

Thermolyse von 4,5-Diazatwist-4-en zu 9-Nortwistbrendan

Rainer Askani* und Werner Schwertfeger

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 26. November 1976

Die Diazabasketane **3a, b** werden über die Dihydrozwischenstufen **4a, b** zu den Twistanderivaten **5a, b** hydriert. Ausgehend von **5a, b** erhält man das 4,5-Diazatwist-4-en (**1**), dessen Thermolyse 9-Nortwistbrendan **2** liefert.

Thermolysis of 4,5-Diazatwist-4-ene to 9-Nortwistbrendane

Twistane derivatives **5a, b** are formed *via* the dihydrointermediates **4a, b** by hydrogenation of diazabasketanes **3a, b**. Starting with **5a, b** 4,5-diazatwist-4-ene (**1**) is obtained. Thermolysis of **1** leads to the formation of 9-nortwistbrendane **2**.

Im Rahmen von Untersuchungen über polycyclische Azoverbindungen der Formel $C_8H_nN_2$ ($n = 8, 10, 12$)¹⁻³⁾ interessierte uns die thermische Stickstoffeliminierung aus 4,5-Diazatwist-4-en (**1**). Zur Synthese des erstmals von Whitlock⁴⁾ erhaltenen Twistans (Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan) und seiner Derivate sind in den letzten Jahren verschiedene Wege ausgearbeitet worden⁵⁻⁷⁾, welche sich in entsprechend modifizierter Form auch beim Aufbau von Heterotwistanen⁸⁻¹⁴⁾ bewährt haben. Für die Darstellung des Diazatwistens **1** wählten wir die für Heterotwistane bisher noch nicht beschriebene Methode der Hydrogenolyse von Basketanderivaten^{15, 16)}.

¹⁾ R. Askani, Chem. Ber. **102**, 3304 (1969).

²⁾ R. Askani, Tetrahedron Lett. **1970**, 3349.

³⁾ R. Askani, J. Gurang und W. Schwertfeger, Tetrahedron Lett. **1975**, 1315.

⁴⁾ H. W. Whitlock, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3412 (1962).

⁵⁾ Zusammenfassungen: M. Tichy, Acta Phys. Chim. **21**, 157 (1975); D. P. G. Hamon und R. N. Young, Aust. J. Chem. **29**, 145 (1976). Computer-Studie: H. Gelernter, N. S. Sridharan, A. J. Hart, S. C. Yen, F. W. Fowler und H. J. Shue, Fortschr. Chem. Forsch. **41**, 113 (1973).

⁶⁾ J. D. Yordy und W. Reusch, J. Org. Chem. **40**, 2086 (1975).

⁷⁾ H.-G. Capraro und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **59**, 97 (1976).

⁸⁾ N. V. Averina, G. Gleizniene, N. S. Zefirov, P. Kadziauskas und N. K. Sadovaya, Zh. Org. Khim. **10**, 1125 (1974) [C. A. **81**, 63469c (1974)].

⁹⁾ P. Deslongchamps, L. Ruest und S. Dube, Can. J. Chem. **53**, 3613 (1975).

¹⁰⁾ R. W. Lockhart, K. Hanaya, F. W. B. Einstein und Y. L. Chow, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 344.

¹¹⁾ R. Furstoss und B. Waegell, Tetrahedron Lett. **1976**, 365.

¹²⁾ M. Tichy, E. Hamsikova und K. Blaha, Collect. Czech. Chem. Commun. **41**, 1935 (1976).

