

Welche C—C-Bindung wird bei der Hydrierung von Basketanderivaten geöffnet?

N. Andre Sasaki, Reinhard Zunker und Hans Musso*

Institute für Organische Chemie der Universität Marburg/Lahn und der Universität (TH) Karlsruhe¹⁾ *

Eingegangen am 22. Mai 1973

Bei der Hydrierung von Basketan (2), dessen *cis*- und *trans*-9,10-Dicarbonsäuredimethylester 10 und 16 sowie dessen *cis*-9,10-Dicarbonsäureanhydrid 22 über Pd-Katalysatoren wird nicht, wie früher angenommen, die C4—C5-Bindung zu den symmetrischen Derivaten von 3 geöffnet, sondern eine unsymmetrische Bindung zwischen C3 und C4 bzw. C4 und C7. Sowohl die NMR-Spektren der hydrierten Ester 11, 13, 17 und 19 als auch das des aus allen Estern erhaltenen Olefins 15 beweisen diese Feststellung. Bei der Hydrierung des Olefins 15 entsteht der gleiche Kohlenwasserstoff 8 wie aus Basketan (2), aus 7 und 25 werden dementsprechend 9 und 26 erhalten. Es wird versucht, die experimentelle Antwort auf die Titelfrage zu begründen.

Which Bond is Cleaved by Hydrogenation of Basketane Derivatives?

When basketane (2), its *cis*- and *trans*-9,10-dimethyl dicarboxylate 10 and 16, and its *cis*-9,10-dicarboxylic acid anhydride 22 are hydrogenated over Pd-catalysts in contrast to an earlier report no symmetrical derivatives of 3 are formed. An unsymmetrical bond between C3 and C4 or C4 and C7 is opened. This is shown by the n.m.r. spectra of the hydrogenated esters 11, 13, 17 and 19 as well as by the n.m.r. spectrum of olefin 15 obtained by degradation of all the esters. On hydrogenation olefin 15 yields the same hydrocarbon 8 as basketane (2); correspondingly from 7 and 25 the compounds 9 and 26 are obtained. The origin of the observed bond cleavage on hydrogenation of these cage compounds is discussed.

Bei der Hydrierung von Basketan (Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]dec-9-en, 1) über Palladium-Kohle wird ohne Überdruck bei Raumtemperatur zuerst die Doppelbindung zum Basketan 2 abgesättigt und dann ein weiteres mol Wasserstoff aufgenommen. Masamune, Cuts und Hogben²⁾ nahmen an, daß dabei die symmetrische Bindung zwischen C4 und C5 in 2 zum Tetracyclo[4.4.0.0^{2,9}.0^{5,8}]decan (3) geöffnet wird.

Auf der einen Seite erschienen die Strukturen 3 und 6 als Ausgangspunkt für Synthesen reizvoll, zum anderen war es fraglich, ob die angeblich geöffnete Bindung wirklich die schwächste im Basketangerüst ist. Deshalb wird in dieser Mitteilung die Hydrierung von einigen Basketanderivaten untersucht und gezeigt, daß die Vermutung von Masamune nicht zutrifft.

