

## Tetra- und pentacyclische Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-Derivate; Abfangprodukte des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-diens \*\*)<sup>1)</sup>

Manfred Christl<sup>\*)</sup>, Reinhard Lang<sup>2)</sup> und Monika Lechner

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 13. November 1979

Die Umsetzung von 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (4) mit Methylolithium erzeugt Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-dien (7) als reaktive Zwischenstufe mit Diradikalcharakter, die entweder polymerisiert oder durch Styrol, 1,1-Diphenylethen, Butadien, Cyclopentadien, Furan, 1,3-Cyclohexadien und Cycloheptatrien abgefangen wird. Daraus resultieren die tetra- und pentacyclischen Verbindungen 8–10 bzw. 12–14, 17, die das Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-System enthalten. Eindeutige Strukturmerkmale dieser Produkte spiegeln sich in ihren <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Während Butadien mit 7 ein 1,2-Addukt, das Vinylcyclobutan 10, hervorbringt, liefern cyclische 1,3-Diene 1,4-Addukte, die wahrscheinlich nicht auf einstufigem Weg entstehen, sondern über ein intermediäres Diradikal. – Mit Hilfe von Diimin lassen sich die Doppelbindungen in 8 und 13 absättigen. Dibromcarben lagert sich an die Doppelbindung in 8, wobei das Spiro[2.3]hexan-Derivat 25 entsteht.

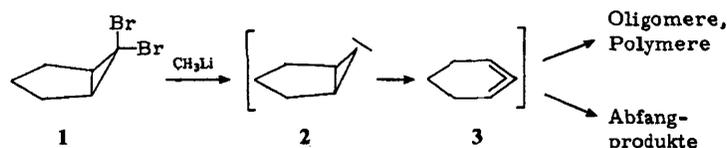
### Tetra- and Pentacyclic Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-ene Derivatives; Trapping Products of Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-diene \*\*) <sup>1)</sup>

Reaction of 7,7-dibromotetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane (4) with methylolithium generates tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-diene (7) as a reactive intermediate having diradical character, which either polymerizes or is trapped by suitable reagents such as styrene, 1,1-diphenylethene, butadiene, cyclopentadiene, furan, 1,3-cyclohexadiene, and cycloheptatriene. The products are the tetra- or pentacyclic compounds 8–10 and 12–14, 17, respectively, and contain the tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-ene system. Unequivocal evidence concerning the structure of these products follows from the <sup>13</sup>C-NMR spectra. While butadiene and 7 form a 1,2-adduct, the vinyl cyclobutane derivative 10, cyclic 1,3-dienes provide 1,4-adducts, which presumably do not ensue from a one step process, but are the result of the collapse of a diradical intermediate. – The double bonds of 8 and 13 can be hydrogenated by means of diimine. Dibromcarbene adds to the double bond of 8 to give the spiro[2.3]hexane derivative 25.

Die lineare Anordnung der drei Kohlenstoffe des Allensystems verlangt beim Einbau dieses Strukturelements in einen Ring eine Mindestgröße desselben, wenn eine stabile Verbindung resultieren soll. Während 1,2-Cyclononadien in Substanz isolierbar ist<sup>3)</sup>, kann 1,2-Cyclooctadien nur noch kurzzeitig in Lösung beobachtet werden<sup>4)</sup>. Wittig und Mitarbeiter erhielten bei der Freisetzung von 1,2-Cycloheptadien<sup>5)</sup> und 1,2-Cyclohexadien<sup>6)</sup> (3) durch  $\beta$ -Eliminierung aus den entsprechenden 1-Bromcycloalkenen nur noch jeweils das Dimere bzw. in Gegenwart von 1,3-Diphenylisobenzofuran das Abfangprodukt des Monomeren.

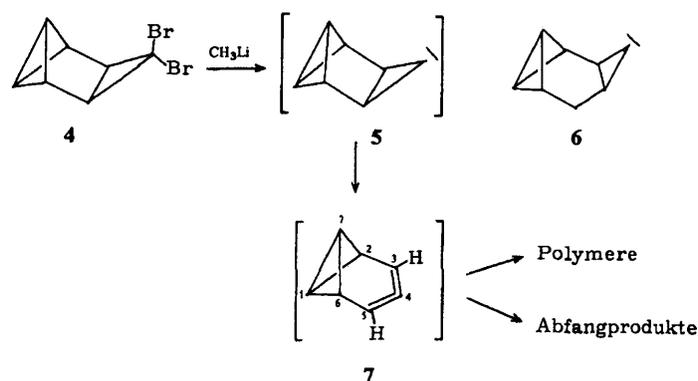
<sup>\*)</sup> Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

<sup>\*\*)</sup> Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet.



Nach Moore und Moser<sup>7)</sup> läßt sich 3 auch aus 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (1) freisetzen, wobei Methyllithium zunächst die  $\alpha$ -Eliminierung zum Cyclopropyliden 2 auslöst, das dann den Dreiring unter Bildung des kumulierten Systems öffnet. Mit dieser allgemeinen Darstellungsmethode für Allene<sup>8)</sup> gelingt auch die Bereitung von 1,2-Cyclononadien<sup>9)</sup> und 1,2-Cyclooctadien<sup>4)</sup>, jedoch entsteht 1,2-Cycloheptadien nicht, weil das intermediäre Cyclopropyliden rasch Carbenfolgereaktionen unterliegt<sup>3,9)</sup>.

Durch Anlagerung von Dibromcarben an Benzvalen stellten wir kürzlich 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan<sup>10)</sup> (4) dar, das als Derivat von 1 aufgefaßt werden kann. Umsetzung mit Methyllithium sollte das Cyclopropyliden 5 erzeugen, von dem eine Umlagerung unter Einbezug des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts erwartet wurde, wie sie beim höheren Homologen 6 tatsächlich eintritt<sup>1,11)</sup>. Es fiel aber nur ein zähes Öl an, das aufgrund seines NMR-Spektrums als Polymeres angesprochen wurde.

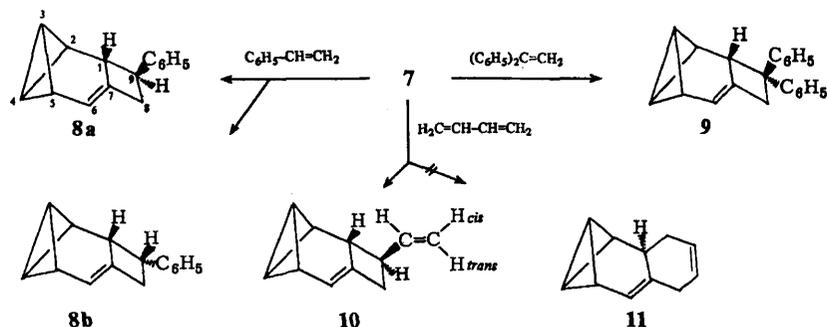


Da als Folgeprodukte von 3 nicht nur Di- sondern auch Tri-, Tetra- und Polymere gebildet werden<sup>12)</sup>, lag es nahe, die Ringerweiterung von 5 zum Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-dien (7) zu vermuten, das bei Abwesenheit eines Reaktionspartners polymerisierte. Konkrete Hinweise auf die Zwischenstufe 7 ergaben sich, als 4 mit Methyllithium in Gegenwart geeigneter Abfangreagenzien für gespannte Allene zur Reaktion gebracht wurde. Neben 1,3-Diphenylisobenzofuran<sup>5,6)</sup> hatten sich als solche bewährt: Styrol<sup>7)</sup>, Cyclopentadien<sup>13)</sup>, 1,3-Cyclohexadien<sup>13)</sup>, Furan<sup>13)</sup> und methylsubstituierte 1,3-Butadiene<sup>13)</sup>.

#### A. Abfangprodukte von 7 mit aktivierten nichtcyclischen Olefinen

Freisetzung von 7 bei  $-15^\circ\text{C}$  in reinem Styrol lieferte in 63proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, die aufgrund von Siedepunkt, Elementaranalyse und spektroskopischen Daten als Gemisch von [1:1]-Addukten anzusehen ist. Die Konstitution leitet

sich aus der Absorption nur eines olefinischen Protons ( $\delta = 5.52$ ) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und besonders deutlich aus Linienzahl, chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 1, Schema 1) her. Dort finden sich zwei Sätze von je 13 Linien, die das Vorliegen von **8a** und **b** beweisen. Aufgrund der Linienhöhen beträgt deren Verhältnis 5:1.



