

Michael Kröner

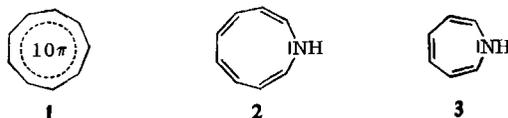
Neue Umlagerungsreaktionen in der Cyclooctatrien-(1.3.5)-Reihe¹⁾

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und der Universität München

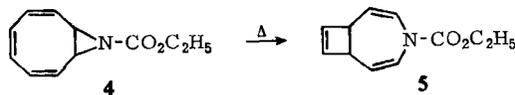
(Eingegangen am 8. April 1967)

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cyclooctatetraen in Benzol entsteht bei 0° neben 5,7-Dibrom-cyclooctadien-(1.3) (10) das 7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (9a), das im Gemisch mit seinem Valenzisomeren 9b in Substanz isoliert wird. Das aus 9a erhaltliche 7-Azido-cyclooctatrien-(1.3.5) (8) lagert sich bei 100° in das 1-[α -Pyrrolyl]-butadien-(1.3) (18) um. Die Benzolsulfonate der 7-Oximino-cyclooctatriene-(1.3.5) 26a, b unterliegen in wäßrigem Aceton bei 20° einer Beckmann-Umlagerung; dabei bildet sich aus dem *syn*-Ester 26a das 8,9-Dihydro-phthalimidin (28a, b), aus dem *anti*-Ester 26b das 8,9-Dihydro-oxindol (30).

Ausgehend vom Cyclooctatetraen gelang kürzlich zwei Arbeitskreisen²⁾ die Synthese des $(4n+2)$ π -Elektronen enthaltenden Cyclononatetraen-Anions (1). Diese Arbeiten regten zu



der Frage nach der möglichen Existenz des mit 1 isoelektronischen 1H-Azonins (2) an, das auch als vinyloges Azepin (3)³⁾ Interesse beansprucht. Als Ausgangsprodukte boten sich Aziridinderivate des Cyclooctatriens-(1.3.5) an. So berichteten 1964 Masamune und Castellucci⁴⁾ über die Darstellung des *N*-Äthoxycarbonyl-9-aza-bicyclo[6.1.0]nonatriens-(2.4.6) (4); dieses lagert sich thermisch nicht zum Azonin- sondern zum Dihydroazepinsystem 5 um:



Boyer und Mitarbb.⁵⁾ fanden im Zusammenhang mit älteren Befunden von Schmidt und Klavehn⁶⁾, daß Cycloalkylazide vom Typ 6 bei der Einwirkung starker Säuren unter N_2 -Eliminierung und Ringerweiterung in cyclische Schiff-Basen 7 übergehen:

¹⁾ Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung am 30. April 1965 in Mainz.

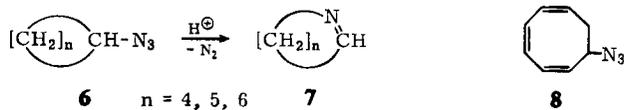
²⁾ Th. J. Katz und P. J. Garrat, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2852 (1963); E. A. La Lancette und R. E. Benson, ebenda **85**, 2853 (1963).

³⁾ K. Hafner und C. König, Angew. Chem. **75**, 89, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 96 (1963); **3**, 165 (1964).

⁴⁾ S. Masamune und N. T. Castellucci, Angew. Chem. **76**, 569 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 582 (1964).

⁵⁾ J. H. Boyer und F. C. Canter, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3287 (1955); J. H. Boyer, F. C. Canter, J. Hamer und R. K. Putney, ebenda **78**, 325 (1956).

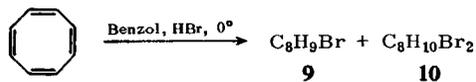
⁶⁾ K. F. Schmidt und W. Klavehn, Dtsch. Reichs-Pat. 583565 (1933), Friedl. **20**, 947 (1935).



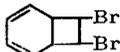
Es lag nahe, diese Reaktion auf das ungesättigte System des 7-Azido-cyclooctatriens-(1.3.5) (**8**) zu übertragen.

A. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cyclooctatetraen in Benzol

Für die Darstellung des Azids **8** war die Synthese des 7-Brom-cyclooctatriens-(1.3.5) (**9a**) erforderlich. Diese Verbindung wurde erstmals von *Sanne* und *Schlichting*⁷⁾ bei der Einwirkung von *N*-Brom-succinimid auf Cyclooctatrien-(1.3.6) (**14**) erhalten, allerdings lediglich als zersetzliches Öl vom Sdp.₁₂ 88–90° charakterisiert. Ein in Benzol bei 0° gelöstes Cyclooctatrienylbromid vermuten auf Grund von Hydrierversuchen *Pettit* und Mitarbb.⁸⁾ als Ergebnis der Einwirkung von Bromwasserstoff auf überschüssiges Cyclooctatetraen in Benzol. Ein erneutes Studium dieser Reaktion bestätigt dies; bei der destillativen Aufarbeitung isoliert man neben einem bromreicheren Produkt der Zusammensetzung C₈H₁₀Br₂ (**10**) als Hauptprodukt ein hellgelbes Öl C₈H₉Br (**9**):



Tab. 1. UV-Spektroskopische Daten von Cyclooctatrienen und Bicyclo[4.2.0]octadienen-(2.4)

Formel	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}	n_D	Lit.	
8	266.5	3600 ^{a)}	1.5414 (20°)		
9	264.5	4120 ^{a)}	1.5850 (20°)		
	11	265	3600 ^{b)}	1.5254 (25°)	9)
	12	274	3340 ^{b)}	1.5035 (25°)	9)
	13	270	3640 ^{b)}	—	10)
	14	265 214	200 ^{b)} 2500 ^{b)}	1.5056 (24°)	9) 11)

a) In *n*-Hexan. b) In Cyclohexan.

7) *W. Sanne* und *O. Schlichting*, *Angew. Chem.* **75**, 156 (1963).

8) *J. L. von Rosenberg jr.*, *J. E. Mahler* und *R. Pettit*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2842 (1962).

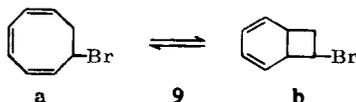
9) *A. C. Cope* und *F. A. Hochstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2515 (1950); *A. C. Cope*, *A. C. Haven jr.*, *F. L. Ramp* und *E. R. Trumbull*, ebenda **74**, 4867 (1952).

10) *A. C. Cope* und *M. Burg*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 168 (1952).

11) *W. Sanne*, *Festschrift Carl Wurster*, S. 80, Ludwigshafen a. Rhein 1960.

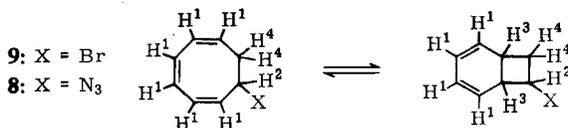
Das UV-Spektrum von **9** schließt eine 1,4-Addition von Bromwasserstoff an Cyclooctatetraen aus (Tab. 1). Vielmehr läßt die auffallende Ähnlichkeit der Spektren von **9**, **11**, **12** und **13** für **9** die Struktur eines Cyclooctatriens-(1.3.5) bzw. Bicyclo-[4.2.0]octadiens-(2.4) erwarten.

Entsprechend der Neigung vieler Cyclooctatriene-(1.3.5), sich mit ihren bicyclischen Valenzisomeren ins Gleichgewicht zu setzen, muß auch für **9** ein Gleichgewicht **9a** \rightleftharpoons **9b** diskutiert werden, dessen Einstellung unter den Destillationsbedingungen



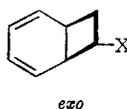
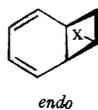
(Sdp._{0.15} 47–49°) offenbar mit mäßiger Geschwindigkeit erfolgt. Man beobachtet nämlich bei der fraktionierten Destillation von **9** – analog den Ergebnissen von *Cope* und Mitarbb.⁹⁾ beim Studium des Isomerenpaares **11** \rightleftharpoons **12** – mit steigender Siedetemperatur eine Zunahme des Brechungsindex bei gleichzeitig steigenden Anteilen an monocyclischem Bromid **9a**. **9** stellt danach ein Gemisch der beiden Formen **9a** und **9b** dar, dessen jeweilige Zusammensetzung aus den NMR-Spektren ermittelt wird. Diese gestatten es, aus dem Intensitätsverhältnis der olefinischen zu den aliphatischen Protonensignalen auf das Komponentenverhältnis zu schließen. Für ein Präparat vom Brechungsindex 1.5850 errechnet sich ein Gehalt von etwa 30% an bicyclischem Bromid (vgl. Tab. 2), wenn man die Messung bei ca. 35° vornimmt.

