

## Sterischer Verlauf des thermischen und photochemischen Zerfalls bicyclischer Vinyl-1-pyrazoline

Manfred Schneider\*, Angelika Erben und Ingrid Merz

Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität Hohenheim,  
D-7000 Stuttgart 70, Emil-Wolff-Str. 14

Eingegangen am 2. September 1974

Durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan, Diazoäthan und 3-Diazo-1-propen an Cyclene entstehen die bicyclischen 1-Pyrazoline **8**, **11** – **18**, deren thermischer und photochemischer Zerfall die bicyclischen Kohlenwasserstoffe **9**, **10**, **19** – **32** liefert. Die entstandenen Produkte zeigen bei der thermischen Reaktion gegenüber den Ausgangsverbindungen Inversion der Konfiguration, während die Photoreaktion zu Produkten mit überwiegender Retention führt. Die bei den Reaktionen möglicherweise auftretenden Zwischenstufen werden diskutiert und die Folgereaktionen der Zersetzungsprodukte beschrieben.

### Stereochemistry of the Thermal and Photochemical Decomposition of Bicyclic Vinyl-1-pyrazolines

The 1,3-dipolar cycloaddition of diazomethane, diazoethane, and 3-diazo-1-propene to cyclic olefines results in the formation of the bicyclic 1-pyrazolines **8**, **11** – **18**, which form upon thermal and photochemical decomposition the hydrocarbons **9**, **10**, **19** – **32**. The thermal decomposition reactions form mainly products which show inversion of configuration in reference to the starting pyrazolines, whereas the photochemical decompositions result predominantly in products where the stereochemistry of the starting materials is retained. The possibly occurring intermediates are discussed. The properties and further reactions of the resulting products are described.

Die thermische und photochemische Zersetzung von 1-Pyrazolinen **2** kann entweder durch homolytische Fragmentierung zu einer stickstofffreien Zwischenstufe führen<sup>1)</sup> oder aber im Sinne eines Zweistufenprozesses über ein Diazenylradikal verlaufen<sup>2,3)</sup>.

Für die stickstofffreien Zwischenstufen wurde neben der konventionellen diradikalischen Struktur **1** von Hoffmann die aus HMO-Berechnungen resultierende Form des  $\pi_u$ -Cyclopropans **3** als energetisch wahrscheinlichste Form vorgeschlagen<sup>4)</sup>.

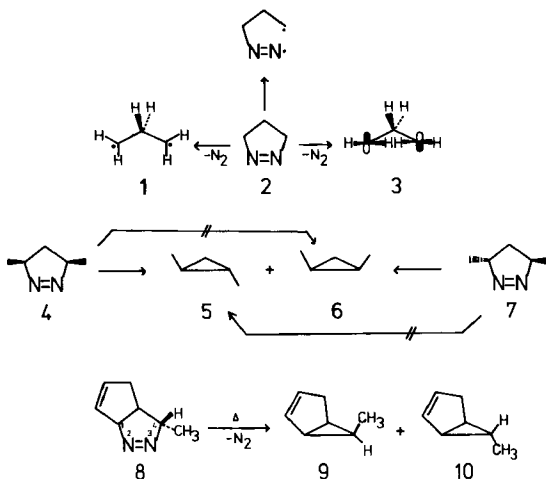
<sup>1)</sup> R. J. Crawford, A. Mishra und R. J. Dummel, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3959 (1966); R. J. Crawford und A. Mishra, ebenda **88**, 3963 (1966); für eine Übersicht s. C. Rüchardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970).

<sup>2)</sup> Ausführliche Diskussion der Verhältnisse: R. J. Crawford und K. Takagi, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7406 (1972).

<sup>3)</sup> R. J. Crawford und K. Takagi, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5910 (1971); S. W. Benson und H. E. O'Neal, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. **21**, 31 (1970), vgl. auch l. c.<sup>18)</sup>

<sup>4)</sup> **1** stellt eine starke Vereinfachung der Verhältnisse dar. Es gelang bisher nicht, das aus **2** zu erwartende **1** durch Cycloadditionen abzufangen. Dies gelang bisher nur bei thermisch ringgeöffneten Cyclopropanen<sup>4a)</sup>. Da man von einer echten Zwischenstufe nur bei konkreter Lebenszeit sprechen kann, ist neben der Struktur des  $\pi$ -Cyclopropans<sup>4b)</sup> die kürzlich von v. E. Doering beigetragene Konzeption des „continuous diradical“ zur Beschreibung dieser Spezies bedeutend geworden<sup>4c)</sup>. — <sup>4a)</sup> H. D. Martin, Chem. Ber. **107**, 477 (1974). — <sup>4b)</sup> R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1475 (1968). — <sup>4c)</sup> W. v. E. Doering und K. Sachdev, ebenda **96**, 1168 (1974).

3 diente zur Erklärung der Beobachtung, daß *cis*-3,5-Dimethyl-1-pyrazolin (4) bei der thermischen Zersetzung hauptsächlich *trans*-1,2-Dimethylcyclopropan (5) liefert, während *trans*-3,5-Dimethyl-1-pyrazolin (7) in der Hauptsache *cis*-1,2-Dimethylcyclopropan (6) ergibt<sup>5)</sup>.



Eine ähnliche Beobachtung wird beim thermischen Zerfall von 8 gemacht, das ebenfalls im Sinne einer Inversion der Konfiguration überwiegend 9 neben geringeren Mengen 10 liefert<sup>6)</sup>.

Diese Beobachtung ist mit der Konzeption des  $\pi$ -Cyclopropanes nur schwer vereinbar, da 8, wie aus Modellen ersichtlich ist, die geforderte planare Anordnung der drei C-Atome im Trimethylen nicht erreichen kann<sup>7)</sup>. Wir haben daher das thermische und photochemische Verhalten einer Reihe bicyclischer 1-Pyrazoline genauer untersucht.

### Synthesen der 1-Pyrazoline 8, 11 – 18

Die Verbindungen 8, 11 – 18 wurden durch 1,3-dipolare Cycloaddition der entsprechenden Diazoverbindung an Cyclene hergestellt. Die Reaktionsfähigkeit der Cyclene nimmt in der Reihenfolge 2-Norbornen, 1,3-Cyclohexadien, Cyclopentadien, Cyclopenten ab, wobei Diazoäthan reaktionsfähiger als Diazomethan ist.

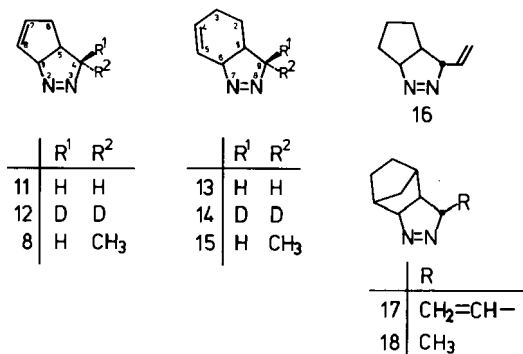
Bei den Reaktionen mit Cyclopentadien sind die Bedingungen so zu wählen, daß die daneben ablaufende Dimerisierung des Cyclopentadiens nicht zur Hauptreaktion wird. Die Addition der Diazoverbindung an die wesentlich reaktionsfähigere Doppelbindung im Dimerisierungsprodukt führt zu verringerten Ausbeuten der 1,3-Cycloaddukte 8, 11 und 12.

