

12. *6-nor-6-Äthyl-9,10-dihydrolysergsäure-methylester (2f)*: Eine Lösung von 22,5 g (83,3 Millimol) **2g** in 110 ml Dimethylformamid wurde mit 18,5 g Kaliumcarbonat und 10 g (91,5 Millimol) Äthylbromid versetzt und 15 Std. bei 25° gerührt. Filtration vom Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockene und Kristallisation aus Essigester lieferte 20,9 g (84%) Produkt. Nochmalige Kristallisation aus Essigester ergab reines **2f** vom Smp. 170–174° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -78^\circ$ ($c = 0,42$, CH_2Cl_2); IR. (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}\text{NH}$ 3475, CO 1730 cm^{-1} ; UV.: $\lambda_{\text{max}} = 222,5$ (4,51), 281 (3,83) und 291,5 (3,75) nm; NMR. (CDCl_3): $T/1,07/3\text{H}/J7$; $M/1,7/1\text{H}$; $M/2,4-3,6/10\text{H}$; $S/3,77/3\text{H}$; $M/7,1/4\text{H}$; $S/8,15/1\text{H}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	Ber. C 72,5	H 7,4	N 9,4	O 10,7%
(298,4)	Gef. „ 71,9	„ 7,5	„ 9,3	„ 10,7%

13. *6-nor-6-Äthyl-9,10-dihydrolysergsäure (2e)*: 11,85 g (39,8 Millimol) **2f**, wie in Beispiel 4 hydrolysiert, ergaben 10,8 g (95%) **2e**; nach Umkristallisation aus ammoniakhaltigem Methanol Smp. 305° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -78^\circ$ ($c = 0,538$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$); UV.: $\lambda_{\text{max}} = 221,5$ (4,51), 280,5 (3,83) und 291 (3,75) nm; NMR. (NaOD): 2 austauschbare H; $pK^* = 4,53$ und 8,77.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 71,8	H 7,1	N 9,9	O 11,3%
(284,4)	Gef. „ 71,4	„ 7,2	„ 9,8	„ 11,8%

14. *Verknüpfung von 1a mit 2g*: 1 g (3,8 Millimol) **1a**, in 100 ml Dimethylformamid unter Zusatz von 4 ml 1N NaOH gelöst, wurde nach Zugabe von 1 g Pd/Alox 3 Std. bei Normaldruck hydriert. Nach Filtration und Eindampfen wurde der Rückstand mit 100 ml 6N HCl in Methanol 2 Std. bei 25° verestert. Eindampfen und Verteilung des Rückstandes zwischen Kaliumhydrogencarbonat und Methylenechlorid ergab 900 mg Produkt; aus Benzol leicht gelbliche Kristalle vom Smp. 160° (Zers.) (Sintern bei 130°), $[\alpha]_D^{20} = -48^\circ$ ($c = 0,5$, Pyridin): Nach Misch-Smp., DC. und IR.-Spektrum identisch mit **2g**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 72. Mitteilung: P. Stütz, P. A. Stadler & A. Hofmann, *Helv.* 53, 1278 (1970).
 [2] J. von Braun, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1438 (1900).
 [3] V. Prelog, B. C. McKusick, J. R. Merchant, S. Julia & M. Wilhelm, *Helv.* 39, 498 (1956).
 [4] T. Fehr, Diss. ETH Nr. 3967, Zürich 1967.
 [5] M. Semonský & N. Kucharczyk, *Coll. czech. chem. Commun.* 33, 577 (1968).
 [6] A. Stoll, Th. Petrzilka, J. Rutschmann, A. Hofmann & Hs. H. Günthard, *Helv.* 37, 2039 (1954); vgl. auch A. Hofmann, «Die Mutterkornalkaloide», F. Enke Verlag, Stuttgart 1964.

262. Photochemische Umwandlungen, XXXVII [1]

Synthese von Methylene-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-Derivatenvon H. Prinzbach¹⁾ und J. Rivier

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

Herrn Prof. Dr. H. H. Inhoffen zum 65. Geburtstag gewidmet

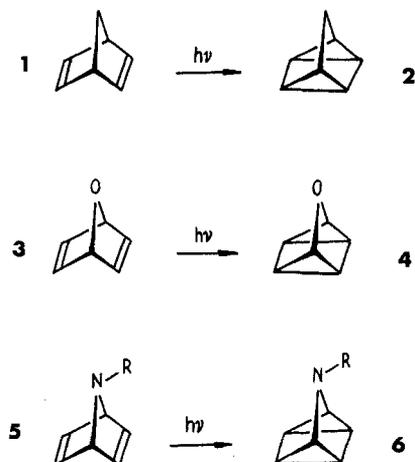
(28. IX. 70)

Summary. Several isopropylidene-, benzylidene- and benzhydrylidene-norbornadiene derivatives (**11**, **16**) have been synthesized. The $[2\pi+2\pi]$ cycloadditions leading to the tetracyclic isomers **12** and **17** resp. upon direct photoexcitation proceed practically quantitatively in the case of the trienes **11**, much less specifically, however, with **16**. Sensitization by acetone or fluorenone allows the isolation of the quadricyclanes **17** in 20–90% yields.

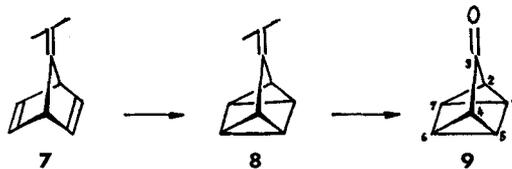
¹⁾ Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstrasse 21, 78 Freiburg (Deutschland).

Die Synthese hochgespannter, sehr energiereicher polycyclischer Verbindungen durch intramolekulare Cycloaddition nichtkonjugierter Diene ist eine Domäne der präparativen organischen Photochemie. Eines der präparativ [2] und theoretisch [3] sehr intensiv studierten Beispiele ist die Valenzisomerisierung Norbornadien **1** → Quadricyclan **2**.

An zahlreichen unterschiedlich substituierten Derivaten [2], an kleineren (z.B. [4a]) und grösseren Analogon (z.B. [4b]) wurden solche Ringschlüsse realisiert. Mit vergleichbar gutem Erfolg gelingt auch die Darstellung von Derivaten der Oxa- und Azaquadricyclane **4** [5] bzw. **6** [6] aus den entsprechenden Homodienen **3** und **5**. Eine Beschränkung des Verfahrens liegt – vor allem bei den Azaverbindungen – mehr in der Darstellung der Ausgangsprodukte als im photochemischen Schritt.



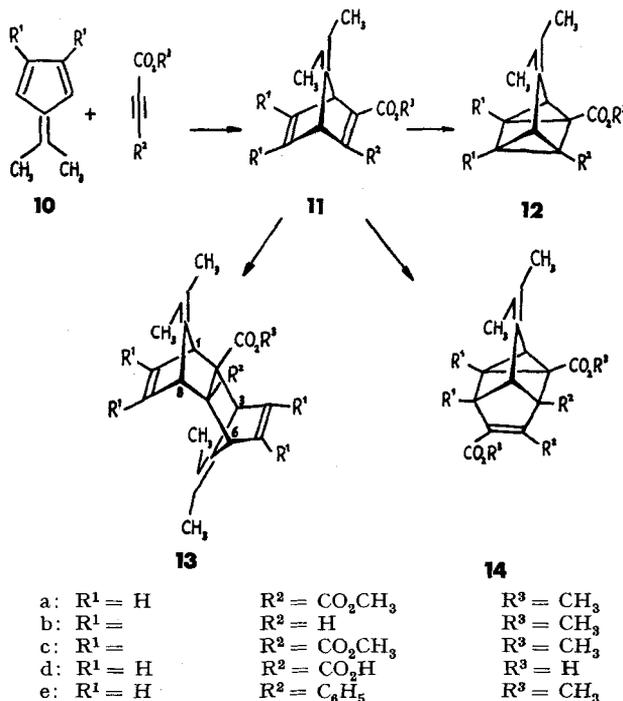
Mit den Photoprodukten **2**, **4** und **6** ist eine Reihe attraktiver chemischer Umsetzungen möglich geworden. Hingewiesen sei lediglich auf das Verhalten dieser Tetracyclen als Bishomocyclobutadien- [7], Bishomofuran- [8] und Bishomopyrrol-Derivate [9] in Cycloadditionsreaktionen sowie auf die thermische Isomerisierung von **4** und **6** zu Oxepinen [5] bzw. Azepinen [6]. Im Hinblick auf die glatte Zugänglichkeit der Tetracyclen, auf ihre kinetische Stabilität und chemische Reaktivität bot eine Funktionalisierung der Position **3** in **2** durch eine Methylengruppe zusätzliche Möglichkeiten für die organische Synthese. In dieser und zwei nachfolgenden Arbeiten berichten wir ausführlich über die Darstellung einiger Derivate des Methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-(«Methylenquadricyclan»)-Systems **8** durch lichtinduzierte [$2\pi + 2\pi$] Cycloaddition der zugehörigen Methylennorbornadiene (**7**²), über die Umwandlung zu Quadricyclanonen **9** sowie über Cycloadditionen an **8** und **9** [11].



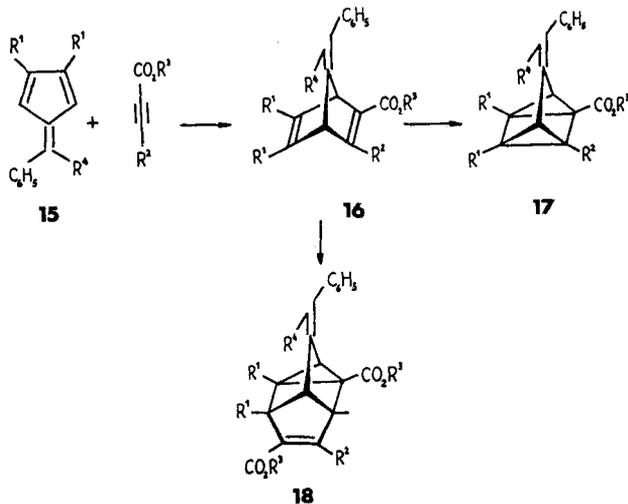
²) Vorläufige Mitteilung siehe [10].

