

Desaminierungsreaktionen, 29<sup>1)</sup>

## Zerfall von Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse\* und Heiner Jendralla

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 19. August 1977

*exo*- (**41**) und *endo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen (**42**) wurden durch Diazotierung der entsprechenden Amine (**21**, **29**) mit salpetriger Säure in Gegenwart von Natriumbromid erzeugt. **41** gab überwiegend 7-*exo*-Brombicyclo[4.1.0]heptan (**43**), während **42** 2-Cyclohepten-1-ol (**44**), durch Hydrolyse von 3-Bromcyclohepten (**48**), lieferte. Wenn die Diazonium-Ionen **41** und **42** aus den entsprechenden Nitrosoharnstoffen (**10** und **31**) in schwach alkalischem Methanol erzeugt wurden, entstanden 7-*exo*-Methoxybicyclo[4.1.0]heptan (**50**) und 3-Methoxycyclohepten (**51**) aus beiden Vorstufen im gleichen Verhältnis. **42** reagierte jedoch in CH<sub>3</sub>OD unter vollständigem Austausch des 7-H durch Deuterium, d. h. unter *endo* → *exo*-Isomerisierung. Das *cis*-Cyclohepten **51** entsteht auf dem Weg über das *trans*-Isomere **55**, wie durch Abfangen des letzteren mit Furan gezeigt wurde. Die Konfiguration an C-3 der Furan-Addukte (**59** und **60**) weist darauf hin, daß **50** und **55** aus einem „halbgeöffneten“ Cyclopropyl-Kation **56** hervorgehen, im Einklang mit einer synchronen, disrotatorischen Ringöffnung. Unter stark alkalischen Bedingungen scheint das Carben **66** zur Bildung von **50** beizutragen.

Deamination Reactions, 29<sup>1)</sup>

### Decomposition of Bicyclo[4.1.0]heptane-7-diazonium Ions

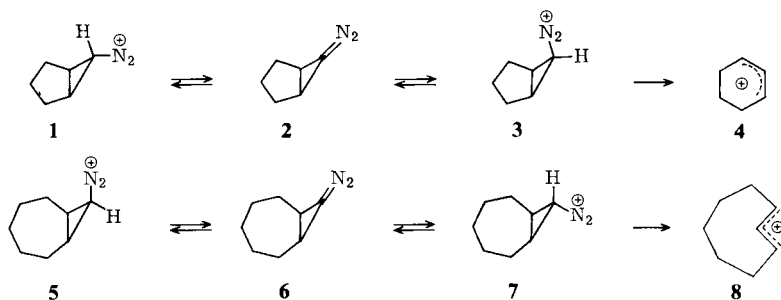
*exo*- (**41**) and *endo*-bicyclo[4.1.0]heptane-7-diazonium ions (**42**) have been generated by nitrous acid diazotization of the corresponding amines (**21**, **29**) in the presence of sodium bromide. **41** afforded predominantly 7-*exo*-bromobicyclo[4.1.0]heptane (**43**) while **42** gave 2-cyclohepten-1-ol (**44**) arising from the hydrolysis of 3-bromocycloheptene (**48**). When the diazonium ions **41** and **42** were generated from the corresponding nitrosoarenes (**10** and **31**) in weakly alkaline methanol, 7-*exo*-methoxybicyclo[4.1.0]heptane (**50**) and 3-methoxycycloheptene (**51**) were formed in the same ratio from both precursors. However, **42** reacted in CH<sub>3</sub>OD with complete exchange of 7-H for deuterium, indicating *endo* → *exo* isomerization. The *cis*-cycloheptene **51** was shown to arise by way of the *trans* isomer **55** by trapping the latter with furan. The configuration at C-3 of the furan adducts (**59** and **60**) suggests that both **50** and **55** originate from a partially opened cyclopropyl cation **56**, in accord with a synchronous disrotatory reaction. Under strongly alkaline conditions the carbene **66** appears to contribute to the formation of **50**.

Bicyclo[n.1.0]alkandiazonium-Ionen bevorzugen eine konzertierte, disrotatorische Ringöffnung<sup>2)</sup>. *exo*- und *endo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-6-diazonium-Ionen (**1** bzw. **3**) reagieren zu Cyclo-

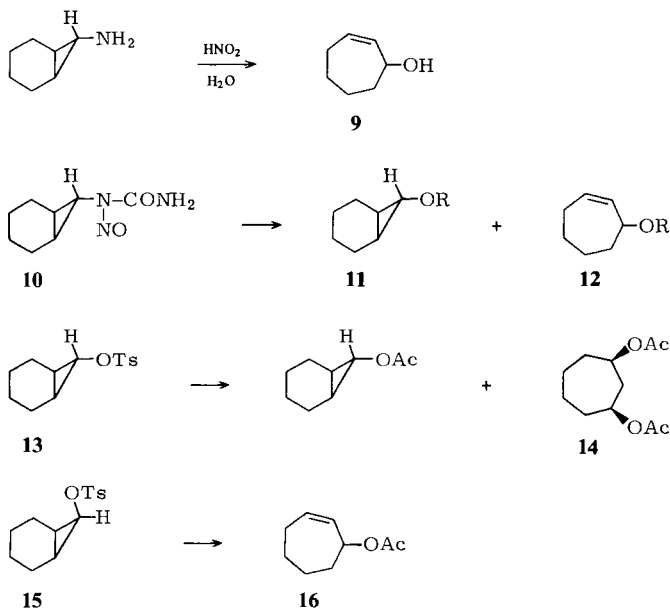
<sup>1)</sup> 28. Mittel.: W. Kirmse, J. Knist und H. J. Ratajczak, Chem. Ber. **109**, 2296 (1976).

<sup>2)</sup> Übersicht: W. Kirmse, Angew. Chem. **88**, 273 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 251 (1976).

hexen-Derivaten, die sich vom *cis*-Allyl-Kation **4** ableiten<sup>3)</sup>. Nur scheinbar verletzt **1** die Woodward-Hoffmann-Regel<sup>4)</sup>. Versuche in deuterierten Lösungsmitteln zeigen, daß die Umwandlung **1** → **4** von einem vollständigen Austausch des 6-H gegen Deuterium begleitet ist; d. h. **1** isomerisiert zunächst über die Diazoverbindung **2** zum *endo*-Isomeren **3**, das synchron in **4** übergehen kann. Umgekehrt ist die Situation in der Bicyclo[5.1.0]octan-Reihe: dort reagiert das *endo*-Diazonium-Ion **5** unter vollständigem H-D-Austausch, während das *exo*-Isomere **7** deuteriumfreie Produkte liefert. Aus **5** und **7** erhält man ausschließlich *trans*-Cycloocten-Derivate, die sich vom Kation **8** ableiten<sup>3)</sup>.



Über das Verhalten von Bicyclo[4.1.0]heptan(Norcaran)diazonium-Ionen ist noch wenig bekannt. Die Desaminierung von *exo*-Bicyclo[4.1.0]hept-7-ylamin mit salpetriger Säure ergab 2-Cyclohepten-1-ol (**9**)<sup>5)</sup>. Bei der alkalischen Spaltung des Nitrosoharnstoffs **10** wurden neben



<sup>3)</sup> W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. **103**, 3711 (1970).

<sup>4)</sup> E. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

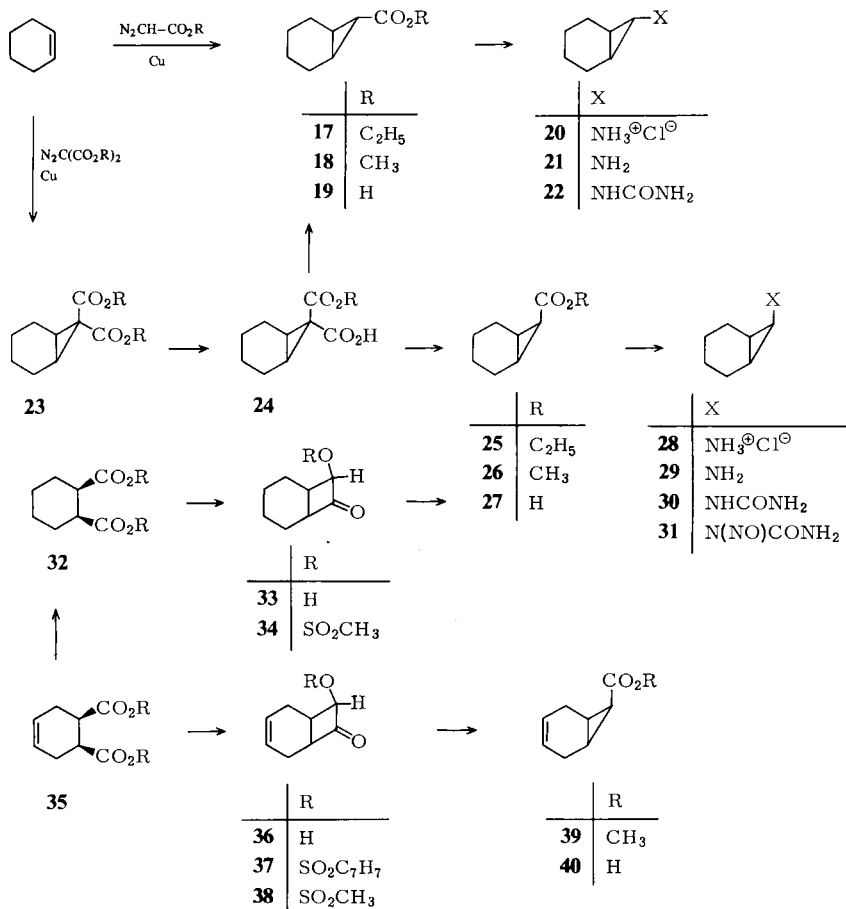
<sup>5)</sup> J. E. Hodgkins und R. J. Flores, J. Org. Chem. **28**, 3356 (1963).

