

## Die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu 1*H*-Azepin-Derivaten<sup>1)</sup>

Horst Prinzbach\*, Gerd Kaupp, Rudolf Fuchs, Michel Joyeux, Rainer Kitzing und Jürgen Markert

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
Lehrstuhl für Organische Chemie, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Eingegangen am 14. Juni 1973

Die  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ - und  $\text{CF}_3$ -substituierten 7-Azanorbordien-Derivate **3a–i**, **9** und **12** wurden synthetisiert. Direkte oder sensibilisierte Lichtanregung von **3a–i** und **12** führt in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den isolierten (**14a–d, h, i, 20**) bzw. nur indirekt (**14e–g**) nachgewiesenen 3-Azaquadracyclanen. Hingegen ist die Azaquadracyclan-Bildung bei der direkten Belichtung von **9** ( $\text{X} = \text{NO}_2$ ) der Umwandlung zum 6-Aminofulven **19** deutlich untergeordnet. Über eine thermische  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung sind die Azepine **15a–i, l** und **16h, i** zugänglich. Der Einfluß der *N*- und *C*-Substituenten auf die Leichtigkeit und Richtung der Azaquadracyclan→Azepin-Isomerisierung sowie generell die Grenzen dieser Azepin-Synthese werden diskutiert.

### The $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route to 1*H*-Azepine Derivatives

The  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ - and  $\text{CF}_3$ -substituted 7-azanorbordiene derivatives **3a–i**, **9** and **12** have been synthesized. Direct and sensitized light excitation leads in good to excellent yields to the isolated (**14a–d, h, i, 20**) or only indirectly identified (**14e–g**) 3-azaquadracyclanes. On direct excitation of **9** ( $\text{X} = \text{NO}_2$ ) the azaquadracyclane formation, however, is clearly topped by the isomerisation to the 6-aminofulvene **19**. Through a  $3\sigma \rightarrow 3\pi$  cleavage the azepines **15a–i, l** and **16h, i** are available. The influence of the *N*- and *C*-substitution upon the ease and the direction of the azaquadracyclane→azepine isomerisation and the limits of this azepine synthesis in general are discussed.

Für die Synthese des 1*H*-Azepins<sup>2)</sup> und einfacher monocyclischer Derivate wurden in den letzten Jahren mehrere Verfahren bekannt: Addition von Nitrenen an benzoide Aromaten (a)<sup>3,4)</sup>, Ringerweiterung von Dihydropyridin-Derivaten (b)<sup>4,5)</sup>, Dehydrierung von 7-Azabicyclo[4.1.0]hepten-Verbindungen (c)<sup>4,6)</sup> und die  $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung von 2-Azabicyclo[3.2.0]heptadien-Abkömmlingen (d)<sup>7)</sup>. Einen weiteren, insbesondere für die Darstellung von

1) 52. Mitteil. in der Reihe Photochemische Umwandlungen; 51. Mitteil.: D. Stusche und H. Prinzbach, Chem. Ber. 106, 3817 (1973), vorstehend.

2) Da mit einer einzigen Ausnahme (**15f**) für keines der hier beschriebenen 1*H*-Azepine ein Gleichgewicht mit der Benzolimin-Struktur bislang *direkt* nachgewiesen werden konnte, verzichten wir auf einen jeweiligen diesbezüglichen Hinweis.

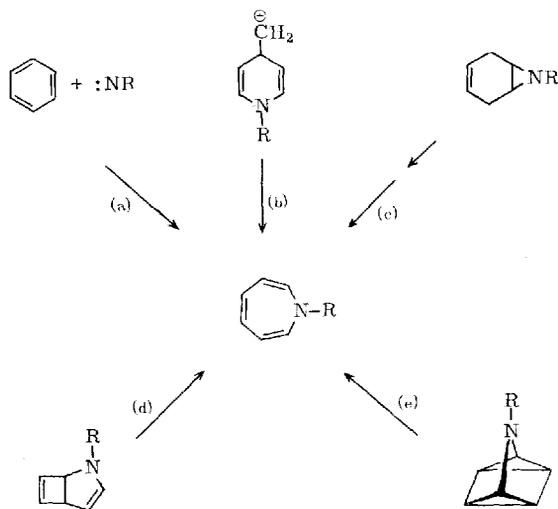
3) K. Hafner und C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 96 (1963); W. Lwowski, T. C. Maricich und T. W. Mattingly jr., J. Amer. Chem. Soc. 85, 1200 (1963).

4) 4a) L. A. Paquette, Nonbenzenoid Aromatics, S. 249, Academic Press, New York 1969; 4b) G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

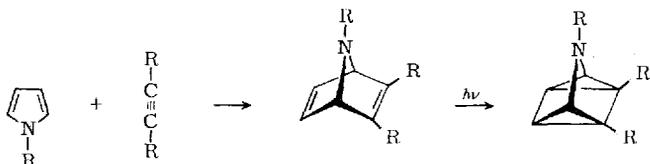
5) R. F. Childs und A. W. Johnson, Chem. Commun. 1965, 95.

6) L. A. Paquette und D. E. Kuhla, Tetrahedron Lett. 1967, 4517.

7) R. P. Gandhi und V. K. Chadha, Indian J. Chem. 9, 305 (1971).



1H-Azepin-Derivaten mit stark elektronenziehenden Substituenten wertvollen Syntheseweg haben wir mit der thermischen  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung des hochgespannten 3-Azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2</sup>.7.0<sup>4</sup>.6]heptan-Systems beigesteuert (e). Solche Azaquadracyclan-Derivate sind durch Diels-Alder-Addition von Acetylen-Dienophilen an Pyrrole und nachfolgende photochemische  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition in den 7-Azanorbornadien-Addukten zugänglich:



Im Prinzip ist dies der gleiche Weg, den wir für die Darstellung von Oxepinen<sup>8)</sup>, anellierten Oxepinen<sup>9)</sup> und anellierten Azepinen<sup>10)</sup> sowie in selteneren Fällen für die Darstellung von Heptafulven-Derivaten<sup>11)</sup> beschrieben haben. Im folgenden berichten wir über Anwendungsbereich und Grenzen dieser  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu 1H-Azepinen<sup>12)</sup>.

## 1. 7-Azanorbornadiene

Wegen der ausgeprägten „Aromatizität“ des Pyrrolringes<sup>13)</sup> sind der Cycloaddition von Acetylen-Derivaten relativ enge Grenzen gesetzt<sup>10,14)</sup>. Selbst mit den wenigen

<sup>8)</sup> W. Eberbach, M. Perroud-Arguëlles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971).

<sup>9)</sup> H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann und C. Franke, *Helv. Chim. Acta* **51**, 911 (1968); G. R. Ziegler und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 513 (1968); G. R. Ziegler, ebenda **91**, 446 (1969).

<sup>10)</sup> G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **103**, 2288 (1970).

<sup>11)</sup> H. Prinzbach und M. Thyes, *Chem. Ber.* **104**, 2489 (1971).

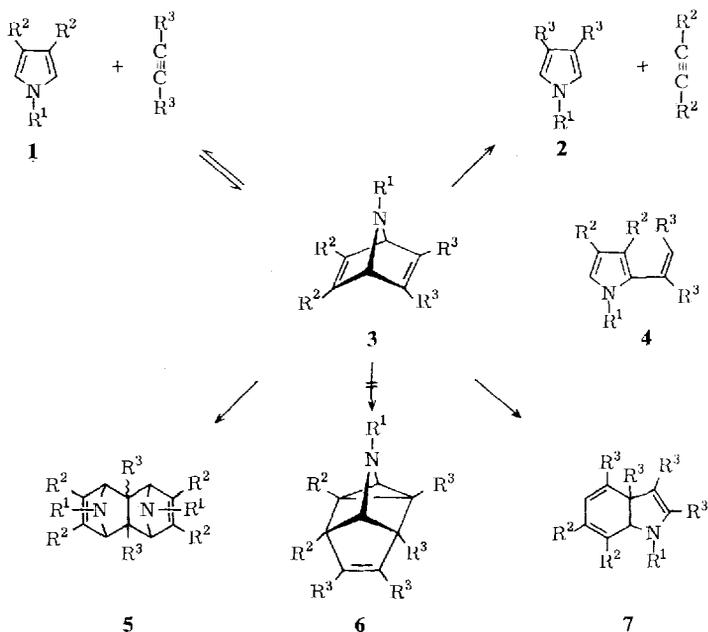
<sup>12)</sup> Vorläufige Mitteilungen: H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 67 (1968); H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **16**, 17 (1968).

<sup>13)</sup> J. A. Elridge, *Chem. Commun.* **1965**, 160; T. F. Page, T. Alger und D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5333 (1965).

<sup>14)</sup> R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **51**, 888 (1968); dort frühere Lit.; H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion; Thieme, Stuttgart 1972.

ausreichend reaktionsfähigen Dien-Partnern sind derart drastische Reaktionsbedingungen notwendig, daß mehrere Konkurrenz- und Folgereaktionen ins Spiel kommen (Schema 1): Retro-Diels-Alder-Zerfall der Addukte **3** nach beiden Seiten (zu **1** und **2**),  $\alpha$ -Substitution (zu **4**) und Bildung der 2:1-Addukte **5** durch Addition

Schema 1



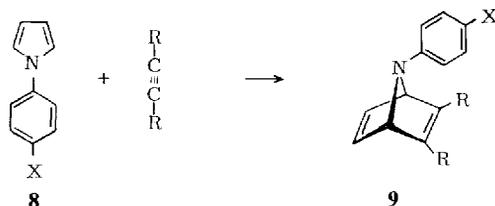
	a	b	c	d	e	f
$R^1$	<i>p</i> -Tosyl	Mesyl	COCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	<i>p</i> -Tosyl
$R^2$	H	H	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
$R^3$	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>				
	g	h	i	j	k	
$R^1$	COClH <sub>3</sub>	<i>p</i> -Tosyl	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
$R^2$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	
$R^3$	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

eines Pyrrols an das unter diesen Bedingungen vergleichbar reaktive dienophile Primärprodukt **3**. Dabei ist die letzte Nebenreaktion durch Einsatz von überschüssigem Dienophil nur begrenzt steuerbar; zwar können zweifach substituierte Acetylen-Partner – und nur diese sind ausreichend reaktiv – die [2+2+2]-Addition zu den 1:2-Addukten **6** nicht nachweislich eingehen<sup>15)</sup>, hingegen kann ein zweites Dienophil elektrophil am Stickstoff in **3** angreifen, was letztlich zu den Dihydroindolen **7** führt.

<sup>15)</sup> H. Prinzbach, W. Auge und M. Basbudak, Chem. Ber. **106**, 1822 (1973).

Diese Komplikationen lassen sich bei der Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) und Hexafluor-2-butin mit den „Amid“-Pyrrolen **1a–g** soweit zurückdrängen, daß die Addukte **3a–i** zu 30–90% isoliert werden können<sup>16)</sup>. Mit zunehmend elektronenziehender Wirkung des Restes R<sup>1</sup> wird die Cycloaddition erleichtert und gleichzeitig die Anfälligkeit der Addukte **3** zur Retro-Spaltung verringert.

Ein in der Richtung vergleichbarer, wenn auch in der Wirkung wesentlich abgeschwächter Substituenteneinfluß<sup>17)</sup> gilt für die *N*-Aryl-Derivate. Aus den *N*-Arylpyrrolen **8** hatten wir die *N*-Arylazanorbordien-diester **9** zu ca. 25% (X = H, Cl, Br) bzw. 64% (X = NO<sub>2</sub>) gewonnen und dabei festgestellt, daß die Nitroverbindung thermisch mit Abstand die beständigste ist<sup>14)</sup>.



An der Thermolabilität ist die Darstellung der *N*-Alkyl-Addukte **3j, k** aus Methyl- bzw. Benzylpyrrol und ADM gescheitert. In sehr bescheidenen Ausbeuten können bei Verwendung von Acetylendicarbonsäure 1:1-Addukte isoliert werden<sup>18)</sup>, die als Zwitterionen **10** stabilisiert sind; nach Veresterung dissoziieren die Produkte wieder rasch in die Ausgangskomponenten. Hingegen ist das Quartärsalz **12** — erhältlich durch Einwirkung von Trimethyloxoniumtetrafluorborat auf das Dinatriumsalz **11** — unbeschadet isolierbar.

Wie die früheren sind auch die neuen Azanorbordien-Derivate **3b, 3f–i** und **12** durch die analytischen und spektroskopischen Daten (Tab. 1; exp. Teil), durch das Ergebnis der Photolyse sowie (außer **12**) durch ihren Retro-Diels-Alder-Zerfall eindeutig charakterisiert.

