

Desaminierungsreaktionen, 30¹⁾

Zerfall von Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-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-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-diazonium-Ionen (**16**) wurden durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffes **15** erzeugt. In schwach alkalischem Methanol erhielten wir 7-*anti*-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (**17**), 2-*exo*-Methoxybicyclo[3.2.0]hept-6-en (**19**), 7-*exo*-Methoxybicyclo[4.1.0]hept-2-en (**20**), 5-Methoxy-1,3-cycloheptadien (**21**) und 3-Methoxy-1,4-cycloheptadien (**22**). **22** wird durch Isomerisierung von 3-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadien (**30**) gebildet, das wir in Form der Furan-Addukte **25** und **26** abfangen konnten. Wir nehmen an, daß **19** aus 5-Methoxy-1(*Z*),3(*E*)-cycloheptadien (**31**) durch intramolekulare Cyclisierung entsteht. Die Konfiguration von **19**, **20**, **25** und **26** spricht für den Angriff von Methanol auf das „halbgeöffnete“ Cyclopropyl-Kation **29**. – Alle in CH₃OD/HCO₂Na gebildeten Produkte hatten etwa gleichen D-Gehalt. Die Stellung des Deuteriums in **17** zeigt, daß Doppelbindungsbeteiligung von **16** direkt zum 7-Norbornenyl-Kation **33** führt und das tricyclische Kation **32** nicht als Zwischenstufe auftritt. In Gegenwart von Lithiummetholat entstanden überwiegend die Produkte **17** und **18** aus dem 7-Norbornenyl-Kation **33**, während **19**–**22** nun fehlten. Die Änderung der Produktverhältnisse wird durch die Carben-Umlagerung **38** → **41** erklärt, der sich eine Protonierung von **41** zu **33** anschließt.

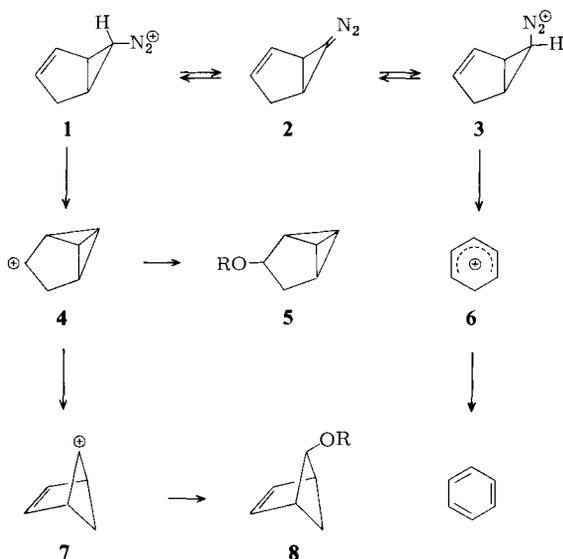
Deamination Reactions, 30¹⁾

Decomposition of Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene-7-diazonium Ions

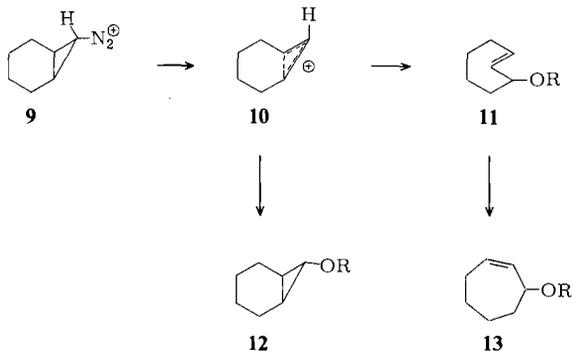
exo-Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene-7-diazonium ions (**16**) have been generated from the corresponding nitrosoarene **15** and base. In weakly alkaline methanol 7-*anti*-methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**17**), 2-*exo*-methoxybicyclo[3.2.0]hept-6-ene (**19**), 7-*exo*-methoxybicyclo[4.1.0]hept-2-ene (**20**), 5-methoxy-1,3-cycloheptadiene (**21**), and 3-methoxy-1,4-cycloheptadiene (**22**) were obtained. **22** is formed by isomerization of 3-methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadiene (**30**) which was trapped in the presence of furan to give the adducts **25** and **26**. **19** is thought to arise by intramolecular cyclization of 5-methoxy-1(*Z*),3(*E*)-cycloheptadiene (**31**). The configurations of **19**, **20**, **25**, and **26** suggest attack of methanol on the partially opened cyclopropyl cation **29**. – In CH₃OD/HCO₂Na all products incorporated approximately the same amount of deuterium. The location of D in **17** indicates that double bond participation in **16** leads immediately to the 7-norbornenyl cation **33**, without intervention of the tricyclic cation **32**. In the presence of lithium methoxide the products **17** and **18**, derived from the 7-norbornenyl cation **33**, predominated while **19**–**22** virtually disappeared. The variation in products is explained in terms of the carbene rearrangement **38** → **41**, followed by protonation of **41** to give **33**.