1. Methylennorbornadiene. – Die Substrate **11** und **16** werden nach bekannten Verfahren aus Fulven- und Acetylen-Derivaten hergestellt; für präparative Zwecke befriedigende Ausbeuten lassen sich nur bei ausreichender thermischer Stabilität des Fulvens [12] bzw. ausreichender Reaktivität des dienophilen Partners [13] erreichen. Damit erklärt sich, dass das unsubstituierte Trien 7 bisher noch nicht beschrieben ist und dass die Liste der bekannten Derivate sich beschränkt auf Abkömmlinge, die mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), Dicyanacetylen, Propiolsäure-methylester oder Phenylpropiolsäure-methylester synthetisiert wurden. Verschiedene Versuche mit 6,6-Dimethylfulven und Butin-(2) oder Tolan brachten jedenfalls bislang kein befriedigendes Ergebnis [14].

Das für die Darstellung des Tetraesters **16c** notwendige Fulven **15c** lässt sich durch Retro-Diels-Alder-Spaltung [15] [16] des nach Absättigung der unsubstituierten Doppelbindung in **16a** anfallenden Dihydronorbornadiens gewinnen; oberhalb 230° ist der Zerfall praktisch quantitativ. Im Einklang mit früheren Befunden [16] ist jedoch das Di-methoxycarbonyl-fulven **10c** auf entsprechende Weise aus Dihydro-**11a** nicht zugänglich. In ca. 10% Ausbeute allerdings isolierten wir **11c** beim Erhitzen von **11a** in überschüssigem ADM, also durch Abfangen des dabei gebildeten Fulvens **10c**.



Je nach Substitution der Reaktionspartner, je nach Konzentrationsverhältnissen und Reaktionsbedingungen muss bei der Umsetzung von Fulven und Dienophil mit dem Auftreten von 2:1- bzw. 1:2-Addukten gerechnet werden. Deren Abtrennung bereitet jedoch in der Regel keine Schwierigkeiten. Bei der Darstellung von **11b** haben wir diese zwei Folgeprodukte der Zusammensetzung C₂₀H₂₄O₂ bzw. C₁₆H₁₈O₄ rein isoliert. Die spektroskopischen Daten lassen an den Strukturen **13b** und **14b** wenig Zweifel.



a: R ¹ = H	R ² = CO ₂ CH ₃	R ³ = CH ₃	R ⁴ = C ₆ H ₅
b: R ¹ =	R ² = H	R ³ = CH ₃	R ⁴ = C ₆ H ₅
c: R ¹ =	R ² = CO ₂ CH ₃	R ³ = CH ₃	R ⁴ = C ₆ H ₅
d: R ¹ = H	R ² = CO ₂ CH ₃	R ³ = CH ₃	R ⁴ = H
e: R ¹ = H	R ² = CO ₂ H	R ³ = H	R ⁴ = C ₆ H ₅

Bei der Diskussion der Photoreaktionen der Methylennorbornadiene **11** und **16** wird klar werden, dass die Benzhydrylidenverbindungen **16** für die Synthese der Methylenequadricyclane und mithin der vor allem angestrebten Quadricyclanone **9** weniger geeignet sind als die Isopropylidenverbindungen **11**. Beide Reihen **11** und **16** waren für uns jedoch zusätzlich von Interesse als Vorstufen dieser 1:2-Addukte **14** und **18**. Letztere gehen bei der direkten bzw. sensibilisierten Anregung auch präparativ wertvolle Umlagerungen ein, wobei die Art der Substitution an der Exomethylen-gruppe charakteristische Unterschiede bedingt [17].

Der Strukturbeweis für die im Rahmen dieser Untersuchungen neu hergestellten Verbindungen **11** und **16** basiert neben Elementaranalyse, Massenspektrum, IR.- und UV.-Daten bzw. Folgereaktionen vor allem auf den NMR.-Studien. Das besonders informative Spektrum des lediglich durch *eine* Estergruppe substituierten Triens **16b** ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Die diversen Kopplungskonstanten für **16b** (in Klammern die Werte für **11b**) stimmen gut überein mit den u. a. von *Garbisch* [18] für das Norbornadien³⁾ bzw. den von *Butler & King* [19] für Methylennorbornene publizierten Werten. Die NMR.-Spektren der restlichen Methylennorbornadiene brauchen keine weitere Erklärung. Hingewiesen sei nur noch darauf, dass wir im Falle der Benzyliden-Verbindung **16d** dem zur Phenylgruppe *cis*-ständigen Brückenkopfproton das tiefere ($\tau = 5,23$) der beiden in Frage kommenden Signale zuweisen. Ein in der Grössenordnung ähnlicher paramagnetischer Einfluss wird beim Vergleich der H^1H^4 -Werte in **11a** bzw. **16a** ($\tau = 5,52$ bzw. $\tau = 5,28$) evident. Die für **14** charakteristischen spektralen Daten wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt [10].

³⁾ $J_{1,2} = 2,85$ Hz; $J_{1,3} = 0,99$ Hz; $J_{2,3} = 5,28$ Hz; $J_{1,4} = 1,85$ Hz.

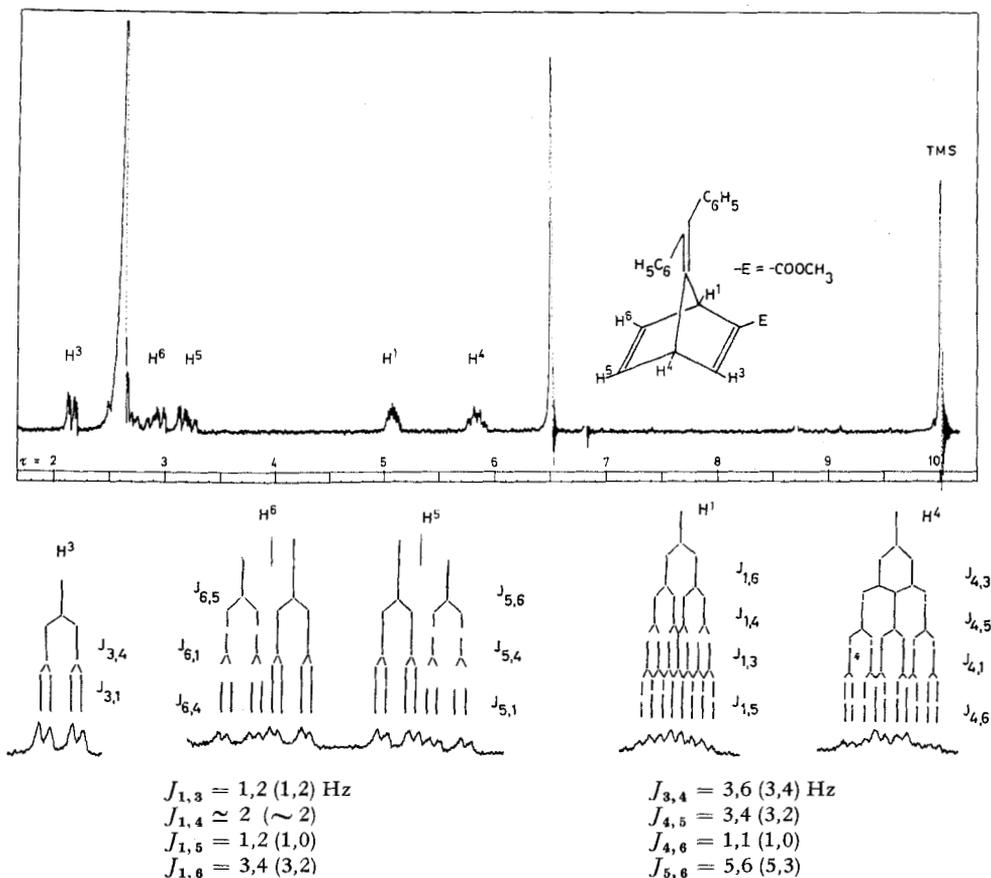
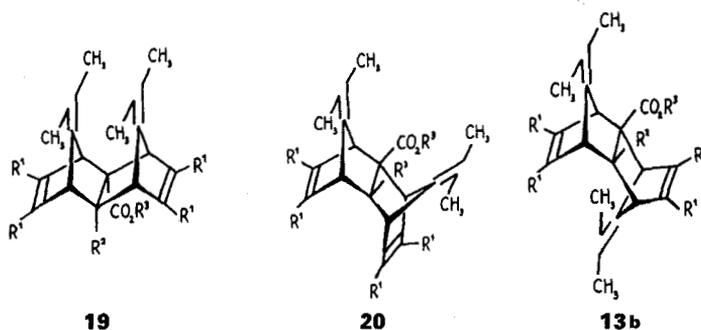


Fig. 1. NMR.-Spektrum (60 MHz, SW 500, 100 Hz) von **16b** (C₈D₆)

Für das bei der Umsetzung des Fulvens **10a** mit Propiolsäure-methylester isolierte 2:1-Addukt kamen *a priori* die drei Strukturen **19** (*exo, syn, exo*), **20** (*endo, syn, endo*) und **13b** (*endo, anti, exo*) in Frage.



Schon eine oberflächliche Betrachtung des NMR.-Spektrums (Fig. 2) liefert den Beweis, dass das Produkt keine Symmetrieebene, mithin nicht die Struktur **19** oder **20** hat. Eine durch Doppel-

und Tripelresonanzexperimente ermöglichte detaillierte Analyse des Spektrums liefert die wesentlichen Kopplungskonstanten: insbesondere die Grössenordnung von $J_{7,8} = 4,3$ Hz und $J_{7,6} < 1$ Hz lässt nur die *endo-anti-exo*-Geometrie zu. Hinsichtlich der in Fig. 2 gegebenen Zuordnung besteht allerdings eine, die generelle Aussage nicht betreffende Unsicherheit. Die Protonen H¹, H⁴, H⁶ und H⁶ sind zugewiesen unter der Annahme, dass das tiefere der zwei in Frage kommenden olefinischen Signale dem zur Estergruppe γ -ständigen Proton H⁴ zugehört⁴).

