

Horst Prinzbach und Marco Thyges

## Phenylsubstituierte Quadricyclanester<sup>1)</sup> Synthese, Thermolyse, Cycloadditionen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 2. Februar 1971)

Die 1.4- und 1.5-Diphenyl-norbornadienester **6a**, **b** und **9a**, **b** sowie einige Dihydroderivate (**18**, **19**) werden synthetisiert. Durch *direkte* Lichtanregung erhält man die entsprechenden Quadricyclane **7a**, **b** und **10a**, **b**, deren thermische Beständigkeit je nach der Stellung der Phenylreste beträchtlich variiert (Pyrolyseverlauf und angenäherte Halbwertszeiten werden bestimmt). Die durch Aceton *sensibilisierte* Photolyse von **6a**, **b** liefert die Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]-hepten-Derivate **31** bzw. **25**, **27**. Nach vorläufigen Befunden ist die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung auch im Falle von **9a**, **b** bevorzugt. Bei der Umsetzung von **7a**, **10b** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester werden die 1:1-Addukte **33a**, **b** bzw. **38** erhalten.

### Phenyl Substituted Quadricyclane Esters — Synthesis, Thermolysis, Cycloadditions

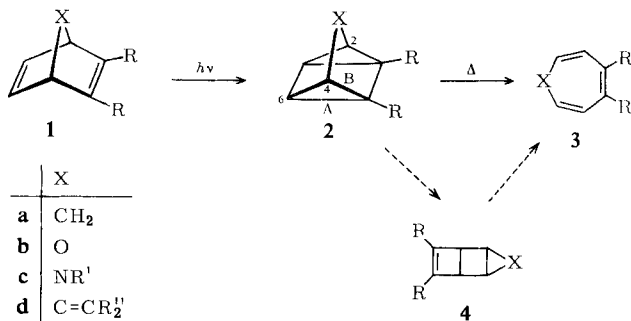
The 1.4- and 1.5-diphenyl substituted norbornadiene esters **6a**, **b**, **9a**, **b** and some dihydro derivatives (**18**, **19**) are synthesized. The corresponding quadricyclanes **7a**, **b**, **10a**, **b** are obtained upon *direct* irradiation. Depending on the position of the phenyl substituents the thermal stability of the quadricyclanes varies considerably; the course of their pyrolysis reaction and approximate half-lives are determined. The *sensitized* (acetone) photolysis of **6a**, **b** leads to the tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptene derivatives **31** and **25**, **27**, resp. Judged by preliminary results the di- $\pi$ -methane transformation is also the favorite pathway in the case of **9a**, **b**. Cycloaddition reactions between **7a**, **10b**, and dimethyl acetylenedicarboxylate or methyl propiolate yield the 1:1 adducts **33a**, **b** and **38**.

Leichtigkeit und Richtung thermischer Isomerisierungsreaktionen in tetracyclischen Verbindungen des Typs **2** — in großer Vielfalt durch  $[2\pi + 2\pi]$ -Photocycloadditionen aus Norbornadienderivaten **1** zugänglich<sup>2)</sup> — werden entscheidend durch die Art der Brücke X bestimmt. Der Isocycclus **2a** ( $R = H$ )<sup>3)</sup> sowie alle bisher untersuchten Deri-

<sup>1)</sup> 44. Mitteil. in der Reihe „Photochemische Umwandlungen“; 43. Mitteil.: M. Klaus und H. Prinzbach, Angew. Chem. **83**, 292 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 273 (1971).

<sup>2)</sup> S. J. Cristol, J. K. Harrington und M. S. Singer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1529 (1966); W. L. Dilling, Chem. Reviews **1966**, 373; R. N. Warrener und J. B. Bremner, Rev. pure appl. Chem. **16**, 117 (1966); H. Prinzbach, ebenda **16**, 17 (1968); H.-D. Scharf, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 216 (1969).

<sup>3)</sup> W. G. Dauben und R. L. Cargill, Tetrahedron [London] **15**, 197 (1961); G. S. Hammond, N. J. Turro und A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4674 (1961).



vate<sup>4)</sup> liefern beim Erhitzen unter Spaltung der Bindungen A die Ausgangsdiene zurück. Die Oxa- (**2b**)<sup>5)</sup> und Azaheterocyclen (**2c**)<sup>6)</sup> hingegen lagern sich — fast ausnahmslos<sup>7)</sup> — in die Heterotropilidene **3b** bzw. **3c** um, ohne daß sich tricyclische Zwischenprodukte (z. B. **4b**, **c**) nachweisen ließen.

Die Erwartung, daß in den Methylenquadracyclanen **2d** die Methylenfunktion die Allylbindungen B soweit schwächte, um die Thermolyse wie bei den Heterocyclen **2b**, **c** bevorzugt im Sinne von **2** → **3** ablaufen zu lassen — so daß über die Sequenz **1** → **2** → **3** also Heptafulvene aus Fulvenen zugänglich würden —, hat sich nicht bestätigt. Nach den bisherigen Befunden beurteilt, reicht diese Aktivierung nicht aus, um den energetischen Vorteil einer Spaltung der Dreiring/Vierringbindungen A kompensieren zu können<sup>8)</sup>.

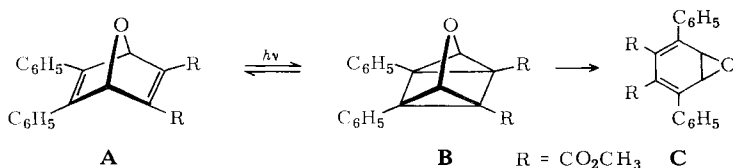
In dieser Arbeit<sup>9)</sup> gehen wir der Frage nach, ob Phenylsubstituenten in den Positionen 2/4 bzw. 2/6 der Quadracyclanester (**2a**) die Isomerisierung in die Tropilidenreihe lenken.

<sup>4)</sup> M. Joyeux, Dissertation, Univ. Lausanne 1969; J. R. Edman, J. org. Chemistry **32**, 2920 (1967); A. A. Gorman und J. B. Sheridan, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2569.

<sup>5)</sup> H. Prinzbach, M. Arguelles und E. Druckrey, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1039 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, Chimia [Aarau] **21**, 469 (1967); P. Deslongchamps und J. Kallos, Canad. J. Chem. **45**, 2235 (1967); E. Payo, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas und G. de Pinto, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2415.

<sup>6)</sup> H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem. **80**, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 67 (1968); R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **51**, 888 (1968); R. C. Bansal, A. W. McCulloch und A. G. McInnes, Canad. J. Chem. **47**, 2391 (1969); H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing, Angew. Chem. **82**, 393 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 377 (1970); H. Prinzbach und D. Stusche, Angew. Chem. **82**, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 799 (1970).

<sup>7)</sup> Mit der zusätzlichen Aktivierung der Vierring/Dreiringbindungen in B durch die Phenylreste wird die Öffnung zu A häufiger als zu C: H. Prinzbach und P. Vogel, Helv. chim. Acta **52**, 396 (1969).

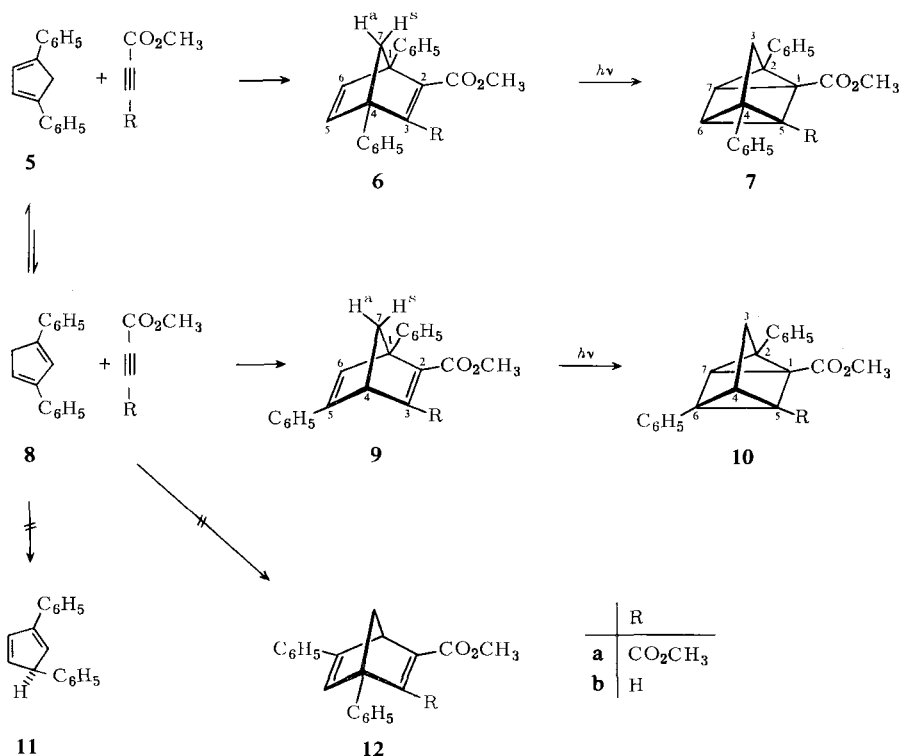


<sup>8)</sup> H. Prinzbach und J. Rivier, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3713; Helv. chim. Acta **53**, 2201 (1970).

<sup>9)</sup> Auszug aus der Dissertation M. Thyes, Univ. Lausanne 1970.

### 1.4-Diphenyl- und 1.5-Diphenyl-norbornadiencarbonsäure-methylester

Die benötigten Norbornadiene **6a**, **b** und **9a**, **b** haben wir wie üblich<sup>10)</sup> aus 1.4-Diphenyl- (**5**) bzw. 1.3-Diphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**8**) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) bzw. Propiolsäure-methylester (PM) gewonnen. Da unter den notwendigen Reaktionsbedingungen **5** und **8** miteinander im Gleichgewicht stehen<sup>11)</sup>, haben wir im Interesse einer gezielten Synthese der einzelnen Substrate die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichtes im Bereich 60–140° NMR-spektrometrisch bestimmt (Tab. 1). Das Produktverhältnis variiert nur geringfügig, das symmetrische Isomere **5** ist stets begünstigt, die dritte Form **11** nicht nachweisbar (NMR-Genauigkeit).



Bei 50° ist die Adduktbildung mit dem reaktiveren Maleinsäureanhydrid sehr viel rascher als die H-Wanderung in den Dienen. Das Verhältnis der stabilen Addukte **13** und **14** — auch

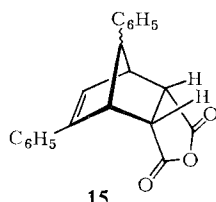
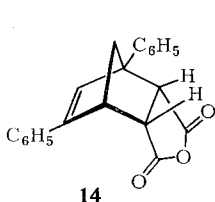
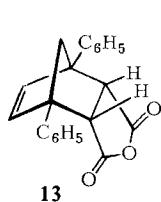
<sup>10)</sup> K. Alder und R. Rühmann, Liebigs Ann. Chem. **566**, 1 (1950); K. Alder, F. Chambers und W. Trimborn, ebenda **566**, 27 (1950); K. Alder und W. Trimborn, ebenda **566**, 58 (1950).

<sup>11)</sup> W. R. Roth, Chimia [Aarau] **20**, 229 (1966); S. McLean und P. Haynes, Tetrahedron [London] **21**, 2329 (1965); V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, ebenda **19**, 1939 (1963); Altaf-ur-Rahman, A. J. Boulton und J. Sandosham, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1163; C. S. Kraihanzel und M. L. Losee, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4701 (1968); W. F. Franklin, C. H. Mack und S. P. Rowland, J. org. Chemistry **33**, 626 (1968); A. J. Ashe III, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1233 (1970).

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes **5**  $\rightleftharpoons$  **8** (Nitrobenzol)

<i>T</i> (°C)	Gleichgewichtseinstellungszeit	% <b>5</b>	% <b>8</b>
60	ca. 45 Std.	71	29
80	ca. 9 Std.	68	32
110	ca. 35 Min.	65	35
140	ca. 5 Min.	61	39

hier findet sich kein Anzeichen für das Auftreten eines aus **11** entstandenen Addukts (**15**) — entspricht recht gut der Zusammensetzung der Isomerenmische **5/8** in Tab. 1.



Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Verdünnung, Temperatur, Verhältnis Dien/Dienophil, Einstellung des Gleichgewichts zwischen **5** und **8** vor der Addition des Dienophils) gelang es, jedes der vier Addukte **6a**, **b** und **9a**, **b** gezielt mit hohem Reinheitsgrad zu synthetisieren. Allzu aufwendige und verlustreiche Trennungsoperationen bei der Herstellung der Substrate ließen sich dadurch umgehen (s. Tab. 7).

Bei der Reaktion zwischen **8** und Propiolsäure-methylester (PM) wird neben **9b** anscheinend kein **12b** gebildet. Für diese Begünstigung des sterisch stärker gehinderten Addukts gibt es zahlreiche Beispiele<sup>12)</sup>. Sie läßt sich auch theoretisch gut begründen. Berechnet man nach Salem<sup>13)</sup> die Interaktionsenergie zwischen den vier reagierenden Zentren, so findet man für **9b** 0.047  $\beta$ , für **12b** aber nur 0.033  $\beta$ <sup>14)</sup>.

Die für die neu hergestellten Norbornadiene typischen Kernresonanz-Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt (vgl. auch Abbild. 3).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte, CCl<sub>4</sub>) und Kopplungskonstanten (*J*, in Hz) der Norbornadiene **6a**, **b** und **9a**, **b**

Verb.	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H <sup>a)</sup>	7-H <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Phenyl	<i>J</i> <sub>3,4</sub>	<i>J</i> <sub>3,7<sup>a</sup></sub>	<i>J</i> <sub>4,7<sup>a</sup></sub>	<i>J</i> <sub>5,6</sub>	<i>J</i> <sub>5,7<sup>s</sup></sub>	<i>J</i> <sub>6,7<sup>s</sup></sub>	<i>J</i> <sub>7,8,7<sup>a</sup></sub>
<b>6a</b>	—	—	ca. 2.6	ca. 2.6	6.99	7.49	6.54 (6)	2.4–2.8 (10)	—	—	—	—	0.6	0.6	6.7
<b>6b</b>	2.29	—	3.09	ca. 2.7	7.22	7.41	6.53 (3)	2.4–2.9 (10)	—	1.0	—	5.1	0.6	0.6	6.3
<b>9a</b>	—	5.54	—	b)	7.21	7.54	6.30 (3) 6.54 (3)	2.3–2.9 (10)	—	—	1.5	—	c)	—	6.7
<b>9b</b>	2.28	5.85– 6.02	—	b)	7.42	7.60	6.54 (3)	2.4–2.9 (10)	3.3	0.8	1.6 <sup>d)</sup>	—	—	c)	6.7

<sup>a)</sup> H<sup>s</sup> ist das Methylenproton auf der Seite der Estergruppe(n).