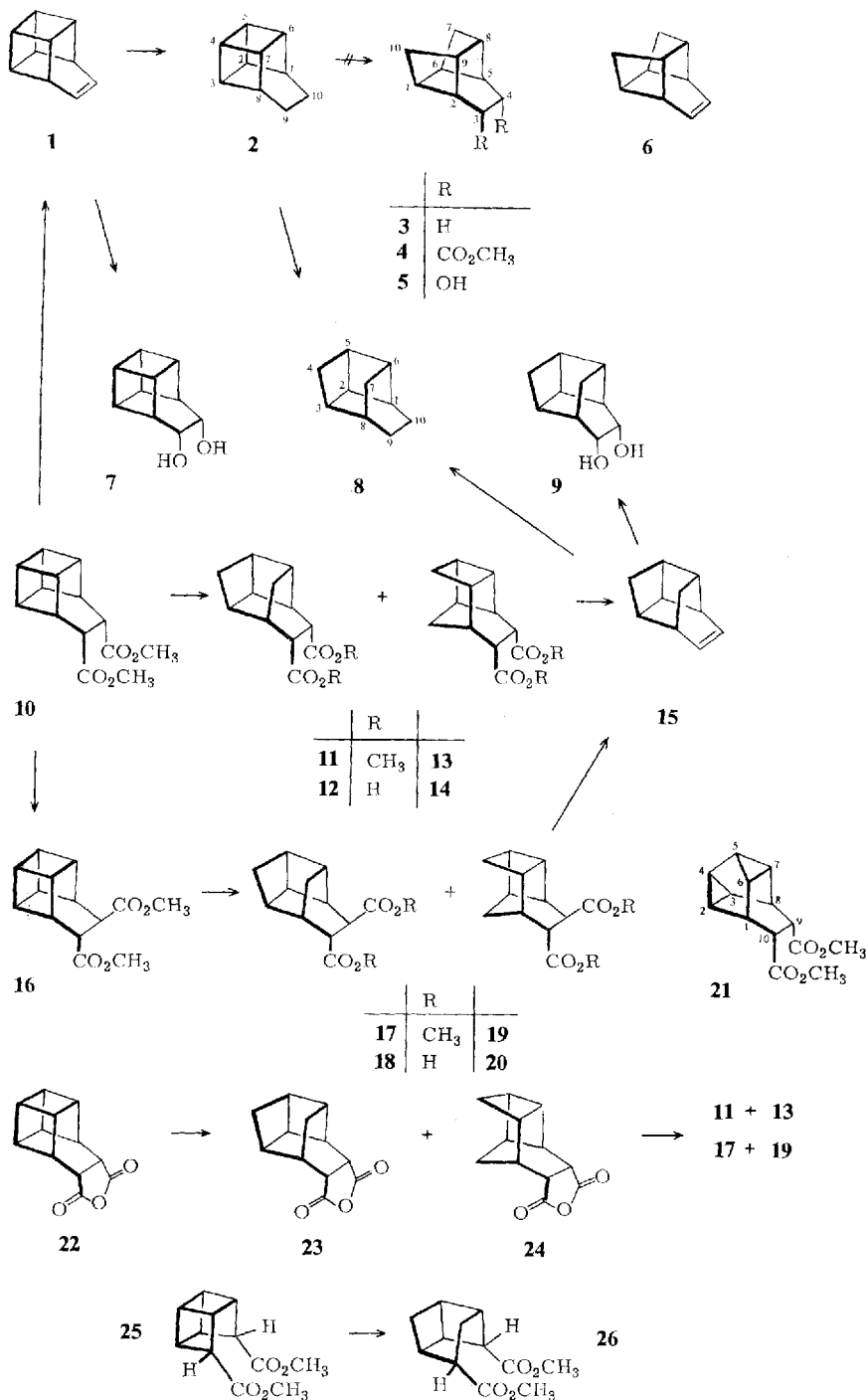
Hydriert man den *cis*-Basketandicarbonsäureester 10^{3,4)} mit Palladium auf Bariumsulfat in n-Hexan, so wird ein mol Wasserstoff in 20 min aufgenommen, und es ent-

¹⁾ Jetzige Anschrift: D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2.

²⁾ S. Masamune, H. Cuts und M. Hogben, Tetrahedron Lett. 1966, 1017.

³⁾ W. G. Dauben und D. L. Whalen, Tetrahedron Lett. 1966, 3743.

⁴⁾ W. G. Dauben, C. H. Schallhorn und D. L. Whalen, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1446 (1971).



steht ein Gemisch aus drei Verbindungen (A, B, C), die sich chromatographisch trennen lassen. Die beiden Hauptprodukte A (20–34%) und B (54–80%) sind nach den Massenspektren Dihydro-Derivate von **10**, das Nebenprodukt C (bis 6%) lediglich ein Isomerisierungsprodukt. Keines der beiden Hydrierungsprodukte A und B besitzt jedoch eine Symmetrieebene, wie es die Struktur **4** erfordert, denn die NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Signale für die Methoxygruppen an: A bei $\tau = 7.03$ und 7.14 und B bei 7.15 und 7.28 (in Benzol). C konnte an Hand der physikalischen Daten als der bereits bekannte *cis*-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**21**)⁴⁾ identifiziert werden.

Nimmt man an, daß bei der Hydrierung im Basketan (**2**) bevorzugt solche Bindungen, die zwei Cyclobutanringen gemeinsam angehören, gespalten werden, so verbleiben nur zwei Möglichkeiten für die Strukturen von A und B, nämlich **11** und **13**. Eine Zuordnung wurde nicht getroffen, beide Hydrierungsprodukte wurden aber durch *Grob*-Abbau der entsprechenden Säuren **12** und **14**⁵⁾ in das gleiche Olefin **15** übergeführt.