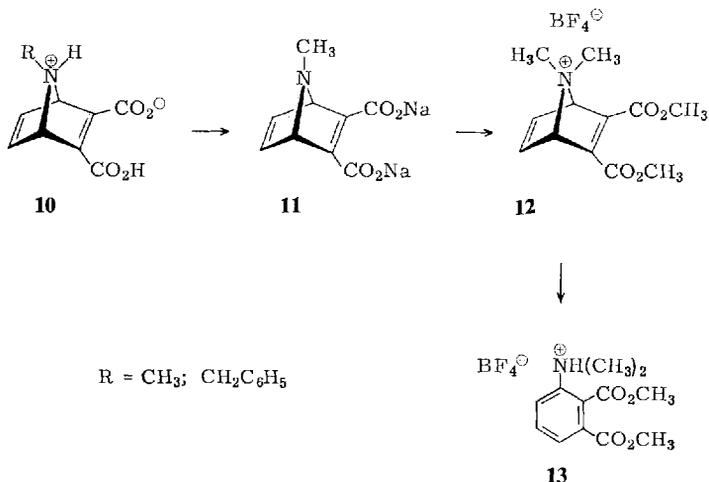
Anders als **3a–i** und **9** geht **12** beim Erhitzen nicht eine [4 + 2]-Cycloreversion ein, sondern isomerisiert sich zum Benzolabkömmling **13**. Diese Umlagerung ist deutlich lösungsmittelabhängig. Bei der katalytischen Hydrierung liefert **12** fast quantitativ Phthalsäure-dimethylester und Dimethylammoniumtetrafluorborat<sup>19)</sup>

<sup>16)</sup> Die Addition von ADM an **1d** wird durch AlCl<sub>3</sub> katalysiert (90% Ausbeute): R. C. Bansal, A. W. McCulloch und A. S. McInnes, Can. J. Chem. **47**, 2391 (1969).

<sup>17)</sup> Der in der Reihenfolge **1a** > **1b** > **1c** > **1d** abnehmenden Geschwindigkeit der Umsetzung mit ADM geht die durch die  $\sigma^+$ -Konstanten charakterisierte elektronenziehende Wirkung der Substituenten R<sup>1</sup> parallel. Für mehrere *p*-substituierte *N*-Arylpyrrole wurde eine lineare Beziehung zwischen chemischer Verschiebung der Ringprotonen und den Hammett- $\sigma$ -Konstanten festgestellt: R. A. Jones, T. L. McSpurwood und P. Cheuychit, Tetrahedron **23**, 4469 (1967).

<sup>18)</sup> L. Mandell und W. A. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2343 (1957).

<sup>19)</sup> Verwandte Reaktionsbeispiele bei H. Emde, Helv. Chim. Acta **15**, 1330 (1932); H. Dahn und U. Solms, ebenda **35**, 1162 (1952).



## 2. 3-Azaquadricyclane

Die Elektronenspektren der 7-Azanorborendiester **3a–e** weisen jeweils ein längstwelliges Absorptionsmaximum auf (Tab. 1), das in Lage und Intensität mit den an zahlreichen iso- und oxaheterocyclischen Modellen gemessenen Maxima recht gut übereinstimmt<sup>20</sup>). Durch die Phenylsubstituenten in **3f, g** wird diese Bande noch um ca. 60 nm rotverschoben<sup>23</sup>). Unter Verwendung eines Pyrex- (**3a–e**, Filtergrenze ca. 280 nm) bzw. Kupfernitratfilters (**3f, g**, Filtergrenze ca. 330 nm) wird dadurch eine Anregung ohne wesentliche Energieaufnahme im Amid-Teil der Molekeln erreicht. Gleichzeitig läßt sich so eine Lichtabsorption durch die transparenten

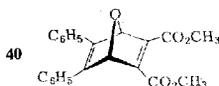
<sup>20</sup>) Vgl. z. B. die längstwelligen Übergänge in den Diestern des Norbornadiens (A), 7-Oxa-(B) und 7-Isopropylidennorbornadiens (C)<sup>21</sup>). Daß diese speziell beim Norbornadien-Gerüst ausgeprägten Maxima wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung im 1,4-Dien-System zurückgehen<sup>22</sup>), erkennt man auch daran, daß für die Dihydroverbindungen wie z. B. D diese langwelligen Maxima nicht mehr registriert werden.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$\lambda_{\max}(\epsilon)$	250 (sh, 1200)	254 (1150)	301 (900)	227 (16300)
[nm]	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	(Isooctan)	(n-Heptan)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
	R = CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , R' = <i>p</i> -Tosyl			

<sup>21</sup>) H. Prinzbach und J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2201 (1970).

<sup>22</sup>) Für die Grundgerüste von A und C wurden PE-spektrometrisch solche Wechselwirkungen experimentell untersucht: E. Heilbronner und H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1490 (1972), dort frühere Lit.

<sup>23</sup>) Für die analoge Oxaverbindung **40** wurde ein UV-Maximum bei 348 nm ( $\epsilon = 1900$ , C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) gemessen<sup>24</sup>).



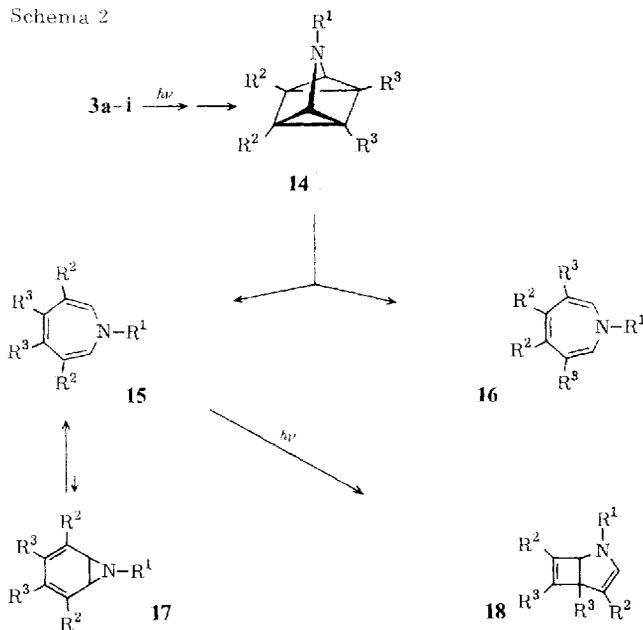
<sup>24</sup>) H. Prinzbach und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **52**, 396 (1969).

Azaquadricyclane **14a–g** und mithin vor allem die  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Rückisomerisierung<sup>25)</sup> ausschließen. Die Belichtungsexperimente mit **3a–g** wurden in der Regel bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt; unter diesen Bedingungen wird im Falle von **14a–d** die thermische Folgereaktion zu **15a–d** (Schema 2) weitgehend unterdrückt, im Falle von **14e–g** erfolgt indes die thermische Umlagerung zu **15e–g** schon derart rasch, daß eine direkte Identifizierung dieser Azaquadricyclane bisher nicht möglich war (s. unten).

Tab. 1. Längstwellige UV-Absorptionen der 7-Azanorbornadien-Derivate **3a–i** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) und **12** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>3f</b>	<b>3g</b>	<b>3h</b>	<b>3i</b>	<b>12</b>
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	290	291	290	291	293	353	347	274	267	279
$\epsilon$	1100	1030	1200	1060	1050	1690	sh, 1830	sh, 575	sh, 150	950

Schema 2

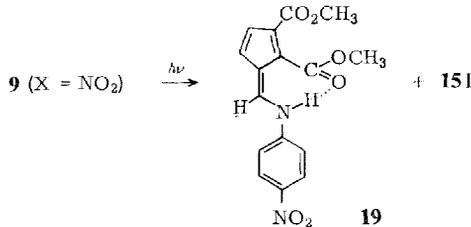


	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
$\text{R}^1$	<i>p</i> -Tosyl	Mesyl	$\text{COCH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CONH}_2$
$\text{R}^2$	H	H	H	H	H
$\text{R}^3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$
	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>	<b>l</b>
$\text{R}^1$	<i>p</i> -Tosyl	$\text{COCH}_3$	<i>p</i> -Tosyl	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ( <i>p</i> )
$\text{R}^2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H
$\text{R}^3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$

<sup>25)</sup> G. Kaupp und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **725**, 52 (1969).

Bei den Fluoralkyl-Verbindungen **3h, i** sind im Gegensatz zu den Estern **3a, d** die Extinktionen der nicht strukturierten langwelligen Bandenausläufer oberhalb von 280 nm sehr klein<sup>26)</sup> ( $\epsilon_{280} \approx 250$  bzw.  $\approx 100$ ; die erste Teilbande des *p*-Toluolsulfonamid-Chromophors in **3h** liegt bei 274 nm, wie auch der Vergleich mit dem schärfer strukturierten Spektrum von **14h** zeigt). Daher können bei der direkten Belichtung mit Quecksilberhochdruckbrennern durch Pyrexfilter (die Verwendung eines Vycorfilters ist wegen mangelnder Selektivität nicht vorteilhaft) größere Umsätze nur in unbequem langen Belichtungszeiten erreicht werden (z. B. 10% Umsatz nach 8 h Belichtung einer total absorbierenden  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung). Laut Dünnschichtkontrolle sind **14h, i** die einzigen Photoprodukte. Bequemer ist die sehr rasch und ebenfalls einheitlich verlaufende sensibilisierte Umwandlung **3h, i**  $\rightarrow$  **14h, i** bei der Belichtung in Aceton. Die trifluormethyl-substituierten Azaquadricyclane **14h, i** sind thermisch stabiler als die durch Esterreste substituierten Analogen **14a, d**; ihre Isolierung bereitet deshalb keinerlei Schwierigkeiten.

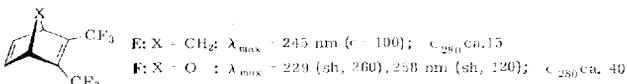
Bei direkter Belichtung der *p*-Nitrophenyl-Verbindung (**9**, X =  $\text{NO}_2$ ) ( $\lambda > 280$  nm oder  $\lambda > 330$  nm) liefert diese unabhängig vom Lösungsmittel (Aceton, Methanol, Äther, Methylchlorid) in stets gleichem Verhältnis ein Gemisch des 6-Aminofulvens **19** (ca. 80%) und des Azepindiesters **151** (ca. 5%), wobei der Anteil an letzterem durch partielle Dimerisierung verringert ist. Durch Kontrollexperimente wurde gesichert, daß **19** weder thermisch noch photochemisch aus **151** hervorgeht<sup>27)</sup>.



**19** bildet mit starken Basen das zugehörige Anion und ist im übrigen durch die für solche chelatisierten Fulvene typischen spektroskopischen Daten<sup>1,10,28)</sup> charakterisiert (s. exp. Teil).

Die Belichtung des Quartärsalzes **12** ( $>280$  nm,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ergibt **20** in 83proz. Ausbeute. Die notwendige lange Belichtungsdauer wird durch stark absorbierende, instabile und nicht identifizierte Nebenprodukte bedingt. Die Umwandlung in einem

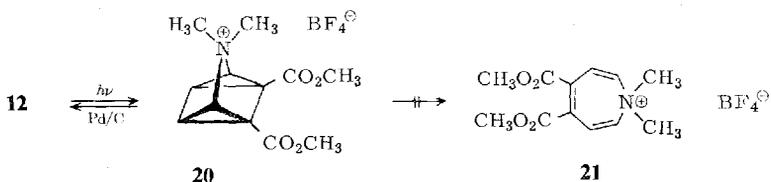
<sup>26)</sup> Für die 2,3-Bis(trifluormethyl)norbornadiene **E** und **F** haben wir folgende UV-Daten erhalten:



<sup>27)</sup> Eine thermische Azepin  $\rightarrow$  6-Aminofulven-Umlagerung ist beschrieben: R. F. Childs, R. Grigg und A. W. Johnson, J. Chem. Soc. C **1967**, 201; M. Mahendran und A. W. Johnson, Chem. Commun. **1970**, 10.

<sup>28)</sup> K. Hafner, H. E. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964); J. H. Crabtree und D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5384 (1967); A. Mannschreck und M. Kölle, Chem. Ber. **102**, 243 (1969); A. P. Downing, W. D. Ollis und J. O. Sutherland, J. Chem. Soc. B **1969**, 111; H. Hartke und G. Salamon, Chem. Ber. **103**, 133, 147 (1970).