<sup>b)</sup> Signal vom Multiplett der Phenylgruppen überlagert.

<sup>c)</sup> Nicht bestimmbar.

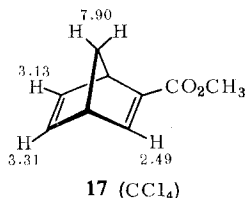
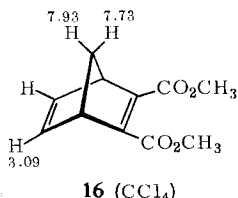
<sup>d)</sup> Im 3-<sup>2</sup>H-Spektrum bestimmt.

<sup>12)</sup> J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 16 (1967).

<sup>13)</sup> L. Salem, J. Amer. chem. Soc. **90**, 543, 553 (1968); A. Devaquet und L. Salem, ebenda **91**, 3793 (1969).

<sup>14)</sup> Herrn Dr. R. Leute danken wir für diese Abschätzungen.

Im Vergleich mit den phenylfreien Norbornadienestern **16** und **17**<sup>15)</sup> sind sämtliche Gerüstprotonen in **6a**, **b** und **9a**, **b** entschirmt. Die paramagnetischen Verschiebungen von  $-0.44$  bis  $-0.74$  ppm (**6a**) bzw.  $-0.20$  bis  $-0.68$  ppm (**6b**) sind in der nach



*Johnson* und *Bovey*<sup>16)</sup> abgeschätzten Größenordnung<sup>17)</sup>. Dabei ist besonders befriedigend (vide infra), daß — in Übereinstimmung mit der aus den Kopplungsverhältnissen abgeleiteten Zuordnung — 7-H<sup>s</sup> nachhaltiger in den diamagnetischen Bereich der Phenylgruppe(n) geraten sollte als 7-H<sup>a</sup>. Die diversen Kopplungskonstanten entsprechen ausnahmslos den für Norbornadiene<sup>18)</sup> bzw. Norbornene<sup>19)</sup> (im Falle von **18**, **19**) bekannten Werten. Speziell die durch Deuterierung gesicherte Kopplung  $J_{3,4} = 3.3$  Hz schließt für das aus **8** und PM bzw. 2H-PM entstandene Addukt eindeutig die Alternativformel **12b** zugunsten von **9b** aus (Abbild. 3). Der Wegfall einer weitreichenden Kopplung im B-Teil des AB-Quartetts von [3-<sup>2</sup>H]-**9b** weist diesen Teil klar 7-H<sup>a</sup> zu.

Die Elektronenspektren der 1,4-Diphenylverbindungen **6a**, **b** decken sich weitgehend mit denen der Norbornadienester **16** und **17** (Abbild. 1). Das Auftreten der langwelligen Schulter bei jeweils ca. 260 nm ist einmal mehr<sup>20a)</sup> an das Vorliegen des 1,4-Dien-Chromophors gebunden, da die Dihydroverbindungen **18a**, **b** deutlich kürzerwellig absorbieren. Die zusätzliche Konjugation der einen Doppelbindung des 1,4-Dien-Chromophors mit einer Phenylgruppe in **9a**, **b** bringt eine beachtliche Rotverschiebung dieser langwelligen Absorption mit sich; auch die Maxima bei 310 nm (Abbild. 2) (**9a**) bzw. 295 nm (**9b**) sind eindeutig Folge einer Wechselwirkung zwischen den beiden formal nicht-konjugierten Doppelbindungen; sie treten z. B. in den Kurvenzügen der zugehörigen Dihydroverbindungen mit Maleinester- bzw. Styrol-Chromophoren (**19**, **20**<sup>20b)</sup>) nicht mehr auf.

<sup>15)</sup> *K. Alder, H. Wirtz und H. Koppelberg*, Liebigs Ann. Chem. **601**, 138 (1956).

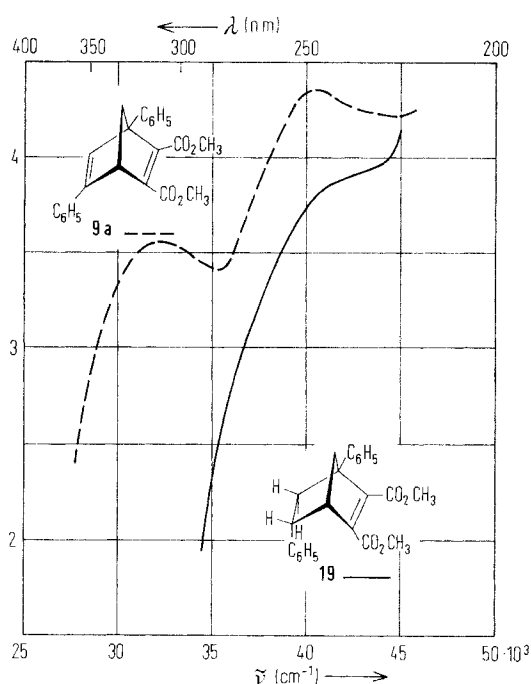
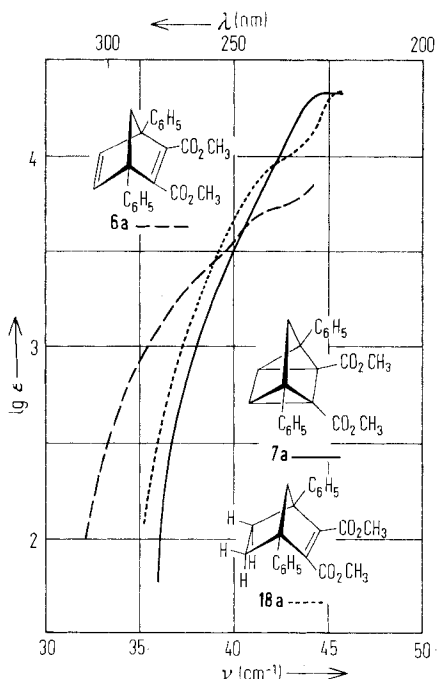
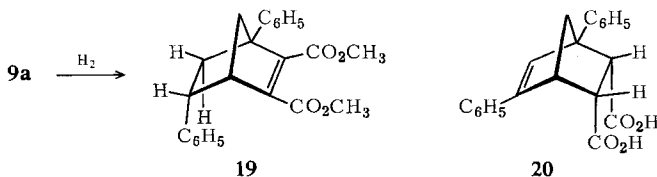
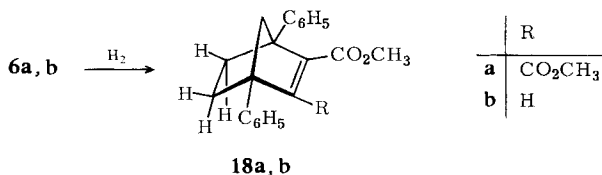
<sup>16)</sup> *J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1, S. 595, Pergamon Press, London 1965.

<sup>17)</sup> Wegen der benachbarten Estergruppen ist für **6a** die Drehbarkeit der Phenylringe in Stellung 1 und 4, für **6b** die Drehbarkeit des Ringes in Stellung 1 eingeschränkt. In der diesen Abschätzungen zugrunde gelegten Orientierung bildet der an C-1 fixierte Phenylring mit den Ebenen C (1)—C (6)—C (5) bzw. C (1)—C (4)—C (7) einen Winkel von 30° bzw. 25°.

<sup>18)</sup> *E. I. Snyder und B. Franzus*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1166 (1964); *P. Laszlo und P. v. R. Schleyer*, ebenda **86**, 1171 (1964); *E. W. Garbisch, jr.*, Chem. Commun. **1968**, 332.

<sup>19)</sup> *B. Franzus, W. C. Baird, jr., N. F. Chamberlain, T. Hines und E. I. Snyder*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3721 (1968); *A. P. Marchand und J. E. Rose*, ebenda **90**, 3724 (1968).

<sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> *R. C. Cookson, J. Dance und M. Godfrey*, Tetrahedron [London] **24**, 1529 (1968), dort frühere Literatur; <sup>20b)</sup> *K. Leppänen*, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A II Chem. **131**, 50 pp (1965), zitierte nach C. A. **64**, 14112 (1966); UV: siehe l. c.<sup>51)</sup>.



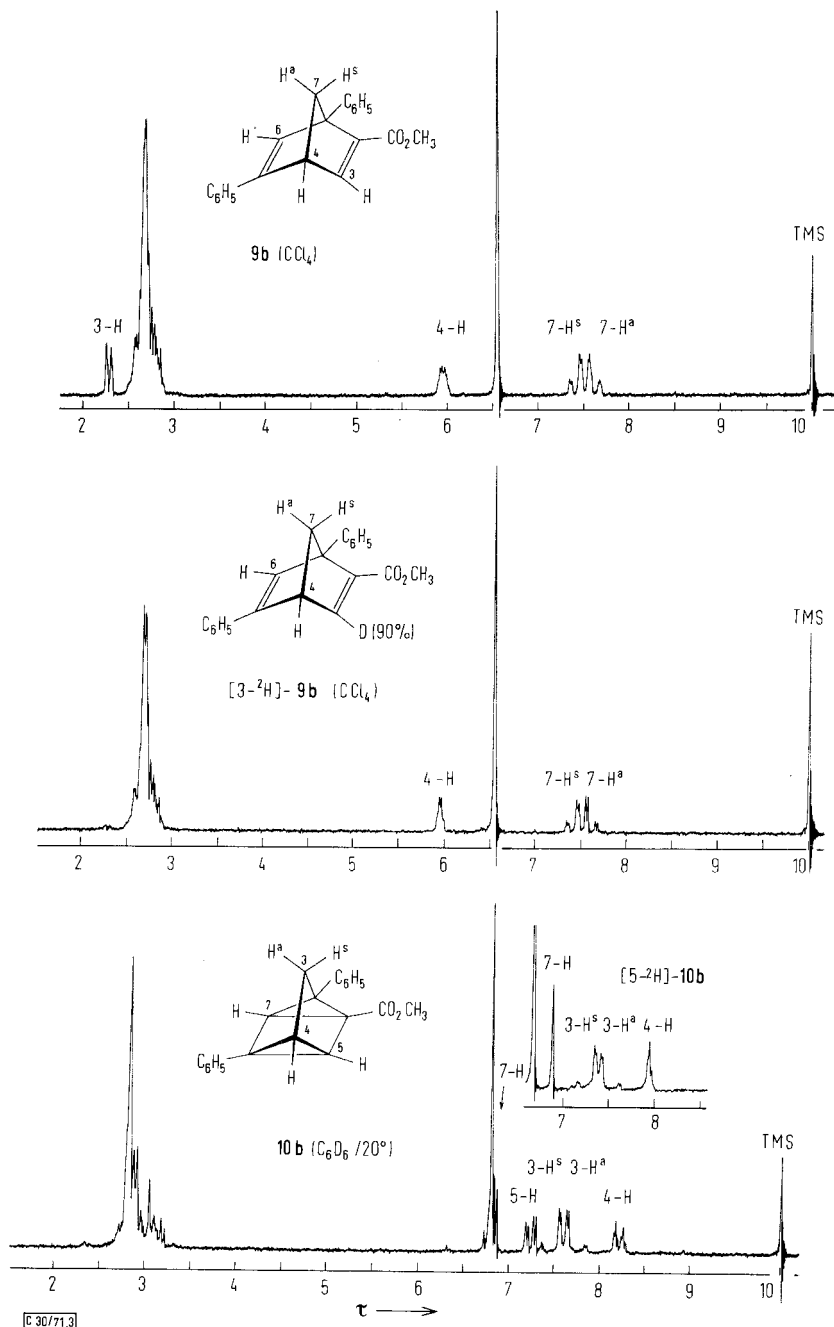
Abbild. 1. Elektronenspektren von **6a** (CH<sub>3</sub>CN), **7a** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) und **18a** (CH<sub>3</sub>CN)

Abbild. 2. Elektronenspektren (CH<sub>3</sub>CN) von **9a** und **19**

### Direkte Belichtung von **6a, b** und **9a, b**

Bei Einstrahlung von Licht mit  $\lambda \geq 290$  nm (Pyrexfilter) in die sauerstoff-freien Äther-Lösungen von **6a, b** ( $-10^\circ$ , ca.  $10^{-2}$  m) verlaufen die Isomerisierungen **6a**  $\rightarrow$  **7a** und **6b**  $\rightarrow$  **7b** praktisch quantitativ<sup>21)</sup>. Wegen der sehr geringen Eigenabsorption der

<sup>21)</sup> Bei **6b** ist die Reinheit des Substrates essentiell für die Spezifität der Reaktion. Eine nicht mehrfach umkristallisierte Probe enthält geringfügige, NMR-spektrometrisch nicht nachweisbare Verunreinigungen, die zu Nebenprodukten (bis 25%) Anlaß geben. Letztere konnten als die Produkte der sensibilisierten Photoreaktion (**25, 27**) identifiziert werden.

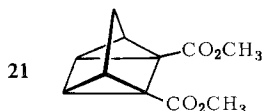


Abbild. 3. NMR-Spektren (60 MHz) der Norbornadiene **9b**, **[3- $^2\text{H}$ ]-9b** ( $\text{CCl}_4$ ) und der Quadricyclane **10b** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), **[5- $^2\text{H}$ ]-10b** ( $\text{CCl}_4$ )

Photoprodukte oberhalb der Filtergrenze ( $\epsilon_{290\text{nm}} < 50$ ) spielt die z. B. bei der 253,7-nm-Anregung bedeutsame  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung<sup>22)</sup> unter Rückbildung von **6a**, **b** keine Rolle. Die 2,4-Diphenyl-quadricyclanester **7a**, **b** lassen sich unzersetzt aus siedendem Methanol umkristallisieren (Reinausbeuten 80–90%).

