

## 203. Zur Photochemie von (Z,Z)-2,7-Cyclodecadien-1-on und 4,8-Cyclododecadien-1-on. Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-Systemen

von Rolf Gleiter\*, Wolfram Sander und Irmgard Butler-Ransohoff

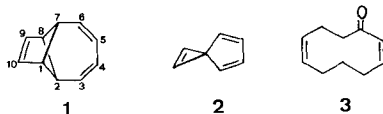
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

(24. IX. 86)

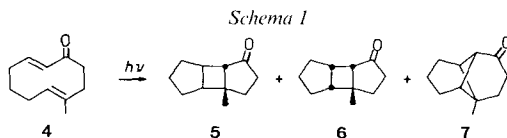
### On the Photochemistry of (Z,Z)-2,7-Cyclodecadien-1-one and 4,8-Cyclododecadien-1-one. Synthesis and Properties of Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decane Systems

Irradiation of (Z,Z)-2,7-cyclodecadien-1-one (**3**) yields (Z,Z)-3,7-cyclodecadien-1-one (**12**) or tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-one (**16**), depending on the reaction conditions. Irradiation of 4,8-cyclododecadien-1-one (**28**) results also in a light-induced transannular [2 + 2] cycloaddition, yielding tetracyclo[7.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]dodecan-1-one (**30**). Starting from **16**, the preparation of tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decane (**19**), tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]dec-4-ene (**21**) and tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-diene (**24**) is described. The <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra of the newly prepared compounds are discussed. In the case of **19**, **21**, and **24**, the electronic structure is discussed on hand of their PE spectra.

**Einleitung.** – Das Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decatrien **1** ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse: *a*) es kann als ‘through-bond’-Homologes [1] des Spiro[4.2]heptatriens **2** betrachtet werden und sollte ähnliche elektronische Eigenschaften besitzen wie **2** [2]; *b*) es besitzt sowohl ein starres Cyclopenten- als auch ein starres Cycloheptadien-Fragment. Für die Atome C(1) und C(8) erwarten wir deshalb im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eine sehr starke Hochfeldverschiebung [3], für die Atome C(2) und C(7) dagegen eine sehr starke Tieffeldverschiebung [4].

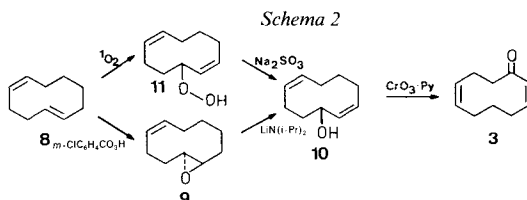


Analoge Effekte erwarten wir für die H-Atome an diesen Zentren. Um **1** zu synthetisieren, untersuchten wir die licht-induzierte [2 + 2]-Cycloaddition von (Z,Z)-2,7-Cyclodecadien-1-on (**3**). Allzu optimistisch waren wir bei diesem Vorhaben nicht, da die von *Heathcock* und *Badger* beschriebene [2 + 2]-Cycloaddition von (E,E)-8-Methyl-2,7-cyclodecadien-1-on (**4**) [5] in vergleichbaren Mengen die Kopf/Kopf-Addukte **5/6** und das Kopf/Schwanz-Addukt **7** ergab (*Schema 1*).



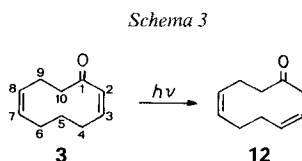
**Synthese und Photochemie von (Z,Z)-2,7-Cyclodecadien-1-on (3).** – a) *Synthese von 3.*

Als Ausgangspunkt zur Synthese von **3** wählten wir (*E,Z*)-1,5-Cyclodecadien (**8**) (*Schema 2*). Durch selektive Epoxidierung der (*E*)-Doppelbindung in **8** mit *m*-Chlorperbenzoesäure erhielt man in guten Ausbeuten (60%) [6] *trans*-5,6-Epoxy-(*Z*)-cyclodecen (**9**). Die Umsetzung mit  $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$  [7] ergab den Allylalkohol **10** in 67% Ausbeute. Die bekannte Photooxygenierung von **8** in MeOH mit Bengalrosa **B** als Sensibilisator zu **11** und Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  lieferte **10** nur in 20% Ausbeute [8]. Bei der Oxidation von **10** wurde das (Z,Z)-2,7-Cyclodecadien-1-on (**3**) erhalten.



Die Konfiguration an der  $\text{C}(2)=\text{C}(3)$ -Bindung ist aus den  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren ersichtlich. Die Protonen  $\text{H}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}-\text{C}(3)$  und 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  bilden ein  $\text{ABX}_2$ -System. Die Kopplungskonstante  $J(2,3) = 12 \text{ Hz}$  ist für die (*Z*)-Konfiguration bei Doppelbindungen in 10Ringen typisch [9]. Die chemische Verschiebung des zur CO-Gruppe  $\alpha$ -ständigen  $\text{H}-\text{C}(2)$  liegt mit 6,23 ppm bei tieferem Feld als die des  $\beta$ -ständigen  $\text{H}-\text{C}(3)$  mit 5,75 ppm. Analoge Werte findet man beim (*Z*)-2-Cyclodecenon, bei dem  $\text{H}-\text{C}(2)$  bei 6,33 ppm und  $\text{H}-\text{C}(3)$  bei 5,77 ppm erscheinen [9]. Auch die starken IR-Banden bei 720 und 770  $\text{cm}^{-1}$  und die Abwesenheit einer starken Bande zwischen 960 und 990  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für die (*Z*)-Konfiguration beider Doppelbindungen in **3**. Das UV-Spektrum von **3** zeigt deutlich den Enon-Chromophor. Der ( $\pi^* \leftarrow n$ )-Übergang liegt bei 315 nm ( $\epsilon = 34$ ), der ( $\pi^* \leftarrow \pi$ )-Übergang bei 213 nm ( $\epsilon = 3400$ ). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem nach den Woodward-Regeln [10] berechneten Wert von 216 nm und dem Wert des (*Z*)-2-Cyclodecenons (227 nm,  $\epsilon = 3500$  in EtOH [9]).

b) *Photochemie von 3.* Bei der Belichtung von **3** in Pentan mit Licht der Wellenlänge  $> 300 \text{ nm}$  zeigte sich, dass die Bande bei 315 nm langsam verschwand, dafür entstanden mehrere neue Banden, die bei kürzeren Wellen lagen. Das Fehlen eines isosbestischen Punktes [11] und nichtlineare ED-Diagramme [12] zeigten, dass keine spektroskopisch einheitliche Reaktion vorlag.



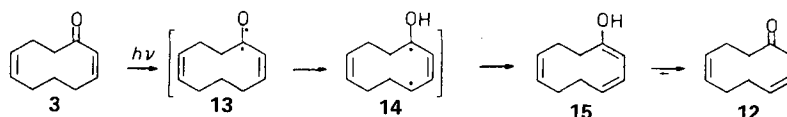
Nach 5 h Belichten einer  $10^{-2} \text{ M}$ -Lösung von **3** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ$  wurde mit 90% Ausbeute ein Isomeres von **3** als farbloses Öl erhalten, welchem aufgrund seiner spektroskopischen Daten die Struktur des (Z,Z)-3,7-Cyclodecadien-1-ons (**12**) zugeordnet wurde (*Schema 3*).

Der Vergleich zwischen den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** und **12** zeigt folgende Unterschiede: In **3** ist die  $\text{CH}_2(5)$ -Gruppe keiner Doppelbindung oder CO-Gruppe direkt benachbart; daher erscheint das entsprechende Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei höchstem Feld (1,59 ppm). In **12** dagegen sind alle  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Stellung zu einer Doppelbindung oder CO-Gruppe; das Signal bei höchstem Feld ist deshalb bei 2,23 ppm. Das Signal von  $\text{CH}_2(2)$  in **12** ist durch Kopplung mit  $\text{H}-\text{C}(3)$  (5,67 ppm) zu einem charakteristischen  $d$  ( $J = 7 \text{ Hz}$ ) bei 3,17 ppm

aufgespalten. Diese Analyse ist durch Entkopplungsexperimente bewiesen. Diese Ergebnisse beweisen die Lage der Doppelbindungen in **12**. Ihre Konfiguration ist aber auch aus dem 300-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht bestimmbar, da die olefinischen Protonen H-C(3), H-C(4), H-C(7) und H-C(8) ein komplexes *m* bilden, aus dem die einzelnen Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden können. Die intensive IR-Bande bei  $735\text{ cm}^{-1}$  und das Fehlen einer starken Bande zwischen  $960$  und  $990\text{ cm}^{-1}$  sind jedoch ein gutes Indiz für die (Z)-Konfiguration an beiden Doppelbindungen.