Die Struktur von **15** wird im einzelnen durch das NMR-Spektrum belegt. Die Signale für die Olefinprotonen erscheinen bei $\tau = 3.48$ und 4.04 deutlich getrennt und zeigen, daß neben der großen Kopplung dieser Protonen untereinander ($J_{9,10} = 8.0$ Hz) jeweils nur ein Brückenkopfproton benachbart ist ($J_{1,10} = J_{8,9} = 7.8$ Hz; $J_{1,9} = J_{8,10} = 1.4$ Hz)⁶⁾. Wäre bei der Hydrierung von **10** eine Bindung zwischen C1 und C2 oder C1 und C6 geöffnet worden, so müßte im entsprechenden Olefin eine $-\text{CH}_2-\text{CH}=-$ Gruppe vorliegen, und das ist nach dem NMR-Spektrum nicht der Fall. Wäre eine der symmetrischen Cyclobutanbindungen in **10** zwischen C4 und C5, C2 und C3 oder C6 und C7 hydriert worden, so hätte nach dem *Grob*-Abbau ein Olefin (z. B. **6**) nur mit einem NMR-Signal für zwei äquivalente Olefinprotonen vorliegen müssen.

Mit Osmiumtetroxid reagiert das Olefin **15** zu einem *cis*-Diol, für das die Konstitution **9** oder eine entsprechende Formel mit nach oben gerichteten OH-Gruppen in Frage kommt. Die *cis*-Konfiguration wird durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den OH-Gruppen angezeigt; das IR-Spektrum in $5 \cdot 10^{-4}$ M Tetrachlorkohlenstofflösung zeigt zwei Banden: $\nu_{\text{OH frei}}$ bei 3629 und $\nu_{\text{OH ass}}$ bei 3550 cm^{-1} . Daß die OH-Gruppen und CH_2 -Gruppen im Diol nicht symmetrisch zu einer Spiegelebene, wie es im Diol **57**) sein müßte, angeordnet sind, erkennt man im NMR-Spektrum des Diols an den beiden Signalen für die $\text{CH}-\text{O}$ -Gruppen bei $\tau = 5.90$ und 6.15 . Somit bestätigt das Diol **9** den Konstitutionsbeweis am Olefin **15**.

Um den Beweis für die bei der Hydrierung des *cis*-Esters **10** geöffneten Bindungen noch anders zu belegen, wurde auch der *trans*-Ester **16** hydriert. Hierbei werden zwei neue Dihydroester D und E mit je 47% Ausbeute isoliert, die wiederum jeweils zwei verschiedene Methoxygruppen im NMR-Spektrum erkennen lassen, und die

⁵⁾ **12** und **14** wurden nicht rein erhalten, bei der alkalischen Hydrolyse von **11** und **13** entstanden hauptsächlich die *trans*-Isomeren **18** und **20**, vgl. weiter unten.

⁶⁾ Vgl. die sehr ähnlichen Kopplungskonstanten bei **14**) und dessen Homologen, J. F. Monthon, C. M. Beechan und W. H. Okamura, Tetrahedron **28**, 4285 (1972).

⁷⁾ C. G. Chin, H. W. Cuts und S. Masamune, Chem. Commun. **1966**, 880.

beide beim *Grob*-Abbau der entsprechenden Säuren **18** und **20** das gleiche Olefin **15** liefern, wie die *cis*-Ester A und B (**11** und **13**). Das ist nur möglich, wenn D und E die entsprechenden *trans*-Strukturen **17** und **19** besitzen. Eine Zuordnung wurde auch hier nicht angestrebt. Aus dem Ester A ließ sich bei der alkalischen Hydrolyse durch Isomerisierung an den α -C-Atomen nach Wiederveresterung mit Diazomethan ein Gemisch der Ester D und E erhalten, aus B entstand auf diesem Wege hauptsächlich D.

Darüber hinaus läßt sich noch zeigen, daß auch beim Anhydrid **22** die gleichen Bindungen hydriert werden, wie bei den Estern **10** und **16**. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde in diesem Falle nicht in die reinen Anhydride **23** und **24** getrennt⁸⁾, sondern vorsichtig alkalisch hydrolysiert und das Säuregemisch mit Diazomethan verestert. Die chromatographische Trennung ergab die bekannten Ester A, B, D und E im Mengenverhältnis 6:20:3:2. Hierbei wurde noch ein weiterer Ester F in geringer Menge isoliert, der laut Massenspektrum 4 Wasserstoffatome aufgenommen hat.