¹⁾ 29. Mittel.: W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1857 (1978), vorstehend.

exo-Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-diazonium-Ionen (**1**) reagieren in schwach alkalischer Lösung unter Beteiligung der Doppelbindung²⁾. Je nach Polarität des Lösungsmittels entstehen Produkte, die sich vom Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl-Kation (**4**) oder vom Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-5-yl-Kation (**7**) ableiten. In Konkurrenz damit (in stark alkalischer Lösung ausschließlich) erfolgt Isomerisierung von **1** zum *endo*-Isomeren **3** über die Diazoverbindung **2** als Zwischenstufe. **3** öffnet disrotatorisch zum Cyclohexadienyl-Kation (**6**), das zu Benzol deprotoniert wird. In deuterierten Lösungsmitteln erhält man die Produkte **5** und **8** deuteriumfrei, während das Benzol monodeutert ist.



1 und sein gesättigtes Analogon³⁾ haben aus Spannungsgründen keine Möglichkeit zur synchronen Ringöffnung. Bei *exo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen (**9**) erfolgt dagegen eine Disrotation „nach außen“ mindestens bis zur Stufe des „halbgeöffneten“ Kations **10**, von dem sich Bicyclo[4.1.0]heptanderivate **12** und *trans*-Cycloheptenderivate **11** ableiten¹⁾. Letztere isomerisieren zu *cis*-Cycloheptenderivaten **13**, können aber durch Dien-Reaktion mit Furan abgefangen werden¹⁾.



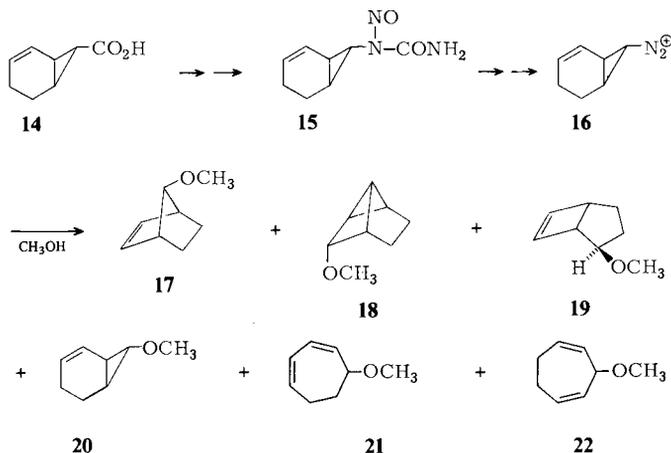
²⁾ W. Kirmse und F. Scheidt, *Angew. Chem.* **83**, 251 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 263 (1971).

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

Bleibt bei Einführung einer Doppelbindung in **9** die Reaktionsweise unverändert, oder wird die Ringöffnung durch eine Doppelbindungsbeteiligung analog **1** „unterlaufen“? Diese Frage untersuchen wir in der vorliegenden Arbeit.

