

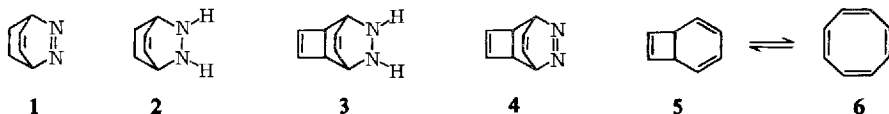
Rainer Askani

## Eine neue Bildungsweise von Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7)\*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität (Techn. Hochschule) Karlsruhe  
(Eingegangen am 17. März 1969)

Die aus Cyclooctatetraen und Azodicarbonsäure-diäthylester über mehrere Stufen zugängliche Hydrazoverbindung **3** liefert bei der Dehydrierung an Stelle der Azoverbindung **4** Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) (**5**). Die leicht erfolgende Stickstoffeliminierung aus **4** wird mit einem elektrocyclischen Mechanismus im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion erklärt.

Wie schon früher beschrieben<sup>1)</sup>, erfolgt beim Versuch der Darstellung von 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octadien-(2.5) (**1**) durch Dehydrierung der Hydrazoverbindung **2** bei  $-5$  bis  $-10^\circ$  bereits Stickstoffabspaltung aus dem intermediär anzunehmenden **1** unter Bildung von Cyclohexadien-(1.3). Zur Klärung der Frage, inwieweit diese leicht stattfindende Stickstoffeliminierung für Derivate des 3,6-Dihydro-pyridazins typisch ist, war auch die Dehydrierung der Hydrazoverbindung **3** von Interesse, da die hierbei zu erwartende Azoverbindung **4** bei einem **1** analogen Reaktionsverhalten das Bicyclooctatrien **5** liefern sollte.



Nach den Untersuchungen von *Huisgen*<sup>2)</sup> und *Vogel*<sup>3)</sup> steht **5** mit Cyclooctatetraen (**6**) in einem valenztautomeren Gleichgewicht, welches bei Raumtemp. weitgehend auf der Seite von **6** liegt; bei  $0^\circ$  beträgt die Halbwertszeit der Umwandlung von **5** nach **6** 14 Minuten.

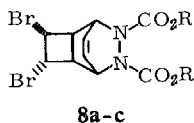
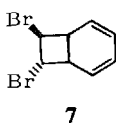
Die Synthese von **3** gelang durch Enthalogenerierung und decarboxylierende Verseifung des aus „Cyclooctatetraen-dibromid“ **7** und Azodicarbonsäure-diäthylester zugänglichen Adduktes **8b**. Zur Halogenabspaltung aus **8** ließen sich sowohl verkupfertes Zink als auch Lithiumamalgam verwenden, wobei allerdings im Falle von Zink die Ausbeuten bei größeren Ansätzen stark zurückgingen. Die bei der Enthalogenerierung von **8a** und **8c** entstehenden Ester sind schwer zu reinigen. Zur Charakterisierung wurde **3** in das Dibenzoylderivat übergeführt, welches bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff das Dibenzoylderivat der Hydrazoverbindung **11** ergab.

\*) Auszug aus der Dissertat. R. Askani, Techn. Hochschule, Karlsruhe 1965.

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

2) R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. **76**, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 83 (1964).

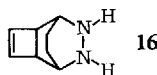
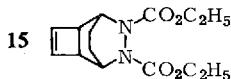
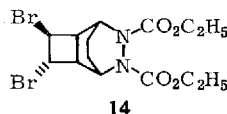
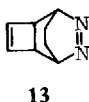
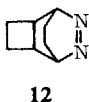
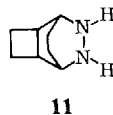
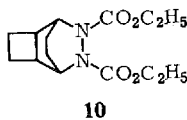
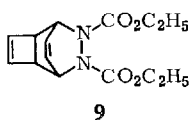
3) E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, Angew. Chem. **76**, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 442 (1964).