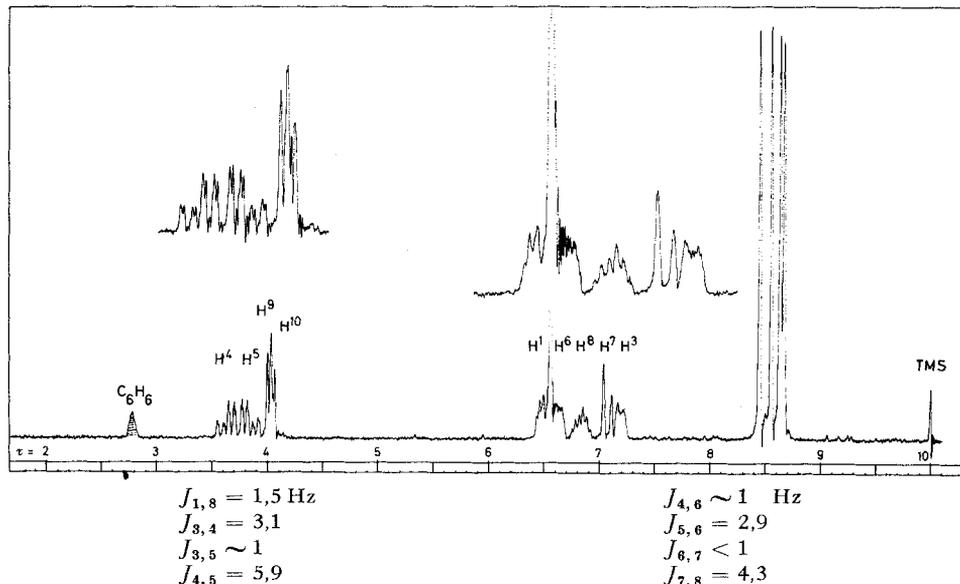


Fig. 2. NMR.-Spektrum (60 MHz, SW 500, 250 Hz) von **13b** (C₆D₆)

Für das Triengerüst **7** sind bislang keine exakten Strukturdaten publiziert worden; es durfte indes erwartet werden⁵), dass der Ersatz des sp^3 -hybridisierten C-7-Kohlenstoffatoms in **1** durch das sp^2 -Zentrum in **7** keine sehr drastischen Änderungen der für **1** bekannten Strukturparameter [22] bedingen würde. Folglich sollten sich auch die im Falle der Norbornadiene auf die spezielle Geometrie zurückgeführten, überraschend langwelligen Absorptionsmaxima [23] in den Methylen-Abkömmlingen wiederfinden. Es sei daran erinnert, dass gerade diese langwelligen Absorptionen die Chance bieten, die Edukte bei der direkten Belichtung in einem Wellenlängenbereich anzuregen, in welchem die Produkte zumeist lichtdurchlässig und mithin stabil sind [24]. Wie aus

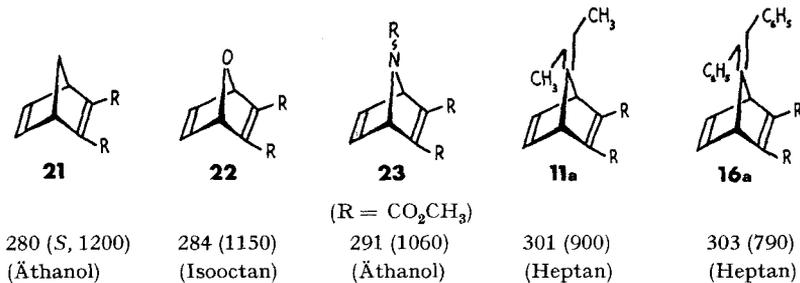
⁴) Als Stütze für die Zuordnung in Fig. 2 können die NMR.-Daten (CCl₄) der beiden epimeren Norbornenester **i** und **ii** [20] angesehen werden:



Wie in **13b** sind die olefinischen Protonen bei *exo*-Stellung des Esterrestes isochron ($\tau = 3,90$), bei *endo*-Anordnung hingegen verschieden ($\tau = 3,90; 4,12$), wobei dem γ -ständigen Proton der kleinere τ -Wert zukommt.

⁵) Über die Ergebnisse einer Röntgen-Strukturanalyse von **11a** werden wir demnächst berichten [21].

der nachstehenden Reihe **21–22–23–11a–16a** hervorgeht, ist das erste Maximum der Methylenbornadiene **11a** und **16a** deutlich längerwellig als das der gleichartig substituierten Norbornadiene [23] und Oxa- bzw. Aza-norbornadiene [5] [6].



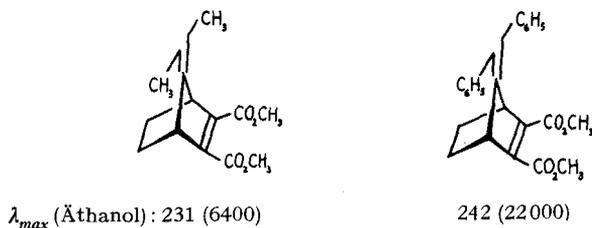
Ein Maximum vergleichbarer Lage und Intensität wird in der Tat für sämtliche Derivate **11** und **16** registriert (s. exp. Teil). Offensichtlich hat die unterschiedliche Substitution an der externen C=C-Doppelbindung einen nur sehr geringen Einfluss auf die Lage dieser Bande. Wie bereits für die den Dienen **21**, **22** und **23** zugehörigen Monoolefine bekannt war [23] [25], treten diese langwelligeren Maxima nach Absättigung einer der beiden internen Doppelbindungen nicht mehr auf⁶⁾.

Wie auch immer letztlich die theoretische Deutung dieser u. a. auf eine transannulare Wechselwirkung im 1,4-Dien-System zurückgeführten Absorption ausfallen wird, eine gleichartige Erklärung für gleiche Derivate von **11**, **16**, **21**, **22** und **23** liegt nahe. Dass die Rotverschiebung in der Richtung **21** → **22** → **23** → **11** durch zunehmende Verkleinerung des Winkels C-2, C-1, C-6 und mithin zunehmend effektivere transannulare Überlappung im angeregten Zustand bewirkt wird, ist eine spekulative, durch die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie [27] nicht unbedingt gerechtfertigte Begründung.

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die Situation bei den Dicarbonsäuren **11d** und **16e** (Fig. 3). Deren erstes Maximum liegt in Acetonitril deutlich längerwellig als im Falle der zugehörigen Ester **11a** und **16a**, die Lösungen sind wegen des langsamen Abfalls der Absorption zum sichtbaren Bereich hin deutlich gelb. Beim Übergang zu Wasser bzw. zu 10-proz. wässrigem KOH wird das Maximum blauverschoben, die Lösungen der Dianionen sind schliesslich farblos [28].

2. Photolyse. – Die intramolekularen [2π + 2π]-Cycloadditionen **11** → **12** gelingen bei direkter Belichtung [10]. Die sehr energiereichen Photoprodukte **12** – wie

⁶⁾ Vgl. z. B. [23] [26].



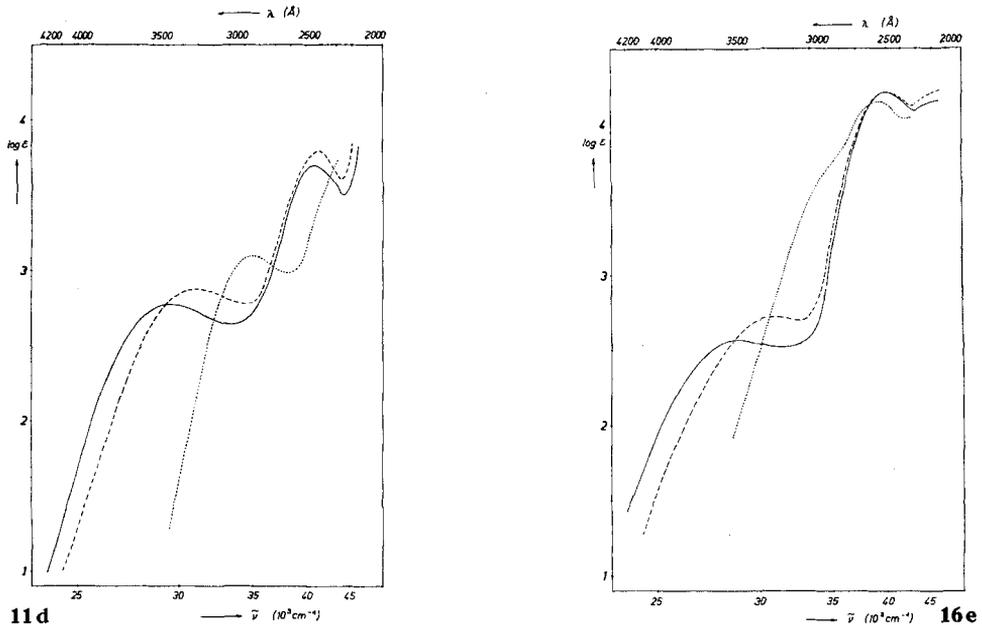


Fig. 3. Elektronenspektren der Dicarbonsäuren **11d** und **16e** in CH_3CN (—); in H_2O (---); in 10-proz. KOH /Wasser (.....)

auch **17**) – sind jedoch gegen ausreichend kurzwelliges Licht nicht stabil, sondern gehen glatt eine $2\sigma \rightarrow 2\pi$ Spaltung zu **11** bzw. **16** ein [24]. Für eine möglichst quantitative Umwandlung in der umgekehrten Richtung ($2\pi \rightarrow 2\sigma$) muss folglich eine Anregung von **12** bzw. **17** vermieden werden. Wie aus Fig. 4 hervorgeht⁸⁾, ist eine selektive Anregung in der Isopropyliden-Reihe **11** möglich. Zwar absorbieren die Photoprodukte **12** wegen des Dicyclopropyl-dimethyläthylen-chromophors beachtlich langwellig, bei Verwendung eines Pyrexfilters aber ist die Energieaufnahme sehr gering. Die Isomerisierungen **11a, c, d** \rightarrow **12a, c, d** (in Äther) verlaufen in der Tat weitgehend einheitlich und mit durchaus brauchbaren Quantenausbeuten⁹⁾.