Tab. 2. τ -Werte und relative Intensitäten der NMR-Signale von **9** und **8** in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard

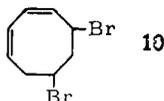


Formel	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	% Bicyclus
9	4.1 (5.6)	5.1 (0.9)	6.5/6.8 (0.3)	7.1 (2.2)	30
8	4.2 (4.8)	5.8 (1.0)	6.5/7.0 (1.1)	7.5 (2.1)	70

Die in Tab. 2 getroffene Zuordnung der 5 Multipletts wird durch folgende Befunde und Überlegungen gestützt: 1) Erwartungsgemäß addieren sich die in Klammern angegebenen relativen Intensitäten der H¹- und H³-Protonen im Rahmen der Fehlergrenze zu 6. 2) Bereitet man das in der Methylengruppe deuterierte Derivat von **9** aus Cyclooctatetraen und Deuteriumbromid, so nimmt im NMR-Spektrum nur die relative Intensität des H⁴-Multipletts bei 7.1 τ um die Hälfte ab. 3) Die beiden Multipletts der H³-Signale, die bei **9** in einem Intensitätsverhältnis von etwa 1 : 9 auftreten, lassen sich möglicherweise auf das gleichzeitige Vorliegen der *endo*- und *exo*-Form zurückführen:



Dem Nebenprodukt **10**, das bei stöchiometrischem Einsatz von Bromwasserstoff und Cyclooctatetraen zum Hauptprodukt wird, kommt auf Grund physikalischer und chemischer Eigenschaften die Struktur eines 5.7-Dibrom-cyclooctadiens-(1.3) zu:



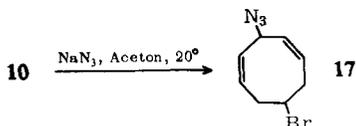
Die 1.3-Dienstruktur wird durch das IR-Spektrum (in Substanz; $2\nu_{C=C}$ -Banden bei 1620 und 1630/cm), vor allem aber durch das UV-Spektrum gestützt. Tab. 3 zeigt dessen Ähnlichkeit mit den UV-Spektren bekannter Cyclooctadiene-(1.3).

Tab. 3. UV-spektroskopische Daten von Cyclooctadienen-(1.3)

Formel		λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}	Lit.
	10	238	5670 ^{a)}	
	15	240	6310 ^{b)}	12)
	16	228	5470 ^{c)}	13)

a) In n-Hexan. b) In Cyclohexan. c) In Äthanol.

Vinylständiges Brom kann durch das NMR-Spektrum ausgeschlossen werden, das 4 Multipletts (zentriert bei 4.1, 5.0, 5.4 und 7.3 τ) im Intensitätsverhältnis 4 : 1 : 1 : 4 aufweist. Die Signale bei 5.0 und 5.4 τ dürften den tert. H-Atomen in 5- bzw. 7-Stellung zuzuordnen sein. Die Verbindung besitzt nur *ein* leicht bewegliches Bromatom: **10** reagiert mit Natriumazid in Aceton bei 20° zu einem Bromcyclooctadienylazid der möglichen Struktur **17**. Das zweite Bromatom läßt sich auch unter verschärften Bedingungen nicht gegen die Azidogruppe austauschen.



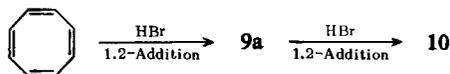
Das UV-Spektrum von **17** in n-Hexan (λ_{\max} 215 m μ ; $\epsilon = 6600$) deutet auf ein durch Allylumlagerung entstandenes Cyclooctadien-(1.4)-Derivat hin. Entsprechend findet sich im NMR-Spektrum von **17** (3 Multipletts bei 4.1, 6.1 und 7.5 τ im Intensitätsverhältnis 4 : 2 : 4) kein Signal, das einem allylständigen tert. H-Atom in α -Stellung zum Halogen zuzuordnen wäre.

Der Ablauf der Reaktion von Bromwasserstoff mit Cyclooctatetraen in Benzol kann demnach folgendermaßen interpretiert werden:

12) A. C. Cope, C. L. Stevens und F. A. Hochstein, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2510 (1950).

13) W. G. Dauben und R. L. Cargill, J. org. Chemistry **27**, 1910 (1962).

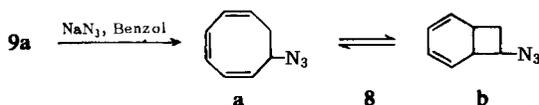
1) Eine doppelte 1.2-Addition führt über das Monobromid **9a** zum Dibromid **10**:



2) Das primär gebildete Monobromid **9a** erleidet bei 0° offenbar keine nennenswerte Valenzisomerisierung zu **9b**; denn nur **9a** kann mit weiterem Bromwasserstoff zu **10** reagieren. Ähnliche Stabilitätsverhältnisse fanden *Huisgen* und *Boche*¹⁴⁾ auch für das labile *trans*-7.8-Dibrom-cyclooctatrien-(1.3.5), dessen Valenzisomerisierung zum bicyclischen System **13** erst oberhalb 0° einsetzt.

