

[6 + 2]-Cycloadditionen mit Homofulvenen

Rainer Askani* und John P. Chesick**

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe*, D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee, und Department of Chemistry, Haverford College**, Haverford, USA

Eingegangen am 28. Juli 1972

Homofulvene reagieren mit Dienophilen wie Tetracyanäthylen, Azodicarbonsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäure-dimethylester im Sinne einer $[6_a + 2_s]$ -Cycloaddition.

[6 + 2]-Cycloadditions with Homofulvenes

Homofulvenes react with dienophiles such as tetracyanoethylene, dimethyl azodicarboxylate, maleic anhydride, and dimethyl acetylenedicarboxylate via a $[6_a + 2_s]$ -cycloaddition.

Bis heute sind nur wenige [6 + 2]-Cycloadditionen bekannt¹⁾, und in keinem Falle konnte bisher eine antarafaciale Reaktion, wie sie für einen synchronen Additionsverlauf von der Theorie für eine der Komponenten gefordert wird²⁾, nachgewiesen werden.

Beim Versuch einer $[6\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition beobachtet man sehr oft eine $[4\pi + 2\pi]$ -Addition (Diels-Adler-Reaktion)³⁾, welche als *cis*-Addition synchron ablaufen kann und so gegenüber einer nicht-synchronen *cis*-[$6\pi + 2\pi$]-Cycloaddition im allgemeinen die geringere Aktivierungsenergie erfordert.

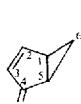
Zum Studium von [6 + 2]-Cycloadditionen bietet das 4-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en-System (**1**), meist kurz als Homofulven-System bezeichnet⁴⁾, gegenüber Verbindungen mit 6π -Elektronen den Vorteil, daß hier wegen der transoiden Lage der beiden Doppelbindungen eine $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition ausgeschlossen ist. Darüber hinaus ist in **1** die sterische Anordnung für Cycloadditionen unter Beteiligung von 6 Elektronen (4π -Elektronen und 2 Elektronen einer Cyclopropanbindung) wegen der zu den π -Orbitalen nahezu parallelen Lage des Dreiringes besonders günstig.

¹⁾ J. Hutton und W. A. Waters, Chem. Commun. **1966**, 634; W. S. Murphy und J. P. McCarthy, ebenda **1968**, 1155; **1970**, 1129; A. S. Kende und J. Y. C. Chu, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 4837; D. Bellus, G. Helferich und C. D. Weis, Helv. chim. Acta **54**, 463 (1971).

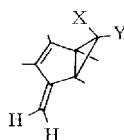
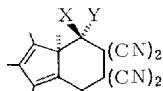
²⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969); K. Fukui, Accounts Chem. Res. **4**, 57 (1971); M. J. S. Dewar, Angew. Chem. **83**, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 761 (1971).

³⁾ J. H. van den Hende und A. S. Kende, Chem. Commun. **1965**, 384; T. Sasaki, K. Kanematsu und K. Hayakawa, J. chem. Soc. [London] C **1971**, 2142.

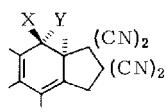
⁴⁾ M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3583.



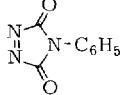
1

2a-d⁵⁾

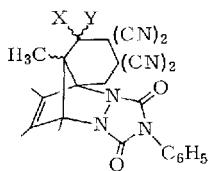
3a-d



4



5



6c-d

NMR (τ -Werte)

	X	Y	X	Y
a	H	H	3a	8.29(1, d, 14Hz)
b	CH ₃	CH ₃	b	9.02(3, s)
c	H	CH ₃	c	8.20(1, m)
d	CH ₃	H	d	9.08(3, d, 7Hz)
				7.28(1, d, 14Hz)
				8.35(3, s)
				8.38(3, m)
				7.24(1, q, 7Hz)

Die Homofulvene **2a-d** lieferten mit Tetracyanäthylen bereits bei Raumtemperatur in jeweils einheitlicher Reaktion 1:1-Addukte, für welche unter Berücksichtigung der UV-Spektren mit Maxima bei 272–274 nm und $\epsilon = 4420$ –4820 die Strukturen **3** und **4** zu diskutieren waren. Eine Strukturzuordnung erlaubte die Analyse der NMR-Spektren, insbesondere die Lage der aus der X—C—Y-Gruppierung stammenden Signale. Der große Unterschied zwischen den Signalen der beiden sekundären Protonen in dem Addukt aus **2a** ($\Delta \tau = 1.01$ ppm) sowie den Signalen der beiden geminalen Methylgruppen des Adduktes aus **2b** ($\Delta \tau = 0.67$ ppm) läßt sich nur mit der Struktur **3** vereinbaren, bei welcher sich die *endo*-ständigen X-Substituenten im anisotropen Bereich über den Doppelbindungen befinden und somit gegenüber den *exo*-ständigen Y-Substituenten eine Verschiebung zu höherem Felde erfahren. Modellbetrachtungen zeigen, daß dies bei Struktur **4** nicht der Fall wäre.

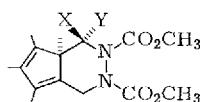
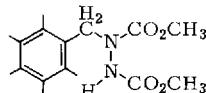
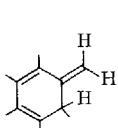
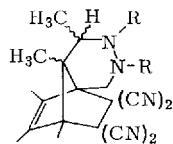
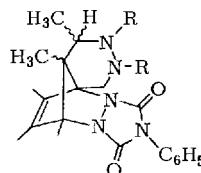
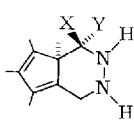
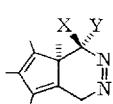
Ein Vergleich der NMR-Signale der X—C—Y-Gruppierung von **3c** bzw. **d** mit den entsprechenden Signalen von **3a** und **b** ergibt, daß die in den Homofulvenen *endo*-ständigen Substituenten auch in den Addukten *endo*-ständig erscheinen, was bedeutet, daß die Additionen stereospezifisch unter Inversion am Kohlenstoff-6 der Homofulvene stattfanden.