Auch die an der Abnahme der langwelligen Maxima bei 310 bzw. 295 nm UV-spektrometrisch bequem zu verfolgende Umwandlung der 1,5-Diphenylverbindungen **9a**, **b** ist bei der Verwendung von Licht der Wellenlänge  $\lambda \geq 290$  nm (Pyrex) oder  $\lambda \geq 300$  nm (Filter: methanolisches Kaliumhydrogenphthalat) sehr wahrscheinlich vollständig<sup>23)</sup>. Wegen der geringen thermischen Stabilität der Photoprodukte **10a**, **b** müssen die Belichtungsexperimente sowie sämtliche Manipulationen bei der Aufarbeitung und Reinigung bei ausreichend tiefen Temperaturen erfolgen; selbst dann isolierten wir neben **10a** (s. unten die Halbwertszeiten der thermischen Umwandlung) und **10b** stets wenige Prozent an **9a** und **9b**.

Die Sicherung der Quadricyclan-Strukturen **7a**, **b** und **10a**, **b** bereitet wenig Schwierigkeiten. Die Rückisomerisierung zu **6a**, **b** bzw. **9a**, **b** sowie Verlauf und Ergebnis diverser chemischer Reaktionen (z. B. die später noch besprochenen Cycloadditionen) schließen Skelettlagerungen aus. Die Massenspektren der Quadricyclane **7a**, **b** zeigen im Einklang mit früheren Erfahrungen<sup>8,25)</sup> das gleiche Fragmentierungsverhalten wie die zugehörigen Norbornadiene **6a**, **b**: Die Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  bzw. die Diels-Alder-Retro-Spaltung zu Diphenylcyclopentadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Propiolsäure-methylester dominieren. In den IR-Spektren ist das Fehlen der  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden, in den UV-Spektren das Fehlen der dem 1,4-Dien-System in **6a**, **b** und **9a**, **b** zugesprochenen langwelligen Banden wichtig; für die neuen UV-Maxima zwischen 220–230 nm sollten die Phenylcyclopropan-carbonester-Einheiten verantwortlich sein<sup>26)</sup>. Eine Fülle zusätzlicher Informationen steuern die NMR-Messungen bei. Zum Vergleich haben wir in der Tab. 3 die vor kurzem exakt bestimmten Daten des phenylfreien Quadricyclanesters **21**<sup>28)</sup> mit aufgenommen.



Die durch die Spektren von **10b** und  $[5\text{-}^2\text{H}]\text{-10b}$  (Abbild. 3) eindeutig belegte weitreichende Kopplung  $J_{5,7}$  haben wir in praktisch gleicher Größenordnung schon

<sup>22)</sup> G. Kaupp und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **725**, 52 (1969).

<sup>23)</sup> Die bei 314 nm gemessene Quantenausbeute der Cyclisierung **9b**  $\rightarrow$  **10b** ist mit  $\Phi = 0.65$  beachtlich hoch<sup>24)</sup>. Auch bei der Photolyse von **9b** ist wie bei **6b** peinlich auf den Ausschluß von Verunreinigungen zu achten; verunreinigtes **9b** gibt bis zu 10% des Produktes der sensibilisierten Photolyse.

<sup>24)</sup> G. Kaupp und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **52**, 956 (1969).

<sup>25)</sup> Z. Dolešek, V. Hanus und H. Prinzbach, Angew. Chem. **74**, 902 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 598 (1962).

<sup>26)</sup> Die *cis*-Phenylcyclopropan-carbonsäure weist ein Absorptionsmaximum bei 227 nm auf (Isocetan,  $\epsilon = 2830$ )<sup>27)</sup>.

<sup>27)</sup> R. J. Mohrbacher und N. H. Cromwell, J. Amer. chem. Soc. **79**, 401 (1957).

<sup>28)</sup> H. Prinzbach, J. Rivier und G. Englert, Helv. chim. Acta **53**, 2219 (1970).



Tab. 3. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) und Kopplungskonstanten ( $J$ , in Hz) der Quadricyclane **7a**, **b**; **10a**, **b** und **21**

Verb.	3-H <sup>s</sup> a)	3-H <sup>a</sup>	4-H	5-H	6-H	7-H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Phenyl	$J_{3,4}^{s,4}$	$J_{3,4}^{s,4}$	$J_{3,4}^{a,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$
<b>7a</b>	6.58 <sup>b)</sup>	7.25	—	—	6.92	6.92	6.55 (6)	2.6–2.7 (10)	12.3	—	—	—	—	—	—
<b>7b</b>	6.94 <sup>c)</sup>	7.19	—	7.41	7.84	7.05	6.65 (3)	2.5–3.1 (10)	11.4	—	—	—	5.7	1.7	2.3
<b>10a</b>	7.10 <sup>b)</sup>	7.41	6.81	—	—	6.59	6.45 (3) 6.57 (3)	2.2–2.8 (10)	12.0	1.3	1.3	—	—	—	—
<b>10b</b>	7.29 <sup>c)</sup> 7.51 <sup>d)</sup>	7.46 7.71	7.93 8.22	7.30 7.25	— —	6.88 6.85	6.67 (3) 6.81 (3)	2.5–3.2 (10) 2.5–3.2 (10)	11.7	1.4	1.4	5.0	—	1.6	—
<b>21</b>	7.67 <sup>c)</sup> (7.89)	7.89 (7.67)	7.78	—	7.63	7.63	6.37 (6)	—	11.7	—	—	—	—	—	2.3

a) H<sup>s</sup> ist das Methylenproton auf der Seite der Estergruppe(n). — b) In CDCl<sub>3</sub> (bei 0° für **10a**). — c) In CCl<sub>4</sub> (bei 20° für **10b**). — d) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (20°).

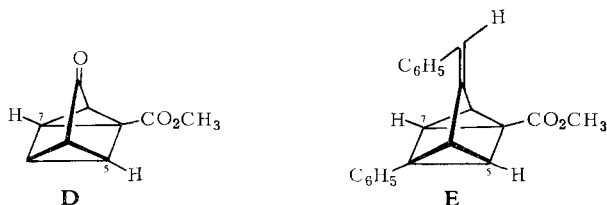
früher gefunden<sup>29</sup>). Zu begründen bleibt die Zuordnung der Methylenprotonen. Da im Unterschied zu den Norbornadienen **6** und **9** hier keine weitreichenden, stereospezifischen Kopplungen wirksam sind, können allein Anisotropieeffekte herangezogen werden. Dennoch scheint uns die Zuordnung von 3-H<sup>s</sup> zu dem jeweils tieferen A-Teil des zugehörigen AB-Spektrums plausibel dadurch belegt, daß das Fehlen der zweiten Estergruppe in **7b** und **10b** eine diamagnetische Verschiebung des tieferen Signals um ca. 0.2–0.4 ppm gegenüber **7a** und **10a** zur Folge hat, während das höhere Signal praktisch lagekonstant bleibt.

Die thermische Umwandlung von **7a**, **b** und **10a**, **b** haben wir NMR-spektrometrisch anhand der Abnahme einiger Schlüsselsignale verfolgt und die Halbwertszeiten der Tab. 4 bestimmt. Beurteilt nach diesen nur in der Größenordnung zuverlässigen Abschätzungen sind die 2.4-Diphenyl-quadricyclane **7a**, **b** eher noch etwas beständiger als ihre phenylfreien Analogen<sup>30</sup>), während die 2.6-Diphenyl-Analogen **10a**, **b** deutlich labiler sind.

Tab. 4. Halbwertszeiten der thermischen Zersetzung der Diphenylquadricyclanester **7a**, **b** und **10a**, **b**

	$t_{1/2}$ (Min.)	Temp. (°C)	Lösungsmittel
<b>7a</b>	ca. 210	140	Nitrobenzol
<b>7b</b>	ca. 25	140	Nitrobenzol
<b>10a</b>	ca. 22	30	Chloroform
<b>10b</b>	ca. 35	66	Tetrachlorkohlenstoff

<sup>29</sup>) Im Quadricyclanon **D**<sup>28)</sup> bzw. Methylenquadricyclan-Derivat **E**<sup>8)</sup> wird eine Kopplungskonstante  $J_{5,7}$  von 1.4 bzw. 1.6 Hz gemessen.



<sup>30</sup>) Die in Perchlorbutadien für den Quadricyclandiester **21** bei 142.4° und für den Quadricyclanmonoester bei 144° gemessenen Halbwertszeiten der Isomerisierung zu **16** bzw. **17** betragen ca. 80 bzw. 14 Min.<sup>31)</sup> Im Temperaturbereich 132.0–166.2° folgt die Reaktion **21** → **16** bis zu ca. 90% Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Mit  $E_a = 27$  kcal/Mol ( $A = 2.4 \cdot 10^{10}$  sec<sup>-1</sup>) ist die Aktivierungsenergie kleiner als im Falle des analogen Quadricyclandinitrils<sup>32)</sup>.

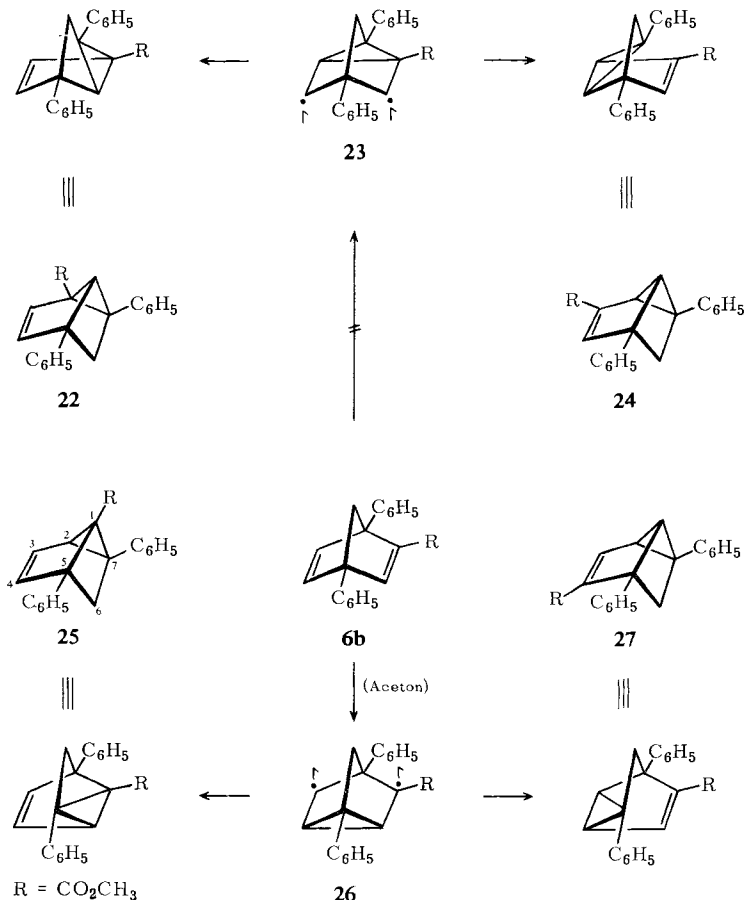
<sup>31)</sup> W. Eberbach, M. Joyeux und H. Prinzbach, nicht publizierte Ergebnisse.

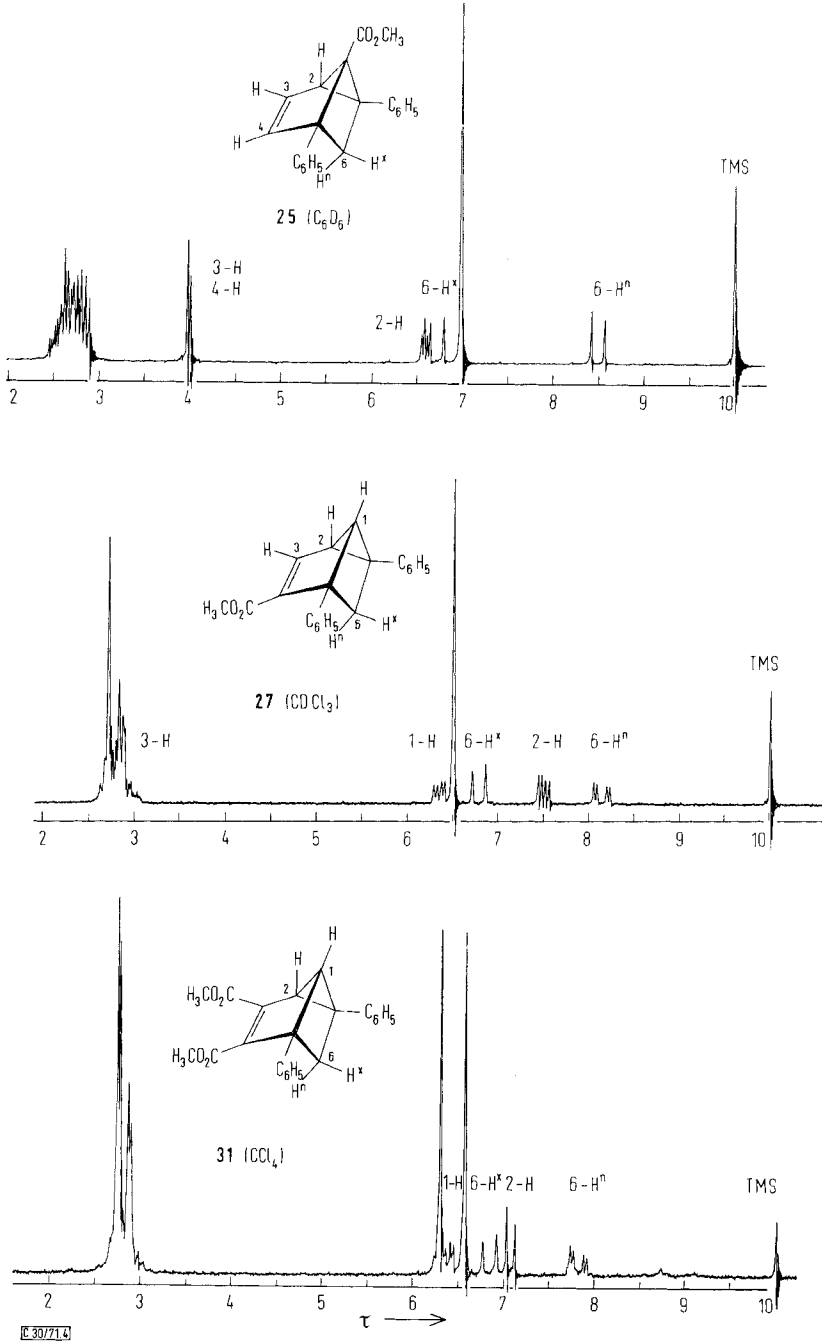
<sup>32)</sup> J. R. Edman, J. org. Chemistry **32**, 2920 (1967).