<sup>5)</sup> R. J. Crawford und A. Mishra, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3768 (1965).

<sup>6)</sup> M. P. Schneider und R. J. Crawford, Can. J. Chem. **48**, 628 (1970); M. Schneider, Z. Naturforsch. **29B**, 290 (1974).

<sup>7)</sup> Für ein Trimethylen-0,0-Diradikal ( $\pi$ -Cyclopropan) wird Koplanarität aller C-Atome und ein CCC-Winkel von 125° verlangt. Modellbetrachtungen zeigen, daß diese Zwischenstufe aus 8 nur unter starker Ringspannung erhalten werden kann.

Bei Reaktionen mit 3-Diazo-1-propen ist die leicht verlaufende intramolekulare 1,5-Cyclisierung zu Pyrazol zu beachten<sup>8)</sup>. Wegen dieser Reaktion haben auch 1,3-dipolare Cycloadditionen von 3-Diazo-1-propen an nicht aktivierte C=C-Doppelbindungen in der Vergangenheit nicht zum Erfolg geführt<sup>9)</sup>.



Die unsubstituierten Verbindungen **11** und **13** dienen zum Vergleich bei den Produktstudien und der Identifizierung, die deuterierten Verbindungen **12** und **14** zur Überprüfung des Reaktionsverlaufes mit Hilfe der Deuteriumverteilung in Ausgangsverbindung und Reaktionsprodukt. **18** wurde zur Erleichterung der spektroskopischen Identifizierung von **17** und der Reaktionsprodukte **28** und **30** hergestellt.

In Einklang mit der Bedeutung sterischer Faktoren im Übergangszustand 1,3-dipolarer Cycloadditionen<sup>10)</sup> entstehen **8**, **15**, **16** mit den Substituenten in *exo*-Konfiguration, **17** und **18** mit den Substituenten in äquatorialer Position.

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante von 4-H (z. B. in **8**) und dem benachbarten Brückenkopfproton vom Interplanarwinkel läßt für die *endo*-Konfiguration einen Wert von ca. 7 Hz erwarten, für die *exo*-Struktur von ca. 2–3 Hz<sup>11)</sup>. Die experimentell bestimmten Werte der vorliegenden Verbindungen liegen zwischen 2.2 und 3.3 Hz<sup>12)</sup>.

Alle Verbindungen zerfallen bei thermischer und photochemischer Zersetzung unter Abgabe von Stickstoff, jedoch ergeben **17** und **18** niedrige Ausbeuten an Reaktionsprodukten, da es daneben zu starker Tautomerenbildung der Ausgangsprodukte kommt.

### Thermische und photochemische Zersetzung von **8**, **11**–**18**

Die thermische und photochemische Zersetzung von **8**, **11**–**18** ergab die Kohlenwasserstoffe **9**, **10**, **19**–**32** (Tab. 1). In Tab. 1 wurden Reaktionen, die zu Produkten mit überwiegender Inversion bzw. Retention führen, in der Spalte „Sterischer Verlauf“ entsprechend vermerkt.

<sup>8)</sup> A. Lechroith und D. Parry, J. Chem. Soc. **B** 1967, 41.

<sup>9)</sup> Experimentelle Einzelheiten einer Serie von Additionsreaktionen von 3-Diazo-1-propen an olefinische Doppelbindungen werden in Kürze publiziert: M. Schneider und G. Nagl, in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604, 742 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565, 633 (1963).

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> A. A. Bothner-By, Advan. Magn. Resonance **1**, 195 (1965). – <sup>11b)</sup> P. B. Condit und R. G. Bergman, J. C. S. Chem. Commun. **1971**, 4.

<sup>12)</sup> Neben der Zuordnung der Stereochemie sprechen die Daten für einen fast planaren Pyrazolinring<sup>11)</sup>, A. Hassner und M. J. Michelson, J. Org. Chem. **27**, 3974 (1962).

Tab. 1. Reaktionsprodukte der thermischen und photochemischen Zersetzung von **8**, **11** – **18**

Ausgangs- verbindung	Zersetzungs- bedingungen	Produkte	% <sup>a)</sup>	Sterischer Verlauf
<b>11</b> <sup>b)</sup>	$\Delta$ , 130 – 170°C <i>hν</i> , Pyrexfilter	<b>19</b>	100 100 <sup>e)</sup>	–
<b>12</b> <sup>b)</sup>	$\Delta$ , 130 – 160°C	<b>20</b> <sup>d)</sup>	100	–
<b>8</b> <sup>b)</sup>	$\Delta$ , 120 – 180°C	<b>10</b>	35.5	Inversion
		<b>9</b>	64.5	
	<i>hν</i> , Pyrexfilter	<b>10</b>	63.5	Retention
		<b>9</b>	36.5	
	<i>hν</i> , Ph <sub>2</sub> C=O	<b>10</b>	60	Retention
		<b>9</b>	40	
<b>13</b>	$\Delta$ , 110 – 180°C <i>hν</i> , Pyrexfilter, Ph <sub>2</sub> C=O	<b>21</b>	100 100	– –
<b>14</b>	$\Delta$ , 110 – 180°C <i>hν</i> , Pyrexfilter	<b>22</b> <sup>d)</sup>	100 100	– –
<b>15</b>	$\Delta$ , 120 – 220°C	<b>23</b>	23	Inversion
		<b>24</b>	77 <sup>e)</sup>	
	<i>hν</i> , Pyrexfilter	<b>23</b>	52	
		<b>24</b>	48	
	<i>hν</i> , Ph <sub>2</sub> C=O	<b>23</b>	68	Retention
		<b>24</b>	32	
<b>16</b>	$\Delta$ , 120 – 165°C	<b>25</b>	59	Inversion
		<b>26</b>	34	
		<b>27</b>	5	
	<i>hν</i> , Pyrexfilter	<b>25</b>	42	Retention
		<b>26</b>	56	
		<b>27</b>	(Spur) <sup>f)</sup>	
<b>17</b>	$\Delta$ , 135, 155, 190°C	<b>28</b>	48, 35, 26	„Inversion“ <sup>g)</sup>
		<b>30</b>	50, 63, 72	
		<b>32</b>	Spur < 0.5 <sup>f)</sup>	
	<i>hν</i> , Pyrexfilter	<b>28</b>	40	Retention
		<b>30</b>	60	
<i>hν</i> , Ph <sub>2</sub> C=O	<b>28</b>	20	Retention	
	<b>30</b>	80		
<b>18</b>	$\Delta$ , 200°C	<b>29</b>	23	„Inversion“ <sup>h)</sup>
		<b>31</b>	77	
	<i>hν</i> , Pyrexfilter Ph <sub>2</sub> C=O	<b>29</b>	21	Retention
		<b>31</b>	79	

<sup>a)</sup> Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen.