Der Vergleich mit  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten anderer Bicyclo[1.1.0]butane<sup>14,15)</sup> charakterisiert die Signale des Hauptisomeren bei  $\delta = 4.3, 4.7, 36.5$  und  $40.6$  mit C-H-Kopplungskonstanten über eine Bindung von 204, 204, 158 und 155 Hz als Absorptionen von C-3, C-4, C-2 und C-5, die Bausteine des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts sind. Von C-1 und C-9 rühren die Linien bei  $\delta = 43.4$  und  $49.9$  mit  $^1J_{\text{C,H}} = 141$  bzw.  $142$  Hz, während das C-8-Signal bei  $40.5$  durch seine Triplettaufspaltung von 138.2 Hz eindeutig festzulegen ist. Mit Hilfe der Multiplizität können auch die Resonanzen der Olefinkohlenstoffe C-6 und C-7 auseinandergehalten und durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von Isopropylbenzol<sup>16a)</sup> auch von den Signalen des Phenylrests unterschieden werden. Unter den gleichen Gesichtspunkten wurden die Banden des Unterschußisomeren zugeordnet, wobei wegen Überlagerung durch Signale des Hauptisomeren im protonengekoppelten Spektrum die Kopplungskonstanten nicht vollständig ermittelt werden konnten. Daß dem Hauptprodukt die *exo*-Form **8a** zukommt, folgt aus den Spektren nicht zwangsläufig, sondern wird durch den Reaktionsmechanismus nahegelegt (siehe unten).

1,1-Diphenylethen ist symmetrischer als Styrol. Aus seiner Umsetzung mit **7** ergab sich daher das einheitliche Addukt **9**, das mit 78proz. Ausbeute in Form farbloser Kristalle anfiel. Die Strukturzuweisung beruht auf der Ähnlichkeit des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums (Schema 1) mit jenen von **8a, b**. Wenn der Einfluß des zusätzlichen Phenylrests<sup>16b)</sup>, der praktisch nur im Cyclobutanring erkennbar ist, in Rechnung gesetzt wird, besteht am Vorliegen des Tetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,3</sup>]nonan-Gerüsts kein Zweifel. Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt struktursichernde Informationen preis. 3-H und 4-H geben Anlaß zu Doppeltripletts bei  $\delta = 1.23$  und  $1.55$  – diese Multiplizität ist von den entsprechenden Signalen in Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>+hept-3-en-Spektren<sup>17)</sup> her bekannt – mit  $J_{3,4} = 10.4$  Hz und  $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx J_{3,5} \approx J_{4,5} \approx 2.5$  Hz. 2-H und 5-H absorbieren als Multiplett bei  $\delta = 2.0 - 2.5$ , während die Banden der Protonen am Vierring wegen der vicinalen Phenylreste bei recht tiefem Feld erscheinen: 8-H<sub>endo</sub> und 8-H<sub>exo</sub> ergeben verbreiterte Dubletts bei  $\delta = 3.04$  und  $3.41$  mit  $J_{8,8} = 12.0$  Hz, und von 1-H

stammt das schmale Multipllett bei 3.67, dessen Feinstruktur durch die bekannt kleinen Kopplungen zu 2-, 5- und 6-H<sup>17</sup>) hervorgerufen wird. In Übereinstimmung mit Formel 9 findet sich nur das Signal eines Olefinprotons, das 6-H-Multipllett bei  $\delta = 5.46$ .

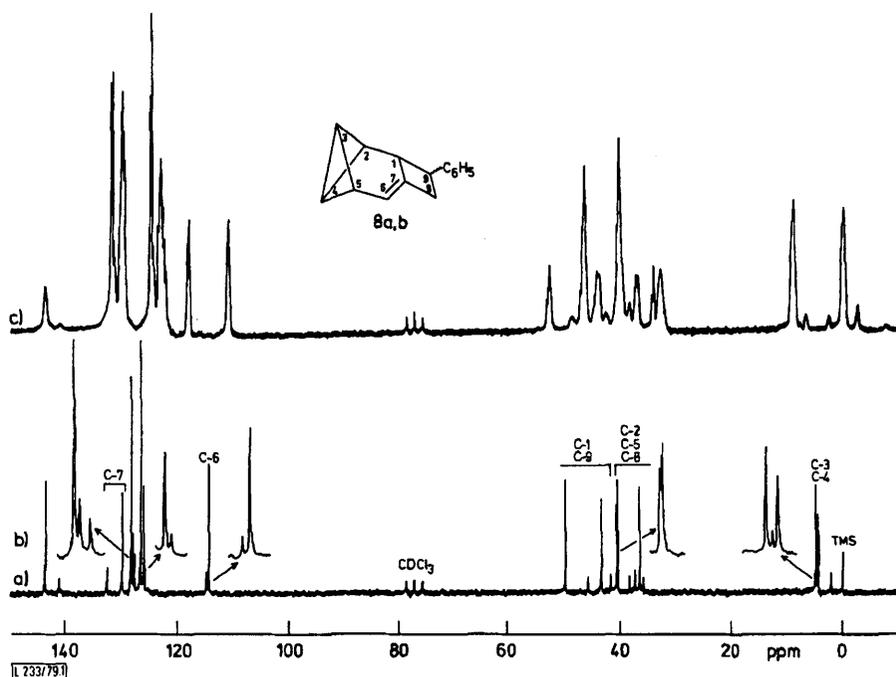
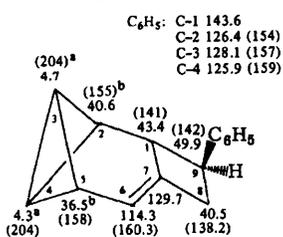


Abbildung 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von *exo*- und *endo*-9-Phenyltetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]-non-6-en (**8a** bzw. **8b**) bei 22.64 MHz in CDCl<sub>3</sub>; Teil a): Breitbandenkoppelt, Teil b): auf das Fünffache gedehnte Ausschnitte aus a), Teil c): protonengekoppelt

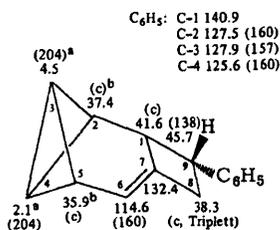
Aus 1,3-Butadien und 7 entstand in 77proz. Ausbeute das farblose, flüssige **10**. Daß ein Vinylcyclobutan vorliegt, also das 1,2-Addukt, und nicht das als Resultat der 1,4-Addition zu erwartende Cyclohexen **11**, lehren die NMR-Spektren. Einmal sind die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen (Schema 1) denen von **8a** außergewöhnlich ähnlich, was gleichzeitig die *exo*-Anordnung der Vinylgruppe nahelegt. Zum zweiten weist das Olefin-C-Atomsignal bei  $\delta = 113.3$  die einem Methylenkohlenstoff entsprechende Tripletmultiplizität auf, wohingegen **11** nur Dubletts zeigen dürfte. Und zum dritten enthält das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Banden von vier Olefinprotonen, von denen die bei  $\delta = 5.30$  6-H zuzuschreiben ist, und die anderen drei als zu einer Vinylgruppe gehörig interpretiert werden können. Von 10-H rührt ein Achtliniensignal, der durch die Kopplung 5.4 Hz zu 9-H weiter aufgesplante X-Teil eines ABX-Spektrums. Nach erster Ordnung lassen sich die Vicinalkopplungen zu 15.2 und 9.4 Hz bestimmen, wobei der größere Wert wie üblich der *trans*-Wechselwirkung zukommen dürfte. Der AB-Teil besteht aus drei schmalen, wohl durch eine kleine geminale und Long-range-Kopplungen feinstrukturierte Banden, die als Überlagerung von 15.2- und 9.4-Hz-Dubletts bei  $\delta = 4.88$  und 4.83 analysierbar sind und zu 11-H<sub>*trans*</sub> bzw. 11-H<sub>*cis*</sub> gehören. Ob **10** in geringer

Menge ein Stereoisomeres bezüglich der Vinylposition oder auch etwas **11** beigemischt ist, bleibt offen, da zusätzliche, wenig intensive Linien im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Autoxidationsempfindlichkeit von **10** durch Folgeprodukte hervorgerufen sein können.