KBr-Preßling bei  $190^\circ\text{C}$  ist hingegen rasch und einheitlich<sup>29)</sup>. Verglichen mit den Estern **14a**–**e** ist **20** bemerkenswert beständig (s. unten). Über Pd/C erfolgt bei  $20^\circ\text{C}$  langsam Rückisomerisierung zu **12**. Bei der viel rascher ablaufenden katalytischen Hydrierung unter Mitwirkung des gleichen Katalysators sind Phthalsäure-dimethylester und Dimethylammoniumfluoroborat die Reaktionsprodukte.



Die spektroskopischen Daten (exp. Teil) der Azaquadricyclane **14a**–**d**, **h**, **i** und **20** sind typisch für diese Strukturen. Speziell die chemischen Verschiebungen der Gerüstprotonen 2(4)-H (ca.  $\tau$  5.8–5.0) und 6(7)-H (ca.  $\tau$  7.3–6.5) wie auch deren wechselseitige Kopplungen entsprechen unter Berücksichtigung der bekannten Einflüsse der Heteroringglieder recht gut den auf isocyclischen und oxaheterocyclischen Quadricyclanen basierenden Erwartungen<sup>30)</sup>. Auffallend ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Isomerenpaares **3c** und **14c**. Während bei dem Norbornadien **3c** (gleiches gilt für **3g**) der (bzw. die) für diese Abhängigkeit verantwortliche(n) Prozeß(e) — N-Inversion, oder Rotation um die N–CO-Bindung — bei  $40^\circ\text{C}$  schon derart langsam ist, daß die vicinalen Skelettprotonen nicht mehr äquivalent sind, ist beim Tetracyclus **14c** dieser Prozeß selbst bei  $-30^\circ\text{C}$  noch so rasch, daß diese Protonen isochron sind<sup>31)</sup>.

Unabhängig von diesen Spektraldaten sind die Azaquadricyclan-Strukturen durch die Bishomodien-Additionen<sup>32)</sup> und durch die Thermolyse zu den 1*H*-Azepinen bewiesen.

### 3. 1*H*-Azepine

Wie bereits während der Photolysereaktionen beobachtet wurde, ist die thermische Stabilität der Azaquadricyclane **14** von der Art der Substitution am Heteroatom und am Kohlenstoffgerüst abhängig. Die Diester isomerisieren sich rasch beim kurzzeitigen Erhitzen auf  $60$ – $80^\circ\text{C}$  (**14a**–**c**), beim Stehenlassen bei  $20^\circ\text{C}$  (**14d**)

<sup>29)</sup> G. Kaupp, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 844.

<sup>30)</sup> Für den Quadricyclan- (**G**) bzw. Oxaquadricyclandiester (**H**) sind folgende relevanten Daten bekannt<sup>8)</sup>:

	$\tau_{2(4)\text{-H}}$	$\tau_{6(7)\text{-H}}$	$J_{2,3}$	$J_{2,7}$	$J_{2,6}$	$J_{6,7}$
<b>G</b> ; X = CH <sub>3</sub>	7.78	7.63	1.7	4.55	-0.15	2.3 Hz
<b>H</b> ; X = O	5.12	7.35	1.7	4.0	-0.3	2.5 Hz

<sup>31)</sup> Die Sonderstellung der 7-Azanorbornadiene wurde diskutiert: J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970); vgl. auch W. J. Deloughry und J. O. Sutherland, Chem. Commun. **1971**, 1104.

<sup>32)</sup> Vorläufige Mitteilung: H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach, Angew. Chem. **80**, 699 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 727 (1968).

oder bereits unterhalb von  $-30$  bis  $-50^{\circ}\text{C}$  (**14e–g, I**)<sup>33</sup>). Lt.  $^1\text{H-NMR}$ - und DC-Kontrolle ist der Thermolyseverlauf in diesen Fällen einsinnig<sup>34</sup>); es werden jeweils nur die Azepindiester **15a–g** mit den Esterresten in 4,5-Stellung gebildet. Diese Selektivität gilt nicht mehr für die Umlagerung der Trifluormethyl-Derivate **14h, i**. Letztere liefern nebeneinander die Azepine **15h, i** und **16h, i**. Dabei kann das Produktverhältnis durch Variation der Thermolysetemperatur in Grenzen gesteuert werden. Im Falle von **14h** ist bei  $0^{\circ}\text{C}$  **16h** deutlich begünstigt, bei  $100^{\circ}\text{C}$  überwiegt **15h** (exp. Teil, Tab. 4). Unter den Konzentrationsverhältnissen präparativer Versuche schwanken die Azepinausbeuten zwischen 50 und 95%. Ursache hierfür dürfte vor allem die unterschiedliche Anfälligkeit zur Dimerisierung sein.

Am Beispiel **14a**  $\rightarrow$  **15a** wurden Kinetik und Lösungsmittelabhängigkeit dieser  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung bestimmt (Tab. 2). Die Reaktion folgt bei hoher Verdünnung bis  $>90\%$  Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Zunehmende Polarität des Mediums wirkt sich stabilisierend auf **14a** aus, vermutlich weil die elektronenziehende Wirkung des Tosylrestes verstärkt wird. In Xylol beträgt die Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_a = 24.8$  kcal/mol (Reproduzierbarkeit 0.2 kcal/mol), der Frequenzfaktor  $A = 6.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung **14a**  $\rightarrow$  **15a** bei  $41.5^{\circ}\text{C}$  in diversen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$DK$ ( $20^{\circ}\text{C}$ )	$10^3k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
<i>p</i> -Xylol	2.27	23.4
$\text{CHCl}_3$	4.80	7.35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24	3.2
$\text{CH}_3\text{CN}$	37.5	2.3

Unter den Azaquadracyclanen nimmt das Azonia-Salz **20** eine Ausnahmestellung ein. Wie schon in der Vorstufe **12** erhöht die Quartärisierung des Stickstoffs die thermische Beständigkeit: erst bei  $80$ – $120^{\circ}\text{C}$  wandelt sich **20** meßbar rasch um, jedoch nicht zum quartären Azepin-Derivat **21**<sup>35</sup>). Bei der offensichtlich sehr komplexen, in Acetonitril und Wasser  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch verfolgten Reaktion entsteht neben Dimethylammoniumtetrafluoroborat und polymerem Material kein an olefinischen oder aromatischen Protonensignalen erkennbares Produkt.

Die Strukturen **15a–i, I** und **16h, i** sind durch Elementaranalysen, durch IR-, UV-,  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten (Tab. 3; exp. Teil) sowie die weiter unten besprochenen Umsetzungen bestätigt. Bei den Elektronenspektren fällt auf, daß die zusätzlichen Phenylreste in **15f** gegenüber **15a** eine Blauverschiebung des längstwelligen

<sup>33</sup>) Zwar wurden **14e–g, I** in diesem Temp.-Bereich nicht direkt identifiziert, indes dürfte wenig Zweifel an deren intermediärem Auftreten bestehen.

<sup>34</sup>) Bei den schon unter den Photolysebedingungen gebildeten Azepinen **15e–g** fallen je nach Belichtungsdauer variierende Mengen der Photofolgeprodukte **18e–g** an.

<sup>35</sup>) Für ein solches quartäres Azepinium-Salz wurde eine Begünstigung der Benzolimin-Struktur postuliert<sup>36</sup>); es ist daher fraglich, ob **21** überhaupt als Thermolyseprodukt erwartet werden kann.

<sup>36</sup>) *W.-D. Stöhrer*, Chem. Ber. **106**, 970 (1973).

Tab. 3. Längstwellige UV-Maxima und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $36^\circ\text{C}$ ) der 1*H*-Azepine **15a–i**, **1** und **16h, i**

Verb.	UV $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ )	2(7)-H	3(6)-H (R2)	NMR ( $\tau$ -Werte; Kopplungskonstanten $J$ in Hz) $\text{CO}_2\text{CH}_3$	R <sup>1</sup>	$J_{2,3} \rightarrow J_{6,7}$
<b>15a</b>	350 (810) <sup>a)</sup>	3.98 <sup>e)</sup>	4.21	6.24 (s, 6H)	2.1–2.35 (2H) 2.55–2.8 (2H) 7.55 (s, 3H)	7.5
<b>15b</b>	348 (790) <sup>b)</sup>	3.96 <sup>e)</sup>	4.08	6.20 (s, 6H)	6.94 (3H)	7.2
<b>15c</b>	355 (780) <sup>a)</sup>	3.39 <sup>e)</sup>	3.79	5.88 (s, 6H)	7.64 (3H)	8.3
<b>15d</b>	ca. 345	3.90	4.35	6.22 (s, 6H)	6.18 (s, 3H)	8.2
<b>15e</b>		3.89 <sup>e)</sup>	4.28	6.25 (s, 6H)	4.51 (br.s)	7.5
<b>15f</b>	330 (sh, 1800) <sup>b)</sup>	3.65 (s) <sup>e)</sup>	2.5–2.85 (10H, m)	6.59 (s, 6H)	2.0–2.25 (2H) 2.6–2.85 (2H) 7.59 (3H; br.s)	
<b>15g</b>	370 (sh, 730) <sup>b)</sup>	3.42 (br.s) <sup>e)</sup>	(2.65 (10H, br.s))	6.52 (s, 6H)	7.72 (3H; s)	
<b>15h</b>	345 (sh, 440) <sup>b)</sup>	3.93 <sup>e)</sup>	4.19		2.1–2.4 (2H) 2.5–2.8 (2H) 7.56 (s, 3H)	7.3
<b>15i</b>	325 (430) <sup>b)</sup>	3.73 <sup>e)</sup>	4.37		6.15 (s, 3H)	8.0
<b>15l</b>	376 <sup>a)</sup>	3.68 <sup>d)</sup>	3.95	6.26 (s, 6H)	1.7–1.95 (2H) 2.7–2.95 (2H)	7.0
<b>16h</b>	344 (sh, 255) <sup>b)</sup>	3.55–3.7 <sup>e)</sup>	3.85–3.95		2.05–2.35 (2H) 2.45–2.7 (2H) 7.50 (s, 3H)	
<b>16i</b>	323 (320) <sup>b)</sup>	3.35–3.5 <sup>e)</sup>	3.8–3.9		6.13 (s, 3H)	

a) In  $\text{CH}_3\text{CN}$ b) In  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ c) In  $\text{CDCl}_3$ d) In Aceton-D<sub>6</sub>

Maximums mit sich bringen, was möglicherweise seinen Grund in einer noch stärker ausgeprägten Bootform<sup>37)</sup> des 7-Ringes hat. Der langsame Abfall der Absorptionskurven bis in den sichtbaren Bereich verleiht **15a–i**, **1** und **16h**, **i** ihre Farbigkeit (gelb). Sämtliche <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind temperaturabhängig. Wie wir an anderer Stelle diskutiert haben<sup>38)</sup>, können je nach *N*-Substitution mehrere dynamische Prozesse hierfür verantwortlich gemacht werden. Am ausgeprägtesten ist die für **15c**, **g** beobachtete Temperaturabhängigkeit, welche von der Rotation um die N–CO-Bindung verursacht wird. Nur im Falle von **15f** ließen sich die Befunde mit einiger Wahrscheinlichkeit im Sinne einer 1*H*-Azepin  $\rightleftharpoons$  Benzol-1,2-imin-Valenztautomerie (**15f**  $\rightleftharpoons$  **17f**; Gleichgewichtsverteilung ca. 97:3 bei Raumtemp.) interpretieren.

Während für **15a–e**, **h**, **i**, **1** die 4,5-Stellung der Ester- bzw. Trifluormethylreste durch  $J_{2,3} = J_{6,7} = 6.9–8.2$  Hz belegt ist, sind bei **15f**, **g** die Alternativstrukturen **16f**, **g** durch die spektroskopischen Daten nicht eindeutig widerlegt. Die Schwäche einer Argumentation auf der Basis der Substituenteneinflüsse auf die chemische Verschiebung von 2(7)-H erhellt schon daraus, daß die Lage des entsprechenden Signals in **15a**, **c** bzw. **15f**, **g** nur wenig verschieden ist. Gegen eine Vicinalstellung der Phenylreste (wie in **16f**, **g**) spricht das Ausbleiben einer Dihydrophenanthren-Bildung bei der direkten Belichtung (20°C und –190°C). Endgültig gesichert wurde die Substituentenanordnung von **15f** durch die säurekatalysierte Isomerisierung zu **24f**.