Um zu prüfen, ob nicht in geeigneten Derivaten des Basketans (**1**) doch die 4—5-Bindung geöffnet werden kann, wurden das Diol **7**⁷⁾ und der daraus erhältliche *cis*-Tetracyclo[4.2.0.0^{3,8}.0^{4,7}]octan-2,5-dicarbonsäureester^{4,7)} **25** hydriert. Aus **7** erhält man ein Dihydroderivat, das im IR-Spektrum und Misch-Schmelzpunkt mit dem Diol **9** aus dem Olefin **15** übereinstimmt. Auch **25** nimmt leicht ein mol Wasserstoff auf, unter Bildung eines Esters mit zwei Methoxy-Signalen im NMR-Spektrum bei $\tau = 6,37$ und $6,43$, dem die Konstitution **26** zukommen muß.

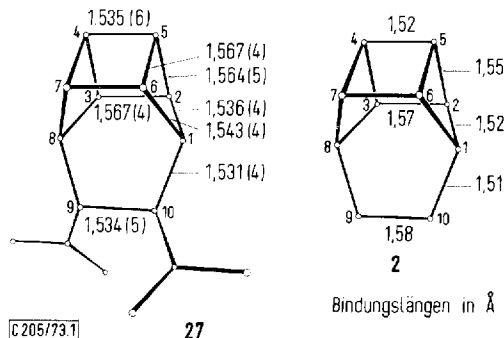
In den NMR-Spektren aller Hydrierungsprodukte, in denen in dieser Arbeit die Öffnung einer C—C-Bindung zwischen zwei Cyclobutanringen beobachtet wurde, treten Signale im Bereich von $\tau = 8,3$ — $9,2$ auf, die in den Spektren der Vorstufen fehlen, besonders deutlich bei **9** (8.58), **15** (9.14) und **26** (8.36). Diese Signale besitzen die Intensität nur eines Wasserstoffatoms und werden dem bei der Hydrierung neu eingetretenen Wasserstoff in *endo*-Stellung an C4 (bei **26** an C7) des verbleibenden Cyclobutanringes zugeordnet. Das ist ein zusätzliches Argument für die Hydrierung einer unsymmetrischen Bindung, denn würde die C4—C5-Bindung (in **26** die C7—C8-Bindung) gespalten, so müßte in den NMR-Spektren der Hydrierungsprodukte an etwa dieser Stelle ein Signal für zwei äquivalente Protonen auftreten.

Nun müssen noch die Hydrierungsprodukte von Basketen **1** (1 H₂ in 15 min; 2 H₂ in 3 h), Basketan **2** (1 H₂ in 3 h) und dem Olefin **15** (1 H₂ in 15 min) verglichen werden. In allen drei Fällen entsteht laut Gaschromatogramm an zwei verschiedenen Säulen und NMR-Spektren der Hydrierungsprodukte der gleiche Kohlenwasserstoff Tetracyclo-[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan (**8**). Die Schmelzpunkte der hier erhaltenen Präparate von **8** weichen mit 108°C, 101—103°C und 88—91°C erheblich von dem von Masamune²⁾ angegebenen (48—52°C) ab, doch das trifft auch für **2** zu: 58—61°C²⁾, 102—104°C^{3,4)}; diese Arbeit 93—97°C. Das kann einmal an der Reinheit der Präparate, zum anderen an der Bestimmungsmethode liegen und ist für solche polycyclischen Kohlenwasserstoffe nicht neu.

Die Reihenfolge, in der C—C-Bindungen in einem polycyclischen Kohlenwasserstoff mit kleinen gespannten Ringen durch katalytische Hydrierung gelöst werden,

⁸⁾ In Lit.²⁾ wird für das hydrierte Anhydrid **22** ein Schmp. von 114—118°C angegeben und ebenfalls eine Öffnung der C4—C5-Bindung angenommen.

hängt sicher von vielen Faktoren ab: a) wie stark die Bindung bereits im System vorgespannt ist, d. h. die längste Bindung sollte zuerst aufgehen; b) wieviel Winkelspannung bei der Öffnung beseitigt wird, d. h. eine Bindung, die von zwei Vierringen flankiert wird, sollte leichter gespalten werden, als eine zwischen einem Vier- und einem Sechsring; c) wie gut die Bindung der Katalysatoroberfläche genähert werden kann und wie lange sie durch eine eventuelle Fixierung über die funktionellen Gruppen in einer günstigen Position am Katalysator verharret.