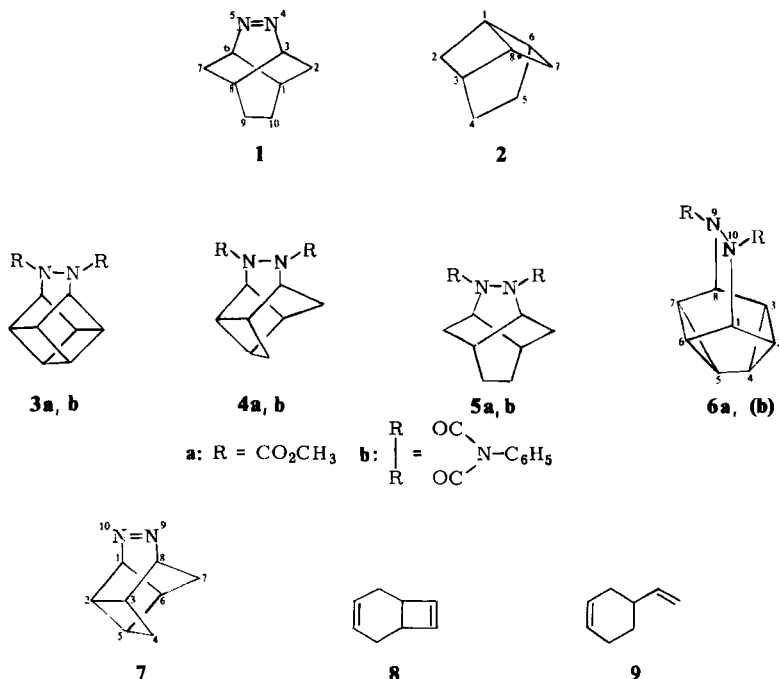
¹³⁾ P. Ackermann, R. E. Portmann und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **59**, 2515 (1976).

¹⁴⁾ P. Ackermann und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **59**, 2531 (1976).

¹⁵⁾ H. Musso, Chem. Ber. **108**, 337 (1975).

¹⁶⁾ E. Osawa, P. v. R. Schleyer, L. W. K. Chang und V. V. Kane, Tetrahedron Lett. **1974**, 4189.

Bei der Hydrierung der Diazabasketane **3a, b** mit Pd/C (5proz.) in Essigester entstanden in Analogie zu dem entsprechenden carbocyclischen System unter Aufnahme eines Moläquivalentes Wasserstoff die Dihydrobasketane **4a, b**, welche unter diesen Bedingungen nur wesentlich langsamer als **3a, b** mit weiterem Wasserstoff reagierten. Mit Pd/C (9,7proz.) in Methanol bei 60°C ließen sich innerhalb von 70–80 h sowohl die Dihydroverbindungen **4a, b** unter Addition eines Moläquivalentes als auch die Basketane **3a, b** unter Addition von zwei Moläquivalenten Wasserstoff in die Twistanderivate **5a, b** überführen. Zur Darstellung von **5a** auf direktem Wege aus **3a** erwies es sich als zweckmäßig, zunächst in Methanol bis zur Aufnahme des ersten Moläquivalentes Wasserstoff bei Raumtemperatur zu arbeiten und erst dann die Temperatur zu erhöhen, da bei dem Versuch der Hydrierung von **3a** in Methanol bei 60°C teilweise Umlagerung am Katalysator in das Snoutan(Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]^{1,5}]decan)-Derivat **6a** eintrat¹⁵⁾. Im Falle der Hydrierung von **3b** wurde bei 60°C eine Umlagerung zu **6b** nicht beobachtet. Diese im Vergleich zu **3a** geringere Umlagerungsgeschwindigkeit von **3b** in das Snoutan-system fanden wir auch bei dessen Umsetzung mit Silberionen als Katalysator^{2, 17, 18)}. Eine Hydrierung des Snoutans **6a**, wie sie von dessen carbocyclischen Derivaten bekannt ist¹⁵⁾, trat auch in Methanol bei 60°C nicht ein.



Die Konstitution der Hydrierungsprodukte wird sowohl durch Spektren als auch durch die weiteren chemischen Umsetzungen belegt. So lieferten nach der decarboxy-

¹⁷⁾ L. A. Paquette, D. R. James und G. H. Birnberg, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7454 (1974).

