

88. Synthese von Triafulven-Vorstufen für *Retro-Diels-Alder-Reaktionen*¹⁾

von Jürg Krebs²⁾, Dominik Guggisberg³⁾, Urs Stämpfli und Markus Neuenschwander*

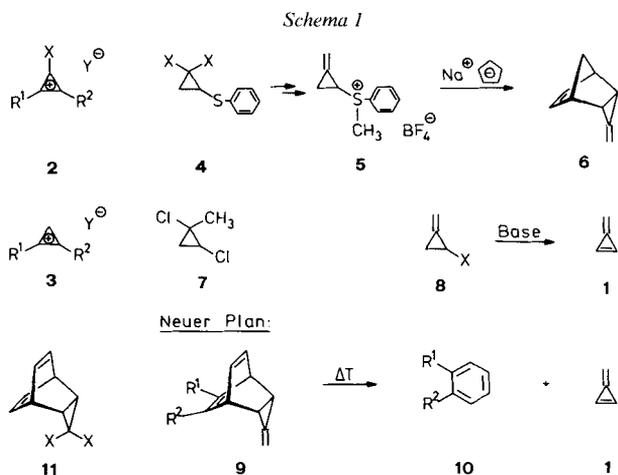
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(4.IV.86)

Synthesis of Triafulvene Precursors for *Retro-Diels-Alder Reactions*

Triafulvene precursors *exo*-**15** and *endo*-**15** have been prepared by addition of dibromocarbene to benzobarrelene **12** followed by a lithium-halogen exchange, methylation, and elimination of HBr (**12**→**13**→**14**→**15**), (*Scheme 2*). Gas-phase pyrolysis of *exo/endo*-mixtures of **15** above 400° gave minor amounts of naphthalene (**16**), traces of a hydrocarbon C₄H₄ identified by MS (presumably triafulvene **1**) and predominantly (36%) the isomerization product **17** (*Scheme 3*). In a second synthetic approach the well-known cycloheptatriene-norcaradiene equilibrium of type **26**⇌**27** has been utilised to prepare various *endo-trans*-3-(X-methyl) tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dienes **31** (*Scheme 5*). However, numerous elimination experiments **31**→**9** failed so far. The structure of two rearrangement products **33** and **34** (*Scheme 6*) has been elucidated.

1. Einleitung. – Obwohl seit 1964 eine ansehnliche Zahl von substituierten bzw. elektronisch stabilisierten Triafulvenen beschrieben worden sind, blieb der unsubstituierte Grundkörper **1** bis vor kurzem unbekannt (*Scheme 1*). Theoretische Berechnungen [4] sowie spektroskopische Untersuchungen (an substituierten Derivaten) liessen



¹⁾ 48. Mitt. über Fulvene, Fulvalene, 47. Mitt.: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

³⁾ Teil der Diplomarbeit [3].

erwarten, dass Triafulven (Methylidencyclopropen) ein typisches Olefin mit ausgeprägtem Doppelbindungscharakter sei. Zur Synthese hochsubstituierter Triafulvene wurden vor 1980 im wesentlichen zwei Konzepte verwendet: Substituierte Cyclopropenone lassen sich durch Acylierung [5]⁴⁾ oder Alkylierung [6]⁴⁾ in Cyclopropenylium-Salze **2** mit potentieller Abgangsgruppe X umwandeln, die anschliessend mit der gewünschten CH-aziden Verbindung oder mit dem Nucleophil umgesetzt werden. Dieses Verfahren ist zur Synthese von **1** ungeeignet, da z. B. Acetoxycyclopropenylium-fluoroborat (**2**, R¹ = R² = H, X = AcO) von MeLi an C(2)/C(3) angegriffen wird, so dass sich die Abgangsgruppe irreversibel in Vinyl-Stellung befindet [9]. Andererseits bietet sich die Umsetzung von Cyclopropenylium-Salzen **3** mit Nucleophilen an [7]⁴⁾, jedoch bereitet der Hydridenzug aus den Cyclopropen-Zwischenstufen oft Schwierigkeiten.

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt, dass trifunktionelle Cyclopropane des Typs **4** (X = Halogen) attraktive Triafulven-Vorstufen darstellen. Die Umpolung von **4** mittels Halogen-Li-Austausch führte zu einem Nucleophil, das methyliert wurde. Nachfolgende Eliminierung der Abgangsgruppen (unterschiedlicher Abgangsqualität) ergab erstmals Triafulven (**1**), das als [4 + 2]-Cycloaddukt **6** abgefangen werden konnte [10]. In Fortsetzung früherer Arbeiten (z. B. mit **7** [11]) ist kürzlich den Gruppen von *Billups et al.* [12] und *Staley und Norden* [13] durch 'flash'-Chromatographie von **8** (X = Cl, Br) die Synthese von **1** sowie dessen spektroskopische Charakterisierung bei tiefer Temperatur gelungen.

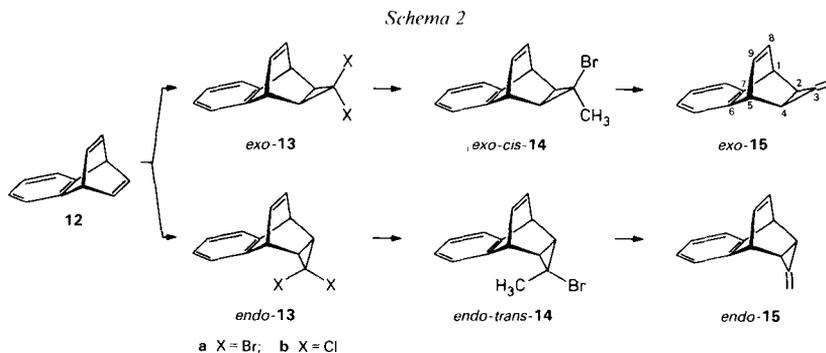
Ein grundsätzlich anderer Synthesepfad für **1** ist durch die *Retro-Diels-Alder*-Reaktion von Triafulven-Vorstufen der Struktur **9** gegeben, wobei die Bildung des energetisch ungünstigen Triafulvens durch die gleichzeitige Bildung eines benzoiden Aromaten unterstützt wird (**9** → **10** + **1**). Dieser Plan hat präparative Vorteile, geht er doch von einer bei Raumtemperatur stabilen Vorstufe **9** aus, die durch Gasphasen-Pyrolyse in einen schwererflüchtigen unreaktiven Aromaten **10** sowie in Triafulven (**1**) gespalten werden kann. Pyrolyse-Versuche von Barrelen [14] sowie von substituierten Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienen [15] sind in der Literatur beschrieben worden. Bei der Pyrolyse von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien **11** (X = H) wird oberhalb 240° Benzol gebildet [16]. Im Hinblick auf die Verwirklichungsmöglichkeit des Plans ist vor allem die *Jefford et al.* [17] gelungene, elegante Entstehung von Difluorcyclopropen beim Erhitzen von **11** (X = F) von Interesse.

Wir berichten im folgenden über Versuche zur Synthese der bisher unbekanntenen 3-Methylidentricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-diene (**9**) sowie über deren Gasphasen-Pyrolyse.

2. Triafulven-Vorstufen **9 durch Carbenaddition an Benzobarrelen (**12**).** – Die einfachste Triafulven-Vorstufe **9** (R¹ = R² = H) könnte prinzipiell durch Addition von Dihalogencarben an Barrelen, Methylierung und Eliminierung von Halogenwasserstoff gewonnen werden. Zahlreiche Versuche zur Addition von Dibromcarben [18] an Barrelen [19] brachten jedoch bestenfalls eine Ausbeute von 7% an **11** (X = Br). Deshalb wurde von Benzobarrelen ausgegangen, das nach *Jefford et al.* [20] in vierstufiger Synthese aus 2,3-Benzobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien zugänglich ist.

2.1. *Synthese der Triafulven-Vorstufen exo- und endo-15.* Für die Addition von Dibromcarben an **12** erwies sich die Methode von *Seyferth et al.* [18] als am besten geeignet. Dibromcarben wird dabei durch Erhitzen aus Phenyl(tribrommethyl)quecksilber in ben-

⁴⁾ Erste Synthesen: [5–7]. Eine Zusammenstellung und Diskussion dieser Verfahren: [8].



zolischer Lösung erzeugt. Allerdings fallen stets etwa (3:1)-(Produkt/Edukt)-Gemische an, woraus mit einer Ausbeute von 45% ein *exo/endo*-Gemisch des (1:1)-Addukts **13a** isoliert werden kann (Schema 2). Aus dem Gemisch wurden die beiden Isomeren **13a** mittels präparativer HPLC getrennt.

Auch bei der Dichlorcarben-Addition an **12** nach Parham und Schweizer [21], bei der das Carben aus CCl_3COOEt mittels MeONa in Hexan erzeugt wird, blieben 13% Edukt zurück. Zu 80% konnte ein *exo/endo*-Gemisch von **13b** (ca. 3:1) erhalten werden, das wiederum mit präparativer HPLC aufgetrennt wurde.