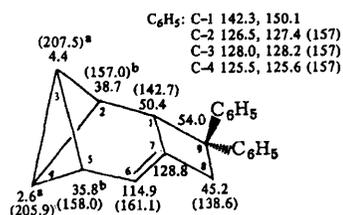
Schema 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte in ppm feld-abwärts von Tetramethylsilan) und  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten (in Hz, Werte in Klammern) von Abfangprodukten des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-diens (**7**) und einigen Modellverbindungen in  $\text{CDCl}_3$



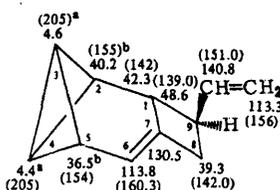
8a



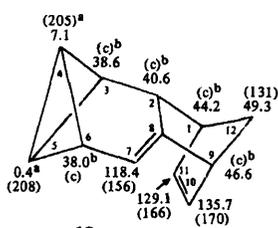
8b



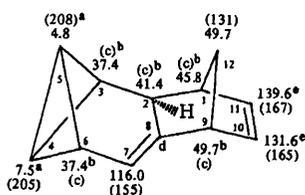
9



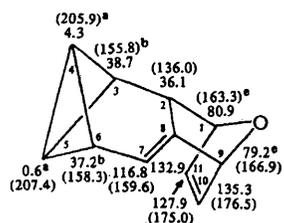
10



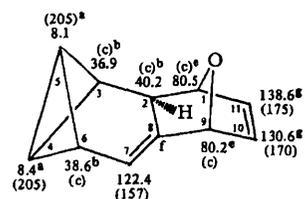
12a



12b

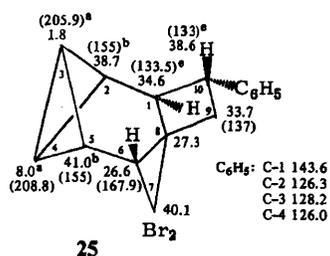
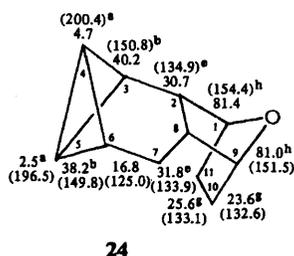
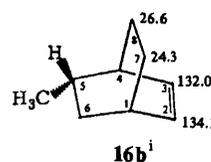
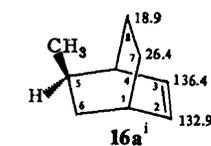
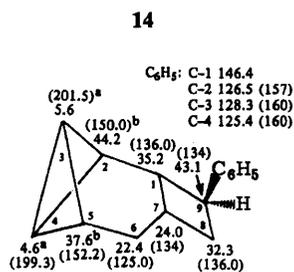
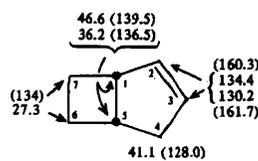
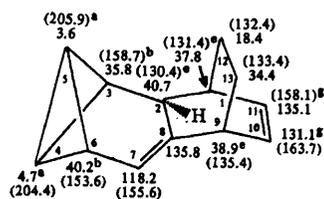


13a



13b

## Fortsetzung Schema 1



a, b, e, g, h) Vertauschung dieser Banden möglich.

c) Größe der Kopplungskonstanten wegen Bandenüberlagerungen nicht ermittelt.

d) Identifizierung nicht möglich, da im fraglichen Bereich ein in geringer Menge vorhandenes Umlagerungsprodukt ebenfalls Banden aufweist.

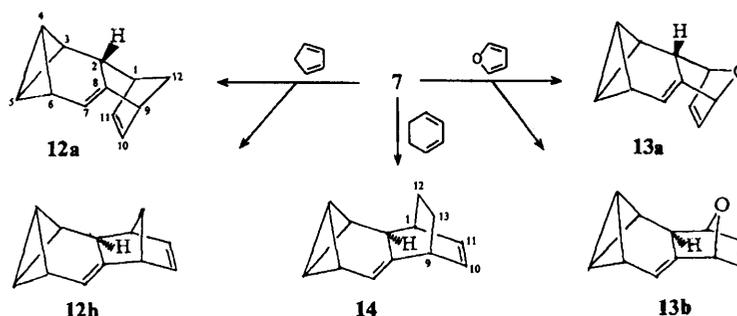
f) Wegen geringer Intensität oder Überlagerung nicht aufgefunden.

i) Lit.<sup>19)</sup>.

## B. Abfangprodukte von 7 mit cyclischen 1,3-Dienen

In reinem Cyclopentadien erzeugtes 7 erbrachte in 73proz. Ausbeute das flüssige [1:1]-Gemisch der Norbornenabkömmlinge 12a und b. Während das komplexe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur aufgrund der Integrale über das [3:9]-Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen Aufschluß gibt, folgt das Isomerenverhältnis aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Schema 1), das, von zwei Doppellinien abgesehen, nur Signale praktisch gleicher Intensität von den nichtquartären C-Atomen enthält. Bei einer gealterten

Probe hatte die Intensität der Hälfte der Linien zugunsten der neu entstandenen Banden eines bisher unbekanntes Folgeprodukts abgenommen, so daß die im Schema 1 gegebene Aufteilung in zwei Sätze möglich wurde.



Durch Vergleich mit **8**–**10** sind die Signale bei  $\delta = 116.0$  und  $118.4$  C-7 zuzuweisen und die anderen Absorptionen nichtquartärer Olefin-C-Atome dem Norbornen-Gerüst. Hieraus läßt sich versuchsweise ein Anhaltspunkt für die Unterscheidung von **12a** und **b** gewinnen. **12a** trägt bezüglich des Norbornengerüsts einen *endo*-Substituenten, der aufgrund seines normalen  $\gamma$ -Effekts<sup>16c)</sup> die Resonanz von C-11 nach besonders hohem Feld bringen sollte, während in der *exo*-Verbindung **12b** eine entgegengerichtete Wirkung zu erwarten ist. Als Modelle hierzu dienen 5-*exo*- und 5-*endo*-Methylnorbornen<sup>16d)</sup>. Der Satz mit dem Signal bei  $\delta = 129.1$  wurde daher **12a** zugeordnet.

In Analogie zu den Ergebnissen von *Bottini* und Mitarbeitern<sup>13)</sup> bei den Abfangreaktionen von **3** und anderen gespannten Allenen wurden **12a** und **b** als 1,4-Addukte von **7** an Cyclopentadien angesehen, obwohl sich Alternativstrukturen, etwa die 1,2-Addukte **22a** aufdrängen. Argumente gegen **22a** leiten sich aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**15**, Schema 1) ab, dessen Gerüst in **22a** enthalten ist. Die chemische Verschiebung von C-4,  $\delta = 41.1$ , sollte einen Richtwert für die entsprechenden Daten in **22a** darstellen. Jedoch weichen die eine Tripletttaufspaltung zeigenden, also einer CH<sub>2</sub>-Gruppe angehörenden Absorptionen mit  $\delta = 49.3$  und  $49.7$  weit ab, passen damit aber gut in ein Norbornen-System<sup>16d)</sup>. Darüber hinaus liegen in **15** die <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstanten der Olefin-C-Atome C-2 und C-3 erheblich niedriger als die in Frage kommenden Werte der Addukte von **7**, was wiederum für **12a** und **b** spricht.

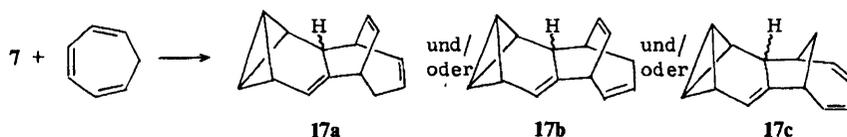
Auch Furan trat mit **7** zusammen und ergab mit 54proz. Ausbeute die Pentacyclen **13a** und **b**. Dies folgt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Schema 1), das zwei Liniensätze im Intensitätsverhältnis 9:1 enthält. Die im Vergleich zu **12a**, **b** ähnlichen Parameter für die Atome des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-Teils deuten auf gleiche Ringgerüste. Daß tatsächlich 1,4-Addukte von **7** vorliegen und nicht die 1,2-Addukte **22b**, kann hier leicht entschieden werden. Es erscheinen nämlich zwei Signale sp<sup>3</sup>-hybridisierter, sauerstoffsubstituierter C-Atome ( $\delta = 79.2$  und  $80.9$  bzw.  $80.2$  und  $80.5$ ), was nur mit **13a** und **b** im Einklang steht, während in **22b** ein sauerstofftragendes C-Atom sp<sup>2</sup>-hybridisiert ist. Weiterhin stimmen auch die chemischen Verschiebungen der Olefin-C-Atome des Dihydrofuranteils nicht mit dem Enolethercharakter von **22b** überein. Die versuchsweise Konfigurationszuweisung folgt denselben Argumenten wie bei **12a**, **b**. Das *endo*-substituierte Oxanorbornen sollte über die C-11-Absorption bei höchstem Feld