<sup>b)</sup> Aus früheren kinetischen Untersuchungen<sup>6)</sup>; die thermischen Reaktionen wurden über einen weiteren Bereich sorgfältig verfolgt.

<sup>c)</sup> Monochromatische Bestrahlung des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges von **8**, **11**, **12** ergibt geringe Mengen von 1,3,5-Hexatrienen; genauere Untersuchungen dieses Verhaltens sind im Gange<sup>13)</sup>.

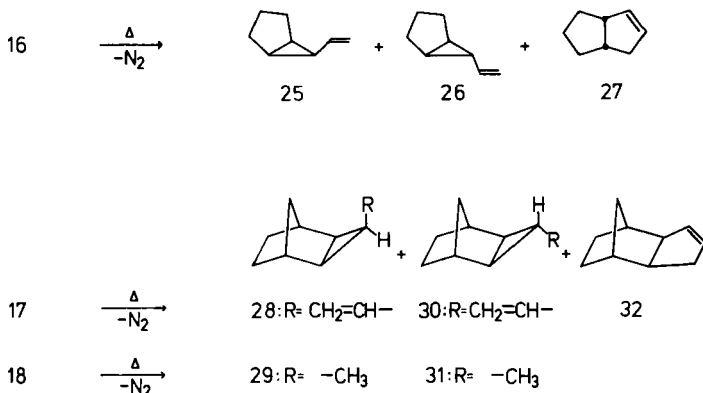
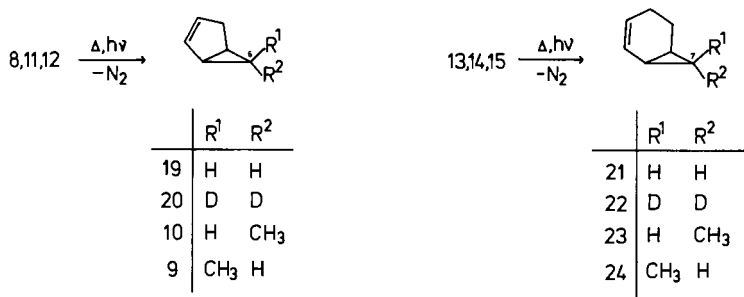
<sup>d)</sup> Nach NMR-Daten befindet sich bei **20** alles Deuterium in Position 6, ebenso bei **22** in Position 7; Umlagerungen unter Deuteriumwanderung, wie sie bei thermisch angeregten Cyclopropanen bei  $T > 250^\circ\text{C}$  bekannt sind, können also hier ausgeschlossen werden.

<sup>e)</sup> Bei Temperaturen über  $T = 150^\circ\text{C}$  korrigiert für die Umlagerung **24**  $\rightarrow$  **38** (vgl. „Stabilität der Reaktionsprodukte“).

<sup>f)</sup> Durch Vergleich von Massenspektren, IR-Spektren und GC-Retentionszeiten an zwei Säulen verschiedener Polarität versuchsweise zugeordnet.

<sup>g)</sup> Das Inversionsprodukt **28** bildet sich nur bei niedrigen Temperaturen in größerem Umfang, da die Umwandlung **28**  $\rightarrow$  **30** in das thermodynamisch stabilere Produkt bei höherer Temperatur (1 h, 220°C, 99%) schnell verläuft; bei Extrapolation auf 110°C ergibt sich ein Anteil von ungefähr 60% **28**.

<sup>h)</sup> Unter  $T \approx 200^\circ\text{C}$  wird bei **18** ähnlich wie bei **17** hauptsächlich Tautomeres des Ausgangsproduktes gebildet, bei höheren Temperaturen entsteht hauptsächlich das thermodynamisch stabilere Produkt **31**; Extrapolationen auf niedrigere Temperaturen zeigen eine Tendenz in Richtung des Inversionsproduktes **29**.



## Diskussion der Ergebnisse

Aus Tab. 1 kann man zusammenfassend folgendes entnehmen:

Es entstehen in allen Fällen nur bicyclische Reaktionsprodukte<sup>13)</sup>.

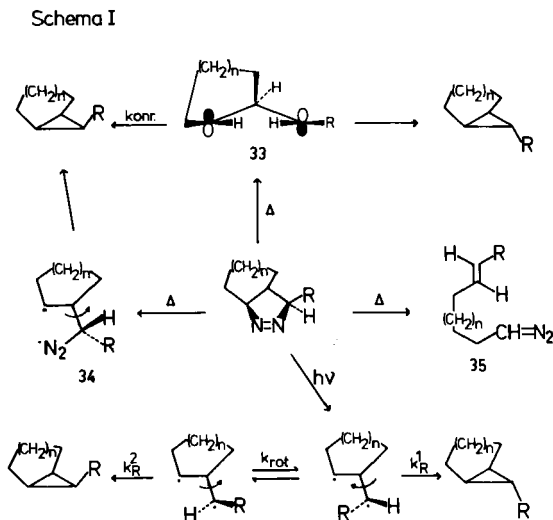
Die Reaktionsprodukte aus thermischen und photochemischen Zersetzungen sind ihrer Struktur nach identisch.

Thermische und photochemische Reaktionen unterscheiden sich in ihren Anteilen an Reaktionsprodukten; dabei entstehen bei den thermischen Reaktionen überwiegend Produkte, die gegenüber den Ausgangsverbindungen umgekehrte Konfiguration zeigen; die photochemischen Reaktionen ergeben überwiegend Produkte, in denen die Konfiguration der Ausgangsverbindungen erhalten ist.

Die Art der Vinylgruppe (ringständig oder frei drehbarer Substituent) hat geringen Einfluß auf den Grad der Inversion.

<sup>13)</sup> Monochromatische Bestrahlung von **8** und **11** liefert geringe Mengen an 1,3,5-Trienen, deren Entstehung und Strukturen wir genauer untersuchen: *M. Schneider, G. Greiner und H. Rau, unveröffentlichte Ergebnisse.*

Im Vergleich zu **8** nimmt bei der Thermolyse von **15** der Grad der Inversion zu <sup>14)</sup>. Die bei diesen Reaktionen auftretenden Vorgänge soll das Schema I näher erläutern.



Die photochemischen Reaktionen verlaufen demnach mit großer Wahrscheinlichkeit über Zwischenstufen, die sich wie konventionelle Diradikale verhalten. Die Ringschlußreaktion ( $k_R^1$ ) muß danach schneller als die Rotation ( $k_{rot}$ ) des primär gebildeten Diradikals sein, welches dann zu Retentionsprodukten führt. Dieses Verhalten ist sowohl bei monocyclischen als auch bei bicyclischen Azoverbindungen beobachtet worden, und dies auch in Fällen, in denen aus den *endo*-Verbindungen das thermodynamisch instabilere Produkt gebildet wird <sup>11b, 15)</sup>.