Komplikationen treten in der Reihe **16a–16e** auf. Anders als bei den Substraten **11** ist die auf eine Wechselwirkung zwischen den internen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zurückgeführte längstwellige Bande – ausgenommen bei **16c** – nur noch als Schulter ausgeprägt; sie wird beträchtlich durch den Arylmethylenchromophor überlagert (Fig. 5)¹⁰⁾. Zudem decken sich die Absorptionskurven der Isomeren **16** und **17** sehr viel weitgehender. Unter den Bedingungen der Umwandlungen **11** \rightarrow **12** ist mithin eine Anregung von **16** ohne eine gleichzeitige Anregung der Photoprodukte **17** nicht erreich-

⁷⁾ Für das unsubstituierte Quadricyclan wurde eine Spannungsenergie von 95,0 kcal/Mol abgeschätzt [29].

⁸⁾ Die Aufnahme der Spektren von Fig. 4 und Fig. 5 mit dem Zeiss PM R II 12 (CaF_2) Spektrometer verdanken wir Herrn Prof. Dr. H. H. Perkampus.

⁹⁾ Bei 300 nm (CCl_4) wurde z. B. für die Umwandlung **11a** \rightarrow **12a** eine Quantenausbeute von $\Phi = 0,1$ gemessen [3].

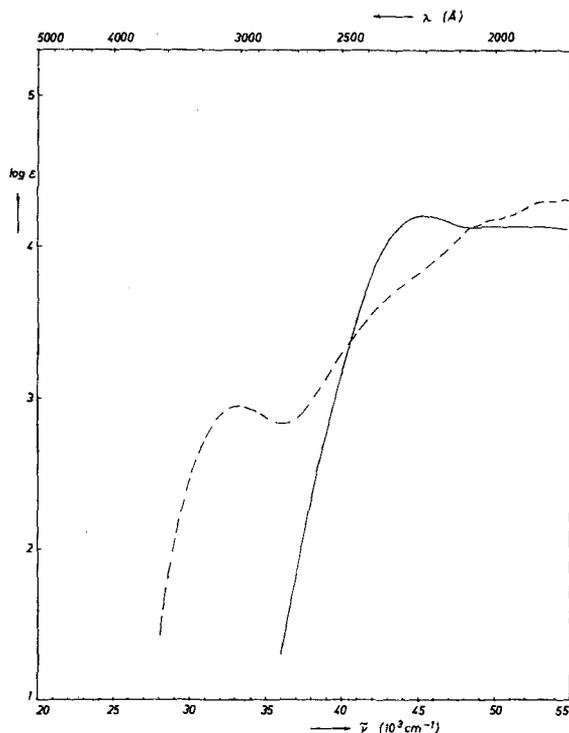


Fig. 4. Elektronenspektren der Valenzisomeren **11a** (----) und **12a** (—) (Heptan)

Die Selektivität dieser Photoreaktion ist aber bei der Belichtung der Dicarbonsäure **11d** in Wasser deutlich verringert. Bei stark verminderten Ausbeuten an **12d** bilden sich gelbfarbige Konkurrenzprodukte, mit deren Aufklärung wir noch beschäftigt sind.

bar. In der Tat sind die Ausbeuten an **17** mit Licht > 290 nm (Pyrexfilter) nur sehr gering; da auch bei Ausfilterung des Lichtanteils bis ca. 370 nm ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung [31]) die Ausbeuten sich nur auf 10–20% steigern lassen, ist die Photolabilität von **17** für die im Vergleich mit **11** \rightarrow **12** sehr viel geringere Spezifität nicht unbedingt allein verantwortlich. Zwar sind die Konkurrenzreaktionen im einzelnen noch nicht bekannt, doch darf angenommen werden, dass die gleichzeitige Anregung des Arylmethylenchromophors sich nachteilig auf die Quadricyclanausbeute auswirkt.

Die früheren Befunde, wonach die durch Esterreste substituierten Quadricyclane und einige Methylenequadricyclane gegenüber sogenannten Triplettensensibilisatoren wie Aceton, Benzophenon oder Fluorenon stabil sind und wonach die Norbornadien \rightarrow Quadricyclan-Isomerisierung durch die gleichen Ketone sensibilisiert wird [24] [32], wiesen einen Ausweg. Ohne dass jeweils optimale Bedingungen erarbeitet wurden, liessen sich Ausbeuten an Methylenequadricyclanen zwischen 20–90% bei der Belichtung ätherischer Lösungen von **16a–16e** in Gegenwart von Fluorenon ($\lambda > 320$ nm) bzw. bei Belichtung in Aceton ($\lambda > 290$ nm) erreichen.

¹⁰⁾ 1,1-Diphenyläthylen: λ_{max} (Äthanol): 250 nm ($\epsilon = 11\,500$) [30].

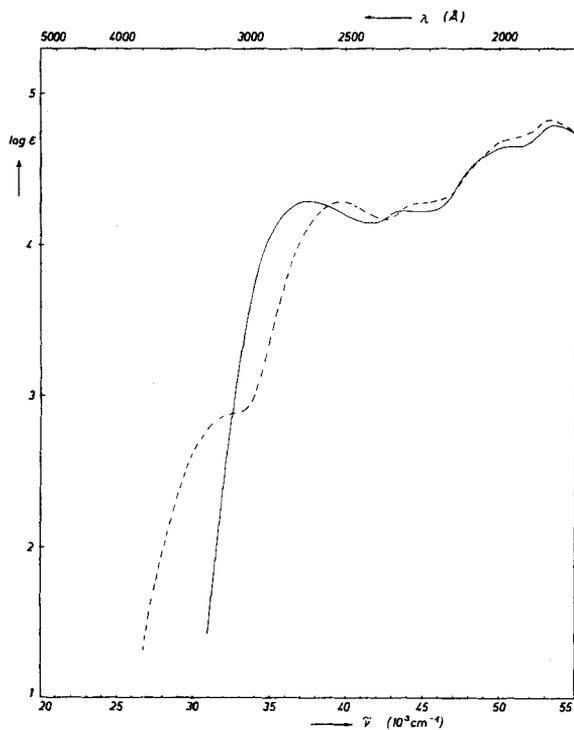
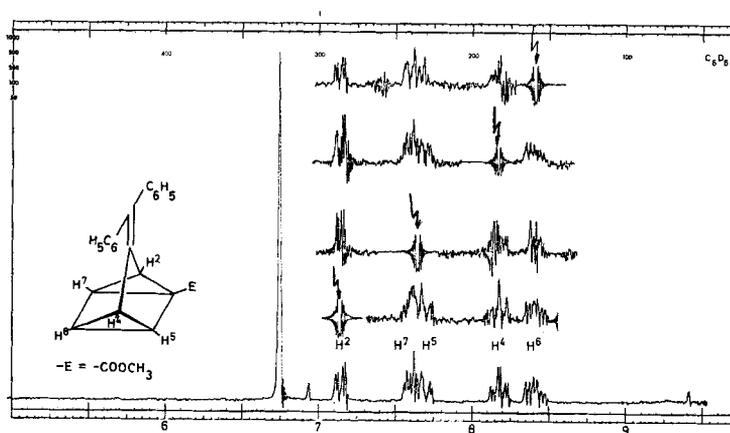


Fig. 5. Elektronenspektren der Valenzisomeren **16a** (---) und **17a** (—) (Heptan)



$$J_{2,4} = 1,4 \text{ Hz}$$

$$J_{2,7} = 5,0$$

$$J_{4,5} = 4,8$$

$$J_{4,6} = 5,0 \text{ Hz}$$

$$J_{5,6} = 5,0$$

$$J_{6,7} = 2,4$$

Fig. 6. NMR.-Spektrum (100 MHz, Locksignal Tetramethylsilan) von **17b** (C_6D_6)

3. Methylenquadricyclane. – Die Methylenquadricyclane **12** und **17**¹¹⁾ sind in der Regel gut kristallisierende Substanzen, thermisch etwas stabiler als die gleichartig substituierten Quadricyclane¹²⁾. Letztere lieferten einige für die Interpretation der NMR.-Aufnahmen wünschenswerte Vergleichsdaten¹³⁾.

Vollständig analysiert wurde das Spektrum von **17b** (Fig. 6). Während in CCl₄ (s. exp. Teil) für die fünf Gerüstprotonen drei Signalgruppen der rel. Intensität 2:1:2 registriert werden, sind in C₆D₆ die Signale soweit getrennt, dass durch Doppelresonanzexperimente sämtliche Kopplungsparameter bestimmt werden können. Diese stimmen gut überein mit für das Spiroquadricyclan¹³⁾ erhaltenen Werten und legen die in der Fig. 6 gegebene Zuordnung fest.

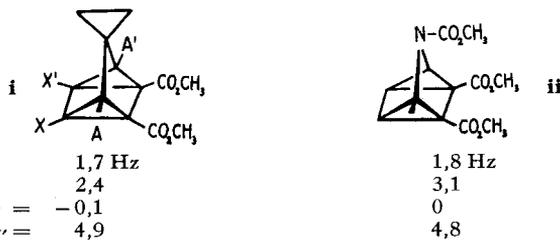
Charakteristisch für die mit den intramolekularen Cycloadditionen **11** → **12** bzw. **16** → **17** gekoppelten Veränderungen im UV.-Absorptionsbereich sind die in Fig. 4 und Fig. 5 skizzierten Elektronenspektren. Die längstwellige Bande der 1,4-Dien-Systeme ist jeweils verschwunden; im Falle von **11a** → **12a** tritt ein intensives Maximum bei 220 nm auf, das die in **12a** für eine elektronische Wechselwirkung günstige relative Anordnung der C=C-Doppelbindung und der beiden Cyclopropanringe widerspiegelt¹⁴⁾. Mit der Ausbildung des Dicyclopropyldiphenyläthylen-Chromophors dürfte auch die Rotverschiebung des um 250 nm zentrierten intensiven Maximums der Diphenyltriene **16** um ca. 10–28 nm beim Übergang zu **17** erklärt sein. Je mehr Esterreste sich in β-Stellung – bezogen auf die C=C-Doppelbindung – der Cyclopropanringe befinden, um so längerwellig liegt das erste Maximum.