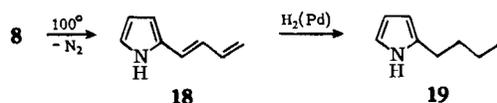
B. Darstellung und Thermolyse von Azido-cyclooctatrien-(1.3.5) (**8**)

7-Brom-cyclooctatrien **9a** setzt sich schon bei 0–20° in Benzol mit Natriumazid fast quantitativ (bezogen auf **9a**) zum Azid **8** um. Zweckmäßig verzichtet man auf vorherige Isolierung von **9**, bei der ja durch teilweise Valenzisomerisierung **9b** gebildet



wird. Die UV-spektroskopischen Daten von **8** gleichen denen des Ausgangsproduktes (vgl. Tab. 1); somit kann eine Allylumlagerung bei der Reaktion **9a** → **8a** ausgeschlossen werden. Die Zusammensetzung des Valenzisomerenmisches **8** hat sich jedoch zugunsten von **8b** geändert. Bei einem Präparat vom Brechungsindex 1.5414 kann man aus dem mit **9** sonst sehr ähnlichen NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2) einen ca. 70proz. Anteil des Bicyclus berechnen.

Eine säurekatalysierte Ringerweiterung von **8** zum Azonin **2** ließ sich bis jetzt nicht verwirklichen. Dagegen war eine überraschend leichte thermische Umlagerung zu beobachten. In siedendem Methylcyclohexan bildet sich dabei aus **8** unter quantitativer



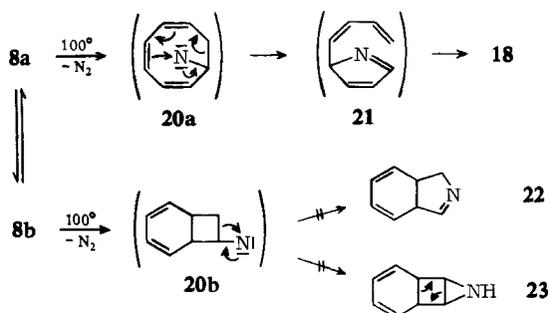
N₂-Eliminierung 1-[α-Pyrrolyl]-butadien-(1.3) (**18**) zu ca. 50%. Die Strukturelemente der neuen, gut kristallisierenden Verbindung lassen sich unschwer aus den Spektren ablesen. Die kräftige γ_{CH}-Bande bei 995/cm im IR-Spektrum (KBr) weist auf eine *trans*-Anordnung der Δ¹-Doppelbindung hin. Die katalytische Hydrierung bei Normaldruck liefert unter Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff 2-Butyl-pyrrol (**19**), das mit einer authent. Probe¹⁵⁾ identisch ist.

Die Umlagerung **8** → **18** kann wie folgt interpretiert werden: zunächst entsteht unter Stickstoffabspaltung ein monocyclisches Nitren¹⁶⁾ **20a**, das sofort elektrophil weiterreagiert und transannular die Doppelbindung in 3-Stellung angreift. In einer cyclischen Elektronenverschiebung könnte dabei ohne Wasserstoffverschiebung das Pyrroleninderivat **21** gebildet werden, das in das energetisch begünstigte **18** übergeht.

¹⁴⁾ R. Huisgen und G. Boche, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1769.

¹⁵⁾ P. A. Cantor und C. A. Vanderwerf, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4158 (1961).

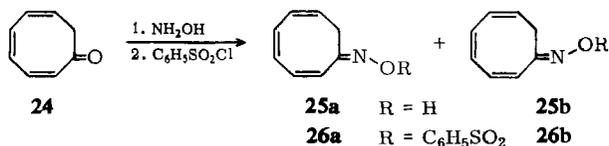
¹⁶⁾ Zur Chemie der Nitrene vgl. R. A. Abramovitch und B. A. Davis, Chem. Reviews **64**, 149 (1964).



Eine Reaktion der bicyclischen Form **8b** scheint weniger plausibel, da sich **20b** zu Isoindolenin (**22**) oder durch Einschlebung in die benachbarte Methylengruppe zum tricyclischen Aziridin **23** stabilisieren sollte. Eine Azonin-Synthese durch Valenzisomerisierung von **23** ist also offenbar auf dem hier eingeschlagenen Wege nicht realisierbar.