Die beobachtete photochemische Verschiebung einer Doppelbindung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons ist auch beim (Z)-2-Cyclododecenon [13] und (Z)-2-Cyclododecenon [14] beobachtet worden. Die Doppelbindungsisomerisierung kann aus der Reaktivität des  $(n,\pi^*)$ -Zustandes von Ketonen erklärt werden [15]. Der  $(n,\pi^*)$ -Zustand hat die Eigenschaft eines Diradikals (s. **13**) [15] (Schema 4). Die Betrachtung der Abstände in **3** zeigt, dass das Carbonyl-O-Atom nahe genug an eines der beiden H-C(4) kommen kann, um dessen Übertragung auf das O-Atom unter Bildung des Diradikals **14** zu ermöglichen.

Schema 4



Diese Umlagerung entspricht dem ersten Schritt einer *Norrish*-Typ-II-Spaltung [15]. Das Allyl-Diradikal **14** rekombiniert zum instabilen Dienol **15**, das sich schliesslich zu **12** tautomerisiert.

c) *Photochemie von 12*. Belichtete man eine Lösung von **12** unter denselben Bedingungen wie vorher, jedoch unter Zugabe von Benzol als Sensibilisator, so wandelte sich **12** in ein weiteres Photoprodukt um. Man erhielt nach Abtrennung von olefinischen Nebenprodukten (30%) in ca. 70% Ausbeute ein farbloses Öl, das Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-on (**16**).

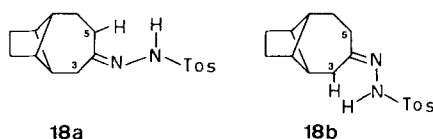


Bei der lichtinduzierten [2 + 2]-Cycloaddition der Doppelbindungen in **12** können zwei Produkte entstehen: das Kopf/Schwanz-Addukt **16** und das Kopf/Kopf-Addukt **17**. Die Unterscheidung zwischen **16** und **17** ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eindeutig.

Verbindung **16** hat im Zeitmittel  $C_s$ -Symmetrie mit einer Spiegelebene durch C(2) bis C(7). Die Paare C(1), C(8) und C(9), C(10) geben daher jeweils nur ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal mit doppelter Intensität und man findet insgesamt nur 8 Signale für die 10 C-Atome. Für **17** würde man dagegen 10 Signale erwarten. Ein weiterer eindeutiger Strukturbeweis folgt aus der Röntgenstrukturanalyse des Tosylhydrazons **18** (Synthese, s. unten) von **16** [16]. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** lassen sich alle Signale zuordnen. Bei 300 MHz ergeben  $\text{CH}_2(6)$  und H-C(7) ein gemeinsames *m*. Die Kopplungskonstante  $J(6,7)$  wird im 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Anwesenheit des paramagnetischen Verschiebungsreagenzes [17]  $[\text{D}_{27}]\text{Eu}(\text{fod})_3$  bestimmt. Durch selektive Entkopplungsexperimente des aufgefächerten Spektrums lässt sich die getroffene Zuordnung weiter sichern. Sättigt man das Signal von  $\text{CH}_2(5)$ , so fällt das *m* von  $\text{CH}_2(6)$  zu einem *d* mit  $J(6,7) = 4,2\text{ Hz}$  zusammen.

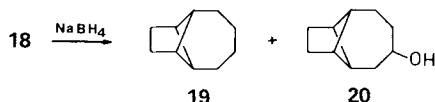
<sup>1)</sup> Tris(2,2-di[ $\text{D}_3$ ]methyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro[1,1,1- $\text{D}_3$ ]octa-3,5-dionato)europium (III).

**Synthese von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan (19) und Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien (24).** – a) *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan* (19). Das Keton **16** reagierte mit *p*-Toluolsulfonylhydrazid zum Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-on-tosylhydrazon (**18**). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **18** findet man nicht 13 Signale, wie für eine – im Zeitmittel – vorhandene C<sub>s</sub>-Symmetrie zu erwarten wäre, sondern 19 Signale. Dies lässt sich durch das Vorliegen von zwei Konfigurationsisomeren **18a** und **18b** in Lösung erklären. Aus den Signalintensitäten (CDCl<sub>3</sub>) liess sich ein Verhältnis **18a/18b** von 2:1 abschätzen. Bedingt durch den γ-Effekt [18] erhielt man bei **18a** eine Hochfeldverschiebung von C(5) bzw. bei **18b** eine Hochfeldverschiebung von C(3). Im Kristall lag ausschliesslich **18a** vor [16].



Durch Reduktion von **18** mit NaBH<sub>4</sub> [19] wurde das Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan (**19**) in 47% Ausbeute erhalten (*Schema 5*). Als Nebenprodukt wurde das Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-ol (**20**) identifiziert.

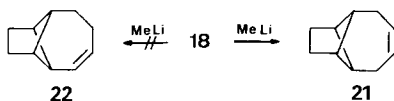
Schema 5



Der Kohlenwasserstoff **19** besitzt im Zeitmittel C<sub>2v</sub>-Symmetrie, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet man daher nur fünf Signale. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum besteht aus 4 Signalgruppen. Charakteristisch ist auch hier wie bei **16**, dass die Cyclobutan-Protonen H–C(1) und H–C(8) ein scharfes *s* (2,23 ppm) ergeben und mit keinem anderen Proton koppeln. Gleiches gilt für die 4 äquivalenten Protonen an C(9) und C(10), die ein *s* bei 1,64 ppm ergeben.

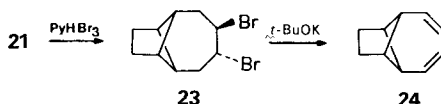
b) *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-3,5-dien* (**24**). Die Reaktion von **18** mit MeLi [20] führte zum Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]dec-4-en (**21**; *Schema 6*). Das Isomere **22** konnte nicht nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entstand noch der Kohlenwasserstoff **19**. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **21**, das nur 5 Signale aufweist, beweist die symmetrische Struktur von **21**.

Schema 6



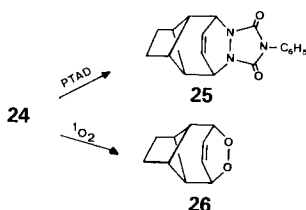
Zur Herstellung des Diens aus **21** wurde der Weg über die Bromierung und anschließende Dehydrobromierung eingeschlagen [21]. Die Bromierung von **21** mit Pyridinhydrobromid-perbromid [22] ergab das 4,5-Dibromtricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan (**23**), woraus durch Elimination von HBr mit *t*-BuOK das gewünschte Dien **24** in 37% Ausbeute als farbloses Öl erhalten wurde (*Schema 7*). Die Struktur von **24** folgt aus der hohen Symmetrie seines <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums, sowie den anderen spektroskopischen Befunden (vgl. *Exper. Teil*).

Schema 7



**Reaktionen von 24.** – Im Gegensatz zum isomeren Tricyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>]decan-7,9-dien, das sich bei Raumtemperatur rasch in das Valenzisomere Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6-trien umwandelte [23], war **24** bei Raumtemperatur stabil. Dagegen zeichnete sich im Gegensatz zum Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien [24] **24** durch eine hohe *Diels-Alder*-Reaktivität aus.

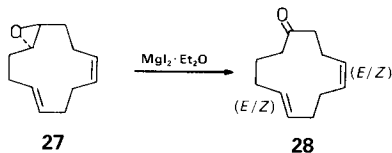
Schema 8



Diese Reaktivität wurde durch Umsetzung von **24** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) [25] und mit Singulett-Sauerstoff [26] untersucht. Eine Lösung des intensiv roten Triazolindions in  $\text{CDCl}_3$  wurde bei Zugabe einer Lösung von **24** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur sofort entfärbt; man erhielt fast quantitativ Addukt **25** in Form farbloser Kristalle (Schema 8). Belichtete man **24** in Gegenwart von  $\text{O}_2$  und *meso*-Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator, so entstand das Endoperoxid **26** in nahezu quantitativer Ausbeute.

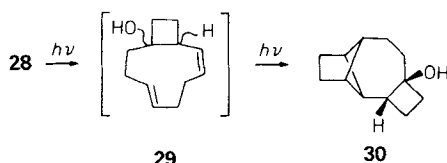
**Untersuchungen zur Photochemie von 4,8-Cyclododecadien-1-on (28) und (Z,Z)-3,9-Cyclododecadien-1,7-dion (33).** – a) 4,8-Cyclododecadien-1-one (**28**) [27] [28] wurde durch Umsetzung von 9,10-Epoxy-1,5-cyclododecadien (**27**) mit  $\text{MgI}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  und anschliessende Reinigung über das Semicarbazon [28] erhalten (Schema 9). Von der Synthese her erwartete man ein Gemisch der beiden möglichen (*Z,E*)-Isomeren und des (*E,E*)-Isomeren von **28**, das (*Z,Z*)-Isomere sollte nicht entstehen. Im GC fand man 3 Peaks im Verhältnis 90:8:1 [28].

