermann, R.D. Simkin, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1847.
- <sup>8</sup> E.F. Ullman, J.E. Milks, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3814 (1964).