Die durch Carben-Addition erhaltenen Cyclopropane **13** wurden sodann in THF mit MeI versetzt und bei -95° mit BuLi umgesetzt. Da der (Cl-Li)-Austausch an **13b** erheblich langsamer und präparativ schlechter verlief als der (Br-Li)-Austausch an **13a**, wurde die Reaktionssequenz $12 \rightarrow 13 \rightarrow 14 \rightarrow 15$ mit **13a** (X = Br) durchgeführt.

Überraschenderweise wurde bei sonst gleichen Alkylierungsbedingungen aus *exo-13a* das *exo-cis*-Isomere **14a** und aus *endo-13a* das *endo-trans*-Isomere **14a** gebildet. Aus dem Gemisch *exo/endo-14a* wurden schliesslich die Triafulven-Vorstufen *exo*- und *endo-15* zu 50% durch Eliminierung von HBr mit *t*-BuOK erhalten.

2.2. *Spektroskopische Eigenschaften der exo- und endo-Cyclopropane*. Die Struktur von *exo*- und *endo-15* wurde durch die spektroskopischen Daten belegt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 1) von *exo-15* (*endo-15*) enthält bei 400 MHz in CDCl_3 ein *m* bei 1,77 (1,96) ppm für H-C(2) und H-C(4) sowie ein *m* bei 4,12 (4,20) ppm für H-C(1) und H-C(5). Die Signale von $\text{CH}_2=\text{C}(3)$ die durch eine Fernkopplung von 1,3 (1,4) Hz mit H-C(2)/H-C(4) aufgespalten sind, liegen bei 5,27 (4,75) ppm.

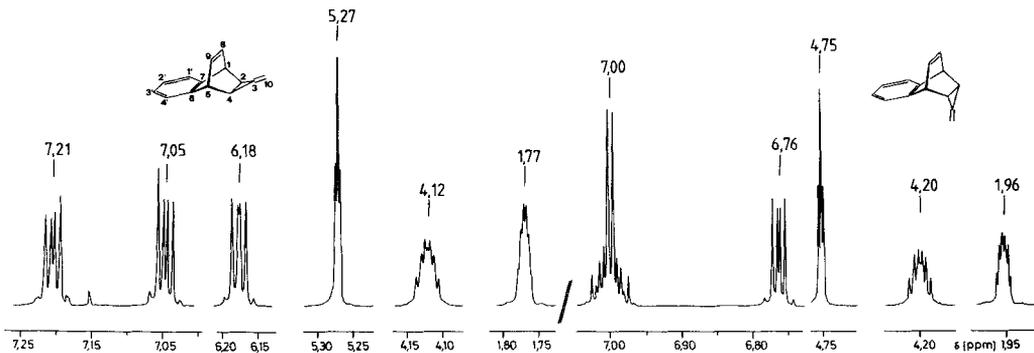


Fig. 1. Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3) von *exo-15* und *endo-15*

Tab. ^{13}C -NMR-Daten von **13a**, **13b**, **14a** und **15**^{a)}

	C(1)/C(5)	C(2), C(4)	C(3)	C(6)/C(7)	C(8)/C(9)	C(1')/C(4')	C(2')/C(3')	CH ₂ -C(3)
<i>exo</i> - 13a	42,7	39,7	40,6	145,8	133,6	123,3	125,1	–
<i>endo</i> - 13a	42,5	38,6	41,7	139,8	140,6	125,5	126,2	–
<i>exo</i> - 13b	41,7	40,1	72,3	145,5	134,0	123,3	124,9	–
<i>endo</i> - 13b	41,6	38,8	73,3	140,5	140,1	124,7	125,8	–
<i>exo-cis</i> - 14a	42,1	36,8	48,6	146,4	134,9	122,9	124,6	24,0
<i>endo-trans</i> - 14a	41,9	35,9	50,5	141,9	139,9	123,9	125,7	19,4
<i>exo</i> - 15	41,8	23,1	140,6	145,8	133,0	123,2	124,7	105,3
<i>endo</i> - 15	42,1	24,1	140,7	142,3	138,1	122,8	124,5	103,7

^{a)} Für C-Atom-Numerierung vgl. Schema 2 und Fig. 1.

Die *m* für H–C(8) und H–C(9) erscheinen bei 6,18 (6,76) ppm. H–C(1') bis H–C(4') ergeben bei *exo*-**15** ein AA'XX'-System mit Schwerpunkten bei 7,21 ppm und 7,05 ppm, bei *endo*-**15** ein AA'BB'-System bei 7,00 ppm.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale (vgl. Tab.) von *exo*- und *endo*-**15** erfolgte aufgrund von 'off-resonance'-Entkopplungen im ^1H -Bereich und Vergleich mit ähnlichen Verbindungen [22]. C(1)/C(5) absorbieren bei *exo*-**15** (*endo*-**15**) bei 41,8 (42,1) ppm und C(2)/C(4) bei 23,1 (24,1) ppm.

Für die spektroskopische Unterscheidung von *exo*-**13–15** (*endo*-**13–15**) ist im ^1H -NMR-Spektrum die Signallage von H–C(8)/H–C(9) bei 6,1 bis 6,4 (6,7–6,8) ppm typisch. Der Unterschied von etwa 0,5 ppm (vgl. Fig. 1) dürfte auf den Anisotropie-Effekt des Cyclopropan-Rings zurückzuführen sein [22]. Ein weiteres Merkmal ist die Hochfeldverschiebung von etwa 5 bis 7 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum, die C(8)/C(9) der *exo*-Verbindungen erfahren. Im Gegensatz dazu werden C(6)/C(7) der *endo*-Verbindungen typischerweise um 3,5 bis 6 ppm nach hohem Feld verschoben (vgl. Tab.) Ursache für diese Hochfeldverschiebungen dürfte in beiden Fällen die sterische Kompression sein.

3. Gasphasenpyrolyse von (*exo*/*endo*)-15**.** – In einem Vorversuch wurde die thermische Stabilität von *exo*/*endo*-**15** geprüft: Während sich **15** beim Erhitzen auf 140° als thermisch stabil erwies, zerfiel es bei Temperaturen von 220° bis 250° teilweise in Naphthalin. Teilweise polymerisierte es in unbekannter Weise.

Bei der 'Curie-Punkt'-Pyrolyse bei 300° und 10 s Pyrolysedauer konnte mittels GC/MS nur *exo*/*endo*-**15** festgestellt werden. Bei einer Temperatur von 900° und 10 s Pyrolysedauer (was den apparativ bedingten Optima entspricht) wurde wiederum hauptsächlich

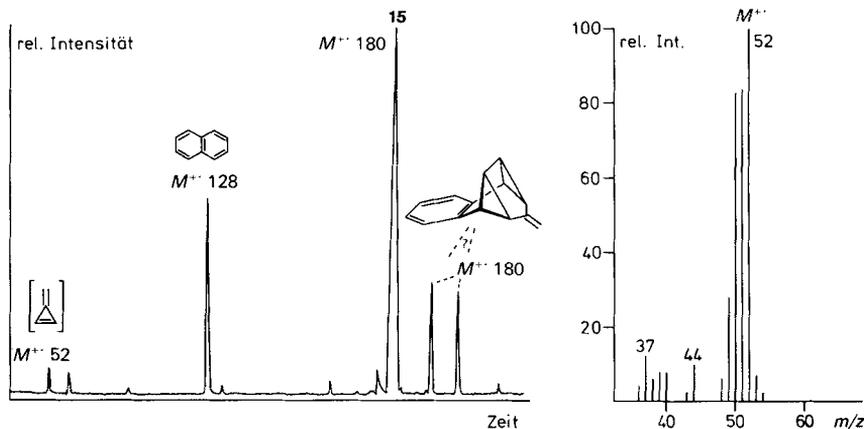
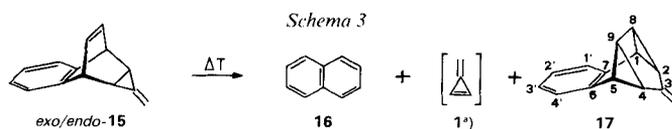


Fig. 2. GC des durch Curie-Punkt-Pyrolyse (900°, 10 s) erhaltenen Produktgemischs (links); MS des leichtflüchtigen Fragments mit $M^{+\bullet}$ 52 (rechts)

exo/endo-15 festgestellt. Wie *Fig. 2* zeigt, wurden daneben aber auch noch ein Kohlenwasserstoff C_4H_4 , Naphthalin und zwei Isomere von **15** mit M^{+} bei m/z 180 gebildet. Im MS des leichtflüchtigsten Kohlenwasserstoffs (*Fig. 2*, rechts) bildet das Molekölion den Basispek. Die $(M^{+} - 1)$ - und $(M^{+} - 2)$ -Spitzen sind sehr intensiv. Fragmente mittlerer bis schwacher Intensität sind bei m/z 49, 44 und 37 zu erkennen.