verfügen, weshalb dem Produkt mit der in Frage kommenden Bande ( $\delta = 127.9$ ) – sie gehört zum Hauptisomeren – die *endo*-Form **13a** zugeordnet wurde.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind nur die Banden der Überschußkomponente eindeutig identifizierbar. Wie für das Oxanorboren-Gerüst erwartet, kommen sich die chemischen Verschiebungen von 1-H und 9-H, die ein Multiplett bei  $\delta = 4.83 - 5.00$  verursachen, sowie 10-H und 11-H mit  $\delta = 5.93$  und  $6.17$  recht nahe. Charakteristisch für das Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-System<sup>17)</sup> sind die Banden bei  $\delta = 1.51$  und  $1.76$ , die als 8- bzw. 16-Liniensignale interpretierbar sind und von 4-H und 5-H herrühren. Die größte Kopplung geht mit  $10.3$  Hz auf  $J_{4,5}$  zurück, dann folgen Wechselwirkungen zu 3-H und 6-H zwischen  $2.1$  und  $3.4$  Hz und schließlich weist nur das Tieffeldsignal eine  $0.6$ -Hz-Long-range-Kopplung auf, für die sich 2-H als Partner anbietet. Im Gegensatz zu 7-H ist seine Stellung relativ zu 4-H und 5-H stark unterschiedlich. Während die Bindungen zwischen 2-H und 4-H einer all-*syn*-Anordnung entsprechen, gleichen jene zwischen 2-H und 5-H eher einem W-Pfad, der sich erfahrungsgemäß zur Übertragung weitreichender Kopplungen bestens eignet<sup>18)</sup>. Das Tieffeldsignal sollte daher 5-H angehören.

Aus der Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit **7** ging mit 37proz. Ausbeute das einheitliche, flüssige **14** hervor. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stehen den komplexen Multipletts von elf aliphatischen Protonen die Banden von drei Olefinwasserstoffen gegenüber. Das schmale Multiplett von 7-H bei  $\delta = 5.51$  ähnelt in Form und Lage dem von **13a** ( $\delta = 5.50$ ), während 10-H und 11-H als Dubletts von Doppeldubletts bei  $\delta = 6.11$  und  $6.29$  absorbieren, deren Aufspaltung durch  $J_{10,11} = 8.1$  Hz sowie Kopplungen mit jeweils beiden Brückenkopfprotonen 1-H und 9-H zustande kommt. Dieses Spinsystem vom ABXY-Typ entspricht der Erwartung für den Bicyclo[2.2.2]octen-Abkömmling **14**, ist dagegen mit der Struktur des 1,2-Addukts **22c** nur schwer vereinbar.

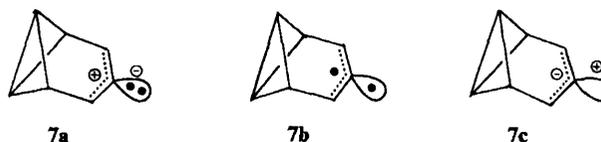
Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Schema 1) besteht aus 13 Banden, die mit Hilfe der Kopplungskonstanten einzelnen C-Atomen oder kleinen Gruppen davon zugewiesen werden können. Auch daraus lassen sich Argumente gegen **22c** ableiten. Als Methylen-cyclobutanabsorptionen sollten, wie der Vergleich mit **8 - 10** nahelegt, die drei zur Diskussion stehenden Signale bei  $\delta = 37.8, 38.9$  und  $40.7$  über Kopplungskonstanten von ca.  $140$  Hz verfügen, was nicht der Fall ist. Die große Differenz von  $16.0$  ppm zwischen den chemischen Verschiebungen der Ethanobrücken-C-Atome C-12 und C-13 bietet einen Hinweis auf die Konfiguration von **14**. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der 5-Methylbicyclo[2.2.2]oct-2-ene wurden die an den Formeln **16a** und **b** (Schema 1) wiedergegebenen Zuordnungen getroffen<sup>19)</sup>. Aufgrund ihres normalen  $\gamma$ -Effekts bewirkt die *exo*-Methylgruppe in **16a** im Gegensatz zur *endo*-Methylgruppe in **16b** eine beachtliche Verschiebung des C-8-Signals nach höherem Feld, so daß zwischen den chemischen Verschiebungen der Ethanobrücken-C-Atome eine Differenz von  $7.5$  ppm besteht. Daher dürfte es sich bei **14** bezüglich der Stereochemie am C-2 um ein *exo*-Substitutionsprodukt des Bicyclo[2.2.2]octen-Gerüsts handeln.



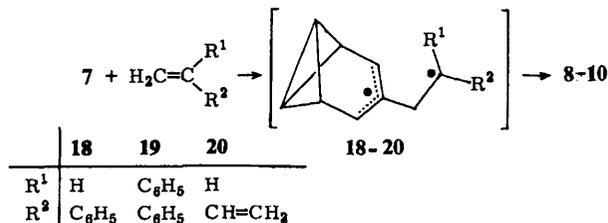
Als Abfangreagens für **7** eignet sich auch Cycloheptatrien. Mit 63proz. Ausbeute fiel eine gelbliche Flüssigkeit an, die aufgrund von Elementaranalyse, Massenspektrum und Siedepunkt als [1 : 1]-Addukt anzusehen ist und durch die NMR-Spektren als Gemisch identifiziert wird. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bietet lediglich die Information, daß olefinische und aliphatische Protonen im Verhältnis 5:9 vorkommen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich Absorptionen im Bereich von Bicyclo[1.1.0]butanbrückenkopf-C-Atomen ( $\delta = 0-10$ ), gewöhnlichen Aliphaten-C-Atomen ( $\delta = 30-55$ ) und Olefin-C-Atomen ( $\delta = 110-150$ ). Das Verhältnis stimmt mit dem für **17a-c** erwarteten in etwa überein; nur im Olefinbereich treten einige überschüssige Linien auf. 1,2-Addukte sind aufgrund der obigen Ergebnisse mit den 1,3-Dienen wenig wahrscheinlich. Funktionierende Norcaradien als Abfangreagens, wären drei Cyclopropankohlenstoff-Absorptionen bei  $\delta = 10-20$  zu erwarten<sup>14</sup>.

### C. Die Natur der Zwischenstufe **7** und der Mechanismus der Abfangreaktion

Durch die Überbrückung der Alleneinheit in **7** mit dem Bicyclo[1.1.0]butan-System wird nicht nur deren Abwinkelung erzwungen, sondern auch die Koplanarität der Bindungsebenen der beiden äußeren C-Atome. Daraus resultiert ein Zustand, der mit der normalen Situation in einem Allen – linearer Bau, senkrecht aufeinander stehende  $\pi$ -Elektronensysteme – nichts mehr gemeinsam hat. Weil die p-Orbitale an C-3, C-4 und C-5 parallel stehen müssen, erscheint die Beschreibung von **7** als Allylkation, -radikal und -anion mit doppelt (**7a**) bzw. einfach besetztem (**7b**) bzw. leerem  $\text{sp}^2$ -Hybridorbital (**7c**) am C-4 plausibler. **7a-c** haben in den Grenzstrukturen von **3** Vorbilder<sup>12</sup>.

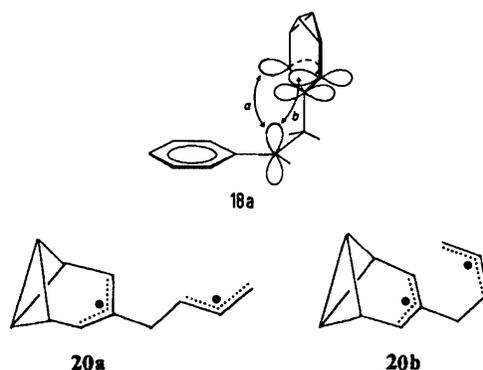


Über die Wechselwirkung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems mit einem Allylanion wie in **7c** ist bisher nichts bekannt, es gibt jedoch experimentelle Hinweise dafür, daß ein Allylkation wie in **7a** stabilisiert wird<sup>17</sup>. Trotzdem dürfte der polaren Grenzstruktur **7a**, wie auch **7c**, bei der Beschreibung des Grundzustandes von **7** wenig Gewicht zukommen, weil für die Ladung aufgrund des doppelt besetzten bzw. leeren  $\sigma$ -Orbitals am C-4 keinerlei energiesenkende Wechselwirkung erkennbar ist. Auch die Reaktivität von **7** befindet sich mit dem Diradikalcharakter gemäß **7b** bestens im Einklang. Die strukturelle Analogie der Abfangprodukte von **3**<sup>7,13</sup> und **7** unterstreicht, daß auch



weitgehende Gemeinsamkeiten hinsichtlich des Reaktionsmechanismus bestehen. Als einstufige Addition entsprechend den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>20)</sup> ohnehin verboten, wurde die Cyclobutanbildung aus **3** und Styrol für zweistufig mit Diradikalzwischenverbindung erachtet<sup>7)</sup>. Ebenfalls in diese Richtung weist das Mißlingen der Versuche, nichtaktivierte Olefine wie Isobuten oder Cyclohexan mit **3** umzusetzen<sup>7)</sup>.