Die 1*H*-Azepine **15a–c**, **f–i**, **1**, **16h**, **i** sind im reinen Zustand bzw. auch in Lösung (**15d**, **e** nur in verdünnter Lösung) bei Raumtemperatur für längere Zeit stabil. Sie dimerisieren sich beim Erhitzen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, **15f**, **g** langsamer als die übrigen. Am Beispiel **15c** haben wir den Verlauf der Dimerisierung genauer studiert. Nach mehrtägigem Erhitzen einer konzentrierten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung wird chromatographisch neben unverbrauchtem **15c** (ca. 15%) und polymerem Material das farblose Dimere **22** (C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, Mol.-Masse (MS) 502) mit Schmp. 175°C (ca. 50%) isoliert. Dieses lagert sich bei 100°C (Chlorbenzol) selektiv (isolierte Ausbeute 80%) in das Isomere **23** mit Schmp. 245°C um, welches bei der direkten Belichtung partiell zu **15c** dissoziiert. Die Strukturen **22** und **23** sind den bekannten, strukturell eindeutig festgelegten 1*H*-Azepin-Dimeren<sup>39,40)</sup> analog. An der symmetrischen Struktur **23** läßt die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse keinen Zweifel. Bei 100°C (rasche Rotation um die N–CO-Bindung) weist dieses in Übereinstimmung mit der hohen Symmetrie für die acht Skelettprotonen ein A<sub>4</sub>X<sub>4</sub>-Spektrum auf.

Nicht gleichermaßen eindeutig ist die Interpretation der Gerüstprotonenresonanzen für **22**. Die verschiedenen Multipletts (exp. Teil) entsprechen – nach Berücksichtigung des Einflusses der Esterreste – allerdings weitgehend dem für die esterfreie Struktur publizierten Spektrum; speziell fehlt wegen der Substitution an C-1 das in letzterem 1-H zugewiesene höchstgelegene Signal<sup>41)</sup>. Zudem werden im Einklang mit **22** in Benzol/CDCl<sub>3</sub> (1:1) vier deutlich getrennte Ester- und zwei Acetylsignale registriert.

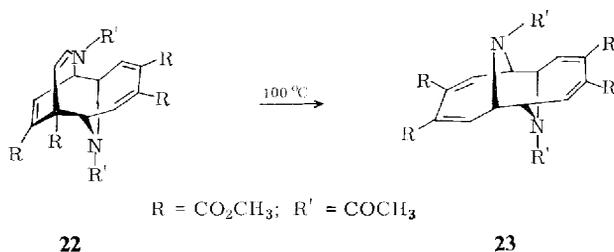
<sup>37)</sup> I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett und R. J. Haluska, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5023 (1968); H. J. Lindner und B. v. Gross, Chem. Ber. **105**, 434 (1972).

<sup>38)</sup> H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach und R. H. Levin, Chem. Ber. **106**, 984 (1973).

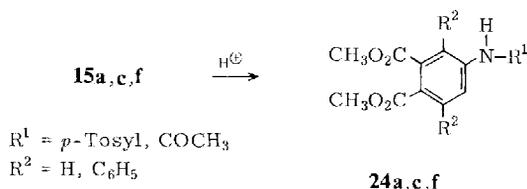
<sup>39)</sup> S. I. c.<sup>4a)</sup> für eine Diskussion der Dimerisierungsreaktionen.

<sup>40)</sup> L. A. Paquette, J. H. Barrett und D. E. Kuhla, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3616 (1969).

<sup>41)</sup> L. A. Paquette und D. E. Kuhla, J. Org. Chem. **34**, 2885 (1969).

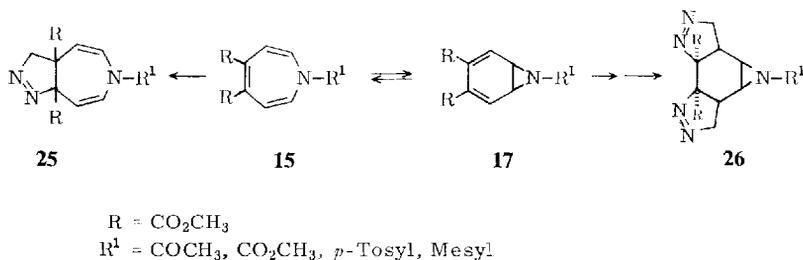


In ihrer Anfälligkeit zur säurekatalysierten Aromatisierung gleichen die Azepindiester einfacheren Analogen. Beispielsweise isomerisieren sich **15a, c, f** in Trifluoressigsäure bei 20°C rasch und einheitlich zu den Phthalestern **24a, c, f**, die wir zur Identifizierung z.T. (**24a, c**) unabhängig synthetisierten (exp. Teil).



Zahlreiche Parallelen hat auch der electrocyclic Ringschluß **15**  $\rightarrow$  **18**<sup>41)</sup>. Zur Charakterisierung der bei der Photolyse von **3f, g** anfallenden, als die Bicyclen **18f, g** angesprochenen Nebenprodukte haben wir **15g** unter den gleichen Bedingungen ( $\text{Cu}(\text{NO}_2)_3$ -Filter) belichtet und in 50proz. Ausbeute ein Isomeres isoliert, das beim Erwärmen **15g** zurückliefert. Vor allem UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (u.a. zwei Dubletts ( $J = 1 \text{ Hz}$ ) bei  $\tau$  2.98 und 4.19 (3-H, 1-H)) sprechen für die Struktur **18g** (exp. Teil).

Strukturbeweisend für die Azepindiester und gleichzeitig aufschlußreich bezüglich des Gleichgewichtes **15**  $\rightleftharpoons$  **17** sind auch die Umsetzungen mit Diazomethan<sup>42)</sup> und Diazoessigester<sup>43)</sup>. Mit hoher Selektivität addieren z.B. die *N*-Acetyl- (**15c**) und *N*-Methoxycarbonyl-Verbindungen (**15d**) das Diazoalkan an die monocyclische Form **15** zu **25**, das *N*-Tosyl- (**15a**) bzw. *N*-Mesylazepin (**15b**) hingegen an die bicyclische Form **17** zu **26**.

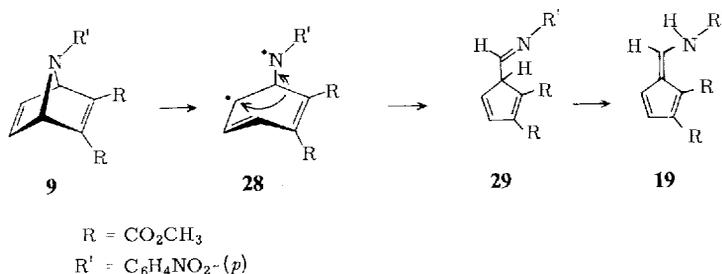


<sup>42)</sup> H. Prinzbach und D. Stusche, *Angew. Chem.* **82**, 836 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 799 (1970); *Helv. Chim. Acta* **54**, 755 (1971); D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, *ebenda* **55**, 2358 (1972).

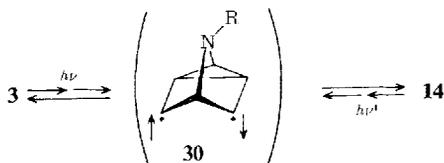
<sup>43)</sup> D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, in Vorbereitung.



beim *p*-Nitrophenylderivat **9** ( $X = \text{NO}_2$ ) absorbiert wird<sup>50</sup>). Für diese Konkurrenzreaktion nehmen wir eine primäre C–N-Spaltung zu dem delokalisierten Biradikal **28** (oder dem entsprechenden Zwitterion) an. Die Existenz einer thermolabilen Folgestufe wie **29** haben wir früher schon experimentell belegt<sup>10</sup>).

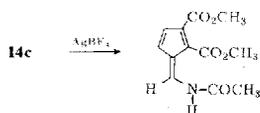


Was den Mechanismus der *direkten* Azanorbordien  $\rightarrow$  Azaquadricyclan-Photoisomerisierung angeht, so dürfte die bei isocyclischen Norbornadien-Derivaten experimentell gesicherte Beschreibung über kinetisch wirksame Singulett-Diradikale **30**<sup>51</sup>) zutreffender sein als eine Deutung im Sinne symmetrieehrender Synchronprozesse<sup>52</sup>). Hierfür spricht, daß bei **3**, **12** und **30** die Geometrie des  $\sigma$ -Skeletts nicht wesentlich von derjenigen entsprechender isocyclischer Strukturen abweichen sollte



und daß sich die  $3 \rightleftharpoons 14$ -Umwandlungen, wie für die typischen Beispiele  $3\text{c} \rightleftharpoons 14\text{c}$ ,  $3\text{g} \rightleftharpoons 14\text{g}$  und  $12 \rightleftharpoons 20$  gezeigt, auch bei  $-190^\circ\text{C}$  ohne konkurrierende Phosphoreszenz durchführen lassen. Unsere Bemühungen, die Entscheidung zugunsten von **30** auch mit Hilfe der Quantenbilanz abzusichern, scheiterten daran, daß die Photoumwandlungen  $14 \rightarrow 3$ , bei welchen notwendigerweise auch durch die *N*-Substituenten Licht absorbiert wird, selbst bei  $-190^\circ\text{C}$  nicht genügend einheitlich sind<sup>29</sup>). Weitgehend unbekannt sind auch noch die mechanistischen Einzelheiten der — wegen ungünstiger Absorptionseigenschaften oberhalb von 280 nm — durch Aceton sensibilisierten Photoumwandlungen von **3h**, **i**, welche praktisch ausschließlich **14h**, **i** liefern.

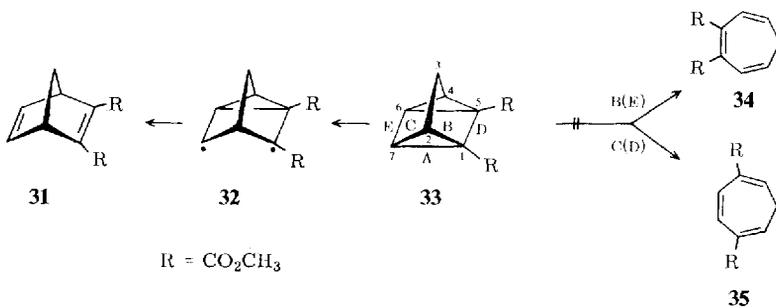
<sup>50</sup>) Es ist unwahrscheinlich, daß der nicht direkt nachgewiesene (*p*-Nitrophenyl)azaquadricyclandiester **14i**, zweifellos Vorstufe von **15i**, auch als Vorstufe von **19** fungiert. Eine solche Azaquadricyclan  $\rightarrow$  Aminofulven-Umlagerung haben wir in Analogie zu den Oxaquadricyclan  $\rightarrow$  Hydroxyfulven-Isomerisierungen<sup>1)</sup> am Beispiel des *N*-Acetylderivats **14c** nur mittels  $\text{Ag}^+$ -Katalyse erreicht<sup>46</sup>).



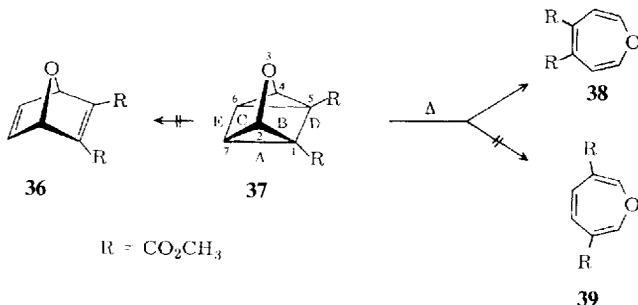
<sup>51</sup>) G. Kaupp, Angew. Chem. **83**, 361 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 340 (1971).

<sup>52</sup>) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

Von aktuellem theoretischem Interesse ist die für diese Azepinsynthese typische thermische  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung der Azaquadricyclane **14a–i**. Die Gründe hierfür seien kurz rekapituliert. Der sehr energiereiche und kinetisch überraschend stabile isocyclische Diester **33** geht bei der thermischen Isomerisierung quantitativ unter Umkehrung der Photoreaktion (**31**  $\rightarrow$  **33**) eine  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zum Norbornadiendiester **31** ein<sup>53</sup>). Dieser wahrscheinlich über **32** führende Weg ist energetisch soweit bevorzugt, daß die Spaltung der Bindungen B(E) bzw. C(D) zu den Tropiliden-Derivaten **34**, **35** weder nach Einführung einer C=C<sup>54</sup>) oder C=O-Doppelbindung zu C-3 noch von Phenylresten in den Positionen 2/4<sup>55</sup>) erzwungen werden kann. Erst die konzertierte Aktivierung der B-Bindungen durch Doppelbindung und Phenylreste führt zu einer nachweislichen Bildung des Tropiliden- bzw. Heptafulven-Systems<sup>11</sup>).



Im Gegensatz zu **33** geht der Oxaquadricyclandiester **37** keine A-Spaltung zu **36** ein, sondern lagert sich zum Oxepindiester **38** um<sup>8</sup>); das isomere Oxepin **39** ist nicht nachweisbar. Die Aktivierung der B-Bindungen in **37** durch das  $\alpha$ -Heteroatom reicht also aus, den energetischen Vorteil der A-Bindungen völlig zu überspielen, und von den beiden  $\alpha$ -Bindungen (B, C) werden nur die gleichzeitig estersubstituierten B-Bindungen gebrochen.