4. Weitere Bemerkungen. – Für das Isomerenpaar **11a/12a** haben wir bereits mitgeteilt, dass bei der direkten Belichtung die Quantenausbeuten¹⁵⁾ der Hin- (**11a** → **12a**) und der Rückreaktion (**12a** → **11a**) durch Variation des Anregerlichtes (249–314 nm) und des Lösungsmittels sowie durch Zusatz von Sauerstoff, *trans*-Piperylen oder Cyclohexadien-(1,3) nicht wesentlich beeinflusst werden [3] [24]. Ein Singulettmechanismus – mit einem für Hin- und Rückreaktion gemeinsamen Zwischenprodukt – erscheint damit gesichert. Kondensierte Aromaten wie Naphtalin oder Triphenylen vermögen die [2π + 2π]-Addition **11a** → **12a** zu sensibilisieren. Mit Aceton als

¹¹⁾ Wie sich nach unserer ersten Mitteilung herausstellte, war die Synthese von **12a** bereits in der Dissertation von R. Steinmetz (Leiter Prof. Dr. G.O. Schenck), Göttingen 1961, beschrieben worden [33].

¹²⁾ Während sich jedoch die Quadricyclane bei der Pyrolyse in zumeist übersichtlicher Weise unter Umkehrung der 2π → 2σ Photoreaktion stabilisieren, verläuft die thermische Spaltung der Methylenanalogen in der Regel sehr viel komplexer [34].

¹³⁾ Für **i** haben wir durch Spektrensimulation folgende Kopplungsparameter ermittelt [35]:

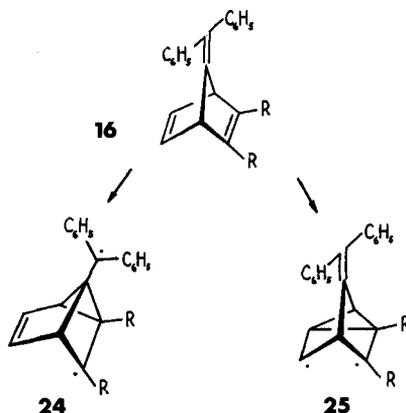


Vergleichbare Werte werden auch für das Azaquadricyclan **ii** gemessen [6].

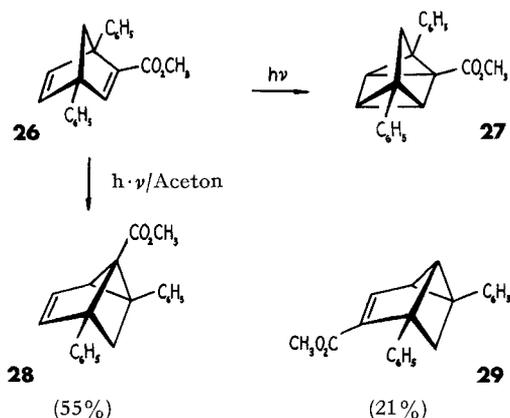
¹⁴⁾ 1,1-Di-cyclopropyl-äthylen: λ_{max} (Cyclohexan) 201 nm (log ε = 3,97) [36].

Sensibilisator ist die Ausbeute an Quadricyclan **12a** klein; sie wird beeinträchtigt durch die Bildung zahlreicher Nebenprodukte, hinsichtlich deren Natur noch keine Klarheit besteht. Es ist nicht auszuschliessen, dass entgegen den Verhältnissen beim Isomerenpaar Norbornadien/Quadricyclan [2] in Aceton die Di- π -methan-Umlagerung [37] mit der Quadricyclanbildung konkurriert.

Möglicherweise haben die Schwierigkeiten bei der direkten Photolyse der Benzhydrylidenverbindungen **16** eine gleichartige Ursache. Eine exakte Produktenanalyse wird erst darüber entscheiden lassen, ob der geringe Anteil der Quadricyclanbildung auf die Konkurrenz von Di- π -methanumlagerungen, z. B. über **24** oder **25**, zurückzuführen ist.



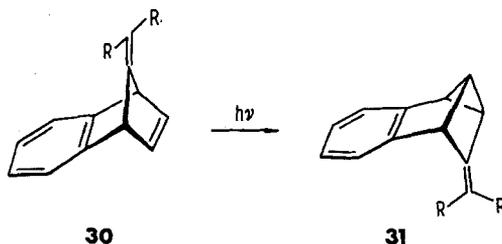
Auch die mechanistischen Details der in Gegenwart von Ketonen erreichten Bildung von **17** sind noch nicht festgelegt. Die Frage nach der Konkurrenz der Di- π -methanumlagerungen bei direkter und sensibilisierter Anregung der Methylennorbornadiene **16** ist akut im Hinblick auf unsere Ergebnisse mit phenylsubstituierten Norbornadienen [38] bzw. annelierten Methylennorbornadienen [39]. Beispielsweise führt die direkte Anregung von **26** sehr spezifisch (80–90%) zum Quadricyclan **27**,



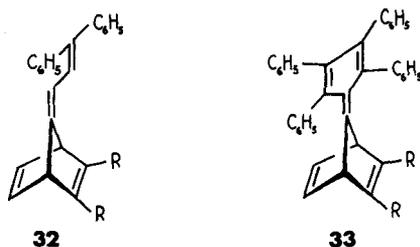
¹⁵⁾ **11a** \rightarrow **12a**: Φ 300 nm, CH₃CN:0,074; 300 nm, CCl₄:0,102; 249 nm, CH₃CN:0,1.
12a \rightarrow **11a**: Φ 249 nm, CH₃CN:0,3.

die durch Aceton sensibilisierte aber nur zu sehr wenig **27** (restliche Direktinstrahlung) neben den Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-Verbindungen **28** und **29**, den Produkten von Di- π -methanumlagerungen.

Andererseits ist die Isomerisierung **30** \rightarrow **31**, sowohl mit $R = CH_3$ als auch mit $R = C_6H_5$ rasch und spezifisch in Aceton, nicht an die Anwesenheit des Sensibilisators gebunden. Dabei ist auch in diesem Fall noch nicht entschieden, ob eine Vinyl-Vinyl- oder Vinyl-Aryl-Überbrückung Primärschritt ist.



Zusätzliche Informationen über den Verlauf der Photoreaktion nach selektiver Anregung im exocyclischen Teil der Methylenbornadiene **16** erwarten wir von gegenwärtig laufenden Untersuchungen mit Systemen wie **32** [40] oder **33** [41]; hier



sollte wegen des stark verlängerten exocyclischen Chromophors eine selektive Lichtanregung in diesem Teil der Molekel möglich sein.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4734) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt; sie sind wie die Sdp. nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., ausgeführt. Für die IR.-Messungen stand ein Beckman 5 C Spektrometer, für die UV.-Absorptionsspektren ein Zeiss RPQ 20 A/C-Gerät, für die Massenspektren ein Atlas CH-4-Gerät zur Verfügung. Die NMR.-Aufnahmen wurden mit einem Varian A-60 A bzw. Varian HA-100 Spektrometer durchgeführt. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen und in ppm (τ -Skala), die Kopplungskonstanten (J) in Hz (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, oct = Octett, dec = Decett, m = Multiplett) angegeben.

Für die Belichtungsexperimente wurden folgende Lichtquellen verwendet: Hanau Q81 (75 Watt), Philips HPK (125 Watt) Hg-Hochdruckbrenner. Als Filter dienten Vycor-, Pyrex-Glas, Kupfernitratlösung (16,7 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 100 ml Wasser oder Methanol). Sämtliche Belichtungsexperimente wurden mit an N_2 (99,999%) gesättigten Lösungen und unter Luftabschluss durchgeführt.

Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (11a). Nach Alder [16] wird **11a** ausgehend von **10a** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) in 90% Ausbeute gewonnen. Smp. 101° (Methanol). NMR. (C_6D_6): 3,08 (2, *m*), 5,52 (2, *m*, $J_{1,5} + J_{1,6} = 4,4$), 6,45 (6, *s*), 8,67 (6, *s*); (CCl_4): 3,06 (2, *m*), 5,66 (2, *m*), 6,28 (6, *s*), 8,50 (6, *s*). UV. (Heptan): $\lambda_{max} = 301$ nm ($\epsilon = 900$), 201 (*S*, 15000), siehe Fig. 4; (CH_3CN): siehe [24]. MS.: *m/e* 248 (M^+ , 80%), 233 (51%), 201 (53%), 189 (70%), 188 (76%), 157 (70%), 130 (63%), 129 (100%), 128 (72%), 115 (77%), 106 (65%), 91 (75%), 77 (62%), 59 (56%), 39 (50%). IR. (KBr): 1733, 1709, 1623, 1550, 1429, 1370, 1292, 1282, 1205, 1170, 1107, 1086, 1020, 961, 891, 762, 740 cm^{-1} .

Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-carbonsäure-(2)-methylester (11b). 10,6 g (0,1 Mol) **10a** und 16,8 g (0,2 Mol) Propiolsäure-methylester werden in 60 ml Toluol 48 Std. rückfließend gekocht; nach Abziehen des Toluols wird **13b** durch Zusatz von ca. 40 ml Methanol bei -30° ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats wird **11b** bei 0,3 Torr destilliert (Sdp. 72°). Ausbeute: 6,6 g (35%). **11b** polymerisiert sich in reinem Zustand bei 20° langsam. Es lässt sich unverändert in methanolischer Lösung bei -30° aufbewahren. Wenn man bei 80° arbeitet, sinkt die Ausbeute an **11b**, während die von **13b** ansteigt. $n_D^{20} = 1,515$. NMR. (CCl_4): 2,45 (1, *dd*), 3,05 (1, *dq*), 3,25 (1, *dq*), 5,70 (1, *m*), 5,80 (1, *m*), 6,33 (3, *s*), 8,53 (3, *s*), 8,57 (3, *s*). UV. (Äthanol): $\lambda_{max} = 293$ nm ($\epsilon = 1250$), 213 (*S*, 8600). IR. (CCl_4): 2976, 2907, 2857, 1715, 1437, 1318, 1282, 1220, 1178, 1104, 1056 cm^{-1} .