Schema 9



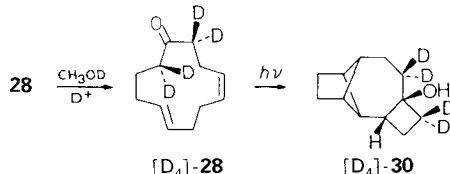
Das Belichten von **28** in Benzol bei Zimmertemperatur ergab eine vollständige Umsetzung. Durch GC konnten eine grössere Zahl von Photoprodukten nachgewiesen werden. Nach dem Abtrennen der olefinischen Bestandteile wurde in 15% Ausbeute das Tetracyclo[7.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]dodecan-6-ol (**30**) isoliert (Schema 10).

Schema 10



Um das komplexe  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **30** mit 18 nichtäquivalenten Protonen zu vereinfachen, wurde das spezifisch markierte Derivat  $[\text{D}_4]\text{-28}$  durch Umsetzen von **28** in  $\text{CH}_3\text{OD}$  in Gegenwart von katalytischen Mengen  $\text{D}_2\text{SO}_4$  hergestellt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte einen Deuterierungsgrad von ca. 90% der beiden Positionen  $\alpha$  zur CO-Gruppe. Belichtung von  $[\text{D}_4]\text{-28}$  unter den oben beschriebenen Bedingungen ergab  $[\text{D}_4]\text{-30}$  (Schema 11).

Schema 11



Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **30** mit **20** zeigte eine grosse Ähnlichkeit. Mit Hilfe der 'off-resonance'-Technik [29], des Spektrenvergleichs und der Deuterierung konnten alle Signale in **20** und **30** zugeordnet werden (vgl. Tab. I).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{D}_4]\text{-30}$  wurde durch die Zugabe von  $[\text{D}_{27}]\text{Eu}(\text{fod})_3$  aufgefächert. Interessant ist dabei, dass  $\text{H}-\text{C}(1)$  mit zunehmender Konzentration des Verschiebungsreagenzes stärker nach tieferem Feld verschoben wird als  $\text{H}-\text{C}(8)^2$ . Erwartungsgemäss zeigt  $\text{H}-\text{C}(3)$  die stärkste Abhängigkeit vom Verschiebungs-

Tab. I.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) der Alkohole **20**, **30** und  $[\text{D}_4]\text{-30}$ .  $\delta$  [ppm] relativ zu TMS (= 0 ppm).

|                     | <b>30</b> <sup>a)</sup> | $[\text{D}_4]\text{-30}$ <sup>a)</sup> | $\Delta\delta$ <sup>b)</sup> | Multiplizität <sup>c)</sup> | <b>20</b> | Multiplizität <sup>d)</sup> |
|---------------------|-------------------------|----------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| C(1) <sup>e)</sup>  | 48,32                   | 48,26                                  | -0,06                        | <i>d</i>                    | 44,79     | <i>d</i>                    |
| C(2)                | 53,44                   | 53,55                                  | 0,1                          | <i>d</i>                    | 51,17     | <i>d</i>                    |
|                     |                         | 53,50                                  | 0,05                         |                             |           |                             |
| C(3)                | 39,03                   | 39,06                                  | 0,03                         | <i>d</i>                    | 38,66     | <i>t</i>                    |
| C(4)                | 77,56                   |                                        |                              | <i>s</i>                    | 71,48     | <i>d</i>                    |
| C(5)                | 34,96                   |                                        |                              | <i>t</i>                    | 35,98     | <i>t</i>                    |
| C(6)                | 23,28                   | 23,13                                  | -0,15                        | <i>t</i>                    | 25,13     | <i>t</i>                    |
| C(7)                | 51,35                   | 51,38                                  | 0,03                         | <i>d</i>                    | 48,23     | <i>d</i>                    |
| C(8) <sup>e)</sup>  | 47,75                   | 47,79                                  | 0,04                         | <i>d</i>                    | 43,98     | <i>d</i>                    |
| C(9) <sup>f)</sup>  | 29,15                   | 29,15                                  | 0,0                          | <i>t</i>                    | 29,00     | <i>t</i>                    |
| C(10) <sup>f)</sup> | 28,67                   | 28,71                                  | 0,04                         | <i>t</i>                    | 28,58     | <i>t</i>                    |
| C(11)               | 17,17                   | 17,06                                  | -0,15                        | <i>t</i>                    |           |                             |
|                     |                         | 16,93                                  | -0,24                        |                             |           |                             |
| C(12)               | 33,70                   |                                        |                              | <i>t</i>                    |           |                             |

<sup>a)</sup> Die Bezifferung des Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-Skelettes in **30** folgt der von **20**.

<sup>b)</sup>  $\Delta\delta = \delta([\text{D}_4]\text{-30}) - \delta(\text{30})$ .

<sup>c)</sup> Multiplizität im 'off-resonance'-Spektrum von **30**.

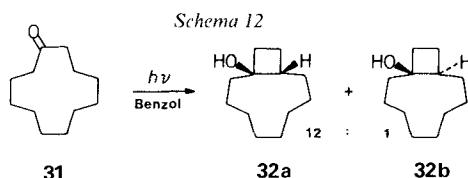
<sup>d)</sup> Multiplizität im 'off-resonance'-Spektrum von **20**.

<sup>e)f)</sup> Zuordnung vertauschbar.

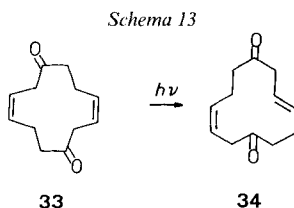
<sup>2)</sup> Des besseren Vergleichs wegen wird für die Numerierung von **30** und  $[\text{D}_4]\text{-30}$  diejenige von **20** (s. 16) beibehalten.

reagenz, es wird durch Kopplung mit H-C(2) und CH<sub>2</sub>(11) zu einem *m* aufgespalten, aus dem die Kopplungskonstanten  $J = 9,9$  und  $J = 4,8$  Hz abgelesen werden können.

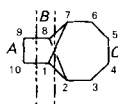
Die für die Photoreaktion **28**→**30** postulierte Zwischenverbindung **29**, für die 8 Stereoisomere möglich sind, konnte nicht nachgewiesen werden. Eine analoge Photoreaktion (*Schema 12*) des Cyclododecanons (**31**) zum Cyclobutanol-Derivat **32** [30] macht **29** als Zwischenprodukt aber wahrscheinlich. Diese Photoreaktion entspricht einer intramolekularen H-Übertragung eines H-Atoms in  $\gamma$ -Stellung zur CO-Gruppe, wie dies auch beim Übergang von **13** nach **14** diskutiert wurde. Der nachfolgende Schritt, die Bildung von **30**, ist dann eine [2 + 2]-Cycloaddition eines substituierten 1,5-Cyclodecadiens.



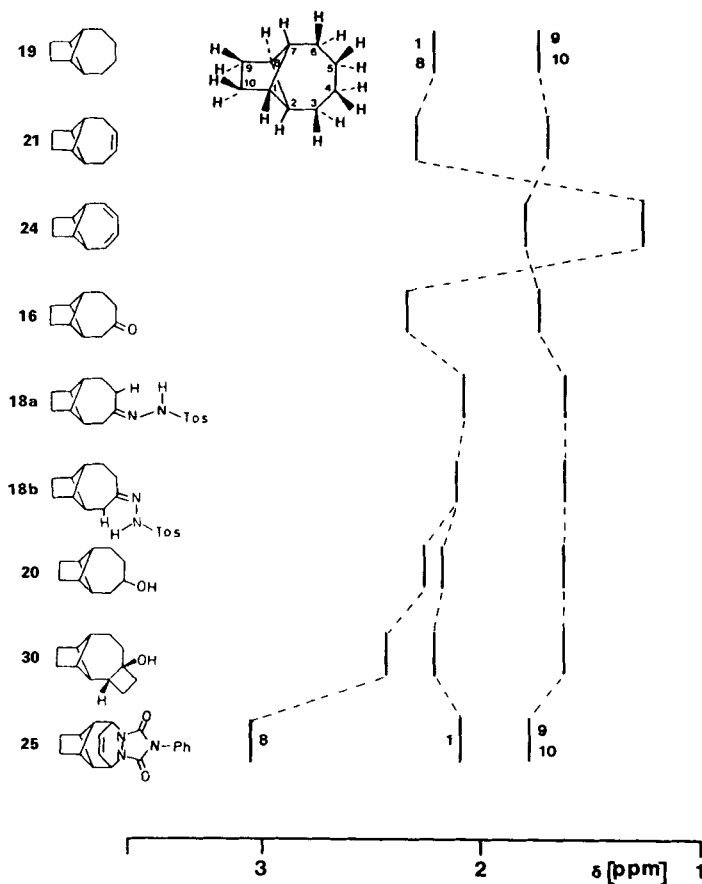
b) *cis-cis-3,9-Cyclododecadien-1,7-dion (33)*. Als Vertreter eines substituierten 1,7-Cyclododecadiens wurde nach *Sondheimer* und Mitarbeitern das (*Z,Z*)-3,9-Cyclododecadien-1,7-dion (**33**) hergestellt [31]. Die Belichtung von **33** erfolgte unter denselben Bedingungen wie diejenige von **28**. Bei kurzer Belichtungszeit bildete sich das (*Z,E*)-Isomere **34**, das sich aufgrund der spektroskopischen Daten [31] identifizieren liess (*Schema 13*). Bei längerer Belichtungszeit entstand eine zunehmende Anzahl von Produkten: durch Säulenchromatographie wurden neben **34** noch 4 weitere Isomere von **33** mit der Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O isoliert. Da in keinem Fall eine [2 + 2]-Cycloaddition nachgewiesen wurde, wurde auf eine detaillierte Strukturaufklärung der olefinischen Produkte verzichtet.