Da die thermischen Reaktionen überwiegend zu Produkten mit invertierter Konfiguration führen, deren *endo*-Strukturen darüber hinaus die thermodynamisch instabileren Formen darstellen, müssen hier andere Verhältnisse vorliegen. Vorschläge, die in Richtung auf retro-1,3-dipolare Additionen hinzeln, können ausgeschlossen werden, da aus einer derartigen Zwischenstufe (35) olefinische Reaktionsprodukte zu erwarten wären. Letzteres wird eindeutig nicht beobachtet <sup>16)</sup>.

Demnach kommen nur noch diradikalische Zwischenstufen besonderer Struktur in Frage, da es für konzertierte Ringöffnungsmechanismen ebenfalls keine Hinweise gibt.

Die Öffnung nur einer C–N-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ergibt **34**, welches nach Roth <sup>17)</sup> unter Rotation und Ringschluß von der Rückseite zur

<sup>14)</sup> Ein Vergleich der Reaktionsprodukte des thermischen <sup>5)</sup> und photochemischen Zerfalls <sup>15)</sup> von **7** mit **15** zeigt, daß beide Verbindungen praktisch identische Ergebnisse zeigen, M. Schneider und A. Erben, Z. Naturforsch. **29B**, 288 (1974).

<sup>15)</sup> R. Moore, A. Mishra und R. J. Crawford, Can. J. Chem. **46**, 3305 (1968).

<sup>16)</sup> D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1348 (1972).

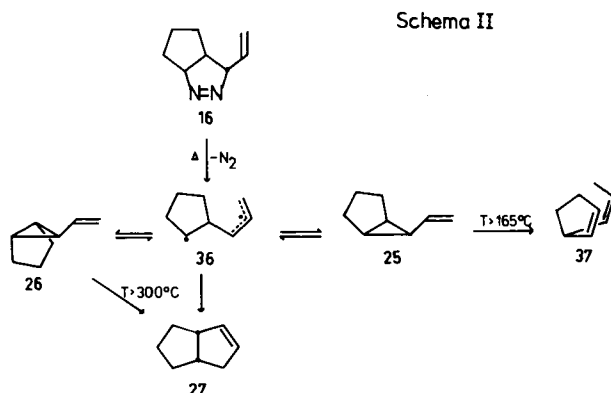
<sup>17)</sup> W. R. Roth und M. Martin, Tetrahedron Lett. **1967**, 4695; Liebigs Ann. Chem. **702**, 1 (1967).

Bildung des Inversionsproduktes führt. Obgleich kinetische Daten gegen einen Zweistufen-prozeß sprechen<sup>18)</sup>, sind derartige Zwischenstufen bei einer Reihe geeignet substituierter Azoalkane nachgewiesen worden<sup>19)</sup>.

Die homolytische Fragmentierung würde zu einer stickstofffreien Zwischenstufe führen, die entweder die Struktur eines 1,3-Diradikals oder aber eines  $\pi_2$ -Cyclopropans (33) hat, welches nach *Hoffmann* unter konrotatorischem Ringschluß zum beobachteten Inversionsprodukt führt<sup>4)</sup>.

Für letzteres spricht die Vergrößerung des Inversionsanteils beim Übergang von 8 auf 15, da in 15, wie Modelle zeigen, die Erreichung einer planaren Zwischenstufe gegenüber 8 erleichtert ist<sup>14, 20)</sup>.

Die direkte Bildung von 27 bei der milden Thermolyse von 16 spricht für eine diradikalische Zwischenstufe, da 27 im Gemisch mit 37 (12% 27 + 88% 37) als ein Produkt der mit Sicherheit radikalisch verlaufenden Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung von 26 sonst erst bei Temperaturen um 300°C gebildet wird (Schema II).



### Stabilität der Reaktionsprodukte

Die Interpretation der Ergebnisse hängt davon ab, ob die entstandenen Produkte unter den Bedingungen der Zersetzungsreaktionen stabil sind. Dies ist in allen Fällen überprüft worden.

<sup>18)</sup> 12 zeigt einen sekundären kinetischen Isotopeneffekt  $k_{11}/k_{12} = k_H/k_D = 1.20$ . Die Einführung von  $\text{CH}_3$  an C-4 in 11 erhöht  $k_{11} = 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  auf  $k_8 = 35 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die andere C-N-Bindung (allylisch) wird mit Sicherheit noch schneller aufbrechen.

<sup>19)</sup> N. A. Porter, M. E. Landis und L. J. Marnott, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 795 (1971); N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmüller, G. L. Closs und M. Shobataki, *ebenda* **94**, 3664 (1972).

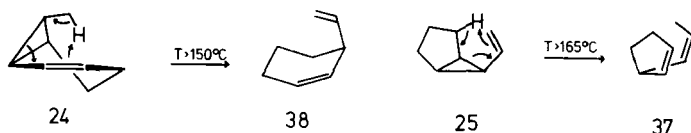
<sup>20)</sup> Dazu im Widerspruch stehen Beobachtungen einer Inversion bei der Thermolyse von 4-exo-Methyl-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en, in dem die Erreichung einer planaren Zwischenstufe völlig unmöglich ist: D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7931 (1972).

Anmerkung bei der Korrektur (12. November 1974): R. G. Bergman bemerkte kürzlich zu unseren Ergebnissen<sup>14)</sup>, daß wegen obiger Reaktion seiner Meinung nach keine Abhängigkeit des stereochemischen Verlaufes der Zersetzungsreaktionen von der Flexibilität des Ringsystems existiert. Da diese Reaktion jedoch nur 40% bicyclische Reaktionsprodukte liefert, an denen dies getestet werden kann, ist ein direkter Vergleich mit unseren Daten schlecht möglich. Wir haben jedoch derzeit ein System in Bearbeitung, an dem dies überprüft werden soll.

Während alle Kohlenwasserstoffe photostabil und diejenigen mit *exo*- bzw. *anti-exo*-Konfiguration auch thermostabil unter den angewandten Bedingungen waren, zeigten die Verbindungen mit *endo*- bzw. *syn-exo*-Konfiguration unterschiedliche Thermolabilität.

Dabei verliefen die Umlagerungen **28** → **30** und **29** → **31** in die jeweils thermodynamisch stabileren Isomeren unter den Bedingungen der Thermolysen so rasch, daß nur bei niedrigen Zersetzungstemperaturen und schlechter Ausbeute größere Anteile an *syn-exo*-Produkten erhalten werden. Bei niedrigeren Temperaturen war die Tendenz zur überwiegenderen Bildung von Inversionsprodukten eindeutig, wie Extrapolationen zeigten. Danach bilden sich aus **17** bei  $T = 110^\circ\text{C}$  ca. 60% **28**, eine Tendenz, die schon aus Tab. 1 deutlich erkennbar ist.

**24** und **25**, die als Strukturelemente *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan enthalten, lagern sich bei  $T > 150^\circ\text{C}$  (**24** → **38**) und  $T > 165^\circ\text{C}$  (**25** → **37**) unter homo[1,5]-H-Verschiebung um.