Im Falle der bei 120–130° pyrolysierten 1,4-Diphenyl-Derivate **7a**, **b** ist das Ergebnis ziemlich komplex. Durch Kristallisation werden 55–65% der zugehörigen Norbornadiene **6a**, **b** gewonnen. Chromatographisch können in der Mutterlauge neben **6a**, **b** jeweils mindestens zwei weitere, mengenmäßig unbedeutende Komponenten nachgewiesen werden, auf deren Identifizierung wir aber verzichtet haben (die Diene **6a**, **b** sind unter den Reaktionsbedingungen stabil). Die bereits bei 30° ausreichend rasche Pyrolyse von **10a** verläuft ziemlich einheitlich zu **9a**. Das Dien **9b** ist auch die Hauptkomponente des im Verhältnis 3 : 2 bei **10b** isolierten Isomeren-gemisches. Die zweite Verbindung ist identisch mit einem Produkt der durch Aceton sensibilisierten Photolyse von **9b**; es handelt sich mit Sicherheit um ein Tricyclo-[3.2.0.0,2,7]hepten-Derivat, für welches jedoch die Stellung der drei Substituenten noch nicht eindeutig feststeht.

### Sensibilisierte Belichtung von **6a**, **b**

In den Norbornadienestern **6a**, **b** und **9a**, **b** sind die Phenylreste so platziert, daß sie auf der Diradikal-Stufe (z. B. **23**, **26**, **29**) die ansonsten bei nicht-anellierten Nor-





Abbild. 4. NMR-Spektren (60 MHz) der Tricycloheptene **25** ( $C_6D_6$ ), **27** ( $CDCl_3$ ) und **31** ( $CCl_4$ )

bornadien-Derivaten seltene Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung<sup>33)</sup> begünstigen sollten. Wir haben deshalb die Chancen dieser Umlagerungen bei Sensibilisierung mit Aceton in **6a**, **b** abgesteckt.

Bei der Belichtung von 2.0 g **6b** mit dem pyrex-gefilterten Licht eines Q 81 Hg-Hochdruckbrenners in 320 ccm Aceton ( $-10^\circ$ ) ist **6b** laut NMR-Kontrolle nach ca. 5 Std. völlig umgesetzt. Durch Chromatographie isoliert man drei Produkte, I (blaßgelbes Öl), II (farblose Kristalle, Schmp.  $99-101^\circ$ ) und III (farblose Kristalle, Schmp.  $114-116^\circ$ ) in Ausbeuten von 55–60%, 20–25% und 6–8%, die sämtlich mit **6b** isomer sind (Elementaranalyse, Massenspektrum). III war das Quadricyclan **7b**.

Für I und II standen in erster Linie die vier aus den einfach überbrückten Diradikalen **23** und **26** hervorgehenden Tricyclo[3.2.0.<sup>02,7</sup>]hepten-Strukturen **22**, **24**, **25** und **27** zur Diskussion, die sich sämtlich nur durch die Stellung des Methoxycarbonyl-Restes unterscheiden. Bei dem energetischen Vorteil von **26** gegenüber **23**<sup>34)</sup> waren indes **25** und **27** erste Wahl. Diese wird durch die nachfolgenden Daten gerechtfertigt.

Das NMR-Spektrum von I (Abbild. 4, Tab. 5) weist zwischen  $\tau$  3.84 und 4.10 ein Multiplett für zwei olefinische Protonen auf, was die an der C=C-Doppelbindung substituierten Tricyclen **24** und **27** ausschließt. Für die Entscheidung zwischen **22** und **25** sind die Kopplung der olefinischen Protonen ( $\Sigma J_{2,3} + J_{2,4} = 4.0$  Hz) sowie das Fehlen einer weitreichenden Kopplung von 6-H<sup>n</sup> maßgebend. Beide Tatbestände sind mit **22** nicht vereinbar.

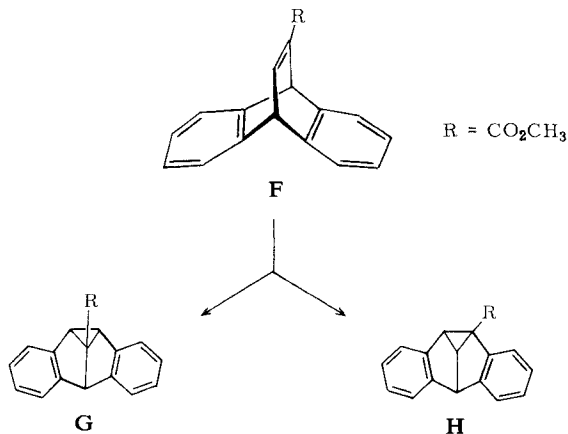
Tab. 5. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) und Kopplungskonstanten ( $J$ , in Hz) der Tricycloheptene **25**, **27** und **31**

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-H	6-H <sup>x</sup>	6-H <sup>n</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Phenyl	$J_{1,2}$	$J_{1,6^n}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{6^x,6^n}$
<b>25</b> <sup>a)</sup>	—	6.58	3.84	— 4.10	6.72	8.48	6.98 (3)	2.4–3.0 (10)	—	—	$\Sigma = 4.0$	—	9.1
<b>27</b> <sup>b)</sup>	6.35	7.50	<sup>d)</sup> —	—	6.80	8.14	6.51 (3)	2.5–3.1 (10)	4.9	2.2	2.7	—	9.0
<b>31</b> <sup>c)</sup>	6.38	7.06	—	—	6.84	7.81	6.30 (3) 6.57 (3)	2.4–3.1 (10)	5.3	2.3	—	—	9.0

<sup>a)</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. — <sup>b)</sup> In CDCl<sub>3</sub>. — <sup>c)</sup> In CCl<sub>4</sub>. — <sup>d)</sup> Signal vom Multiplett der Phenylgruppen überlagert.

<sup>33)</sup> H. E. Zimmerman und C. O. Bender, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4366 (1970), und frühere Mitteilungen.

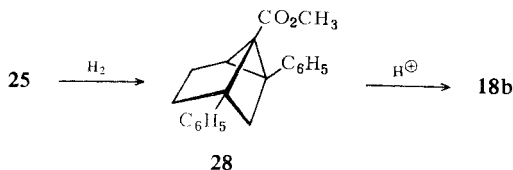
<sup>34)</sup> Die dirigierende Wirkung einer Estergruppe wird eindrucksvoll durch die mit Aceton sensibilisierte Photoreaktion des Dihenzobarbelenmonoesters **F** dokumentiert; der Anteil an **H** neben **G** beträgt höchstens 5%<sup>35)</sup>.



Die Richtigkeit dieser Interpretation und damit der Struktur **25** für **I** findet eine zusätzliche Stütze in der Analyse des NMR-Spektrums von **I** (Abbild. 4, Tab. 5), die nur die Struktur **27** zuläßt. Laut Integration unterliegt dem breiten Aromatenmultipllett das Signal eines — stark entschirmten — olefinischen Protons; dessen Kopplung mit 2-H von 2.7 Hz legt die Stellung der Estergruppe an der C=C-Doppelbindung wie in **27** fest (womit **24** entfällt). Anders als bei **25** ist der B-Teil des den geminalen Protonen 6-H<sup>n</sup>, 6-H<sup>x</sup> zugehörigen Doppeldoublets (erkennlich an der großen Kopplungskonstante von 9.0 Hz) durch Wechselwirkung mit 1-H aufgespalten. In Analogie zu den Kopplungsverhältnissen im unsubstituierten und anellierten Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-Gerüst<sup>36)</sup> wird der B-Teil 6-H<sup>n</sup> zugewiesen. Daß bei dieser aus den Kopplungsverhältnissen abgeleiteten Analyse das 1-H-Signal tiefer liegt als das allylische 2-H-Signal, ist nur auf den ersten Blick überraschend<sup>38)</sup>.

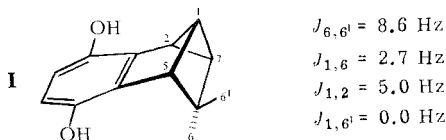
In einem erwarteten Ausmaß wirkt sich die unterschiedliche Anordnung der Methoxycarbonyl-Gruppe in **25** und **27** auf die Elektronenspektren aus. Während **25** eine Schulter bei 242 nm (Äthanol,  $\epsilon = 8000 - 9000$ )<sup>39)</sup> aufweist, führt die Konjugation der Estergruppe mit dem Phenylvinylcyclopropan-Chromophor in **27** zu einem rotverschobenen Maximum bei 271 nm (Äthanol,  $\epsilon = 9600$ )<sup>40)</sup>.

Der an der C=C-Doppelbindung nicht substituierte Tricyclus **25** läßt sich, wenn nicht spezifisch, so doch selektiv zu **28** absättigen. Die Dihydroverbindung **28** wird durch Chromatographie des nach Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff anfallenden Hydriergemisches und Kristallisation aus n-Hexan zu ca. 60% kristallin gewonnen.

**28**

<sup>35)</sup> E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2882 (1966); P. W. Rabideau, J. B. Hamilton und L. Friedman, ebenda **90**, 4465 (1968); H. E. Zimmerman, R. S. Givens und R. M. Pagni, ebenda **90**, 6096 (1968); vgl. auch H. Prinzbach und E. Druckrey, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2959; W. Auge, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1970.

<sup>36)</sup> Für die Beurteilung des Aussagewertes der für die Tricycloheptene **25**, **27** und **31** bestimmten Kopplungsparameter ist die sehr gute Übereinstimmung mit den für anellierte Derivate wie z. B. **I** vor kurzem publizierten Daten wertvoll<sup>37)</sup>; vgl. auch l. c.<sup>40)</sup>.



<sup>37)</sup> M. G. Waite, G. A. Sim, C. R. Olander, R. J. Warnet und D. M. S. Wheeler, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7763 (1969).

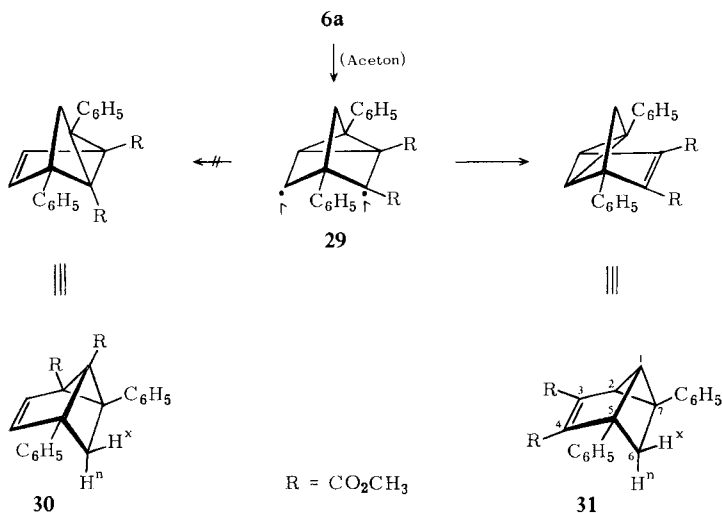
<sup>38)</sup> W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach, Helv. chim. Acta **53**, 1235 (1970).

<sup>39)</sup> Das nur in Form eines zähflüssigen Öls isolierte **25** enthält geringfügige Verunreinigungen; der Extinktionskoeffizient kann deshalb nur in dieser Genauigkeitsgrenze angegeben werden.

<sup>40)</sup> Das unsubstituierte Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten hat ein UV-Maximum bei 215 nm (n-Hexan,  $\epsilon = 250$ ); P. R. Story, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3347 (1961); siehe auch l. c.<sup>26)</sup>.

Die Erhaltung des Cyclopropanringes ist im UV-Spektrum (Äthanol;  $\lambda_{\max}$  235 nm (Schulter,  $\epsilon = 8200$ ); 220 ( $\epsilon = 15300$ )) angezeigt und durch die NMR-Daten (exp. Teil) eindeutig bewiesen. **28** teilt mit anderen „Trisequanen“ die große Umlagerungstendenz in das Norbornen-Gerüst<sup>41)</sup>. Perchlorsäure oder Schwefelsäure in Acetonitril löst eine rasche Isomerisierung von **28** zu dem durch Hydrierung des Norbornadiens **6b** ebenfalls hergestellten **28b** aus. Offensichtlich ist auf dem Weg von **28** zu **18b** eine Wagner-Meerwein-Umlagerung dazwischengeschaltet<sup>42)</sup>.

Die acetone-sensibilisierte Photolyse des Diesters **6a** ist vergleichbar rasch. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch lassen sich das Quadricyclan **7a** (8%) und der Tricyclus **31** (50–55%) gewinnen. Wegen seiner Zersetzlichkeit konnten wir **31** nur ca. 90proz. rein erhalten.



Das NMR-Spektrum einer solchen Probe (Abbild. 4, Tab. 5) macht die nahe Verwandtschaft zu **27** evident. Die zusätzliche Estergruppe in **31** bedingt eine Verschiebung der 2-H- und 6-H<sup>n</sup>-Signale nach tieferem Feld und die Verringerung der Multiplizität des 2-H-Signals.

Die generelle Zersetzlichkeit der Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-Derivate erschwert den Nachweis eventuell in geringer Menge gebildeter Nebenprodukte. So läßt sich nicht ausschließen, daß während der langwierigen chromatographischen Trennungsoperationen in geringer Menge vorliegende Produkte sich völlig zersetzen. Speziell im Fall der Photolyse von **6a** glauben wir jedoch, daß wir bei der NMR-Analyse des Rohproduktes einen 5% übersteigenden Anteil an **30** hätten sehen können. Der Bereich, in welchem die olefinischen Signale von **30** liegen sollten (ca.  $\tau$  4), war frei von Absorptionen.

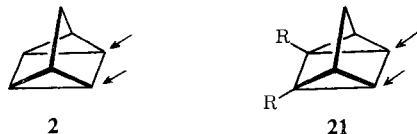
Erste sensibilisierte Photolyseexperimente mit den 1,5-Diphenyl-norbornadienen **9a, b** lassen keinen Zweifel daran, daß auch hier Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-Verbindungen die Hauptprodukte sind.

<sup>41)</sup> H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, J. Amer. chem. Soc. **88**, 864 (1966); A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, ebenda **88**, 3133 (1966); J. J. Tufariello und R. J. Lorence, ebenda **91**, 1546 (1969); J. Lhomme, A. Diaz und S. Winstein, ebenda **91**, 1548 (1969).