Alkalische Spaltung von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**15**)

Aus *exo*-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-carbonsäure (**14**)⁴⁾ erhielten wir durch Curtius-Abbau, Umsetzung des Isocyanats mit Ammoniak zum Harnstoff und Nitrosierung mit Distickstofftetroxid den Nitrosoharnstoff **15**. Die alkalische Spaltung von **15** in Methanol ergab die Ether **17–22** in Mengenverhältnissen, die stark von der Methylatkonzentration abhingen (Tab. 1). Alle Produkte wurden durch spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Die Umsetzung von **15** mit Natriumformiat wurde auch in Deuteriomethanol durchgeführt. Den Deuteriumgehalt der Produkte bestimmte man massenspektrometrisch und die Stellung des Deuteriums aus den ¹H-NMR-Spektren: **17** (0.59, 7-H), **19** (0.62, 1-H), **20** (0.60, 7-H), **22** (0.63, 2-H bzw. 4-H). Der Deuteriumgehalt aller Produkte stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein.



Tab. 1. Produktverteilung bei der alkalischen Spaltung von **15** in Methanol

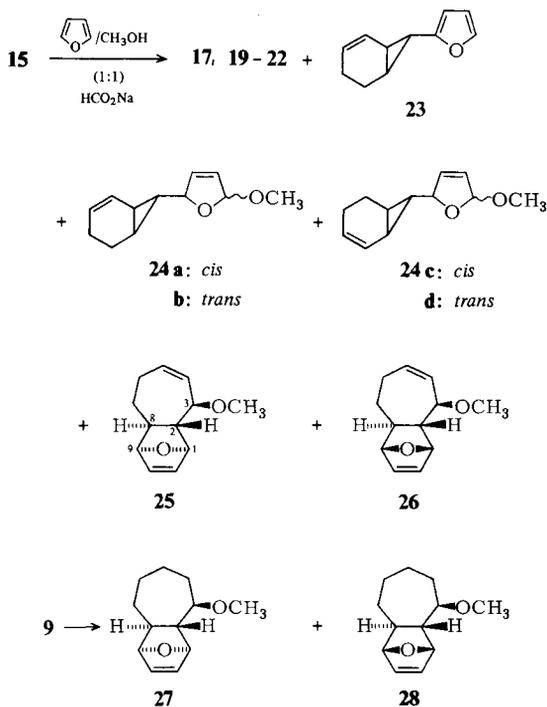
Base	Ausb. (%)	17	18	19	20	21	22	X ^{a)}
HCO ₂ Na	85	13.0	—	8.1	63.0	2.5	12.8	0.5 ^{b)}
NaHCO ₃	88	14.3	—	7.9	62.9	1.8	12.0	1.0 ^{b)}
Na ₂ CO ₃	84	16.3	—	7.6	62.5	1.3	10.7	1.5 ^{b)}
0.01 M LiOCH ₃	76	77.9	7.9	0.5	8.9	—	—	—
0.1 M LiOCH ₃	75	77.0	13.3	0.1	9.5	0.1	—	—
0.6 M LiOCH ₃	65	78.7	16.4	—	4.9	—	—	—
2.0 M LiOCH ₃	39	74.4	22.4	—	3.2	—	—	—

^{a)} Summe der nicht identifizierten Produkte.

^{b)} Zusätzlich 0.1% Cycloheptatrien.

⁴⁾ J. A. Berson und E. S. Hand, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1978 (1964).