C. Beckmann-Umlagerung der *syn/anti*-7-Oximino-cyclooctatriene-(1.3.5) (**25a, b**)

Auf der Suche nach umlagerungsfähigen Cyclooctatrien-(1.3.5)-Derivaten, die für eine Azoninsynthese in Frage kamen, untersuchten wir die Oxime des Cyclooctatrien-(1.3.5)-ons-(7) (**24**) auf ihre Fähigkeit zur Beckmann-Umlagerung. Umlagerungsversuche an α,β -ungesättigten Oximen wurden bisher nur vereinzelt bekannt¹⁷⁾. Die von *Werner* und *Piguet* eingeführte Arylsulfonester-Methode¹⁸⁾ vollzieht sich unter milden Bedingungen. Das von *Cope* und *Tiffany*¹⁹⁾ beschriebene 7-Oximino-cyclooctatrien-(1.3.5) liegt nach Ausweis des NMR-Spektrums (in CCl_4) fast ausschließlich monocyclisch vor. Allerdings handelt es sich um ein schwer trennbares Gemisch der *syn*- und *anti*-Form (in bezug auf die α,β -ständige $C=C$ -Doppelbindung)



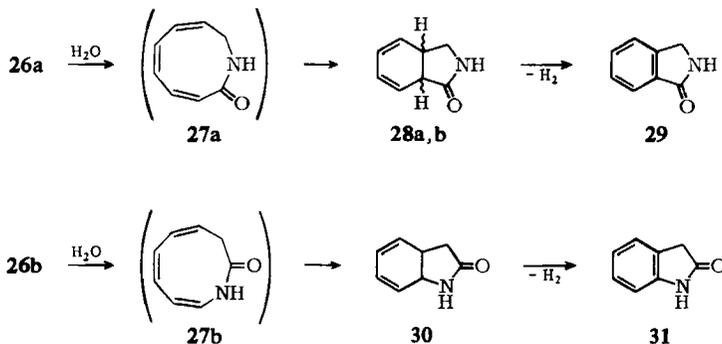
25a und **25b**. Die gemeinsame Veresterung von **25a** + **25b** mit Benzolsulfochlorid in Pyridin liefert zu 91% die Ester **26a** + **26b**. Im NMR-Spektrum dieses Gemisches erscheinen die Signale der Methylenprotonen — analog denen der zugrundeliegenden Oxime — als zwei gut getrennte Dubletts bei 6.75 und 7.0 τ mit gleicher Kopplungskonstante ($J = 7.5$ Hz). Das Spektrum erlaubt, das von den Kristallisationsbedingungen abhängige Isomenverhältnis anzugeben. Die beiden Ester lassen sich gemeinsam, in 60proz. wäßrigem Aceton suspendiert, bei 20° in ein Gemisch von

¹⁷⁾ R. S. Montgomery und G. Dougherty, *J. org. Chemistry* **17**, 823 (1952); E. C. Horning, V. L. Stromberg und H. A. Lloyd, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5153 (1952); F. J. Donat und A. L. Nelson, *J. org. Chemistry* **22**, 1107 (1957).

¹⁸⁾ A. Werner und A. Piguet, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 4295 (1904).

¹⁹⁾ A. C. Cope und B. D. Tiffany, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4158 (1951).

8.9-Dihydro-phthalimidin (**28a**) und 8.9-Dihydro-oxindol (**30**) umlagern, das säulen-chromatographisch an Al_2O_3 aufgetrennt werden kann. Einem dritten, in geringer Menge isolierbaren Isomeren gleicher analytischer Zusammensetzung kommt möglicherweise eine zu **28a** isomere Struktur **28b** mit *cis*- bzw. *trans*-verknüpften Ringen zu.



Der chemische Strukturbeweis für die Umlagerungsprodukte wurde durch Dehydrierungsreaktionen erbracht. **28a** reagiert in Toluol mit Pd bei 100° zu Phthalimidin (**29**), **30** unter gleichen Bedingungen zu Oxindol (**31**). Beide Dehydrierungsprodukte sind nach sorgfältiger säulenchromatographischer Abtrennung zahlreicher wasserstoffreicherer Begleitprodukte mit authent. Proben von **29** und **31** identisch^{20, 21}. Unterbricht man die Umlagerung von **26a** + **26b** nach einigen Stunden, so besteht das zurückgewonnene Ausgangsprodukt nur noch aus dem *anti*-Ester **26b**, der auch durch fraktionierte Kristallisation oder säulenchromatographische Aufarbeitung an Al_2O_3 aus dem Estergemisch sterisch rein isoliert werden kann. Inwieweit die während der Umlagerung gebildete Benzolsulfonsäure das *syn/anti*-Verhältnis der Oximester beeinflusst, bleibt offen. Der schwerer lösliche Ester **26b** ist offenbar säurestabil und lagert sich unter den Versuchsbedingungen wesentlich langsamer um als **26a**. Dabei bildet sich weitgehend reines 8.9-Dihydro-oxindol (**30**). Dieses Ergebnis weist **26b** — unter der Annahme einer *trans*-Umlagerung — als *anti*-Oximsulfonat aus.