¹⁸⁾ R. M. Moriarty, C.-L. Yeh und N. Ishibi, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3085 (1971).

lierenden Verseifung und Oxidation mit Kupfer(II)-chlorid die Dihydrobasketane **4a, b** die Azoverbindung **7** und die Tetrahydroderivate **5a, b** das Diazatwisten **1**. Die Konstitution der Verbindungen **7** und **1** ergibt sich aus deren spektroskopischen Daten. Auffallend in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Azoverbindungen ist jeweils ein doppeltes Dublett bei relativ hoher Feldstärke, welches für **7** bei τ 9.25 (1H, $J = 13$ und 4 Hz) und für **1** bei τ 9.28 (2H, $J = 12$ und 6 Hz) erscheint. Diese Signale kommen dem *exo*-Wasserstoffatom an C-7 von **7** bzw. den beiden homotopen, zur Stickstoffbrücke *syn*-ständigen Wasserstoffatomen an C-2 und C-7 von **1** zu, welche sich wie aus Modellbetrachtungen ersichtlich im Anisotropiebereich der N=N-Doppelbindung befinden. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung sind auch die Aufspaltungsmuster der Signale. So zeigten Doppelresonanzexperimente, daß die neben den geminalen Kopplungen ($J = 13$ bzw. 12 Hz) noch auftretenden Kopplungen nicht auf die zu den Stickstoffatomen α -ständigen Wasserstoffatome zurückzuführen sind. Dies ist aufgrund von Modellbetrachtungen zu erwarten, da sowohl in **7** als auch in **1** die für eine solche Kopplung maßgeblichen Torsionswinkel nahe 90° liegen. Gut zu vereinbaren sind die beobachteten Kopplungskonstanten ($J = 4$ bzw. 6 Hz) mit den sich aus den Modellen ergebenden Torsionswinkeln für die Kopplung zu dem Wasserstoffatom an C-6 bei **7** bzw. den Wasserstoffatomen an C-1 und C-8 bei **1**. Die C_2 -Symmetrie des Diazatwistens **1** spiegelt dessen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wider, welches bei Protonenbreitbandenentkopplung nur 4 Signale aufweist und unter „off-resonance“-Bedingungen das für **1** erwartete Aufspaltungsbild zeigt.

Während wir nach der Pyrolyse der Azoverbindung **7** bei $220\text{--}230^\circ\text{C}$ neben überwiegend schwer flüchtigem Material in geringer Ausbeute nur Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (**8**) isolieren konnten, lieferte das Diazatwisten **1** beim Erhitzen auf $240\text{--}250^\circ\text{C}$ unter Stickstoffeliminierung in 90proz. Ausbeute ein Gemisch zweier C_8H_{12} -Kohlenwasserstoffe, dessen prozentuale Zusammensetzung stark von der Reaktionsführung abhing. Nach Auftrennung des Gemisches durch präparative Gaschromatographie konnte der i. allg. überwiegende Kohlenwasserstoff als 4-Vinyl-1-cyclohexen (**9**) identifiziert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweiten, kristallinen und leicht sublimierbaren Pyrolyseproduktes, finden sich keine Signale für olefinische Protonen. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist nur 4 Arten tetragonaler Kohlenstoffatome auf, welche nach dem „off-resonance“-Spektrum je zwei CH- und CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind. Mit diesen NMR-Spektren ist aus der Reihe der möglichen gesättigten C_8H_{12} -Kohlenwasserstoffe nur die Verbindung **2** vereinbar¹⁹⁾. Neben Vinylcyclohexen **9** entsteht demnach bei der Thermolyse des Diazatwistens **1** das bisher noch unbekannt 9-Nor-twistbrendan (Tricyclo[4.2.0.0^{3,8}]octan) (**2**)²⁰⁾. Als zusätzlichen Strukturbeweis hat man die beim Erhitzen über 30 min auf 250°C eintretende Isomerisierung von **2** zu Vinylcyclohexen **9** anzusehen. Hiermit findet auch die variable Produktzusammensetzung bei der Thermolyse des Diazatwistens **1** eine Erklärung, da die hierzu notwendige Temperatur bereits für die Umlagerung von **2** in Vinylcyclohexen **9** ausreicht.

¹⁹⁾ Strukturen mit dreigliedrigen Ringen wie Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (i) oder Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan (ii) können aufgrund der spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden. Das von G. Wittig und F. Winkler, Chem. Ber. **97**, 2146 (1964), für (i) beschriebene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist mit dem unseres Produktes nicht identisch.