Das **3** zugrunde liegende cisoide 1,3-Diensystem ließ sich durch Umsetzung von **3c** und **d**⁶⁾ mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**5**) zu den Addukten **6c** bzw. **d** nachweisen. Die Konfigurationen von **6c** und **d** sind nicht bekannt.

⁵⁾ In dieser und den folgenden Formeln bedeuten die von den Ringen ausgehenden Striche jeweils Methylgruppen.

⁶⁾ Aus Stoffmangel wurden **3a** und **b** nicht eingesetzt.

Analog den Umsetzungen mit Tetracyanäthylen wurden aus **2c** und **d** mit Azodicarbonylsäure-dimethylester in stereospezifischer Reaktion die Addukte **7a** bzw. **b** erhalten. Beim Versuch, über photochemisch gebildeten *cis*-konfigurierten Azodicarbonylsäure-ester die Ausbeuten an **7** zu verbessern⁷⁾, entstand anstelle der Addukte **7a**, **b** jeweils der Aromat **8**. Die Verbindung **8** konnte auch auf unabhängigem Wege in Gegenwart von Radikalbildnern aus Hexamethylbenzol und Azodicarbonylsäure-dimethylester erhalten werden⁸⁾. **8** läßt sich über eine En-Reaktion aus **9** erklären, dessen photochemische Bildung aus **2c** und **d** bekannt ist⁹⁾. Hierfür spricht, daß aus **2d** synthetisiertes **9** mit Azodicarbonylsäure-dimethylester in einer heftigen Reaktion glatt **8** lieferte, während Hexamethylbenzol unter den Bedingungen der Photoreaktion mit dem Azodicarbonylsäureester kein **8** bildete.

**7a, b****8****9****10****11****12a, b****13a, b**

	X	Y
a	H	CH ₃
b	CH ₃	H

Im Gegensatz zu **3** reagierte das Cyclopentadien-System von **7a**¹⁰⁾ sowohl mit Tetracyanäthylen als auch mit **5** unter Bildung von **10** bzw. **11**, deren Konfigurationen nicht bekannt sind.

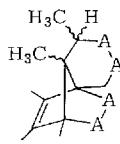
Die Oxidation der bei der alkalischen Verseifung von **7a** und **b** gebildeten Hydrazoverbindungen **12a** bzw. **b** lieferte bereits bei 0° anstelle der Azoverbindungen **13a,b** unter Stickstoffabspaltung Homofulvene. Hierbei entstand aus **13a** stereospezifisch **2c** und analog aus **13b** ausschließlich **2d**.

⁷⁾ R. Askani, Chem. Ber. **98**, 2551 (1965); G. O. Schenk, H.-R. Kopp, B. Kim und E. Koerner von Gustorf, Z. Naturforsch. **20b**, 635 (1965).

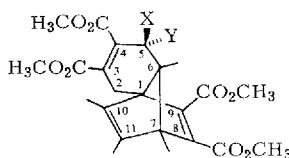
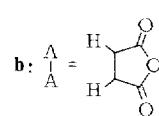
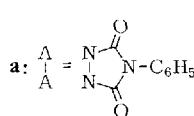
⁸⁾ Vgl. R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel und A. Cadus, Liebigs Ann. Chem. **590**, 1 (1954).

⁹⁾ H. Hüther und H. A. Brune, Z. Naturforsch. **23b**, 1612 (1968).

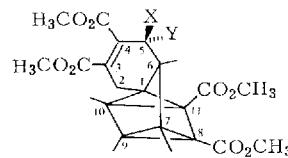
¹⁰⁾ Mit **7b** wurden aus Substanzmangel die entsprechenden Versuche nicht durchgeführt.



14a-b

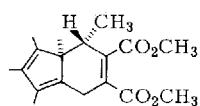


15a,b

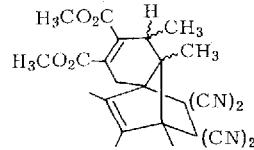


16a,b

	X	Y
a	H	CH ₃
b	CH ₃	H



17



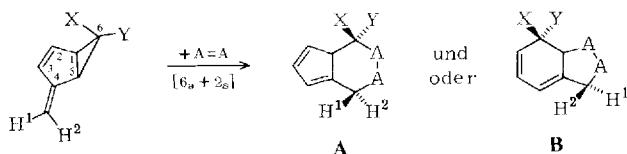
18

Mit der cyclischen Azoverbindung **5**, Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbon-säure-dimethylester wurden ausgehend von den Homofulvenen **2c** und **d** jeweils 2:1-Addukte (2 mol Dienophil: 1 mol **2**) erhalten, wobei bei der Umsetzung von **2d** sowohl mit **5** als auch mit Maleinsäureanhydrid keine einheitlichen Addukte isoliert werden konnten. Den Addukten von **2c** mit **5** bzw. Maleinsäureanhydrid wurden mit Hilfe der spektroskopischen Daten die Strukturen **14a** bzw. **b** zugeordnet, wobei deren Konfigurationen nicht bekannt sind.

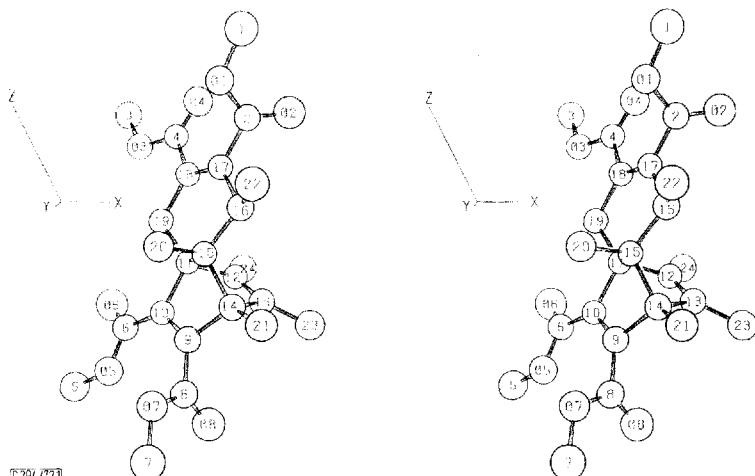
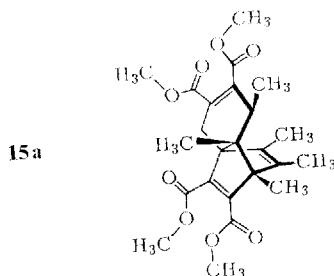
Den Addukten mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und **2c** bzw. **d** kommen auf Grund der spektroskopischen Daten die Strukturen **15a** bzw. **b** zu, wobei die Konfiguration von **15a** aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht¹¹⁾ (s. Abb.). **15a** und **b** ließen sich photochemisch in **16a** bzw. **b** überführen.