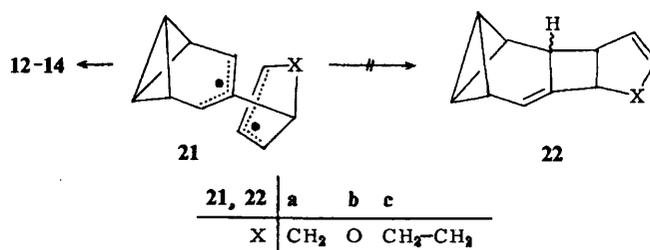
Die Produkte **8**–**10** entstehen wohl so, daß sich C-4 von **7** zunächst an die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Olefins addiert. Die daraus resultierenden Diradikale **18**–**20** sind einerseits allyl- und andererseits benzyl-, diphenylmethyl- oder ebenfalls allylstabilisiert. Rekombination der radikalischen Zentren liefert die Produkte.



Bei der Styrolanlagerung an **3** ist die Stereochemie der im Verhältnis 2.2:1 anfallenden Produkte gesichert<sup>7)</sup>. Das Überschußisomere trägt die Phenylgruppe in der *exo*-Position. **18a** zeigt die Konformation des Diradikals unmittelbar nach dem Angriff von **7** auf Styrol. Erfolgt nun der Ringschluß auf dem Weg a, so entsteht das *exo*-Isomere **8a**, dagegen resultiert aus dem Weg b das *endo*-Isomere **8b**. Weg b sollte gegenüber Weg a benachteiligt sein, weil die sterische Wechselwirkung zwischen Phenyl- und Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptenyl-Gruppe bereits im Übergangszustand stören dürfte. Daher sollte im Einklang mit dem Experiment mehr **8a** als **8b** auftreten. Das im Vergleich zur Addition von **3** extremere Verhältnis von 5:1 erklärt sich aus dem größeren Raumanpruch des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptenyl-Restes gegenüber dem Cyclohexenyl-Rest. Wie bei **3** ausführlich diskutiert<sup>7)</sup>, sollten andere Konformationen von **18** den *exo*-Weg noch stärker bevorzugen.

Die gleichen Argumente sprechen auch für die *exo*-Stereochemie des Butadien-Addukts **10**. Aber warum wird das thermodynamisch günstigere **11** nicht gefunden? Analog zur Styrolsituation sollte **7** Butadien an einer CH<sub>2</sub>-Gruppe angreifen, wobei für *trans*- und *cis*-Konformeres ähnliche Reaktivitäten vorauszusehen sind. Beim weiten Überwiegen von *trans*-Butadien im Gleichgewicht<sup>21)</sup> sollte das *transoide* Diradikal **20a** in großem Überschuß entstehen. Es ist zu erwarten, daß sein Ringschluß zu **10** weniger Aktivierungsenergie erfordert, als die Isomerisierung zum *cisoiden* **20b**, weil bei letzterem Prozeß die Resonanzenergie des Allylradikals von mindestens 10 kcal/mol<sup>22)</sup> aufgebracht werden muß. **20b** hätte darüber hinaus noch die Möglichkeit, sowohl zu **10** als auch zu **11** zu cyclisieren.

Im Gegensatz zu Butadien liefern cyclische 1,3-Diene mit 7 ausschließlich 1,4-Addukte. Handelt es sich dabei ebenfalls um eine Stufenreaktion, oder läuft eine konzertierte [4 + 2]-Cycloaddition, eine Diels-Alder-Addition ab? Unter den milden Reaktionsbedingungen wäre im letzteren Fall gemäß der durch die Erfahrung vielfach bestätigten *endo*-Regel von Alder bei der Reaktion von Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien wenigstens überwiegend die *endo*-Addukte zu erwarten<sup>23)</sup>. Das Experiment erbrachte aber mit Cyclopentadien *endo*- (**12a**) und *exo*-Produkt (**12b**) in gleichen Mengen, während wir dem 1,3-Cyclohexadien-Addukt die *exo*-Konfiguration **14** zuschreiben. Diese, von jenen gesicherter Diels-Alder-Additionen abweichenden Produktverhältnisse deuten auch hier auf den zweistufigen Verlauf.



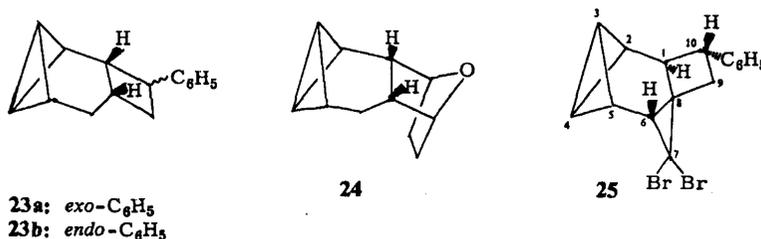
Den intermediären, doppelt stabilisierten Diradikalen kommen in Analogie zu **18**–**20** die Strukturen **21a**–**c** zu. Durch geringfügige Rotation um die neugeknüpfte Einfachbindung werden zum Ringschluß geeignete Konformationen erreicht. Bindungsbildung unterhalb der Ebene des Allylsystems im Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-Teil führt jeweils zur *endo*- (**12a**, **13a**), oberhalb zur *exo*-Verbindung (**12b**, **13b**, **14**). Daß **21a**–**c** nicht die Vinylcyclobutane **22a**–**c** hervorbringen, dürfte am Einbau des aus dem Dien hervorgehenden Allylradikals in einen Ring liegen. Wie Molekülmodelle deutlich machen, sind beide Enden dieses Allylsystems ähnlich weit von den radikalischen Zentren des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-Teils entfernt, woraus sich keine Präferenz für eine der beiden möglichen Cyclisierungen ableitet. Hier dürfte die Thermodynamik über das Ergebnis entscheiden: Die Bildung des gespannteren und damit energetisch benachteiligten Vinylcyclobutans führt über den höheren Aktivierungsberg und kommt daher nicht zum Zuge.

#### D. Einige Reaktionen der Addukte von 7

Die Addukte von 7 enthalten das Ringgerüst des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-ens. Seine Eigenschaften, über die kürzlich berichtet wurde<sup>17)</sup>, treten auch hier zu Tage. So sind **8**–**10** und **12**–**14** recht thermolabil und lagern sich bei 80 °C in 8–30 Stunden quantitativ um. Silberionenkatalysierte Isomerisierungen laufen bereits bei Raumtemperatur rasch ab. Einzelheiten werden wir in einer separaten Arbeit mitteilen.

Die Doppelbindungen in **8a**, **b** sowie **13a**, **b** wurden mit Diimin hydriert, das wir bei Raumtemperatur aus *o*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid freisetzen. Diese Bedingungen hatten sich bei anderen Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten<sup>24)</sup> bewährt. Aus dem Gemisch **8a**, **b** im Verhältnis 5:1 ging in 85proz. Ausbeute ein [9:1]-Gemisch gesättigter Tetracyclen hervor. Das [9:1]-Gemisch **13a**, **b** nahm zwei Moleküle Wasserstoff auf.

Geringfügige Verunreinigungen des mit 70proz. Ausbeute isolierten Materials gestatten nur die Identifizierung des Hauptprodukts. Unter der Voraussetzung, daß Diimin aus sterischen Gründen von der *exo*-Seite her angreift, sollten **23a**, **b** bzw. **24** die Produkte sein, wofür wieder die <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Schema 1 und Experimenteller Teil) die beste Stütze bieten. Die IR-Spektren von **8** und **13** verfügen über Banden bei 1683 bzw. 1660 cm<sup>-1</sup>, die der Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-Doppelbindung zuzuordnen sind. Wie erwartet findet sich bei **23** und **24** in diesem Bereich keine Bande mehr.