Betrachtet man die Bindungslängen in der *trans*-Basketan-dicarbonsäure **27**⁹⁾, so wird das Ergebnis der vorliegenden Arbeit verständlich. Drei verschiedene Bindungen gehören gleichzeitig zwei Cyclobutanringen an und die Bindungslängen sind deutlich verschieden: C4—C5 1.535(6); C5—C6 (C3—C4) 1.567(4); C2—C5 (C4—C7) 1.564 (5) Å. Davon ist die symmetrische Bindung C4—C5 die kürzeste und somit festeste, die anderen beiden sind deutlich gereckt und gehen bei der Hydrierung von **16** beide etwa gleich schnell auf. Auch beim Basketan (**2**) selbst wird angegeben⁴⁾, daß die C4—C5-Bindung mit 1.52 Å kürzer ist als die C2—C5-Bindung mit 1.55 Å. Daß die auffallend langen Bindungen in **2** zwischen C9—C10 (1.58 Å) und C2—C3 (1.57 Å) sowie zwischen C2—C3 in **16** (1.567 (4)) nicht bei der Hydrierung aufgehen, unterstreicht den eben genannten Faktor b).

Zuletzt ist es natürlich interessant, daß bei der Hydrierung des Esters **10** dessen Isomeres **21** isoliert werden kann. Es ist verständlich, daß diese durch Silberionen leicht katalysierte Umlagerung^{3,4)} auch am Palladium-Katalysator abläuft. Ist es aber nicht erstaunlich, daß **21** die Hydrierung übersteht, wo doch normalerweise Cyclopropanderivate bei Raumtemperatur ohne Druck glatt hydriert werden, während bei Cyclobutanderivaten hierzu verschärfte Bedingungen erforderlich sind. Tatsächlich konnte **21** nach Schütteln mit Palladium auf Bariumsulfat und auf Aktivkohle in *n*-Hexan nach 4—5 h unverändert wiedergewonnen werden, das sind Bedingungen, unter denen die Aufnahme von einem mol Wasserstoff bei allen hier untersuchten Basketanderivaten längst beendet ist. Offensichtlich besitzt das Basketangerüst mit vier aneinander grenzenden Vierringen soviel mehr Spannungsenergie, daß es viel rascher reagiert als **21** mit zwei Drei- und zwei Fünfringen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Unterstützung, der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums (N.A.S.).

⁹⁾ J. P. Schaffer und K. K. Walthers, *Tetrahedron* **1971**, 5281.

Experimenteller Teil

Schmpp.: Heitztschmikroskop Reichert, Wien, bei leicht sublimierenden Verbindungen in abgeschmolzenen Kapillaren und stets mit Eichsubstanzen korrigiert; IR: Perkin-Elmer 421, NMR-Varian 56/60 A mit TMS als internem Standard, die Entkopplungsversuche wurden am Jeolco JNM-MH-100 Spektrometer ausgeführt; MS: Atlas-Varian CH 5 70 eV; GC analytisch: Perkin Elmer F6, Flammenionisationsdetektor, 50 m Kapillarsäulen Apiezon L sowie 2 m \times 4.65 mm gepackte Säulen SE-30 auf Chromosorb WAW-DMGS, GC präparativ: Varian Autoprep A-700 mit 10 Fuß Säulen 20% Carbowachs auf Chromosorb; DC an Kieselgel Merck PF₂₅₄. Hydrierkatalysatoren: Palladiumoxid (5%) auf Bariumsulfat (Degussa) und Palladium (10%) auf Aktivkohle (Merck).

Lösungen wurden in der Regel über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen, bei den Kohlenwasserstoffen destillierte man sie über eine Vigreux-Kolonne ab.

Hydrierung von *cis*-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (10): Eine Lösung von 5.00 g **10** (Schmp. 82–83°C, Lit.⁴⁾ 81–82°C) in 300 ml n-Hexan wurde mit 1.00 g Pd/BaSO₄ und Wasserstoff geschüttelt, wobei ein Moläquiv. H₂ in 20 min aufgenommen wurde. Der ölige Abdampfrückstand der filtrierten Lösung zeigte im DC mit n-Hexan/Äther (85:15) mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit zwei Hauptkomponenten A und B sowie eine Nebenkomponente C, die bei der präparativen Trennung an feinem Kieselgel (<0.08 mm, Merck) im gleichen Fließmittel in folgender Reihenfolge eluiert wurden:

cis-anti- und cis-syn-Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (11 und 13), cis-Dihydrobasketanester A und B

A: 1.72 g (34%) farblose Kristalle (n-Pentan) vom Schmp. 44–45°C. — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1745 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ s 6.41 (6H), m 7.10–8.20 (12H); (C₆D₆): s 7.03 (3H), s 7.14 (3H), m 7.57–8.85 (12H). — MS: M⁺ m/e 250.

B: 2.86 g (57%) farblose Kristalle (n-Pentan) vom Schmp. 55–56°C. — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1745 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ s 6.44 (3H), s 6.47 (3H), m 6.66–8.56 (11H), d 9.10 (1H); (C₆D₆): s 7.15 (3H), s 7.28 (3H), m 7.30–7.63 (2H), m 8.10–8.85 (8H), m 9.00–9.55 (2H). — MS: M⁺ m/e 250.