Cycloheptenylethern (**12**) auch Bicyclo[4.1.0]hept-7-ylether (**11**) erhalten<sup>6)</sup>. Auch bei der Acetolyse von *exo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-ol-tosylat (**13**) blieb der Dreiring zum Teil intakt; als zweites Produkt bildete sich hier jedoch *cis*-Cycloheptan-1,3-diol-diacetat (**14**), vermutlich durch Addition von Essigsäure an das instabile *trans*-Cycloheptenylacetat<sup>7)</sup>. Nur aus dem *endo*-Tosylat **15** entstand *cis*-Cycloheptenylacetat (**16**)<sup>7)</sup>.

Eine genauere Untersuchung der Reaktionswege von *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen ist Gegenstand dieser Arbeit.

## Synthesen

Die kupferkatalysierte Umsetzung von Diazoessigester mit Cyclohexen<sup>8)</sup> gehört zu den ältesten Reaktionen dieser Art. Man erhält *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-



<sup>6)</sup> W. Weisheit, Dissertation, Univ. Marburg 1967.

<sup>7)</sup> U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, T. Su und G. W. van Dine, Tetrahedron Lett. **1967**, 3639; s. auch U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968).

<sup>8)</sup> F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli, Helv. Chim. Acta **12**, 19 (1929).

7-carbonsäure-ethylester (**17**, **25**) im Verhältnis 13 : 1. Hieraus läßt sich durch alkalische Hydrolyse und Umkristallisieren leicht die reine *exo*-Säure **19** gewinnen. Der Curtius-Abbau von **19** führt, je nach Aufarbeitung, zum Amin **21** oder zum Harnstoff **22**.

Schwieriger sind die entsprechenden *endo*-Verbindungen zugänglich. Der von Musso<sup>9)</sup> beschriebene Weg zur *endo*-Säure **27** beginnt mit der kupferkatalysierten Addition von Diazomalonestern an Cyclohexen. Partielle Verseifung von **23** ergibt den Halbestere **24** mit *endo*-Stellung der Estergruppe. Decarboxylierung von **24** in Gegenwart von Dicyclohexylethylamin liefert **25** (76%), **17** (18%) und 2-Cyclohexen-1-ylessigsäure-ethylester (6%). Nach Verseifung des Estergemischs erhält man durch sorgfältiges Umkristallisieren die reine *endo*-Säure **27**. Die Darstellung größerer Mengen nach diesem elegant konzipierten Verfahren ist jedoch aufwendig.

Die stereoselektive Bildung von Cyclopropan-carbonsäuren bei der Ringkontraktion von 2-Hydroxycyclobutanonen<sup>10)</sup> veranlaßte uns, diese Methode auch im vorliegenden Fall anzuwenden. Die Umsetzung des 8-*endo*-Tosyloxybicyclo[4.2.0]oct-3-en-7-ons (**37**) mit Natriummethylat ergab zwar *exo*- und *endo*-Ester im Verhältnis 1 : 1, doch dürfte dies die Folge einer vorgelagerten Epimerisierung sein<sup>11)</sup>. Unter den früher von uns angewandten Bedingungen (5proz. Lithiumhydroxid in Wasser) ergab das Mesylat **34** mit 61% Ausbeute ein Rohprodukt, das aus 92% **27** und 8% **19** bestand (durch GC der Methylester **26** und **18** bestimmt). Noch selektiver verlief die Umlagerung von **38**, die mit 83% Ausbeute **40** ergab. Eine Verunreinigung durch das *endo*-Isomere war auch nach Veresterung zu **39** nicht nachweisbar. Der ergiebigste Weg zu **27** führt demnach von **35** über **38** und **40**.

Der Curtius-Abbau verlief auch mit **27** glatt (81% Ausb. an **30**); dagegen gelang die Nitrosierung des Harnstoffs **30** zu **31** trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nur mit 13% Ausbeute.

### Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen in saurer Lösung

Als Hauptproblem der sauren Desaminierung erschien die Unbeständigkeit von Cyclopropanolen unter diesen Bedingungen<sup>12)</sup>. Wir ließen daher die Amine **21** und **29** mit Natriumnitrit in gesättigter Natriumbromid-Lösung bei pH 3.5 reagieren, um eventuelle bicyclische Zwischenstufen überwiegend als Bromid abzufangen. Tab. I zeigt das unterschiedliche Verhalten der Diazonium-Ionen **41** und **42**: das *exo*-Diazonium-Ion **41** ergab 7-*exo*-Brombicyclo[4.1.0]heptan (**43**), das *endo*-Diazonium-Ion **42** dagegen 2-Cyclohepten-1-ol (**44**). 3-Bromcyclohepten (**48**) war unter den Desaminierungsbedingungen nicht stabil, sondern ging hauptsächlich in **44**, zu einem kleineren Teil in 2-Cyclohepten-1-on (**45**) über. Bicyclo[4.1.0]heptan-7-ol (**49**)<sup>13)</sup> ergab unter den Desaminierungsbedingungen 1-Cyclohexen-1-carbaldehyd (**46**). Der Mechanismus dieser Umwandlung ist noch unklar; es könnte sich um eine radikalische Zersetzung des Salpetrigsäureesters von **49** handeln. Die Herkunft der Nebenprodukte **45** und **46** ist damit deutlich.

<sup>9)</sup> H. Musso, Chem. Ber. **101**, 3710 (1968).

<sup>10)</sup> W. Kirmse und T. Olbricht, Synthesis **1975**, 173.

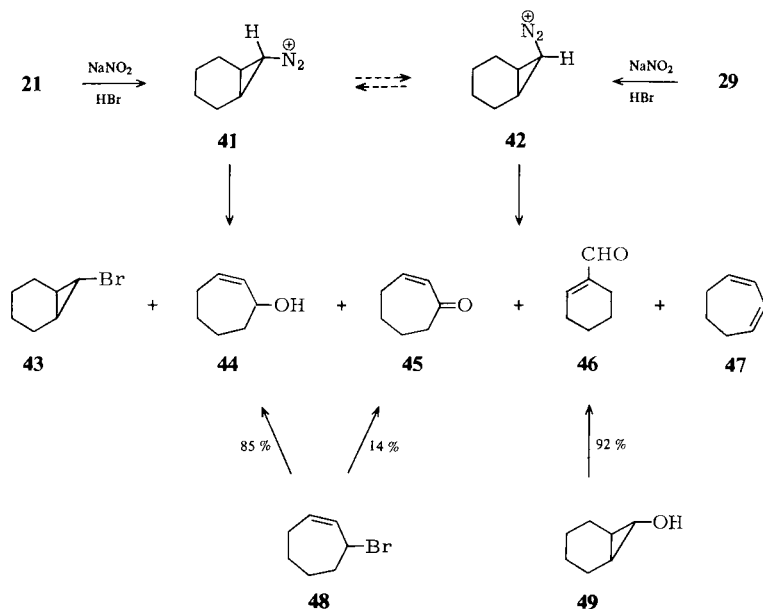
<sup>11)</sup> E. Casadevall und Y. Pouet, Tetrahedron **31**, 757 (1975).

<sup>12)</sup> Übersicht: D. H. Gibson und C. H. DePuy, Chem. Rev. **74**, 605 (1974).

<sup>13)</sup> X. Creary, J. Org. Chem. **40**, 3326 (1975).