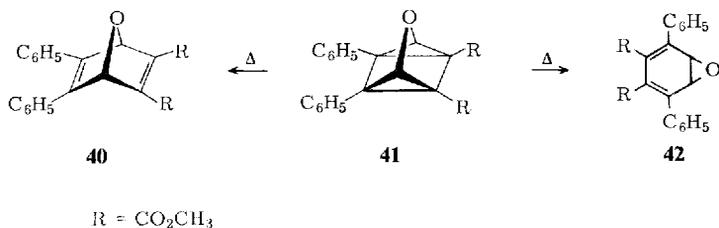


<sup>53</sup>) In Nitrobenzol beträgt  $E_a = 27$  kcal/mol;  $A = 3.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  (M. Joyeux, Dissertation, Univ. Lausanne 1969). Für die in der Gasphase gemessene Isomerisierung des Grundsystems (Quadricyclan  $\rightarrow$  Norbornadien) wurden folgende Werte publiziert:  $E_a = 33.5$  kcal/mol;  $A = 6.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  (H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1964**, 365; vgl. auch J. R. Edman, J. Org. Chem. **32**, 2920 (1967)).

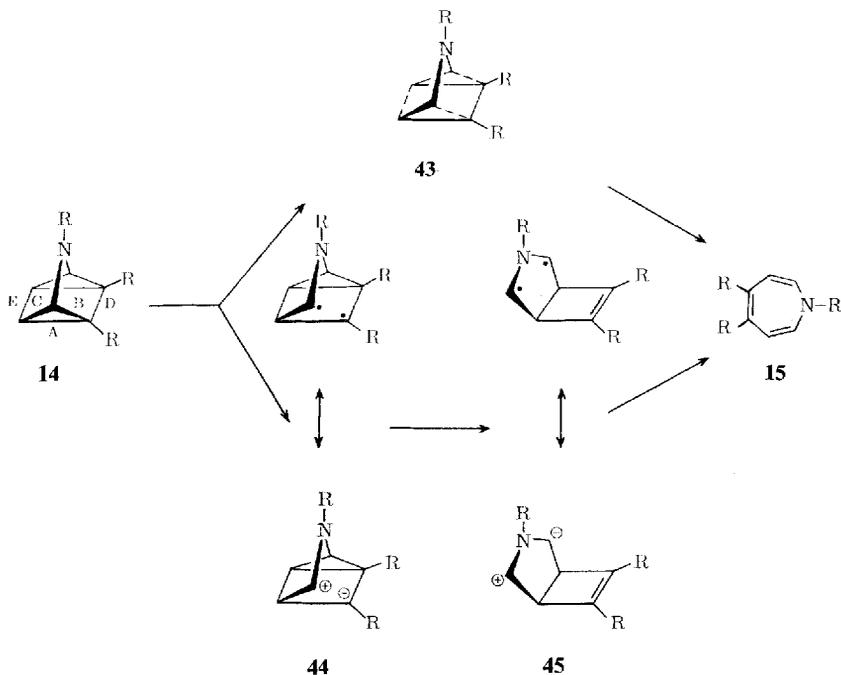
<sup>54</sup>) H. Prinzbach und J. Rivier, Tetrahedron Lett. **1967**, 3713.

<sup>55</sup>) L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1765 (1970).

Diese Spezifität der B-Spaltung läßt sich durch Phenylreste an C-6, C-7 aufheben; die Thermolyse von **41** ergibt u. a. neben dem Benzoloxid **42** überwiegend das Oxa-norbornadien **40** (58%)<sup>24)</sup>



Für das grundsätzlich verschiedene Verhalten von **33** und **37** waren Erklärungen sowohl auf der Basis eines synchronen Prozesses<sup>52,56)</sup> als auch unter Annahme diradikalischer bzw. dipolarer Zwischenstufen<sup>8)</sup> vorgeschlagen worden. Die in allen diesen Deutungsversuchen betonte Wichtigkeit des n-Elektronenpaares am Heteroatom für die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Skelettlagerungen wird durch Richtung und Leichtigkeit der Isomerisierung der Azaquadricyclane **14a–i, 1** unterstrichen. Die Diester **14a–g** lagern sich prinzipiell analog dem Oxadiester **37** um, jedoch durchweg mit geringerer Aktivierungsenergie (sie sind teilweise bis  $-50^\circ\text{C}$  nicht direkt nachweisbar); selbst



<sup>56)</sup> Die Korrelationsdiagramme für die Quadricyclan→Cycloheptatrien- und Oxaquadricyclan→Oxepin-Umwandlungen sind ausführlich besprochen in: *P. Wieland und H. Kaufmann*, Die Woodward-Hoffmann Regeln. Einführung und Handhabung, Birkhäuser Verlag, Basel 1972.

für **14a**, den stabilsten Vertreter dieser Reihe, wird mit  $E_a = 24.8$  kcal/mol ( $A = 6.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) eine deutlich verringerte Aktivierungsenergie gegenüber dem Oxadiester **37** ( $E_a = 30$  kcal/mol)<sup>8)</sup> gemessen. Dabei ist der Azaquadricyclus kinetisch umso stabiler, je stärker elektronenziehend der *N*-Substituent ist. Im quartären Derivat **20** schließlich läßt sich die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung nicht mehr nachweisen. Daß der Stickstoff in 3-Position des tetracyclischen Gerüsts noch nachhaltiger als der Sauerstoff die Spaltung der B-Bindungen gegenüber den A-Bindungen begünstigt, geht auch daraus hervor, daß in den **41** entsprechenden Azasystemen **14f, g** die zusätzliche Aktivierung der A-Bindungen durch Phenylgruppen zur Spaltung in Richtung **3f, g** nicht mehr ausreicht; es fallen nur die Azepine **15f, g** an.

Es bedarf keiner näheren Erläuterung, daß die hier zumindest qualitativ belegte Beziehung zwischen Energieaufwand für die Azaquadricyclan  $\rightarrow$  Azepin-Isomerisierung und *n*-Elektronenangebot am Stickstoff — zwar auch im Einklang mit der Deutung im Sinne einer synchronen Cycloreversion (**43**)<sup>52,56)</sup> — auf der Basis eines radikalischen bzw. ionischen Mehrstufenprozesses mit Zwischenstufen des Typs **44–45**<sup>57)</sup> plausibel ist. Gegen eine Formulierung über **43** scheint uns die mit dem Übergang von **14** nach **15** (**16**) verbundene drastische Änderung der Molekülgeometrie zu sprechen.

Das Gleiche gilt für die dirigierende Wirkung der Substituenten an C-1, C-5 auf die konkurrierende Spaltung der B/C-Bindungen. Möglicherweise sind jedoch die eklatanten Unterschiede zwischen den Diestern **14a–g** — selektive B-Spaltung (zu **15**) — und den Bis(trifluormethyl)-Derivaten **14h, i** — etwa gleichmäßige B- (zu **15**) und C-Spaltung (zu **16**; Schema 2) — nicht allein durch den unterschiedlichen Einfluß der  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ - und  $\text{CF}_3$ -Reste auf die Stabilität solcher Zwischenprodukte verursacht. Die nachhaltige Stärkung einer Cyclopropan-Bindung (hier C) durch gegenüberliegende  $\pi$ -Acceptorreste ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , nicht  $\text{CF}_3$ ) ist ein schon vielfach

- 57) Die Öffnung **14**  $\rightarrow$  **45** ist ein intramolekulares Beispiel für die Umkehrung der in ihren stereochemischen und kinetischen Aspekten eingehend untersuchten [4+2]-Addition von Azomethin-yliden mit diversen Dipolarophilen (*R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1753 (1967); *R. Huisgen und H. Mäder, ebenda* **93**, 1777 (1971); *H. Hermann, R. Huisgen und H. Mäder, ebenda* **93**, 1779 (1971); *J. H. Hall, R. Huisgen,*



*C. H. Ross und W. Scheer, Chem. Commun.* **1971**, 1188). Zumindest im Ergebnis gehört hierher auch die photochemisch ausgelöste, mechanistisch als  $[2\pi + 2\sigma]$ -Reaktion eingestufte Olefin/Aziridin-Cycloaddition in **L**.



**L**

*M. Klaus und H. Prinzbach, Angew. Chem.* **83**, 292 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 273 (1971)).

konstatiertes<sup>58)</sup> und theoretisch behandeltes<sup>59)</sup> Phänomen. Auf diesen in seinen quantitativen Konsequenzen noch nicht überschaubaren Substituenteneffekt werden wir im Zusammenhang mit der Diskussion der Bishomodien-Additionen an Azaquadricyclane zurückkommen<sup>62)</sup>

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert. Für die spektroskopischen Messungen standen ein Beckman IR-5, ein Zeiss RPQ 20A, ein Beckman DB-G, ein Varian A-60D, HA-100 und ein CEC 21-490-Spektrometer zur Verfügung. Die  $\tau$ -Werte der NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan als internem Standard ( $\tau = 10$  ppm) bezogen. Bei den IR-Daten sind nur solche Banden aufgeführt, welche ohne weiteres zugeordnet werden können. Die 70 eV-Massenspektren wurden von Dr. H. Moll (Univ. Lausanne, Schweiz) aufgenommen und dienten überwiegend zur Bestimmung der Molekül-Masse.

Die präparativen Belichtungen werden mit den jeweils angegebenen wassergekühlten Tauchlampen, welche von Filtergläsern oder Filterlösungen umgeben sind, bei Kühlung von außen und Durchmischung mit Hilfe des eingeleiteten Schutzgases ( $N_2$ ) in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Bei der präparativen Schichtchromatographie (PSC) für analytische und spektroskopisch reine Proben wurden in der Regel 100–200 mg Substanz auf Platten von  $20 \times 20$  cm mit 20 g Kieselgel (Merck PF<sub>254</sub>) gereinigt.

Die kinetischen Messungen der Azepinbildung wurden in verstöpselten 1-cm-Quarküvetten am Zeiss RPQ 20A in thermostatisierten Küvettenhaltern bei zusätzlicher Temperierung des Probenraums und Kontrolle der Innentemp. mit amtlich geeichten Feinthermometern durchgeführt. Zur Probenbereitung wurde soviel kristallines Material im vortemperierten Lösungsmittel direkt in der beheizten Küvette gelöst, daß die Endextinktion  $E^\infty < 1$  blieb. Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter (Temperaturbereich etwa 20°C) sind aus der Steigung der entsprechenden Geraden zeichnerisch bestimmt.

1-(Methylsulfonyl)pyrrol (**1b**): 19.0 g (0.285 mol) Pyrrol und 8.0 g (0.205 mol) Kalium werden in 150 ml absol. THF unter  $N_2$  bis zur vollständigen Umsetzung rückfließend gekocht. Anschließend läßt man unter gutem Rühren 24.0 g (0.21 mol) Methansulfonsäurechlorid in 50 ml absol. THF so zutropfen, daß die Innentemp. nicht über 30°C steigt, rührt über Nacht, saugt vom KCl ab, wäscht mit THF und destilliert das Filtrat. 7.0 g (25%); Sdp. 105 bis 106°C/10 Torr, Schmp. 54–55°C.

IR (KJ): 1615, 1535, 1350, 1165  $cm^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.75$ –2.9 (AA'BB', 2H), 3.5–3.65 (BB'AA', 2H), 6.87 (s, 3H).

$C_5H_7NO_2S$  (145.1) Ber. C 41.38 H 4.86 Gef. C 41.20 H 4.78

<sup>58)</sup> S. I. c.<sup>4b</sup>), S. 105, für eine Übersicht; W. Grimme, Chemedozonentagung, Münster 1973.

<sup>59)</sup> R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ebenda 1970, 5173; R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971). Diese an mono- und bicyclischen Cyclopropan-Verbindungen<sup>58)</sup> recht nachhaltige Beeinflussung von Cyclopropanbindungen durch  $\pi$ -Acceptoren und  $\pi$ -Donatoren<sup>60)</sup> ist in den Azaquadricyclanen wegen des erhöhten  $\pi$ -Charakters der B- bzw. C-Bindungen<sup>61)</sup> möglicherweise abgeschwächt.

<sup>60)</sup> Vgl. z. B. J. J. Trufariello und A. C. Mayer, Tetrahedron Lett. 1972, 3551.

<sup>61)</sup> E. Hasselbach, E. Heilbronner, C. Heller und H.-D. Martin, in Vorbereitung.