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25

A: Gef. C 67.10 H 7.03

B: Gef. C 67.19 H 7.18

cis-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**21**), Ester C: 0.30 g (6%) farblose Kristalle (n-Hexan) vom Schmp. 103–104°C (Lit.⁴⁾ 104°C), nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einer aus **10** mit Silberionen erhaltenen authent. Probe.

trans-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**16**): 2.32 g der entsprechenden *trans*-Dicarbonsäure (Schmp. 226–228°C Zers., Lit.⁴⁾ 226–228°C Zers.) wurden in 50 ml Äther mit äther. Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Abdampfen und Sublimation des Rückstandes lieferten 2.48 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 57°C.

IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1735 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ s 6.35 (6H), m 6.60–7.05 (10H). — MS: M⁺ m/e 248.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.96 H 6.63

Hydrierung von 16: Eine Lösung von 1.586 g **16** in 150 ml n-Hexan wurde mit 0.50 g Pd/C (mit Pd/BaSO₄ verlief die Reaktion zu langsam) und H₂ geschüttelt, wobei in 15 min die ber. Menge aufgenommen wurde. Es wurde wie bei der Hydrierung von **10** aufgearbeitet und chromatographisch getrennt.

trans-anti- und trans-syn-Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (17 und 19), trans-Dihydrobasketanester D und E

D: 747 mg (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 33°C (n-Pentan). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1735 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ s 6.35 (6H), m 6.68 (1), m 6.97 (1H), m 7.05–8.75 (10H). — MS: M⁺ *m/e* 250.

E: 752 mg (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 65–66°C (n-Pentan). — IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1740 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ s 6.33 (3H), s 6.38 (3H), m 6.90–8.55 (12H). — MS: M⁺ *m/e* 250.

C₁₄H₁₈O₄ (250.3)

Ber. C 67.18 H 7.25

D: Gef. C 67.13 H 7.15

E: Gef. C 67.31 H 7.34

cis- und trans-Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9,10-dicarbonsäuren (12, 14, 18 und 20)⁵⁾, Säuren aus den Estern A, B, D und E: Eine Lösung von 11.93 g Ester A und 5.5 g Kaliumhydroxid in 200 ml 50proz. Methanol wurde 2 h unter N₂ rückfließend gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit 2 N H₂SO₄ angesäuert, wobei sich 8.46 g (81%) farblose Kristalle abschieden, die i. Hochvak. getrocknet wurden. Die anderen Ester wurden analog hydrolysiert.

Säure aus Ester	Ausb. %	Schmp. °C	IR (KBr)	MS <i>m/e</i>	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ (222.3) Ber. C 65.44 H 6.35
A	81	239–246	1695	222	Gef. C 64.64 H 6.44
B	88	227–229	1690	222	Gef. C 65.34 H 6.61
D	90	233–234	1698	222	Gef. C 65.31 H 6.45
E	88	259–261	1698	222	Gef. C 65.48 H 6.50

Veresterung mit Diazomethan: 388 mg Säure A wurden mit Diazomethan in Äther umgesetzt und der ölige Abdampfrückstand an feinem Kieselgel mit Cyclohexan/Äther (85:15) chromatographisch getrennt. Dabei wurden erhalten: Ester D 146 mg (39%), Schmp. 33 bis 34°C; Ester E 137 mg (36%), Schmp. 65–66°C und Ester A 45 mg (12%), Schmp. 44°C. 138 mg Säure B lieferten analog 115 mg (74%) Ester D vom Schmp. 33–34°C.

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]dec-9-en (15): Zu einer kräftig gerührten Lösung von 4.00 g Säure B und 3.0 ml Pyridin in 40 ml Acetonitril gab man 9.00 g Bleitetraacetat und erwärmte im N₂-Strom langsam auf 60°C. Nach 45 min war die CO₂-Entwicklung beendet, nach 3 h kühlte man ab, verdünnte mit 80 ml 5proz. Salpetersäure und extrahierte mit n-Pentan. Die Pentanlösung wurde mit H₂O gewaschen, getrocknet und vorsichtig konzentriert. Das analytische GC zeigte ein Hauptprodukt (90%) an, das durch PGC (Säule SE-30, 87°C) abgetrennt wurde. Ausb. 770 mg (16%) leicht flüchtige, farblose Kristalle vom Schmp. 82–83°C.