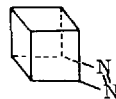
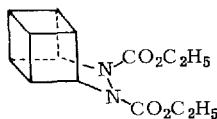
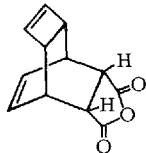
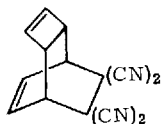
**a:** R = CH<sub>3</sub>

**b:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**c:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>



Bei der Dehydrierung von **3** mit Mangandioxid bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  in *n*-Hexan trat sofort Stickstoffentwicklung ein. Das Reaktionsprodukt wurde durch das UV-Spektrum, die quantitative Umlagerung bei Raumtemperatur zu Cyclooctatetraen, die Hydrierung zu Bicyclo[4.2.0]octan sowie die Reaktion bei  $0^\circ$  mit Tetracyanäthylen und Maleinsäureanhydrid zu den Addukten **17** bzw. **18** als Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) (**5**) charakterisiert. Ein Versuch zur Isolierung von **5** in Substanz wurde nicht unternommen. Bei Raumtemperatur lieferte die Dehydrierung von **3** als einzig nachweisbares Reaktionsprodukt Cyclooctatetraen.



Im Gegensatz zu **4** ließen sich die Azoverbindungen **12** und **13** aus **8b** über **9**, **10** und **11** bzw. über **14**, **15** und **16** in guten Ausbeuten herstellen; es handelt sich hierbei um stabile Produkte, welche um  $140^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Die Ursache für den sofortigen Zerfall der bei der Dehydrierung von **3** als Zwischenprodukt anzunehmenden Azoverbindung **4** ist demnach die zu den Stickstoffatomen „allylständige“ Doppelbindung. Diese ermöglicht die Stickstoffabspaltung im Sinne einer nach Woodward und Hoffmann<sup>4)</sup> thermisch erlaubten electrocyclicen Reaktion, was auch vor kurzem von Berson<sup>5)</sup> am Beispiel substituierter 3.6-Dihydro-pyridazine gezeigt werden konnte.

4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

5) J. A. Berson und S. S. Olin, J. Amer. chem. Soc. **91**, 778 (1969).

Die in guten Ausbeuten ablaufende Photoisomerisierung von **9** zu der Käfigverbindung **19** spricht für eine **17** und **18** entsprechende *syn*-Lage von Cyclobutenring und Äthylenbrücke in den hier beschriebenen tricyclischen Diazaverbindungen. Decarboxylierende Verseifung von **19** und Oxydation der so erhaltenen Hydrazoverbindung lieferte die stabile Azoverbindung **20**.

Herrn Professor Dr. R. Criegee danke ich sehr herzlich für sein Interesse und für die Unterstützung der Arbeit.

Dank gilt auch der *Fritz Thyssen-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für die Überlassung des Cyclooctatetraens.

### Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen (Tetramethylsilan als innerer Standard).

*trans*-3.4-Dibrom-7.8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decen-(9)-dicarbonsäure-(7.8)-dimethylester (**8a**): 25 g Azodicarbonsäure-dimethylester<sup>6)</sup> in 100 ccm Benzol wurden tropfenweise zu einer bei 70–80° gehaltenen Lösung von 45 g Dibromid **7**<sup>7)</sup> in 200 ccm Benzol gegeben. Man ließ noch 2 Stdn. bei 70°, dann über Nacht bei Raumtemp. stehen und entfernte das Lösungsmittel am Schnellverdampfer. Beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierte **8a**. Aus dem zerkleinerten Kristallkuchen wurde nicht umgesetzter Azoester mehrmals mit Petroläther, dem man wenig Essigester zugesetzt hatte, extrahiert. Ausb. 60 g (86%), Schmp. 147–148° (aus Essigester/Petroläther 3 : 1).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (410.1) Ber. C 35.14 H 3.45 N 6.83 Gef. C 35.02 H 3.48 N 6.94  
IR (KBr): 1700, 1730/cm.