Tab. 1. Desaminierung von **21** und **29** mit  $\text{NaNO}_2$  in gesättigter  $\text{NaBr}$ -Lösung bei pH 3.5

	Ausb. (%)	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>
<b>21</b> , $\text{H}_2\text{O}$	63	92.5	5.0	0.2	1.8	0.5
<b>29</b> , $\text{H}_2\text{O}$	85	4.2	94.0	1.1	0.2	0.5
<b>21</b> , $\text{D}_2\text{O}$ (mol D/mol)		94.6 (6.8)	3.4 (57.7)	0.1	1.8	0.1
<b>29</b> , $\text{D}_2\text{O}$ (mol D/mol)		5.7 (68.3)	92.8 (5.8)	0.1	0.6	0.8



Die Reaktionswege von **41** und **42** überschneiden sich nur geringfügig (jeweils ca. 5%). Ein Teil dieser Überschneidung beruht auf einer *exo*  $\rightleftharpoons$  *endo*-Isomerisierung über die Diazoverbindung als Zwischenstufe. Bei Ausführung der Reaktion von **21** in  $\text{D}_2\text{O}$  enthielt **44** wesentlich mehr Deuterium als **43**; bei **29** als Ausgangsmaterial waren die D-Einbauraten umgekehrt. Selbst bei pH 3.5 erfolgt in geringem Umfang noch eine Deprotonierung von **41** bzw. **42**. Das Verhalten der isomeren Diazonium-Ionen entspricht im übrigen den Erwartungen an eine Synchronreaktion: **42** erfährt eine disrotatorische Ringöffnung „nach außen“ zum Cycloheptenyl-Kation; **41** reagiert unter Erhaltung des Bicyclus. Die Frage nach der Art der Zwischenstufe(n) auf dem Weg **41**  $\rightarrow$  **43** wird später erörtert.

### Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen in neutraler und schwach alkalischer Lösung

Die Spaltung der Nitrosoharnstoffe **10** und **31** in Methanol liefert 7-*exo*-Methoxybicyclo[4.1.0]heptan (**50**) und 3-Methoxycyclohepten (**51**) (Tab. 2). Die Reaktion von

Nitrosoharnstoffen mit Basen ist gut untersucht und wurde schon häufig angewandt<sup>2)</sup>. Die thermische Zersetzung von **10** in siedendem Methanol entsprach in Produktverteilung und D-Einbau der Spaltung mit schwachen Basen. Wir vermuten, daß bei der Thermolyse gebildete Carbamidsäure und deren Zerfallsprodukte die Rolle der Base übernehmen. Noch wenig bekannt ist über die Katalyse der Spaltung durch Metall-Ionen<sup>14)</sup>, unter denen sich Kupfer(II) am wirksamsten zeigte<sup>15)</sup>. Man darf vermuten, daß die Metall-Ionen mit den Nitrosoharnstoffen Komplexe bilden, in denen die Acidität der NH<sub>2</sub>-Gruppe erhöht ist, so daß die übliche Spaltung<sup>2)</sup> bereits durch Wasser oder Methanol eingeleitet wird. Hierfür spricht der Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit der Metall-Ionen und ihren Komplexbildungskonstanten gegenüber mehrzähligen N-Liganden. Auf den produktbestimmenden Schritt der Nitrosoharnstoff-Spaltung hat das Metall-Ion nur geringen Einfluß<sup>15)</sup>. In kleiner Menge entstehen geminale Disubstitutionsprodukte (Dihalogenide, Acetale), die bei der Desaminierung primärer Amine mit Kupferhalogenid-Nitrosyl-Komplexen Hauptprodukte sind<sup>16)</sup>. Man erklärt ihre Bildung durch Reaktion des Kupferhalogenids mit dem Diazoalkan.

Tab. 2. Produktverteilung und D-Einbau bei der Spaltung von **10** und **31** in Methanol

	Ausb. (%)	CH <sub>3</sub> OH		CH <sub>3</sub> OD (mol D/mol)	
		<b>50</b>	<b>51</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
<b>10</b> , CuSO <sub>4</sub>		39.0	59.8 <sup>a)</sup>	0.30	0.58
<b>31</b> , CuSO <sub>4</sub>		16.0	75.5 <sup>b)</sup>	0.84	0.23
<b>10</b> , Rückfluß		32.6	67.4	0.55	0.54
<b>10</b> , HCO <sub>2</sub> Na	86.5	34.2	65.8	0.51	0.49
<b>31</b> , HCO <sub>2</sub> Na	79.5	34.4	65.6	0.95	0.93
<b>10</b> , NaHCO <sub>3</sub>	84.5	35.3	64.7		
<b>31</b> , NaHCO <sub>3</sub>	80.1	36.8	63.2		
<b>10</b> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60.5	48.8	51.2	0.91	0.92
<b>31</b> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	59.9	46.0	54.0		

<sup>a)</sup> Zusätzlich 1.2% 7,7-Dimethoxybicyclo[4.1.0]heptan.

<sup>b)</sup> Zusätzlich 4.7% 7,7-Dimethoxybicyclo[4.1.0]heptan und 3.8% 1,3-Cycloheptadien.

Die Kupfer-Ionen-Katalyse ermöglicht die Spaltung von **10** und **31** in neutraler Lösung. Die Ergebnisse dieser Umsetzung ordnen sich zwischen die saure Desaminierung (Tab. 1) und die alkalische Spaltung der Nitrosoharnstoffe ein: Die Produktverteilung aus **10** und **31** ist verschieden (aber schon ähnlicher als in Tab. 1). Der Deuterium-Einbau zeigt den gleichen Trend wie in Tab. 1, jedoch in abgeschwächter Form.

Bereits mit schwachen Basen gaben **10** und **31** übereinstimmende Produktverhältnisse **50** : **51**. Auch der Deuterium-Einbau in **50** und **51** war innerhalb der Fehlergrenze gleich. Während jedoch **10** mit Natriumformiat nur teilweise deuterierte Produkte lieferte, war der H-D-Austausch bei **31** nahezu vollständig. Ein ähnlich hoher Deuterierungsgrad wurde bei **10** erst mit Natriumcarbonat erreicht.

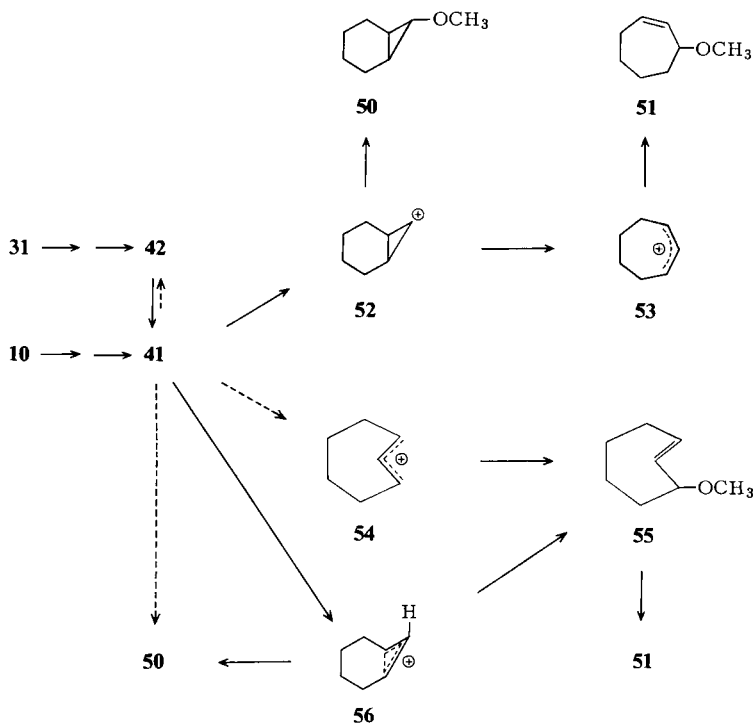
<sup>14)</sup> W. J. Zeller und S. Ivankovic, *Naturwissenschaften* **59**, 82 (1972); K. W. Stahl, F. E. Köster und E. Schlimme, *Synthesis* **1974**, 426.

<sup>15)</sup> H. J. Ratajczak und W. Kirmse, unveröffentlicht.

<sup>16)</sup> M. P. Doyle, B. Siegfried und J. J. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1627 (1976); M. P. Doyle und B. Siegfried, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 433.

Unter schwach alkalischen Bedingungen verläuft die Produktbildung weitgehend über das *exo*-Diazonium-Ion **41**. Das aus **31** zunächst entstehende *endo*-Diazonium-Ion **42** wird rascher zu **41** isomerisiert als es zerfällt (sonst müßte aus **31** mehr **51** entstehen als aus **10**). Dagegen erfolgt keine nennenswerte Isomerisierung von **41** zu **42** (sonst müßte der D-Einbau in **51** höher sein als in **50**, wenn man von **10** ausgeht).