**Spektroskopische Eigenschaften der Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decane.** – a) *NMR-Spektren.* Die NMR-Spektren der in dieser Arbeit hergestellten Derivate **16**, **18–21**, **24**, **25** und **30** des Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decans zeigen einige charakteristische und zum Teil unerwartete Eigenschaften, die in vielen Fällen eine einfache Identifizierung dieser Verbindungen erlauben. Die Protonen des Grundkörpers und der meisten Derivate lassen sich in drei Gruppen *A*, *B* und *C* unterteilen. Protonen, die verschiedenen Gruppen angehören, koppeln entweder nicht miteinander oder die Kopplungskonstanten sind so klein, dass sie auch in 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren hoher Auflösung nicht mehr nachgewiesen werden können. Bei Derivaten mit Substituenten an C(3), C(4), C(5) oder C(6) sind die Protonen der Gruppe *A* (CH<sub>2</sub>(9), CH<sub>2</sub>(10)) am weitesten von den Substituenten entfernt und unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung je nach Symmetrie (im Zeitmittel) nicht oder nur sehr wenig. Man erhält so meistens ein *s* (z. B. **18**, **21**, **24**), ein enges *AA'**BB'*-



Spektrum (z. B. **16**, **20**, **25**) oder ein enges *ABCD*-Spektrum (z. B. **19**, **30**; s. *Fig. 1*). Die Protonen der Gruppe *B* ( $\text{H}-\text{C}(1)$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ) zeichnen sich dadurch aus, dass sie zu den beiden anderen Cyclobutan-Protonen ( $\text{H}-\text{C}(2)$ ,  $\text{H}-\text{C}(7)$ ) einen Diederwinkel von etwa  $90^\circ$  haben und damit eine Kopplungskonstante  $^3J = 0$  Hz. Die 'long-range'-Kopplung  $\text{H}-\text{C}(1)$  und  $\text{H}-\text{C}(8)$  ergibt ein  $^4J$  von 6,6–7,5 Hz. Sie ist charakteristisch für Cycloalkane mit fixierter Geometrie und einer *W*-Anordnung der Bindungen. Bei Derivaten des Bicyclo[2.1.1]hexans liegt  $^4J$  bei 6,7–8,1 Hz [32].  $\text{H}-\text{C}(1)$  und  $\text{H}-\text{C}(8)$  geben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beim Vorliegen von  $\text{C}_{2v}$  bzw.  $\text{C}_s$  Symmetrie ( $\text{C}(1)$  und  $\text{C}(8)$  in der Symmetrieebene) ein *s*, das auch durch Kopplung mit Protonen der Gruppe *A* etwas verbreitert ist, bei  $\text{S}_i$ - und  $\text{C}_s$ -Symmetrie ( $\text{C}(2)$  und  $\text{C}(7)$  in der Symmetrieebene) ein *AB*-System (s. *Fig. 1*). Ihre chemische Verschiebung liegt zwischen 2,1 und 3,1 ppm. Eine Ausnahme



*Fig. 1. Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Cyclobutan-Protonen  $\text{H}-\text{C}(1)$  und  $\text{H}-\text{C}(8)$  mit denjenigen der Protonen  $\text{CH}_2(9)$  und  $\text{CH}_2(10)$  der untersuchten Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decane*

bildet das Dien **24** und ähnliche Verbindungen [3], für welche das Signal von H–C(1) und H–C(8) stark nach hohem Feld verschoben ist. Die Protonen der Gruppe C sind von Substituenteneinflüssen am stärksten betroffen. Man erhält komplexe Kopplungsmuster, aus denen die einzelnen Kopplungskonstanten nur in einigen Fällen bestimmt werden konnten. Die 'long-range'-Kopplung der Cyclobutan-Protonen H–C(2) und H–C(7) ergibt ein  $^4J$  von 5,1 Hz beim Keton **19** und 8,8 Hz beim *Diels-Alder*-Addukt **25**. Häufig ist  $^4J(2,7)$  um etwa 1 Hz kleiner als  $^4J(1,8)$ .

Aus der Zahl der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-Derivaten (s. Fig. 2) kann deren Symmetrie bestimmt werden. Die Signale der nicht substituierten C<sub>2</sub>-Brücke C(9), C(10) haben eine Verschiebung von  $28 \pm 1,5$  ppm und geben unter 'off-resonance'-Bedingungen [29] ein t. Die Signale der C-Atome des Cyclobutan-Rings (C(1), C(2), C(7), C(8)) liegen zwischen 44 und 54 ppm, wobei C(1) und C(8) immer bei höherem Feld liegen als C(2) und C(7) (Fig. 2). Bei den Verbindungen mit C<sub>s</sub>-Symmetrie erhält man für die nicht in der Symmetrieebene liegenden C-Atome C(1) und C(8) ein Signal mit doppelter Intensität, für die in der Symmetrieebene liegenden C(2) und C(7) dagegen 2 Signale (vgl. Fig. 2).

In den NMR-Spektren des Diens **24** fällt die starke Hochfeldverschiebung von C(1) und C(8) bzw. H–C(1) und H–C(8) auf. Dieser Effekt wurde bereits gesondert diskutiert [3].

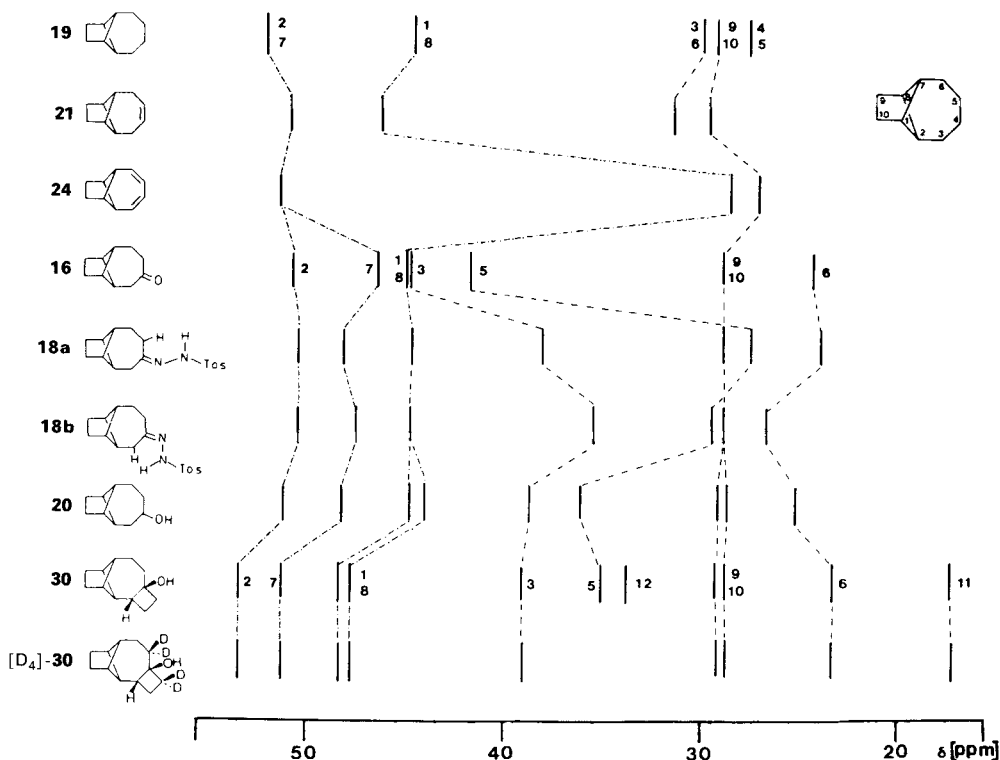


Fig. 2. Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der untersuchten Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decane zwischen 15 und 60 ppm