Beide Reaktionen wurden mit reinem **24** und **25** kinetisch verfolgt und ergaben Parameter einer Reaktion 1. Ordnung, die sich gut mit den Daten anderer Verbindungen dieses Typs vergleichen lassen (vgl. Tab. 2 u. 3)<sup>21)</sup>:

$$\mathbf{24} \rightarrow \mathbf{38}: \Delta H^\ddagger = 31.4 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{250}^\ddagger = -9.8 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathbf{25} \rightarrow \mathbf{37}: \Delta H^\ddagger = 33.2 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{250}^\ddagger = -8.4 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**26** lagert sich erst bei  $T \approx 300^\circ\text{C}$  im Sinne von Schema II um, wobei ein Gemisch von 12% **27** und 88% **37** gebildet wird. Da **27** ebenfalls ein Produkt der direkten, milden Thermolyse von **16** ist, scheint der Schluß naheliegend, daß beide Reaktionen über die gleiche Zwischensstufe **36** verlaufen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. S. Beckmann für die Förderung dieser Arbeiten und Frau G. Nagl für tatkräftige Mitarbeit. Für Unterstützung bei spektroskopischen Arbeiten danken wir für NMR Herrn Dr. P. Fischer, für MS den Herren G. Nicholson und Dr. W. König.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte Beckman IR 8, Perkin Elmer 457 und 221. — NMR-Spektren: In  $\text{CCl}_4$ , TMS innerer Standard, Varian Geräte A 60 A und EM 360 sowie Bruker XF 90. — Massenspektren: AEI MS9 und einem LKB im GC Einlaß. — UV-Spektren: Unicam SP 1803. — Mikroanalysen wurden im Laboratorium I. Beetz und im Mikroanalytischen Labor der Universität Stuttgart ausgeführt.

<sup>21)</sup> R. J. Ellis und H. M. Frey, J. Chem. Soc. B **1964**, 5578; G. Ohloff, Tetrahedron Lett. **1965**, 3795; D. S. Glass, R. S. Boikess und S. Winstein, ebenda **1966**, 999. Für eine Übersicht siehe: H. M. Frey und R. Walsh, Chem. Rev. **69**, 103 (1969); R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969), Ref. <sup>184)</sup>; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).



**Thermische Zersetzungsreaktionen:** Die Verbindungen **8**, **11**–**18** wurden im Hochvak. nach mehrfachem Entgasen in Einschmelzrohren (breakseals) von 25 ml Inhalt eingeschmolzen und in einem thermostatisierten ( $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) Heizbad (Siliconöl AK 350 Wacker) thermolysiert, wobei die eingewogene Menge so gewählt wurde, daß der Endpartialdruck 200 Torr nicht überstieg<sup>6)</sup>. Die gebildeten Produkte wurden im Hochvak. umkondensiert, abgeschmolzen und gaschromatographisch (Varian 1200) an zwei Säulen unterschiedlicher Polarität ( $2\text{ m} \times \frac{1}{8}''$ , 3% OV 17 und  $3\text{ m} \times \frac{1}{8}''$ , 10% 3,3'-Oxydipropionitril auf Chromosorb W-AW-DMCS) analysiert.

Alle Produkte wurden durch PGC getrennt (Beckman GC 2A, Aerograph Autoprep A 700) und spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht.

**Photochemische Zersetzungsreaktionen:** Die Lösungen von **8**, **11**–**18** in 2-Methylbutan wurden in Einschmelzrohren (breakseals) i. Hochvak. nach mehrfachem Entgasen abgeschmolzen und mit einer Hanau TQ 150-Lampe mit Pyrexfilter bestrahlt. Für größere Ansätze wurde eine Zwangsumlaufanlage (Normag) mit der gleichen Lampe verwendet. Dabei wurde die Reaktion durch volumetrische Bestimmung des entwickelten Stickstoffs verfolgt. Das Lösungsmittel wurde sorgfältig über eine Kolonne abdestilliert. Die mit Produkten angereicherten Lösungen wurden wie bei den thermischen Reaktionen analysiert.

**Kinetische Messungen:** GC reine 10- $\mu\text{l}$ -Proben von **24** und **25** wurden i. Hochvak. in Pyrexrohren eingeschmolzen und in einem thermostatisierten Bad (Siliconöl AK 350 Wacker,  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ) bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 2 u. 3) erhitzt. In Abständen von 15 min wurden Proben abgeschreckt und durch GC analysiert. Die Messungen wurden jeweils bis zu einer Umsetzung von 90% verfolgt und ergaben für den Bereich von 10–90% in allen Fällen Geraden für eine Reaktion 1. Ordnung.

Die kinetischen Parameter der Umlagerungen **24**  $\rightarrow$  **38** und **25**  $\rightarrow$  **37** sind in Tab. 2 und Tab. 3 enthalten.

Tab. 2. Kinetische Parameter der Umlagerung **24**  $\rightarrow$  **38**

$T(\pm 0.2^\circ\text{C})$	160.7	170.7	180.6	190.8	200.9
$10^4 k (\text{s}^{-1})$	10.6	26.5	55.9	118.3	255.7
$\Delta H^\ddagger = 31.4 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{250}^\ddagger = -9.8 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$					

Tab. 3. Kinetische Parameter der Umlagerung **25**  $\rightarrow$  **37**

$T(\pm 0.2^\circ\text{C})$	170.5	180.5	185.5	190.5	195.5	200.5
$10^4 k (\text{s}^{-1})$	6.2	15.5	22.8	32.5	48.2	72.8
$\Delta H^\ddagger = 33.2 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{250}^\ddagger = -8.4 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$						

**Darstellung der 1-Pyrazoline **8**, **11**–**18**:** Die beschriebenen Verbindungen sind empfindlich gegenüber Sauerstoff und tautomerisieren unter dem Einfluß von Säuren und Basen sowie beim längeren Aufbewahren bei Raumtemperatur. Die Lagerung erfolgte bei  $-78^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ . Alle Handhabungen sollten möglichst schnell und unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erfolgen.

Die Darstellung von 4-*exo*-Methyl-2,3-diazabicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien (**8**), 2,3-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien (**11**) und [4,4- $\text{D}_2$ ]-2,3-Diazabicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien (**12**) ist bereits beschrieben<sup>6)</sup>.

7,8-Diazabicyclo[4.3.0]nona-4,7-dien (**13**): 5.0 g 1,3-Cyclohexadien (63 mmol) wurden mit ca. 5 g Diazomethan<sup>22)</sup> (120 mmol) in 150 ml Diäthyläther vermischt. Nach 18 h bei Raumtemp. in einer Druckflasche hatte sich die anfangs tiefgelbe Lösung entfärbt. Das Lösungsmittel wurde durch Einrotieren bei  $0^\circ\text{C}$  entfernt und der Rückstand fraktioniert; Ausb. 5.6 g (73%), Sdp.  $55^\circ\text{C}/3 \text{ Torr}$ .

<sup>22)</sup> Org. Syn., Coll. Vol. IV, S. 250.