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,2) Ber. C 75,77 H 7,42% Gef. C 75,55 H 7,46%

Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-tetracarbonsäure-(2,3,5,6)-tetramethylester (11c). 2,5 g (10 mMol) **11a** werden in 5,7 g (40 mMol) ADM 5 Std. bei 170° gehalten. Nach Abziehen des überschüssigen ADM wird das Rohprodukt über eine SiO_2 -Säule (2/35 cm) mit einem CH_2Cl_2/C_6H_6 (5:3,5) Gemisch chromatographiert. Zuerst wird nicht umgesetztes **11a** (0,5 g), sodann **11c** (180 mg) eluiert. Smp. 100° (Methanol). NMR. (CCl_4): 5,23 (2, *s*), 6,12 (12, *s*), 8,39 (6, *s*). UV. (CH_3CN): $\lambda_{max} = 305$ nm ($\epsilon = 450$), 235 (*S*, 5700). IR. (KBr): 3003, 2950, 1757, 1727, 1639, 1623, 1439, 1328, 1305, 1269, 1242, 1198, 1168, 1124, 1093, 1038, 968, 943, 897, 784, 772, 760, 755 cm^{-1} .

$C_{18}H_{20}O_8$ (364,3) Ber. C 59,34 H 5,54% Gef. C 59,50 H 5,59%

Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) (11d). Eine Aufschlammung von 3,0 g (12 mMol) **11a** in 30 ml einer 2,4 N wässrigen KOH-Lösung (1:1) wird 14 Std. (völlige Lösung) bei 20° gerührt. Nach Ansäuern mit konz. HCl fallen 2,4 g (90%) **11d** aus. Smp. 182° (geschlossenes Rohr, beginnt ab 170° zu sublimieren; $CCl_4/CHCl_3$ (1:1), Dioxan/Wasser (1:2)). NMR. ($CDCl_3$): 0,85 (2, *br. s*), 2,84 (2, *m*), 5,20 (2, *m*, $J_{1,5} + J_{1,6} = 4,4$), 8,47 (6, *s*). UV. (CH_3CN): 338 nm ($\epsilon = 590$), 245 (4900); (H_2O): 321 nm ($\epsilon = 780$), 237 (6300); (10-proz. KOH): 284 nm ($\epsilon = 1250$), siehe Fig. 3.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220,2) Ber. C 65,45 H 5,50% Gef. C 65,36 H 5,83%

3-Phenyl-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-carbonsäure-(2)-methylester (11e) [42]. In einem Bombenrohr wird die Lösung von 2,6 g (0,024 Mol) **10a** und 3,5 g (0,022 Mol) Phenylpropiolsäure-methylester in 6 ml Benzol 8 Std. auf 180° erhitzt. Laut NMR.-Spektrum enthält das Rohprodukt 20–25% **11e** neben hauptsächlich polymerem Material. Nach vergeblichen Versuchen, **11e** säulen- oder dünnstichtchromatographisch zu reinigen, wurde **11e** gas-chromatographisch isoliert (S.E. 30 Säule (4 m); Temp.: Injektor 215° , Kolonne 180° , Kollektor 210°), und anschließend destilliert (0,01 Torr, Badtemp. 80°): 800–900 mg (ca. 13–15%) viskose, farblose Flüssigkeit. NMR. (CCl_4): 2,3–2,9 (5, *m*), 2,9–3,2 (2, *m*), 5,5–5,65 (1, *m*), 5,65–5,85 (1, *m*), 6,38 (3, *s*), 8,46 (3, *s*), 8,52 (3, *s*). UV. (CH_3CN): $\lambda_{max} = 304$ nm (*S*, $\epsilon = 3200$), 255 (6200).

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,3) Ber. C 81,16 H 6,81% Gef. C 81,40 H 6,71%

Endo, anti, exo-Bis-isopropyliden-tetracyclo[6.2.1. $1^3,6$. $0^2,7$]dodecadien-(4,9)-carbonsäure-(2)-methylester (**13b**). Der wie für **11b** beschriebene, jedoch bei 80° durchgeführte Versuch liefert **13b** in einer Ausbeute von 40–50% (die sich sicherlich durch Einsatz eines grösseren Anteils an **10a** noch verbessern liesse). Sublimation (0,1 Torr: 110°) liefert analysenreines Produkt. Smp. 110 – 111° (Zers.). **13b** ist hitze- und lichtempfindlich und wird vorteilhaft in methanolischer Lösung bei -30° aufbewahrt. NMR. (C_6D_6): 3,68 (1, *dd*), 3,91 (1, *dd*), 4,0–4,2 (2, *m*), 6,54 (1, *m*), 6,57 (3, *s*), 6,65–6,75 (1, *m*), 6,8–6,95 (1, *m*), 7,12 (1, *d*), 7,15–7,25 (1, *m*), 8,46 (3, *s*), 8,58 (3, *s*), 8,63 (3, *s*),

8,66 (3, s); siehe Fig. 2. UV. (Methanol): $\lambda_{\max} = 242$ nm (*S*, $\epsilon = 1200$), 206 (14500). IR. (KBr): 3012, 2933, 2865, 1736, 1449, 1374, 1252, 1232, 1163, 1048, 784, 748, 730 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (296,3) Ber. C 81,08 H 8,10% Gef. C 81,21 H 8,19%

Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-Derivate **12a, b, c, e**. Die auf -10° gekühlte ätherische Lösung (350 ml) von 30 mMol Trien **11** wird im Pyrex-Gefäss dem vollen Licht der 125-W-Lampe ausgesetzt; ca. 20 Std. für **11a**, ca. 8 Std. für **11b** und ca. 120 Std. für **11c**. NMR.- und Dünnschichtanalyse des nach Abziehen des Äthers anfallenden Rohproduktes lassen keine Verunreinigung erkennen.

12a: Smp. 119° (Methanol, Äther oder CCl_4). NMR. (C_6H_6): 6,56 (6, s), 7,41–7,6 (4, *AA'BB'*), 8,41 (6, s). UV. (Heptan): $\lambda_{\max} = 220$ nm ($\epsilon = 15450$); siehe Fig. 4. MS.: *m/e* 248 (*M*⁺, 79%), 233 (67%), 201 (66%), 189 (79%), 157 (73%), 130 (74%), 129 (100%), 128 (94%), 127 (63%), 115 (99%), 91 (94%), 77 (80%), 63 (63%), 59 (90%), 39 (72%). IR. (KBr): 3077, 2976, 2941, 1733, 1441, 1377, 1342, 1299, 1284, 1242, 1217, 1183, 1110, 1082, 1000, 996, 929, 870, 853, 840, 805, 741, 690 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (248,2) Ber. C 67,74 H 6,50% Gef. C 67,94 H 6,58%

12b: farbloses Öl (Sdp. ca. $100^\circ/0,02$ Torr). $n_D^{20} = 1,532$. NMR. (CCl_4): 6,33 (3, s), 7,3–8,4 (5, *m*), 8,08 (6, s). UV. (Äthanol): $\lambda_{\max} = 218$ nm ($\epsilon = 10100$). IR. (CCl_4): 3067, 2967, 2941, 2899, 2849, 1718, 1439, 1374, 1266, 1220, 1206, 1136, 1122, 1093 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190,2) Ber. C 75,77 H 7,42% Gef. C 75,58 H 7,30%

12c: Smp. 154° (Methanol; CCl_4). NMR. (CCl_4): 6,16 (12, s), 6,83 (2, s), 7,97 (6, s). UV. (CH_3CN): $\lambda_{\max} = 235$ nm (*S*, $\epsilon = 10400$). IR. (KBr): 3125, 3040, 2994, 2950, 1776, 1739, 1453, 1337, 1316, 1285, 1235, 1212, 1176, 1135, 1105, 1048, 1020, 976, 904, 831, 816, 772, 763, 752, 685 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (364,3) Ber. C 59,34 H 5,54% Gef. C 59,31 H 5,65%

12e: farblose, viscose Flüssigkeit (durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol) gereinigt) [42]. NMR. (CCl_4): 2,6–2,9 (5, *m*), 6,50 (3, s), 7,2–7,7 (4, *m*), 8,04 (3, s), 8,08 (3, s). UV. (CH_3CN): $\lambda_{\max} = 227$ nm ($\epsilon = 7700$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (266,3) Ber. C 81,16 H 6,81% Gef. C 80,87 H 6,99%

Isopropyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptandicarbonsäure-(1,5) (**12d**). Die Lösung von 0,44 g (2,0 mMol) **11d** in 350 ml Äther wird bei -10° im Pyrexgefäss mit der 75-W-Lampe belichtet. Nach 80 Min. ändert sich das UV.-Spektrum nicht mehr; nach Abziehen des Äthers und Umkristallisation aus Toluol werden 0,31–0,33 g (70–75%) **12d** gewonnen. Smp. 270° (Toluol; Zers.). NMR. (CDCl_3): 6,8–7,2 (4, *AA'BB'*), 8,06 (6, s). UV. (Wasser): $\lambda_{\max} = 229$ nm ($\epsilon = 8500$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220,2) Ber. C 65,45 H 5,49% Gef. C 65,65 H 5,69%

Bei der Belichtung in Wasser lässt sich zwar ebenfalls UV.-spektrometrisch die Abnahme von **11d** und Zunahme von **12d** verfolgen; mit zunehmender Belichtungsdauer jedoch bildet sich ein neues Maximum bei 370 nm auf Kosten des 229-nm-Maximums von **12d** aus. Die Struktur des zugehörigen Produktes ist noch nicht aufgeklärt.

Benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (**16a**). Die Lösung von 2,3 g (10 mMol) **15a** und 2,0 g (14 mMol) ADM in 20 ml Benzol wird 4 Std. auf 80° erhitzt. Das nach Entfernen des Benzols anfallende Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert: 3,3–3,5 g (88–94%) **16a**. Smp.: 139° (Methanol). NMR. (CCl_4): 2,60–2,95 (10, *m*), 3,02 (2, *m*), 5,58 (2, *m*); 6,28 (6, s); (C_6D_6): 2,60–2,90 (10, *m*), 3,12 (2, *m*), 5,28 (2, *m*); 6,59 (6, s). UV. (Heptan): $\lambda_{\max} = 303$ nm (*S*, $\epsilon = 800$), 252 (19500), 225 (*S*, 18900), 200 (*S*, 48300), 188 (69300); siehe Fig. 5. MS.: *m/e* 372 (*M*⁺, 76%), 323 (30%), 313 (34%), 312 (54%), 281 (73%), 254 (88%), 253 (100%), 252 (93%), 240 (36%), 229 (26%), 228 (30%), 226 (30%), 178 (34%), 165 (26%). IR. (KBr): 3021, 2941, 1706, 1613, 1493, 1431, 1289, 1224, 1110, 1065, 766, 755, 747, 739, 702, 658 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (372,4) Ber. C 77,40 H 5,41% Gef. C 77,05 H 5,63%

Benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-carbonsäure-(2)-methylester (**16b**). Eine Lösung von 2,3 g (10 mMol) **15a** und 1,7 g (20 mMol) Propiolsäure-methylester in 15 ml Toluol wird 6 Std. bei 100° gehalten. Bei der Trennung an einer SiO_2 -Säule (2/20 cm; $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CCl}_4$ (1:1)) tritt zuerst restliches **15a**, sodann **16b** aus. Erhalten 2,2–2,4 g (70–76%). Smp. 142° (Methanol). NMR. (CCl_4): 2,05 (1, *dd*; 3,6; 1,1); 2,3–3,0 (12, *m*); 5,2–5,5 (1, *m*); 5,5–5,8 (1, *m*); 6,17 (3, s); (C_6D_6): 2,15 (1, *dd*),

2,4–2,7 (10, *m*), 2,95 (1, *m*), 3,20 (1, *m*), 5,06 (1, *m*), 5,84 (1, *m*), 6,50 (3, *s*); siehe Fig. 1. UV. (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$ ($S, \epsilon = 1600$), 252 (16900). IR. (KBr): 3021, 2941, 1695 *br.*, 1592, 1550, 1493, 1445, 1316, 1225, 1104, 1058, 877, 772, 758, 744, 704, 656 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (314,3) Ber. C 84,09 H 5,77% Gef. C 84,29 H 5,84%

Benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-tetracarbonsäure-(2,3,5,6)-tetramethylester (**16c**). Die Lösung von 3,5 g (10 mMol) **15c** [16] in 2,0 g (14 mMol) ADM wird 15 Std. in Toluol rückfließend gekocht. Das Lösungsmittel und überschüssiger ADM wird abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 3,9–4,1 g (80–84%). Smp.: 127° (Methanol). NMR. (CCl_4): 2,6–3,1 (10, *m*), 5,34 (2, *s*), 6,27 (12, *s*). UV. (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} = 325$ ($\epsilon = 490$), 248 (21 500). IR. (KBr): 3012, 2941, 1724, 1637, 1618, 1493, 1431, 1333, 1299, 1263, 1171, 1105, 1042, 930, 775, 750, 704, 658 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (488,5) Ber. C 68,84 H 4,96% Gef. C 69,05 H 5,11%

Benzyliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (**16d**). Die Lösung von 3,1 g (20 mMol) **15d** [45] in 2,0 g (1,4 mMol) ADM wird 10 Std. auf 100° in 10 ml Toluol erhitzt. Chromatographie über eine SiO_2 -Säule (2/20 cm; $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CCl}_4$ (1:2)) liefert 2,2–2,4 g (70–75%) **16d**. Smp.: 92° (CCl_4 oder Cyclohexan). NMR. (CDCl_3): 2,6–2,9 (5, *m*), 2,92 (2, *m*), 4,62 (1, *br. s*), 5,23 (1, *m*), 5,68 (1, *m*), 6,20 (3, *s*), 6,25 (3, *s*). Durch Entkopplung der olefinischen Protonen H–C(5) und H–C(6) lässt sich die Kopplung $J_{1,4}$ (= 1,2 Hz) messen und gleichzeitig eine zwar schwache, doch deutliche Kopplung $J_{1,8}$ (< 1 Hz) nachweisen. UV. (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$ ($S, \epsilon = 370$), 290 ($S, \epsilon = 1300$), 248 (20 200). IR. (KBr): 3003, 2933, 1779, 1621, 1553, 1488, 1431, 1323, 1258, 1105, 1047, 954, 917, 848, 770, 758, 749, 746, 706 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (296,3) Ber. C 72,96 H 5,45% Gef. C 72,76 H 5,57%

Benzhydryliden-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2,5)-dicarbonsäure-(2,3) (**16e**) wird entsprechend **11d** aus **16a** gewonnen und aus $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (1:1) oder Dioxan/Wasser (1:2) umkristallisiert. Smp. 202° (Zers.). NMR. (CH_3CN): 0,10 (2, *br. s*), 2,4–3,0 (12, *m*), 5,15 (2, *m*). UV. (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$ ($\epsilon = 370$), 249 (16 300), 225 ($S, \epsilon = 13 300$); (H_2O): $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ nm}$ ($\epsilon = 530$), 248 (15 300), 220 (15 700); (10-proz. KOH): $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$ ($S, \epsilon = 5300$), 255 nm (16 600).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (344,3) Ber. C 76,74 H 4,68% Gef. C 76,50 H 4,78%

Benzhydryliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptandicarbonsäure-(1,5)-dimethylester (**17a**). In der Pyrex-Apparatur (Kupfernitratfilter, 0,4 cm Dicke) wird die auf –50° gekühlte Lösung von 3,7 g (10 mMol) **16a** und 1,8 g (10 mMol) Fluorenol in 350 ml Äther mit der 125-W-Lampe bis zum Verschwinden von **16a** (NMR.-Kontrolle) belichtet (Dauer mit einer relativ neuen Lampe ca. 6 Std.). Man konzentriert die Lösung auf ca. 20 ml, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit ca. 15 ml Methanol, wodurch der Grossteil Fluorenol (mit etwas **17a**) entfernt wird (Ausbeute an **17a** ca. 80%). Eine etwas höhere Ausbeute (90%) und etwas reineres Rohprodukt wird durch chromatographische Trennung an einer SiO_2 -Säule (2/35 cm; Benzol) erreicht. Smp. 162° (Methanol oder Äther). NMR. (C_6D_6): 2,50–2,90 (10, *m*), 6,60 (6, *s*), 7,0–7,1 (2, *AA'*), 7,55–7,65 (2, *BB'*). UV. (Heptan): $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$ ($\epsilon = 19 650$), 229 (17 000), 198 (45 600), 186 (63 700); siehe Fig. 5. MS.: *m/e* 372 (M^+ , 96%), 354 (92%), 340 (84%), 324 (58%), 313 (93%), 312 (63%), 281 (86%), 253 (100%), 252 (97%), 229 (38%), 191 (51%), 189 (50%), 165 (45%). IR. (KBr): 3125, 3067, 2985, 1724, 1629, 1610, 1502, 1449, 1389, 1295, 1227, 1183, 1130, 1120, 1010, 962, 939, 848, 772, 752, 735, 714, 703, 654 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372,4) Ber. C 77,40 H 5,41% Gef. C 77,23 H 5,67%

Benzhydryliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptancarbonsäure-(1)-methylester (**17b**). Unter den Bedingungen der Isomerisierung **16a** → **17a** (Pyrex, Fluorenol, Kupfernitratfilterlösung, ca. 10 mMol/350 ml) wird nur eine sehr langsame, im wesentlichen zu polymeren Produkten führende Reaktion von **16b** beobachtet. Ohne Filterlösung ist unter ansonsten gleichen Voraussetzungen **16b** nach ca. 6 Std. total umgesetzt, die NMR.-spektrometrisch abgeschätzte Ausbeute an **17b** ist aber bestenfalls 1%. **17b** kann jedoch leicht durch Chromatographie an einer SiO_2 -Säule (2/35 cm; Benzol) abgetrennt werden. Zuerst wird eine bislang noch nicht eindeutig identifizierte, anscheinend isomere Komponente eluiert (ca. 1–2%), die nicht kristallisierte, die jedoch laut NMR.-Spektrum weitgehend rein ist: NMR. (CCl_4): 2,7 (12, *s*), 4,3 (1, *br. s*), 3,4–3,7 (4, *m*), 6,5 (3, *s*).

Anschließend wird **17b** isoliert; das polymere Material bleibt an der Säule fixiert. Die besten Ausbeuten an **17b** wurden erreicht bei der Belichtung (125-W-Lampe) der auf –50° gekühlten Lö-

sung von 220 mg (0,6 mMol) **16b** in 350 ml Aceton im Pyrex-Gefäss. Nach 1,5 Std. wird wie oben aufgearbeitet. Zuerst erscheint die unbekannt Substanz und gleich anschliessend **17b** (Ausbeute 10–20%). Smp.: 137° (Methanol). NMR. (CCl₄): 2,5–2,9 (10, m), 6,32 (3, s), 7,25–7,4 (2, m), 7,5–7,7 (2, m), 7,8–8,05 (2, m); (C₆D₆): 6,74 (3, s), 7,14 (2, dd), 7,55–7,75 (2, m), 8,1–8,25 (1, m), 8,3–8,5 (1, m). UV. (Äthanol): λ_{max} = 262 nm (ϵ = 18000), 229 (15500); 222 (S, 16000). IR. (KBr): 3058, 3021, 1698, 1493, 1443, 1377, 1364, 1276, 1220, 1176, 1115, 1031, 941, 924, 883, 862, 796, 789, 772, 762, 749, 741, 719, 699, 652 cm⁻¹.

C₂₂H₁₈O₂ (314,3) Ber. C 84,09 H 5,77% Gef. C 84,17 H 5,87%

Benzhydryliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-tetracarbonsäure-(1,5,6,7)-tetramethylester (**17c**). Wie bei der Darstellung von **17a** beschrieben, werden 4,9 g (10 mMol) **16c** belichtet. Nach etwa doppelter Belichtungsdauer ist **16c** völlig umgewandelt; das zuerst ölig-zähe, gelbfarbige Rohprodukt kristallisiert nach Anreiben durch. Dessen NMR.-Spektrum lässt neben **17c** (ca. 80%) ausschliesslich polymeres Material erkennen. Dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol liefert 2,2–2,5 g **17c** (50–55%) in farblosen Kristallen. NMR. (CCl₄): 2,5–2,9 (10, m), 6,30 (12, s), 6,85 (2, s). UV. (Äthanol): λ_{max} = 276 nm (ϵ = 23500), 230 (23000). IR. (KBr): 2941, 1757, 1721, 1493, 1441, 1389, 1337, 1235, 1149, 1031, 819, 756, 707 cm⁻¹.