*trans*-3.4-Dibrom-7.8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decen-(9)-dicarbonsäure-(7.8)-diäthylester (**8b**): 30 g Azodicarbonsäure-diäthylester<sup>8)</sup> in 100 ccm Benzol wurden wie oben mit 45 g **7** in 200 ccm Benzol umgesetzt. Zum Herauslösen des überschüss. Azoesters genügte reiner Petroläther. Ausb. 71 g (94%), Schmp. 120–121° (aus Essigester/Petroläther 3 : 1).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (438.1) Ber. C 38.38 H 4.14 Br 36.48 N 6.39  
Gef. C 38.53 H 4.27 Br 36.56 N 6.20

IR (KBr): 1700, 1720/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8.80 (doppeltes t, *J* = 7 Hz) Ester-CH<sub>3</sub>, 6.72 (m) H an C-2 und C-5, 6.03 (doppeltes q, *J* = 7 Hz) Ester-CH<sub>2</sub>–, 5.70–4.95 (m) >CHBr und >CH–N–, 3.50 (m) olefinische Protonen, Verh. 6 : 2 : 4 : 4 : 2.

*trans*-3.4-Dibrom-7.8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decen-(9)-dicarbonsäure-(7.8)-dibenzylester (**8c**): Wie oben beschrieben, wurde die Lösung von 25 g Azodicarbonsäure-dibenzylester<sup>9)</sup> in 50 ccm Benzol mit der Lösung von 23 g **7** in 100 ccm Benzol umgesetzt. Nicht umgesetzter Azoester wurde mit Petroläther entfernt. Ausb. 45 g (95%), Schmp. 110–112° (aus Essigester/Petroläther 3 : 1).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (562.3) Ber. C 51.27 H 3.94 N 4.98 Gef. C 51.27 H 3.84 N 5.09  
IR (KBr): 1700/cm.

<sup>6)</sup> O. Diels und M. Paquin, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2007 (1913).

<sup>7)</sup> A. C. Cope und M. Burg, J. Amer. chem. Soc. **74**, 168 (1952).

<sup>8)</sup> N. Rabjohn, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 375.

<sup>9)</sup> G. W. Kenner und R. J. Stedman, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2089.

7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decadien-(3.9)-dicarbonsäure-(7.8)-diäthylester (9)

a) *Enthalogenierung mit Zink*: 6.0 g **8b** wurden in 150 ccm absol. THF mit 6 g verkupferten Zink<sup>10)</sup> 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Zinks und Zinkbromids entfernte man das THF am Schnellverdampfer, nahm mit 100 ccm Äther auf und schüttelte diesen 3 mal mit je 100 ccm Wasser aus, wobei beim ersten Male einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt worden waren. Nach dem Trocknen lieferte die Vakuumdestillation 2.6 g (68%) **9** vom Sdp.<sub>0.05</sub> 117–118°,  $n_D^{20}$  1.5065.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.59 H 6.72 N 10.21

IR (CCl<sub>4</sub>): 1700, 1750/cm.

NMR (1,2-Dichlor-benzol, 130°):  $\tau$  9.00 (t,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>3</sub>, 7.17 (m) tertiäre Protonen, 6.17 (q,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>2</sub>–, 5.40 (m) >CH–N–, 4.47 (s) olefinische Protonen am Vierring, 4.28 (m) olefinische Protonen der Brücke, Verh. 6:2:4:2:2:2.

b) *Enthalogenierung mit Lithiumamalgam*: Die Lösung von 20 g **8b** in 400 ccm absol. THF wurde 12 Stdn. mit Lithiumamalgam, hergestellt aus 200 g Quecksilber und 1.5 g Lithium, geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Stoffe wurde analog a) aufgearbeitet. 9.0 g (72%) **9**.

7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decadien-(3.9) (**3**): 8.0 g **9** wurden mit 10 g Kaliumhydroxid in 75 ccm 96proz. Äthanol 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Kaliumcarbonats und Abdestillieren des Alkohols gab man zum Rückstand 10–15 ccm Wasser und extrahierte mehrmals mit insgesamt 200 ccm Äther. Der nach Entfernen des Äthers verbleibende Kristallbrei lieferte bei der Sublimation (2 Torr/70–80° Badtemp.) 3.0 g (78%) **3** in farblosen Kristallen mit einem Schmelzintervall von 80–90°. Sämtliche Operationen wurden unter Sauerstoffausschluß ausgeführt.