Es erscheint möglich, daß bei der Umlagerung der Oximester monocyclische Aza-cyclononatrienone **27a** bzw. **27b** durchlaufen werden, die ihrerseits aus vorgelagerten Azirinderivaten gebildet werden könnten. So diskutieren verschiedene Autoren^{22, 23} auch für die Umlagerungen von Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6)-Derivaten das intermediäre Auftreten von instabilen Cyclononatetraenen, die sofort zu den entsprechenden Dihydroindenen valenzisomerisieren. Ähnliches gilt für die Protonierung des Cyclononatetraen-Anions².

Herrn Professor Dr. K. Hafner danke ich sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeit und für seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danke ich für die Überlassung von Cyclooctatetraen, Fräulein M. Woschée für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

²⁰ A. Oppé, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1099 (1913).

²¹ R. Stollé, J. prakt. Chem. **128**, 1 (1930).

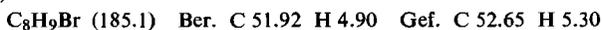
²² E. Vogel, Angew. Chem. **74**, 838 (1962).

²³ K. F. Bangert und V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. **86**, 905, 1159 (1964).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 2 aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 5A und die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 bzw. dem Perkin Elmer R10 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Präparative Operationen, bei denen luftempfindliche Verbindungen beteiligt waren, wurden in N_2 -Atmosphäre vorgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben. Für die Säulenchromatographien diente Al_2O_3 der Firma M. Woelm, Eschwege.

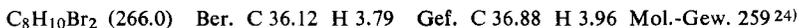
7-Brom-cyclooctatrien-(1.3.5) (9): 145 g (1.40 Mol) frisch dest. *Cyclooctatetraen* wurden auf -10° vorgekühlt und zu 500 ccm 1.4*m* HBr in Benzol gegeben. Nach 40stdg. Aufbewahren im Eisschrank wurde das nicht umgesetzte HBr zusammen mit Benzol zuerst bei 0° , später bei 20° , i. Vak. abgezogen. Vom zurückbleibenden dunklen Öl ließen sich 68 g **9** (53%, bez. auf eingesetztes HBr) vom Sdp._{0.15} 47–49° und n_D^{20} 1.5867 abdestillieren (Lit.¹¹): Sdp.₁₂ 88–90°).



Das temperaturempfindliche Öl lieferte infolge geringer HBr-Abspaltung etwas zu hohe CH-Werte.

IR (in Substanz): $\nu_{C=C}$ 1625, 1600, 1585/cm.

5.7-Dibrom-cyclooctadien-(1.3) (10): Ausgehend von äquimolaren Mengen HBr und *Cyclooctatetraen* erhielt man aus 67.5 g (0.65 Mol) *Cyclooctatetraen* unter sonst gleichen Bedingungen neben 32.5 g **9** (27%) 45 g **10** (52%, bez. auf eingesetztes HBr) vom Sdp._{0.001} 65–69° und n_D^{20} 1.5950.



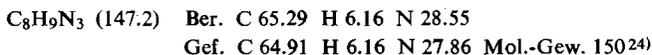
7-Brom-3-azido-cyclooctadien-(1.4) (17): 45 g (169 mMol) **10** wurden in 100 ccm Aceton mit 13.2 g (203 mMol) aktiviertem NaN_3^{25} 48 Std. bei 20° gerührt. Das Salzmisch (167 mMol NaBr neben 35 mMol NaN_3) wurde abfiltriert, die organische Lösung eingengt und aus dem braunen Öl 32 g **17** (83%) vom Sdp._{0.03} 56° und n_D^{20} 1.5633 isoliert.



Das thermisch sehr empfindliche Öl lieferte bisher noch keine exakten C,H,N-Analysen.

IR (in Substanz): ν_{N_3} 2090/cm.

7-Azido-cyclooctatrien-(1.3.5) (8): 145 g (1.40 Mol) frisch dest. *Cyclooctatetraen* wurden wie oben mit HBr umgesetzt und bei 0° z. T. vom Solvens befreit. Die braune Lösung von **9** wurde unter Rühren und Eiswasserkühlung portionsweise mit 45 g (0.69 Mol) aktiviertem NaN_3^{25} versetzt. Man ließ langsam auftauen, so daß nach 6 Std. eine Temperatur von 10° erreicht war. Nach 8stdg. Rühren bei 20° wurde vom NaBr abfiltriert, die Benzollösung eingengt und das Öl bei 10^{-4} Torr/ 20° umkondensiert. Bei der anschließenden Destillation erhielt man 56 g **8** (55%, bez. auf eingesetztes HBr) vom Sdp._{0.85} 42–44° und n_D^{20} 1.5414.