Bei Verwendung eines großen Überschusses von **2c** konnte bei der Umsetzung mit dem Acetylendicarbonsäureester das Monoaddukt **17** gefaßt werden, welches mit weiterem Ester **15a** und mit Tetracyanäthylen **18** lieferte.

¹¹⁾ Herrn Prof. J. D. Dunitz, ETH Zürich, sei gedankt, daß er dem einen von uns (J. P. C.) einen Aufenthalt sowie die Ausführung dieser Strukturanalyse an seinem Institut ermöglicht hat. ^{11a)} Herrn Prof. Dr. H. Bärnighausen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, danken wir sehr für die Anfertigung der Stereoansicht. ^{11b)} C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.



Soweit sich die Konfigurationen ermitteln ließen, sind alle im Vorhergehenden beschriebenen Addukte im Einklang mit den theoretischen Erwartungen für eine synchrone $[6_a + 2_s]$ -Cycloaddition, bei welcher das Dienophil das Homofulven von der Seite des Dreiringes unter Öffnung der 1--6-Bindung und Inversion am Kohlenstoff-6 angreift. Neben diesem zu Addukten der allgemeinen Struktur A führenden Weg wäre auch die Bildung von Addukten der Struktur B über eine Synchronreaktion möglich; hierbei müßte das Dienophil das Homofulven von der dem Dreiring abgewandten Seite angreifen. Die ausschließliche Bildung von Addukten der Struktur A findet ihre Erklärung darin, daß die hier zu öffnende 1--6-Bindung nahezu parallel zu den benachbarten π -Orbitalen steht, wodurch eine mit der Öffnung dieser Bindung synchrone



Stereoansicht des Addukts **15a**^{11a}). Die Achsen der monoklinen Elementarzelle sind im Maßstab 1:10 angegeben. Der Ursprung ist um $\Delta x = -0.13$ verschoben. Die Größe der Atome entspricht der thermischen Vibration (50 % Wahrscheinlichkeit). Die ausschließlich Zifferntragenden Atome stellen die C-Atome dar. Die Zeichnung wurde mit Hilfe des ORTEP-Programms erhalten^{11b}).

Doppelbindungsformierung zwischen den Kohlenstoffen 1 und 2 des Homofulvens ermöglicht wird. Im Falle der Bildung von **B** wäre nach Öffnung der 1—5-Bindung zur Formierung der neuen Doppelbindung eine 90°-Drehung um die 1—2-Bindung des Homofulvens nötig.

Die mit der Theorie übereinstimmende Stereospezifität ist jedoch kein ausreichender Beweis für einen synchronen Additionsverlauf. So konnten bei der ebenfalls stereospezifisch zu Produkten der Struktur **A** führenden Addition von Chlorsulfonylisocyanat¹²⁾ an **2c** bzw. **d** neuerdings Zwischenprodukte nachgewiesen werden¹³⁾. Für die Möglichkeit synchroner $[(\sigma^2 + \pi^4)a + \pi^2s]$ -Cycloadditionen an Homofulvene spricht auf Grund des Prinzips von der mikroskopischen Reversibilität die wegen der geringen Aktivierungsenergie und der Stereospezifität als synchron anzusehende $-[(\sigma^2 + \pi^4)a + \pi^2s]$ -Cycloreversion der Azoverbindungen **13a**—**b**.

Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit den Varian-Geräten A-60 und HA-100 aufgenommen (Tetramethylsilan als innerer Standard).

3,3,4,4-Tetracyan-1,7,8,9-tetramethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien (3a): Die Lösung von 0.15 g (1 mmol) **2a**¹⁴⁾ in 5 ml Benzol wurde bei Raumtemp. mit der Lösung von 0.12 g (1 mmol) Tetracyanäthylen in 20 ml Benzol versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck Ausb. 0.23 g (83%), Schmp. (CCl₄) 205—206°.

C₁₇H₁₆N₄ (276.3) Ber. C 73.89 H 5.84 Gef. C 74.49 H 6.00

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1650 und 1600 cm⁻¹ (C=C). — UV (Dioxan): 272 nm (ϵ 4620). — NMR (CDCl₃): τ 6.40 (d, $J = 14$ Hz), 6.92 (d, $J = 14$ Hz), 7.28 (d, $J = 14$ Hz), 8.06 (s), 8.17 (s), 8.29 (d, $J = 14$ Hz), 8.73 (s) (1 : 1 : 1 : 3 : 6 : 1 : 3).

3,3,4,4-Tetracyan-1,2,2,7,8,9-hexamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien (3b): 0.18 g (1 mmol) **2b**¹⁵⁾ wurden wie vorstehend mit 0.12 g (1 mmol) Tetracyanäthylen umgesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht isolierte man 0.24 g (84%) **3b** vom Schmp. 156—157° (Zers.).

C₁₉H₂₀N₄ (304.4) Ber. C 74.97 H 6.62 Gef. C 74.35 H 6.61

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1650 und 1600 cm⁻¹ (C=C). — UV (Dioxan): 272 nm (ϵ 4520). — NMR (CDCl₃): τ 6.34 (d, $J = 14$ Hz) und 6.92 (d, $J = 14$ Hz) CH₂, 8.02 (m), 8.15 (m), 8.35 (s), 8.77 (s), 9.02 (s) (1 : 1 : 3 : 6 : 3 : 3 : 3).

3,3,4,4-Tetracyan-1r,2c,7,8,9-pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien (3c): 1.62 g (10 mmol) **2c**¹⁶⁾ wurden, wie für **3a** beschrieben, mit 1.28 g (10 mmol) Tetracyanäthylen umgesetzt. Ausb. 2.80 g (93%) **3c** vom Schmp. (CCl₄/CHCl₃) 125—128°.