Im MS des durch HBr-Eliminierung aus 2-Brom-1-methylidencyclopropan synthetisierten Triäfulvens **1** ist das M^{+} bei m/z 52 ebenfalls der Basispek [12]. Weitere Angaben hingegen fehlen.

Auch die präparativen Versuche ergaben ähnliche Resultate. Bei Temperaturen von 300° kann einzig *exo/endo-15* festgestellt werden. Oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 350° bildete sich in jedem Fall Naphthalin. Allerdings betrug die Ausbeute höchstens 15%. Triäfulven **1**, das als zweites Produkt der *Retro-Diels-Alder*-Reaktion auftreten müsste, konnte nicht nachgewiesen werden. Im Bereich von 350° bis 450° wurden einige Nebenprodukte gebildet, die oberhalb dieses Bereichs nur noch in Spuren oder überhaupt nicht mehr auftraten. Eines dieser Nebenprodukte konnte als **17** isoliert und identifiziert werden (*Schema 3*).

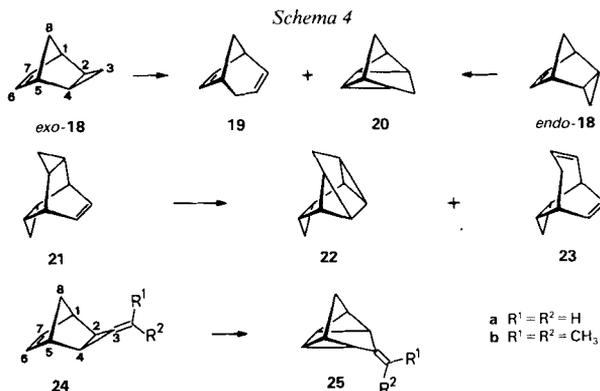


^{a)} Nachgewiesen als C_4H_4 bei der 'Curie-Punkt'-Pyrolyse von *exo/endo-15* (GC/MS).

Die Struktur von **17** ergibt sich aus spektroskopischen Daten.

Das 1H -NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$) enthält zwei *m* bei 2,24 (4 H) und 2,58 ppm (2 H) für die sechs Cyclopropanprotonen, ein *s* bei 4,83 ppm für die terminalen olefinischen Protonen und ein komplexes *m* bei 7,24 ppm für die aromatischen Protonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Vinyl-Bereich zwei Signale von quartären C-Atomen zu beobachten, die C(3) (146,4 ppm) sowie C(6)/C(7) (132,6 ppm) zugeordnet werden können. Die (restlichen) aromatischen C-Atome absorbieren bei 128,2 und 125,4 ppm je als *d*, während C(10) bei 108,0 ppm erscheint. Im Alkanbereich absorbieren C(1)/C(5) bei 38,8 ppm, C(2)/C(4) bei 26,3 ppm und C(8)/C(9) bei 19,1 ppm. Alle Zuordnungen sind durch 'off-resonance'-Entkopplungen bestätigt worden.

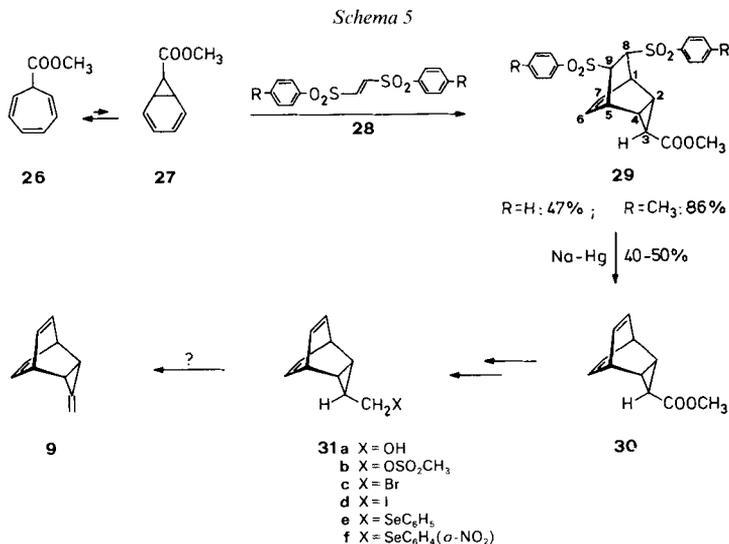
Ähnliche intramolekulare, formale [2 + 2]-Cycloadditionen sind bereits bekannt [23–27] (vgl. *Schema 4*). So entsteht bei der Thermolyse von *exo-* und *endo-18* neben **20** auch



das ringerweiterte Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**19**) [23]. Ebenso werden bei der Thermolyse von **21** sowohl das Cycloadditionsprodukt **22** als auch **23** [24] im Verhältnis von 1:1 gebildet. Andererseits führt die Pyrolyse der *exo*-Isomeren **24a** und **24b** ausschliesslich zu den Cycloaddukten **25a** und **25b** [25] [26]. Es wird angenommen, dass die Bildung der intramolekularen [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte über ein Diradikal verläuft, das durch homolytische Spaltung der (C(2)–C(4))-Bindung (vgl. **18** und **24**, *Schema 4*) entsteht [27]. Die nachfolgende Reaktion des Diradikals mit dem verbleibenden π -System führt zu zwei neuen σ -Bindungen (vgl. **20**, **22**, **25**). Auf Grund von D-Markierungen wird vermutet, dass die Ringerweiterungsprodukte (vgl. **19**, **23**) im Zuge einer mehrstufigen Valenzisomerisierung entstehen, in deren Verlauf die (C(2)–C(3))- (bzw. (C(4)–C(3)))-Bindung geöffnet wird [27]. Es überrascht deshalb nicht, dass ausgehend von **24a** und **24b** bei niedrigen Temperaturen ausschliesslich die Cycloaddukte **25** gebildet werden, da das durch Spaltung der (C(2)–C(4))-Bindung von **24** entstehende Diradikal durch die exocyclische Doppelbindung stabilisiert wird.

4. Versuche zur Synthese der Triafulven-Vorstufe 9. – Ein zweiter attraktiver Synthesepfad für Triafulven-Vorstufen des Typs **9** beruht auf dem bekannten Valenzisomeren-Gleichgewicht **26/27** [28], aus welchem das in geringer Konzentration vorliegende Norcaradien **27** prinzipiell mit einem reaktiven Dienophil abgefangen werden kann [29]. Wenn es gelingt, die Substituenten des Dienophils im Addukt zu eliminieren und eine Doppelbindung einzuführen (**29**→**30**), so rückt die Synthese von **9** in Griffnähe.

Kürzlich schlugen *Modena et al.* [30] (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen (R = H, **28**) als neues reaktives Dienophil vor und zeigten, dass **28** mit zahlreichen Dienen [4 + 2]-Cycloadditionen eingeht. Vor allem aber lassen sich die Phenylsulfonyl-Gruppen der Cycloaddukte anschliessend recht leicht eliminieren und damit eine Doppelbindung in die Cycloaddukte einführen [30]. Tatsächlich wurde bei mehrstündigem Erhitzen von 2,4,6-Cycloheptatriencarbonsäure-methylester (**26**) mit **28** (R = H) in Toluol auf 130° der Trizyklus **29** (R = H) in 47% Ausbeute isoliert. Noch bessere Resultate wurden mit



(*E*)-1,2-Bis(*p*-toluolsulfonyl)ethylen (R = CH₃, **28**) erzielt. Die Ausbeute an **29** (R = CH₃) beträgt in diesem Fall 86%.

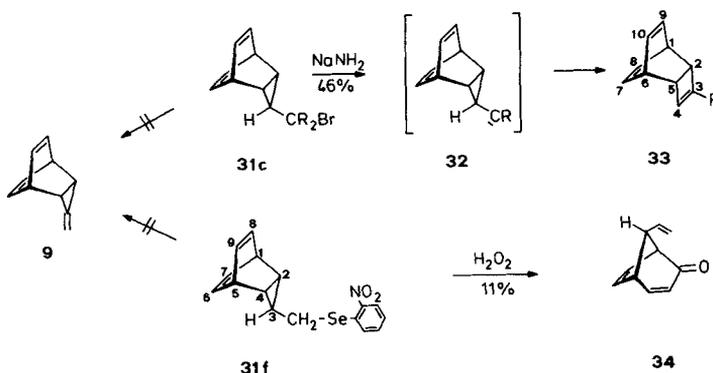
Die Konfiguration von **29** geht aus NMR-Untersuchungen bei 400 MHz hervor: Einmal belegt die charakteristisch kleine vicinale Kopplung von 2,8 Hz zwischen H–C(2)/H–C(4) und H–C(3) die *trans*-Stellung dieser Protonen. Andererseits zeigen H–C(6) und H–C(7) bei der Bestrahlung von H–C(3) einen deutlichen NOE. Ebenso führt die Bestrahlung von H–C(4) zu einem starken NOE von H–C(9).