<sup>42)</sup> D. G. Farnum und G. Mehta, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3256 (1969).

## Cycloadditionen mit **7a** und **10b**

Das Quadricyclan **2** addiert dienophile Partner ziemlich unterschiedlicher Reaktivität stereospezifisch von der *exo*-Seite her an den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen der Bis-homocyclobutadien-Untereinheit<sup>43)</sup>; im Diester **21** erfolgt der Angriff der elektronenarmen Partner an den unsubstituierten Positionen<sup>44)</sup>.



Einer der Beweggründe für die Synthese der phenyl-substituierten Quadricyclanester **7a**, **b** und **10a**, **b** war der präparativ-synthetische Aspekt, diesen bislang exklusiven Verlauf der Cycloadditionen modifizieren zu können.

In Kenntnis des Verhaltens von **21** war es eine wenig riskante Prognose, daß Dienophile wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester sich an **7a** bevorzugt an die substituentenfreien Positionen 6/7 addieren sollten. Experimentell war zu prüfen, ob mit dem *exo*-Angriff zu **33** der *endo*-Angriff zu **34** (oder Folgeprodukten wie **35**, **36**) konkurrieren kann.

Im Temperaturbereich von 100–120° setzt sich **7a** sowohl mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als auch mit dem weniger reaktiven Propiolsäure-methylester – wenn auch langsam – um. Neben etwas polymerem Material und Anteilen der bei der Thermolyse auftretenden Produkte isoliert man zu 50% nur einen Typ von 1:1-Addukten; diese sind spektroskopisch und durch die Umwandlungsreaktionen als **33a** bzw. **33b** identifiziert.

Da die NMR- und UV-Daten (Tab. 6) nach Berücksichtigung der Phenylreste von den Daten der phenylfreien Addukte unwesentlich abweichen, seien nur zwei Punkte kommentiert. Die *exo*-Anordnung des Cyclobuten-Ringes und gleichzeitig die Zuordnung von 9-H<sup>a</sup> basiert hier auf der weitreichenden Kopplung von 9-H<sup>a</sup> mit 2-H und 5-H. Die Argumentation für **33** und gegen **32** folgt den schon früher herangezogenen Kriterien<sup>45)</sup>:

Mit R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> sind die zwei Strukturen **32** und **33** identisch, die dazu führenden Bildungswege mithin nicht unterscheidbar. Mit R' = H hingegen kann anhand der Kopplungsparameter des olefinischen Signals eine eindeutige Aussage getroffen werden. Die für das Propiolerster-Addukt mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten aufgeklärten Kopplungsverhältnisse (Tab. 6), insbesondere die Kopplungen des olefinischen Protons mit zwei allylischen Protonen, sind mit der Struktur **33**<sup>46)</sup>, nicht aber mit **32** zu vereinbaren. Die tetracyclischen Alternativen **34**, an denen wir besonders interessiert waren, werden der Kopplungskonstante der geminalen Protonen von ca.

<sup>43)</sup> C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4273 (1966).

<sup>44)</sup> W. Eberbach und H. Prinzbach, Chimia [Aarau] **21**, 588 (1967); Helv. chim. Acta **50**, 2490 (1967); G. Kaupp und H. Prinzbach, Chem. Ber. **104**, 182 (1971).

<sup>45)</sup> H. Prinzbach, M. Arguelles, P. Vogel und W. Eberbach, Angew. Chem. **79**, 1103 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1070 (1967); H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem. **80**, 699 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 727 (1968).

<sup>46)</sup> I. Fleming und D. H. Williams, Tetrahedron [London] **23**, 2747 (1967); E. A. Hill und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2047 (1967).

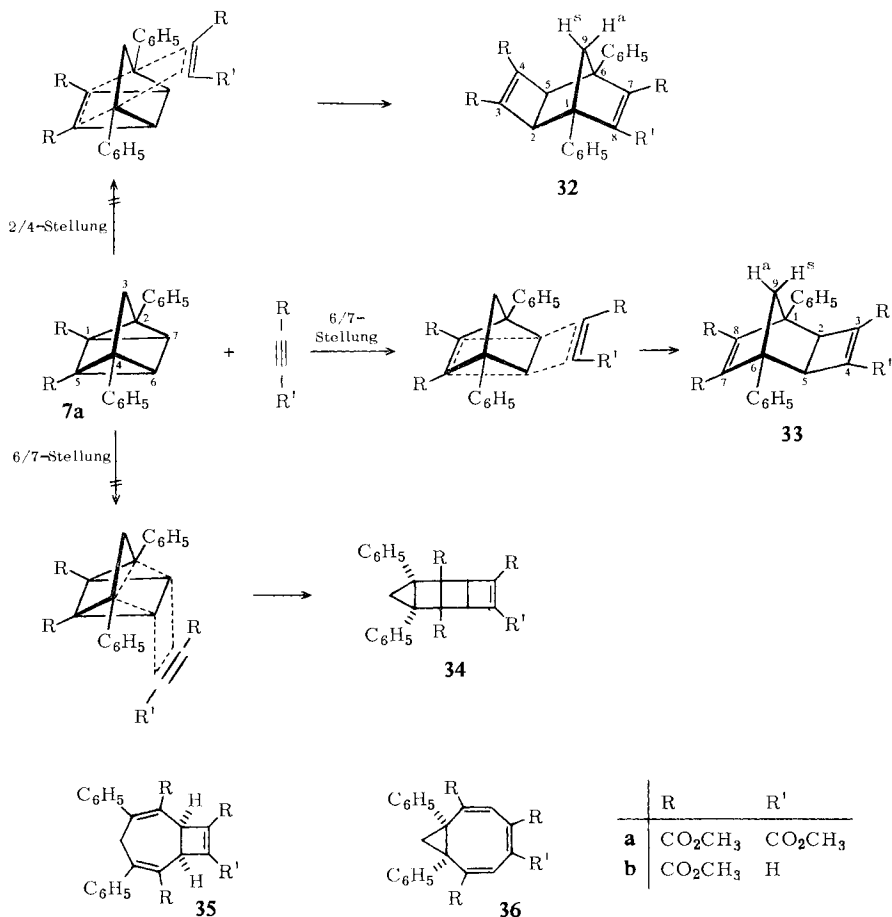
Tab. 6. NMR-, UV-, MS-Daten der Addukte **33a**, **b** und **38**

Verb.	NMR ( $\tau$ -Werte); $J$ (Hz)										UV <sup>a)</sup> (nm, $\epsilon$ )	MS <sup>b)</sup> ( $m/e$ )
	2-H	4-H	5-H	6-H	8-H	9-Ha	9-Hs	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Phenyl			
<b>33a</b>	6.17 <sup>e)</sup>		6.17			7.14	7.62	6.51 (6) 6.57 (6)	2.3–2.9 (10)	$J_{2,9^a} = J_{5,9^a} = 1.4$ $J_{9^s,9^a} = 10.2$	232 (Schulter, 12300)	502 (M <sup>+</sup> )
<b>33b</b>	6.05 <sup>d)</sup>	3.14	6.57			7.45	7.89	6.71 (3) 6.80 (3) 6.85 (3)	2.3–3.0 (10)	$J_{2,4} = 1.2$ ; $J_{4,5} = 1.0$ $J_{2,5} = 3.4$ $J_{2,9^a} = J_{5,9^a} = 1.3$ $J_{9^s,9^a} = 10.0$	230 (Schulter, 12800)	444 (M <sup>+</sup> )
<b>38</b>	c)		6.74 <sup>e)</sup>	(~6.6) <sup>f)</sup>	2.94	7.96	7.60	6.12 (3) 6.45 (3) 6.63 (3)	2.3–2.9 (10)	$J_{6,9^a} = 1.8^g$ $J_{9^s,9^a} = 9.9$	259 (20000) 295 (Schulter, 1850)	444 (M <sup>+</sup> )

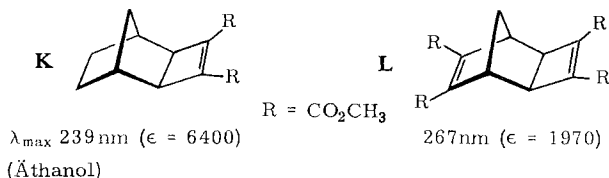
a) In C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. — b) Ausführliche MS-Daten im exp. Teil. — c) In CDCl<sub>3</sub>. — d) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.e) Fehlt im Addukt mit [5-<sup>2</sup>H]-10b. — f) Vom Estersignal bei  $\tau$  6.63 überlagert. — g) Im Addukt mit [5-<sup>2</sup>H]-10b bestimmt.



10 Hz nicht gerecht; für Dreiringe sind sehr viel kleinere Werte typisch. Der letzte Einwand gilt auch für das Homocyclooctatetraen **36**; gegen **35** und **36** sprechen zudem die Elektronenspektren, die lediglich Schultern bei 232 bzw. 230 nm erkennen lassen<sup>47)</sup>.



47) Vgl. das Absorptionsspektrum des Norbornenesters **18a** (Abbild. 1) und des Tricyclononendiester **K**<sup>48)</sup>. Das im UV-Spektrum des den Addukten **33a, b** entsprechenden Tetraesters **L** registrierte und auf eine  $\sigma$ -Kopplung zwischen den beiden formal isolierten C=C-Doppelbindungen zurückgeführte<sup>49a)</sup> relativ langwellige Maximum wird in den Spektren von **33a, b** möglicherweise überdeckt.

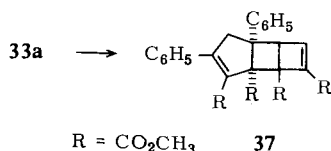


48) Herrn Dr. W. Eberbach haben wir für die Daten von **K** zu danken.

49) 49a) R. C. Cookson, J. Henstock und J. Hudec, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1060 (1966);

49b) W. Eberbach und H. Prinzbach, Chimia [Aarau] **22**, 502 (1968).

Das Ergebnis von Photolysestudien mit **33a** hatten wir schon früher kurz mitgeteilt<sup>(49b)</sup>. **33a** verhält sich bei der direkten Lichtanregung wie bei der sensibilisierten und bildet über eine „Photo-Cope“-Umlagerung den Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nonadien-tetraester **37**.

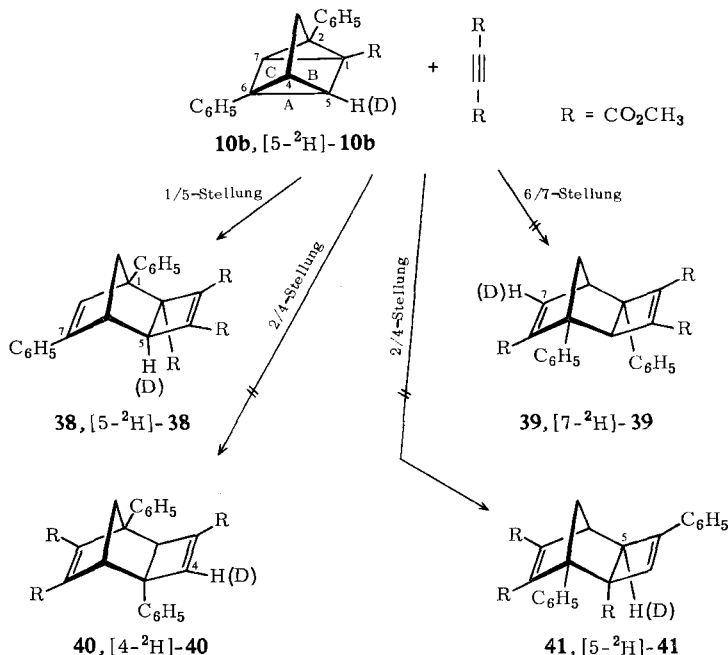


Über diese Photoumlagerungen in fixierten 1,5-Dienen wie **33a** werden wir noch ausführlich berichten<sup>(50)</sup>.

Acetylendicarbonester und Propiolester addierten sich an **10a** unterhalb 0° in 14 Tagen nicht. Bei raschem Aufwärmen erfolgte nur Isomerisierung zu **9a**.

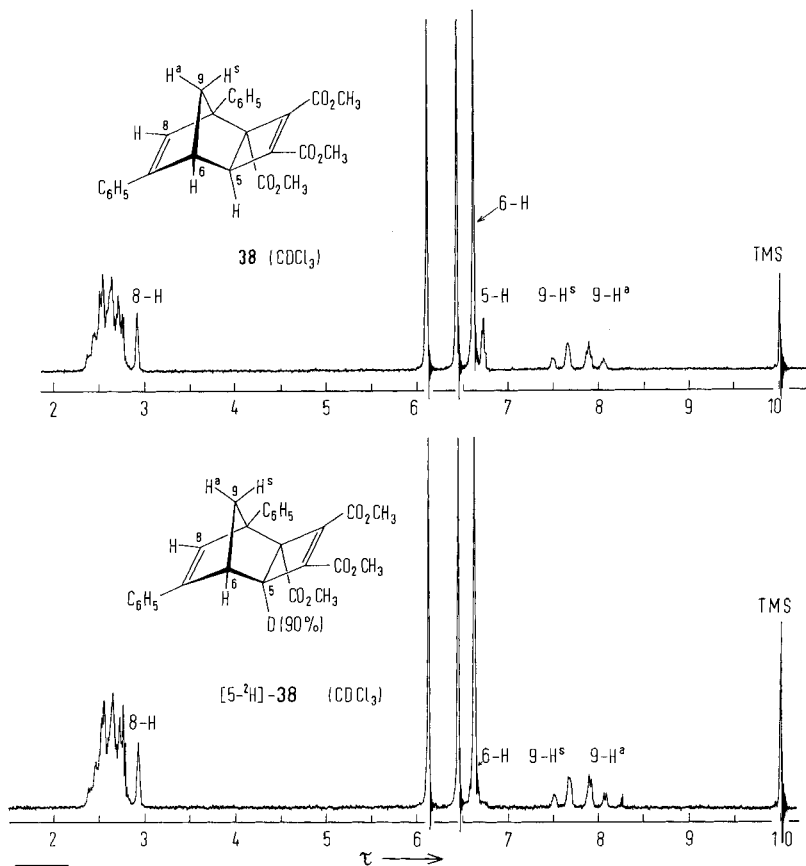
Der Monoester **10b** ist viel beständiger als **10a**; in zehnfachem Acetylendicarbonester-Überschuß ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gelöst, kann er 12 Tage bei 20° gehalten werden, ohne daß die thermische Umwandlung zu **9b** stört. Laut NMR-Kontrolle entsteht nur ein einziges Addukt, Rohausbeute 65–70%.