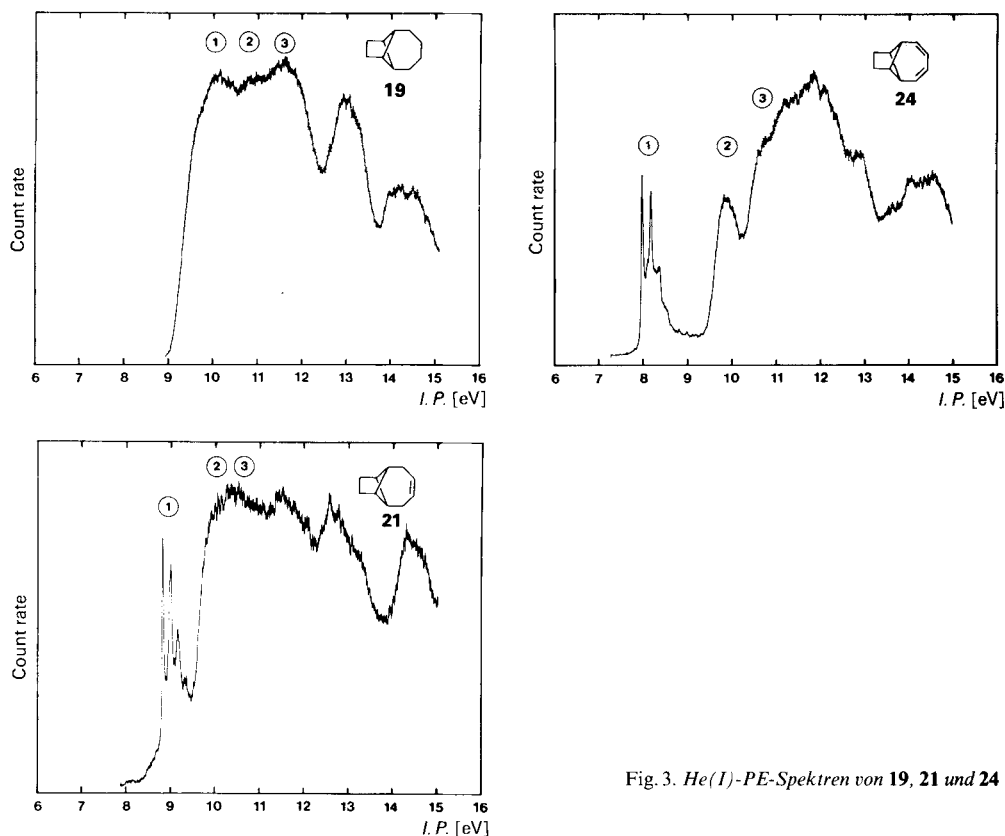


Fig. 3. He(I)-PE-Spektren von 19, 21 und 24

b) Photoelektronenspektren und Elektronenanregungsspektren der Kohlenwasserstoffe 19, 21 und 24. Zur Interpretation der PE-Spektren (Fig. 3) nehmen wir die Gültigkeit von Koopmans' Theorem an [33]. Zur Berechnung der Orbitalenergien wird das MINDO/3-

Tab. 2. Vergleich der vertikalen Ionisierungsenergien  $I_{v,j}$  von 19, 21 und 24 mit den nach MINDO/3 berechneten Orbitalenergien  $\epsilon_j$ . Werte in eV.

| Verbindung | Bande | $I_{v,j}$ | Zuordnung   | $-\epsilon_j$ (MINDO/3) |
|------------|-------|-----------|-------------|-------------------------|
| 24         | 1     | 7,96      | $a_2(\pi)$  | 8,43                    |
|            |       | 8,15      |             |                         |
|            |       | 8,33      |             |                         |
|            | 2     | 9,86      | $b_1(\pi)$  | 9,76                    |
|            |       | 10,76     |             |                         |
|            |       |           |             |                         |
| 21         | 1     | 8,80      | $b_1(\pi)$  | 9,35                    |
|            |       | 8,96      |             |                         |
|            |       | 9,10      |             |                         |
|            | 2     | 9,24      | $b_2(w)$    | 10,0                    |
|            |       | 10,0      |             |                         |
|            |       | 10,4      |             |                         |
| 19         | 1     | 10,2      | $b(w)$      | 9,99                    |
|            |       | 11,0      |             |                         |
|            |       | 11,8      |             |                         |
|            | 3     |           | $a(\sigma)$ | 10,87                   |

Verfahren [34] [35] für **19**, **21** und **24** benutzt (s. *Tab. 2*). Ein Vergleich zwischen Rechnung und Experiment zeigt, dass die ersten zwei Banden des PE-Spektrums von **24** der Ionisation aus den beiden  $\pi$ -MO's zuzuordnen sind, gefolgt von einem MO, das hauptsächlich am Vierring lokalisiert ist und als *Walsh(W)*-Orbital [36] beschrieben wird. Der analoge Vergleich bei **21** ergibt, dass die erste Bande einem Ionisationsprozess aus dem  $\pi$ -Orbital entspricht. Die in *Tab. 2* angegebene Zuordnung wird durch Vergleich der PE-Spektren von **19**, **21** und **24** mit denen von Bicyclo[4.1.1]octan, Bicyclo[4.1.1]oct-3-en und Bicyclo[4.4.1]octa-2,4-dien bestätigt [24]. Die Spektren **19**, **21** und **24** sind den entsprechenden Bicyclo[4.1.1]octan-Derivaten, was Ionisierungsenergie und Bandenform entspricht, sehr ähnlich.

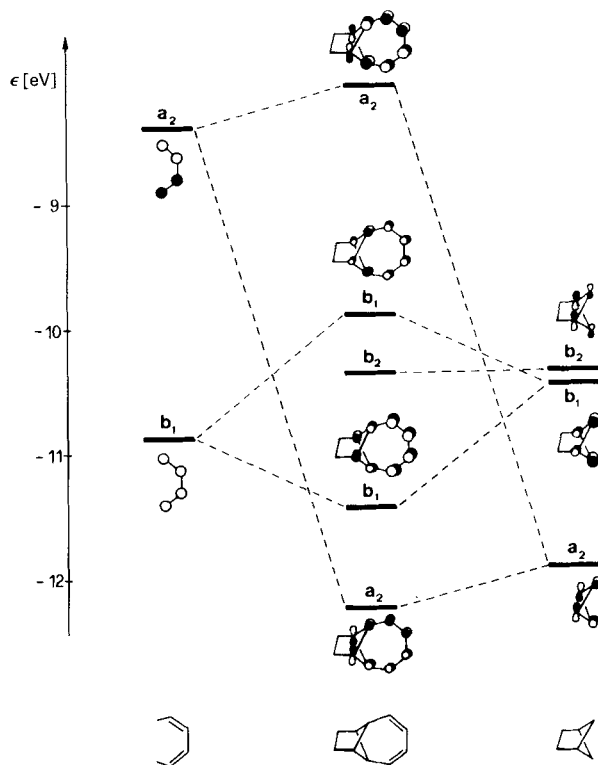


Fig. 4. Wechselwirkungsdiagramm zwischen  $\pi$ - und Walsh-Orbitalen in **24**

Ein entsprechendes Wechselwirkungsdiagramm zwischen Butadien-Fragment und Bicyclo[2.1.0]hexan-Fragment [37] ist in *Fig. 4* gezeigt.

Das Elektronenanregungsspektrum von **24** (*Fig. 5*) zeigt im UV-Bereich eine Bande mit starker Schwingungsfeinstruktur. Im Vergleich zu Bicyclo[4.4.1]octa-2,4-dien ist die Bande um 7–8 nm rotverschoben. Die Polarisationsrichtung der ersten Bande wurde experimentell durch Folienspektroskopie bestimmt [38]. Die Bande ist senkrecht zur  $C_2$ -Achse polarisiert ( $B_2$ -Symmetrie). Eine CNDO/S-CI-Rechnung beschreibt die erste Bande von **24** als einen ( $\pi^* \leftarrow \pi$ )-Übergang zwischen HOMO und LUMO.

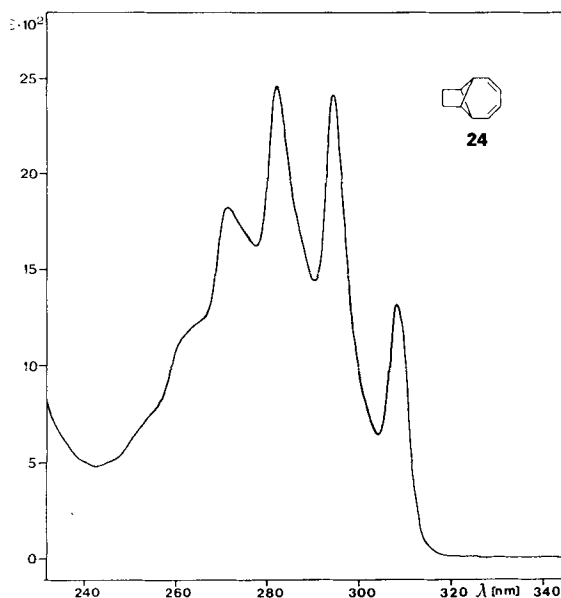


Fig. 5. Elektronenanregungsspektrum von **24**  
( $c = 5,72 \cdot 10^{-4}$  m/l) in Hexan

Wir danken der Firma *Marl-Hüls* für eine Chemikalienspende und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit. *W. S.* ist der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium zu Dank verpflichtet.

#### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** Anal. GC: Fa. *Dani Typ 6800*; Säule *A*: 10% *SE 30* auf *CRW AW DCMS* (mesh 100–120); Säule *B*: 5% *Carbowax 20 M* auf *CRW AW* (mesh 100–200); Säulenlänge 4 m, Innendurchmesser 2 mm. Präp. GC: *Perkin-Elmer F21*; Säule *A*: 18% *SF 30* auf *CRW AW DCMS*, Säulenlänge 4 m, Innendurchmesser 12 mm. Flüssigchromatographie: Fa. *Laboratory Data Control*; Säulen: 250-mm-Länge, 4,8-mm-Innendurchmesser, 7- $\mu$ m-*Silicagel RP 18* (*Merck*); und: Säulenlänge 250 mm, Innendurchmesser 18 mm, 10  $\mu$ m *Silicagel RP 18* (*Merck*); Detektoren: Differentialrefraktometer bzw. UV-Detektor ( $\epsilon = 254$  nm). UV-Spektren:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) in nm. IR-Spektren: in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren: in  $\text{CDCl}_3$ -Lsg., wenn nicht anderes erwähnt;  $\delta$  in ppm bzgl. TMS (= 0 ppm) als internem Standard,  $J$  in Hz. MS: in  $m/z$ , Intensität in % des Basispeaks (= 100%).

**Belichtungen.** Reaktor *Typ A*: *Pyrex*-Glas 550 ml, Mitteldruck-Hg-Tauchlampe, Wasserkühlung von Lampe und Probe. Temp. 20–25°. *Typ B*: Ausführung wie *A*, zusätzlich Vakuummantel bis  $-78^\circ$ . *Typ C*: Ausführung wie *A*, Tauchschaft aus Quarz. *Typ D*: Fallfilmreaktor Fa. *Mangels*, Zwangsumlauf und Bestrahlung eines dünnen Flüssigkeitsfilms mit einer *HPK-125-W*-Lampe durch Quarz-Schacht ( $> 290$  nm). *Typ E*: Apparatur Fa. *Grüntzel*, zwei Niederdruck-Hg-Lampen mit je 200 W und UV-Nutzleistung von 40 W (254 nm).

**2,7-Cyclodecadien-1-ol (10).** In einer ausgeflamten, mit Ar gefüllten Apparatur tropft man zu einer eisgekühlten Lsg. von 75 g (0,75 mol)  $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$  in 700 ml trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  unter starkem Rühren innerhalb 1 h 470 ml einer 1,6M-Lsg. von BuLi in Hexan (0,75 mol). Nach 30 min Rühren werden 45,6 g *trans*-5,6-Epoxy-(*Z*)-cyclodecen [6] (**9**; 0,3 mol) in 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Es wird 48 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lsg. tiefrot färbt. Die Mischung wird mit Eis gekühlt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  vorsichtig hydrolysiert. Dann wird soviel  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt, bis sich der Niederschlag von Li-Salzen aufgelöst hat. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase wird 2mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, und die vereinigten org. Phasen werden 3mal mit 10% wässr. HCl gewaschen. Schliesslich wird durch Ausschütteln mit 5% wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. entsäuert, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und der  $\text{Et}_2\text{O}$  abgedampft. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das nach einiger Zeit kristallisiert und aus Pentan umkristallisiert wird. Farblose Kristalle (30 g, 67%), Schmp. 88–89° ( $[\eta]$ : 89,8–90,7°).

**2,7-Cyclodecadien-1-on (3).** Zu 77,5 g (0,36 mol) Pyridinium-chlorochromat suspendiert in 480 ml trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden auf einmal 28 g (0,18 mol) **10** in 48 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach 14 h Rühren werden zu der Mischung

trockener Et<sub>2</sub>O (480 ml) gegeben und die org. Phase vom schwarzen Teer abdekantiert. Der unlösliche Rückstand wird 3mal gründlich mit je 50 ml trockenem Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die vereinigten org. Lsgm. werden über eine kurze Kieselgelsäule mit Et<sub>2</sub>O filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert: 12 g (44%) **3** als farblose Kristalle, Schmp. 57–58°. UV (Pentan): 213 (3370), 315 (34). IR (KBr): 3020m, 2930s, 2860m, 1695s (C=O unges.), 1638m (C=C), 1458m, 770s, 720s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 6,23 (dt, *J* = 12, 1, 1 Hz), 5,75 (dt, *J* = 12, 8, 1 Hz), 5,05–5,50 (br. *m*, 2 H), 2,45 (d, *J* = 2, 2 Hz), 1,93–2,30 (br. *m*, 6 H), 1,40–1,70 (br. *m*, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz): 206,58 (*s*); 139,84 (*d*); 131,94 (*d*); 130,06 (*d*); 128,41 (*d*); 42,34 (*t*); 26,52 (*t*); 25,47 (*t*); 24,32 (*t*); 24,09 (*t*). MS: 150 (18, *M*<sup>+</sup>), 132 (39, *M*<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 122 (48, *M*<sup>+</sup> – CO), 79 (100). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22): C 80,00, H 9,34; gef.: C 79,93, H 9,59.

*3,7-Cyclodecadien-1-on (12)*. In den Photoreaktor *B* wird eine Lsg. von 4,5 g (30 mmol) **3** in 550 ml abs. Et<sub>2</sub>O eingefüllt. Die Lsg. wird unter starkem Rühren 2 h mit N<sub>2</sub> gespült, anschliessend mit einem (MeOH-Trockeneis)-Gemisch auf –78° gekühlt und mit der Hanovia-450-W-UV-Lampe 5 h belichtet. Das Lsgm. wird entfernt: 4,5 g farbloses Öl, das zu mehr als 90% (<sup>1</sup>H-NMR) aus **12** besteht. Für anal. Zwecke wurde eine kleine Menge mittels präp. GC (Säule *A*) gereinigt. UV (MeCN): 288 (34). IR (Film): 3010m (CH, Olefin), 2930s (CH), 2860m (CH), 1708s (C=O), 1655w (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 5,3–5,8 (br. *m*, 4 H); 3,17 (*d*, *J* = 7, 2 Hz); 2,53 (*m*, 4 H); 2,23 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75,46 MHz): 210,46 (*s*); 132,14 (*d*); 130,03 (*d*); 129,49 (*d*); 123,41 (*d*); 44,29 (*t*); 40,73 (*d*); 26,41 (*t*); 25,15 (*t*); 23,77 (*t*). MS: 150 (6, *M*<sup>+</sup>), 135 (8, *M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 132 (6, *M*<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O), 122 (11, *M*<sup>+</sup> – CO), 54 (100). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150,22): C 80,00, H 9,34; gef.: C 79,96, H 9,52.

*Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-on (16)*. Im Photoreaktor *A* wird eine Lsg. von 4,5 g (30 mmol) **3** oder **12** in 50 ml abs. Benzol und 500 ml abs. Et<sub>2</sub>O mit der Hanovia-450-W-UV-Lampe belichtet, bis alles Ausgangsmaterial umgesetzt ist. Nach etwa 10 h ist die Umsetzung vollständig und das Lsgm. wird abgedampft. Das gelbliche Öl wird mit 100 ml Pentan versetzt, der weisse Niederschlag (Polymere) abfiltriert, Pentan abgedampft, der Rückstand in 50 ml trockenem EtOH gelöst und die Lsg. zu einer siedenden Suspension von 3 g AgNO<sub>3</sub> in 50 ml EtOH gegeben. Das EtOH wird abgedampft, der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert und das Pentan abgedampft: **16** als ein farbloses Öl (2,5 g, 55%). Für anal. Zwecke wird eine kleine Menge mittels präp. GC (Säule *B*) gereinigt. IR (Film): 2960s (CH), 2890s (CH), 1710s (C=O), 1440w, 1290w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 2,72 (*d*, *J* = 4,4, 2 Hz); 2,60 (*t*, *J* = 6,8, 2 Hz); 2,35 (*s*, 2 H); 1,94 (*m*, 3 H); 1,82 (*m*, 1 H); 1,75 (*m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz): 212,00 (*s*); 50,65 (*d*); 46,29 (*d*); 44,89 (*d*); 44,67 (*t*); 41,58 (*t*); 28,72 (*t*); 24,15 (*t*). MS: 150 (5,5, *M*<sup>+</sup>), 135 (6,5, *M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 122 (10, *M*<sup>+</sup> – CO), 121 (8,7).

*Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-on-tosylhydrazon (18)*. Eine Lsg. von 2 g (13 mmol) **16** und 2,8 g (15 mmol) Tosylsulfonhydrazid werden in 40 ml MeOH 1 h unter Rückfluss gekocht. Dann wird das Lsgm. abgedampft und das gelbe Öl aus wenig MeOH umkristallisiert (mit Vorteil unter Zugabe eines Impfkristalles): **18** als farblose Kristalle, Schmp. 160–161°. IR (KBr): 3220s (NH), 2965s (CH), 2900s (CH), 1650w (C=N), 1605m, 1390s, 1340s, 1330s, 1175s, 1165s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,89 (*d*, *J* = 8, 2 Hz); 7,32 (*d*, *J* = 8, 2 Hz); 2,56 (*m*, 2 H); 2,42 (*m*, 2 H); 2,09 (*m*, 2 H); 1,75 (*m*, 4 H); 1,63 (*m*, 4 H). MS: 318 (7, *M*<sup>+</sup>), 163 (82,4, *M*<sup>+</sup> – O<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 157 (13,4), 134 (25), 91 (100). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (318,44): C 64,12, H 6,92, N 8,81, S 10,06; gef.: C 64,00, H 7,17, N 8,63, S 10,14.

*Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan (19)*. Zu einer Lsg. von 2,54 g (8 mmol) **18** in 100 ml MeOH gibt man portionsweise 1 g (26 mmol) NaBH<sub>4</sub> unter Kühlung so zu, dass die Temp. nicht über 20° steigt. Nach der Beendigung der Gasentwicklung wird noch 2 h unter Rückfluss gekocht. Das Lsgm. wird über eine Vigreux-Kolonnen bis auf 5 ml abdestilliert. Der Rückstand wird in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und 3mal mit 5% NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Der Et<sub>2</sub>O wird abdestilliert und das zurückbleibende farblose Öl wird mittels präp. GC (Säule *A*) gereinigt (500 mg, 47%). Farbloses Öl, das sich auf SE-30 wie Undecan verhält. IR (Film): 2960s (CH), 2920s (CH), 2880s (CH), 1455w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 2,23 (*s*, 2 H); 1,76 (*m*, 6 H); 1,64 (*s*, 4 H); 1,58–1,55 (br. *m*, 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (75,46 MHz): 51,89 (*d*); 44,55 (*d*); 29,72 (*t*); 29,00 (*t*); 27,28 (*t*). MS: 136 (6,8, *M*<sup>+</sup>), 121 (42, *M*<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 108 (28), 107 (50).

Als zweites Produkt mit einer längeren Retentionszeit wird das *Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]decan-4-ol (20)* als farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt, isoliert. IR (Film): 2960s, 2920m, 2880m, 1440w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,48 (br., OH); 1,64 (scharfes *m*, 4 H); 1,73 (*m*, 5 H); 1,87 (*m*, 2 H); 2,184 (*m*, 1 H); 2,195 (*d*, *J*(1,8) = 6,6, 1 H); 2,273 (*d*, *J*(1,8) = 6,6, 1 H); 3,86 (*m*, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75,46 MHz): 71,48 (*d*); 51,17 (*d*); 48,23 (*d*); 44,79 (*d*); 43,98 (*d*); 38,65 (*t*); 35,98 (*t*); 29,00 (*t*); 28,58 (*t*); 25,13 (*t*). MS: 151 (1,4, *M*<sup>+</sup> – 1, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O), 134 (12, *M*<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>), 91 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).

*Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,8</sup>]deca-4-en (21)*. Eine Suspension von 4,8 g (15 mmol) **18** in 100 ml trockenem Et<sub>2</sub>O wird unter Ar stark gerührt. Dann werden 47 ml einer 1,6*M*-Lsg. von MeLi in Et<sub>2</sub>O (75 mmol) durch ein Septum mit einer Spritze so zugegeben, dass die Temp. nicht über 25° steigt. Nach ca. 6 h Rühren ist die Gasentwicklung beendet. Die orange-gelbe Lsg. wird vorsichtig mit so viel H<sub>2</sub>O versetzt, bis alle Li-Salze gelöst sind. Die H<sub>2</sub>O-Phase wird 3mal mit 50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 3mal mit H<sub>2</sub>O und schliesslich mit NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das Lsgm. wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen vorsichtig

abdestilliert. Das zurückbleibende gelbliche Öl besteht zu 70% aus **21** und zu 20% aus **19**. Für anal. Zwecke wurde das Gemisch mittels präp. GC getrennt (Säule A): **21** als farbloses Öl. IR (Film): 3010 $m$  (CH), 2960 $s$  (CH), 2880 $s$  (CH), 1655 $w$  (C=C), 1425 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 5,55 ( $m$ , 2 H); 2,47 ( $m$ , 4 H); 2,31 ( $s$ , 2 H); 1,81 ( $m$ , 2 H); 1,71 ( $s$ , 4 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75,46 MHz): 126,88; 50,67; 46,10; 31,17; 29,45. MS: 135 (8,8,  $M^{++} + 1$ ), 134 (18,8,  $M^{+}$ ), 119 (30,6,  $M^{+} - \text{CH}_3$ ), 106 (20,56).

*Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-3,5-dien (24)*. Unter  $\text{N}_2$  wird 3,2 g (10 mmol) Pyridin-hydrobromid-perbromid zu einer Mischung von 20 ml AcOEt und 20 ml  $\text{CCl}_4$  gegeben. Dann fügt man 1,32 g (10 mmol) **21** hinzu und rührt 8–12 h bei RT. Anschliessend giesst man auf 100 ml Eis/ $\text{H}_2\text{O}$  und extrahiert 3mal mit 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die org. Phase wird 2mal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft: 2,5 g dunkelgelbes Öl. Dieses Öl wird zu einer Lsg. von 8,5 g subl.  $t\text{-BuOK}$  in 100 ml abs. THF gegeben. Dabei erwärmt sich das Gemisch und färbt sich dunkel. Nach 1 h Rühren bei RT. werden 200 ml Pentan/ $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Es wird mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttelt, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das gelbe Öl wird an einer Kieselgel-Säule mit Pentan chromatographiert: 500 mg (37%) **24** als farbloses Öl. Für anal. Zwecke wurde eine kleinere Menge mittels präp. GC (Säule A) gereinigt. UV (Hexan): 253 (700), 263 (1150), 272 (1800), 283 (2450), 295 (2400), 309 (1300). IR (Film): 3015 $m$ , 2970 $s$ , 1260 $m$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 6,05–5,98 ( $m$ , 2 H); 5,92–5,88 ( $m$ , 2 H); 2,45–2,39 ( $m$ , 2 H); 1,82 ( $s$ ,  $\text{CH}_2(9)$ ,  $\text{CH}_2(10)$ ); 1,27 ( $s$ ,  $\text{H-C}(1)$ ,  $\text{H-C}(8)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75,46 MHz): 26,931 ( $t$ ); 28,309 ( $d$ ); 51,316 ( $d$ ); 124,382 ( $d$ ); 133,609 ( $d$ ). MS: 132 (24,  $M^{++}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ), 131 (31,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ ), 117 (42,  $\text{C}_9\text{H}_9$ ), 104 (100,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 91 (97,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ), 78 (25,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

*11-Phenyl-9,11,13-triazapentacyclo[6.5.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]pentadec-14-en-10,12-dion (25)*. Zu einer Lsg. von 20 mg (0,15 mmol) **24** in 0,5 ml  $\text{CDCl}_3$  gibt man so viel einer Lsg. von 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion in  $\text{CDCl}_3$  hinzu, bis die rote Farbe des Triazolindions nicht mehr verschwindet. Nach Eindampfen wird der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert: farblose Kristalle (35 mg, 75%), Schmp. 201–202°. IR (KBr): 3060 $w$ , 2980 $m$ , 2960 $m$ , 1770 $s$ , 1720 $s$ , 1410 $s$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 7,3–7,56 ( $m$ , Ph); 6,39 ( $m$ , 2 H); 5,07–5,19 ( $m$ , 2 H); 3,08 ( $d$ ,  $J = 6,6$ , 1 H); 2,38 ( $m$ , 2 H); 2,12 ( $d$ ,  $J = 6,6$ , 1 H); 1,68–1,89 (scharfes  $m$ , 1 H). MS: 307 (57,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ ,  $M^{+}$ ), 240 (34,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$ ), 216 (38,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$ ), 131 (100,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  (307,35): C 70,34, H 5,58, N 13,67; gef.: C 70,27, H 5,71, N 13,89.