*Dibenzoylderivat von 3*: Zu 1.0 g **3** in 20 ccm 10proz. Natronlauge ließ man bei 0° 8 ccm Benzoylchlorid tropfen. Nach 2 Stdn. bei 0° konnten mit Chloroform 1.3 g (51%) Dibenzoylderivat extrahiert werden. Schmp. 158–159° (aus Essigester/Hexan 1:1).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (342.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.17 H 5.44 N 8.38

IR (KBr): 1640, 1670/cm.

*Hydrierung des Dibenzoylderivats von 3*: Das Dibenzoylderivat wurde in Essigester über Pd/C (5proz.) bei Raumtemperatur bis zur Sättigung hydriert, wobei 2.06 Mol H<sub>2</sub>/Mol aufgenommen wurden. Ausb. 82% Dibenzoylverb. von **11**, Identifizierung durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

*Dehydrierung von 3*: 0.5 g **3** wurden in 50 ccm n-Hexan suspendiert und bei –10 bis –15° mit 4 g Mangandioxid versetzt. Nach 30 Min. wurde auf –78° gekühlt und von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert. Die so erhaltene farblose Lösung zeigte ein UV-Maximum bei 275 nm; bei Annahme von  $\epsilon = 3100^3)$  betrug die Ausbeute an **5** 60–70%. Erwärmen der Lösung auf 10° führte zum Verschwinden dieser UV-Absorption, und gaschromatographisch (PPG-Golay, 100°) konnte dann neben dem Lösungsmittel nur Cyclooctatetraen nachgewiesen werden. Ähnlich lieferte die Dehydrierung von **3** bei Raumtemperatur ausschließlich Cyclooctatetraen (Ausb. 75–80%).

*Hydrierung von 5*: Eine wie oben erhaltene Lösung von **5** in n-Hexan wurde mit demselben Vol. Methanol versetzt und über Pd/C (5proz.) anfangs bei –5°, später bei Raumtemp., bis zur Sättigung hydriert, wobei 3.1–3.2 Mol H<sub>2</sub>/Mol (bez. auf **3**) aufgenommen wurden. Ein Vergleich der gaschromatograph. Retentionszeiten (PPG, 100°) mit authent. Proben zeigte, daß bei der Hydrierung Bicyclo[4.2.0]octan und Cyclooctan etwa im Verhältnis 3:1 entstanden waren.

<sup>10)</sup> G. F. Hennion und J. J. Sheehan, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1964 (1949).

**Reaktion von 5 mit Tetracyanäthylen:** Zu **5** in n-Hexan ließ man bei  $-10^\circ$  eine ätherische Lösung von Tetracyanäthylen tropfen. Das Addukt **17** ließ sich in 30–35proz. Ausb. abfiltrieren. Schmp.  $249-250^\circ$  (Zers.) (aus Essigester/Petroläther 2:1), Lit.<sup>11)</sup>:  $249^\circ$  (Zers.), keine Schmp.-Depression mit authent. Probe.

**Reaktion von 5 mit Maleinsäureanhydrid:** Eine Lösung von **5** in n-Hexan wurde bei  $0^\circ$  mit einer ätherischen Lösung von Maleinsäureanhydrid versetzt. Nach 15 Min. konnte **18** in etwa 10proz. Ausb. abfiltriert werden. Schmp.  $168^\circ$  (subl.), Lit.<sup>12)</sup>:  $168^\circ$ , keine Schmp.-Depression mit authent. Probe.

**7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decan-dicarbonsäure-(7.8)-diäthylester (10):** 35 g **9** wurden in 250 ccm Methanol über Pd/C (5proz.) bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert, wobei 2.05 Mol  $H_2$ /Mol aufgenommen wurden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators lieferte die Vakuumdestillation 31 g (88%) **10** vom Sdp.<sub>0.08</sub>  $132-133^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4980.