Dibromcarben, aus Bromoform und Kalium-*tert*-butylat erzeugt, lieferte mit dem Gemisch **8a**, **b** in 88proz. Ausbeute die Spiroverbindung **25**, der vermutlich eine geringe Menge ihres Stereoisomeren beigemischt ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint neben der Phenylabsorption nur ein stark zerklüftetes Multiplett im Bereich der Signale aliphatischer Protonen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Schema 1) läßt keinen Zweifel an der Konstitution **25** zu, insbesondere wenn neben den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten auch noch die Daten der Modellsubstanzen 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan<sup>15)</sup> – im Vergleich zu **25** tragen dort C-1 und C-8 je einen Wasserstoff statt der Styroleinheit – und Spiro[2.3]hexan<sup>25)</sup> herangezogen werden. Versuche, den Dibromcyclopropanring thermisch zu öffnen oder mit Methylolithium das Cyclopropyliden freizusetzen, führten nicht zur Isolierung einheitlicher Substanzen.

Für die großzügige Förderung sei der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gedankt. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. *W. Buchner* und Fräulein Dr. *C. Heller* für die Messung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 157G. MS-Spektren: Gerät Varian MAT CH 7. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Varian T 60, EM 360 und EM 390. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WH-90; die chemischen Verschiebungen sind mindestens auf 0.1 ppm reproduzierbar, während bei den Kopplungskonstanten jeweils die letzte der im Schema 1 angegebenen Stellen unsicher ist. – Die Modellsubstanz Bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**15**) wurde nach Lit.<sup>26)</sup> dargestellt. – Alle Umsetzungen mit Methylolithium wurden in trockenen Geräten, absoluten Lösungsmitteln und unter Stickstoff ausgeführt. Das eingesetzte **4**<sup>10)</sup> war fast in allen Fällen durch geringe Mengen Bromoform verunreinigt.

*Umsetzung von 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (4) mit Methylolithium ohne Abfangreagens:* 5.00 g (20.0 mmol) **4** in 10 ml Ether wurden bei 0°C unter Rühren langsam zu 40 ml 1.6 N etherischem Methylolithium (64.0 mmol) getropft. Nach 1stdg. weiteren Rühren ließ man auf

Raumtemp. kommen, hydrolysierte vorsichtig, trennte die Phasen, trocknete die Etherphase mit  $\text{CaCl}_2$  und engte ein. Aus dem zurückbleibenden zähen Öl destillierte man bei 130–150°C (Bad)/0.01 Torr ein kleiner Anteil. Sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) weist aufgrund breiter Banden zwischen  $\delta = 1$  und 3 sowie 6 und 7 im ungefähren Verhältnis 3 : 1 auf ein Gemisch höherer Oligomere von **7** hin.

*exo- und endo-9-Phenyltetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]non-6-en (8a bzw. 8b)*: Zu 6.00 g (24.0 mmol) **4** in 50 ml auf –15°C gekühltem Styrol tropfte man unter Rühren innerhalb von 45 min 15 ml 2.0 N etherisches Methylolithium (30.0 mmol). Man rührte weitere 30 min bei –15°C, hydrolysierte vorsichtig, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase 3mal mit wenig Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destillierte Ether und Styrol i. Vak. zuletzt bei 0.01 Torr ab. Aus dem Rückstand destillierte man bei 60–65°C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr 2.93 g (63%) farblose Flüssigkeit, laut  $^{13}\text{C-NMR}$  ein [5 : 1]-Gemisch aus **8a** und **b**. – IR (Film, Banden nach fallender Intensität geordnet): 697, 708, 740, 790, 1495, 678, 3028, 1118, 635, 2920, 1452, 1130, 2960, 3060, 853, 1603, 1102, 1063, 992, 1155, 2880, 1260, 1030, 980, 838, 3085, 1190, 878, 1303, 1202, 1438, 2850, 1290, 821, 1270, 1683, 1397  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 194$  (64%,  $\text{M}^+$ ), 193 (55), 179 (100), 178 (98), 165 (25), 152 (14), 117 (32), 116 (46), 115 (91), 106 (21), 105 (27), 103 (27), 91 (55), 90 (64), 89 (57), 77 (66), 65 (21), 63 (25), 57 (16), 51 (43), 45 (16), 39 (32). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (m; 3-H, 4-H von **8b**), 1.77 (m; 3-H, 4-H von **8a**), 2.30–2.70 (m; 2H), 2.70–3.60 (m; 4H), 5.52 (m; 6-H), 7.20 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : siehe Abbildung 1 und Schema 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26 Gef. C 92.06 H 7.77

*9,9-Diphenyltetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]non-6-en (9)*: Wie bei **8a** und **b** beschrieben, brachte man 2.74 g (10.9 mmol) **4**, gelöst in 8 ml 1,1-Diphenylethylen, im Eis-Kochsalz-Bad mit 15 ml 1.5 N etherischem Methylolithium (22.5 mmol) zur Reaktion und arbeitete analog auf. Überschüssiges 1,1-Diphenylethylen wurde bei 70°C (Bad)/0.01 Torr abdestilliert. Der ölige Rückstand, der laut NMR-Analyse neben einer geringen Menge 1,1-Diphenylethylen 2.30 g (78%) **9** enthielt, schied im Kühlschrank Kristalle ab, die nach Waschen mit Petrolether bei 80–85°C schmolzen. Schmp. nach mehrfacher Tieftemp.-Kristallisation aus Pentan 85°C. – IR (KBr): 698, 705, 712, 774, 1442, 752, 3000, 796, 1493, 1114, 1485, 2910, 681, 2880, 3040 (s), 2960, 759, 3070, 732, 970, 1594, 2840, 1037, 920, 982, 1082, 646, 1160, 725, 1154, 1075, 1004, 932, 814, 1096, 1202, 1062, 1674, 1573, 1000, 952  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 270$  (27%,  $\text{M}^+$ ), 255 (12), 239 (9), 193 (24), 192 (48), 191 (45), 189 (18), 180 (18), 179 (100), 178 (77), 167 (17), 166 (15), 165 (60), 152 (20), 115 (42), 91 (54), 90 (70), 89 (45), 78 (15), 77 (24), 65 (18), 63 (24), 51 (20), 43 (22), 39 (25). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.23, 1.55$  (dt, 3-H und dt, 4-H mit  $J_{3,4} = 10.4$  Hz,  $J_{2,3} \approx J_{2,4} \approx J_{3,5} \approx J_{4,5} \approx 2.5$  Hz), 2.0–2.5 (m; 2-H, 5-H), 3.04, 3.41 (jeweils breites d; 8-H<sub>endo</sub>, 8-H<sub>exo</sub> mit  $J_{8,8} = 12.0$  Hz), 3.67 (m; 1-H), 5.46 (m; 6-H), 7.10, 7.22 (jeweils s; *endo*- und *exo*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : siehe Schema 1.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$  (270.4) Ber. C 93.28 H 6.72 Gef. C 92.56 H 6.87

*9-Vinyltetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]non-6-en (10)*: Wie bei **8a** und **b** beschrieben, setzte man 2.25 g (9.00 mmol) **4**, gelöst in 50 ml 1,3-Butadien, bei –20°C mit 17.0 ml 1.5 N etherischem Methylolithium (25.5 mmol) um, ließ auf Raumtemp. kommen, wobei überschüssiges 1,3-Butadien verdampfte. Man nahm den Rückstand in 50 ml Hexan auf, hydrolysierte vorsichtig, trocknete die organische Phase mit  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierte man bei 30°C (Bad)/0.05 Torr 1.00 g (77%) farbloses flüssiges **10**. – Bei der Elementaranalyse ergaben sich zu niedrige Werte, was auf die Autoxidationsempfindlichkeit von **10** zurückzuführen sein dürfte. So zeigte das IR-Spektrum der Substanz, der die Elementaranalyse entnommen worden war, nach mehrtägigem Stehen im verschlossenen aber nicht mit Schutzgas gefüllten Gefäß eine verhältnismäßig intensive Bande bei 1710  $\text{cm}^{-1}$ . – IR (Film): 710, 910, 790, 658, 2960, 1115, 2900, 672, 988, 855, 630, 2840, 805, 1630, 888, 760, 3060, 838, 1430, 1420, 1060, 1290, 740,

1670, 1075, 1275, 1155, 1182, 825, 1198, 1030, 1320 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 144$  (12%, M<sup>+</sup>), 143 (24), 142 (10), 141 (16), 130 (10), 129 (100), 128 (90), 127 (24), 117 (19), 116 (17), 115 (43), 103 (13), 101 (13), 91 (69), 90 (30), 89 (28), 79 (13), 78 (14), 77 (24), 69 (24), 68 (10), 67 (20), 66 (27), 65 (50), 63 (20), 51 (22), 50 (10), 41 (37), 39 (46). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.68$  (breites s; 3-H, 4-H), 1.88–2.55 (m; 5 H), 2.72 (m; 1 H), 4.83 (breites d; 11-H<sub>cis</sub>;  $J_{10,11(cis)} = 9.4$  Hz), 4.88 (breites d; 11-H<sub>trans</sub>;  $J_{10,11(trans)} = 15.2$  Hz), 5.30 (breites s; 6-H), 5.80 (ddd; 10-H,  $J_{9,10} = 5.4$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: siehe Schema 1.