<sup>62)</sup> H. Prinzbach, G. Kaupp, D. Hunkler, J. Markert und R. Fuchs, in Vorbereitung.

7-(Methylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**3b**): 3.0 g (0.021 mol) **1b** und 30.0 g (0.21 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) werden 2 h auf 140°C erhitzt. Man destilliert überschüss. ADM i. Vak. ab und chromatographiert an SiO<sub>2</sub> (200 g) zuerst mit Benzol, dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester (10:1): 3.0 g (50%) farblose Kristalle, Schmp. 71.5–72.5°C (CH<sub>3</sub>OH).

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) = 291 nm (1030). — IR (KJ): 1740, 1715, 1640, 1620, 1330, 1160 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.7–2.8 (AA'BB', 2H), 4.45–4.55 (BB'AA', 2H), 6.17 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.18 (s, 3H).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>S (287.2) Ber. C 46.00 H 4.56 Gef. C 45.71 H 4.59

3,4-Diphenyl-1-(*p*-tolylsulfonyl)pyrrol (**1f**): Zu 12.9 g (59.0 mmol) 3,4-Diphenylpyrrol<sup>63</sup> in 40 ml rückfließendem absol. THF gibt man unter N<sub>2</sub> im Verlauf von 3.5 h 2.16 g (55.0 mmol) Kalium. In die abgekühlte orangefarbene Lösung werden anschließend 10.5 g (55.0 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 36 ml absol. THF während 30 min eingerührt. Nach 17 h bei 20°C (N<sub>2</sub>) wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der Rückstand durch Anreiben mit etwas Methanol zur Kristallisation gebracht und KCl mit Wasser herausgelöst. Die verbleibenden Kristalle werden mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet: 15.5 g (75%), Schmp. 130–131°C (CH<sub>3</sub>OH/CCl<sub>4</sub>).

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) = 223 (30500), 243 (29000), 262 (sh, 19000), 272 (sh, 12800), 281 nm (sh, 6900). — IR (KBr): 1605, 1530, 1490, 1370, 1170 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.0–2.2 (AA'BB', 2H), 2.55–2.75 (BB'AA', 2H), 2.6–2.85 (m, 12H), 7.55 (br. s, 3H).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S (373.5) Ber. C 73.98 H 5.13 Gef. C 74.03 H 5.21

5,6-Diphenyl-7-(*p*-tolylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**3f**): 15.5 g (41.5 mmol) **1f** und 100 g (700 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) werden unter N<sub>2</sub> 1 h auf 140°C erhitzt. Man destilliert überschüss. ADM i. Vak. ab, verreibt mit etwas Methanol, um bei 0°C Kristallisation zu erreichen, filtriert, wäscht mit kaltem CH<sub>3</sub>OH und trocknet i. Vak.: 12.0 g (56%) gelbe Kristalle, Schmp. 171.5–172.5°C (CH<sub>3</sub>OH/CCl<sub>4</sub>).

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) = 227 (31000), 250 (sh, 19400), 266 (sh, 14500), 283 (sh, 9400), 353 nm (1690); (Äther/Äthanol = 2:1, –190°C): λ<sub>max</sub> = 283, 363 nm. — IR (KBr): 1730, 1720, 1700, 1640, 1630, 1605, 1580, 1490, 1345, 1160 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.25 bis 2.45 (AA'BB', 2H), 2.6–2.8 (XX'AA', 2H), 2.76 (br. s, 10H), 4.26 (s, 2H), 6.27 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.65 (br. s, 3H).

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>S (515.5) Ber. C 67.56 H 4.89 Gef. C 67.45 H 5.00

1-Acetyl-3,4-diphenylpyrrol (**1g**): Eine Mischung aus 0.92 g (4.2 mmol) 3,4-Diphenylpyrrol<sup>63</sup> und 1.0 g (9.1 mmol) 1-Acetylimidazol wird unter N<sub>2</sub> 1 h auf 195°C erhitzt. Man kristallisiert aus Äther und sublimiert i. Vak.; 0.50 g (45%), Schmp. 127°C.

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) = 244 (27000), 269 (sh, 14000), 286 (sh, 10500), 294 (sh, 7400), 303 nm (sh, 3500). — IR (KBr): 1710, 1610, 1530, 1490 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 2.69 (s, 2H), 2.81 (m, 10H), 7.50 (s, 3H).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 Gef. C 82.84 H 6.03

7-Acetyl-5,6-diphenyl-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**3g**): Die Lösung von 605 mg (2.3 mmol) **1g** und 430 mg (3.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 7 ml CCl<sub>4</sub> wird 72 h unter N<sub>2</sub> auf 70°C erhitzt; man verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus Methanol. 740 mg (80%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 105°C.

<sup>63</sup> M. Friedmann, J. Org. Chem. **30**, 859 (1965).

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) — 228 (23000), 264 (sh, 12100), 347 nm (sh, 1830). — IR (KBr): 1740, 1710, 1670, 1640, 1620, 1575, 1495  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.4-2.8$  (m, 10H), 3.85 (temp.-abh. AB,  $J = 2.5$  Hz bei  $0^\circ C$ , 1H), 4.15 (BA,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 6.12 (s,  $OCH_3$ ), 6.20 (s,  $OCH_3$ ), 7.98 (s, 3H). — MS:  $m/e = 403$  ( $M^+$ ).

$C_{24}H_{21}NO_5$  (403.4) Ber. C 71.45 H 5.25 Gef. C 71.64 H 5.22

7-(*p*-Tolylsulfonyl)-2,3-bis(trifluormethyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**3h**): Die Lösung von 1.5 g (6.8 mmol) 1-(*p*-Tolylsulfonyl)pyrrol<sup>14</sup> (**1a**) und 4.0 g (25.0 mmol) Hexafluor-2-butin in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird im Bombenrohr 27 h auf  $140^\circ C$  erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 2.3 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 132–133°C.

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) — 227 (13000), 255 (sh, 1040), 263 (870), 269 (sh, 750), 274 nm (sh, 575); Absorptionsbeginn bei ca. 320 nm. — IR (KBr): 1680, 1600, 1490, 1350, 1170, 1100, 1140  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.2-2.45$  (AA'BB', 2H), 2.55–2.8 (BB'AA', 2H), 2.8–2.9 (AA'XX', 2H), 4.55–4.7 (verbreitertes XX'AA', 2H), 7.58 (s, 3H).

$C_{15}H_{11}F_6NO_2S$  (383.3) Ber. C 47.26 H 2.89 Gef. C 47.02 H 3.20

2,3-Bis(trifluormethyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-carbonsäure-methylester (**3i**): 2.0 g (16.0 mmol) 1-Pyrrolcarbonsäure-methylester (**1d**)<sup>14</sup> und 4.0 g (25.0 mmol) Hexafluor-2-butin werden im Bombenrohr 2 h auf  $120^\circ C$  erhitzt. Man destilliert das Rohprodukt bei 100–120°C Badtemp./10 Torr und erhält 3.2 g (72%) eines farblosen Öls.

UV ( $C_2H_5OH$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) — 227 (740), 267 nm (sh, 150). — IR (Film): 1735, 1690, 1620 (sh), 1570, 1555, 1370, 1140  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.8-2.9$  (AA'XX', 2H), 4.45–4.55 (XX'AA', 2H), 6.28 (s,  $OCH_3$ ).

$C_{10}H_7F_6NO_2$  (287.2) Ber. C 41.80 H 2.44 Gef. C 42.30 H 2.74

7,7-Dimethyl-7-azoniabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester-tetrafluoroborat (**12**): Zur Lösung von 214 mg (9.3 mmol) Natrium in 15 ml absol. Methanol ( $N_2$ ) fügt man 917 mg (4.7 mmol) **10**<sup>18</sup>, destilliert das Lösungsmittel ab und übergießt den trockenen Rückstand mit 15 ml absol. Acetonitril. Nach Zugabe von 2.09 g (14.1 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat rührt man 24 h bei  $20^\circ C$  unter Feuchtigkeitsausschluß, filtriert und fällt das Quartärsalz durch langsame Zugabe von Äther aus. 1.3 g (85%), Schmp. 149–150°C ( $CH_3OH$ ) (Zers.).

UV ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) — 279 nm (950). — IR (KBr): 1740, 1720, 1655, 1480, 1050 (sehr breit)  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\tau = 2.65-2.8$  (AA'XX', 2H), 4.4–4.55 (XX'AA', 2H), 6.16 (s, 2  $OCH_3$ ), 6.66 (s, 3H), 6.72 (s, 3H).

$[C_{12}H_{16}NO_4]BF_4$  (325.1) Ber. C 44.33 H 4.96 Gef. C 44.36 H 5.01

Hydrierung: 325 mg (1.0 mmol) **12** werden in 20 ml  $CH_3OH$  über 10 mg Pd/C (10%) bis zur Aufnahme von 22 ml  $H_2$  hydriert (1–2 min). Man dampft zur Trockne ein, extrahiert mit 3 ml  $CH_2Cl_2$  174 mg (90%) Phthalsäure-dimethylester, löst die verbleibenden Kristalle (150 mg) in  $CH_3OH$ , fügt vorsichtig 200 mg NaOH hinzu und identifiziert das freigesetzte Dimethylamin als *p*-Toluolsulfonamid (Schmp. 79–80°C; IR-Vergleich mit authent. Probe).

Thermolyse zu 3-(Dimethylammonio)phthalsäure-dimethylester-fluoroborat (**13**); Isolierung der Base: 325 mg (1.0 mmol) **12** werden in 10 ml Dimethylsulfoxid unter  $N_2$  6 h auf  $80^\circ C$  erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst den Rückstand in Wasser, neutralisiert mit  $NaHCO_3$  und schüttelt mit Äther aus. Man verdampft den Äther i. Vak. und reinigt die freie Base durch wiederholte Kurzwegdestillation bei  $80^\circ C$  (Badtemp.)/ $5 \cdot 10^{-4}$  Torr. 195 mg (82%) blaßgelbes Öl.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max} = 223, 268, 320 \text{ nm}$ . — IR (Film): 1725, 1540, 1455, 760, 690 cm<sup>-1</sup>.  
<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau = 2.2\text{--}2.5$  (m, 1H), 2.95—3.2 (m, 2H), 6.24 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.57 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.48 (s, 6H).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (237.3) Ber. C 60.75 H 6.37 Gef. C 60.70 H 6.40

In DMSO-D<sub>6</sub> werden bei 80°C in 4.5 h 95% **12** in **13** [ $\tau = 0.8$  (1H, breit, H/D-Austausch), 2.42 (s, 3H), 6.18 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.22 (s, 6H)] umgewandelt. Demgegenüber beträgt der Umsatz in CD<sub>3</sub>CN in 20 h (80°C, NMR-Analyse) 31%.

Der nicht fluoreszierende 3-(Dimethylamino)phthalsäure-dimethylester bildet auf Kieselgel bei Gegenwart von Luft oder Jod in einigen Stunden unter Verlust einer CH<sub>2</sub>-Gruppe eine intensiv fluoreszierende wenig haltbare chelatisierte Base.

IR (Film): 3400 (NH, scharf), 1740—1680, 1540, 1505, 1470, 750, 700 cm<sup>-1</sup>. — UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau = 2.9\text{--}3.2$  (m, 2H), 3.5—3.8 (m, 1H), 4.2 (breit, H/D-Austausch, 1H), 6.46 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.49 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.75 (s, 3H).

3-(*p*-Tolylsulfonyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbonensäure-dimethylester (**14a**): 500 mg (1.4 mmol) **3a** werden in 300 ml Äther unter N<sub>2</sub> 30–40 min bei –20°C belichtet (Philips HPK 125 Lampe, Pyrexfilter). Die Lösung wird unterhalb von 0°C auf 100 ml eingengt. Bei –30°C kristallisieren 400 mg (80%) **14a**, Schmp. 97°C (Isomerisierung).

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 230$  (11300), 251 (sh, 770), 255 (sh, 550), 263 (410), 267 (sh, 330), 274 nm (240). — IR (KBr): 1750, 1725, 1610, 1505, 1470 (sh), 1360, 1180 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.2\text{--}2.45$  (AA'BB', 2H), 2.5—2.85 (BB'AA', 2H), 5.65—5.8 (AA'XX', 2H), 6.43 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.25—7.35 (XX'AA', 2H), 7.54 (br.s, 3H).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>S (363.3) Ber. C 56.18 H 4.71 Gef. C 56.00 H 4.83

3-(Methylsulfonyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbonensäure-dimethylester (**14b**): 2.0 g (6.95 mmol) **3b** werden in 650 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> 2 h bei –40°C belichtet (Hanovia 450-W Lampe, Pyrexfilter). Man konzentriert die Lösung bei etwa 0°C i. Vak. auf 30 ml, fügt 50 ml Äther hinzu und erhält bei –30°C 1.8 g (90%) farblose Kristalle. Schmp. 94–95°C (Isomerisierung).