Da in **10b** beide Seiten der Bis-homocyclobutadien-Struktureinheit substituiert sind, mußten für dieses Addukt auch die bei **7a** nicht realisierten Reaktionswege in Betracht gezogen werden. Die aus einem Angriff auf die Zentren 6/7 und 2/4 resultierenden Strukturen **39**, **40** und **41** scheiden allerdings aus. Daß es sich bei dem Addukt vielmehr um **38** handelt, läßt sich durch die UV- und NMR-Messungen belegen. Das sehr intensive Absorptionsmaximum bei 259 nm ( $\epsilon = 20000$ ) kann nicht von einem



<sup>(50)</sup> W. Eberbach und H. Prinzbach, in Vorbereitung.

Malein- oder Acrylsäureester-Chromophor (wie in **39**, **40**) herrühren; die Extinktion ist zu hoch, als daß eine  $\sigma$ -gekoppelte Wechselwirkung zwischen solchen Chromophoren Anlaß des Maximums sein könnte<sup>47)</sup>. Der Styrol-Chromophor in **38** und **41** hingegen erklärt Lage und Intensität dieses Maximums<sup>51)</sup>. Im NMR-Spektrum des aus [5-<sup>2</sup>H]-**10b** hergestellten Adduktes (Abbild. 5) ist das olefinische Signal noch in voller Intensität vorhanden (es sollte in [7-<sup>2</sup>H]-**39** und [4-<sup>2</sup>H]-**40** nicht auftreten); die Halbwertsbreite dieses olefinischen Signals wird durch die Deuterierung nicht beeinflußt, was eindeutig gegen **41** spricht. Die Vereinfachung des B-Teils des AB-Spektrums nach der Deuterierung rechtfertigt auch dessen Zuordnung zu 9-H<sup>a</sup>.



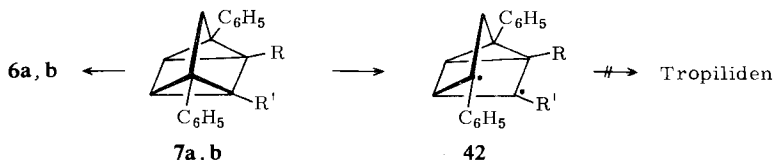
Abbild. 5. NMR-Spektren (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Addukte **38** und [5-<sup>2</sup>H]-**38**

### Anmerkungen

Eines der erklärten Ziele dieser Arbeit, durch Phenylsubstituenten in den Positionen 2/4 (bzw. 2/6) der Quadricyclanester **2a** deren thermische Isomerisierung zu Tropiliden-Derivaten zu bewirken, wurde nicht erreicht. Die Isomerisierung von **7a**, **b** und **10a**, **b** zu den Ausgangsdienen **6a**, **b** und **9a**, **b** bleibt, wenn nicht der ausschließliche

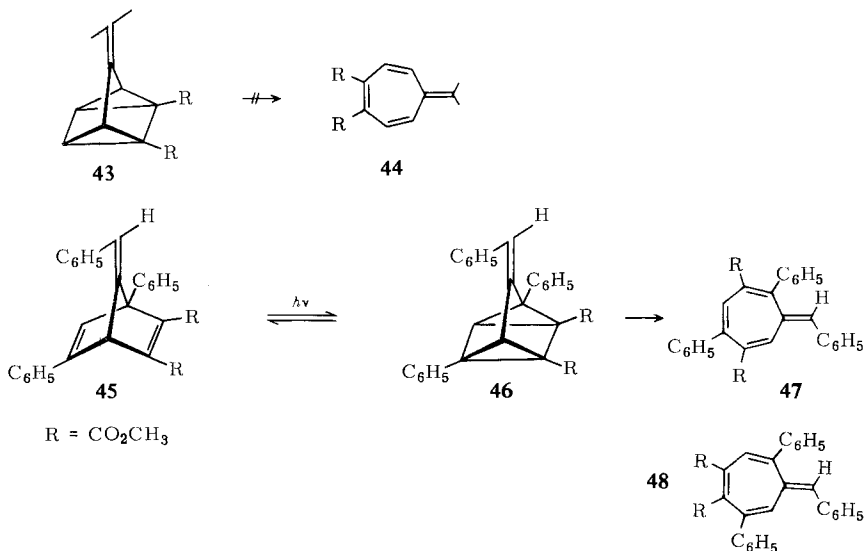
<sup>51)</sup> Beispielsweise wurde für **20** (20b) ein Maximum bei 263 nm ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\epsilon = 19400$ ) gemessen.

(10b), so doch der häufigste Reaktionsweg<sup>52)</sup>. Allerdings fallen gerade im Falle der für die Tropiliden-Bildung besonders prädestinierten 2,4-Diphenyl-quadricyclane **7a**, **b** neben **6a**, **b** 35–45% vornehmlich polymere Nebenprodukte an<sup>53)</sup>.



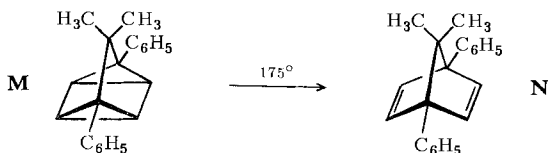
Es sei daran erinnert, daß eine C=C-Doppelbindung in Position 3 des Quadricyclanesters **2d** (**43**) den Pyrolyseverlauf sehr kompliziert und Heptafulven-Derivate (**44**) auf diese Weise nicht synthetisiert werden können<sup>8)</sup>.

Der kombinierte Einfluß von allylischer C=C-Doppelbindung und Phenylsubstitution in **46** führt nach jüngsten Befunden dazu, daß neben 5–7% des Norbornadiens **45** und polymerem Material ca. 35–40% eines Heptafulvens (**47** oder **48**) auftreten<sup>54)</sup>.



Mit den Sensibilisierungs-Experimenten haben wir den experimentellen Nachweis erbracht, daß durch geeignete Hilfestellung auf den nach jeweils einfacher Überbrück-

<sup>52)</sup> Bei 175° lagert sich das 2,4-Diphenyl-quadricyclan **M** zum Norbornadien **N** um: L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1765 (1970).



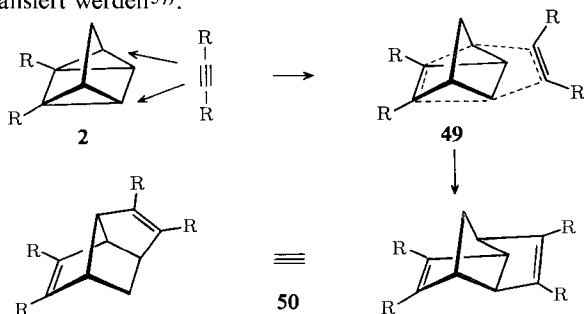
<sup>53)</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, daß — wie bei **10b** tatsächlich beobachtet — tricyclische Isomere wie **25**, **27** und **31** auch bei der Pyrolyse entstehen. Kontrollversuche haben erkennen lassen, daß diese gespannten Tricyclen unter den Bedingungen der Pyrolyse von **7a**, **b** nicht beständig sind.

<sup>54)</sup> H. Prinzbach und M. Thyes, unpublizierte Ergebnisse.

kung erreichten Intermediärstufen **26**, **29** die Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung auch in nicht-annelierten Norbornadien-Derivaten zum Zuge kommt. Wegen der hohen Eigenabsorption der Substrate **6a**, **b** und **9a**, **b** im Wellenlängenbereich des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des Sensibilisators läßt sich die Quadricyclan-Bildung durch *direkte* Anregung — bei präparativ noch sinnvollem Konzentrationsverhältnis — nicht vollständig unterdrücken. Die Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses Tricyclus/Quadricyclan ist mit dieser Deutung im Einklang. Die Produktverteilung von direkter und sensibilisierter Anregung ist damit grundlegend verschieden. Man darf annehmen, daß die Cycloaddition zu den Quadricyclanen einem Singulett-Mechanismus, die Bildung der Tricyclen einem Triplett-Mechanismus folgt<sup>33,38</sup>. Bei nicht-symmetrischen Dienen (z. B. **6b**) und Diradikalstufen (z. B. **26**, **29**) wird die Richtung der primären  $\sigma$ -Überbrückung und die Richtung der Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung nachhaltig durch die Art der Substitution beeinflusst in der Weise, daß das stabilste Diradikal gebildet, bzw. die schwächste Bindung gebrochen wird.

Für die Beurteilung der dirigierenden Qualität von Methoxycarbonyl- und Phenylsubstituenten auf den Verlauf sensibilisierter Photoreaktionen ist das Ergebnis im Falle von **9b** wertvoll.

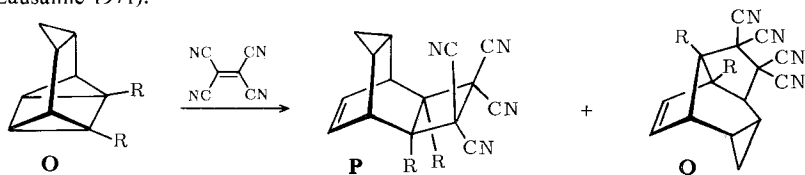
Die Cycloadditionen mit Acetylendicarbonester und Propiolester an **7a** und **10b** verliefen insofern konventionell, als die Dienophile sich immer an eine Kante des Vierrings addierten. „Gemischte“ Additionen im Sinne der Sequenz **2**  $\rightarrow$  **49**  $\rightarrow$  **50** finden nicht nachweisbar<sup>55</sup> statt. Beim Wechsel zu Tetracyanäthylen als Partner<sup>56</sup> allerdings und unter den milderen Bedingungen dieser Umsetzungen, können solche Additionen realisiert werden<sup>57</sup>.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

<sup>55</sup> Es bestehen Zweifel, ob Addukte des Typs **50** die Bedingungen der Additionsreaktionen überhaupt überstanden hätten. Die Stoffbilanz ist in allen Fällen derart, daß genügend Raum für polymere Folgeprodukte bleibt.

<sup>56</sup> Erstmals hatten wir eine Addition dieses Typs bei der Reaktion von **O** mit Tetracyanäthylen entdeckt. Neben **P**<sup>57</sup> fällt ein zweites Addukt an, welchem wir auf der Basis der spektroskopischen Daten die Struktur **Q** zuweisen (G. Philippoian, Dissertation, Univ. Lausanne 1971).



<sup>57</sup> H. Prinzbach, G. Philippoian und U. Scheidegger, Helv. chim. Acta **53**, 857 (1970).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden an einem Zeiss RPQ 20A/C, die IR-Spektren an einem Beckman IR 5 A, die NMR-Spektren an einem Varian A-60 A bzw. HA 100<sup>58)</sup>, die Massenspektren an einem Atlas CH-4 Spektrometer registriert<sup>59)</sup>. Alle  $\tau$ -Werte der NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen. Die Mikroanalysen wurden im analyt. Laboratorium des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Die Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß (Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) durchgeführt. Als Filter wurden verwendet: Pyrexglas (Filtergrenze ca. 290 nm); methanolisches Kaliumhydrogenphthalat (3 g Phthalsäureanhydrid und 1.5 g Kaliumhydroxid in 1 l Lösung; Filtergrenze ca. 300 nm).

**Gleichgewicht 5  $\rightleftharpoons$  8:** Die in Tab. 1 aufgeführten Gleichgewichtsverhältnisse wurden NMR-spektrometrisch bestimmt. Die Fünfringprotonen-Signale der beiden Isomeren sind in Nitrobenzol ausreichend getrennt, um bei 60 MHz eine zuverlässige Integration zuzulassen, z. B. bei 80°: **5**:  $\tau$  3.14 (2, t,  $J = 1.2$  Hz), 6.37 (2, t,  $J = 1.2$ ); **8**:  $\tau$  3.42 [1, (4-H), m], 6.51 (2, m).

**Produktverteilung 6a/9a bzw. 6b/9b in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen:** Die nach den Spezifikationen der Tab. 7 hergestellten Gemische von **5**, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Propiolsäure-methylester und Lösungsmittel werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre rückfließend gekocht, bis die Dünnschichtkontrolle kein **5** bzw. **8** mehr erkennen läßt.

Tab. 7. Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) und Propiolsäure-methylester (PM) an **5**: Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das Verhältnis **6a/6b** bzw. **9a/9b**

Versuch	Dienophil	(°C)	ccm Lösungsmittel/ mmol Substrat	Überschuß Dienophil (%)	Vorheizen des Substrates im Lösungsmittel	Rückfluß- dauer	<b>6a</b> (%)	<b>9a</b> (%)	<b>6b</b> (%)	<b>9b</b> (%)
1	ADM	80	0.6 (Benzol)	20	—	14 Stdn.	95	5	—	—
2	ADM	80	2 (Benzol)	10	—	3 Tage	88	12	—	—
3	ADM	80	15 (Benzol)	10	—	3.5 Tage	71	29	—	—
4	ADM	80	30 (Benzol)	10	—	3.5 Tage	56	44	—	—
5	ADM	110	30 (Toluol)	10	—	6 Stdn.	27	73	—	—
6	ADM	110	30 (Toluol)	10	1 Stde. bei 110°	5 Stdn.	18	82	—	—
7	ADM	140	30 (Xylol)	10	—	1 Stde.	15	85	—	—
8	ADM	140	30 (Xylol)	10	15 Min. bei 140°	1/2 Stde.	<5	>95	—	—
9	ADM	140	100 (Xylol)	10	15 Min. bei 140°	1/2 Stde.	—	~100	—	—
10	PM	100	—	160	—	3.5 Stdn.	—	—	85	15
11	PM	80	5 (Benzol)	100	—	6 Tage	—	—	53	47
12	PM	80	5 (Benzol)	10	—	6 Tage	—	—	17	83
13	PM	80	20 (Benzol)	10	—	6 Tage	—	—	—	~100

Bei den Versuchen 1—9 zieht man das Lösungsmittel und überschüssigen Acetylendicarbonester ab und integriert im NMR-Spektrum die Signale der Protonen 7-H<sup>s</sup> (**6a**) und 4-H (**9a**). Bei den Versuchen 10—12 wird zuerst über eine kurze SiO<sub>2</sub>-Säule chromatographiert, mit Benzol die blau fluoreszierende Zone eluiert und das Benzol abgezogen; man integriert die Signale der Protonen 7-H<sup>a</sup>, 7-H<sup>s</sup> (**6b**) und 7-H<sup>a</sup>, 7-H<sup>s</sup>, 4-H (**9b**).