C₁₈H₁₈N₄ (290.4) Ber. C 74.45 H 6.25 Gef. C 74.53 H 6.65

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1650 und 1600 cm⁻¹ (C=C). — UV (Dioxan): 272 nm (ϵ 4840). — NMR (CDCl₃): τ 6.43 (d, $J = 14$ Hz) und 7.03 (d, $J = 14$ Hz) CH₂, 8.06 (m), 8.20 (m), 8.38 (m), 8.88 (s) (1 : 1 : 6 : 4 : 3 : 3).

¹²⁾ R. Askani, Angew. Chem. **82**, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 167 (1970).

¹³⁾ R. Askani, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ L. de Vries, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5242 (1960).

¹⁵⁾ H. Hart, J. D. De Vrieze, R. M. Lange und A. Sheller, Chem. Commun. **1968**, 1650.

¹⁶⁾ R. Criegee, H. Grüner, D. Schönleber und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 3696 (1970).

3,3,4,4-Tetracyan-Ir,2t,7,8,9-pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien (3d): 1.62 g (10 mmol) **2d**¹⁶⁾ wurden, wie für **3b** beschrieben, mit 1.28 g (10 mmol) Tetracyanäthylen umgesetzt. Man erhielt 2.20 g (81%) **3d** vom Schmp. (CCl₄/CHCl₃) 188–189° (Zers.).

C₁₈H₁₈N₄ (290.4) Ber. C 74.45 H 6.25 Gef. C 74.37 H 6.54

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1650 und 1600 cm⁻¹ (C=C). — UV (Dioxan): 274 nm (ϵ 4470). — NMR (CDCl₃): τ 6.41 (d, J = 14 Hz) und 6.95 (d, J = 14 Hz) CH₂, 7.24 (q, J = 7 Hz) CH, 8.03 (m), 8.20 (m), 8.67 (s), 9.08 (d, J = 7 Hz) (1 : 1 : 1 : 3 : 6 : 3 : 3).

Addukt von 5 an 3c: Zur Suspension von 1.0 g (5.7 mmol) 4-Phenylurazol¹⁷⁾ in 20 ml Aceton wurden bci –78° 0.7 g (6.5 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 20 ml Aceton gegeben. Nachdem sich eine klare Lösung gebildet hatte, ließ man 1.6 g (5.5 mmol) **3c** in 20 ml Aceton zutropfen und das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 2.5 g (97%) **6c** vom Schmp. (Dioxan) 158–160°.

C₂₆H₂₃N₇O₂ (465.5) Ber. C 67.08 H 4.98 Gef. C 66.92 H 5.07

IR (KBr): 1770 und 1710 cm⁻¹ (C=O). — NMR (CDCl₃): τ 2.75 (m) C₆H₅, 6.43 (d, J = 15 Hz) und 7.08 (d, J = 15 Hz) CH₂, 7.33 (q, J = 7 Hz) CH, 8.04 (q, J = 1.5 Hz), 8.13 (q, J = 1.5 Hz), 8.15 (s), 8.51 (d, J = 7 Hz), 8.55 (s) (5 : 1 : 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3 : 3).

Addukt von 5 an 3d: Wie vorstehend wurde aus **3d** in 93 proz. Ausb. **6d** vom Schmp. (Methanol) 180–182° erhalten.

C₂₆H₂₃N₇O₂ (465.5) Ber. C 67.08 H 4.98 Gef. C 66.84 H 5.03

IR (KBr): 1770 und 1710 cm⁻¹ (C=O). — NMR (CDCl₃): τ 2.62 (m) C₆H₅, 6.36 (d, J = 15 Hz) und 6.82 (d, J = 15 Hz) CH₂, 7.20 (q, J = 7 Hz) CH, 8.11 (m), 8.43 (s), 8.64 (d, J = 7 Hz) (5 : 1 : 1 : 1 : 9 : 3 : 3).

Ir,2c,7,8,9-Pentamethyl-3,4-diazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethyl-ester (7a): 10.0 g (62 mmol) **2c** wurden mit 9.0 g (62 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in 150 ml Benzol gelöst und über Nacht bei Raumtemp. belassen. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbliebene Rückstand lieferte nach mehrmaligem Waschen mit Petroläther 16.3 g (86%) **7a** vom Schmp. (Hexan) 110–112°.

C₁₆H₂₄N₂O₄ (308.4) Ber. C 62.31 H 7.85 Gef. C 61.85 H 7.87

IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹ (C=O). — UV (Diäthyläther): 264 nm (ϵ 3950). — NMR (1,2-Dichlorbenzol bei +90°, TMS äußerer Standard): 5.55 (d, J = 14 Hz) und 6.00 (d, J = 14 Hz) CH₂, 6.26 (q, J = 6.5 Hz) CH, 6.60 (s) und 6.75 (s) CO₂CH₃, 8.62 (m), 8.97 (d, J = 6.5 Hz), 9.35 (s) (1 : 1 : 1 : 3 : 3 : 9 : 3 : 3).

Ir,2t,7,8,9-Pentamethyl-3,4-diazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethyl-ester (7b): 2.0 g (12.3 mmol) **2d** und 1.8 g (12.3 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester wurden 24 h in 50 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Das nach Abdestillieren des Benzols verbleibende gelbe Öl¹⁸⁾ lieferte bei der Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther (1 : 1) 0.80 g (21%) **7b** als farbloses Öl, welches sich beim Versuch der Destillation zersetzte und daher nicht analysenrein erhalten werden konnte.

C₁₆H₂₄N₂O₄ (308.4) Ber. C 62.31 H 7.85 Gef. C 60.83 H 7.70

Mol.-Masse 308 (Massenspektrum).

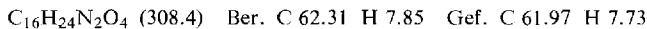
IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹ (C=O). — UV (Diäthyläther): 258 nm (ϵ 4400). — NMR (1,2-Dichlorbenzol bei +90°, TMS äußerer Standard): 5.30 (d, J = 14 Hz) CH₂, 5.83 (q, J = 6.5 Hz) CH, 6.68 (d, J = 14 Hz u. s.) CH₂ und CO₂CH₃, 6.71 (s) CO₂CH₃, 8.55 (m), 8.64 (m), 9.34 (s), 9.75 (d, J = 6.5 Hz) (1 : 1 : 4 : 3 : 6 : 3 : 3 : 3).