Die anschliessende reduktive Eliminierung der beiden SO₂-Gruppen aus **29** mit Na-Hg ergab mit 40 bis 50% Ausbeute den erwünschten Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-carbonsäure-methylester (**30**). Nach der Reduktion des Esters (**30**→**31a**) wurde die OH-Gruppe von **31a** in verschiedene potentielle Abgangsgruppen X (vgl. **31b–f**) umgewandelt.

Überraschenderweise sind bisher alle Versuche zur Synthese von **9** aus **31** misslungen. Die meisten Eliminierungsversuche wurden ausgehend von **31d** unternommen. Beispielsweise trat ausgehend von **31d** (X = I) mit verschiedenen Basen⁵⁾ unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) zumeist keine Umsetzung ein, während bei erhöhten Temperaturen komplexe Gemische entstanden. Diese Misserfolge sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Deprotonierung an C(3) aus sterischen Gründen erschwert ist. Weitere Eliminierungsversuche, insbesondere ausgehend von **31d–f**, sind geplant.

5. Umlagerungen bei Eliminationsversuchen. – Bei zwei Eliminierungsversuchen traten interessante Umlagerungen ein (vgl. *Schema 6*). Wird das in THF vorgelegte Bromid

Schema 6



31c mit NaNH₂ versetzt und die Suspension 5 h unter Rückfluss erhitzt, so kann mit 46% Ausbeute der 'Nenitzescu-Kohlenwasserstoff' **33** (R = H) isoliert werden: Während das ¹H-NMR-Spektrum mit den Daten von **33** in [31] übereinstimmt, jedoch die Zielverbindung **9** nicht endgültig ausschliesst, fehlt im ¹³C-NMR-Spektrum die für **9** erwartete terminale olefinische CH₂-Gruppe. Die beobachteten ¹³C-NMR-Signallagen und

⁵⁾ Folgende Basen wurden in dem angegebenen Milieu erfolglos eingesetzt: *t*-BuOK/THF/20°; *t*-BuOK/DMSO/20°; NaNH₂/NH₃/–30°; NaNH₂/THF/50°; MeLi/THF/50°; NaH/THF/DMSO/40°; LDA/THF/–70° bis –20°.

Dublett-Aufspaltungen der fünf beobachteten Resonanzen bei 139,6, 134,3, 130,2, 44,9 und 41,1 ppm sind mit dem Strukturvorschlag **33** in Übereinstimmung⁶⁾.

Bei analoger Umsetzung von **31c** (R = D) blieb ein D-Atom in Vinyl-Stellung des Vierrings von **33** erhalten. Dieses Ergebnis steht mit einer α -Eliminierung von HBr bzw. DBr aus **31c** und einer Carben-Zwischenstufe **32** im Einklang.

Wesentlich überraschender ist die Tatsache, dass bei der Umsetzung des Phenylselenids **31f** mit H_2O_2 unter Skelettlagerung zu 11 % 8-Vinylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on (**34**) gebildet wurde, während bei der Umsetzung des Phenylselenids **31e** mit H_2O_2 ein Selenoxid isoliert werden konnte.

Die Struktur von **34** wird durch die IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und MS-Daten belegt.

Das M^{+} im MS entspricht der Summenformel $C_{10}H_{10}O$. Hauptfragmentierung ist der Zerfall $M^{+} - 29 - 26$ zum Ion der Masse 91, der darauf hinweist, dass offensichtlich recht leicht das Tropylium-Ion gebildet wird.

Das IR-Spektrum weist eine intensive Bande bei 1673 cm^{-1} auf, die auf ein α,β -ungesättigtes Keton hindeutet. Aus dem Bereich der olefinischen Beugeschwingungen (aus der Ebene) ergeben sich zudem Hinweise auf das Strukturelement $-CH=CH_2$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum fehlt das Signal eines C-Atoms, das aufgrund von IR und MS ein Carbonyl-C-Atom sein muss. 'off-resonance'-Entkopplungen zeigen, dass die Verbindung fünf (=CH)-Gruppen und eine (=CH₂)-Gruppe im Vinyl-Bereich sowie drei Alkyl (-CH)-Gruppen enthält.

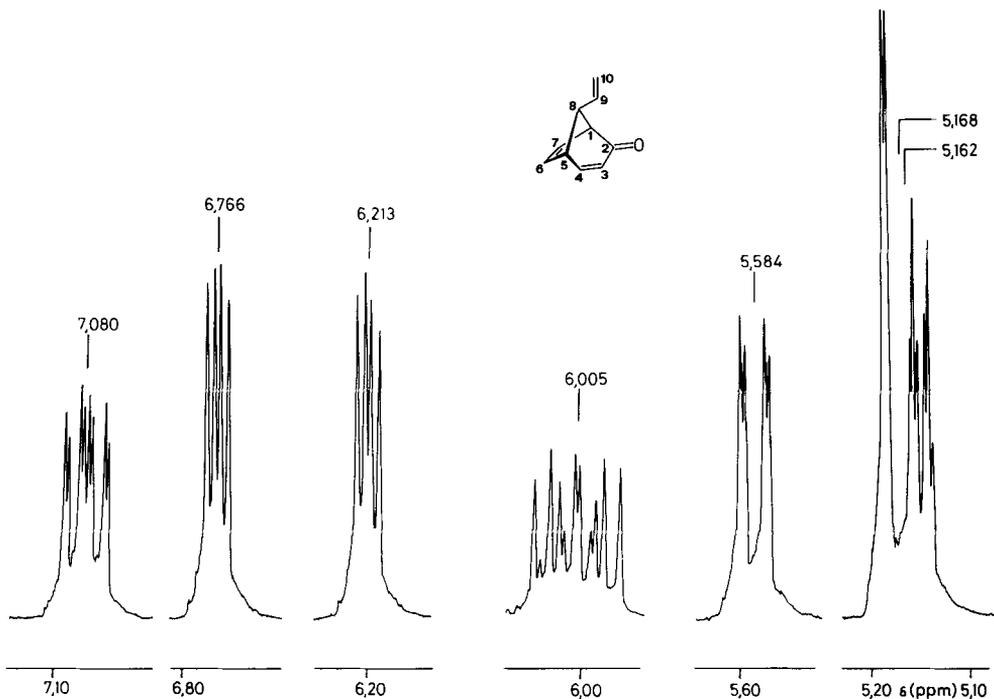


Fig. 3. 1H -NMR-Spektrum von **34** (400 MHz, $CDCl_3$, gedehnte Multiplette der Vinylprotonen)

⁶⁾ Eine ähnliche Umlagerung ist bei der Umsetzung von (Tosyloxymethyl)cyclopropan und (Brommethyl)cyclopropan mit *t*-BuOK in DMSO beobachtet worden [32]. Neben Methylidencyclopropan wurde in unterschiedlichen Mengen auch Cyclobuten gebildet. Aufgrund von D-Markierungen bevorzugten die Autoren eine γ -Eliminierung unter Ringerweiterung.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Fig. 3) sind die zum Teil komplexen m 's von ebenfalls sechs Vinylprotonen-Gruppen und drei Alkylprotonen zu erkennen. Bei 6,213 und 6,766 ppm erscheinen $\text{H-C}(7)$ und $\text{H-C}(6)$, die für Barrelen und Norbornene typische Aufspaltung in ein d von d aufweisen. Die mit $\text{H-C}(6)/\text{H-C}(7)$ koppelnden $\text{H-C}(1)/\text{H-C}(5)$ absorbieren bei 3,29 und 3,14 ppm.

Wie Entkopplungsexperimente zeigen, entspricht das qa von d bei 7,08 ppm $\text{H-C}(4)$: Es koppelt mit einem weiteren Vinylproton (5,58 ppm, $J = 9,8$ Hz) und dem bei 3,14 ppm liegenden $\text{H-C}(5)$ ($J = 6,2$ Hz). Zudem passt die hohe Frequenz für das H_β -Atom eines α,β -ungesättigten Carbonylsystems. Somit ist die Verknüpfung zwischen $\text{C}(4)$ und $\text{C}(5)$ gegeben, und die weitere Verknüpfung zwischen $\text{C}(1)$ und $\text{C}(2)$ ergibt sich aus der Fernkopplung von $\text{H-C}(3)$ mit $\text{H-C}(1)$.

Die komplexen Signale bei 6,005 (X -Teil) und 5,168 ppm (AB -Teil) von $\text{H-C}(9)$ und $\text{H-C}(10)$ entsprechen einem ABX -System (A : 5,162, B : 5,168, X : 6,005 ppm), wobei der X -Teil durch eine Kopplung von 6,5 Hz mit $\text{H-C}(8)$ bei 3,59 ppm weiter aufgespalten wird. $\text{H-C}(8)$ koppelt sodann in einem Ausmass von etwa 4 Hz mit $\text{H-C}(1)$ und $\text{H-C}(5)$, womit die letzte Verknüpfung der Struktur **34** bewiesen wird.