$C_{14}H_{22}N_2O_4$  (282.3) Ber. C 59.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 59.49 H 7.90 N 10.19

IR (CCl<sub>4</sub>): 1700, 1740/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.78 (t,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>3</sub>, 8.50–7.00 (m) —CH<sub>2</sub>— und tertiäre Protonen, 5.93 (q,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>2</sub>— und darunter Multiplett für  $\text{>CH-N}$ , Verh. 6:10:6.

**7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decan (11):** 8.0 g **10** wurden umgesetzt, wie für **3** beschrieben. 2.9 g (74%) **11** mit Schmelzintervall  $80-90^\circ$ .

**Dibenzoylderivat von 11:** Darstellung analog dem Dibenzoylderivat von **3**. Ausb. 61%, Schmp.  $171.5-172.5^\circ$  (aus Essigester/Hexan 1:1).

$C_{22}H_{22}N_2O_2$  (346.4) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.08 O 9.24

Gef. C 76.65 H 6.56 N 8.22 O 9.48

IR (KBr): 1640, 1670/cm.

**7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decan-(7) (12):** Zur Suspension von 3.0 g **11** in 75 ccm Cyclohexan gab man in kleinen Portionen insgesamt 10 g Quecksilberoxid. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen wurden 2.6 g (88%) **12** sublimiert (5 Torr/ $70^\circ$  Badtemp.), Schmp.  $143-144^\circ$  (aus Hexan).

$C_8H_{12}N_2$  (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57 Gef. C 70.80 H 8.91 N 20.61

IR (KBr): 1520/cm.

UV (Methanol): 378 nm ( $\epsilon$  87).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.97 (m), 7.91 (m), 5.07 (m)  $\text{>CH-N}$ —, Verh. 2:8:2.

**trans-3.4-Dibrom-7.8-diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decan-dicarbonsäure-(7.8)-diäthylester (14):** 33.3 g **8b** wurden in 600 ccm absol. Äthanol/absol. THF (1:1) mit 15 g Palladium auf Calciumcarbonat (1proz.) bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert, wobei 1.07 Mol  $H_2$ /Mol aufgenommen wurden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, einmal mit verd. Salzsäure, dann mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Chloroforms verblieben 30.1 g (90%) **14** vom Schmp.  $136^\circ$  (aus Essigester).

$C_{14}H_{20}Br_2N_2O_4$  (440.2) Ber. C 38.20 H 4.58 N 6.36 Gef. C 38.08 H 4.71 N 6.54

IR (KBr): 1710, 1720/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.71 (doppeltes t,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>3</sub>, 7.82 (m) —CH<sub>2</sub>— der Brücke, 6.76 (m) tertiäre Protonen, 5.71 (q,  $J = 7$  Hz) und 5.77 (q,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>2</sub>— und darunter  $\text{>CH-N}$ —, 5.27 (m)  $\text{>CHBr}$ , Verh. 6:4:2:6:2.

<sup>11)</sup> P. Scheiner und W. R. Vaughan, J. org. Chemistry **26**, 1923 (1961).

<sup>12)</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 66 (1948).

7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decen-(3)-dicarbonsäure-(7.8)-diäthylester (**15**): 20 g **14** wurden mit Lithiumamalgam, hergestellt aus 200 g Quecksilber und 1.5 g Lithium, in 400 ccm absol. THF umgesetzt, wie für die Darstellung von **9** beschrieben. Ausb. 9.7 g (76%), Sdp.<sub>0.06</sub> 124°,  $n_D^{20}$  1.5014.

$C_{14}H_{20}N_2O_4$  (280.3) Ber. C 59.98 H 7.19 N 10.00 O 22.83

Gef. C 59.95 H 7.29 N 10.14 O 22.84

IR (CCl<sub>4</sub>): 1710, 1740/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.72 (t,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>3</sub>, 8.19 (m) -CH<sub>2</sub>-, 6.86 (m) tertiäre Protonen, 5.81 (q,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>2</sub>- und darunter  $\text{>CH-N-}$ , 3.65 (m) olefinische Protonen, Verh. 6:4:2:6:2.