¹⁷⁾ G. Zinner und W. Deucker, Arch. Pharmaz. **294**, 370 (1961).

¹⁸⁾ Starke NH-Banden im IR-Spektrum des Rohproduktes deuten auf En-Reaktionen als Nebenreaktionen hin. Die gleichzeitige Bildung von **7a** konnte nicht nachgewiesen werden.

1-(Pentamethylbenzyl)-1,2-hydrazindicarbonsäure-dimethylester (8)

a) Aus **2c**: Die Lösung von 2.0 g (12.3 mmol) **2c** und 1.8 g (12.3 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in 150 ml Cyclohexan wurde durch Duran-Glas mit einer Hanovia 450-W-Lampe bis zur Entfärbung (etwa 12 h) bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 3.3 g (87%) **8** vom Schmp. (Methanol) 190–191° erhalten.

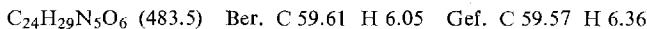


IR (KBr): 3300 (NH), 1740 und 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR (CDCl_3): τ 5.14 (breites s) CH_2 , 6.21 (s) und 6.40 (s) CO_2CH_3 , 7.78 (s) (2 : 3 : 3 : 15).

b) Aus Hexamethylbenzol: 1.62 g (10 mmol) Hexamethylbenzol wurden mit 1.46 g (10 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in 50 ml Cyclohexan 12 h unter Rückfluß gekocht, wobei in kleinen Portionen insgesamt 0.25 g Dibenzoylperoxid zugesetzt wurden. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand lieferte bei der Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther von 10 : 1 bis 1 : 1) neben 0.80 g Hexamethylbenzol 1.45 g (47%) **8**, welches nach Schmp., Misch-Schmp. und den spektroskop. Daten mit der oben erhaltenen Verbindung identisch war.

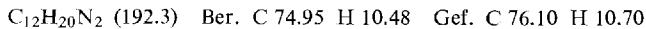
c) Aus **9**: Zu 0.5 g **9**⁹ (85 proz. rein) in 5 ml Cyclohexan wurde die Lösung von 0.3 g Azodicarbonsäure-dimethylester in 5 ml Cyclohexan gegeben, wobei unter Aufsieden augenblicklich Entfärbung eintrat. Beim Abkühlen kristallisierten 0.6 g (95%) **8** aus, identisch nach Schmp., Misch-Schmp. und spektroskop. Daten mit dem oben erhaltenen Produkt.

Addukt von 7a an 5: Wie bei der entsprechenden Umsetzung mit **3e** beschrieben, wurden 0.8 g (4.5 mmol) 4-Phenylurazol¹⁷⁾ in 20 ml Aceton mit 0.5 g (4.7 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 10 ml Aceton oxidiert. Hierzu ließ man bei –20° 1.3 g (4.2 mmol) **7a** in 20 ml Aceton tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 1.7 g (84%) **11** vom Schmp. (Methanol) 189–190°.



IR (KBr): 1770 und 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR (CDCl_3): τ 2.70 (m) C_6H_5 , 5.10–6.20 (m) CH_2 und CH , 6.23 (s) CO_2CH_3 , 8.23 (s), 8.37 (s), 8.78 (d, $J = 7$ Hz), 9.25 (s) (5:3:6:6:3:3:3).

Ir,2c,7,8,9-Pentamethyl-3,4-diazabicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien (12a): 10.0 g **7a** wurden mit 10 g Kaliumhydroxid in 75 ml 96 proz. Äthanol 15 h auf 80° erhitzt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Kaliumcarbonats wurde der Alkohol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 10–15 ml Wasser versetzt und 5 mal mit insgesamt 200 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen wurde über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sämtliche Operationen wurden unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Ausb. 2.6 g (42%) **12a** vom Sdp. 100–103°/1 Torr.

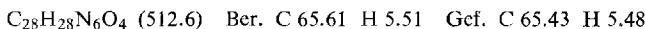


NMR (CCl_4): τ 6.38 (d, $J = 13.5$ Hz) und 6.86 (d, $J = 13.5$ Hz) CH_2 , 8.03 (q, $J = 6.5$ Hz) CH , 8.18 (m), 8.97 (d, $J = 6.5$ Hz), 9.13 (s) (1 : 1 : 1 : 9 : 3 : 3).

Oxidation von 12a: 2.5 g **12a** in 50 ml Äther wurden bei 0° unter kräftigem Röhren solange mit Mangandioxid versetzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu erkennen war. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde filtriert und der Äther entfernt. Der Rückstand lieferte bei Kurzwegdestillation (5 mm, 90° Badtemp.) 1.5 g (71%) gaschromatographisch reines **2c**.

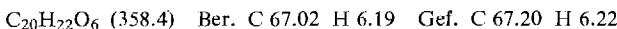
Verseifung von 7b und Oxidation von 12b: 3.4 g **7b** wurden mit 4 g Kaliumhydroxid in 50 ml 96 proz. Äthanol 15 h auf 80° erhitzt und dann, wie für **12a** beschrieben, aufgearbeitet. Wegen der geringen Substanzmenge wurde die äther. Lösung von **12b** sofort, wie für **12a** beschrieben, mit Mangandioxid umgesetzt. Die Kurzwegdestillation (5 mm, 90° Badtemp.) ergab 0.4 g (22%) gaschromatographisch einheitliches **2d**.

Addukt von 5 an 2c: Zur Lösung von 0.35 g (2.2 mmol) **2c** in 25 ml Methylenchlorid ließ man bei -20° eine Lösung von 0.80 g (4.4 mmol) **5**¹⁹⁾ in 75 ml Methylenchlorid tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand mit 10–20 ml Äther gewaschen. Ausb. 1.0 g (90%) **14a** vom Schmp. (Methanol) 186–187°.