Die Konfiguration des Moleküls schliesslich wird durch die für eine 'W-Anordnung' der Protonen typische $^4J_{r,r}$ -Fernkopplung von 1,5 Hz von $\text{H-C}(8)$ mit $\text{H-C}(4)$ festgelegt.

Zur Klärung des überraschenden Reaktionsverlaufs $\mathbf{31f} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \mathbf{34}$ sind weitere Untersuchungen notwendig. Wenn man annimmt, dass bei der Umsetzung von **31f** mit H_2O_2 wie erwartet das Selenoxid gebildet wird, so lassen sich ausgehend von dieser Zwischenstufe zwei plausible Mechanismen formulieren. Einmal kann die beobachtete Umlagerung dadurch eingeleitet werden, dass unter dem Einfluss des positiv geladenen Selen die $(\text{C}(2)-\text{C}(3))$ - (bzw. $\text{C}(4)-\text{C}(3)$ -) Bindung geöffnet wird und gleichzeitig die Ethylenbrücke $\text{C}(8)=\text{C}(9)$ von $\text{C}(1)$ nach $\text{C}(2)$ (bzw. $\text{C}(5)$ nach $\text{C}(4)$) wandert. Andererseits kann im Zuge der Öffnung der $(\text{C}(2)-\text{C}(3))$ -Bindung der Sauerstoff (des Selenoxids) am $\text{C}(2)$ angreifen. In diesem Fall würde in einem ersten Schritt die neue exozyklische Doppelbindung gebildet und die Wanderung der Ethylenbrücke in einer zweiten Phase stattfinden.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.402-0.82 und 2.234-0.84) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt, wobei mit Magnetrührer gerührt wurde. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: IR: Perkin-Elmer 399B. MS: Varian-Mat CH5-DF. NMR: Varian EM-360L, Varian XL-100, Bruker WP-80 und Bruker AM-400. Die Elementaranalysen verdanken wir den Herren Dr. H. und K. Eder, Institut de chimie pharmaceutique, Service de microchimie, Quai Ernest-Ansermet 30, 1211 Genève 4. Abkürzungen: PE = Petrolether; i. RV. = im Rotationsverdampfer bei RT./12 Torr; i. HV. = im Hochvakuum (10^{-4} – 10^{-5} Torr).

1. Carbenaddition an Barrelen. – 1.1. *Barrelen.* Nach [19]. 1.2. *3,3-Dibromtricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (11).* In einem 25-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 104 mg (1 mmol) Barrelen und 529 mg (1 mmol) Phenyl(tribrommethyl)quecksilber in 1,2 ml abs. Benzol vorgelegt. Es entsteht eine hellgraue Suspension, die unter Rühren 2 h unter Rückfluss gekocht wird. Danach wird die gelb gewordene Suspension über einen Trichter mit Faltenfilter abfiltriert und der Feststoff mit Benzol gewaschen. Nach Einengen i. RV. bei 40° wird das Rohprodukt an 20 g Kieselgel mit PE chromatographiert. Aus den DC-reinen Fraktionen erhält man nach Einengen i. RV. und Trocknen ($20^\circ/10^{-2}$ Torr) 20 mg (7%) farblose Kristalle (R_f ca. 0.39). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,68 (m , 2 H); 6,13 (m , 2 H); 4,03 (m , 2 H); 2,06 (m , 2 H)⁷.

2. Synthese und Pyrolyse der Triafulven-Vorstufe 15. – 2.1. *5,6-Benzobicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien (12).* Nach [20].

⁷) Weitere spektroskopische Daten und Figuren der Spektren: [2] [3].

2.2. 3,3-Dibrom-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**13a**). In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 4,75 g (30,8 mmol) **12** und 24,52 g (46,3 mmol, 1,5 mol-Äquiv.) Phenyl(tribrommethyl)quecksilber in 35 ml abs. Benzol vorgelegt. Die graue Suspension wird 6 h unter N₂ und Rückfluss gekocht. Danach wird abfiltriert und die Lsg. i. RV. bei 60° auf etwa 10 ml eingengt. Das braune Konzentrat wird 2mal über je 100 g Kieselgel mit PE filtriert. Es resultieren 6,31 g eines leicht gelben Öls, das *exo/endo*-**13a**/12 3:1 enthält; **12** wird während 2 h bei 50°–60°/10⁻⁴ Torr absublimiert: 4,56 g (45%) blassgelbes Öl des *exo/endo*-**13a**. Die Trennung der Isomeren erfolgt mit präp. HPLC (Stat. Phase: Silicagel, 7 µm; mobile Phase: Pentan; Säule: 23 mm × 25 cm; Fluss: 14 ml/min; UV-Detektion). Aus 1,3 g von *exo*-**13a**/*endo*-**13a** erhält man 521 mg weisse Kristalle von *exo*-**13a** mit Schmp. 103°–104° und 380 mg (31%) weisse Kristalle von *endo*-**13a** mit Schmp. 110°–113°.

exo-**13a**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,11 (*m*, 4 H); 6,30 (*m*, 2 H); 4,31 (*m*, 2 H); 2,10 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 145,8 (*s*); 133,6 (*d*); 125,1 (*d*); 123,3 (*d*); 42,7 (*d*); 40,6 (*s*); 39,7 (*d*).

endo-**13a**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,04 (*s*, 4 H); 6,85 (*m*, 2 H); 4,31 (*m*, 2 H); 2,20 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 140,6 (*d*); 139,8 (*s*); 126,1 (*d*); 125,5 (*d*); 42,4 (*d*); 41,7 (*s*); 38,6 (*d*)⁷.

2.3. 3,3-Dichlor-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**13b**). In einem 25-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter werden 505 mg (3,2 mmol) **12** und 850 mg (15,7 mmol) MeONa in 4 ml abs. Hexan gelöst und auf 0° gekühlt. Unter starkem Rühren werden innerhalb von 2 h 2,64 g (13,8 mmol) CCl₃COOEt so zugetropft, dass die Temp. 5° nicht übersteigt. Danach wird 4 h bei 0° und über Nacht bei RT. ausreagiert. Das Gemisch wird in Eiswasser gegossen und 3mal mit je 20 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Phasen werden mit 50 ml H₂O und 50 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄), filtriert und i. RV. eingengt. Aus dem Rohprodukt wird bei 60°–80°/10⁻² Torr **12** absublimiert; es verbleiben 626 mg (80%) *exo/endo*-**13b**. Die Trennung der Isomeren erfolgt mit präp. HPLC (Stat. Phase: Silicagel; 7 µm; mobile Phase: Pentan; Säule 21,2 mm × 25 cm; Fluss: 14 ml/min; UV-Detektion): 253 mg weisse Kristalle *exo*-**13b** mit Schmp. 94°–95° und 87 mg (44%) weisse Kristalle *endo*-**13b** mit Schmp. 117°–118°.

exo-**13b**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,06 (*m*, 4 H); 6,27 (*m*, 2 H); 4,28 (*m*, 2 H); 2,07 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 145,5 (*s*); 134,0 (*d*); 124,9 (*d*); 123,3 (*d*); 72,3 (*s*); 41,7 (*d*); 40,0 (*d*).

endo-**13b**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,03 (*s*, 4 H); 6,84 (*m*, 2 H); 4,34 (*m*, 2 H); 2,14 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 140,5 (*s*); 140,1 (*d*); 125,8 (*d*); 124,7 (*d*); 73,3 (*s*); 41,6 (*d*); 38,8 (*d*)⁷.