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Endabsorption,  $\lambda < 250 \text{ nm}$ . — IR (KJ): 1725, 1710, 1615, 1550, 1355 bis 1335, 1170 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 5.6\text{--}5.8$  (AA'XX', 2H), 6.95—7.15 (XX'AA', 2H), 6.25 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.16 (s, 3H).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>S (287.2) Ber. C 46.00 H 4.56 Gef. C 46.02 H 4.59

3-Acetyl-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbonensäure-dimethylester (**14c**): 1.00 g (4.0 mmol) **3c** werden bei –40°C in 400 ml Äther unter N<sub>2</sub> 14 h belichtet (Philips HPK 125 Lampe, Pyrexfilter). Man konzentriert unterhalb von 0°C auf 80 ml, fügt 50 ml CH<sub>3</sub>OH hinzu und läßt bei –40°C kristallisieren. Ausb. 0.70 g (70%) farblose Kristalle. Schmp. 81°C (Isomerisierung).

IR (KBr): 1755, 1700, 1680 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10°C):  $\tau = 4.9\text{--}5.4$  (m, nahezu Koaleszenz, 1H), 5.25—5.75 (m, nahezu Koaleszenz, 1H), 6.25 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.9—7.15 (XX'AA', 2H), 7.64 (s, 3H); (bei –60°C:  $\Delta\nu_{2\text{-H}/4\text{-H}} = 30 \text{ Hz}$ ; bei +40°C: 2-H und 4-H äquivalent im AA'XX'-System).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub> (251.2) Ber. C 57.37 H 5.22 Gef. C 57.04 H 5.49

3-Azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,3,5-tricarbonensäure-trimethylester (**14d**): 600 mg (2.2 mmol) **3d** in 300 ml Äther werden 6 h bei –50°C unter N<sub>2</sub> belichtet (Philips HPK 125 Lampe, Pyrexfilter). Man konzentriert unterhalb von –10°C auf 60 ml, fügt 50 ml Petroläther (50–70°C) hinzu und läßt bei –50°C kristallisieren. 420 mg (70%), farblose Kristalle, Schmp. 62–64°C (Isomerisierung zu **15d**).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-25^\circ\text{C}$ ):  $\tau = 5.25-5.5$  (AA'XX', 2H), 6.14 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.26 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.95-7.2 (XX'AA', 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_6$  (267.2) Ber. C 53.91 H 4.91 Gef. C 53.67 H 5.26

3-(*p*-Tolylsulfonyl)-1,5-bis(trifluormethyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (**14h**): 500 mg (2.3 mmol) **3h** in 250 ml Aceton werden bei  $-50^\circ\text{C}$  ca. 3 h belichtet (Hanau Q 81 Lampe, Pyrexfilter). Man dampft das Lösungsmittel bei ca.  $0^\circ\text{C}$  i. Vak. ab, löst den Rückstand in 10 ml Methylenchlorid und erhält nach Zugabe von 20 ml Äther bei  $0^\circ\text{C}$  450 mg (90%) farblose Kristalle. Bei schnellem Aufheizen Zers.-P. 88- $90^\circ\text{C}$ .

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 230 (13500), 255 (sh, 960), 257 (sh, 900), 262.5 (900), 265 (sh, 800), 267.5 (sh, 740), 274 nm (650). — IR (KBr): 1600, 1490, 1355, 1285, 1160, 1140  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.1-2.4$  (AA'BB', 2H), 2.5-2.8 (BB'AA', 2H), 5.7-5.85 (verbreitertes AA'XX', 2H), 7.4-7.5 (XX'AA', 2H), 7.56 (s, 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (383.3) Ber. C 47.26 H 2.89 Gef. C 47.05 H 2.94

1,5-Bis(trifluormethyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-3-carbonsäure-methylester (**14i**): 500 mg (4.0 mmol) **3i** in 250 ml Aceton werden bei  $-50^\circ\text{C}$  ca. 3 h belichtet (Hanau Q-81 Lampe, Pyrexfilter). Das Lösungsmittel wird bei ca.  $0^\circ\text{C}$  abgezogen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des bisher nicht zur Kristallisation gebrachten Rückstandes zeigt neben geringen Verunreinigungen die für **14i** erwarteten NMR-Resonanzfrequenzen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 5.4-5.6$  (AA'XX', 2H), 6.18 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.15-7.3 (XX'AA', 2H).

1-(*p*-Tolylsulfonyl)-1*H*-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**15a**): 500 mg (1.4 mmol) **14a** werden in 50 ml Benzol 40 min rückfließend erhitzt. Man chromatographiert an Kieselgel mit Benzol/Methylenchlorid (7:3) und erhält nach Kristallisation aus Äthanol bei  $-10^\circ\text{C}$  400 mg (80%) gelbe Kristalle, Schmp.  $111^\circ\text{C}$ .

UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 238 (sh, 10900), 259 (sh, 5300), 273 (sh, 2900), 350 nm (810). — IR (KBr): 1730, 1690, 1640, 1590, 1490, 1360, 1170  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.1$  bis 2.35 (AA'BB', 2H), 2.55-2.8 (BB'AA', 2H), 3.98 (AB,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 4.21 (BA, 2H), 6.24 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.55 (br. s, 3H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}$  (363.3) Ber. C 56.18 H 4.71 Gef. C 55.90 H 4.82

1-(Methylsulfonyl)-1*H*-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**15b**): 1.0 g (3.5 mmol) **14b** werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  30 min rückfließend erhitzt. Man chromatographiert an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/Methylenchlorid (1:1). 500 mg (50%) farblose Kristalle, Schmp.  $90-91^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 348 nm (790). — IR (KJ): 1720, 1640, 1585, 1350, 1160  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.96$  (AB,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 4.08 (BA, 2H), 6.20 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.94 (s, 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{S}$  (287.2) Ber. C 46.00 H 4.56 Gef. C 45.87 H 4.61

1-Acetyl-1*H*-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**15c**): 600 mg (2.4 mmol) **14c** werden in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 h rückfließend erhitzt. Nach Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man 500 mg (83%) eines gelben Öls, welches nach Kurzwegdestillation ( $5 \cdot 10^{-4}$  Torr) analysenrein ist.

UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 226 (20000), 355 nm (780). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1740, 1690, 1670 (sh), 1590  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $36^\circ\text{C}$ ):  $\tau = 3.39$  (AB,  $J = 8.3$  Hz,  $\Delta\nu_{1/2} = 5.5$  Hz, 2H), 3.79 (BA,  $\Delta\nu_{1/2} = 2.2$  Hz, 2H), 5.88 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.64 (s, OCH<sub>3</sub>). Bei  $-25^\circ\text{C}$  spaltet das AB-System in zwei unabhängige AB-Multipletts auf:  $\tau = 3.30$  und 3.79 ( $J = 8.4$  Hz) sowie 3.55 und 3.74 ( $J = 8.2$  Hz); die Rotation um die N-Acetylbindung ist behindert. — MS:  $m/e = 251$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5$  (251.2) Ber. C 57.36 H 5.21 Gef. C 57.06 H 5.49

*1H-Azepin-1,4,5-tricarbonsäure-trimethylester (15d)*: 300 mg (1.1 mmol) **14d** werden in 5 ml CCl<sub>4</sub> bei 20°C im Verlauf von 30 min vollständig in **15d** umgewandelt (NMR-Analyse). Das Produkt polymerisiert bereits bei 20°C und konnte nicht kristallin erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.90 (AB, *J* = 8.2 Hz, 2H), 4.35 (BA, 2H), 6.18 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.22 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

*1-Carbamoyl-1H-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (15e)*: 252 mg (1.05 mmol) **3e** werden in 300 ml Methanol unter N<sub>2</sub> bei -50°C 5 h belichtet (Philips HPK 125 Lampe, Pyrexfilter). Durch schnelle Schichtchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) und Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemp. erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 200 mg eines gelben, rasch polymerisierenden Öls, welches lt. NMR-Analyse 85% **15e** enthält.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.89 (AB, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.28 (BA, 2H), 4.51 (br. s, 2H), 6.25 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

*3,6-Diphenyl-1-(p-tolylsulfonyl)-1H-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (15f)*: 1.0 g (1.95 mmol) **3f** in 400 ml CH<sub>3</sub>CN werden 25 min bei -30°C belichtet (Hanovia 450-W Lampe, 1 M methanol. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Filterlösung). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert. 0.95 g (95%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 142 bis 143°C.

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) = 240 (sh, 28500), 261 (sh, 21000), 330 nm (sh, 1800); (Äther/Äthanol = 2:1, -190°C): λ<sub>max</sub> = 252, 310 (sh), 340 nm. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.0 bis 2.2 (AA'BB', 2H), 2.5 - 2.85 (m, 12H), 3.65 (s, 2H), 6.59 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.59 (br. s, 3H). — MS: *m/e* = 515 (M<sup>+</sup>, 22%); 360 (Basis Spitze).

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>S (515.5) Ber. C 67.56 H 4.89 Gef. C 67.53 H 4.87

*1-Acetyl-3,6-diphenyl-1H-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (15g)*: 100 mg (0.25 mmol) **3g** werden in 220 ml Äther unter N<sub>2</sub> bei -60°C 30 min belichtet (Philips HPK 125 Lampe, 1 M methanol. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Filterlösung (Schichtdicke 0.5 cm)). Das Reaktionsgemisch enthält lt. NMR-Analyse 50 mg (50%) **15g** und 10 mg (10%) **18g**. Nach Schichtchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) wird **15g** verlustfrei erhalten und aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert. Schmp. 156 bis 157.5°C.

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) = 240 (sh, 24300), 262 (sh, 19300), 328 (sh, 1500), 370 nm (sh, 730). — IR (KBr): 1740 (sh), 1730, 1690, 1670, 1630, 1610, 1560, 1490 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 36°C): τ = 2.65 (br. s, 10H), 3.42 (br. s, nahe Koaleszenzpunkt [bei -80°C in CHCl<sub>2</sub>F: 2 Singulets], 2H), 6.52 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.72 (s, 3H). — MS: *m/e* = 403 (M<sup>+</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> (403.4) Ber. C 71.45 H 5.25 Gef. C 71.10 H 5.36

*1-(p-Tolylsulfonyl)-4,5-bis(trifluormethyl)-1H-azepin (15h) und 1-(p-Tolylsulfonyl)-3,6-bis(trifluormethyl)-1H-azepin (16h)*: Bei der Pyrolyse von **14h** (500 mg (1.3 mmol) in 30 ml Chloroform) erhält man lt. NMR-Analyse (Cyclohexan als interner Integrationsstandard) die Azepine **15h** und **16h** in unterschiedlicher Ausb. (Tab. 4).

Tab. 4. Pyrolyse von **14h**

Temp. (°C)	<i>t</i>	[%] <b>15h</b>	[%] <b>16h</b>
0	7 d	37	61
25	12 h	44	51
60	30 min	47	47
100	10 min	50	43

Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol chromatographiert. Die beiden gelben Fraktionen (erst **15h**, dann **16h**) werden aus Methanol umkristallisiert.

**15h**: Schmp. 111.5–112.5°C. UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 230 (sh, 11600), 240 (sh, 9100), 245 (sh, 7600), 255 (sh, 5500), 260 (sh, 4750), 272 (sh, 3100), 316 (540), 330 (sh, 500), 345 nm (sh, 440); Absorptionsbeginn bei 480 nm. — IR (KBr): 1660, 1600, 1490, 1370, 1290, 1170, 1140  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 2.1–2.4 (AA'BB', 2H), 2.5–2.8 (BB'AA', 2H), 3.93 (AB,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 4.19 (BA,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2.0 Hz, 2H), 7.56 (s, 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (383.3) Ber. C 47.26 H 2.89 Gef. C 47.56 H 2.85

**16h**: Schmp. 137–138°C. UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 226 (11500), 239 (sh, 8850), 244 (sh, 7600), 254 (sh, 6150), 263 (sh, 5250), 273 (sh, 3750), 329 (sh, 305), 344 (sh, 255); Absorptionsbeginn bei ca. 480 nm. — IR (KBr): 1670, 1640, 1600, 1490, 1370, 1320, 1170, 1115  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 2.05–2.35 (AA'BB', 2H), 2.45–2.7 (BB'AA', 2H), 3.55–3.7 (m, 2H), 3.85–3.95 (strukturiertes m, 2H), 7.50 (s, 3H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_2\text{S}$  (383.3) Ber. C 47.26 H 2.89 Gef. C 47.08 H 3.08

4,5-Bis(trifluormethyl)- (**15i**) und 3,6-Bis(trifluormethyl)-1*H*-azepin-1-carbonsäure-methylester (**16i**): 500 mg (1.7 mmol) **14i** werden in 50 ml Methylenchlorid 15 min rückfließend erhitzt. Man dampft zur Trockne ein und chromatographiert an 100 g  $\text{SiO}_2$  mit Benzol. Die beiden gelben Fraktionen (erst 230 mg (35%) **16i**, dann 370 mg (57%) **15i**) werden durch Kurzwegdestillation ( $5 \cdot 10^{-4}$  Torr, Badtemp. 25°C) vom Lösungsmittel befreit: jeweils gelbe Öle.