*9,10-Dioxatetracyclo[6.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,7</sup>]dodec-11-en (26)*. Zu einer Lsg. von 250 mg (1,9 mmol) rohem **24** in 2 ml  $\text{CDCl}_3$  in einem NMR-Röhrchen gibt man wenige Tropfen einer verd. Lsg. von *meso*-Tetraphenylporphyrin in  $\text{CDCl}_3$ . Durch eine Kapillare wird  $\text{O}_2$  durch die Lsg. geperlt. Aus 30 cm Abstand wird das Gemisch mit einer 200-W-Halogenlampe belichtet, dabei werden Lampe und Gemisch durch einen kalten  $\text{N}_2$ -Strom gekühlt. Während der Belichtung schlägt die rote Farbe der Lsg. in ein tiefes Grün um. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2 h Bestrahlungszeit hat sich **24** vollständig zu **26** umgesetzt. Das Gemisch wird 3mal über eine Kieselgelsäule mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  2:3 chromatographiert. Eindampfen ergibt 10 mg (5,8%) **26** als farblose Kristalle vom Schmp. 85°. IR (KBr): 2900 (CH), 1650 (C=C), 1365 (CH), 1195 (C–O).  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz): 6,49 ( $m$ , 2 H); 5,89 ( $m$ , 2 H); 3,38 ( $d$ ,  $J = 6,6$ , 1 H); 2,27 ( $m$ , 2 H); 1,95 ( $d$ ,  $J = 6,6$ , 1 H); 1,75 ( $m$ , 4 H). MS: 164 (2,8,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ,  $M^{++}$ ), 135 (4,8,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ ), 133 (5,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$ ), 132 (19,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ), 131 (11,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}$ ), 117 (32,  $\text{C}_9\text{H}_9$ ), 115 (8,  $\text{C}_9\text{H}_7$ ), 107 (11,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ ), 105 (16,  $\text{C}_8\text{H}_9$ ), 104 (60,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 95 (10,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$ ), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (164,20): C 73,15, H 7,37; gef.: C 72,87, H 7,46.

*[2,2,12,12- $^2\text{H}_4$ ]Cyclododeca-4,8-dien-1-on ([D $_4$ ]-**28**)*. Eine Lsg. von 2 g (11,2 mmol) **28** [28] in 10 ml  $\text{CH}_3\text{OD}$  wird mit einem Tropfen  $\text{D}_2\text{SO}_4$  versetzt. Es wird 30 min gerührt, mit 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0,5 g trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt und filtriert. Das Lsgm. wird abgedampft und der Deuterierungsgrad  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

*Tetracyclo[7.3.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,6</sup>]dodecan-6-ol (30)*. Eine  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  Lsg. von **28** [28] in Benzol wird bei RT. unter  $\text{N}_2$  im Photoreaktor A mit der Hanovia-450-W-Lampe belichtet. Nach 10 h erhält man eine gelbe Lsg. Das Lsgm. wird abgedampft, der Rückstand in 50 ml EtOH gelöst, mit 5 g  $\text{AgNO}_3$  versetzt und kurz unter Rückfluss gekocht. Das Lsgm. wird abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Man erhält ein farbloses Öl, aus dem man nach präp. GC-Trennung (Säule A) farbloses kristallines **30** (15%) erhält, Schmp. 64°. IR (KBr): 3400 (br.), 2960 $s$ , 2875 $s$ , 1445 $w$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 2,45 ( $d$ ,  $J = 6,6$ , 1 H); 2,5 ( $m$ , 1 H); 2,23 ( $d$ ,  $J = 6,2$ , 1 H); 2,16–1,98 ( $m$ , 2 H); 1,88–1,54 ( $m$ , 12 H); 1,36–1,23 ( $m$ , 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75,46 MHz): 77,56 ( $d$ ); 53,44 ( $d$ ); 51,35 ( $d$ ); 48,32 ( $d$ ); 47,75 ( $d$ ); 39,03 ( $t$ ); 34,96 ( $t$ ); 33,70 ( $t$ ); 28,67 ( $t$ ); 23,28 ( $t$ ); 17,17 ( $t$ ). MS: 178 (2,4,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $M^{++}$ ), 163 (1,2,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}$ ), 160 (1,6,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ ,  $M^{+} - \text{H}_2\text{O}$ ), 150 (17,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $M^{+} - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 135 (5,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ ), 28 (100,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ).

Bestrahlt man unter gleichen Bedingungen [D $_4$ ]-**28**, so erhält man [D $_4$ ]-**30**.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 2,44 ( $d$ ,  $J = 5,8$ , 1 H); 2,50–2,42 ( $m$ , 1 H); 2,23 ( $d$ ,  $J = 6,2$ , 1 H); 2,07–1,99 ( $m$ , 1 H); 1,83–1,54 ( $m$ , 8 H); 1,43–1,21 ( $m$ , 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75,46 MHz): 53,55; 53,50; 51,38; 48,26; 47,79; 39,06; 29,15; 28,71; 23,13; 17,06; 16,93.

(*Z,E*)-3,9-Cyclododecadien-1,7-dion (**34**). Eine  $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Lsg. von **33** [31] in Benzol wird in dem Photoreaktor A oder unter  $\text{N}_2$  bei RT. mit einer Hanovia-450-W- oder Philipps-HPK-125-W-Lampe belichtet. Durch ein Septum werden nach jeweils 30 min Proben entnommen und im DC (Kieselgel, Benzol/AcOEt 3:1) untersucht.

Nach dem vollständigen Umsatz von **33** wird abgedampft und der Rückstand, ein gelbliches Öl, an Kieselgel chromatographiert: **34** als farbloses Öl, das bei RT. nicht kristallisiert.  $^1\text{H}$ -NMR und IR: mit Daten des auf einem anderen Weg dargestellten **34** [31] übereinstimmend.  $^{13}\text{C}$ -NMR (75,46 MHz): 209,94; 209,46; 133,13; 131,83; 125,85; 122,83; 47,15; 42,94; 42,40; 41,27; 29,34; 23,63.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 122; *ibid. Int. Ed.* **1977**, *16*, 110; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1036.
- [2] P. Bischof, R. Gleiter, H. Dürr, B. Ruge, P. Herbst, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1412.
- [3] W. Sander, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2548.
- [4] M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 150.
- [5] C. H. Heathcock, R. A. Badger, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 234.
- [6] J. G. Traynham, G. R. Franzen, G. A. Knesel, D. J. Northington, Jr., *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2175.
- [7] S. K. Taylor, C. B. Rose, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2175; J. K. Crandall, Luan-Ho Chang, *ibid.* **1967**, *32*, 435.
- [8] A. Horinaka, R. Nakashima, M. Yoshikawa, T. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 2095.
- [9] P. S. Wharton, M. D. Baird, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2932.
- [10] D. H. Williams, J. Fleming, 'Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung', Thieme, Stuttgart, 1975, Kap. 2.
- [11] G. Quinkert, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 1157.
- [12] H. Mauser, *Z. Naturforsch., B* **1968**, *23*, 1021.
- [13] R. G. Carlson, J. H. Pateman, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4151.
- [14] H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 1207.
- [15] N. J. Turro, 'Modern Molecular Photochemistry', Benjamin, Menlo Park, 1978, Kap. 13; D. O. Cowan, R. L. Drisko, 'Elements of Organic Photochemistry', Plenum Press, New York, 1976.
- [16] R. Gleiter, W. Sander, H. Irngartinger, A. Lenz, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2647.
- [17] B. L. Shapiro, M. D. Johnston, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8185; R. v. Amon, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 737; *ibid. Int. Ed.* **1972**, *11*, 675.
- [18] E. Breitmaier, G. Bauer, ' $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1977.
- [19] L. Cagliotti, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 487.
- [20] R. H. Shapiro, M. H. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5734; R. H. Shapiro, *Org. React.* **1976**, *23*, 405.
- [21] L. A. Paquette, J. H. Barrett, *Org. Synth.* **1969**, *49*, 62; L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr., J. M. Photis, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5801; W. G. Dauben, E. G. Olsen, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3377.
- [22] A. Roedig, in 'Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller', Thieme, Stuttgart, 1960, Bd. 5/4, S. 35.
- [23] C. R. Graham, G. Scholes, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1180.
- [24] R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8.
- [25] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1325 und dort zit. Lit.
- [26] A. A. Frimer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 359 und dort zit. Lit.
- [27] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 397; G. Wilke, *ibid.* **1963**, *75*, 10.
- [28] W. Stumpf, K. Rombusch, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *687*, 136.
- [29] E. Wenkert, A. O. Clouse, D. W. Cochran, D. Doddrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6879.
- [30] T. Mori, K. Matsui, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1175; K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Chimia* **1964**, *18*, 183; B. Camerino, B. Patelli, *Experientia* **1964**, *20*, 260.
- [31] P. J. Garrett, K. C. Nicolaou, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *95*, 4582.
- [32] H. Günther, 'NMR-Spektroskopie', Thieme, Stuttgart, 1973.
- [33] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [34] R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1285.
- [35] P. Bischof, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6844.
- [36] R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5699.
- [37] P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere, L. v. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1519; P. Bischof, R. Gleiter, M. J. Kukla, L. A. Paquette, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, *4*, 177.
- [38] E. W. Thulstrup, J. Michl, J. H. Eggers, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3868; J. Michl, E. W. Thulstrup, J. H. Eggers, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3878; E. W. Thulstrup, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4533.