*endo- und exo-Pentacyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]dodeca-7,10-dien* (12 a bzw. 12 b): Wie bei 8 a und b beschrieben, brachte man 5.00 g (20.0 mmol) 4, gelöst in 20 ml Cyclopentadien, bei –5 °C mit 25 ml 1.6 N etherischem Methyllithium (40.0 mmol) zur Reaktion. Durch Destillation bei 26–33 °C/0.03 Torr wurden 2.28 g (73%) gelbes, nach Redestillation farbloses [1:1]-Gemisch aus 12 a und b isoliert. – IR (Film): 709, 720, 2960, 810, 800, 680, 732, 2925, 855, 815, 632, 3003, 1122, 2860, 1324, 645, 3045, 1105, 838, 1300, 982, 900, 893, 790, 745, 1438, 1228, 1310, 784, 1655, 1090, 1172, 1562, 1555, 1021, 1055, 1250, 1401, 1242, 1012, 1265 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 156$  (4%, M<sup>+</sup>), 155 (9), 153 (7), 141 (14), 132 (8), 129 (9), 128 (16), 127 (5), 115 (19), 91 (17), 90 (5), 89 (8), 78 (8), 77 (11), 67 (10), 66 (100), 65 (15), 63 (10), 51 (11), 43 (11), 39 (20). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.00$ –2.00 (m; 9 H), 2.15–2.80 (m; 6 H), 2.86 (breites s; 1 H), 3.05 (breites s; 1 H), 3.16 (breites s; 1 H), 5.40 (m; 1 H), 5.50–6.15 (m; 4 H), 6.40 (dd; 1 H,  $J = 3.0$  und 5.5 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: siehe Schema 1.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.60 H 7.53

*endo- und exo-12-Oxapentacyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]dodeca-7,10-dien* (13 a bzw. 13 b): Wie bei 8 a und b beschrieben, setzte man 2.00 g (8.00 mmol) 4, gelöst in 50 ml Furan, mit 19.8 mmol etherischem Methyllithium um. Durch Destillation bei 60–65 °C (Bad)/0.01 Torr wurden 0.68 g (54%) 13 a und b im Verhältnis 9:1 als farblose Flüssigkeit erhalten. – IR (Film): 710, 888, 815, 758, 1000, 842, 690, 855, 865, 643, 1287, 2990, 800, 1135, 1280, 1115, 1015, 1090, 1055, 1325, 2860, 765, 1153, 1035, 1318, 3060, 935, 1193, 960, 1255, 1215, 1340, 1240, 1660, 1595, 1550, 1405, 1430 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 158$  (23%, M<sup>+</sup>), 157 (23), 141 (9), 130 (24), 129 (100), 128 (80), 127 (36), 115 (32), 104 (15), 103 (10), 102 (10), 90 (13), 89 (14), 78 (13), 77 (16), 63 (14), 51 (18), 39 (15). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) von 13 a:  $\delta = 1.51$  (ddd; 4-H),  $J_{4,5} = 10.3$  Hz,  $J_{3,4}$  und  $J_{4,6} = 2.1$  und 2.4 Hz), 1.76 (dddd; 5-H;  $J_{3,5}$  und  $J_{5,6} = 2.8$  und 3.4 Hz,  $J_{2,5} = 0.6$  Hz), 2.30–2.50 (m; 2 H), 2.58 (m; 1 H), 4.83–5.00 (m; 1-H, 9-H), 5.50 (m; 7-H), 5.93 und 6.17 (jeweils dd; 10-H, 11-H;  $J_{10,11} = 5.7$  Hz,  $J_{1,11} = J_{9,10} = 1.5$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: siehe Schema 1.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O (158.2) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.00 H 6.40

*Pentacyclo[7.2.2.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]trideca-7,10-dien* (14): Wie bei 8 a und b beschrieben, wurden 3.50 g (14.0 mmol) 4 und 6.00 g (74.8 mmol) 1,3-Cyclohexadien in 20 ml Hexan mit 30.0 mmol etherischem Methyllithium umgesetzt. Die Destillation bei 45–50 °C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr erbrachte 0.88 g (37%) 14 als bräunliche, nach Redestillation farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 713, 2930, 818, 848, 665, 2855, 3010, 3030, 1127, 1118, 645, 735, 805, 865, 1075, 752, 1155, 980, 1360, 782, 1438, 1452, 1275, 790, 1442, 1605, 1315, 1330, 1650, 1494, 1290, 1238, 3070 (s), 880, 1048, 940, 1410, 1225, 910, 1005, 1205 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 170$  (19%, M<sup>+</sup>), 155 (22), 154 (9), 153 (11), 143 (27), 142 (83), 141 (100), 139 (11), 129 (28), 128 (36), 127 (15), 116 (18), 115 (67), 104 (12), 92 (32), 91 (63), 90 (11), 89 (18), 81 (25), 79 (39), 78 (12), 77 (26), 65 (17), 63 (18), 51 (18), 50 (10), 41 (13), 39 (28). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85$ –2.80 (m; 10 H), 2.94 (breites s; 1 H), 5.51 (m; 7-H), 6.11 und 6.29 (jeweils ddd; 10-H, 11-H;  $J_{10,11} = 8.1$  Hz,  $J_{1,11}$  und  $J_{9,10} = 5.6$  und 6.6 Hz,  $J_{1,10} = J_{9,11} = 1.8$  Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: siehe Schema 1.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170.3) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.38 H 8.54

**Reaktion von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-3,4-dien (7) mit Cycloheptatrien:** Wie bei **8a** und **b** beschrieben, setzte man 3.00 g (12.0 mmol) **4**, gelöst in 40 ml Cycloheptatrien, mit 25.0 mmol etherischem Methylolithium um. Durch Destillation bei 60–65 °C (Bad)/0.01 Torr wurden 1.38 g (63%) gelbliche Flüssigkeit erhalten, die aufgrund spektroskopischer Daten als Gemisch mehrerer [1:1]-Addukte anzusehen ist, für die die Konstitutionen **17a–c** in Frage kommen. – IR (Film): 710, 718 (s), 698, 730, 3000, 2915, 1120, 625, 2950, 650, 665, 808, 795, 870, 2865 (s), 840, 815, 765, 785, 755, 1000, 2830, 850, 1445, 990, 985, 1418, 1435, 1055, 1080, 1028, 1585, 1385, 1010, 900, 1195, 1665, 1290, 882, 1280, 1245, 3070, 1230, 915 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV): *m/e* = 182 (7%, M<sup>+</sup>), 181 (8), 171 (11), 169 (11), 167 (24), 166 (15), 165 (23), 153 (10), 152 (14), 141 (18), 139 (9), 128 (24), 115 (23), 106 (15), 105 (50), 104 (26), 103 (30), 92 (11), 91 (100), 90 (19), 89 (20), 79 (35), 78 (29), 77 (62), 66 (34), 65 (36), 63 (24), 52 (11), 51 (40), 50 (19), 43 (15), 41 (15), 39 (44). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.7–3.3 (m; 9H; ausgeprägte Maxima bei 1.6, 2.1, 2.3), 5.0–6.5 (m; 5H, ausgeprägtes Maximum bei 5.6). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.3, 3.1, 3.9, 4.3, 5.0, 10.8, 31.4, 32.0, 34.7, 35.0, 36.4, 37.1, 38.4, 39.2, 39.8, 40.3, 40.4, 40.7, 42.8, 42.9, 43.6, 43.8, 46.9, 52.0, 52.2, 113.9, 114.4, 121.9, 122.9, 123.6, 123.9, 124.2, 124.5, 125.4, 125.5, 127.7, 127.8, 128.0, 132.2, 134.6, 134.7, 135.7, 136.2, 136.3, 140.6, 141.1, 142.5, 148.2.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.53 H 7.48