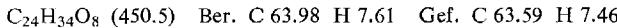
IR (KBr): 1770 und 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR (CDCl_3): τ 2.55 (m) C_6H_5 , 4.76 (d, $J = 13$ Hz) CH_2 , 5.55 (q, $J = 6.5$ Hz) CH , 6.40 (d, $J = 13$ Hz) CH_2 , 8.18 (s), 8.32 (d, $J = 6.5$ Hz), 9.02 (s) (10 : 1 : 1 : 1 : 9 : 3 : 3).

Addukt von Maleinsäureanhydrid an 2c: 1.62 g (10 mmol) **2c** und 1.96 g (20 mmol) Maleinsäureanhydrid in 50 ml Benzol wurden 2 h unter Rückfluß gekocht. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Addukt besaß nach Umkristallisation aus Essigsäure-äthylester den Schmp. 218–220° (Zers.). Ausb. 3.40 g (95%) **14b**.



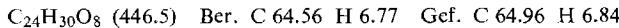
IR (KBr): 1850 und 1780 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Wegen der geringen Löslichkeit von **14b** in den zur NMR-Spektroskopie geeigneten Lösungsmitteln mußte es zur Aufnahme eines NMR-Spektrums in den entsprechenden Tetra carbonsäureester übergeführt werden. Hierzu wurde zunächst aus **14b** auf dem üblichen Wege²⁰⁾ ein Diester hergestellt, welcher mit Diazomethan den Tetraester lieferte. Ausb. 90%; Schmp. (n-Hexan) 111–112°.



IR (KBr): 1750 und 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — NMR (CDCl_3): τ 6.45 (s), 6.49 (s), 6.53 (s), 6.55 (s) CO_2CH_3 , 6.80–7.00 (m), 7.04 (s), 7.20–7.50 (m), 7.73 (dd, $J = 9.5$ und 6 Hz), 8.22 (dd, $J = 15$ Hz und 8 Hz), 8.40 (q, $J = 1.5$ Hz), 8.57 (q, $J = 1.5$ Hz), 8.85 (s), 9.03 (d, $J = 6.5$ Hz), 9.33 (s) (3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3 : 3).

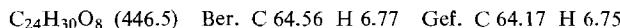
5r,6c,7,10,11-Pentamethyltricyclo[5.2.2.0^{1,6}]undeca-3,8,10-trien-3,4,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester (15a): 3.25 g (20 mmol) **2c** und 5.65 g (40 mmol) Acetylenedicarbonsäure-dimethylester wurden in 50 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend engte man auf etwa 5 ml ein, versetzte mit derselben Menge Pentan und filtrierte 6.65 g (74%) **15a** vom Schmp. (Methanol) 125–127° ab.



Mol.-Masse 446 (Massenspektrum).

IR (KBr): 1740 und 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — NMR (CDCl_3): τ 6.35 (s), 6.39 (s), 6.42 (s) CO_2CH_3 , 6.70–6.80 (m) CH , 6.95 (dd, $J = 19$ und 2 Hz), 7.35 (dd, $J = 19$ und 4 Hz), 8.42 (s), 8.80 (s), 9.05 (s), 9.13 (d, $J = 7$ Hz) (6 : 3 : 3 : 1 : 1 : 6 : 3 : 3 : 3).

5r,6t,7,10,11-Pentamethyltricyclo[5.2.2.0^{1,6}]undeca-3,8,10-trien-3,4,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester (15b): 3.25 g (20 mmol) **2d** und 5.65 g (40 mmol) Acetylenedicarbonsäure-dimethylester wurden in 50 ml Toluol 5 d unter Rückfluß gekocht. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels und der nicht umgesetzten Komponenten verbleibende Rückstand lieferte bei der Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther (1:1)) 4.25 g (48%) **15b** vom Schmp. (Methanol) 106–108°.



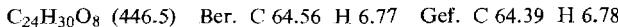
Mol.-Masse 446 (Massenspektrum).

¹⁹⁾ J. C. Stickler und W. H. Pirkle, J. org. Chemistry **31**, 3444 (1966).

²⁰⁾ Vgl. R. Askani, Chem. Ber. **98**, 2322 (1965).

IR (KBr): 1730 und 1710 (C=O), 1640 und 1610 cm^{-1} (C=C). — NMR (CDCl_3): τ 6.32 (s), 6.35 (s), 6.37 (s), 6.40 (s) CO_2CH_3 , 6.76 (dd, $J = 19$ Hz und 1.5 Hz), 7.45 (m) CH_2 und CH , 8.40 (s), 8.73 (s), 8.94 (s), 9.08 (d, $J = 7$ Hz) (3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 2 : 6 : 3 : 3 : 3).

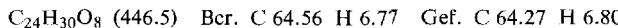
5r,6c,7,9,10-Pentamethylpentacyclo[6.2.1.0^{1,6}.0^{7,9}.0^{10,11}]undec-3-en-3,4,8,11-tetracarbon-säure-tetramethylester (16a): 1.0 g **15a** in 100 ml Aceton wurden 2 h in einer Apparatur aus Duran-Glas mit einer Hanovia 450 W-Lampe bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man in quantitativer Ausb. **16a** vom Schmp. (Hexan) 123—124°, Schmp.-Depression mit **15a**.



Mol.-Masse 446 (Massenspektrum).

IR (KBr): 1720 (breit) (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). — NMR (CDCl_3): τ 6.28 (s), 6.37 (s), 6.40 (s), 6.42 (s) CO_2CH_3 , 7.31 (dd, $J = 19$ und 4.5 Hz) und 7.58 (dd, $J = 19$ und 2.5 Hz) CH_2 , 7.60 (m) CH , 8.65 (s), 8.79 (s), 8.84 (s), 8.86 (d, $J = 7$ Hz), 8.97 (s) (3 : 3 : 3 : 1 : 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3).

5r,6t,7,9,10-Pentamethylpentacyclo[6.2.1.0^{1,6}.0^{7,9}.0^{10,11}]undec-3-en-3,4,8,11-tetracarbon-säure-tetramethylester (16b): 1.0 g **15b** in 100 ml Aceton wurden wie vorstehend belichtet und entsprechend aufgearbeitet. Ausb. quantitativ; Schmp. (Hexan) 97—98°.



Mol.-Masse 446 (Massenspektrum).