C₂₈H₂₄O₈ (488,5) Ber. C 68,84 H 4,96% Gef. C 68,90 H 5,08%

Benzyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester (**17d**). Beim Belichten der ätherischen Lösung von 0,42 g (1,4 mMol) **16d** und 0,42 g (2,3 mMol) Fluorenon in 350 ml Äther (–30°, 125-W-Lampe, Pyrexapparat, Kupfernitratfilterlösung) ist nach 50 Min. totaler Umsatz (NMR.) erreicht. Das ölige Rohprodukt wird über eine SiO₂-Säule (2/35 cm; Benzol/CH₂Cl₂ (1:2)) chromatographiert. Nach einer kleinen gelben Vorfraktion wird **17d** eluiert. Nach Umkristallisieren aus CCl₄ farblose Kristalle, Smp. 93°, 80–95 mg (19–23%). NMR. (CCl₄): 2,50–2,90 (5, m), 3,26 (1, br. s), 6,34 (3, s), 6,36 (3, s), 7,0–7,6 (4, m). UV. (Äthanol): λ_{max} = 260 nm (ϵ = 24000). IR. (KBr): 3077, 3030, 2950, 1724, 1493, 1447, 1391, 1361, 1258, 1230, 1205, 1183, 1149, 1129, 1109, 1098, 938, 853, 839, 769, 758, 745, 731, 713, 704 cm⁻¹.

C₁₈H₁₆O₄ (296,3) Ber. C 72,96 H 5,45% Gef. C 72,59 H 5,45%

Benzhydryliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptandicarbonsäure-(1,5) (**17e**). Die Lösungen von 750 mg (2 mMol) **17a** in 12 ml Methanol und von 450 mg KOH in 12 ml Wasser werden vereinigt und 14 Std. bei 20° gerührt. Das ausgefallene Dikalium-Salz wird abfiltriert und in 20 ml Wasser aufgenommen (evtl. Reste von **17a** gehen nicht in Lösung). Man säuert vorsichtig mit konz. HCl an, wobei **17e** sehr fein verteilt, gelartig ausfällt. Man filtriert ab, wäscht mit wenig H₂O nach und trocknet über P₂O₅ bei 25° (0,01 Torr). Smp.: zersetzt sich oberhalb 140° langsam. NMR. (CDCl₃): 0,4–0,8 (2, br. s), 2,5–2,9 (10, m), 7,0–7,30 (4, m). UV. (CH₃CN): λ_{max} = 268 nm (ϵ = 16800), 229 (14600).

C₂₂H₁₆O₄ (344,3) Ber. C 76,74 H 4,68% Gef. C 76,44 H 4,47%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXXVI. Mitteilung: H. Prinzbach, D. Stusche & R. Kitzing, Angew. Chem. 82, 393 (1970).
- [2] S. J. Cristol, J. K. Harrington & M. S. Singer, J. Amer. chem. Soc. 88, 1529 (1966); W. L. Dilling, Chem. Reviews 1966, 373; R. W. Warrener & J. B. Bremner, Rev. Pure Appl. Chemistry 16, 117 (1966); H. Prinzbach, Pure applied Chemistry 16, 17 (1968); H. D. Scharf, Fortsch. chem. Forsch. 11, 216 (1969).
- [3] G. Kaupf & H. Prinzbach, Helv. 52, 956 (1969).
- [4] a) W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani & H. Grüner, Angew. Chem. 79, 54 (1967). b) H. Prinzbach, W. Eberbach & G. Philippossian, Angew. Chem. 80, 910 (1968); S. F. Nelsen & J. P. Gillespie, Tetrahedron Letters 1969, 3259, 5059; R. S. Liu, *ibid.* 1969, 1409.
- [5] H. Prinzbach, M. Arguëlles & E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1507 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel & W. Auge, Chimia 21, 469 (1967); E. Payó, L. Cortés, J. Mantecón, C. Rivas & G. de Pinto, Tetrahedron Letters 1967, 2415; G. S. Hammond & G. R. Ziegler, J. Amer. chem. Soc. 90, 513 (1968); H. Prinzbach & P. Vogel, Helv. 52, 396 (1969); P. Vogel, B. Willhalm & H. Prinzbach, Helv. 52, 584 (1969); H. Prinzbach, P. Vogel, P. Vogel, W. Tochterman & C. Franke, Helv. 51, 911 (1968); G. R. Ziegler, J. Amer. chem. Soc. 91, 446 (1969).

- [6] *H. Prinzbach, R. Fuchs & R. Kitzing*, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux & H. Prinzbach*, *Helv.* **51**, 888 (1968); *R. C. Bansal, A. W. McCulloch & A. G. McInnes*, *Canad. J. Chemistry* **47**, 2391 (1969); *H. Prinzbach, J. Perrelet, G. Kaupp & R. Leute*, *Chem. Ber.* **103**, 2288 (1970).
- [7] *C. D. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4273 (1966); *H. Prinzbach & W. Eberbach*, *Helv.* **50**, 2490 (1967); *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Angew. Chem.* **79**, 1102 (1967); *H. Prinzbach, G. Philippossian & U. Scheidegger*, *Helv.* **53**, 857 (1970); *G. Kaupp & H. Prinzbach*, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [8] *H. Prinzbach, M. Arguëlles, P. Vogel & W. Eberbach*, *Angew. Chem.* **79**, 1103 (1967); *J. Kallos & P. Deslongchamps*, *Canad. J. Chemistry* **45**, 2235 (1967); *H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtlermann & C. Franke*, *Helv.* **51**, 911 (1968).
- [9] *H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing & H. Achenbach*, *Angew. Chem.* **80**, 699 (1968).
- [10] *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3713.
- [11] *H. Prinzbach & J. Rivier*, *Angew. Chem.* **79**, 1101, 1102 (1967).
- [12] *E. D. Bergmann*, *Chem. Reviews*, 1968, 41; *P. Yates*, in «*Advances in Alicyclic Chemistry*», Vol. 2, S. 59, *H. Hart & J. Karabatsos*, Ed., Academic Press, New York 1968.
- [13] *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966).
- [14] *H. Prinzbach, J. Rivier, G. Kaupp & W. Auge*, unpublizierte Versuche.
- [15] *H. Kwart & K. King*, *Chem. Reviews* **1968**, 415.
- [16] *K. Alder & al.*, *Liebigs Ann. Chem.* **566**, 1, 27, 58 (1950).
- [17] *H. Prinzbach & W. Auge*, *Angew. Chem.* **81**, 222 (1969); *W. Auge*, Dissertation, Universität Freiburg, 1970; *M. Basbudak*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1969; *H. J. Herr*, Dissertation, Universität Freiburg.
- [18] *E. W. Garbisch, Jr.*, *Chem. Commun.* **1968**, 332.
- [19] *R. W. King & P. E. Butler*, Abstracts des 142. Meetings der Amer. chem. Soc. **1962**, S. 84 Q.
- [20] *J. C. Davies, Jr. & T. W. Van Auken*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3900 (1965).
- [21] *H. Prinzbach et al.*, in Vorbereitung.
- [22] *D. Dallinga & L. H. Toneman*, *Rec. Trav. chim. Pays Bas* **87**, 805 (1968); dort weitere Literatur.
- [23] *J. A. Berson*, in «*Molecular Rearrangements*», Vol. 1, S. 200, *P. de Mayo*, Ed., Interscience, New York 1963; *R. C. Cookson, J. Dance & M. Godfrey*, *Tetrahedron* **1968**, 1529; *E. R. H. Jones, G. H. Mansfield & M. C. Whiting*, *J. chem. Soc.* **1956**, 4073; *C. F. Wilcox, S. Winstein & N. G. McMillan*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5450 (1960); *R. T. LaLonde, S. Emmi & R. R. Fraser*, *ibid.* **86**, 5548 (1964).
- [24] *G. Kaupp & H. Prinzbach*, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 52 (1969).
- [25] *M. Arguëlles*, Dissertation, Université de Lausanne, 1970; *R. Fuchs*, Dissertation, Université de Lausanne, 1970.
- [26] *J. Rivier*, Dissertation, Université de Lausanne, 1969.
- [27] *P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung*, *Helv.* **52**, 1745 (1969); *N. Bodor, M. J. S. Dewar & S. D. Worley*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 19 (1970). *R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter*, *ibid.* **92**, 706 (1970).
- [28] *M. Saunders*, Dissertation, Harvard University, 1955.
- [29] *R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. von E. Doering, J. F. Coburn, Jr. & M. Pomerantz*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4315 (1968).
- [30] *D. Y. Curtin & Y. J. Hendrickson*, *J. org. Chemistry* **21**, 61 (1956); *R. E. Lyle, E. J. DeWitt & I. C. Pattison*, *ibid.* **21**, 1260 (1956).
- [31] *M. Thyes*, Dissertation, Université de Lausanne, 1970.
- [32] *G. S. Hammond, N. J. Turro & A. Fischer*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4674 (1961); *L. M. Stephenson & G. S. Hammond*, *Angew. Chem.* **81**, 279 (1969).
- [33] *R. Steinmetz*, «*Photochemische Carbocyclo-Additionen*» in *Fortschr. chem. Forsch.* **7**, 445 (1967).
- [34] *M. Joyeux*, Dissertation, Université de Lausanne, 1969.
- [35] *H. Prinzbach, J. Rivier & G. Englert*, *Helv.* **53**, 2219 (1970).
- [36] *C. H. Heathcock & S. R. Poulter*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3766 (1968).
- [37] *H. E. Zimmermann*, *Angew. Chem.* **81**, 45 (1969).
- [38] *H. Prinzbach & M. Thyes*, in Vorbereitung.