²⁰⁾ „Twistbrendan“: Tricyclo[4.3.0.0^{3,8}]nonan. Vgl. P. v. R. Schleyer und E. Wiskott, Tetrahedron Lett. **1967**, 2845; K. Naemura und M. Nakazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 888 (1973).

Die Bildung von **2** und **9** läßt sich über ein bei der Stickstoffabspaltung zunächst gebildetes Diradikal erklären, welches sowohl unter Fragmentierung zu Vinylcyclohexen **9** als auch unter Ringschluß zu 9-Nortwistbrendan **2** abreagieren kann. Überraschend ist die bis zu ca. 40% betragende Ausbeute an **2**, wenn man berücksichtigt, daß bei der Pyrolyse des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens anstelle des im Vergleich zu **2** weniger gespannten Bicyclo[2.2.0]hexans nur Hexa-1,5-dien isoliert wird²¹⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Apparat Tottoli (Büchi). — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitter 225. — UV-Spektren: Unicam SP 800 D. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60, Doppelresonanzexperimente Jeol-Minimar 100, innerer Standard Tetramethylsilan. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20, Varian XL 100, innerer Standard Tetramethylsilan. — Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Hydrierkatalysatoren: Pd (5proz.) und Pd (9.7proz.) auf Aktivkohle (Degussa). — Hydrierbedingungen: präp. Ansätze unter Normaldruck und kräftigem Rühren. — Kieselgel: 0.07 bis 0.2 mm (Merck). — Hochviskose Öle wurden zur Analyse einer Kurzwegdestillation unterworfen.

9,10-Diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**4a**): 10.0 g 9,10-Diazapentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester³⁾ (**3a**) wurden in 100 ml Essigester mit 1 g Pd/C (5proz.) bei Raumtemp. hydriert. Innerhalb von 20 h wurde 1 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen, wonach eine deutliche Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme eintrat und man die Reaktion abbrach. Die Chromatographie des nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleibenden Rückstandes an Kieselgel (Säule 40 × 4 cm) mit Ether lieferte 9.0 g (89%) **4a** als farbloses hochviskoses Öl.

IR (Film): 1740, 1705 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.2–5.6 (m, 2H, N–CH), 6.23 (s, 6H, CH₃), 6.7–8.5 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.58 (CH₂), 27.48 (CH₂), 32.86 (CH), 33.75 (CH), 34.94 (CH), 41.14 (CH), 51.64 (N–CH), 53.28 (OCH₃, N–CH), 157.09, 157.80 ppm (CO). C₁₂H₁₆N₂O₄ (252.3) Ber. C 57.13 H 6.39 N 11.11 Gef. C 57.15 H 6.54 N 10.96

4-Phenyl-2,4,6-triazapentacyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{7,12}.0^{10,13}]tridecan-3,5-dion (**4b**): 0.98 g 4-Phenyl-2,4,6-triazahexacyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{7,12}.0^{8,11}.0^{10,13}]tridecan-3,5-dion (**3b**)¹⁷⁾ wurden in 10 ml Essigester mit 1 g Pd/C (5proz.) bei Raumtemp. hydriert. Nach der Aufnahme von einem Moläquiv. Wasserstoff innerhalb von 20 h wurde die Hydrierung abgebrochen. Nach Entfernen des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb **4b** kristallin zurück. Ausb. 0.80 g (81%). Schmp. (Methanol/Wasser) 172–173°C.

IR (KI): 1760, 1710, 1690 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5 (m, 5H, C₆H₅), 5.1–5.4 (m, 2H, N–CH), 6.5–8.4 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.48 (CH₂), 26.83 (CH₂), 32.40 (CH), 36.72 (CH), 37.19 (CH), 42.47 (CH), 49.42 (N–CH), 52.04 (N–CH), 125.58, 127.83, 129.00, 132.11 (C₆H₅), 150.23, 151.86 ppm (CO).

C₁₆H₁₅N₃O₂ (281.3) Ber. C 68.31 H 5.38 N 14.94 Gef. C 68.42 H 5.42 N 14.84

²¹⁾ C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz und S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **86**, 679 (1964); siehe auch A. Ludwig, Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe 1958.