<sup>58)</sup> Für die HA-100-NMR-Spektren haben wir Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zug, herzlich zu danken.

<sup>59)</sup> Die Massenspektren wurden freundlicherweise von Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich & Co, Genf, gemessen.

*1.4-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (6a)*: 7.0 g (32.1 mMol) *1.4-Diphenyl-cyclopentadien-(1.3) (5)*<sup>60</sup> und 5.5 g (38.7 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* werden in 20 ccm Benzol 14 Stdn. rückfließend gekocht (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert **6a** aus Methanol bei 0°. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge 10.1 g (87%) farblose Kristalle, Schmp. 115–116° (n-Hexan oder Methanol). — NMR: s. Tab. 2.

IR (KBr)<sup>61</sup>: 1730, 1621, 1608, 1567, 1499, 759, 703/cm.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  260 nm (Schulter,  $\epsilon = 2400$ ), 234 (5700); s. Abbild. 1.

MS<sup>62</sup>: *m/e* 360 (M<sup>+</sup>, 67%), 345 (3), 328 (84), 313 (16), 301 (49), 296 (17), 283 (18), 269 (40), 241 (64), 226 (18), 218 (100), 202 (23), 165 (16), 139 (10), 115 (16), 103 (13), 91 (10), 77 (14), 59 (9).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (360.4) Ber. C 76.65 H 5.59 Gef. C 76.59 H 5.76

*1.4-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-carbonsäure-(2)-methylester (6b)*: Die Mischung von 6.0 g (27.5 mMol) **5**<sup>60</sup>, 6.0 g (71.4 mMol) *Propiolsäure-methylester* (PM) und ca. 50 mg *Phenothiazin* wird 3.5 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln auf 100° erwärmt (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Nach Abziehen des überschüss. PM wird das gelbliche Öl über eine SiO<sub>2</sub>-Säule chromatographiert (Benzol/Tetrachlorkohlenstoff 1:1). Zuerst werden zwei kleine Zonen von PM (gelblich) und einer unbekannten Substanz (farblos) eluiert, anschließend eine farblose fluoreszierende Zone (**6b**), bis die NMR-Kontrolle das Erscheinen von **9b** anzeigt. Das zuerst als gelbes Öl (5.5 g) isolierte **6b** kommt aus viel Methanol in farblosen Kristallen (4.6–5.0 g, 55–60%), Schmp. 92–96°. — NMR: s. Tab. 2.

IR (KBr): 1718, 1590, 1541, 1495, 769, 758, 698/cm.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  260 nm (Schulter,  $\epsilon = 1900$ ), 232 (5400).

MS: *m/e* 302 (M<sup>+</sup>, 78%), 287 (17), 276 (6), 271 (18), 270 (28), 244 (29), 243 (100), 242 (45), 241 (38), 239 (14), 228 (20), 225 (16), 218 (58), 217 (28), 215 (33), 202 (17), 165 (63), 120 (13), 115 (33), 108 (14), 103 (16), 91 (33), 77 (13), 59 (4).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.56 H 6.23

*2.4-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0.2.7.0.4.6]heptan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (7a)*: Die Lösung von 1.0 g (2.8 mMol) **6a** in 320 ccm Äther wird bei –10° mit dem pyrex-gefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau Q 81) belichtet. Nach ca. 3.5 Stdn. ist laut NMR-Kontrolle die Reaktion beendet. Das schon während der Belichtung partiell in feinen Nadeln auskristallisierende **7a** gibt nach Abziehen des Äthers aus 10 ccm Methanol bei 0° 850 bis 900 mg (85–90%) farblose Kristalle, Schmp. 156–157°. (Methanol oder n-Hexan). — NMR: s. Tab. 3.

IR (KBr): 1715, 1605, 1502, 758, 702/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  220 nm ( $\epsilon = 22100$ ), s. Abbild. 1.

MS: *m/e* 360 (M<sup>+</sup>, 45%), 345 (5), 329 (47), 328 (83), 313 (28), 301 (64), 300 (43), 296 (42), 285 (18), 270 (20), 269 (52), 268 (28), 242 (64), 241 (97), 240 (31), 239 (50), 226 (28), 218 (100), 217 (33), 215 (41), 202 (33), 165 (30), 139 (13), 115 (21), 103 (20), 91 (6), 77 (20), 59 (14).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (360.4) Ber. C 76.65 H 5.59 Gef. C 76.64 H 5.85

<sup>60</sup> N. L. Drake und J. R. Adams jr., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1326 (1939).

<sup>61</sup> Es werden jeweils nur diejenigen IR-Banden angegeben, deren Zuordnung offensichtlich ist.

<sup>62</sup> Es werden jeweils nur diejenigen Massenzahlen aufgeführt, die einem plausiblen Zerfall zugeordnet werden können.

**2.4-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2.7</sup>.0<sup>4.6</sup>]heptan-carbonsäure-(1)-methylester (7b):** 1.0 g (3.3 mMol) **6b** (zweimal umkristallisiert) wird, wie für **7a** beschrieben, belichtet; nach ca. 6 Stdn. ist **6b** vollständig umgewandelt (NMR). Analoge Aufarbeitung wie bei **7a** liefert 820–840 mg (82–84%) farblose Kristalle, aus Methanol Schmp. 114–116°. — NMR: s. Tab. 3.

IR (KBr): 1709, 1603, 1497, 752, 700/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  223 nm ( $\epsilon = 20300$ ).

MS:  $m/e$  302 ( $M^+$ , 70%), 287 (18), 276 (4), 270 (24), 244 (22), 243 (100), 242 (40), 241 (40), 228 (23), 218 (33), 215 (25), 202 (17), 166 (18), 165 (84), 141 (11), 115 (24), 103 (22), 91 (28), 77 (20), 59 (5).

$C_{21}H_{18}O_2$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.25 H 6.17

**1.5-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (9a):** Die 15 Min. rückfließend gekochte Lösung ( $N_2$ -Atmosphäre) von 3.3 g (15.1 mMol) **5** in 50 ccm Xylol wird rasch durch Zugabe von 1400 ccm Xylol abgeschreckt. Man fügt 2.3 g (16.2 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* zu und kocht 30 Min. rückfließend. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein braungelbes Öl zurück, das aus 10 ccm Methanol bei 0 bis  $-30^\circ$  in 2–4 Tagen kristallisiert: 4.3 g (79%), farblos, Schmp. 132–134° (Methanol). — NMR: s. Tab. 2.

IR (KBr): 1730, 1712, 1634, 1493, 754, 702, 689/cm.

UV ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{\max}$  310 nm ( $\epsilon = 3650$ ), 247 (22600), 231 (Schulter, 17600); s. Abbild. 2.

$C_{23}H_{20}O_4$  (360.4) Ber. C 76.65 H 5.59 Gef. C 76.36 H 5.79

**1.5-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-carbonsäure-(2)-methylester (9b):** Die Lösung von 5.0 g (22.9 mMol) **5**, 2.1 g (25.0 mMol) *Propiolsäure-methylester* und ca. 50 mg *Phenothiazin* in 450 ccm Benzol wird 6 Tage rückfließend gekocht ( $N_2$ -Atmosphäre). Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl, das beim Trocknen i. Vak. langsam durchkristallisiert (6.9 g Rohprodukt). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Hexan 4.8 g (69%) farblose Kristalle, Schmp. 96–100°. **9b** ist bei  $20^\circ$  auch unter Ausschluß von Licht und Luft nicht beständig; es polymerisiert langsam. — NMR: s. Tab. 2, Abbild. 3.

IR (KBr): 1701, 1587, 1493, 769, 749, 701, 693/cm.

UV ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{\max}$  295 nm ( $\epsilon = 4300$ ), 246 (19600), 227 (Schulter, 17500).

$C_{21}H_{18}O_2$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.17 H 6.35

[3-<sup>2</sup>H]-**9b** wird entsprechend mit deuteriertem *Propiolsäure-methylester*<sup>63)</sup> hergestellt; s. Abbild. 3.

**2.6-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2.7</sup>.0<sup>4.6</sup>]heptan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (10a):** Die Lösung von 1.0 g (2.8 mMol) **9a** in 220 ccm Äther wird bei  $-50^\circ$  und unter Verwendung von Kaliumhydrogenphthalat als Filter mit einem Philips HPK 125 W-Brenner belichtet (doppelwandiges Pyrexgefäß). Nach ca. 100 Min. ist die an der Abnahme des 310-nm-Maximums von **9a** verfolgte Cycloaddition vollständig. Man konzentriert bei  $-10^\circ$  auf ca. 10 ccm (**10a** fällt teilweise schon aus) und erhält bei  $-30^\circ$  900 mg farblose Kristalle, die jedoch laut NMR-Kontrolle 5–7% **9a** enthalten. Umkristallisation aus  $CHCl_3$ /Methanol-Gemischen verringerte den Anteil an **9a** nicht. **10a** ist bei Raumtemp. nicht beständig und muß bei  $-30^\circ$  aufbewahrt werden. Der Schmp. bei 132–134° ist der des Diens **9a**. — NMR: s. Tab. 3.

IR: 1727, 1695, 1605, 1499, 761, 751, 706/cm.

**2.6-Diphenyl-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2.7</sup>.0<sup>4.6</sup>]heptan-carbonsäure-(1)-methylester (10b):** Die Lösung von 2.0 g (6.6 mMol) **9b** in 450 ccm Äther wird, wie für **9a** beschrieben, belichtet. Nach

<sup>63)</sup> R. K. Hill und G. R. Newkome, J. org. Chemistry **34**, 740 (1969).



ca. 3 Stdn. ist das 295-nm-Maximum bis auf eine geringe Restabsorption verschwunden; längere Belichtung bringt keine weitere Abnahme. Nach Abziehen des Äthers bei 0° kommt aus Methanol bei -30° ein farbloses, kristallines Material, das laut NMR-Analyse wenige Prozent an **9b** enthält und durch Kristallisation bei tiefer Temperatur nicht völlig davon befreit werden kann. 1.8 g (90%); Schmp. 89–91°. **10b** ist bei 20° nicht haltbar und muß bei -30° aufbewahrt werden. — NMR: s. Tab. 3, Abbild. 3.

IR: 1678, 1597, 1499, 750, 746, 701, 694/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  230 nm ( $\epsilon = 15800$ ).

$C_{21}H_{18}O_2$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.40 H 6.05

Auf analogem Weg wird ausgehend von [3-<sup>2</sup>H]-**9b** das zu 90% markierte [5-<sup>2</sup>H]-**10b** gewonnen. — NMR: s. Abbild. 3.

*1,4-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-endo-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (13)*<sup>20b,60</sup>: 1.0 g (4.6 mMol) **5** und 0.5 g (5.1 mMol) *Maleinsäureanhydrid* werden in 10 ccm Benzol 30 Min. gekocht (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Beim Abkühlen kristallisieren farblose Pailletten aus (1.23 g); aus Benzol 0.83 g (57%), Zers.-P. 150–151°. — IR, UV: s. l. c.<sup>20b</sup>.

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 70°):  $\tau$  2.4–2.9 (10H, m), 3.87 (5-H, 6-H, d,  $J_{5,7^a} = J_{6,7^a} = 0.7$  Hz), 6.76 (2-H, 3-H, s), 8.14 (7-H<sup>s</sup>, d,  $J_{7^a,7^s} = 9.0$ ), 8.28 (7-H<sup>a</sup>, dt).

*1,5-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-endo-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (14)*: Hergestellt nach l. c.<sup>20b</sup>.

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  2.3–3.0 (10H, m), 3.60 (6-H, m, schwache Kopplungen ( $J < 1$  Hz) mit 4-H und 7-H<sup>a</sup>), 6.4–7.0 (2-H, 3-H, 4-H, m), 8.31 (7-H<sup>s</sup>, dd,  $J_{7^a,7^s} = 8.9$ ,  $J_{4,7^s} = 1.8$ ), 8.62 (7-H<sup>a</sup>, strukturiertes d, schwache Kopplungen mit 6-H und 4-H).

*Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-carbonsäure-(2)-methylester (17)*: Besser als die Originalvorschrift<sup>15</sup>) hat sich in unseren Händen folgendes Vorgehen bewährt:

Die Lösung von 3.3 g (49.9 mMol) *Cyclopentadien* (dest.), 4.2 g (49.9 mMol) *Propiolsäuremethylester* und ca. 50 mg *Hydrochinon* wird 6 Stdn. auf 50° erwärmt (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Man läßt langsam abkühlen (14 Stdn.) und destilliert über eine kurze Vigreux-Kolonnen (70–80° Badtemp.; 2 Torr; N<sub>2</sub>-Atmosphäre); 1.8 g (24%) reines (NMR) **17** werden gewonnen. Das Produkt polymerisiert leicht, kann jedoch in verdünnter CCl<sub>4</sub>-Lösung mehrere Wochen aufbewahrt werden.

IR (Film): 1704, 1590, 1546/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  260 nm (Schulter,  $\epsilon = 1450$ ), 230 (4050).

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  2.49 (3-H, dd,  $J_{1,3} = 1.0$ ,  $J_{3,4} = 3.3$  Hz), 3.21 (6-H, dq,  $J_{6,5} = 5.1$ ,  $J_{6,1} = 3.0$ ,  $J_{6,4} = 0.8$ ), 3.48 (5-H, dq,  $J_{5,4} = 3.0$ ,  $J_{5,1} = 0.9$ ), 6.07 (1-H, m), 6.52 (3-H, s), 6.65 (4-H, m), 8.06 (7-H<sup>a</sup>, 7-H<sup>s</sup>, t,  $J_{7^a,1} \approx J_{7^s,1} \approx J_{7^a,4} = J_{7^s,4} = 1.6$ ). — in CCl<sub>4</sub>:  $\tau$  2.49 (3-H, dd), 3.13 (6-H, dq), 3.31 (5-H, dq), 6.14 (1-H, m), 6.33 (4-H, br. s), 7.90 (7-H<sup>a</sup>, 7-H<sup>s</sup>, t).