IR (in Substanz): ν_{N_3} 2090/cm.

Thermolyse von 8: 5.5 g **8** wurden in 100 ccm Methylcyclohexan erhitzt. Bei 115° (Ölbad-temp.) entwickelten sich in 3.5 Std. 800 Nccm N_2 (95%). Die anfangs blaßgelbe Lösung

²⁴) Kryoskopisch in Cyclohexan.

²⁵) J. Nelles, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1346 (1932).

schied dabei braunschwarze Niederschläge aus, von denen noch heiß abfiltriert wurde. Aus der orangefarbenen Lösung fielen bei -40° über Nacht 1.9 g (43%) graubraune Schuppen vom Schmp. $40-45^{\circ}$ aus. Die Mutterlauge enthielt neben wenig Umlagerungsprodukt noch Ausgangsmaterial, das säulenchromatographisch an Al_2O_3 abgetrennt wurde. Die Kristalle erwiesen sich nach Sublimation i. Hochvak. und Umkristallisation aus Petroläther als *l*-[α -Pyrrolyl]-butadien-(1.3) (**18**) vom Schmp. $48-51^{\circ}$.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ (119.2) Ber. C 80.63 H 7.61 N 11.76

Gef. C 80.37 H 7.85 N 11.91 Mol.-Gew. 123²⁴)

IR (KBr): ν_{NH} 3355; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1617, 1588; γ_{CH} 995, 902, 893 mit Oberschwingung bei 1800/cm.

UV (n-Hexan): λ_{max} 241, 309.5 m μ ($\epsilon = 5900, 21000$).

NMR (CCl_4): Breites Signal des NH-Protons bei 2.4 τ , 3 Multipletts, zentriert bei 3.3 (2), 4.0 (4) und 4.75 τ (2), von denen das letzte wohl den beiden 4-ständigen Vinylprotonen zugeordnet werden kann.

Katalytische Hydrierung von 18: 761 mg (6.4 mMol) **18** wurden in Methanol in Gegenwart von Pd bei Normaldruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Stdn. waren 285 Nccm H_2 aufgenommen worden (99%, ber. für 2 C=C); nach Filtrieren und Einengen erhielt man 500 mg (64%) *2-n-Butyl-pyrrol* (**19**) vom Sdp.₁₂ 82.5° und n_D^{28} 1.4872 (Lit.¹⁵): Sdp.₂₄₋₂₅ $90-91^{\circ}$; n_D^{28} 1.4854). Unabhängig synthetisiertes *2-n-Butyl-pyrrol*¹⁵) lieferte identische IR-, UV- und NMR-Spektren.

Benzolsulfonat des anti-7-Oximino-cyclooctatriens-(1.3.5) (26b): 7.8 g (58 mMol) des *syn/anti-Oxims 25a + 25b* in 50 ccm Pyridin wurden bei 0° innerhalb weniger Minuten mit 10.2 g (58 mMol) *Benzolsulfochlorid* versetzt. Man ließ die Temp. auf 20° ansteigen und verdünnte nach 30 Min. mit 50 ccm absol. Äther, um noch gelöstes Pyridinhydrochlorid auszufällen. Die filtrierte orangefarbene Lösung wurde eingengt, in 50 ccm absol. Äther aufgenommen, filtriert und mit 50 ccm Petroläther versetzt, woraufhin Kristallisation eintrat: 14.4 g (91%) Estergemisch **26a + 26b** vom Schmp. $45-65^{\circ}$. Nach Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. II) wurde mit Petroläther/Äther (1:1) der reine *anti-Ester 26b* vom Schmp. $70-72^{\circ}$ eluiert. **26b** ließ sich auch durch fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (275.3) Ber. C 61.07 H 4.76 N 5.09

Gef. C 61.31 H 4.73 N 5.09 Mol.-Gew. 280²⁴)

IR (CHCl_3): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1616/cm; das Spektrum wird von den Banden der Benzolsulfogruppe beherrscht.

Das UV-Spektrum (n-Hexan) setzt sich aus den Absorptionsbanden des zugrundeliegenden Oxims (λ_{max} 222, 287 m μ) und der Benzolsulfogruppe (λ_{max} 258, 265, 272 m μ) zusammen.