IR (KBr): 1720 (breit) (C=O), 1640 cm^{-1} (C=C). — NMR (CDCl_3): τ 6.32 (s), 6.37 (s), 6.41 (s), 6.43 (s) CO_2CH_3 , 7.20—7.50 (m) CH_2 und CH , 8.75 (s), 8.80 (s), 8.94 (s), 8.99 (s), 9.28 (d, $J = 7$ Hz) (3 : 3 : 3 : 3 : 3 : 3 : 3 : 3 : 3).

Ir,2c,7,8,9-Pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-3,6,8-trien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (17): 10 ml **2c** wurden auf 100° erhitzt. Hierzu ließ man langsam 0.50 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester, in 5 ml **2c** gelöst, tropfen. Anschließend wurde noch 1 h bei 100° gehalten, dann das überschüss. **2c** bei 0.1 Torr abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel (Pantan/Äther 4 : 1) chromatographiert. Die ersten Fraktionen lieferten 0.22 g (20%) **17** als farbloses Öl, welches jedoch nach dem NMR-Spektrum noch etwa 10% Verunreinigungen enthielt.

NMR (CCl_4): τ 6.25 (s), 6.28 (s) CO_2CH_3 , 6.85—7.85 (m) CH_2 und CH , 8.10 (breites s), 8.24 (breites s), 8.88 (d, $J = 7$ Hz), 9.17 (s) (3 : 3 : 3 : 3 : 6 : 3 : 3 : 3).

Addukt von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an 17: 101.5 mg **17** in 5 ml Benzol wurden mit der Lösung von 38.8 mg Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml Benzol versetzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand stellte nach dem Waschen mit wenig Pentan reines **15a** dar, identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und NMR-Spektrum.

Addukt von Tetracyanäthylen an 17: 92.3 mg **17** in 5 ml Benzol wurden mit der Lösung von 37.2 mg Tetracyanäthylen in 10 ml Benzol versetzt. Man isolierte nach Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit wenig Äther 114.0 mg (90%) **18** vom Schmp. (Essigsäure-äthylester) 186—188° (Zers.).



IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O). — NMR (CDCl_3): τ 6.20 (s), 6.23 (s) CO_2CH_3 , um 7.00 (m) CH_2 und CH , 8.20 (m), 8.43 (s), 8.82 (s), 9.10 (d, $J = 7$ Hz) (3 : 3 : 3 : 6 : 3 : 3 : 3).

Röntgenstrukturanalyse von **15a**

Experimentelles: Schwenkaufnahmen und Weissenberg-Aufnahmen des Äquators und der ersten Schicht eines Kristalls von $0.16 \times 0.23 \times 0.23 \text{ mm}^3$, justiert nach der Prismenachse (*b*-Achse), ergaben, daß der Kristall monoklin war mit der Raumgruppe P_{2_1}/c (Nr. 14). Buerger-Präzessions-Aufnahmen der Reflexe *0kl* und *lkl* bestätigten die Raumgruppe. Die

nach der Schwebemethode ermittelte Dichte d_0 beträgt 1.284 g/cm³. Unter der Annahme von 4 Formeleinheiten C₂₄H₃₀O₈ in der Elementarzelle beträgt die berechnete Dichte d_x 1.284 g/cm³. Die Bestwerte der Gitterkonstanten, welche nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Hand von 11 Reflexen (Vierkreisdiffraktometer der Firma Hilger-Watts, Modell Y-290) ermittelt wurden, sind: $a = 12.06$, $b = 8.261$, $c = 25.82 \text{ \AA}$, $\beta = 116.09^\circ$. Es wurden 1 Satz kristallographisch ungleichwertiger Reflexe auf dem Diffraktometer bis zur Grenze $\sin\Theta/\lambda = 0.55$ nach der $2\Theta-\omega$ scan-Technik gemessen (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator). Zur Strukturbestimmung wurden nur 2470 Reflexe mit $F_{\text{obs}} \geq 2.3 \cdot \sigma_{\text{obs}}$ herangezogen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden.

Strukturbestimmung: Von den 295 Reflexen mit den höchsten E -Werten wurden drei zur Definition des Ursprungs herangezogen, und es wurden drei Alternativsätze von Symbolen (4 Symbole/Satz) als Eingabe für ein Programm zur Lösung zentrosymmetrischer Strukturen nach der direkten Methode verwendet. Zwei der drei berechneten Vorzeichensätze stimmten in den Grundzügen überein. Der Satz mit den geringsten Widersprüchen wurde herangezogen, um die Vorzeichen von 273 Reflexen festzulegen, die zur ersten Fourier-Synthese (E -map) dienten. In dieser Fourier-Synthese waren bereits 28 der erwarteten 32 C-Atome klar aufgelöst. Auf der Basis dieser 28 Atome wurden durch eine Struktur faktorberechnung die Vorzeichen für alle Reflexe bestimmt. Die Fourier-Synthese mit diesem vollständigen Datensatz zeigte klar die 4 fehlenden C-Atome und enthielt keinerlei weitere Maxima vergleichbarer Größe. Die Verfeinerung der Ortsparameter und der individuellen isotropen Debye-Waller-Faktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Einheitsgewichte) führte in zwei Cyclen auf einen Zuverlässigkeitssindex R von 16%. Ausgehend von dem erhaltenen Molekülgelüft wurden die Koordinaten der 30 H-Atome berechnet, wobei eine gestaffelte Konformation für alle Methylgruppen angenommen wurde. Bei Einbeziehung der H-Atome sank der R -Wert innerhalb zweier weiterer Cyclen auf 12%. Die Parameter B des Debye-Waller-Faktors, welche zwischen 3.3–6.8 Å² liegen, zeigen eine Abstufung in der erwarteten Weise (s. Tab.). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese mit $B = 5.6 \text{ \AA}^2$