7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decen-(3) (**16**): 8.0 g **15** wurden umgesetzt, wie für **3** beschrieben. 3.1 g (79%) **16** mit Schmelzintervall 80–90°.

Dibenzoylderivat von **16**: Die Darstellung erfolgte wie beim Dibenzoylderivat von **3**. Ausb. 64%, Schmp. 173.5–174.5° (aus Essigester/Hexan 1:1).

$C_{22}H_{20}N_2O_2$  (344.4) Ber. C 76.73 H 5.85 N 8.13 Gef. C 76.72 H 6.20 N 8.30

IR (KBr): 1640, 1680/cm.

Hydrierung des Dibenzoylderivats von **16**: In Essigester über Pd/C (5proz.) wurden bei Raumtemperatur 1.05 Mol H<sub>2</sub>/Mol aufgenommen. Ausb. 80% Dibenzoylderivat von **11**. Identifizierung durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

7.8-Diaza-tricyclo[4.2.2.0<sup>2.5</sup>]decadien-(3.7) (**13**): Zur Suspension von 3.0 g **16** in 75 ccm Cyclohexan wurde in kleinen Portionen solange Quecksilberoxid gegeben, bis die Farbe des Oxids nicht mehr verschwand. Die Aufarbeitung (wie für **12** beschrieben) lieferte 2.4 g (80%) **13** vom Schmp. 138–139° (aus Hexan).

$C_8H_{10}N_2$  (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.34 H 7.75 N 20.91

IR (KBr): 3050, 1520/cm.

UV (Methanol): 378 nm ( $\epsilon$  78).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.85 (m) und 8.17 (m) -CH<sub>2</sub>-, 7.43 (m) tertiäre Protonen, 4.72 (m)  $\text{>CH-N-}$ , 3.47 (m) olefinische Protonen, Verh. 2:2:2:2:2.

8.9-Diaza-pentacyclo[4.4.0.0<sup>2.5</sup>.0<sup>3.10</sup>.0<sup>4.7</sup>]decan-dicarbonsäure-(8.9)-diäthylester (**19**): 1.5 g **9** wurden in 150 ccm Aceton in einer Apparatur aus Pyrex 3 Stdn. belichtet (Hanovia-450 W). Der nach Abdestillieren des Acetons verbleibende Rückstand lieferte bei der Chromatographie an Silicagel mit Pentan/Äther (3:2) 1.2 g (80%) **19** vom Schmp. 56–58° (aus Hexan).

$C_{14}H_{18}N_2O_4$  (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 Gef. C 60.60 H 6.79

IR (CCl<sub>4</sub>): 1690, 1740/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.78 (t,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>3</sub>, 6.90 (m) H an C-2 und C-5, 6.60 (m) H an C-1, C-3, C-4 und C-6, 5.98 (q,  $J = 7$  Hz) und 5.94 (q,  $J = 7$  Hz) Ester-CH<sub>2</sub>-, 5.30 (m)  $\text{>CH-N-}$ , Verh. 6:2:4:4:2.

8.9-Diaza-pentacyclo[4.4.0.0<sup>2.5</sup>.0<sup>3.10</sup>.0<sup>4.7</sup>]decen-(8) (**20**): 1.5 g **19** wurden mit 4 g Kaliumhydroxid in 50 ccm 96proz. Äthanol 15 Stdn. auf 80° erhitzt und aufgearbeitet, wie für **3** beschrieben. Die so erhaltene kristalline Hydrazoverbindung wurde analog **11** mit Quecksilberoxid zu **20** dehydriert. Ausb. 0.5 g (70%), Schmp. 125–126° (Zers.) (aus Hexan).

$C_8H_8N_2$  (132.2) Ber. C 72.71 H 6.10 Gef. C 72.49 H 6.35

IR (KBr): 1520/cm.

UV (Methanol): 388 nm ( $\epsilon$  160).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  7.47 (m) H an C-1, C-3, C-4 und C-6, 6.73 (m) H an C-2 und C-5, 3.98 (m)  $\text{>CH-N-}$ , Verh. 4:2:2.