2.4. 3-Brom-3-methyl-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**14a**). a) In einem 50-ml-Dreihalskolben mit Septum, N₂-Überleitung und Tieftemp.-Thermometer werden 1,4 g (4,3 mmol) *exo*-**13a** und 3,68 g (25,8 mmol, 6 mol-Äquiv.) MeI in 6 ml abs. THF vorgelegt. Nach dem Abkühlen der Lsg. auf –95° werden aus einer Injektionspritze innerhalb von 3 h 2,8 ml einer 1,55 mmol/ml (4,3 mmol) BuLi-Lsg. in Hexan so zugetropft, dass die Temperatur –90° nicht übersteigt. Danach wird 2 h bei –90° weitergerührt und auf RT. erwärmt. Die Lsg. wird 2mal mit je 25 ml Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phasen werden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. eingengt. Das Rohprodukt wird an 20 g Kieselgel mit PE chromatographiert und aus Et₂O bei –20° umkristallisiert: 564 mg (50%) farbloses, kristallines *exo-cis*-**14a** mit Schmp. 78,5°–79,5°.

b) Wird dieselbe Reaktion nach a) mit 380 mg (1,2 mmol) *endo*-**13a** durchgeführt, so resultieren nach 2maliger Chromatographie an Kieselgel mit PE 135 mg (44%) weisse Kristalle von *endo-trans*-**14a** mit Schmp. 60°.

c) Wird dieselbe Reaktion nach a) mit 9,23 g (28,5 mmol) *exo/endo*-**13a** durchgeführt, so resultieren nach Chromatographie an Kieselgel mit PE 4,84 g (65%) hellgelbes Öl des *exo/endo*-**14a**, das laut ¹H-NMR noch leicht verunreinigt ist.

exo-cis-**14a**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,13 (*m*, 4 H); 6,25 (*m*, 2 H); 4,23 (*m*, 2 H); 2,12 (*s*, 3 H); 1,95 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 146,4 (*s*); 134,9 (*d*); 124,6 (*d*); 122,9 (*d*); 48,6 (*s*); 42,1 (*d*); 36,8 (*d*); 24,0 (*q*).

endo-trans-**14a**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,02 (*s*, 4 H); 6,79 (*m*, 2 H); 4,25 (*m*, 2 H); 2,03 (*m*, 2 H); 0,70 (*s*, 3 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 141,9 (*s*); 139,9 (*d*); 125,7 (*d*); 123,9 (*d*); 50,5 (*s*); 41,9 (*d*); 35,9 (*d*); 19,4 (*q*)⁷.

2.5. 3-Methyliden-6,7-benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (**15**). In einem 50-ml-Dreihalskolben mit N₂-Überleitung werden 1,365 g (5,3 mmol) *exo/endo*-**14a** in 10 ml abs. THF unter N₂ vorgelegt. Bei RT. werden in einem Guss 2,25 g (20,5 mmol) *t*-BuOK zugegeben. Nach 96 h Ausreagieren bei RT. wird die braune Suspension auf H₂O gegossen und danach 2mal mit je 25 ml Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phasen werden getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. eingengt. Das Rohprodukt wird an 50 g Kieselgel mit PE chromatographiert. Nach dem Einengen i. RV. verbleiben 471 mg (50%) *exo/endo*-**15** als farbloses Öl. Die beiden Isomeren werden mittels präp. GC (Säule: 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb A, 60–80 mesh; Länge: 43 cm, Durchmesser: 10 mm; Temp.: 140°; Einspritzblock: 180°) getrennt. 183 mg *exo/endo*-**15** ergeben nach GC 95 mg *exo*-**15** (32,5 min) und 15 mg *endo*-**15** (20 min, Ausbeute: 60%).

exo-**15**: Schmp. 68–69°. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,21 (*m*, 2 H); 7,05 (*m*, 2 H); 6,18 (*m*, 2 H); 5,27 (*t*, 2 H); 4,12 (*m*, 2 H); 1,77 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 145,8 (*s*); 140,6 (*s*); 133,0 (*d*); 124,7 (*d*); 123,2 (*d*); 105,3 (*t*); 41,8 (*d*); 23,1 (*d*). Anal. ber. für C₁₄H₁₂ (180,25): C 93,29, H 6,71; gef.: C 92,96, H 6,86.

endo-**15**: Schmp. 78–79°. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,00 (*m*, 4 H); 6,77 (*m*, 2 H); 4,75 (*t*, 2 H); 4,20 (*m*, 2 H); 1,96 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 142,3 (*s*); 140,7 (*s*); 138,1 (*d*); 124,5 (*d*); 122,8 (*d*); 103,7 (*t*); 42,1 (*d*); 24,1 (*d*)⁷). Anal. ber. für C₁₄H₁₂ (180,25): C 93,29, H 6,71; gef.: C 92,99, H 6,77⁷).

2.6. *Gasphasen-Pyrolyse von 15*. a) *Präp. Pyrolyse*. In einem 25-ml-Rundkolben werden 162 mg (0,9 mmol) *exo/endo*-**15** lösungsmittelfrei vorgelegt. Der Rundkolben ist durch ein Übergangsstück *NS 14.5* → *NS 29* direkt an ein 24-cm langes horizontales Quarzrohr (Ø 31 mm) angeschlossen, das mit Quarzsplittern gefüllt ist und durch den Pyrolyseofen führt⁸). *exo/endo*-**15** wird durch Anlegen eines HV. von 5×10^{-5} Torr und Heizen des Rundkolbens auf 60° in die Gasphase gebracht und bei 350°–400° Ofentemp. pyrolysiert. Direkt beim Austritt des Quarzrohrs aus dem Pyrolyseofen kondensiert **17** an der Glaswand, während in einer auf –78° gekühlten Kühlfalle 11,5 mg (10%) Naphthalin nachgewiesen werden. Das gelbe, ölige **17** wird mit HPLC (Stat. Phase: *LiChrosorb SI 60*, 5 µm; mobile Phase: Pentan; Säule: 10 mm × 25 cm; Fluss: 10 ml/min; UV-Detektion) vorgereinigt: 57 mg (35%) praktisch NMR-reines **17**. Nach Umkristallisation aus 0,5 ml Hexan bei –20°: 42 mg (26%) farblose Kristalle von **17**. Schmp. 50°. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,24 (*m*, 4 H); 4,83 (*s*, 2 H); 2,74–2,06 (*m*, 6 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 146,4 (*s*); 132,6 (*s*); 128,2 (*d*); 125,4 (*d*); 108,0 (*s*); 38,8 (*d*); 26,3 (*d*); 19,1 (*d*)⁷).

b) *'Curie-Punkt'-Pyrolyse*. *exo/endo*-**15** wurde zu anal. Zwecken einer *'Curie-Punkt'-Pyrolyse* unterzogen. Etwa 1 mg der Substanz wird dabei kurzfristig (während ca. 10 s) auf 900° erhitzt. Die Pyrolyseprodukte werden danach mittels GC/MS getrennt und analysiert (GC-Temp.-Programm: 3 min isotherm bei 60°, dann mit 5°/min. Aufheizen bis 230°; MS: 70 eV). Das GC (vgl. *Fig. 2*) enthält 6 wichtige Piks mit *t_R* von 1,75 min, 2,7 min, 9 min, 17,1 min, 19 min und 20 min. *Pik 1* ergibt ein MS, das Triäfulven **1** entsprechen könnte. *Pik 3* entspricht laut MS Naphthalin, *Pik 4* Edukt **15** und die *Piks 5* und *6* sind zwei Isomere von **15** mit *M⁺* 180 und sehr ähnlichen MS-Intensitäten. Eines davon entspricht **17**, das zweite konnte in den präp. Versuchen nicht identifiziert werden. *Triäfulven 1*: MS: 53 (*M⁺* + 1, 4,5), 52 (*M⁺*, 100), 51 (83), 50 (82), 49 (27), 48 (6), 44 (10), 40 (8), 39 (8), 38 (6), 37 (12), 36 (4).

3. *Thermisches Verhalten von exo-3-Methylidetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (24a)*. – Verb. **24a** (0,2792 g; 2,36 mmol) wird in einem Pyrex-Rohr mit Schraubverschluss 4 h auf 140° (Ölbad) erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das gelbe Öl bei RT./10^{–3} Torr in eine auf –78° gekühlte Vorlage destilliert: 227 mg (81%) *Perhydro-1-methylidendicyclopropa]cd,gh]pentalen (25a)* als farbloses Öl. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 4,80 (*s*, 2 H); 2,23–1,30 (*m*, 8 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 149,3 (*s*); 103,0 (*t*); 30,7 (*d*); 28,4 (*d*); 26,1 (*t*); 25,8 (*d*).

4. *Synthese von endo-trans-3-(X-Methyl)tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dienen 31*. – 4.1. *2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure-methylester (26)*. In zwei Stufen nach *Conrow* [34] und *Betz und Daub* [35].

4.2. (*E*)-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethylen (R = H, **28**) und (*E*)-1,2-Bis(*p*-toluolsulfonyl)ethylen (R = CH₃, **28**). In drei Stufen nach *Parham* und *Heberling* [36], *Fromm* und *Siebert* [37] und *Modena* und Mitarbeiter [30].