Tab. 1: Ortsparameter und Parameter B des Debye-Waller-Faktors

Atom	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
C(1)	0.48397	0.09370	0.20419	6.09
C(2)	0.42811	0.18808	0.11059	3.82
C(3)	0.29380	0.73567	0.15089	5.07
C(4)	0.32555	0.49941	0.10789	3.73
C(5)	-0.19039	0.69262	-0.19587	5.76
C(6)	-0.02016	0.55582	-0.12519	4.27
C(7)	-0.19703	0.13792	-0.27704	6.10
C(8)	-0.01989	0.25763	-0.20554	4.08
C(9)	0.05665	0.28872	-0.14332	3.85
C(10)	0.05613	0.41124	-0.10996	3.43
C(11)	0.17092	0.38859	-0.05130	3.17
C(12)	0.27900	0.41686	-0.06720	3.60
C(13)	0.27918	0.29330	-0.10012	3.87
C(14)	0.17022	0.17929	-0.10792	3.83
C(15)	0.17207	0.20030	-0.04693	3.34
C(16)	0.29218	0.14161	0.00388	3.89
C(17)	0.32575	0.25243	0.05617	3.43
C(18)	0.27922	0.39885	0.05502	3.44
C(19)	0.17752	0.47294	0.00177	3.75
C(20)	0.05936	0.13425	-0.04160	4.62
C(21)	0.16956	0.01035	-0.13127	5.06
C(22)	0.28903	-0.03656	0.02038	5.71
C(23)	0.35934	0.26217	-0.12941	5.25
C(24)	0.35202	0.56846	-0.05279	5.04
O(1)	0.38769	0.13576	0.14771	4.42
O(2)	0.53293	0.17271	0.11719	5.80
O(3)	0.25347	0.62495	0.10242	4.58
O(4)	0.41919	0.47529	0.15121	5.55
O(5)	-0.11374	0.54809	-0.17738	4.98
O(6)	-0.00224	0.67289	-0.09494	6.85
O(7)	-0.12026	0.17511	-0.21686	4.80
O(8)	0.01156	0.30194	-0.24166	6.13

für die H-Atome der Methylgruppen und $B = 5.0 \text{ \AA}^2$ für alle übrigen H-Atome zeigte Abbrucheffekte, welche den Wert $0.8e/\text{\AA}^3$ nicht überschritten. Die höchsten Maxima der Differenz-Fourier-Synthese fanden sich in unmittelbarer Nähe der C- und O-Atome und können durch die anisotropen thermischen Schwingungen dieser Atome erklärt werden. Da die molekulare Geometrie und insbesondere die Bindungslängen und Bindungswinkel den Erwartungen entsprechen, wurde auf eine weitere Verfeinerung unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren verzichtet. Die aus den Standardabweichungen der Atomkoordinaten berechneten Standardabweichungen für die Bindungslängen liegen zwar im Bereich von 0.01 \AA , sind aber sicherlich zu optimistisch abgeschätzt, da die Unterschiede zwischen chemisch äquivalenten Bindungslängen $0.02\text{--}0.03 \text{ \AA}$ betragen.

Tab. 2: Bindungsabstände und Bindungswinkel

Atome	Abstand (\text{\AA})	Atome	Abstand (\text{\AA})
C(1) - O(1)	1.45	C(9) - C(14)	1.56
C(2) - O(1)	1.33	C(10) - C(11)	1.55
C(2) - O(2)	1.21	C(11) - C(12)	1.55
C(2) - C(17)	1.50	C(11) - C(15)	1.56
C(3) - O(3)	1.45	C(11) - C(19)	1.51
C(4) - O(4)	1.21	C(12) - C(13)	1.33
C(4) - O(3)	1.32	C(12) - C(24)	1.48
C(4) - C(18)	1.48	C(13) - C(14)	1.56
C(5) - O(5)	1.46	C(13) - C(23)	1.49
C(6) - O(6)	1.20	C(14) - C(15)	1.58
C(6) - O(5)	1.32	C(14) - C(21)	1.52
C(6) - C(10)	1.45	C(15) - C(16)	1.54
C(7) - O(7)	1.45	C(15) - C(20)	1.53
C(8) - O(8)	1.21	C(16) - C(17)	1.53
C(8) - O(7)	1.31	C(16) - C(22)	1.54
C(8) - C(9)	1.48	C(17) - C(18)	1.33
C(9) - C(10)	1.33	C(18) - C(19)	1.51

Atome	Winkel ($^\circ$)	Atome	Winkel ($^\circ$)
O(2) - C(2) - O(1)	124.0	C(21) - C(14) - C(9)	116.8
O(1) - C(2) - C(17)	112.3	C(21) - C(14) - C(15)	119.6
O(4) - C(4) - O(3)	122.2	C(13) - C(14) - C(9)	101.5
O(3) - C(4) - C(18)	112.2	C(9) - C(14) - C(15)	90.3
O(6) - C(6) - O(5)	122.0	C(20) - C(15) - C(16)	110.6
O(5) - C(6) - C(10)	113.0	C(20) - C(15) - C(11)	112.5
O(8) - C(8) - O(7)	124.1	C(20) - C(15) - C(14)	115.4
O(7) - C(8) - C(9)	114.1	C(16) - C(15) - C(11)	110.5
C(10) - C(9) - C(14)	108.3	C(16) - C(15) - C(14)	114.2
C(8) - C(9) - C(14)	120.2	C(11) - C(15) - C(14)	92.4
C(9) - C(10) - C(11)	106.5	C(17) - C(16) - C(22)	110.9
C(6) - C(10) - C(11)	123.5	C(17) - C(15) - C(15)	110.3
C(19) - C(11) - C(12)	117.2	C(22) - C(16) - C(15)	114.1
C(19) - C(11) - C(10)	120.0	C(18) - C(17) - C(16)	125.4
C(19) - C(11) - C(15)	113.6	C(2) - C(17) - C(16)	113.8
C(12) - C(11) - C(10)	102.6	C(17) - C(18) - C(19)	123.7
C(12) - C(11) - C(15)	100.8	C(4) - C(18) - C(19)	115.9
C(13) - C(12) - C(11)	107.0	C(11) - C(19) - C(18)	109.7
C(24) - C(12) - C(11)	122.6	C(2) - O(1) - C(1)	114.8
C(12) - C(13) - C(14)	108.0	C(4) - O(3) - C(3)	116.6
C(23) - C(13) - C(14)	122.0	C(6) - O(5) - C(5)	115.3
C(21) - C(14) - C(13)	117.7	C(8) - O(7) - C(7)	116.3

[294/72]