*1,4-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (18a)*: 1.1 g (3.0 mMol) **6a** in 20 ccm Essigester werden bei 20° über *Palladium/Kohle* hydriert. Nach Aufnahme von 3 mMol *Wasserstoff* wird filtriert, eingeengt und aus n-Hexan umkristallisiert; 0.85 g (78%) lange, farblose Nadeln, Schmp. 129–131°.

IR (KBr): 1733, 1721, 1623, 1608, 1497, 759, 701/cm.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  233 nm (Schulter,  $\epsilon = 9900$ ), s. Abbild. 1.

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  2.4–2.9 (10H, m), 6.78 (6H, s), 7.60 (7-H<sup>s</sup>, strukturiertes d,  $J_{7^s,7^a} = 8.9$  Hz, schwache Kopplungen mit 5-H<sup>n</sup>, 6-H<sup>n</sup>), 7.86 (5-H<sup>n</sup>, 5-H<sup>x</sup>, 6-H<sup>n</sup>, 6-H<sup>x</sup>, br. s), 8.56 (7-H<sup>a</sup>, d).

$C_{23}H_{22}O_4$  (362.4) Ber. C 76.22 H 6.12 Gef. C 75.98 H 6.23

**1.4-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-carbonsäure-(2)-methylester (18b):** 1.2 g (4.0 mMol) **6b** werden wie vorstehend hydriert. Das blaßgelbe Öl enthält zwei Komponenten im Verhältnis 5.7:1 (NMR). Bei der Chromatographie über eine Kieselgelsäule mit Benzol/CCl<sub>4</sub> (1:1) wird zuerst ein Gemisch der beiden Anteile (verworfen) und anschließend reines **18b** eluiert. 0.73 g Rohprodukt geben aus Petroläther (40–60°) 0.54 g (44%) farblose Kristalle, Schmp. 109–110°.

IR (KBr): 1704, 1600, 1497, 767, 758, 703/cm.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  233 nm (Schulter,  $\epsilon = 9500$ ).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  2.4–2.9 (10H, m), 2.97 (3-H, d,  $J_{3,7^a} = 1.2$  Hz), 6.57 (3 H, s), 7.35–8.5 (5H, m), 8.24 (7-H<sup>a</sup>, dd,  $J_{7^a,7^s} = 8.7$ ; bestimmt durch Einstrahlen der 3-H-Frequenz).

MS:  $m/e$  304 (M<sup>+</sup>, 10%), 277 (20), 276 (100), 245 (10), 244 (12), 233 (5), 218 (10), 217 (35), 215 (18), 202 (9), 165 (5), 128 (5), 115 (13), 91 (11), 77 (7), 59 (3).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (304.4) Ber. C 82.85 H 6.62 Gef. C 82.98 H 6.69

**1.5endo-Diphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (19):** 0.60 g (1.7 mMol) **9a** werden, wie bei **18a** beschrieben, hydriert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Öl wird in 5 ccm n-Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und 14 Stdn. bei –30° gehalten. Die farblosen Kristalle (0.46 g) werden aus n-Hexan umgelöst, 0.38 g (63%), Schmp. 81–83°.

IR (KBr): 1736, 1712, 1623, 1600, 1493, 769, 702/cm.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  234 nm (Schulter,  $\epsilon = 8400$ ); s. Abbild. 2.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  2.5–3.0 (10H, m), 6.0–6.6 (4-H, 5-H<sup>x</sup>, m), 6.49 (3 H, s), 6.79 (3 H, s), 7.2–7.95 (6-H<sup>n</sup>, 6-H<sup>x</sup>, 7-H<sup>s</sup>, m), 8.23 (7-H<sup>a</sup>, dd,  $J_{7^a,7^s} = 8.8$ ,  $J_{7^a,4} = 1.2$  Hz).

Die NMR-Daten lassen keine eindeutige Aussage bezüglich der Stellung der Phenylgruppe in Position 5 zu; die *endo*-Anordnung dürfte indes durch die bevorzugte *exo*-Hydrierung von Norbornadienen und Norbornenen<sup>64</sup>) und durch die *exo*-Hydrierung des 2-Phenyl-norbornens<sup>65</sup>) gesichert sein.

**5.7-Diphenyl-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (25) und 5.7-Diphenyl-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-(3)-carbonsäure-(4)-methylester (27):** Die Lösung von 2.0 g (6.6 mMol) **6b** in 320 ccm reinem Aceton wird bei –10° im Pyrexgefäß mit der Hanau Q 81-Lampe belichtet, bis laut NMR-Kontrolle vollständige Umsetzung erreicht ist (ca. 5 Stdn.). Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (25/2.5 cm) mit Benzol/CCl<sub>4</sub> (1:1) chromatographiert. Zuerst wird eine deutlich gelbe Zone (Fraktion 1), dann eine orangefarbene Zone (Fraktion 2), nach Wechsel zu reinem Benzol eine dritte farblose Zone (Fraktion 3) eluiert.

Die erste Fraktion enthält 1.1–1.2 g (55–60%) eines zähflüssigen, gelben Öls (**25**), das thermisch bis 60–70° stabil ist und beim Stehenlassen langsam polymerisiert. Es läßt sich in verdünnter Lösung bei 0° längere Zeit aufbewahren. Bemühungen, **25** zur Kristallisation zu bringen, blieben bisher erfolglos. — NMR: s. Tab. 5, Abbild. 4.

IR (Film): 1730, 1712, 1605, 1502, 759, 742, 697/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  242 nm (Schulter,  $\epsilon = 8000$ –9000)<sup>39</sup>).

Aus der 2. Fraktion gewinnt man ein orangefarbenes Öl, das man, in 5 ccm Methanol gelöst, 14 Stdn. bei 0° hält; 0.4–0.5 g (20–25%) blaßgelbe Kristalle werden abfiltriert. Zur Reinigung werden diese in 1.5 ccm Chloroform aufgenommen und mit 5 ccm Methanol versetzt; nach 14 Stdn. bei 0° lassen sich 0.35–0.40 g (17–20%) farblose Kristalle isolieren; Schmp. 99–101°. Wie **25** ist auch **27** thermisch nicht sehr stabil. Wird eine ca. 10proz.

<sup>64</sup>) B. Franzus, W. C. Baird jr., E. I. Snyder und J. H. Surridge, J. org. Chemistry **32**, 2845 (1967); B. Franzus, W. C. Baird jr. und J. H. Surridge, ebenda **33**, 1288 (1968).

<sup>65</sup>) F. A. Carey und H. S. Tremper, J. org. Chemistry **34**, 4 (1969).

Lösung in Perchlorbutadien auf 80° erhitzt, dann lassen sich NMR-spektrometrisch nach 40 Min. keine Signale von **27** mehr feststellen. — NMR: s. Tab. 5, Abbild. 4.

IR (KBr): 1689, 1590, 1497, 759, 702/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  271 nm ( $\epsilon = 9600$ ).

MS:  $m/e$  302 ( $M^+$ , 62%), 271 (17), 270 (32), 269 (16), 244 (21), 243 (100), 242 (74), 241 (73), 239 (28), 228 (36), 215 (28), 202 (12), 165 (74), 139 (15), 115 (32), 103 (39), 91 (33), 77 (31), 59 (6).

$C_{21}H_{18}O_2$  (302.4) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.17 H 5.85

Die dritte Fraktion kristallisiert farblos aus 3 ccm Methanol: 0.12–0.16 g (6–8%), identisch mit **7b** (Schmp., IR, UV, NMR).

**5,7-Diphenyl-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-carbonsäure-(1)-methylester (28)**: Die Lösung von 0.91 g (3.0 mMol) **25** in 20 ccm Essigester wird unter 1 atü  $H_2$  bei 20° über ca. 100 mg vor-reduziertem  $PtO_2$  geschüttelt. Nach Aufnahme von 3 mMol *Wasserstoff* wird abgebrochen, der Katalysator abfiltriert, die Lösung eingengt und über eine Kieselgelsäule mit Benzol/ $CCl_4$  (1:1) chromatographiert. Aus der Mittelfraktion wird ein gelbliches Öl gewonnen, das aus 5 ccm n-Hexan bei –30° langsam in farblosen Kristallen ausfällt (0.55 g, 60%). Schmp. 47–49°.

IR (KBr): 1706, 1600, 1497, 749, 694/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  235 nm (Schulter,  $\epsilon = 8200$ ), 220 (15300).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  2.5–3.0 (10H, m), 6.68 (3H, s), 7.0–7.3 (2H, m), 7.4–8.3 (4H, m), 8.06 (6- $H^n$ , d,  $J_{6^n,6^x} = 10.1$  Hz).

MS:  $m/e$  304 ( $M^+$ , 6%), 277 (19), 276 (100), 245 (12), 244 (17), 233 (6), 218 (10), 217 (36), 215 (14), 202 (8), 165 (6), 141 (17), 128 (6), 115 (18), 103 (6), 91 (14), 77 (11), 59 (5).

$C_{21}H_{20}O_2$  (304.4) Ber. C 82.85 H 6.62 Gef. C 82.74 H 6.72

Setzt man der Lösung von 0.25 g (0.8 mMol) **28** in 1 ccm Acetonitril 10 mg konz. *Schwefelsäure* zu und erwärmt 4 Stdn. bei 40°, so isomerisiert sich **28** quantitativ. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser extrahiert man mit Äther, wäscht mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet und engt bis zur Trockne ein. Aus Petroläther (40–60°) 0.18 g (72%) farblose Kristalle, identisch mit **18b** (Schmp., IR, UV, NMR).

**5,7-Diphenyl-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]hepten-(3)-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester (31)**: 1.0 g (2.8 mMol) **6a** wird in 320 ccm reinem *Aceton*, wie bei **27** beschrieben, belichtet. Die Reaktion ist laut NMR-Analyse nach ca. 6 Stdn. beendet. Man zieht das Lösungsmittel bei 20° ab und chromatographiert über eine Kieselgelsäule; mit Benzol eluiert man 0.5–0.55 g (50–55%) eines rötlichen Öls, mit Methylenchlorid eine farblose Zone; völlige Reinigung der ersten Fraktion durch zusätzliche chromatographische Trennung bzw. durch Kristallisation ist noch nicht gelungen. Wie aus dem NMR-Spektrum einer solchen Probe (s. Abbild. 4) hervorgeht, liegt **31** jedoch in mindestens 90proz. Reinheit vor. — NMR: s. Tab. 5, Abbild. 4.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max} = 265$  nm.

Den Rückstand der zweiten Fraktion erhitzt man kurz mit 3 ccm Methanol: 0.08 g (8%) farblose Kristalle, bei denen es sich laut Schmp., UV-, IR-, NMR-Daten um **7a** handelt.

**1,6-Diphenyl-exo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonadien-(3,7)-tetracarbonsäure-(3,4,7,8)-tetramethylester (33a)**: Das Gemisch von 2.0 g (5.6 mMol) **7a** und 4.0 g (28.2 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* wird 48 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach wiederholter Kristallisation aus Methanol 1.4 g (50%) farblose Kristalle, Schmp. 173–175°. — UV und NMR: s. Tab. 6.

IR (KBr): 1721, 1634, 1608, 1499, 760, 750, 701/cm.

MS:  $m/e$  502 ( $M^+$ , 69%), 471 (25), 470 (25), 442 (16), 438 (17), 412 (18), 411 (62), 410 (100), 383 (35), 380 (19), 379 (61), 361 (16), 352 (25), 351 (35), 334 (24), 323 (17), 302 (25), 275 (20), 268 (17), 265 (23), 215 (45), 59 (30).

$C_{29}H_{26}O_8$  (502.5) Ber. C 69.31 H 5.21 Gef. C 69.00 H 5.20

*1.6-Diphenyl-exo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonadien-(3.7)-tricarbonsäure-(3.7.8)-trimethylester (33b)*: Das Gemisch von 2.0 g (5.6 mMol) **7a** und 4.0 g (47.6 mMol) *Propiolsäure-methylester* wird 6 Tage bei 95–100° gehalten. Analoge Aufarbeitung wie vorstehend liefert nach Umkristallisation aus Methanol 1.1 g (45%) farblose Kristalle, Schmp. 166–167°. — UV und NMR: s. Tab. 6.

IR (KBr): 1724, 1595, 1497, 760, 747, 700/cm.

MS:  $m/e$  444 ( $M^+$ , 100%), 413 (34), 412 (47), 383 (39), 379 (37), 353 (69), 352 (86), 335 (22), 334 (18), 326 (22), 325 (62), 321 (33), 302 (20), 294 (22), 293 (34), 275 (19), 267 (18), 266 (27), 265 (47), 215 (46), 59 (31).

$C_{27}H_{24}O_6$  (444.5) Ber. C 72.96 H 6.12 Gef. C 72.84 H 5.85

*1.7-Diphenyl-exo-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonadien-(3.7)-tricarbonsäure-(2.3.4)-trimethylester (38)*: Der Mischung von 0.6 g (2.0 mMol) **10b** und 3.0 g (21.1 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* (ADM) fügt man die eben ausreichende Menge  $CH_2Cl_2$  zu, um eine klare Lösung zu erreichen. Diese hält man 12 Tage bei 20°, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert über eine Kieselgelsäule. Zuerst wird mit Benzol überschüss. ADM eluiert, anschließend mit  $CH_2Cl_2$  eine schwach gelbliche Fraktion (NMR-Kontrolle). Nach Abziehen von  $CH_2Cl_2$  erhält man ein gelbliches Öl, das man in 10 ccm Methanol aufnimmt; durch Anreiben bei –20° beginnt **38** auszukristallisieren. Man beläßt noch einige Std. bei 0° und filtriert schließlich ab (0.57 g, 65%); aus Methanol 0.46 g (52%) farblose Kristalle, Schmp. 105 bis 107°. — UV: s. Tab. 6, NMR: s. Tab. 6, Abbild. 5.

IR (KBr): 1733, 1715, 1645, 1495, 758, 700, 694/cm.

MS:  $m/e$  444 ( $M^+$ , 4%), 412 (22), 384 (56), 354 (29), 353 (100), 352 (47), 325 (56), 324 (21), 321 (20), 266 (28), 265 (49), 218 (24), 217 (34), 215 (21), 202 (25), 115 (24), 59 (49).

$C_{27}H_{24}O_6$  (444.5) Ber. C 72.96 H 6.12 Gef. C 72.67 H 5.87

Entsprechend wird [5-<sup>2</sup>H]-**38** aus [5-<sup>2</sup>H]-**10b** und ADM hergestellt; NMR s. Abbild. 5.

[30/71]