

Manfred Martin und Wolfgang R. Roth

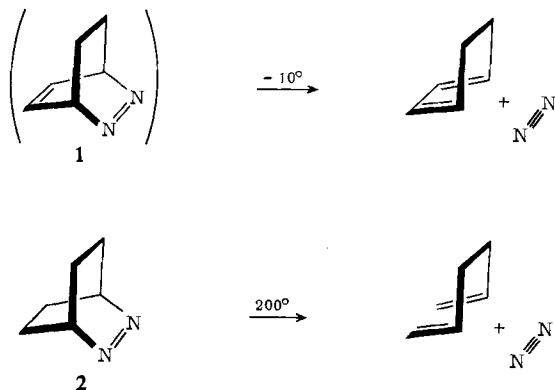
Synthese und Thermolyse von 6.7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]-nonen-(6)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 20. August 1968)

Die Synthese von 6.7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(6) (**4**) gelingt ausgehend vom Cycloheptatrien-(1.3.5) mit einer Ausbeute von 45%. Bei 25° zerfällt **4** in Cycloheptadien-(1.4) und Stickstoff.

*Askani*¹⁾ hat sich vergeblich um die Synthese des 2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octadiens-(2.5) (**1**) bemüht. Der Autor isolierte immer nur dessen Zerfallsprodukte, Cyclohexadien-(1.3) und Stickstoff. Auf der anderen Seite ist 2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(2) (**2**) eine recht stabile Verbindung, die erst bei Temperaturen um 200° in Hexadien-(1.5) und Stickstoff zerfällt²⁾. Für diese Reaktion konnte aufgrund der Stereochemie des Zerfalls *exo.exo*- sowie *endo.endo*-markierter Derivate gezeigt werden, daß es sich hier nicht um einen symmetrieerlaubten Synchronprozeß handelt, sondern daß eine mehrstufige Reaktion vorliegt³⁾.

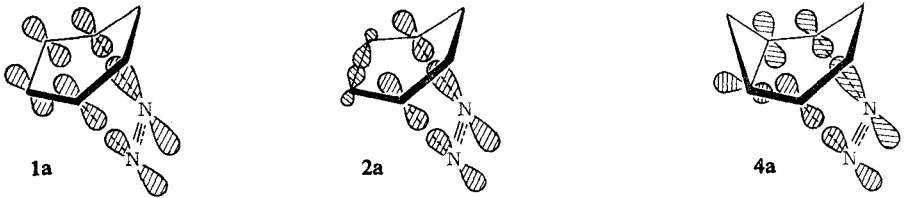


Bedingt durch die Geometrie des Bicyclo[2.2.2]octen-Gerüsts ist augenscheinlich beim Zerfall von **2** im Gegensatz zu **1** die Delokalisation im Übergangszustand weitgehend sterisch inhibiert. Im Übergangszustand **2a** steht die sich öffnende C—C-Bindung nahezu senkrecht auf den Achsen der beiden C—N-Bindungen; in **1a** haben wir dagegen eine praktisch parallele Anordnung der beteiligten π - und σ -Orbitale vorliegen.

¹⁾ R. Askani, Chem. Ber. 98, 2551 (1965).

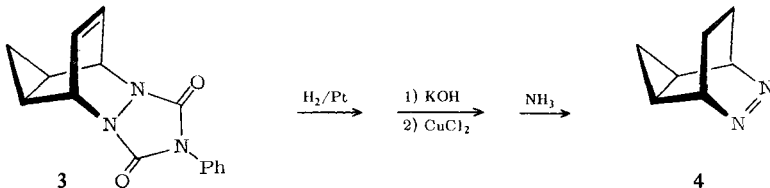
²⁾ S. G. Cohen und R. Zand, J. Amer. chem. Soc. 84, 586 (1962).

³⁾ W. R. Roth und M. Martin, Tetrahedron Letters [London] 39, 3865 (1967).



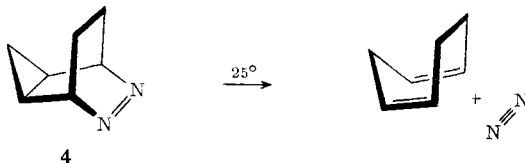
Unter diesem Gesichtspunkt ist die thermische Stabilität des 6,7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonens-(6) (**4**) von Interesse. Dank der besonderen Bindungsverhältnisse im Cyclopropanring sollte diese Verbindung bei ihrem Zerfall eine Zwischenstellung zwischen **1** und **2** einnehmen. Im Übergangszustand **4a** sollte die bei **2a** beobachtete sterische Inhibierung der Delokalisation weitgehend aufgehoben sein.

Die Synthese von **4** erfolgte, ausgehend von dem aus Cycloheptatrien-(1,3,5) und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-(3,5) gewonnenen Diels-Alder-Addukt **3**⁴⁾, in Analogie zu früheren Arbeiten³⁾. Katalytische Hydrierung, alkalische Verseifung, Decarboxylierung und Oxydation mit Kupfer(II)-chlorid führte zu einem stabilen Cu-Komplex, aus dem die Diazaverbindung **4** mit wäßrigem Ammoniak bei 0° in Freiheit gesetzt wurde. Durch Umkristallisieren aus Pentan bei -50° wurde evtl. gebildetes Cycloheptadien-(1,4) entfernt.



Die Struktur von **4** ergibt sich eindeutig aus dem Syntheseweg und den Thermolyseprodukten: Cycloheptadien-(1,4) und Stickstoff. Im Einklang mit der für **4** postulierten Struktur eines 6,7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonens-(6) stehen auch die im Versuchsbericht beschriebenen NMR- und IR-Spektren.