IR (Film): keine NH-Bande, 3070 (C=C-H), 1640 (C=C), 1545  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 330 nm (2.48). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.35–1.05 (m, 1H), 1.90 (m, 4H), 4.25 (m, 3H), 6.05 (m, 1H), 6.40 (m, 1H) ppm. – MS (11 eV):  $m/e$  = 122 (14%,  $\text{M}^+$ ), 94, 79, 77.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$  (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93 Gef. C 68.60 H 8.20 N 22.45

[9,9- $\text{D}_2$ ]-7,8-Diazabicyclo[4.3.0]nona-4,7-dien (14): Die Darstellung erfolgte analog zu 13, nur wurde an Stelle von  $\text{CH}_2\text{N}_2$   $\text{CD}_2\text{N}_2$  verwendet. Dazu wurden 15 g  $\text{CH}_2\text{N}_2$ <sup>22)</sup> in 750 ml Diäthyläther auf drei Druckflaschen verteilt und mit je 30 ml 5proz. NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  bei 0°C für 8 h gerührt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Die vereinigten Lösungen wurden durch Destillation konzentriert und enthielten danach ca. 5 g (120 mmol)  $\text{CD}_2\text{N}_2$  in 150 ml Diäthyläther. Die Reaktion dieser Lösung mit 1,3-Cyclohexadien wurde analog zu 13 durchgeführt. Nach analoger Aufarbeitung Ausb. 5.1 g (67%), Sdp. 55°C/3 Torr.

IR (Film): keine NH-Bande, 3070, 3020 (C=C-H), 2318, 2210, 2137 (CD), 1635 (C=C), 1542  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 330 nm (2.50). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.30–1.00 (m, 1H), 1.80 (m, 4H), 4.15 (m, 1H), 5.95 (m, 1H), 6.35 (m, 1H) ppm. – MS (11 eV):  $m/e$  = 124 (12%,  $\text{M}^+$ ), 96, 81, 79. – Der Deuterierungsgrad war: 4%  $\text{D}_0$ , 8%  $\text{D}_1$ , 88%  $\text{D}_2$ .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{D}_2\text{N}_2$  (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56 Gef. C 68.06 H 9.46 N 23.03

9-*exo*-Methyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-4,7-dien (15): Die Mischung von 25 g KOH, 100 ml Diäthyläther und 100 ml 1-Propanol wurde unter Rühren und Einleiten von  $\text{N}_2$  zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 25 g *N*-Äthyl-*N*-nitrosourethan<sup>23)</sup> versetzt. Das entstandene Diazoäthan wird vom  $\text{N}_2$ -Strom mitgeführt und bei –78°C in einer Kühlfalle kondensiert, die mit 15 g 1,3-Cyclohexadien beschickt war. Die Mischung wurde bei Raumtemp. 15 h in einer Druckflasche belassen, bis die anfangs orangefarbene Lösung entfärbt war. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei 0°C wurde fraktioniert; Ausb. 11.3 g (85%), Sdp. 75°C/15 Torr. Geringe Mengen des *endo*-Isomeren wurden durch PGC ( $\frac{1}{4}'' \times 1\text{ m}$ , Ucon 50HB2000,  $T = 100^\circ\text{C}$ ) entfernt.

IR (Film): keine NH-Bande, 3080 (C=C-H), 1637 (C=C), 1540  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 332 nm (2.54). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.90–2.10 (m, 5H), 1.20 (d, 3H,  $J = 7\text{ Hz}$ ), 4.50 (m, 2H), 5.90 (m, 1H), 6.10 (m, 1H) ppm. – MS (11 eV):  $m/e$  = 136 (18%,  $\text{M}^+$ ), 108. – Die *exo*-Stellung der Methylgruppe ergibt sich aus der Kopplungskonstante von 9-H zum benachbarten Brückenkopfproton, die durch Entkopplung der Methylgruppe sichtbar wird und zu  $J = 2.2\text{ Hz}$  bestimmt wurde.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$  (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57 Gef. C 70.42 H 8.70 N 20.64

4-*exo*-Vinyl-2,3-diazabicyclo[3.3.0]oct-2-en (16): Zu einem leicht erwärmten (30°C) Gemisch von 13.2 ml 25% KOH in Methanol und 40 ml Cyclopenten wurden langsam im  $\text{N}_2$ -Strom 15.8 g *N*-Allyl-*N*-nitrosourethan<sup>23)</sup> getropft. Das entstandene 3-Diazo-1-propen<sup>24)</sup> wurde zusammen mit Cyclopenten in eine auf –78°C gekühlte Vorlage destilliert. Nach Redestillation wurde die Mischung in einer Druckflasche bei +4°C für 10 d belassen. Die anfangs tiefrote Lösung hatte sich völlig entfärbt. Entscheidend für den Erfolg der Reaktion ist die genaue Einhaltung der Temperatur auf +2–4°C, da bereits bei +7–8°C praktisch kein 1,3-Cycloaddukt mehr gefunden wird. Der vom Lösungsmittel durch Einrotieren bei 0°C befreite Rückstand enthält ca. 20% Pyrazol, welches durch wiederholtes Auswaschen mit Eiswasser entfernt wird. Der verbleibende Rückstand wird fraktioniert; Ausb. 0.50 g (20%), Sdp. 44°C/4 Torr. Geringe Mengen des *endo*-Isomeren wurden durch PGC ( $\frac{1}{4}'' \times 1\text{ m}$ , Ucon 50HB2000 auf Chromosorb W-AW-DMCS,  $T = 80^\circ\text{C}$ ) abgetrennt.

IR (Film): keine NH-Bande, 3090 (C=C-H), 1637 (C=C), 1542  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 336 nm (2.40). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.55 (m, 5H), 2.20 (m, 2H), 4.75

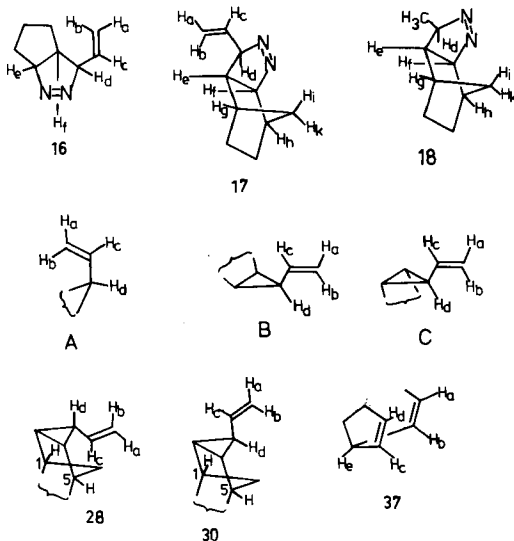
<sup>23)</sup> Org. Syn., Coll. Vol. II, S. 278 und 464.

<sup>24)</sup> D. W. Adamson und J. Kenner, J. Chem. Soc. 1935, 286; C. D. Hurd und S. C. Lui, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2656 (1935); J. Hooz und H. Kono, Org. Prep. Proc. 1971, 47.