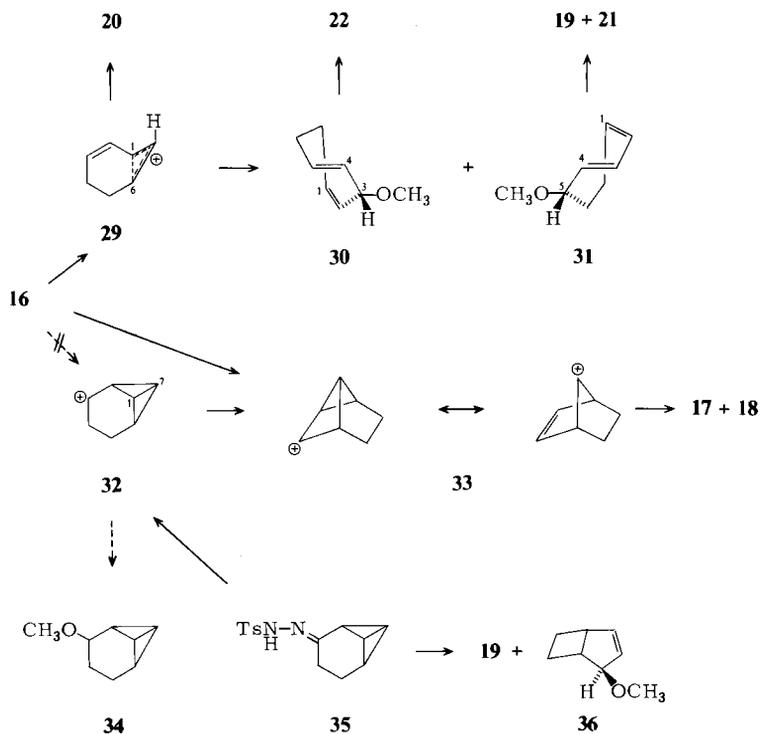
Im Hinblick auf eine mögliche Bildung von **21** und **22** durch Isomerisierung von *cis,trans*-Cycloheptadienderivaten wurde **15** mit Natriumformiat in Methanol/Furan (1:1) umgesetzt. Die Bildung von **17** (18.8%), **19** (8.8%) und **20** (68.1%) wurde hierdurch wenig beeinflusst, die Ausbeute an **22** (3.0%) dagegen stark vermindert. Zusätzlich entstanden **23** (1%) und **24** (20.5%, 4 nicht präparativ trennbare Isomere im Verhältnis 4.6:4.2:6.0:5.7) durch elektrophile Reaktion von **16** mit Furan sowie **25** (8.3%) und **26** (9.3%) durch Dien-Reaktion des Furans mit 3-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadien (**30**). **25** und **26** konnten nur als Gemisch isoliert werden, doch sind im ¹H-NMR-Spektrum des Gemischs die Brückenkopf-Protonen (1-H und 9-H) der beiden Isomeren getrennt zu sehen und zeigen durch ihre Kopplungskonstanten (**25**: $J_{8,9} = 3$ Hz, $J_{1,2} \approx 0$ Hz, **26**: $J_{1,2} = 4$ Hz, $J_{8,9} \approx 0$ Hz) die *trans*-Verknüpfung der Ringe an. 3-H von **25**, durch *exo*-Stellung und benachbarte Doppelbindung entschirmt, läßt aus $J_{2,3} = 11$ Hz die Konfiguration an C-3 entnehmen. Die Begründung ist die gleiche wie für **27** und **28**, die aus **9** unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden¹⁾. Die konfigurative Übereinstimmung beider Verbindungsklassen wurde noch dadurch belegt, daß **25** und **26** bei katalytischer Hydrierung die gleichen Produkte gaben wie **27** und **28**.



Bildungsweise der Reaktionsprodukte

Die Bildung von **20**–**22** aus **16** entspricht der Bildung von **12** und **13** aus **9** und läßt sich durch synchrone Disrotation zu einem „halbgeöffneten“ Kation **29** erklären. **29** ergibt durch Angriff des Nucleophils an C-7 das bicyclische Produkt **20** (nur *exo*!),

Angriff an C-1 liefert 3-Methoxy-1(*Z*),4(*E*)-cycloheptadien (**30**) in der (3*SR*,4*RS*)-Konfiguration und Angriff an C-6 5-Methoxy-1(*Z*),3(*E*)-cycloheptadien (**31**) in der (4*RS*,5*RS*)-Konfiguration (von **29**–**31** ist jeweils nur ein Enantiomeres gezeichnet). **30** geht durch *trans-cis*-Isomerisierung in **22** über, kann jedoch durch Furan in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden. Bei **31** erfolgt vorzugsweise electrocyclischer Ringschluß zu **19**; die ausschließliche Bildung von *exo*-**19** folgt aus der Konfiguration von **31**. Mit dieser raschen intramolekularen Reaktion können intermolekulare Prozesse nicht konkurrieren, so daß **31** nicht durch Furan abgefangen wird.