**exo- und endo-9-Phenyltetracyclo[5.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]nonan (23a bzw. 23b):** Das Gemisch aus 400 mg (2.06 mmol) **8a** und **b**, 60 ml 1.5 M Ethanolamin-Lösung in Methanol und 6.5 g (30 mmol) *o*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei Farbänderung von Gelb nach Rotorange und Gasentwicklung eintraten. Man goß auf 400 ml Wasser, extrahierte 3mal mit je 40 ml Hexan und engte die Hexanphase nach Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierte man bei 80–85 °C (Bad)/0.01 Torr 350 mg (85%) [9:1]-Gemisch aus **23a** und **b** als gelbliche Flüssigkeit. – IR (Film): 717, 698, 2900, 748, 2960, 1489, 2840, 1139, 1445, 3010, 1598, 762, 672, 3050, 1025, 630, 1342, 3070 (s), 1090, 985, 1520, 1415, 1070, 1160, 755, 1232, 1200, 1575, 1365, 897, 1285, 1319, 849, 830, 805 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV): *m/e* = 196 (3%, M<sup>+</sup>), 194 (4), 179 (6), 178 (6), 167 (6), 165 (6), 155 (17), 131 (23), 130 (21), 129 (24), 128 (12), 116 (19), 115 (18), 114 (22), 105 (18), 104 (39), 103 (18), 93 (12), 92 (100), 91 (99), 79 (19), 78 (18), 77 (28), 65 (24), 51 (16), 39 (15). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9–1.8 (m; 4H), 1.9–3.7 (m; 6H), 3.1 (m; 1H), 7.18 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR von **23a**: siehe Schema 1. – <sup>13</sup>C-NMR von **23b** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.4, 6.9 (jeweils d; C-3, C-4), 22.1 (t; C-6), weitere Banden im Bereich aliphatischer C-Atome bei 24.3, 29.3, 33.3, 35.1, 36.9, 37.0, 39.3, 40.6, von denen zwei einer Verunreinigung angehören müssen.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22 Gef. C 91.68 H 8.00

**12-Oxapentacyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,6</sup>]dodecan (24):** Wie bei **23a** und **b** beschrieben, setzte man 160 mg (1.01 mmol) **13a** und **b** mit 5.00 g (23.0 mmol) *o*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid in 60 ml 1.5 M Ethanolamin-Lösung in Methanol um. Durch Destillation bei 50–55 °C (Bad)/0.01 Torr wurden 120 mg (73%) **24** als gelbliche Flüssigkeit isoliert. – IR (Film): 720, 2960, 2945, 2935, 932, 880, 999, 1146, 798, 2858, 1028, 1460, 818, 810, 1450 (s), 1178, 969, 1295, 638, 1052, 763, 850, 1240, 1280, 955, 1271, 1310, 1206, 1346, 1435 (s), 1421, 1115, 3078, 1329, 1371, 1590 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV): *m/e* = 162 (2%, M<sup>+</sup>), 129 (13), 118 (34), 117 (43), 106 (10), 105 (37), 103 (10), 94 (10), 93 (10), 92 (29), 91 (100), 84 (12), 79 (38), 78 (21), 77 (27), 69 (13), 67 (17), 66 (13), 65 (21), 55 (10), 53 (11), 51 (15), 42 (12), 41 (51), 39 (38). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.6 (m mit ausgeprägten Maxima bei 1.5, 1.8 und 2.3; 12H), 4.19 und 4.41 (jeweils breites s; 1-H, 9-H). – <sup>13</sup>C-NMR: siehe Schema 1.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 80.68 H 9.56

**7,7-Dibrom-10-phenylpentacyclo[6.2.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]decan (25):** Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren tropfte man zur Suspension von 1.24 g (11.1 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 840 mg

(4.32 mmol) **8a, b** und 50 ml Pentan bei  $-15^{\circ}\text{C}$  0.7 ml (8.0 mmol) Bromoform. Dann rührte man das Reaktionsgemisch 1 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ , setzte vorsichtig 20 ml Wasser, dann 20 ml Pentan zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit wenig Pentan, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Die Destillation erbrachte 1.40 g (88%) **25** wahrscheinlich im Gemisch mit einer kleinen Menge seines Stereoisomeren als rotbraunes Öl mit Sdp.  $125-130^{\circ}\text{C}$  (Bad)/ $10^{-4}$  Torr. – IR (Film): 747, 700, 727, 1132, 715, 787, 1495, 640, 1450, 2990, 2918, 2905 (s), 2955, 3020 (s), 1600, 997, 1029, 1160, 1175, 930, 1435, 1075, 3050, 1000, 1005, 812, 670, 1095, 967, 2845, 3070 (s), 1198, 1285, 870, 1295, 1245, 1578,  $1334\text{ cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 264$  (11%), 262 (21), 260 (11), 206 (37), 205 (47), 194 (32), 191 (22), 179 (43), 178 (39), 172 (29), 165 (31), 128 (38), 117 (47), 116 (38), 115 (68), 104 (59), 103 (32), 102 (51), 91 (100), 89 (31), 78 (26), 77 (37), 57 (87), 51 (30), 41 (21), 39 (34). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.3-3.3$  (m mit reichhaltiger Feinstruktur), 7.28 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); das Doppeltriplett bei  $\delta = 3.65$  mit Kopplungen von 9.4 und 3.7 Hz könnte vom Stereoisomeren von **25** herrühren, sein Anteil aufgrund des Integrals würde 20% betragen. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : siehe Schema 1; eine Reihe wenig intensiver Banden geht wahrscheinlich auf das Stereoisomere von **25** zurück.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (366.1) Ber. C 52.49 H 3.85 Br 43.65 Gef. C 51.99 H 4.09 Br 43.78

- <sup>1)</sup> Teile dieser Arbeit wurden auf der „Chemiedozententagung 1976“ in Regensburg vorgetragen. Kurzmitteilung: *M. Christl* und *M. Lechner*, *Angew. Chem.* **87**, 815 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 765 (1975).
- <sup>2)</sup> *R. Lang*, aus der Diplomarbeit Univ. Würzburg 1979.
- <sup>3)</sup> *L. Skattelbøl*, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167.
- <sup>4)</sup> *E. T. Marquis* und *P. D. Gardner*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2793.
- <sup>5)</sup> *G. Wittig* und *J. Meske-Schüller*, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 76 (1968).
- <sup>6)</sup> *G. Wittig* und *P. Fritze*, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 82 (1968).
- <sup>7)</sup> *W. R. Moore* und *W. R. Moser*, *J. Org. Chem.* **35**, 908 (1970).
- <sup>8)</sup> *M. Murray* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 963, Thieme, Stuttgart 1977.
- <sup>9)</sup> *W. R. Moore* und *H. R. Ward*, *J. Org. Chem.* **25**, 2073 (1960); *W. R. Moore*, *H. R. Ward* und *R. F. Merrit*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961).
- <sup>10)</sup> *M. Christl*, *G. Freitag* und *G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* **111**, 2307 (1978).
- <sup>11)</sup> *L. A. Paquette* und *R. T. Taylor*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2745.
- <sup>12)</sup> *W. R. Moore* und *W. R. Moser*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5469 (1970).
- <sup>13)</sup> *A. T. Bottini*, *L. L. Hilton* und *J. Plott*, *Tetrahedron*, **31**, 1997 (1975); *A. T. Bottini* und *L. L. Hilton*, *Tetrahedron*, **31**, 2003 (1975).
- <sup>14)</sup> *M. Christl*, *Chem. Ber.* **108**, 2781 (1975).
- <sup>15)</sup> *M. Christl* und *W. Buchner*, *Org. Magn. Reson.* **11**, 461 (1978).
- <sup>16)</sup> *J. B. Stothers*, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York – London 1972. – <sup>16a)</sup> S. 97. – <sup>16b)</sup> Vgl. z. B. Phenylcyclohexan S. 67. – <sup>16c)</sup> S. 57. – <sup>16d)</sup> S. 79.
- <sup>17)</sup> *M. Christl*, *G. Freitag* und *G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* **111**, 2320 (1978).
- <sup>18)</sup> *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 122, Thieme, Stuttgart 1973.
- <sup>19)</sup> *J. B. Stothers* und *C. T. Tan*, *Can. J. Chem.* **54**, 917 (1976).

- <sup>20)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971).
- <sup>21)</sup> M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman und F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3657 (1979) und dort zitierte Lit.
- <sup>22)</sup> D. M. Golden, N. A. Gac und S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2136 (1969); P. J. Krusic, P. Meakin und B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6211 (1974).
- <sup>23)</sup> J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16 (1967).
- <sup>24)</sup> M. Christl und G. Bräntrup, *Chem. Ber.* **107**, 3908 (1974); R. Herbert und M. Christl, *Chem. Ber.* **112**, 2012 (1979).
- <sup>25)</sup> A. B. Strong, Thesis, University of Utah 1971, zitiert in E. F. Mooney, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Bd. 6A, S. 207, Academic Press, New York – London – San Francisco 1975.
- <sup>26)</sup> A. T. Blomquist und J. Kwiatek, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2098 (1951).

[233/79]