Es ist daher auszuschließen, daß die Bildung von **51** aus **10** über **42** verläuft. Zwei weitere Reaktionswege sind denkbar: 1. Nichtsynchroner Zerfall von **41** zum Bicyclo-[4.1.0]heptyl-Kation **52**, das zu **50** abgefangen wird und zum *cis*-Cycloheptenyl-Kation **53** öffnet. 2. Synchrone Reaktion von **41** zum „halbgeöffneten“ Kation **56**<sup>7)</sup>, das **50** und ein *trans*-Cycloheptenderivat **55** liefert. **55** geht anschließend durch *cis,trans*-Isomerisierung in **51** über. An die Stelle von **56** könnte auch ein „echtes“ *trans*-Cycloheptenyl-Kation (**54**) treten, doch ist dann ein konkurrierender Reaktionsweg **41** → **50** erforderlich. Entscheidend ist zunächst die Frage, ob **51** aus **53** oder aus **55** hervorgeht.



*trans*-Cycloheptenderivate wurden spektroskopisch mit Hilfe der Matrix-Technik oder nach Blitzphotolyse nachgewiesen<sup>17-19)</sup>. Bei dem Versuch, *trans*-Cyclohepten aus dem Thioncarbonat des 1,2-*trans*-Cycloheptandiols darzustellen, wurde nur *cis*-Cyclohepten erhalten. In Gegenwart von Diphenylisobenzofuran wurde jedoch ein Dien-Addukt des *trans*-Cycloheptens isoliert<sup>20)</sup>.

<sup>17)</sup> E. J. Corey, M. Tada, R. LeMahieu und L. Libit, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2051 (1965).

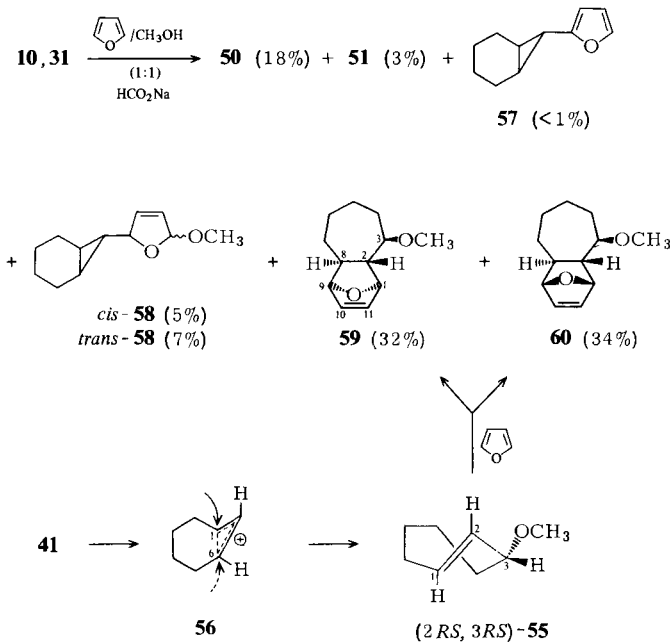
<sup>18)</sup> P. E. Eaton und K. Lin, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2052 (1965).

<sup>19)</sup> R. Bonneau, J. Jousot-Dubieu, J. Yarwood und J. Pereyre, Tetrahedron Lett. **1977**, 235.

<sup>20)</sup> E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 935 (1965).

Photochemisch erzeugtes *trans*-Benzocyclohepton konnte durch Diels-Alder-Reaktion mit Furan abgefangen werden<sup>21)</sup>.

Die Umsetzung von **10** oder **31** mit Natriumformiat in Methanol/Furan (1:1) ergab eine drastische Veränderung der Produktverhältnisse<sup>22)</sup>. Die Ausbeute an **51** nahm wesentlich stärker ab als die von **50**. Durch Reaktion mit Furan entstanden die Verbindungen **57**–**60**. **58** ist das Resultat einer elektrophilen Addition des Kations **52** oder **56**. **57** könnte ein Artefakt sein, da seine Bildung aus **58** bei präparativer Gaschromatographie nur mit Mühe zu verhindern war. Von besonderem Interesse sind **59** und **60** als Dien-Addukte von Furan an *trans*-3-Methoxycyclohepten (**55**). **55** kann in zwei diastereomeren Formen auftreten, da es eine Chiralitätsebene und ein Chiralitätszentrum (C-3) besitzt. Die Bildung von nur zwei Furan-Addukten zeigt, daß aus **41** nur eines der beiden möglichen Diastereomeren von **55** entsteht. Die Konfiguration von **58** und **59** ergibt sich aus den NMR-Spektren.



Von den deutlich abgesetzten Brückenkopf-Protonen (1-H und 9-H) zeigt nur jeweils eines eine signifikante Kopplung, und zwar in **59** das bei höherem Feld (9-H,  $J_{8,9} = 3$  Hz) und in **60** das bei tieferem Feld erscheinende (1-H,  $J_{1,2} = 4$  Hz). Diese Eigenschaft von *trans*-Cycloalken-Addukten an Furan ist in der Literatur mehrfach beschrieben<sup>18, 21)</sup>. Das bezogen auf die Sauerstoffbrücke *endo*-ständige Proton (2-H in **59**, 8-H in **60**) bildet mit dem vicinalen Brückenkopf-Proton (1-H in **59**, 9-H in **60**) einen Winkel von ca. 90°. Für die *exo*-Protonen (8-H in **59**, 2-H in **60**) beträgt der Interplanarwinkel zum Brückenkopf-H dagegen ca. 50°. *exo*-Protonen sind gegenüber *endo*-Protonen entschirmt. Dies bewirkt, daß 2-H in **60** deutlich von den übrigen Cycloheptan-Protonen

<sup>21)</sup> H. Hart und M. Suzuki, Tetrahedron Lett. 1975, 3447.

<sup>22)</sup> Ein Kontrollversuch in Tetrahydrofuran/Methanol (1:1) zeigte keine signifikante Abweichung von Tab. 2 (**50:51** = 32.6:67.4).



abgesetzt ist. Durch Entkopplungsversuche erhält man  $J_{2,3} = 10.5$  Hz und  $J_{2,8} = 5.5$  Hz. Der Wert für  $J_{2,8}$  bestätigt die *trans*-Verknüpfung der Ringe, während  $J_{2,3}$  nur mit einer *trans*-Kopplung vereinbar ist. Aus Molekülmodellen ergibt sich für eine sesselähnliche Konformation des Cycloheptanrings ein Torsionswinkel von  $180^\circ$  zwischen 2-H und 3-H. Andere Konformationen des Cycloheptanrings und eine entgegengesetzte Konfiguration an C-3 lassen wesentlich kleinere Kopplungskonstanten erwarten.

Die für **59** und **60** abgeleitete Konfiguration entsteht durch Addition von Furan an das (2*RS*,3*RS*)-Diastereomere von **55**. Sie entspricht einem Angriff des Nucleophils auf C-1 bzw. C-6 des „halbgeöffneten“ Kations **56** mit Inversion (gezeichnet ist das 2*R*,3*R*-Enantiomere, das durch Angriff an C-1 entsteht. Der gleichberechtigte Angriff auf C-6 ergibt das 2*S*,3*S*-Enantiomere). Die Stereochemie ist mit der „halbgeöffneten“ Struktur **56** vereinbar, beweist diese aber nicht zwingend. Auch bei einem planaren *trans*-Cycloheptenyl-Kation **54** müssen die zu (2*RS*,3*RS*)-**55** und (2*RS*,3*SR*)-**55** führenden Übergangszustände diastereomer sein und sich in ihrer Energie unterscheiden. Es ist allerdings wenig wahrscheinlich, daß die Energiedifferenz so groß sein sollte wie es die ausschließliche Bildung nur eines Diastereomeren erfordert (ca. 3 kcal/mol).

### Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen in stark alkalischer Lösung

Mit zunehmender Basenkonzentration steigt bei der Spaltung von **10** und **31** das Verhältnis **50** : **51** an. Dieser Trend deutet sich schon bei der Umsetzung mit Natriumcarbonat (Tab. 2) an und verstärkt sich bei den Umsetzungen mit Natriummethylat (Tab. 3). In stark alkalischer Lösung fanden wir als weiteres Reaktionsprodukt Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**67**).