4,5-Diazatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (5a)

a) 5.0 g **4a** wurden in 125 ml Methanol mit 2 g Pd/C (9.7proz.) bei 60°C bis zur Sättigung hydriert, wobei innerhalb von 70 h 1 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen wurde. Man arbeitete auf, wie für **4a** beschrieben. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule 40 × 2 cm) mit Ether lieferte 4.7 g (93%) **5a** als farbloses hochviskoses Öl.

IR (Film): 1740, 1705 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.6–6.0 (m, 2H, N–CH), 6.22 (s, 6H, CH₃), 7.5–7.9 (m, 2H), 8.2–8.7 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.44 (CH₂), 26.66 (CH), 28.26 (CH₂), 53.20 (OCH₃ und N–CH), 158.14 ppm (CO).

C₁₂H₁₈N₂O₄ (254.3) Ber. C 56.68 H 7.14 N 11.02 Gef. C 56.68 H 7.10 N 10.99

b) 5.0 g **3a** wurden in 125 ml Methanol mit 2 g Pd/C (9.7proz.) bei Raumtemp. hydriert. Nach der Aufnahme eines Moläquiv. Wasserstoff (5–6 h) erhöhte man die Temp. auf 60°C, wonach innerhalb von 70 h ein weiteres Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen wurde. Man arbeitete wie oben beschrieben auf. Ausb. 4.7 g (93%) **5a**.

4-Phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[7.4.0.0^{2,6}.0^{7,12}]tridecan-3,5-dion (5b)

a) 0.26 g **4b** wurden in 20 ml Methanol mit 0.4 g Pd/C (9.7proz.) über 70 h bei 60°C hydriert, wobei 1 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen wurde. Es wurde aufgearbeitet, wie für **4b** beschrieben. Ausb. 0.21 g (80%) **5b**. Schmp. (Methanol/Wasser) 153°C.

IR (KI): 1760, 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.5 (m, 5H, C₆H₅), 5.65 (m, 2H, N–CH), 6.9–7.3 (m, 2H), 7.5–8.1 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.13 (CH₂), 20.45 (CH₂), 34.77 (CH), 51.22 (N–CH), 125.50, 127.86, 129.04 (C₆H₅), 152.73 ppm (CO).

C₁₆H₁₇N₃O₂ (283.3) Ber. C 67.83 H 6.05 N 14.83 Gef. C 67.90 H 6.06 N 14.35

b) 0.28 g **3b** wurden in 20 ml Methanol mit 0.4 g Pd/C (9.7proz.) bei 60°C über 72 h hydriert, wobei 2 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen wurden. Man arbeitete auf wie für **4b** beschrieben. Ausb. 0.22 g (78%) **5b**.

Umlagerung von 3a am Katalysator: 10.0 g **3a** wurden in 125 ml Methanol mit 4 g Pd/C (9.7proz.) über 70 h bei 60°C hydriert. Der nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit 10–15 ml Ether versetzt, wonach 2.6 g (26%) 9,10-Diazapentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**6a**)^{3,18} kristallin anfielen. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum bestand die Mutterlauge zu etwa 85% aus **5a** neben etwa 8% **6a**, dessen vollständige Abtrennung mit Hilfe der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Ether nicht gelang (Retentionszeit **5a** < **6a**).

9,10-Diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}]dec-9-en (7): 3.00 g **4a** wurden mit 6 g Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol 12 h bei Sauerstoffausschluß unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man das Gemisch zu einem Überschuß verd. Salzsäure und brachte die Lösung mit wäbr. Ammoniak auf pH 4–5. Nach der Zugabe von 10 g Kupfer(II)-chlorid · 2H₂O gelöst in 50 ml Wasser, wurde erneut pH 4–5 eingestellt. Beim Rühren über Nacht fielen 2.10 g brauner Kupferkomplex aus. Da sich **7** nicht über längere Zeit unzersetzt aufbewahren läßt, ist dieser stabile Kupferkomplex ein geeignetes Depot für **7**. Zur Darstellung von **7** wurden 1.00 g Kupferkomplex mit 30 ml konz. Ammoniak übergossen und solange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Man extrahierte viermal mit insgesamt 250 ml Pentan. Der nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand lieferte bei der Sublimation unter 12 Torr und 90° Badtemp. 0.27 g (35%, bezogen auf **4a**) **7**. Schmp. 168–170°C (Braunfärbung).