4.3. *8,9-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-3-carbonsäure-methylester (R = H, 29)*. In einem Pyrex-Rohr mit Schraubverschluss werden 1,0 g (3,2 mmol) **28** (R = H) und 0,8 g (5,4 mmol) **26** mit 2 ml Toluol versetzt und die Suspension während 24 h auf 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die schwarze Mischung eingeeengt, in wenig CH₂Cl₂ gerade gelöst, mit der 10fachen Menge MeOH verdünnt und 48 h auf –20° gekühlt. Die überstehende Lösung wird von einer nicht identifizierten zähflüssigen Masse abdekantiert. Danach gelingt die Kristallisation von **29** (R = H) bei 0°. Der graue, ausgefallene Feststoff wird in 3 ml CH₂Cl₂/MeOH 1:10 umkristallisiert: 0,69 g (47%) hellgrauer Feststoff mit Schmp. 144°–146°. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,95–7,50 (*m*, 10 H); 5,97–5,87 (*m*, 2 H); 4,07–4,04 (*m*, 1 H); 3,76–3,73 (*m*, 1 H); 3,59 (*s*, 3 H); 3,57–3,53 (*m*, 1 H); 3,49–3,45 (*m*, 1 H); 2,37–2,31 (*m*, 1 H); 1,81–1,76 (*m*, 1 H); 1,40–1,34 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 172,0 (*s*); 134,0 (*d*); 129,2 (*d*); 129,1 (*d*); 128,4 (*d*); 65,2 (*d*); 65,1 (*d*); 52,0 (*q*); 33,3 (*d*); 33,0 (*d*); 19,1 (*d*); 18,9 (*d*); 16,7 (*d*)⁷).

4.4. *8,9-Bis-(p-toluolsulfonyl)tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-3-carbonsäure-methylester (R = CH₃, 29)*. Verb. **28** (R = CH₃) (9,05 g, 26,9 mmol) und 6,81 g (45,4 mmol) **26** werden in einem Pyrex-Rohr mit Schraubverschluss mit 17 ml Toluol gemischt. Die braune Suspension wird 24 h auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen im Eisbad werden 10 ml Et₂O zuge tropft, worauf die Suspension filtriert wird. Der Feststoff wird mit wenig AcOEt gewaschen und i. HV. getrocknet: 11,28 g (86%) hellbrauner Feststoff **29** (R = CH₃) mit Schmp. 173°–175°. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,90–7,20 (*m*, 8 H); 5,89 (*m*, 2 H); 4,10–3,95 (*m*, 2 H); 3,75–3,40 (*m*, 2 H); 3,61 (*s*, 3 H); 2,45 (*s*, 6 H); 2,40–2,10 (*m*, 1 H); 1,90–1,60 (*m*, 1 H); 1,36 (*t*, 1 H)⁷).

4.5. *Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-carbonsäure-methylester (30)*. Eine Lsg. von 6 g (12,3 mmol) **29** (R = CH₃) und 30 g Na₂HPO₄ in 240 ml abs. MeOH wird in einem 500-ml-Zweihalskolben mit N₂-Überleitung

⁸) Die in [33] beschriebene Apparatur wurde leicht modifiziert: Das Reaktionsgut wird nicht zuge tropft, sondern rein im Kolben vorgelegt, und es wird keine N₂-Zuleitung verwendet. Ebenso genügt eine auf –78° gekühlte Kühlfalle.

vorgelegt und mit 140 g festem Na-Hg (ca. 1,5% Na) versetzt. Die weisse Suspension wird bei RT. 24 h gerührt, filtriert und auf 100 ml ges. NaCl-Lsg. gegossen. Diese Lsg. wird im Scheidetrichter 3mal mit je 20 ml Et₂O und 20 ml Pentan extrahiert; die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingeengt: 1085 mg (50%) blassgelbes Öl **30**. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,56 (*m*, 2 H); 6,05 (*m*, 2 H); 3,75 (*m*, 2 H); 3,56 (*s*, 3 H); 1,82 (*m*, 3 H)⁷.

4.6. *Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-methanol (31a)*. In einem 200-ml-Dreihalskolben mit N₂-Überleitung, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 0,37 g (9,68 mmol, 10% Überschuss) LiAlH₄ in 20 ml abs. Et₂O vorgelegt. Dazu werden bei RT. 3 g (17 mmol) **30** in 10 ml abs. Et₂O zugetropft. Es wird 4 h bei RT. gerührt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Suspension wird im Eisbad abgekühlt und tropfenweise mit Eiswasser versetzt, bis kein H₂ mehr entweicht. Mit verd. H₂SO₄ wird angesäuert, bis sich der Al(OH)₃-Niederschlag gerade auflöst. Nach der Filtration wird 3mal mit je 25 ml Et₂O extrahiert, die Et₂O-Phasen werden getrocknet (MgSO₄) und i. RV. bei RT. eingeengt: 2,22 g (88%) farbloses, sehr zähflüssiges Öl. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,55 (*m*, 2 H); 6,00 (*m*, 2 H); 3,67 (*m*, 2 H); 3,35 (*d*, *J* = 7, 2 H); 2,15 (*s*, 1 H); 1,11 (*m*, 3 H)⁷.

4.7. *Methansulfonsäure-(tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien-3-yl)methylester (31b)*. In einem 100-ml-Zweihalskolben mit N₂-Überleitung und Tropftrichter werden 2,22 g (14,9 mmol) **31a** und 1,95 g (19,3 mmol) Et₃N in 35 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Dazu werden bei 0° innerhalb von 30 min 2,03 g (17,8 mmol) MsCl, gelöst in 5 ml CH₂Cl₂, getropft. Nach 3 h Ausreagieren bei 0° wird das blassgelbe Gemisch zu 20 g Eis/40 ml 2M HCl gegossen und 3mal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Phasen werden mit H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. bei RT. eingeengt. Das Rohprodukt wird in 50 ml Pentan/Et₂O 5:1 gelöst und bei -20° umkristallisiert: 2,45 g (73%) farblose Kristalle **31b** mit Schmp. 73°–75°. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,60 (*m*, 2 H); 6,03 (*m*, 2 H); 4,03 (*d*, *J* = 7, 2 H); 3,74 (*m*, 2 H); 3,00 (*s*, 3 H); 1,31 (*m*, 3 H)⁷. Anal. ber. für C₁₁H₁₄O₃S (226,29): C 58,38, H 6,24, S 14,17; gef.: C 58,10, H 6,39, S 13,92.

4.8. *3-(Brommethyl)tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (31c)*. a) Zu einer Lsg. von 1,14 g (7,7 mmol) **31a** in 25 ml Et₂O werden bei -78° in einem Guss 0,3 ml (3,2 mmol) Br₃P gegeben. Die farblose Suspension wird 3 h ohne Kühlbad gerührt, wobei sie allmählich auftaut. Nach weiteren 2 h Rühren bei RT. wird die Lsg. auf 40 ml H₂O gegossen und mit 25 ml Et₂O extrahiert. Die Et₂O-Phase wird mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. eingeengt. Der gelbe, ölige Rückstand wird an 50 g Kieselgel mit Pentan/Et₂O 20:1 chromatographiert (*R_f* ca. 0,69). Das farblose Öl wird bei RT. in wenig Pentan gelöst und bei -20° auskristallisiert: 0,86 g (53%) farblose Nadeln **31c** mit Schmp. 39,5°–40,5°. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,60 (*m*, 2 H); 6,05 (*m*, 2 H); 3,71 (*m*, 2 H); 3,25 (*d*, *J* = 7,5, 2 H); 1,44 (*m*, 1 H); 1,21 (*m*, 2 H)⁷.

b) Verb. **31c** kann auch ausgehend von **31b** hergestellt werden. Das Vorgehen ist analog zu **31d** (vgl. 4.9), nur wird anstelle von NaI LiBr eingesetzt. Ausbeute: 70%.

4.9. *3-(Iodmethyl)tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (31d)*. In einem mit Alufolie (Lichtschutz) umwickelten 100-ml-Zweihalskolben mit N₂-Überleitung werden 2,1 g (9,3 mmol) **31b** und 2,78 g (18,5 mmol) NaI zu 50 ml Aceton gegeben. Die Mischung wird bei RT. unter N₂ während 6 h gerührt. Danach wird die Lsg. i. RV. eingeengt, in 50 ml H₂O aufgenommen und 3mal mit je 25 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingeengt. Das ölige Produkt wird in Pentan bei RT. gelöst und bei -20° auskristallisiert: 1,7 g (71%) blassgelbe Kristalle mit Schmp. 32°–33°. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,52 (*m*, 2 H); 6,01 (*m*, 2 H); 3,73 (*m*, 2 H); 3,05 (*d*, *J* = 8, 2 H); 1,15 (*m*, 3 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 138,2 (*d*); 131,0 (*d*); 38,3 (*d*); 33,6 (*d*); 31,1 (*d*); 9,8 (*t*)⁷. Anal. ber. für C₁₀H₁₁I (258,10): C 46,54, H 4,30, I 49,17; gef.: C 46,60, H 4,19, I 48,99.