Eine Änderung der Produktverhältnisse bei Übergang von Methanol zu Methylat ist bei ambidenten Kationen nicht ungewöhnlich. So erhält man aus **61** mit steigender Methylat-Konzentration zunehmende Anteile von **64**<sup>23)</sup>, und zwar unabhängig von der Abgangsgruppe ( $X = \text{OTs}$  oder  $\text{N}_2$ )<sup>24)</sup>. Die Produkte **63** und **64** leiten sich vom delokalisierten 7-Norbornenyl-Kation (**62**) ab, das eine relativ geringe Ladungsdichte an C-7 aufweist<sup>25)</sup>. Liegt der Übergangszustand der Substitution „früh“ auf der Reaktionskoordinate (starkes Nucleophil), so erfolgt vorzugsweise Angriff an C-2; bei einem „späten“ Übergangszustand (schwaches Nucleophil) entsteht das stabilere Produkt. Diese Argumentation läßt sich analog auf **56** anwenden.

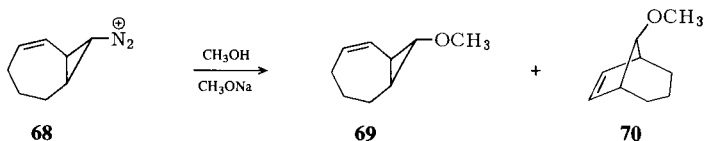
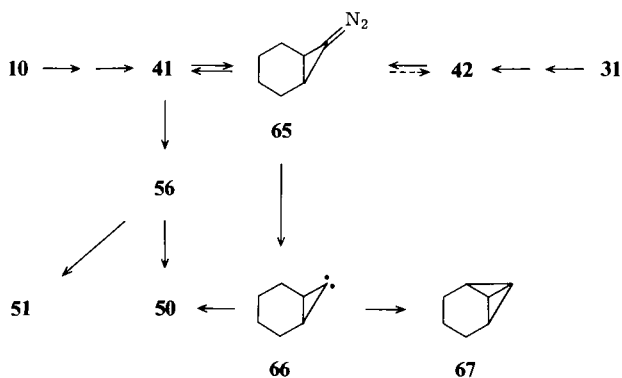
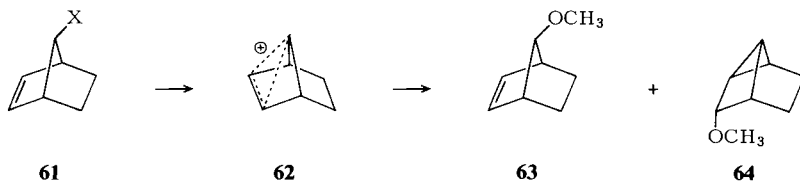
Tab. 3. Produktverteilung bei der Spaltung von **10** und **31** mit Natriummethylat in Methanol

	Ausb. (%)	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>67</b>
<b>10</b> , 0.01 M NaOCH <sub>3</sub>	49.2	93.9	3.9	2.2
<b>31</b> , 0.01 M NaOCH <sub>3</sub>	46.4	94.3	3.5	2.2
<b>10</b> , 0.1 M NaOCH <sub>3</sub>	48.7	96.6	0.4	3.0
<b>31</b> , 0.1 M NaOCH <sub>3</sub>	44.7	96.0	0.4	3.6
<b>10</b> , 1 M NaOCH <sub>3</sub>	46.4	95.7	0.2	4.1
<b>31</b> , 1 M NaOCH <sub>3</sub>	41.9	95.9	0.2	3.9

<sup>23)</sup> A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3133 (1966).

<sup>24)</sup> J. Alberti, R. Siegfried und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1605.

<sup>25)</sup> G. A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6803 (1975).



Das Auftreten von **67** zeigt, daß unter stark alkalischen Bedingungen auch das Carben **66** an der Produktbildung beteiligt ist. **66** entsteht durch Thermolyse der Diazoverbindung **65** und liefert **67** durch intramolekulare C–H-Einschiebung<sup>26)</sup>. Zwar tritt **65** auch in schwach alkalischer Lösung als Zwischenstufe des H-D-Austauschs auf, doch ist dort die Protonierung zum Diazonium-Ion **41** rascher als der Zerfall. Erst in Gegenwart von Natriummethylat kann die Stickstoffabspaltung aus **65** mit der Protonierung konkurrieren. Kann **66** auch mit Nucleophilen reagieren, z. B. mit Methanol/Methylat zu **50**? Hierfür gibt es einige Hinweise. Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen (**41**) reagieren mit Azid im Sinne einer Azokupplung, wie durch <sup>15</sup>N-Markierung von **41** gezeigt werden kann<sup>27)</sup>. Bei Zusatz von Natriummethylat geht die Ausbeute an markiertem Azid stark zurück, d. h. unmarkiertes Azid entsteht aus einer Zwischenstufe, die nur in stark alkalischer Lösung auftritt – vermutlich dem Carben **66**. Aus Bicyclo-

<sup>26)</sup> W. R. Moore, H. R. Ward und F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961); E. T. Marquis und P. D. Gardner, Chem. Commun. **1966**, 515.

<sup>27)</sup> Hierüber werden wir im Zusammenhang mit den Kupplungsreaktionen von Cyclopropan-diazonium-Ionen<sup>28)</sup> und Alkylendiazonium-Ionen<sup>29)</sup> ausführlich berichten.

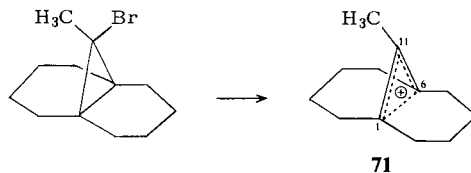
<sup>28)</sup> W. Kirmse, W. J. Baron und U. Seipp, Angew. Chem. **85**, 994 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 924 (1973).

<sup>29)</sup> W. Kirmse und O. Schnurr, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3539 (1977).

[5.1.0]oct-2-en-8-diazonium-Ionen (**68**) entsteht das bicyclische Produkt **69** nur in stark alkalischer Lösung, neben **70**, das aus einer Carben-Umlagerung resultiert<sup>30)</sup>. Diese Befunde sprechen für eine Reaktion bicyclischer Carbene mit Nucleophilen. Sie geben jedoch keine Auskunft, in welchem Umfang **66** zur Bildung von **50** beiträgt und erlauben auch keine Aussage über den Reaktionsmechanismus.

### Diskussion der Ergebnisse

Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen (**41**, **42**) bevorzugen wie die entsprechenden Tosylate (**13**, **15**) eine synchrone, disrotatorische Ringöffnung. Aus den *exo*-Edukten entstehen neben *exo*-Bicyclo[4.1.0]heptanderivaten primär *trans*-Cycloheptenderivate. Während diese im sauren Medium und bei den hohen Temperaturen der Acetolysen Essigsäuren zu **14** addieren, tritt unter den milderen Bedingungen der Desaminierung *trans* → *cis*-Isomerisierung ein. Wir konnten die Primärprodukte der Ringöffnung durch Dien-Reaktion mit Furan abfangen und so ihre Konfiguration festlegen. Sie steht im Einklang mit einem „halbgeöffneten“ Cyclopropyl-Kation **56** als Zwischenstufe<sup>7)</sup>, das auch die *exo*-Selektivität bei der Bildung der Bicyclo[4.1.0]heptanderivate erklärt. Eine zusätzliche Stütze erhält dieses Konzept durch den erfolgreichen Nachweis des analogen (allerdings tertiären) Kations **71** in Supersäuren<sup>31)</sup>. Vier CH<sub>2</sub>-Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beweisen eindeutig die gewinkelte, unsymmetrische Struktur; die chemische Verschiebung von C-1, C-6 und C-11 zeigt eine weitgehende Delokalisierung der positiven Ladung an.



Die Diazonium-Ionen **41**, **42** unterscheiden sich von den Tosylaten **13**, **15** durch ihre leichte gegenseitige Umwandlung unter Basenkatalyse. Dies hat zur Folge, daß die synchrone Ringöffnung des *endo*-Diazonium-Ions **42** zum *cis*-Cycloheptenyl-Kation **53** nur in saurer Lösung beobachtet werden kann. Bereits in schwach alkalischer Lösung dominiert der Zerfall des *exo*-Diazonium-Ions **41**, unabhängig vom Ausgangsmaterial. **41** muß im Gleichgewicht begünstigt sein und/oder rascher zerfallen als **42**. Dies entspricht nicht dem Verhalten der Tosylate, von denen das *endo*-Isomere **15** 94,5 mal rascher reagiert als das *exo*-Isomere **13**<sup>32)</sup>. Eine Umkehrung der Geschwindigkeitsverhältnisse bei den Diazonium-Ionen ist jedoch denkbar. Wegen des „späten“ Übergangszustands der Solvolysen (hohe Aktivierungsenergie) wirkt sich dort die Ringspannung des entstehenden *trans*-Cycloheptenyl-Kations (**54** bzw. **56**) viel stärker aus als bei der Stickstoffabspaltung aus dem Diazonium-Ion **41** (geringe Aktivierungsenergie). Ein Vergleich der Tosylate ( $k_{endo}/k_{exo} = 94,5$ ) und Triflate ( $k_{endo}/k_{exo} = 20,5$ )<sup>32)</sup> läßt den

<sup>30)</sup> W. Kirmse und U. Richarz, Chem. Ber. **111**, 1883 (1978).