IR (Nujol): 1510 cm⁻¹ (N=N). — UV (n-Heptan): λ_{max} 384 nm (ε 160). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.0–4.5 (m, 2H, N–CH), 7.0–8.2 (m, 7H), 9.25 (dd, 1H, J = 13 und 4 Hz). — ¹³C-NMR

(CDCl₃): δ = 22.08 (CH₂), 29.30 (CH₂), 30.13 (CH), 30.51 (CH), 31.68 (CH), 39.86 (CH), 63.50 (N-CH), 65.88 ppm (N-CH).

C₈H₁₀N₂ (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.61 H 7.64 N 20.62

0.25 g **4b** wurden in 40 ml Ethylenglycol mit 1 g Kaliumhydroxid und 4 ml Wasser 6 h unter Sauerstoffausschluß auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 0.60 g (49%) **7**.

4,5-Diazatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]dec-4-en (4,5-Diazatwist-4-en) (**1**): 10.3 g **5a** wurden mit 16 g Kaliumhydroxid in 125 ml Methanol 16 h unter Rückfluß gekocht und anschließend aufgearbeitet, wie für **7** beschrieben. Ausb. 7.5 g Kupferkomplex und hieraus 3.2 g (58%) **1**. Schmp. 243°C (geschlossene Kapillare unter Gasentwicklung).

IR (Nujol): 1515, 1505 cm⁻¹ (N=N). – UV (n-Heptan): λ_{\max} 372 nm (ϵ 72). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.80 (m, 2H, N-CH), 8.2–8.6 (m, 8H), 9.28 (dd, 2H, J = 12 und 6 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.71 (CH), 21.98 (CH₂), 30.42 (CH₂), 67.08 ppm (N-CH).

C₈H₁₂N₂ (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57 Gef. C 70.53 H 8.85 N 20.63

1 wurde auch aus **5b** in etwa 50proz. Ausb. erhalten. Ansatz und Aufarbeitung entsprachen der Umsetzung von **4b** zu **7**.

Pyrolyse von **7**: 40 mg **7** wurden im geschlossenen Rohr 5 min auf 220–230°C erhitzt, wobei Gasentwicklung eintrat. Das Gaschromatogramm (Säule OV-101) des Rückstandes wies bei 100°C nur zwei flüchtige Bestandteile im Verhältnis 7:1 (relat. Retentionszeiten 0.66:1) auf. Mittels präp. Gaschromatographie unter obigen Bedingungen konnten etwa 5 mg der Hauptkomponente abgetrennt und durch das ¹H-NMR-Spektrum als Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (**8**)²²⁾ identifiziert werden.

Pyrolyse von **1**: 400 mg **1** wurden in einer Mikrodestillationsapparatur auf 240–250°C erhitzt, wobei 300 mg (94%) eines 2:3-Gemisches aus 9-Nortwistbrendan **2** und 4-Vinyl-1-cyclohexen (**9**) abdestillierten. Das Gemisch wurde gaschromatographisch an einer OV-17-Säule bei 80°C präparativ getrennt (relat. Retentionszeiten 9:2 = 0.64:1). Das Vinylcyclohexen **9** (Ausb. 71 mg (22%)) wurde durch ¹H-NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe (Merck-Schuchardt) identifiziert.

Tricyclo[4.2.0.0^{3,8}]octan (9-Nortwistbrendan) (**2**): Ausb. 68 mg (21%), Schmp. 91°C (geschlossene Kapillare).

IR (CCl₄): 2940, 2860 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.36 (m, 2H), 7.6–8.1 (m, 6H), 8.2–8.5 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.01 (CH₂), 28.29 (CH₂), 33.52 (CH), 39.68 ppm (CH). – MS: M⁺ m/e = 108.0937 (ber. für C₈H₁₂ 108.0939).

Eine Probe von **1** wurde im geschlossenen Rohr 30 min bei 250°C gehalten. Das anschließend aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur die Signale des Vinylcyclohexens **9**.

²²⁾ W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. **685**, 56 (1965).