(m, 1H<sub>d</sub>), 5.10 (m, 1H<sub>e</sub>), 5.20 (m, 1H<sub>b</sub>), 5.30 (m, 1H<sub>a</sub>), 5.75 ppm (ABX, 1H<sub>c</sub>) ( $J_{a,c} = 9.5$ ,  $J_{b,c} = 17$ ,  $J_{a,b} = 2$ ,  $J_{c,d} = 4$  Hz). — Die sterische Anordnung der Vinylgruppe ergibt sich aus der ABX-Struktur des Signals von H<sub>c</sub><sup>25)</sup> und der Kopplungskonstante  $J_{d,f} = 3.0$  Hz der entsprechenden Methylverbindung<sup>11b)</sup>. — MS (11 eV):  $m/e = 136$  (14%, M<sup>+</sup>), 108, 93, 79.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57 Gef. C 70.42 H 8.70 N 20.64

Bezeichnung der Protonen für die NMR-Daten



*5-anti-Vinyl-3,4-diaza-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en (17)*: Zu einem leicht erwärmten (ca. 30 °C) Gemisch von 13.2 ml 25proz. KOH in Methanol und 40 ml Diäthyläther wurden langsam und im N<sub>2</sub>-Strom 15.8 g *N*-Allyl-*N*-nitrosourethan<sup>23)</sup> getropft. Das entstandene 3-Diazo-1-propen<sup>24)</sup> wurde zusammen mit dem Diäthyläther in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage destilliert und nach Redestillation mit 10 g 2-Norbornen versetzt. Die bei +4 °C in einer Druckflasche aufbewahrte Mischung hatte sich nach 4 d völlig entfärbt und wurde nach Abotieren des Lösungsmittels fraktioniert; Ausb. 2.7 g (50%), Sdp. 58–60 °C/1 Torr.

IR (Film): keine NH-Bande, 3080 (C=C-H), 1635 (C=C), 1545 cm<sup>-1</sup> (N=N). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 332 nm (2.55). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) (s. Formel oben):  $\delta = 0.70$  (m, 1H<sub>k</sub>), 1.35 (m, 5H), 1.65 (m, 1H<sub>i</sub>), 1.95 (bs, 1H<sub>g</sub>), 2.72 (bs, 1H<sub>h</sub>), 4.45 (m, 2H<sub>d,e</sub>), 5.0–6.2 ppm (H<sub>a,b</sub> ABX, 1H<sub>c</sub>) ( $J_{a,c} = 9.5$ ,  $J_{b,c} = 17$ ,  $J_{a,b} = 3.5$  Hz). — Die äquatoriale Stellung der Vinylgruppe wurde durch Entkopplungsexperimente mit **18** gesichert:  $J_{d,e} = 3.3$  Hz. — MS (11 eV):  $m/e = 162$  (12%, M<sup>+</sup>), 134, 119, 105, 91, 79.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.82 H 8.62 N 16.94

*5-anti-Methyl-3,4-diaza-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en (18)*: Die analog zu **15** hergestellte Lösung von Diazoäthan in Diäthyläther wurde mit 5.0 g 2-Norbornen 10 h bei Raumtemp. in einer Druckflasche belassen. Die anfangs tief orangefarbene Lösung hatte sich nach dieser Zeit völlig entfärbt und wurde nach Abotieren des Lösungsmittels destilliert; Ausb. 6.0 g (80%), Sdp. 58 °C/4 Torr.

<sup>25)</sup> M. Korat und D. Ginsburg, *Tetrahedron* **29**, 2373 (1973).

IR (Film): keine NH-Bande,  $1542\text{ cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 333 nm (2.65). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel S. 1281):  $\delta = 0.70$  (m, 1  $\text{H}_g$ ), 1.30 (d, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.7$  Hz), 1.40 (m, 5 H), 1.60 (m, 1  $\text{H}_i$ ), 2.00 (bs, 1  $\text{H}_g$ ), 2.75 (m, 1  $\text{H}_h$ ), 4.00 (dq, 1  $\text{H}_d$ ,  $J = 7.7$  Hz), 4.50 (m, 1  $\text{H}_f$ ) ppm. – Durch Entkopplung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe wird die Kopplungskonstante  $J_{d,e} = 3.3$  Hz bestimmbar, die für die äquatoriale Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe spricht.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$  (150.2) Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65 Gef. C 71.78 H 9.27 N 19.12

#### Identifizierung der Reaktionsprodukte

*Bicyclo[4.1.0]hept-2-en* (**21**): Reaktionsprodukt des thermischen und photochemischen Zerfalls von **13**. Identisch mit publizierten Daten<sup>26)</sup>. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 3025 (C=C–H),  $1635\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.70$  (m, 2 H), 1.25 (m, 2 H), 1.85 (m, 4 H), 5.45 (m, 1 H), 5.90 (m, 1 H) ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 94$  (34%,  $\text{M}^+$ ), 79, 77.

[7,7- $\text{D}_2$ ]Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (**22**): Reaktionsprodukt des thermischen Zerfalls von **14**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 3030 (C=C–H), 2320, 2260, 2200 (CD),  $1636\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Absorption bei  $\delta = 0.70$  (m, 2 H) in **21** ist ausgefallen. – MS (70 eV):  $m/e = 96$  (28%,  $\text{M}^+$ ), 81, 79. – Deuterierungsgrad: 2%  $\text{D}_0$ , 8%  $\text{D}_1$ , 88%  $\text{D}_2$ .

7-*exo*-Methylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**23**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **15**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 3020 (C=C–H),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.00$  (d, m, 6 H), 1.75 (m, 4 H), 5.25 (m, 1 H), 5.95 (m, 1 H) ppm. – Zuordnung der *exo*-Struktur durch Vergleich der NMR-Daten mit [3.1.0]-Systemen<sup>6, 11b, 27)</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93, 79.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.69 H 11.26

7-*endo*-Methylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**24**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **15**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3060, 3020 (C=C–H),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.85$  (d, 3 H), 1.10 (m, 3 H), 1.74 (m, 4 H), 5.65 (m, 2 H) ppm. – Zuordnung der *endo*-Struktur durch Vergleich der NMR-Daten mit [3.1.0]-Systemen<sup>6, 11b, 27)</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93, 79.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.62 H 11.24

3-Vinyl-1-cyclohexen (**38**): Durch Umlagerung von **24** bei  $T > 150^\circ\text{C}$ . – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3020 (C=C–H), 1645,  $1633\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel A, S. 1281):  $\delta = 1.20$ –2.10 (m, 6 H), 2.80 (m, 1  $\text{H}_d$ ), 5.05 (m, 2 H), 5.40–6.10 (m, 2  $\text{H}_{a,b}$ ; ABX, 1  $\text{H}_c$ ) ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93, 79.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.73 H 11.26