<sup>31)</sup> G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie und M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4196 (1977).

<sup>32)</sup> W. F. Sliwinski, T. M. Su und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **94**, 133 (1972).

Einfluß der Abgangsgruppen erkennen. Theoretische Überlegungen zur Ringöffnung<sup>7, 33, 34)</sup> ergeben, daß gerade zu Anfang der Disrotation relativ viel Delokalisierungsenergie gewonnen wird, bei nur geringer Zunahme der Ringspannung. Ein solcher Potentialverlauf würde den Zerfall des *exo*-Diazonium-Ions **41** besonders begünstigen.

## Experimenteller Teil

*8-Hydroxybicyclo[4.2.0]octan-7-on (33)*<sup>35)</sup>: 69 g (3.0 mol) Natrium wurden in 750 ml siedendem Toluol unter Stickstoff dispergiert. Nach Abkühlen auf ca. 50°C ließ man unter Rühren 356 g (3.2 mol) Trimethylchlorosilan und anschließend 171 g (0.75 mol) *cis*-1,2-Cyclohexandicarbonsäurediethylester (**32**) zutropfen. Man erhitzte 24 h unter Rückfluß, saugte das abgeschiedene Natriumchlorid ab, wusch mehrmals mit Toluol nach, entfernte das Toluol im Rotationsverdampfer und fraktionierte den Rückstand i. Vak., Ausb. 214 g (75%) 7,8-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[4.2.0]oct-7-en, Sdp. 78–79°C/0.001 Torr.

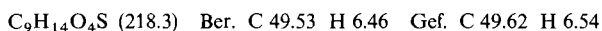
175 g (0.61 mol) dieses Produkts in 600 ml Ether erhitze man mit 200 ml 1 N HCl 4 h unter kräftigem Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen trennte man die Etherphase ab und rührte sie 2 h mit 200 g Calciumcarbonat. Nach Filtrieren und Einengen im Rotationsverdampfer blieb **33** als zähes Öl, Ausb. 64 g (74%).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3575 (OH, frei), 3430 (OH, assoziiert), 2922, 2850, 1760 (C=O), 1448, 1160 (C–O), 955, 918 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.92 dd (*J* = 8 + 3 Hz, 8-H), 4.67 (s, OH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 3.3–1.0 m (10H).

Analog erhielt man aus **35** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit 93% Ausb. 7,8-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien<sup>36)</sup> und hieraus durch Hydrolyse mit 77% Ausb. *8-Hydroxybicyclo[4.2.0]oct-3-en-7-on (36)*.

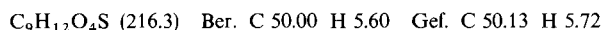
*8-(Methylsulfonyloxy)bicyclo[4.2.0]octan-7-on (34)*: Zu 64 g (0.45 mol) **33** in 110 ml Pyridin tropfte man unter Rühren bei –10°C 65.5 g (0.45 mol) Methansulfonylchlorid, rührte noch 3 h bei Raumtemp., goß auf 375 ml konz. Salzsäure und 2.25 kg Eis und schüttelte mit Ether aus. Nach Waschen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Trocknen über Magnesiumsulfat engte man auf ca. 300 ml ein und kühlte 12 h auf –15°C ab. **34** wurde abgesaugt und aus Ether umkristallisiert. Ausb. 53.5 g (54%), Schmp. 65.5°C.

IR (CCl<sub>4</sub>): 2940, 2860, 1768, 1450, 1375, 1182, 972, 958, 922, 862 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.37 dd (*J* = 7.5 + 2.5 Hz, 8-H), 3.12 s (CH<sub>3</sub>), 3.3–1.0 m (10H).



*8-(Methylsulfonyloxy)bicyclo[4.2.0]oct-3-en-7-on (38)* wurde analog aus **36** mit 70% Ausb. erhalten. Wegen der geringeren Löslichkeit von **38** schüttelte man mit Chloroform (statt Ether) aus. Schmp. 71–73°C (aus Ether).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3016, 2930, 2890, 2840, 1782, 1340, 1180, 960, 925, 892 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.82 t (*J* = 2 Hz, 3,4-H), 5.64 dd (*J* = 8 + 3 Hz, 8-H), 3.5–3.0 m (1,6-H), 3.20 s (CH<sub>3</sub>), 2.5–2.2 m (2,5-H).



*endo-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäure (27)*: Zu 430 ml 5proz. Lithiumhydroxid-Lösung in Wasser gab man unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 53.5 g (0.245 mol) **34** und rührte 2 h bei Raumtemp. Die filtrierte Lösung säuerte man mit konz. Salzsäure und Eis an, saugte ab und

<sup>33)</sup> W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. **1967**, 4965.

<sup>34)</sup> D. T. Clark und D. R. Armstrong, Theor. Chim. Acta **13**, 365 (1969).

<sup>35)</sup> U. Schröpfer und K. Rühlmann, Chem. Ber. **97**, 1383 (1964); K. Rühlmann, Synthesis **1971**, 236 (allgem. Vorschrift).

<sup>36)</sup> J. J. Bloomfield, Tetrahedron Lett. **1968**, 587.

wusch mit Wasser. Ausb. 21 g (61%) Rohprodukt, Schmp. 75–77°C. Eine Probe wurde mit Diazomethan verestert; GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 140°C) zeigte 92% *endo*-Ester **26** (Retentionszeit 12.3 min) und 8% *exo*-Ester **18** (Retentionszeit 14.1 min). Umkristallisieren aus Pentan ergab 15 g (41%) **27**<sup>37)</sup>, Schmp. 79°C, in dem durch Verestern mit Diazomethan kein *exo*-Isomeres **19** nachzuweisen war.

*endo*-Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-carbonsäure (**40**)<sup>37)</sup> wurde analog aus **38** mit 83% Ausb. erhalten (Rohprodukt, Schmp. 126–132°C), nach Umkristallisieren aus n-Hexan/CCl<sub>4</sub> (1:1) Ausb. 76%, Schmp. 132–133°C. Veresterung mit Diazomethan ergab bereits aus dem Rohprodukt gaschromatographisch reinen *endo*-Ester **39**, der über Pd-C zu **26** hydriert wurde.

*exo*- (**22**) und *endo*-Bicyclo[4.1.0]hept-7-ylharnstoff (**30**) erhielt man durch Curtius-Abbau von **19**<sup>81)</sup> bzw. **27** analog Lit.<sup>38)</sup>.

**22**: Ausb. 82%, Schmp. 168–170°C (aus Essigester). – IR (KBr): 3470, 3160, 3020, 2920, 2840, 1660, 1575, 1465, 1415, 1340, 1295, 1150, 1120, 1065, 785 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CD<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 7.5 s (br, 3 NH), 2.2 t (*J* = 3.5 Hz, 7-H), 2.0–0.7 m (10 H).

**30**: Ausb. 81%, Schmp. 177–178°C (aus Essigester), Misch.-Schmp. mit **22** zeigte starke Depression (138–141°C). – IR (KBr): 3370, 3340, 3210, 3015, 2930, 2850, 1655, 1625, 1605, 1525, 1465, 1445, 1370, 1350, 1320, 770 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (154.1) Ber. C 62.35 H 9.08 N 18.17

**22** Gef. C 62.32 H 9.00 N 18.31

**30** Gef. C 62.47 H 9.15

*N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**10**): Zu 7.14 g (46 mmol) **22** in 60 ml Eisessig und 30 ml Acetanhydrid tropfte man bei –5 bis 0°C unter Rühren innerhalb 1 h 5 g (72.5 mmol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser. Nach 30 min wurde mit 150 ml Eiswasser verdünnt und nach weiteren 30 min bei 0°C abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 7.3 g (86%), Schmp. 96–96.5°C (aus Ether/Pentan).