Lösungen von **4** zerfallen bereits bei Raumtemperatur langsam in Cycloheptadien-(1,4) und Stickstoff⁵⁾. Ein gleichartiger Zerfall erfolgt auch bei photochemischer Anregung (Äther, -60°).



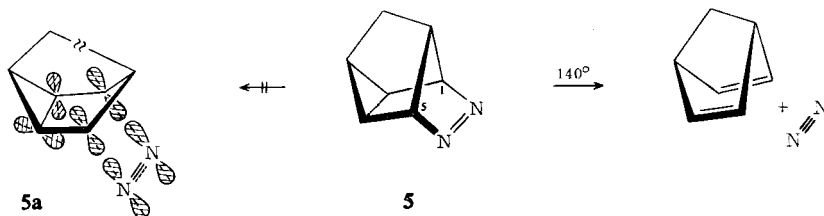
⁴⁾ R. C. Cooksen, S. S. H. Gilanie und I. D. R. Skvens, *Tetrahedron Letters* [London] **14**, 615 (1962).

⁵⁾ Diese sehr glatt verlaufende Reaktion besitzt auch präparatives Interesse, zumal Cycloheptadien-(1,4) auf anderen Wegen nur schwer zugänglich ist⁶⁾. Für eine auf das Dien ausgerichtete Synthese kann auf eine Isolierung von **4** verzichtet werden. Ferner empfiehlt sich dann die Oxydation des intermediären Hydrazins mit Quecksilberoxid anstelle von Kupfer(II)-chlorid^{1,2)}.

⁶⁾ E. Vogel, K. H. Ott und K. Gajek, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961); W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* [London] **19**, 715 (1963).

Angesichts der sehr unterschiedlichen Thermolysebedingungen für **2** und **4** und der nur geringen Stabilisierung, die ein Radikal durch einen benachbarten Cyclopropanring erfährt⁷⁾, wird für den Zerfall von **4** ein Mehrstufen-Prozeß, wie er für **2** nachgewiesen wurde³⁾, unwahrscheinlich. Stattdessen wird eine synchrone Reaktion im Sinne einer 2+2+2-Retrocycloaddition⁸⁾ nahegelegt. In der Tat scheint also die sterische Resonanzbehinderung, die einem synchronen Zerfall von **2** im Wege steht, in **4** weitgehend beseitigt zu sein.

In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit der analogen Zerfallsreaktion des strukturell verwandten 6,7-Diaza-tetracyclo[3.2.1^{3,8}.0^{2,4}.0^{2,4}]nonens-(6) (**5**) von Interesse. Trotz der größeren Ringspannung des Moleküls erfolgt die Stickstoffabspaltung hier erst bei 140°⁹⁾. Durch die Methanobrücke wird eine Einebnung des Systems verhindert, und damit bleibt die Rehybridisierung der Brückenkopf-atome C-1 und C-5, die eine Voraussetzung für einen synchronen Zerfall im Sinne eines Übergangszustands **5a** ist, unbedeutend¹⁰⁾.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung durch Sachmittel und dem *Studentenwerk der Universität Köln* für ein Stipendium an M. Martin.

Beschreibung der Versuche

6,7-Diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(6) (**4**): 6,1 g des aus Cycloheptatrien-(1.3.5) und 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-dion-(3.5) dargestellten Diels-Alder-Adduktes **3**⁴⁾ wurden in 600 ccm Tetrahydrofuran mit 700 mg PtO₂ versetzt und bis zur Sättigung *hydriert*. Der nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand (Schmp. 147° aus Aceton) wurde mit 12 g Kaliumhydroxid in 30 ccm Äthylenglykol 30 Min. unter Luftausschluß auf 160° erhitzt. Nach Versetzen mit 15 ccm Wasser wurde 5mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten Ätherextrakte wurde schnell abgezogen und der Rückstand in 200 ccm Wasser gelöst. Bei Zugabe dieser Lösung zu einer Lösung von 15 g CuCl₂·2H₂O in 200 ccm Wasser und 2 ccm verd. Salzsäure fielen im Verlauf von 3–4 Stdn. 4,6 g eines roten Komplexes aus. Nach Waschen mit wenig Wasser, Äthanol und Äther wurden 500 mg dieses Komplexes bei 0° in 30 ccm gesätt. wäßr. Ammoniak unter

⁷⁾ W. R. Roth und K. Enderer, in Vorbereitung.

⁸⁾ R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

⁹⁾ R. M. Moriarty, J. org. Chemistry **28**, 2385 (1963).

¹⁰⁾ Man sollte dann erwarten, daß eine Öffnung der Methanobrücke die Stickstoffabspaltung erleichtert, eine Voraussage mit deren Prüfung wir beschäftigt sind.

Schütteln gelöst und so schnell wie eben möglich 3 mal mit je 20 ccm eiskaltem Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und hinterließen nach dem Abziehen des Lösungsmittels 150 mg (51 %, bez. auf **3**) farblose Kristalle. Die aus Pentan bei -50° umkristallisierte Substanz zersetzt sich unscharf zwischen 25 und 30° und zeigt im NMR-Spektrum (CCl_4 , -10°) drei Signalgruppen: ein breites Singulett der Brückenkopfprotonen bei τ 4.8, ein 6 Protonen entsprechendes Multiplett bei τ 9.3 und das AB-Spektrum der beiden sekundären Cyclopropanprotonen zentriert um τ 9.9. Das IR-Spektrum (CCl_4 , -10°) zeigt intensive Banden bei 3010, 2960, 1330, 1250, 1138, 1088, 1025 und 930/cm.

Thermolyse: Eine Lösung von 200 mg **4** in 5 ccm Pentan wurde über Nacht stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0° erwies sich der Rückstand durch sein IR- sowie NMR-Spektrum als reines *Cycloheptadien-(1.4)*⁶.

[391/68]