IR (CCl₄): 3050, 2960, 1605 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ t 3.51 (1H), t 4.09 (1H), q 6.78 (1H), m 7.02–8.20 (8H), q 9.14 (1H). Das 100-MHz-NMR-Spektrum in CCl₄ ergab durch Entkopplung folgende τ -Werte und Kopplungen: t 3.48 (9-H), t 4.04 (10-H), q 6.76 breit (1-H), q 7.12 breit (8-H), m 7.36 (2-H und 5-H), m 7.70 (3-H, 4 *exo*-H, 6-H), m 8.10 (7 *exo*-H und 7 *endo*-H), q 9.12 (4 *endo*-H); $J_{4\text{exo},A\text{endo}} = 11.5$ Hz, $J_{4\text{endo},2} = 5.0$ Hz, $J_{9,10} = 8.0$ Hz, $J_{1,10} = J_{8,9} = 7.8$ Hz, $J_{1,9} = J_{8,10} = 1.4$ Hz. — MS: M⁺ *m/e* 132.

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.84 H 9.16 Gef. C 90.90 H 9.10

Analog wurden erhalten aus Säure A 480 mg (20%) mit Schmp. 81–84°C; aus der Säure A konnte noch ein zweites Olefin (120 mg, 5%) vom Schmp. 56–60°C gaschromatographisch abgetrennt werden, das nach dem MS (*m/e* 134) zwei Wasserstoffatome mehr enthielt und noch nicht aufgeklärt wurde. Die Olefine **15** aus den Säuren A, B, D und E stimmten im IR- und NMR-Spektrum überein, ebenfalls im analytischen Gaschromatogramm an Säule Apiezon L bei 90°C, Retentionszeit 32 min 48 sec; 100°C, 27 min; und Säule 20% Carbowachs 20 M bei 87°C, Retentionszeit 44 min 32 sec.

cis-Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9,10-diol (9)

a) Zu einer Lösung von 1.32 g Osmiumtetroxid in 20 ml Äther gab man bei –10°C eine Lösung von 660 mg **15** und 1.0 ml Pyridin in 10 ml Äther. Es fiel sofort ein brauner Niederschlag aus; die Lösung wurde noch 4 h bei Raumtemp. gerührt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in 30 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 8.65 g Mannit und 90 ml 10proz. wäbr. Kalilauge bei Raumtemp. 24 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen der vereinigten organischen Phasen chromatographierte man den Rückstand an SiO₂ mit Chloroform/Aceton (9:1) und erhielt 606 mg (73%) farblose Blättchen vom Schmp. 146–147°C (Cyclohexan), die zur Analyse i. Vak. getrocknet wurden.

IR (CCl₄): 3629, 3550, 2942, 2860 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): τ dd 5.90 (1H, *J* = 8 und 4 Hz), verbr. d 6.15 (1H, *J* = 8 Hz), s 6.91 (2 OH), m 7.10–8.10 (8H), d 8.12 (1H, *J* = 10 Hz), verbr. d 8.58 (1H, *J* ~ 12 Hz). — MS: M⁺ *m/e* 166.

C₁₀H₁₄O₂ (166.3) Ber. C 72.25 H 8.49 Gef. C 71.96 H 8.41

b) 165 mg *cis*-Basketandiol **7** (Schmp. 141–142°C, Lit.⁷⁾ 190.5°C) nahmen bei der Hydrierung in 20 ml Methanol über Pd/C (5%) in 20 min 23 ml H₂ auf. Filtrieren, Abdampfen und Umkristallisieren aus Cyclohexan ergaben 142 mg (85%) **9**, im Misch-Schmp. (146–147°C) und IR-Spektrum (KBr) übereinstimmend mit Präparat a).

Hydrierung von cis-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäureanhydrid (22): 1.02 g **22**²⁾ wurden in 30 ml *n*-Hexan und 7 ml Eisessig mit 800 mg Pd/C hydriert, bis nach 25 min ein Moläquiv. H₂ aufgenommen worden war. Der ölige Abdampfückstand der filtrierten Lösung erwies sich als Gemisch der Anhydride **23** und **24** und lieferte beim Umkristallisieren Fraktionen mit verschiedenen unscharfen Schmelzpunkten⁸⁾. Deshalb wurde das gesamte Hydrierungsprodukt 48 h bei Raumtemp. in 15 ml 50proz. Methanol mit 500 mg Kaliumhydroxid gerührt. Dann wurde die Lösung mit 2 N H₂SO₄ angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung versetzte man mit einem geringen Überschuß an ätherischer Diazomethanolösung und erhielt nach dem Abdampfen des Äthers ein Öl, das im DC (Cyclohexan/Äther 85:15) fünf Hauptprodukte erkennen ließ. Diese wurden durch Chromatographie an SiO₂ mit Cyclohexan/Äther (85:15) getrennt, anschließend noch durch PGC (Säule SE 30, 180°C) gereinigt und an Hand der Retentionszeiten, Schmp., NMR- und IR-Spektren mit authent. Proben als Ester A, B, D und E (**11**, **13**, **17** und **19**) identifiziert: A: 92 mg, 42–44°C, 25.6 min; B: 340 mg, 56°C, 25.3 min; D: 45 mg, 33°C, 23.0 min; E: 34 mg, 66°C, 22.7 min.