Gemeinsame Umlagerung der syn/anti-Oxim-benzolsulfonate 26a + 26b: 7.75 g (28.2 mMol) des *Oximester-Gemisches* vom Schmp. $45-65^{\circ}$ wurden in 50 ccm Aceton und 75 ccm Wasser suspendiert und 17 Stdn. bei 20° gerührt. Die nicht gelösten Kristalle (2.25 g, 8.2 mMol) erwiesen sich nach dem Abtrennen und Waschen mit Wasser als reiner *anti-Ester 26b*. Das Fortschreiten der Reaktion ließ sich durch Titration der bei der Umlagerung gebildeten Benzolsulfonsäure verfolgen; nach 17 Stdn. waren 5.5 g (20 mMol) Oximester umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit NaCl gesättigt und 5mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die getrocknete äther. Lösung ergab nach dem Einengen 2.2 g eines kristallinen Rückstandes (82%, bez. auf umgesetzten Oximester), der sich als ein Gemisch verschiedener Lactame erwies. Nach 2maligem Extrahieren mit je 25 ccm siedendem Äther blieben 0.6 g farblose Kristalle zurück, die durch Umkristallisation

aus Benzol/Petroläther-Gemischen oder durch Sublimation i. Hochvak. bei 60–80° gereinigt werden konnten; Schmp. 115.5–117.5°.

C_8H_9NO (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36
Gef. C 71.09 H 6.84 N 10.17 Mol.-Gew. 139.26)

Die Spektren dieser Verbindung stehen im Einklang mit der Struktur eines 8.9-Dihydro-oxindols (30).

IR (KBr): ν_{NH} 3190; $\nu_{C=O}$ 1685, 1645, Schulter bei 1720/cm.

UV (Methanol): λ_{max} 260, 267 m μ ($\epsilon = 5540, 5260$).

Im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) findet sich ein breites Signal bei 2.2 τ (1) für das NH-Proton, ein Multiplett bei 4.25 τ (4) für die olefinischen Protonen, ein Dublett ($J = 10$ Hz), mit zusätzlicher Feinstruktur, bei 5.5 τ (1) für das N-benachbarte Brückenproton und zwei weitere Multipletts bei 6.8 (1) und 7.5 τ (2) für die restlichen Protonen.

Die Ätherextrakte des Rohkristallises enthielten 2 stereoisomere 8.9-Dihydro-phthalimidine, die säulenchromatographisch an Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. II) getrennt wurden. Beim Eluieren mit Methylchlorid erhielt man zuerst in kleinerer Menge das Lactam **28b** vom Schmp. 100–102°:

C_8H_9NO (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 71.29 H 6.87 N 10.24

IR (KBr): ν_{NH} 3210; $\nu_{C=O}$ 1685, 1655/cm.

UV (n-Hexan): λ_{max} 251, 257, 266 und Schulter bei 275 m μ .

Als Hauptprodukt wurde das etwas schwerer eluierbare Lactam **28a** gewonnen, das aus Petroläther bei 69–70° schmolz.

C_8H_9NO (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 71.64 H 6.85 N 10.53

Das UV-Spektrum ist in der Lage der Absorptionen mit dem des Isomeren **28b** identisch; das IR-Spektrum zeigt kleine Abweichungen im Bereich der CH-Deformations- und Gerüstschwingungen.

Umlagerung des anti-Oxim-benzolsulfonats 26b: 1.0 g **26b**, in 10 ccm Aceton gelöst, wurde nach Zusatz von 15 ccm Wasser 48 Stdn. bei 20° geschüttelt und die hellgelbe Lösung aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Man erhielt 0.45 g (91%) 8.9-Dihydro-oxindol (30) vom Schmp. 113–116.5° (aus Äther).

Dehydrierung des Lactams 28a: 197 mg **28a** wurden in 3 ccm Toluol mit einer Spatelspitze Pd-Mohr unter Rühren 1 Stde. in N_2 -Atmosphäre auf 100° erhitzt. Danach setzte man 10 ccm Methylcyclohexan zu und engte nach Filtration die Mutterlauge zur Trockne ein. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden an Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. III) chromatographiert und mit Methylchlorid in 15 Fraktionen von je 25 ccm aufgetrennt; die Eluate 9–11 lieferten nach dem Einengen Kristalle vom Schmp. 147–150°, die nach Schmp., Misch-Schmp. und UV-Spektrum identisch mit unabhängig synthetisiertem Phthalimidin (**29**)²⁰⁾ sind.

Dehydrierung des Lactams 30: 185 mg **30** wurden wie **28a** mit Pd-Mohr dehydriert. Bei der säulenchromatograph. Aufarbeitung wurden 11 Methylchlorid-Eluate von je 30 ccm erhalten, von denen die Fraktionen 4–7 nach Einengen Kristalle vom Schmp. 124.5–125.5° lieferten. Sie sind nach Schmp., Misch-Schmp. und UV-Spektrum identisch mit unabhängig synthetisiertem Oxindol (**31**)²¹⁾.

²⁰⁾ Osmometrisch in Aceton.