IR (KBr): 3410, 3310, 3235, 3160, 3025, 2920, 2845, 1705, 1605, 1500, 1400, 1220, 1135, 1120, 1085, 1070, 1015, 980, 945, 920, 850, 815, 775, 695 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 4.65 s (NH<sub>2</sub>), 2.0 t (*J* = 3.5 Hz, 7-H), 2.2–0.8 m (10 H).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (183.2) Ber. C 52.44 H 7.15 N 22.94 Gef. C 52.53 H 7.06 N 23.06

*N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*endo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**31**): Zu 4.15 g (27 mmol) **30** und 2.5 g (30 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 200 ml trockenem Ether tropfte man bei –10°C innerhalb 3 h eine Lösung von 3 ml (4.35 g = 47 mmol) frisch destilliertem Distickstofftetroxid in 120 ml Ether. Nach weiteren 2 h bei –10°C wurde abgesaugt, der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen und die Etherlösung bei 0°C mehrmals mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung geschüttelt (der pH-Wert der wäßrigen Phase darf nicht über 7 ansteigen). Anschließend wurde mit Eiswasser gewaschen, bei 0°C über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 0°C i. Vak. eingeeengt, bis **31** auszufallen begann. Dann gab man das 3–4fache Volumen n-Pentan zu und ließ bei –30°C auskristallisieren. Ausb. 0.63 g (13%), Schmp. 105°C.

IR (KBr): 3410, 3320, 3180, 3020, 2940, 2870, 1705, 1610, 1515, 1450, 1390, 1385, 1340, 1260, 1185, 1135, 1115, 1045, 1015, 970, 940, 930, 860, 780, 755, 735, 710 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 4.7 s (NH<sub>2</sub>), 2.25 t (*J* = 7 Hz, 7-H), 2.0–0.8 m (10 H).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (183.2) Ber. C 52.44 H 7.15 N 22.94 Gef. C 52.34 H 7.16 N 22.79

*exo*- (**21**) und *endo*-Bicyclo[4.1.0]hept-7-ylamin (**29**): Analog Lit.<sup>3)</sup> wurde nach dem Curtius-Abbau von **19** bzw. **27** die Toluollösung des Isocyanats mit konz. Salzsäure 4–5 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Einengen der wäßrigen Phase und Umfällen mit Methanol/Essigester erhielt man

<sup>37)</sup> H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. **97**, 2282 (1964).

<sup>38)</sup> W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2606 (1975).

die Hydrochloride **20** (Ausb. 69%, Schmp. 224°C, Zers.) bzw. **28** (Ausb. 24%, Schmp. 200°C, Zers.). Aus den Hydrochloriden wurden die Amine durch 2 N NaOH freigesetzt, in Ether aufgenommen und i. Vak. fraktioniert (Ausb. 75–80%).

**21**: Sdp. 56°C/10 Torr, laut GC (50-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 70°C) <0.01%  
**29**. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3375, 3000, 2920, 2850, 1610, 1460, 1445, 1350, 1340, 1300, 1110, 1060, 940, 855, 840, 820 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.95 t (*J* = 3.5 Hz, 7-H), 1.5 s (NH<sub>2</sub>), 1.9–0.6 m (10H).

**29**: Sdp. 48°C/10 Torr, laut GC (wie oben) 0.4% **21**, die durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax + 2% KOH auf Chromosorb W, 110°C) entfernt wurden. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3390, 3010, 2920, 2860, 1610, 1445, 1410, 1365, 1360, 1350, 1015, 945, 650 cm<sup>-1</sup>. – NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.2 t (*J* = 7.5 Hz, 7-H), 2.0–1.2 m (2,3,4,5-H), 1.1 s (NH<sub>2</sub>), 1.0–0.6 m (1,6-H).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N (111.2) Ber. C 75.61 H 11.79 N 12.60

**21** Gef. C 75.67 H 11.65 N 12.61

**29** Gef. C 75.48 H 11.66 N 12.48

*Desaminierung von 21 und 29 in Bromwasserstoff/Natriumbromid*: 1.12 g (10 mmol) **21** bzw. **29** in 50 ml gesättigter Natriumbromid-Lösung (ca. 7.5 M) wurden mit 2 M HBr auf pH 3.5 gebracht (Glaselektrode) und 2.07 g (30 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser langsam zugetropft. Der pH-Wert wurde durch gleichzeitiges Zutropfen von 2 M HBr konstant gehalten. Nach 12 h hatten sich 232 ml (95%) Gas entwickelt. Man schüttelte 5 mal mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat/Kaliumcarbonat und entfernte die Hauptmenge des Ethers durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne. Die Produkte **43**<sup>39)</sup>, **44**<sup>40)</sup>, **45**<sup>40)</sup>, **46**<sup>41)</sup> und **47**<sup>42)</sup> wurden durch GC auf drei verschiedenen Säulen (50-m-Kapillarsäule mit Polypropylenglycol, 125°C; 50-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 120°C; 25-m-Kapillarsäule mit Siliconöl DC 200, 50°C) analysiert, die Ausb. mit Hilfe von Cyclooctanol als innerem Standard bestimmt. Analog verfuhr man bei der Desaminierung in D<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>Br/NaBr. Die geringen Ausbeuten einiger Produkte machten es notwendig, den D-Gehalt durch GC-MS-Kopplung zu bestimmen; hierzu diente bei **43** der (M–Br)<sup>+</sup>-Peak, bei **44** der M<sup>+</sup>-Peak des Trimethylsilylethers.

Kontrollversuche: 0.70 g (4.0 mmol) 3-Brom-1-cyclohepten (**48**)<sup>43)</sup> in 25 ml gesätt. Natriumbromid-Lösung wurden mit 2 M HBr auf pH 3.5 gebracht, 0.83 g (12 mmol) Natriumnitrit in 4 ml Wasser zugetropft und nach 12 h Rühren wie oben aufgearbeitet. GC ergab 84.8% **44**, 13.9% **45** und 1.3% nicht identifizierte Produkte.

*exo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-ol (**49**) wurde durch Spaltung des entsprechenden Acetats mit Methylolithium nach Lit.<sup>13)</sup> dargestellt und als Rohprodukt unter Desaminierungsbedingungen umgesetzt. Laut GC entstanden 92% **46** und 8% nicht identifizierte Produkte. Ließ man **49** mit Wasser reagieren, so bildete sich neben **46** (47%) auch Cyclohexancarbaldehyd (29%). Cyclohexen-1-methanol kommt als Vorstufe von **46** nicht in Betracht, da es unter Desaminierungsbedingungen nur zu ca. 10% in **46** überging.

*Kupfer-induzierte Spaltung von 10 und 31 in Methanol*: Zu 0.92 g (5.0 mmol) **10** bzw. **31** und 1.6 g (10 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat gab man unter Eiskühlung 20 ml Methanol. Unter kräftigem Rühren (das Kupfersulfat blieb teilweise ungelöst) entfernte man nach 20 s das Eisbad und ließ 2 h bei Raumtemp. reagieren (123 ml N<sub>2</sub> = 100%). Man goß in 50 ml Eiswasser und schüttelte 5 mal mit n-Pentan aus. Die Produktverteilung wurde durch GC (50-m-Kapillarsäule mit Carbo-

<sup>39)</sup> D. Seyferth und B. Prokai, J. Org. Chem. **31**, 1702 (1966).

<sup>40)</sup> N. Heap und G. H. Whitham, J. Chem. Soc. B **1966**, 164.

<sup>41)</sup> T.-L. Ho und C. M. Wong, Synthesis **1974**, 196.

<sup>42)</sup> K. Hafner und W. Rellensmann, Chem. Ber. **95**, 2567 (1962).

<sup>43)</sup> E. Pesch und S. L. Fries, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5756 (1950); E. A. Braude und E. A. Evans, J. Chem. Soc. **1954**, 607.

wax + KOH, 90°C), die Ausbeute mit Anisol als innerem Standard bestimmt. Durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 90°C) wurden **50**<sup>44)</sup>, **51**<sup>45)</sup> und 7,7-Dimethoxybicyclo[4.1.0]heptan [NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 3.35 und 3.16 s (OCH<sub>3</sub>), 2.0–0.8 m (10H)]; MS:  $m/e$  = 156 (M<sup>+</sup>), 155, 141 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 127 (H<sub>2</sub>C=CHCH=CHC(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 125 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 101, 88, 81] abgetrennt und identifiziert. Entsprechend verfuhr man in CH<sub>3</sub>OD; der D-Einbau wurde mit Hilfe der M<sup>+</sup>-Peaks der abgetrennten Produkte bei 13–15 eV bestimmt.

*Alkalische Spaltung von 10 bzw. 31 in Methanol:* Bei den Versuchen zu Tab. 2 wurden jeweils 0.92 g (5.0 mmol) **10** bzw. **31** mit 10 mmol Base in 30 ml Methanol bzw. CH<sub>3</sub>OD bei Raumtemp. umgesetzt. Reaktionsdauer: Natriumformiat 1 d, Natriumhydrogencarbonat 3 h, Natriumcarbonat 15 min. Aufarbeitung, Trennung durch GC und präp. GC und Bestimmung des D-Gehalts wie bei der kupferinduzierten Spaltung.