Die fünfte, zwischen A und B wandernde Fraktion F ergab 51 mg farblose Kristalle vom Schmp. 40–45°C, war nach dem IR-Spektrum ein ähnlicher Ester, hatte jedoch laut MS: M⁺ = *m/e* 252 vier Atome Wasserstoff aufgenommen und wurde noch nicht weiter untersucht.

endo,endo-Tetracyclo[4.2.0.0^{3,8}.0^{4,7}]octan-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (25): Die aus Basketandiol **7** mit Jones-Reagenz erhaltene Säure wurde mit Diazomethan verestert und ergab 40% farblose Kristalle (*n*-Pentan) vom Schmp. 92–93°C (Lit. 93°C⁴⁾, 94°C⁷⁾).

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): τ s 6.61 (6H), breite m bei 6.70 und 7.10 (zus. 8H). — MS: M^+ m/e 222.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.93 H 6.35

Hydrierung von 25 zu endo,endo-Tricyclo[4.2.0.0^{3,8}]octan-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (26): 74 mg **24** wurden in 20 ml n-Hexan mit 50 mg Pd/C hydriert, bis nach ca. 30 min ein Moläquiv. H_2 aufgenommen worden war. Aus dem Abdampfrückstand der filtrierten Lösung erhielt man aus n-Pentan 60 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 61°C.

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1722 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): τ 6.37 (3H), s 6.43 (3H), m 6.90–7.90 (9H), d 8.36 (1H, $J = 10$ Hz). — MS: M^+ m/e 224.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.42 H 7.38

Pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan, Basketan (2): 132 mg *Basketan 1* (Schmp. 60–61°C, Lit. 58.5–59°C²), 61–62°C⁴) wurden in 15 ml n-Hexan mit 100 mg Pd/C hydriert, wobei ein Moläquiv. H_2 in 15 min aufgenommen wurde. Nach Abdampfen und Sublimation erhielt man 114 mg (85%) farblose, flüchtige Kristalle vom Schmp. 93–97°C (Lit. 58–61°C², 102–104°C³).

NMR (CCl_4): τ m 6.80–7.07 (6H), m 7.32 (2H), t 8.56 (4H). — MS: M^+ m/e 132.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.93 H 9.20

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan, Dihydrobasketan (8)

a) 67 mg **2** nahmen in 10 ml n-Hexan über 50 mg Pd/C in ca. 3 h 11 ml H_2 auf. Abdampfen und Sublimation i. Vak. lieferten 55 mg (80%) farblose flüchtige Kristalle vom Schmp. 108°C, ein anderer Ansatz ergab ein Produkt vom Schmp. 101–103°C (Lit.²) 48–52°C), das zweite Präparat enthielt nach dem Gaschromatogramm eine Hauptkomponente mit 92%.

NMR (CCl_4): τ m 7.11–9.15. — MS: M^+ m/e 134.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.30 H 10.54

b) 66 mg Olefin **15** wurden wie unter a) hydriert. Bereits nach 15 min war die ber. Wasserstoffmenge aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab 50 mg (75%, ein anderer Ansatz gab 82%) vom Schmp. 88–91°C. Das Gaschromatogramm zeigte 99proz. Reinheit an. Beide Präparate zeigten übereinstimmende NMR- und MS-Spektren sowie analytische Gaschromatogramme und Mischchromatogramme.

Gaschromatographische Retentionszeiten (min)

	Säule Apiezon L		SE-30 80°C
	90°C	100°C	
Basketan 2	36.0	27.70	
Dihydrobasketan 8 a)	36.4	28.13	22.65
b)	36.4	28.13	22.65
Mischung a) + b)	36.4	28.13	

Hydrierversuche mit cis-Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (21): Beim Schütteln von 450 mg **21** in 30 ml n-Hexan mit 100 mg Pd/BaSO₄ und 100 mg Pd/C wurde in 3 und 4 h kein H_2 aufgenommen und das Ausgangsmaterial zurückerhalten. 371 mg (n-Hexan), Schmp. 103–104°C.