6-*endo*-Vinylbicyclo[3.1.0]hexan (**25**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **16**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3073 (C=C–H),  $1628\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel B, S. 1281):  $\delta = 1.40$ –1.95 (m, 8 H), 3.30 (m,  $\text{H}_d$ ), 5.10 (m, 3  $\text{H}_{a-c}$ ) ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93, 79, 67. – Zuordnung der *endo*-Struktur durch Vergleich der NMR-Daten mit [3.1.0]-Systemen<sup>6, 11b, 27)</sup>.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.69 H 11.24

6-*exo*-Vinylbicyclo[3.1.0]hexan (**26**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **16**. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070 (C=C–H),  $1622\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel C, S. 1281):  $\delta = 1.00$ –2.00 (m, 8 H), 3.40 (m, 1  $\text{H}_d$ ), 4.90 (m, 2  $\text{H}_{a,b}$ ), 5.50 (ABX, 1  $\text{H}_c$ ) ppm. – MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93, 79, 67. – Zuordnung der *exo*-Struktur durch Vergleich der NMR-Daten mit [3.1.0]-Systemen<sup>6, 11b, 27)</sup>.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.72 H 11.24

<sup>26)</sup> W. Kirmse und K. Pöhlmann, Chem. Ber. **100**, 3564 (1967); H. Babad, W. Flemon und J. B. Wood, J. Org. Chem. **32**, 2871 (1967).

<sup>27)</sup> J. Meinwald und P. H. Mazzocchi, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1755 (1967).

*cis-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en* (**27**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **16** und Umlagerungsprodukt von **26** bei  $T \approx 300^\circ\text{C}$ . Das IR-Spektrum von **27** war völlig identisch mit dem von authent. Material<sup>28)</sup>. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3040 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 1627  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.49$  (m, 7H), 1.70–2.10 (m, 1H), 2.65 (m, 1H), 3.30 (m, 1H), 5.50 (m, 2H) ppm. — MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.78 H 11.22

*3-(2-Propenyl)-1-cyclopenten* (**37**): Umlagerungsprodukt von **25** bei  $T > 165^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3055, 3009 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 1650, 1609  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel S.1281):  $\delta = 1.60$  bis 2.80 (m, 4H), 1.65 (d, 3H,  $J = 10$  Hz), 3.40 (m, 1H<sub>c</sub>), 5.20–5.95 (m, 4H<sub>a-d</sub>) ppm. — MS (70 eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ), 93, 79, 77.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.75 H 11.23

*3-syn-Vinyl-exo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan* (**28**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **17**. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 3020 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ); IR ( $\text{CS}_2$ ): 985, 890, 832  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel S. 1281):  $\delta = 0.60$  (m, 8-H<sub>anti</sub>), 0.95 (bs, 2H), 1.35 (m, 1H<sub>d</sub>, 4H), 1.45 (m, 8-H<sub>syn</sub>), 2.40 (bs, 2H), 4.80–5.30 (m, 2H<sub>a,b</sub>), 5.70–6.25 (ABMX, 1H<sub>c</sub>) ppm ( $J_{a,e} = 10$ ,  $J_{b,c} = 17.2$ ,  $J_{a,b} = 2.0$ ,  $J_{c,d} = 3.5$  Hz). — Die *syn*-Stellung der Vinylgruppe ergibt sich durch Vergleich mit NMR-Daten von **29** und **31**<sup>29)</sup> und den Daten von authent. **30**<sup>30)</sup>. Demnach liegen die chemischen Verschiebungen von 1- und 5-H für **28** bei niedrigerem Feld ( $\delta = 2.40$  ppm) als für **30** ( $\delta = 2.30$  ppm)<sup>31)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 134$  ( $\text{M}^+$ ), 119, 105, 91, 79.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.45 H 10.65

*3-anti-Vinyl-exo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan* (**30**): Reaktionsprodukt der Zersetzung von **17**. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 3020 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; IR ( $\text{CS}_2$ ): 1635 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 987, 890, 832  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , s. Formel S. 1281):  $\delta = 0.60$  (m, 8-H<sub>anti</sub>), 1.30 (m, 1H<sub>d</sub>, 4H), 1.48 (m, 8-H<sub>syn</sub>), 2.30 (bs, 2H), 4.55–5.25 (m, 3H) ppm. — Die *anti*-Stellung der Vinylgruppe ergibt sich durch Vergleich mit Daten von **29** und **31**<sup>29)</sup> sowie von **30**<sup>30)</sup>. Die chemischen Verschiebungen von 1- und 5-H liegen für **30** bei höherem Feld ( $\delta = 2.30$  ppm) als für **28** ( $\delta = 2.40$  ppm)<sup>31)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 134$  ( $\text{M}^+$ ), 119, 105, 91, 79.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.54 H 10.43

*exo-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en* (**32**): Als Spur in den Zersetzungsprodukten von **17**. Versuchsweise identifiziert durch Vergleich der Massen- und IR-Spektren einer auf 80% angereicherten Probe von **32** in **28** mit durch Synthese zugänglichem *endo*-Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en<sup>32)</sup>. Die in reinem **28** nicht vorhandene *cis*- $\text{C}=\text{C}$ -Bindung erscheint für **32** bei 729 ( $\text{CS}_2$ ) gegenüber 733  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CS}_2$ ) bei authent. *endo*-Produkt.

*3-syn-Methyl-exo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan* (**29**): Als Reaktionsprodukt der Zersetzung von **18**. NMR identisch mit veröffentlichten NMR-Daten<sup>29)</sup>. Für die *syn*-Struktur spricht die chemische Verschiebung von 1- und 5-H bei  $\delta = 2.40$  ppm<sup>30)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 122$  ( $\text{M}^+$ ), 107, 93.

$\text{C}_9\text{H}_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.48 H 11.46

<sup>28)</sup> J. E. Germain und M. Blanchard, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 473; P. R. Stapp und R. F. Kleinschmidt, J. Org. Chem. **30**, 3006 (1965).

<sup>29)</sup> J. Nishimura, N. Kawabata und J. Furukawa, Tetrahedron **25**, 2647 (1969).

<sup>30)</sup> R. R. Sowers, S. B. Schlosberg und P. E. Pfeffer, J. Org. Chem. **33**, 2175 (1968).

<sup>31)</sup> Die Mischung von **28** und **30** aus der Zersetzung von **17** zeigt unaufgetrennt im NMR beide breiten Singulets bei  $\delta = 2.40$  und 2.30 ppm für 1- und 5-H.

<sup>32)</sup> R. W. Alder und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1963**, 4595.

*3-anti-Methyl-exo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan (31)*: Als Reaktionsprodukt der Zersetzung von **18**. NMR identisch mit veröffentlichten NMR-Daten<sup>29)</sup>. Für die *anti*-Struktur spricht die chemische Verschiebung bei  $\delta = 2.30$  ppm für 1- und 5-H<sup>30)</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 122$  ( $M^+$ ), 107, 93.

$C_9H_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.36 H 11.60

Die Strukturen der Zersetzungsprodukte von **8**, *6-endo*-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (**9**), *6-exo*-Methylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (**10**) sowie von **11**, Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**19**) und von **12**, [6,6-D<sub>2</sub>]Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**20**) wurden früher<sup>6)</sup> beschrieben.

[351/74]