Die Bildung von **17** aus **16** entspricht der Bildung von **8** aus **1** und weist auf eine Beteiligung der Doppelbindung hin. Man vermißt jedoch das **5** analoge Produkt **34**. Dies spricht noch nicht gegen das intermediäre Auftreten des Kations **32**, da die unabhängige Erzeugung von **32** aus dem *p*-Nitrobenzoat⁵⁾ oder aus dem Tosylhydrazon **35**⁶⁾ nur sehr wenig **34** und überwiegend **17** (in alkalischer Lösung auch **18**) liefert (Tab. 2). Durch die Umsetzung von **15** in Deuteriomethanol läßt sich jedoch **32** als Zwischenstufe auf dem Weg zu **17** ausschließen. Durch H-D-Austausch an C-7 von **16** eingeführtes Deuterium fanden wir (innerhalb der NMR-Nachweisgrenze von ca. 5%) vollständig an C-7 von **17** wieder. Da in **32** die C-Atome 1 und 7 äquivalent sind, müßte das Auf-

⁵⁾ K. Yano und K. Yoshida, J. Org. Chem. **42**, 363 (1977).

⁶⁾ Diese Versuche verdanken wir Herrn Dr. R. Siegfried.

treten von **32** zu einer Verteilung des Deuteriums auf die C-Atome 2, 3 und 7 in **17** führen. Man muß daraus schließen, daß sich beim Zerfall von **16** C-3 (nicht C-2) beteiligt und unmittelbar das 7-Norbornenyl-Kation **33** entsteht. **33** gibt in saurer bis neutraler Lösung nur 7-Norbornenyl-derivate (**17**), mit steigender Methylatkonzentration jedoch zunehmende Anteile von **18**⁷⁾.

Tab. 2. Produktverteilung bei der Photolyse von **35** in Methanol/Natriummethylat⁶⁾

	17	18	19	34	36	X ^{a)}
0.03 M NaOCH ₃ ^{b)}	93.5	0.2	0.3	—	0.6	5.4
0.1 M NaOCH ₃	79.8	18.9	0.2	0.7	0.2	0.2
1.0 M NaOCH ₃	67.8	30.7	0.1	0.8	0.1	0.5
2.0 M NaOCH ₃	60.1	37.7	0.2	1.0	0.2	0.8

a) Summe aller nicht identifizierten Produkte.

b) Unterschuß an Base, nahe neutral.

Die bisher besprochenen Reaktionen des Diazonium-Ions **16** können die veränderte Produktverteilung in stark alkalischer Lösung (Tab. 1) nicht erklären. In Anwesenheit von Lithiummethylat wird die Ringöffnung fast völlig unterdrückt und der Anteil von **17** und **18** stark erhöht. Es ist nicht einzusehen, daß die Konkurrenz zwischen Ringöffnung und Doppelbindungsbeteiligung basenabhängig sein sollte. Die starke Base bewirkt jedoch Deprotonierung des Diazonium-Ions **16** zur Diazoverbindung **37**, die unter Bildung des Carbens **38** zerfällt. Von **38** ist bekannt, daß es eine rasche 1,3-Kohlenstoffverschiebung (Skattebøl-Umlagerung⁸⁾) eingeht, die letztlich zu 7-Norbornenderivaten führt. Ein Beispiel ist die Umsetzung von 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]hept-2-en (**45**) mit Methyllithium zu **46**, wobei das Carben **38** auf metallorganischem Weg erzeugt wird^{9,*)}. Dem Carben **41** wird ein Singulett-Zustand zugeschrieben, in dem C-7 nach der Seite der Doppelbindung geneigt ist und eine Überlappung der p-Orbitale an C-7, C-2 und C-3 vorliegt, ähnlich dem 7-Norbornenyl-Kation (**33**)¹⁰⁾. Aus experimentellen Untersuchungen gibt es dafür einige Hinweise¹¹⁻¹³⁾. Eine Protonierung von **41** zu **33** erscheint daher denkbar. Der hohe Anteil an **18** (Tab. 1) macht deutlich, daß in stark alkalischer Lösung die Produktbildung vorwiegend von **33** ausgeht. Das Verhältnis **17/18** erreicht allerdings nicht ganz die Werte, welche mit anderen Vorstufen von **33**, z. B. **35** (Tab. 2), **39** und **42**¹⁴⁾ erhalten werden. Daher ist eine direkte Umsetzung von **41** zu **17** (O-H-Einschiebung) nicht völlig auszuschließen.

*¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (I. 3. 78): Nach Abschluß dieser Arbeit wurde auch über Umsetzungen der Diazoverbindung **37** berichtet: K. H. Holm und L. Skattebøl, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5480 (1977).

⁷⁾ A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3133 (1966).

⁸⁾ Übersicht: W. M. Jones und U. H. Brinker in *Pericyclic Reactions* (Herausg. A. P. Marchand und R. E. Lehr), Vol. I, S. 159, Academic Press, New York 1977.

⁹⁾ L. Skattebøl, *Tetrahedron* **23**, 1107 (1967).

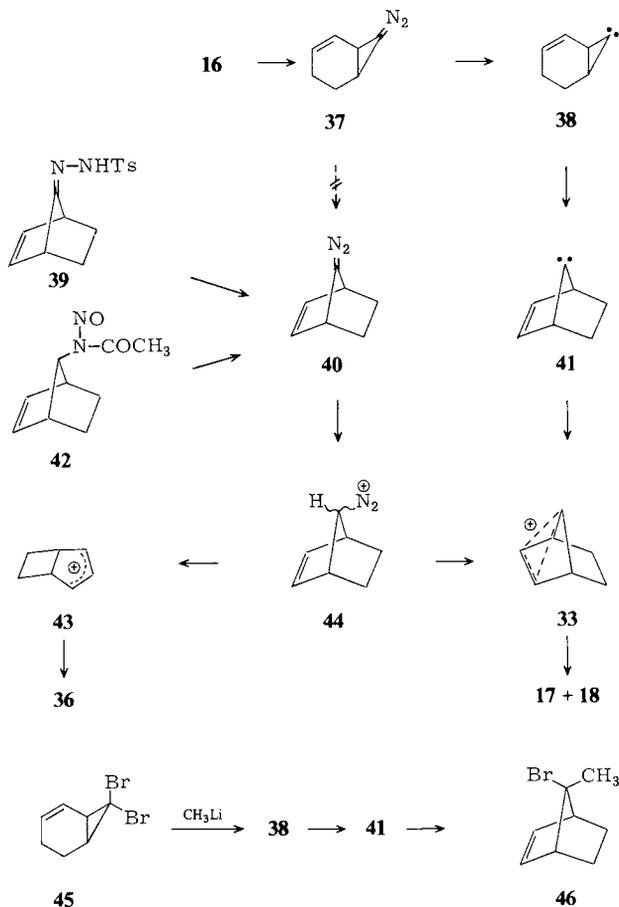
¹⁰⁾ R. Gleiter und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5457 (1968).

¹¹⁾ R. A. Moss, U. H. Dolling und J. R. Whittle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 931; R. A. Moss und U. H. Dolling, ebenda **1972**, 5117; R. A. Moss und C. T. Ho, ebenda **1976**, 3397.

¹²⁾ S. I. Murahashi, K. Okumura, T. Kubota und I. Moritani, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4197; S. I. Murahashi, K. Okumura, Y. Maeda, A. Sonoda und I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2420 (1974).

¹³⁾ G. N. Fickes und C. B. Rose, *J. Org. Chem.* **37**, 2898 (1972).

¹⁴⁾ J. Alberti, R. Siegfried und W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1605.



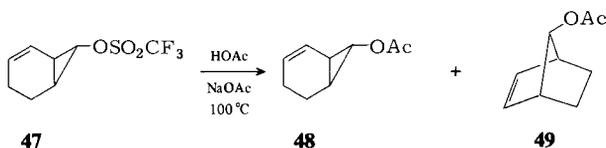
Unsere früheren Versuche mit **39** und **42** zeigen auch, daß die 1,3-Kohlenstoffverschiebung erst auf der Stufe des Carbens **38** und nicht auf der Stufe der Diazoverbindung **37** stattfindet. 7-Diazonornbornen (**40**) liefert bei Protonierung nicht nur **17** und **18**, sondern auch Produkte, die sich vom Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-3-yl-Kation (**43**) ableiten, vorwiegend **36**¹⁴). Bei der alkalischen Spaltung von **15** wird **36** nicht gebildet.