**15i**: gelbes Öl. UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 244 (2100), 325 nm (430). — IR (Film): 1730, 1660, 1635, 1605, 1290, 1160  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 36°C):  $\tau$  = 3.73 (AB,  $J$  = 8.0 Hz,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2.0 Hz, 2H), 4.37 (BA,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 2.8 Hz, 2H), 6.15 (s, OCH<sub>3</sub>); (Aceton-D<sub>6</sub>, –52°C):  $\tau$  = 3.51 (AB,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.10 (BA mit 2.5 Hz Aufspaltung, 2H), 6.18 (s, OCH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{NO}_2$  (287.2) Ber. C 41.80 H 2.44 Gef. C 42.26 H 2.77

**16i**: gelbes Öl. UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 244.5 (4450), 323 nm (320). — IR (Film): 1740, 1685, 1650, 1320, 1270, 1120  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 3.35–3.5 (m, 2H), 3.8–3.9 (strukturiertes m, 2H), 6.13 (s, OCH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{NO}_2$  (287.2) Ber. C 41.80 H 2.44 Gef. C 41.49 H 2.18

2-Acetyl-4,7-diphenyl-2-azabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**18g**): 50 mg **15g** werden unter  $\text{N}_2$  in 200 ml Äther 1 h belichtet (Philips HPK 125 Lampe; 1 m,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Filterlösung). Nach Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  25 mg (50%) farblose Kristalle, Schmp. 175°C.

UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 219 (18500), 258 (sh, 15000), 270 (sh, 27500), 280 (32500), 291 (sh, 26000), 299 (sh, 19000); Absorptionsbeginn ca. 390 nm. — IR (KBr): 1740, 1705, 1670, 1610, 1570, 1540 (sh), 1490  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 1.5–1.85 (m, 2H), 2.25–2.8 (m, 8H), 2.98 (AX,  $J$  = 1.0 Hz, 1H), 4.19 (XA,  $J$  = 1.0 Hz, 1H), 6.19 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.30 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.75 (s, 3H). — MS:  $m/e$  = 403 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  (403.4) Ber. C 71.45 H 5.25 Gef. C 71.43 H 5.38

6-(*p*-Nitroanilino)fulven-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**19**) und 1-(*p*-Nitrophenyl)-1*H*-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**15l**): Eine Lösung von 200 mg (0.61 mmol) **9** (X =  $\text{NO}_2$ ) in 250 ml Äther wird bis ca. 75% Umsatz ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) bei –40°C belichtet (Hanau Q 81 oder Hanovia 450-W-Lampe, Pyrexfilter). Es fallen gelbe Kristalle aus, die nach Einengen auf ca. 50 ml abgesaugt werden. 120 mg (80%) **19**. Das Filtrat wird i. Vak. bei 20°C rotierend eingedampft. Nach Zugabe von 2 ml Aceton kristallisieren bei –20°C 10 mg (5%) **15l**. Unverbrauchtes **9** bleibt in Lösung.

**19**: gelbe Kristalle, Schmp. 245°C (Aceton). UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 227 (13 100), 249 (15 000), 263 (sh, 12 500), 305 (2500), 410 nm (61 000). — IR (KBr): 3450, 1690, 1640, 1590, 1325, 1305 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  = 1.35 (br. d,  $J$  = 13 Hz, H/D-Austausch, N—H), 1.7—1.95 (AA'BB', 2H), 1.76 (d, 1H), 2.11 (AB,  $J$  = 2.5 Hz, 1H), 2.45—2.7 (BB'AA', 2H), 2.56 (BA, 1H), 6.26 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 58.18 H 4.27 Gef. C 57.98 H 4.24

Das Kaliumsalz von **19** wird durch Einwirkung der ber. Menge KOH in siedendem Acetonitril (10 min) quantitativ erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\tau$  = 1.53 (s, 1H), 1.55—1.8 (AA'BB', 2H), 2.25—2.5 (BB'AA', 2H), 2.67 (s, 2H), 6.26 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

**151**: dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 174—175°C (Aceton). UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 237 (21 000), 376 nm (19 000). — IR (KBr): 1710, 1655, 1650, 1503 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-D<sub>6</sub>):  $\tau$  = 1.7—1.95 (AA'BB', 2H), 2.7—2.95 (BB'AA', 2H), 3.68 (AB,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 3.95 (BA, 2H), 6.26 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 58.18 H 4.27 Gef. C 58.02 H 4.58

*3,3-Dimethyl-3-azoniatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan-1,5-dicarbon säure-dimethylester-tetrafluorborat (20)*: 1.0 g (3.1 mmol) **12** werden in 280 ml absol. CH<sub>3</sub>CN bei 0°C unter N<sub>2</sub> ca. 10 h belichtet (Hanau Q 81 Lampe, Pyrexfilter). Man konzentriert i. Vak. auf 40 ml und scheidet das Quartärsalz durch langsames Einrühren von Äther bei 0°C kristallin ab. 830 mg (83%), Schmp. 138—139°C (Zers., CH<sub>3</sub>OH).

UV (H<sub>2</sub>O): Endabsorption,  $\lambda$  < 250 nm. — IR (KBr): 1745, 1070 (sehr breit) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\tau$  = 5.2—5.5 (AA'XX', 2H), 6.28 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.56 (s, 3H), 6.63 (s, 3H), 6.65—6.9 (XX'AA', 2H).

[C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (325.1) Ber. C 44.33 H 4.96 Gef. C 44.18 H 4.92

*Katalytische Hydrierung*: 325 mg (1.0 mmol) **20** in 10 ml absol. CH<sub>3</sub>OH absorbieren in ca. 20 min über 10 mg Pd/C (10%) 22 ml Wasserstoff. Man dampft zur Trockne ein, extrahiert mit 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 170 mg (88%) Phthalsäure-dimethylester und befreit Dimethylamin durch Lösen der verbleibenden Kristalle in CH<sub>3</sub>OH/NaOH (Identifizierung als *p*-Toluolsulfonamid).

*Pd-katalysierte Isomerisierung zu 12*: Zu 80 mg (0.25 mmol) **20** in 10 ml absol. CH<sub>3</sub>OH werden 10 mg Pd/C (10%) gegeben. Man rührt 15 h bei 20°C, dampft zur Trockne und bestimmt NMR-spektroskopisch die Ausbeute an **12** zu 20%.

*9,14-Diacetyl-9,14-diazatricyclo[6.3.2.1<sup>2,7</sup>]tetradeca-3,5,10,12-tetraen-1,4,5,12-tetracarbon säure-tetramethylester (22)*: 1.2 g (4.8 mmol) **15c** werden in 6.0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3 d rückfließend erhitzt. Nach PSC (100 g SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) und Kristallisation aus CH<sub>3</sub>OH 0.60 g (50%) farblose Kristalle, Schmp. 175°C (Bildung von **23**).

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 230 (sh, 17 600), 248 (sh, 10 000), 278 nm (sh, 2900). — IR (KBr): 1750, 1740, 1700, 1670, 1640, 1490 (sh) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 40°C):  $\tau$  = 2.99 (AX,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 3.4—4.0 (m, darin AB bei 3.45, BA bei ca. 3.65,  $J$  = 9.5 Hz, 5H), 4.39 (verdoppeltes [2.5 Hz] XA,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 5.58 (d,  $J$  = 10 Hz, 1H), 6.26 (s, 3 OCH<sub>3</sub>), 6.31 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.83 (s, 6H); (CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 1:1): Methylesterresonanzen bei  $\tau$  = 6.39, 6.41, 6.43, 6.50; *N*-Acetylresonanzen bei  $\tau$  = 7.95, 8.10. — MS:  $m/e$  = 502 (M<sup>+</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (502.5) Ber. C 57.36 H 5.22 Gef. C 57.08 H 5.49

*13,14-Diacetyl-13,14-diazatricyclo[6.4.1.1<sup>2,7</sup>]tetradeca-3,5,9,11-tetraen-4,5,10,11-tetracarbon säure-tetramethylester (23)*: 200 mg (0.80 mmol) **15c** werden in 0.50 ml Chlorbenzol 30 min auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert. 160 mg (80%) farblose Kristalle, Schmp. 245°C.

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 227 (sh, 11700), 241 (sh, 8800), 274 nm (sh, 2900). — IR (KBr): 1725 breit, 1660, 1620 (sh), 1550, 1505 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 0°C):  $\tau$  = 2.95–3.25 (m, 4H), 4.15–4.5 (m, 2H), 5.0–5.3 (m, 2H), 6.24 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 7.75 (s, 6H). — MS:  $m/e$  = 502 (M<sup>+</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (502.5) Ber. C 57.36 H 5.22 Gef. C 57.40 H 5.44

*4-(p-Toluolsulfonylamido)phthalsäure-dimethylester (24a)*

a) 0.90 g (4.7 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid und 1.0 g (4.7 mmol) 4-Aminophthalsäure-dimethylester<sup>64</sup> werden in 10 ml Benzol 14 h rückfließend erhitzt. Nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit CHCl<sub>3</sub> und Kristallisation aus CCl<sub>4</sub> 300 mg (17%) farblose Kristalle, Schmp. 137–138°C.

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 222 (sh, 2080), 256 (sh, 1190), 264 (1290), 276 (sh, 1040), 283 (sh, 760), 292 nm (sh, 515). — IR (KBr): 1730, 1695, 1660 (sh), 1610, 1580 (sh), 1490, 1330, 1165 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D):  $\tau$  = 2.0–2.7 (m, 7H), 5.90 (s, OCH<sub>3</sub>), 5.92 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.55 (s, 3H).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>S (363.3) Ber. C 56.18 H 4.71 Gef. C 56.10 H 4.79

b) Aus 60 mg **15a** in 0.3 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D bildet sich **24a** quantitativ in ca. 3 min bei 20°C.

*4-Acetamidophthalsäure-dimethylester (24c)*<sup>64</sup>

a) 1.0 g (4.7 mmol) 4-Aminophthalsäure-dimethylester und 0.38 g (4.7 mmol) Acetylchlorid werden in 10 ml absol. Benzol 3 h rückfließend erhitzt. Nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Kristallisation aus Toluol 0.30 g (25%) farblose Kristalle, Schmp. 138°C.

UV (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 223 (2200), 270 (2330), 279 (sh, 2050), 285 nm (sh, 1750). — IR (KBr): 1730, 1710, 1695, 1605, 1530, 1500 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.15–2.4 (asymm. m, 3H), 6.09 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.11 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.81 (s, 3H).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub> (251.2) Ber. C 57.37 H 5.22 Gef. C 57.09 H 5.08

b) 125 mg (0.5 mmol) **15c** werden in 1 ml Trifluoressigsäure gelöst. Man erwärmt 5 min auf 40°C, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält dasselbe IR- sowie NMR-Spektrum wie unter a). Schmp. 138°C (Toluol).

*3,6-Diphenyl-4-(p-toluolsulfonylamido)phthalsäure-dimethylester (24f)*: Eine Lösung von 100 mg (0.2 mmol) **15f** und 5 Tropfen Trifluoressigsäure in 5 ml Methylenchlorid bleibt 10 min bei 20°C stehen. Die Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 2 ml Methanol aufgenommen. Bei 6°C kristallisieren 50 mg (50%) **24f** aus; farblose Kristalle, Schmp. 152–153°C (CH<sub>3</sub>OH).

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 243 (34400), 260 (sh, 21800), 275 (sh, 11400), 294 nm (sh, 300). — IR (KBr): 3350, 1745, 1725, 1610, 1560, 1330, 1160 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.11 (s, 1H); 2.3–2.9 (m, 12H); 3.0–3.25 (m, 2H); 3.46 (br. s, H/D-Austausch, NH); 6.45 (s, OCH<sub>3</sub>); 6.59 (s, OCH<sub>3</sub>); 7.56 (s, 3H).

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>S (515.5) Ber. C 67.56 H 4.89 Gef. C 67.76 H 4.52

<sup>64</sup> M. T. Bogert und R. R. Renshaw, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 617 (1906).