Bei den Versuchen zu Tab. 3 ließ man 0.5 mmol **10** bzw. **31** in 5 ml Methanol zu 10 ml Natriummethylat-Lösung tropfen. Bei 0.01 M Natriummethylat wurden 100 ml verwendet, um einen hinreichenden Basenüberschuß zu gewährleisten. Neben **50** und **51** wurde in den Versuchen mit Natriummethylat Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**67**)<sup>26)</sup> durch GC-Vergleich nachgewiesen.

*Alkalische Spaltung von 10 bzw. 31 in Methanol/Furan:* 183 mg (1.0 mmol) **10** bzw. **31** und 136 mg (2.0 mmol) Natriumformiat wurden in 3 ml Methanol und 3 ml Furan bei Raumtemp. 4 d bis zum Ende der Stickstoffentwicklung gerührt. Die Produktverteilung wurde ohne Aufarbeitung durch GC auf einer 30-m-Glaskapillarsäule mit Carbowax + KOH bestimmt, wobei zur Analyse der schwerflüchtigen Produkte **57**–**60** bei 150°C, zur Trennung von **50** und **51** bei 90°C gearbeitet wurde. Zur Isolierung von **57**–**60** wurden mehrere Ansätze mit **10** zwischen Wasser und Pentan verteilt und nach Entfernen der Hauptmenge Furan durch präp. GC getrennt. Die Trennung von **59** und **60** gelang auf einer 3-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W bei 170°C, wobei Retentionszeiten von 2–3 h in Kauf genommen werden mußten. Unter diesen Bedingungen ging **58** quantitativ in **57** über. Die Isolierung von *cis*- und *trans*-**58** gelang auf einer 1-m-Säule mit 20% Carbowax + 5% KOH auf Chromosorb W bei 120°C. Unter diesen Bedingungen wurden **59** und **60** nicht getrennt. Als weiteres Produkt wurde bei der präp. GC Carbamidsäure-methylester, Schmp. 53°C, erhalten.

2-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*exo*-yl)furan (**57**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3115, 3020, 2930, 2860, 1595, 1510, 1465, 1450, 1180, 1155, 1090, 1080, 1020, 1010, 1005, 980, 930, 885, 720 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.2 dd (5-H,  $J_{4,5}$  = 2 Hz,  $J_{3,5}$  = 1 Hz), 6.25 dd (4-H,  $J_{3,4}$  = 3 Hz,  $J_{4,5}$  = 2 Hz), 5.9 d (3-H,  $J_{3,4}$  = 3 Hz, zusätzliche Aufspaltung ca. 0.5 Hz), 2.2–0.75 m (11 H). Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Furan-Teils<sup>46)</sup> beweisen die 2-Stellung des Substituenten; sie stimmen mit den entsprechenden Werten für 2-Methylfuran überein. Die *exo*-Konfiguration an C-7' geht aus dem Spektrum von **57** nicht hervor; sie ergibt sich jedoch aus den Spektren des entsprechenden Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-yl-Derivats<sup>47)</sup>, das zum gleichen Produkt wie **57** hydriert wird. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 157.4 s (C-2), 139.6 d (C-5), 110.1 d (C-4), 102.3 d (C-3), 23.2 t (C-2', 5'), 22.0 d (C-7'), 21.4 t (C-3', 4'), 19.8 d (C-1', 6'). – Vergleichsdaten für 2-Methylfuran<sup>48)</sup>:  $\delta$  = 151.8 (C-2), 140.8 (C-5), 110.3 (C-4), 105.5 (C-3). – MS (70 eV):  $m/e$  = 162 (M<sup>+</sup>), 133 (M<sup>+</sup> – CHO), 120 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), 107 (M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O), 94 (M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.54 H 8.78

<sup>44)</sup> U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. **98**, 2221 (1965).

<sup>45)</sup> D. Seyferth und V. A. Mai, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7412 (1970).

<sup>46)</sup> E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, S. H265, Springer, Berlin 1976; Sadler Standard Spectra Nr. 6662.

<sup>47)</sup> W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1873 (1978), nachstehend.

<sup>48)</sup> C. G. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 97, Wiley-Interscience, New York 1972.

2-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*exo*-yl)-5-methoxy-2,5-dihydrofuran, *cis* (?)-(**58**): IR (CCl<sub>4</sub>): 2990, 2925, 2855, 2825, 1450, 1370, 1190, 1130, 1100, 1090, 1045, 1025, 965 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.85 dt (4-H, *J*<sub>3,4</sub> = 6 Hz, *J*<sub>2,4</sub> = *J*<sub>4,5</sub> = 1.2 Hz), 5.7–5.5 m (3- und 5-H), 4.35–4.05 m (2-H), 3.33 s (OCH<sub>3</sub>), 2.0–0.4 m (11 H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 134.7 d (C-4), 126.7 d (C-3), 109.2 d (C-5), 88.8 d (C-2), 54.1 q (OCH<sub>3</sub>), 28.6 d (C-7), 23.8, 23.5 t (C-2', 5'), 21.8 t (C-3', 4'), 15.4, 14.0 d (C-1', 6'). – MS (70 eV): *m/e* = 162 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 133, 120, 107, 94, 91, 81.

*trans* (?)-(**58**): IR (CCl<sub>4</sub>): 2990, 2925, 2855, 2825, 1450, 1370, 1190, 1100, 1090, 1045, 1030, 965 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.95–5.5 m (3 H), 4.5–4.27 m (2-H), 3.28 s (OCH<sub>3</sub>), 2.0–0.4 m (11 H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 135.2 d (C-4), ca. 127 (durch C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> verdeckt) (C-3), 109.2 d (C-5), 88.9 d (C-2), 53.8 q (OCH<sub>3</sub>), 28.1 d (C-7), 23.7, 23.5 t (C-2', 5'), 21.8 t (C-3', 4'), 15.5, 13.5 d (C-1', 6').

Die Konstitution von **58** ergibt sich aus der leichten Abspaltung von Methanol zu **57**; die C=C-Valenzschwungung ist praktisch IR-inaktiv und schließt eine 2,3-Dihydrofuran-Struktur aus. Die *cis/trans*-Zuordnung ist unsicher und beruht auf der chemischen Verschiebung von 2-H [*cis*-2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran δ = 5.51, *trans*-2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran δ = 5.75].

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.11 H 9.38 (*cis* + *trans*)

(1*rH*,2*cH*,8*tH*,9*cH*)-3*c*-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>]dodec-10-en (**59**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 2990, 2930, 2860, 2820, 1450, 1445, 1130, 1110, 1095, 1060, 1025, 1010, 920, 905, 900, 860, 705 cm<sup>-1</sup>. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.37 dd (11-H, *J*<sub>10,11</sub> = 6 Hz, *J*<sub>1,11</sub> = 1.5 Hz), 6.02 dd (10-H, *J*<sub>10,11</sub> = 6 Hz, *J*<sub>9,10</sub> = 1.5 Hz), 4.95 s, br (1-H), 4.6 dm (9-H, *J*<sub>8,9</sub> = 3 Hz), 3.45–3.05 m (3-H), 3.23 s (OCH<sub>3</sub>), 2.4–0.4 m (10 H). – MS (70 eV): *m/e* = 162 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 126 (M<sup>+</sup> – Furan), 125, 111, 97, 94, 79, 68.

(1*rH*,2*tH*,8*cH*,9*cH*)-3*t*-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>]dodec-10-en (**60**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 2990, 2930, 2860, 2820, 1460, 1450, 1340, 1330, 1190, 1130, 1095, 1030, 1010, 940, 900, 895, 890, 870, 700 cm<sup>-1</sup>. – NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.3 dd (10-H, *J*<sub>10,11</sub> = 6 Hz, *J*<sub>9,10</sub> = 1.5 Hz), 6.15 dd (11-H, *J*<sub>10,11</sub> = 6 Hz, *J*<sub>1,11</sub> = 1.5 Hz), 5.12 d, br (1-H, *J*<sub>1,2</sub> = 4 Hz), 4.4 s, br (9-H), 3.13 s (OCH<sub>3</sub>), 2.85 bis 2.45 dt, br (3-H, *J*<sub>2,3</sub> = 10.5 Hz, *J*<sub>3,4</sub> ca. 4 Hz), 2.25–1.85 m (2-H, *J*<sub>2,3</sub> = 10.5 Hz, *J*<sub>2,8</sub> = 5.5 Hz durch Entkopplung von 1-H), 1.85–0.5 m (9 H).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.10 H 9.21 (**59** + **60**)

[286/77]