Diskussion der Ergebnisse

Das *exo*-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-diazonium-Ion (**16**) verhält sich im Hinblick auf die Ringöffnungsreaktionen wie sein gesättigtes Analogon **9**. Besonders überrascht, daß keine Isomerisierung zum *endo*-Diazonium-Ion, gefolgt von einer synchronen Ringöffnung zum Cycloheptadienyl-Kation, zu beobachten ist. Bei **1** wird dieser Weg bevorzugt beschriftet. Bei **16** erhält man einen *Maximalwert* für diese Reaktion aus der Menge an **21** und **22**, die in Gegenwart von Furan gebildet wird (4%). Die möglichen Ursachen des dominierenden *exo*-Zerfalls wurden bereits für **9** diskutiert¹⁾.

Die Doppelbindungsbeteiligung ist bei **16** schwächer ausgeprägt als bei **1** und führt überdies nicht zu einer Zwischenstufe mit Bicyclobutan-Struktur (**32**). Die mechanistische Interpretation wird noch dadurch kompliziert, daß durch Doppelbindungsbeteiligung am Diazonium-Zerfall (**16** → **33**) und Carben-Umlagerung (**16** → **37** → **38** → **41** → **33**) die gleichen Produkte, **17** und **18**, entstehen. Der zweite Reaktionsweg wird durch die abrupte Änderung der Produktverhältnisse bei Anwesenheit von Methylat wahrscheinlich gemacht. Eine starke Stütze erfährt dieser Reaktionsweg durch das Verhalten des *exo*-Bicyclo[4.1.0]oct-2-en-8-diazonium-Ions, bei dem die Doppelbindungsbeteiligung wegfällt und die Carben-Umlagerung eindeutig nachgewiesen werden kann¹⁵⁾.

Schließlich soll noch der Zerfall von **16** mit der Acetolyse des Triflats **47** verglichen werden, die **48** und **49** im Verhältnis 2.28 : 1 ergab¹⁶⁾. Produkte der Ringöffnung wurden nicht beobachtet. Auch hier wurde das „halbgeöffnete“ Kation **29** als Vorstufe von **48** postuliert, doch gibt die Desaminierung in Form der Produkte **19**, **25** und **26** und ihrer Stereochemie wichtige zusätzliche Hinweise auf diese Zwischenstufe.



Experimenteller Teil

N-(Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**15**): Der Curtius-Abbau von *exo*-Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-carbonsäure (**14**)⁴⁾ folgte den Angaben in Lit.¹⁷⁾ und ergab Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-*exo*-ylharnstoff mit 92% Ausb., Schmp. 144–145 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 3330 (breit), 3030, 2920, 2860, 1670, 1645, 1620, 1580, 1530, 1365, 1330, 780 cm⁻¹.

C₈H₁₂N₂O (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 63.02 H 8.05 N 18.54

Die Nitrosierung nach Lit.¹⁸⁾ lieferte **15** mit 66% Ausb., Schmp. 74–75 °C (Zers.) (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 3420, 3320, 3250, 3170, 3030, 2930, 2860, 1710, 1610, 1510, 1405, 1390, 1220, 1130, 1080, 1065, 1050, 1015, 970, 950, 935, 860, 700, 685 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 6.9–6.4 (breit, NH₂), 6.5–5.5 m (2,3-H), 2.45 (t, *J* = 3 Hz, 7-H), 2.35–1.35 (m, 1,4,5,6-H).