4.10. *3-[(Phenylselenyl)methyl]tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (31e)*. In einem 200-ml-Sulfierkolben mit N₂-Überleitung werden 0,5 g (1,93 mmol) **31d** und 0,49 g (12,98 mmol) NaBH₄ in 50 ml abs. EtOH vorgelegt und auf 0° gekühlt. Portionenweise werden bei 0° 0,302 g (0,968 mmol) Diphenyldiselenid zugegeben, wonach das Gemisch 1,5 h bei 0° gerührt wird. Danach werden 40 ml H₂O zu der gelben Lsg. gegeben und mit 40 ml Pentan extrahiert. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. eingeengt: 0,5 g (90%) blassgelbes Öl **31e**, das bei -20° kristallisiert, bei RT. aber als Öl vorliegt. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 7,68–6,95 (*m*, 5 H); 6,63 (*m*, 2 H); 5,90 (*m*, 2 H); 3,60 (*m*, 2 H); 2,73 (*d*, *J* = 7, 2 H); 1,43–0,63 (*m*, 3 H)⁷.

4.11. *3-[(o-Nitrophenylselenyl)methyl]tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (31f)*. Eine Lsg. von 1,0 g (6,75 mmol) **31a** und von 1,84 g (8,09 mmol) *o*-Nitrophenylselenyl-cyanid⁹⁾ in 50 ml abs. THF wird mit 1,638 g (8,09 mmol) Bu₃P versetzt. Danach wird 30 min bei RT. gerührt und i. RV. eingeengt. Der Rückstand wird an 80 g Kieselgel mit Et₂O/Pentan 1:1 chromatographiert. Einengen der DC-reinen Fraktionen ergibt 1,8 g (81%) gelbe

⁹⁾ *o*-Nitrophenylselenyl-cyanid wurde nach [38] hergestellt: *o*-Nitroanilin und Kaliumselenocyanat reagieren zu *o*-Nitrophenylselenyl-cyanid, das nach Sublimation (100°/0,2 Torr) als gelbe Kristalle mit Schmp. 144° erhalten wird.

Kristalle **31f** mit Schmp. 83°–84°. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 8,28 (*m*, 1 H); 7,58–7,10 (*m*, 3 H); 6,60 (*m*, 2 H); 6,02 (*m*, 2 H); 3,73 (*m*, 2 H); 2,85 (*d*, *J* = 7,5, 2 H); 1,25 (*m*, 3 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 146,0 (*s*); 138,6 (*d*); 133,6 (*s*); 133,3 (*d*); 131,3 (*d*); 129,1 (*d*); 126,1 (*d*); 125,0 (*d*); 38,3 (*d*); 29,0 (*t*); 27,5 (*d*)⁷.

5. Umlagerungen bei Eliminierungsversuchen. – 5.1. *Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (33)*. In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und N₂-Überleitung wird eine Suspension von 1,276 g (32,69 mmol) NaNH₂ und 0,201 g (0,95 mmol) **31c** in 13 ml THF 6 h rückflusiert. Nach dem Abkühlen auf 0° wird vorsichtig mit 25 ml ges. NH₄Cl-Lsg. in H₂O hydrolysiert. Nach Zugabe von je 25 ml H₂O und Et₂O wird im Scheidetrichter getrennt. Nach Extraktion mit 2mal je 15 ml Et₂O werden die vereinigten Et₂O-Phasen mit 15 ml H₂O und 15 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. bei 0° (Eisbad) eingengt. Der gelbe Rückstand wird an 20 g Kieselgel mit Pentan/Et₂O 20:1 chromatographiert: 56,6 mg (46%) farbloses Öl **33**. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,46 (*m*, 2 H); 6,15 (*s*, 2 H); 6,08 (*m*, 2 H); 3,44 (*m*, 2 H); 2,49 (*m*, 2 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 139,6 (*d*); 134,3 (*d*); 130,2 (*d*); 44,9 (*d*); 41,4 (*d*)⁷.

5.2. *syn-8-Vinylbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on (34)*. Selenid **31f** (0,5 g, 1,5 mmol) wird in 20 ml abs. THF bei 0° vorgelegt und mit 0,5 g (15 mmol, 10 mol-Äquiv.) H₂O₂ (90%) versetzt. Nach 3 h Ausreagieren bei RT. erwärmt man noch 3,5 h auf 40° und 9 h auf 66° (Rückfluss). Bei –20° lässt man auskristallisieren und filtriert den gelben Feststoff ab. Der Rückstand wird an 20 g Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Nach dem Einengen i. RV. wird das gelbe Öl mittels präp. HPLC gereinigt (Stat. Phase: *LiChrosorb SI 60*, 5 µm; mobile Phase: Hexan/*t*-BuOMe 5:1; Säule: 10 mm × 25 cm; Fluss: 10 ml/min; UV-Detektion): 25 mg (11%) gelbes Öl **34**. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,08 (*m*, 1 H); 6,766 (*m*, 1 H); 6,213 (*m*, 1 H); 6,005 (*m*, 1 H); 5,584 (*m*, 1 H); 5,168 (*m*, 1 H); 5,162 (*m*, 1 H); 3,59 (*m*, 1 H); 3,29 (*m*, 1 H); 3,14 (*m*, 1 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 150,1 (*d*); 144,7 (*d*); 136,0 (*d*); 132,6 (*d*); 125,5 (*d*); 118,5 (*t*); 65,3 (*d*); 60,6 (*d*); 46,0 (*d*)⁷.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Otter, G. Sabbioni, M. Neuenschwander, H. P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 124.
- [2] J. Krebs, Dissertation, Bern, 1985.
- [3] D. Guggisberg, Diplomarbeit, Bern, 1984.
- [4] Vgl. u. a. T. Nakajima, S. Kohda, A. Tajiri, S. Karasawa, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2189; A. Sabljic, N. Trinajstic, *Croatica Chem. Acta* **1978**, *51*, 249; G. Buemi, A. Randino, F. Zuccarello, *THEOCHEM* **1981**, *1*, 285; R. P. Johnson, N. W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3244.
- [5] E. D. Bergmann, I. Agranat, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3587; A. S. Kende, P. T. Izzo, *ibid.* **1964**, *86*, 3587; Y. Kitahara, M. Fumaniza, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1897.
- [6] T. Eicher, A. Löschner, *Z. Naturforsch., B* **1966**, *21*, 295; A. S. Kende, P. T. Izzo, P. T. MacGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3359.
- [7] W. M. Jones, R. S. Pyron, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 479.
- [8] A. Weber, Dissertation, Bern, 1978.
- [9] M. Neuenschwander, W. K. Schenk, *Chimia* **1975**, *29*, 215.
- [10] A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788.
- [11] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. T. Chamberlain, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3771.
- [12] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [13] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [14] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, R. M. Paufler, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2330; H. D. Martin, T. Urbanek, R. Braun, *J. Chem. Kin.* **1984**, *16*, 117.
- [15] R. Gompper, K. H. Etzbach, *Angew. Chem.* **1978**, *91*, 500.
- [16] J. Daub, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 446.
- [17] C. W. Jefford, V. de Los Heros, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1913.
- [18] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons, A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259.
- [19] W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg, W. T. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 887.
- [20] R. P. Johnson, A. Exarchou, C. W. Jefford, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3758.
- [21] W. E. Parham, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1733.
- [22] K. Kitahonoki, K. Sekurawi, K. Tori, M. Ueyama, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 263.
- [23] R. B. Kinnel, P. K. Freeman, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4803.

- [24] D. Kaufmann, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3831; A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *ibid.* **1974**, 3835.
- [25] U. Stämpfli, unveröffentlichte Versuche, Bern, 1984/85.
- [26] R. Bloch, F. Leyendecker, N. Toshima, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1025; M. S. Newman, M. C. van der Zwan, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 761.
- [27] D. H. Auc, J. J. Meshishnek, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 223; C. W. Jefford, J. Mareda, J. C. E. Gehret, T. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, *ibid.* **1976**, *98*, 2585.
- [28] K. Alder, H. Jungen, K. Rust, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *602*, 94; K. Takahashi, K. Takase, H. Toda, *Chem. Lett.* **1981**, 979; W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp, J. J. Stezowski, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 99.
- [29] A. Ritter, P. Bayer, J. Leitich, G. Schomburg, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 835; H. H. Westberg, H. J. Dauben, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5123; R. M. Magid, G. W. Whitehead, *ibid.* **1977**, 1951.
- [30] O. de Lucchi, G. Modena, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 914; O. de Lucchi, G. Modena, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1653; O. de Lucchi, G. Modena, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *14*, 229; O. de Lucchi, G. Modena, V. Lucchini, L. Pasquato, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 596; O. de Lucchi, G. Modena, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2585.
- [31] E. Vedejs, R. A. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1863; L. A. Paquette, J. C. Stowell, *ibid.* **1970**, 2259.
- [32] W. Dolbier, J. Alonso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 394; W. W. Schoeller, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2161.
- [33] W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1099.
- [34] K. Conrow, *Org. Synth. V* **1973**, 1138.
- [35] W. Betz, J. Daub, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1778.
- [36] W. E. Parham, J. Heberling, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1175.
- [37] E. Fromm, E. Siebert, *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 1014.
- [38] H. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46A*, 92; G. Majetich, P. Grieco, M. Nishizawa, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2327.