C₈H₁₁N₃O₂ (181.2) Ber. C 53.03 H 6.12 N 23.19 Gef. C 53.03 H 6.05 N 23.19

Alkalische Spaltung von 15: In den Versuchen zu Tab. 1 tropfte man jeweils 181 mg (1.0 mmol) **15** in 5 ml Methanol zu 2.0 mmol Natriumformiat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat in 5 ml Methanol bzw. 200 ml 0.01 M LiOCH₃, 20 ml 0.1 M LiOCH₃, 10 ml 0.6 M LiOCH₃ bzw. 10 ml 2 M LiOCH₃. Nach 24 h wurden die Reaktionslösungen nach Zugabe von Anisol als innerem Standard direkt gaschromatographisch untersucht; nur der Ansatz mit 0.01 M LiOCH₃ wurde mit 250 ml Wasser verdünnt, 2 d kontinuierlich mit Pentan extrahiert und der Pentanauszug an einer Vigreux-Kolonnen eingengt. GC: 50-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 80 °C. Retentionszeiten: Cycloheptatrien 8.1 min, **17**^{7,14)} 10.4, **19**¹⁴⁾ 11.8, **18**^{7,14)} 15.9, **20**¹⁹⁾ 21.5, **22**

¹⁵⁾ W. Kirmse und U. Richarz, Chem. Ber. **111**, 1883 (1978), nachstehend.

¹⁶⁾ X. Creary, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6608 (1976).

¹⁷⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2606 (1975).

¹⁸⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2616 (1975).

¹⁹⁾ U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. **98**, 2221 (1965).

27.5, **21** 29.8. Die *endo*-Isomeren von **19** (13.5 min) und **20** (19.9) sowie das *syn*-Isomere von **17** (17.3) waren nicht nachweisbar. Zur präparativen Abtrennung wurden 906 mg (5 mmol) **15** mit 680 mg (10 mmol) Natriumformiat in 20 ml Methanol bzw. CH₃OD 24 h bei Raumtemp. umgesetzt. Aufarbeitung durch Verdünnen mit Wasser und Pentan-Extraktion, präp. GC: 6-m-Säule mit 20% Carbowax und 5% KOH auf Chromosorb W, 100 °C. Den D-Gehalt bestimmte man massenspektrometrisch aus dem M⁺-Peak (13–15 eV zur Unterdrückung von M⁺ – 1) der abgetrennten Produkte.

5-Methoxy-1,3-cycloheptadien (21) und 3-Methoxy-1,4-cycloheptadien (22): 9.4 g (0.10 mol) 1,3-Cycloheptadien²⁰⁾ und 17.8 g (0.10 mol) *N*-Bromsuccinimid wurden nach Zugabe von 0.5 g Azobisisobutyronitril 2 h in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Man filterte, engte i. Vak. bei Raumtemp. weitgehend ein und erhitzte den Rückstand mit 16.8 g (0.20 mol) Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Methanol 12 h unter Rückfluß. Man goß in 200 ml Eiswasser, schüttelte 5 mal mit Pentan aus, trocknete über Magnesiumsulfat und fraktionierte i. Vak. Die bei 0.01 Torr unterhalb 50 °C Badtemp. übergehende Fraktion bestand aus 1,3-Cycloheptadien und Cycloheptatrien, die bei 0.001 Torr unterhalb 100 °C Badtemp. übergehende Fraktion (2.3 g) enthielt die gewünschten Ether (**21**:**22** ca. 85:15), die durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax + 5% KOH auf Chromosorb W, 90 °C) abgetrennt wurden (Ausb. 11%).

21: IR (CCl₄): 3025, 2980, 2940, 2900, 2820, 1455, 1440, 1430, 1400, 1190, 1170, 1110, 1085, 1030, 695, 685 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.0–5.35 m (4H), 4.0–3.65 t, br (*J* = 4 Hz, 1H), 3.3 s (OCH₃), 2.5–1.6 m (4H). Durch Einstrahlung bei δ = 2.1 wurde das Signal bei δ = 4.0–3.65 zu einem Singulett mit Feinstruktur (*J* ca. 1 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 135.4, 133.7, 125.0, 124.6, 79.4, 56.0, 30.6, 26.0.

22: IR (CCl₄): 3020, 2980, 2930, 2900, 2855, 2820, 1655, 1450, 1430, 1395, 1215, 1210, 1190, 1110, 1090, 975, 955, 930, 670, 650 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.72 s, br (4H), 4.8 t (*J* = 2.2 Hz, 1H), 3.3 s (OCH₃), 2.55–1.65 m (4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 132.9, 129.7, 76.9, 55.6, 25.9.

Die Konstitution von **21** und **22** folgt aus den ¹³C-NMR-Spektren, welche das symmetrische **22** und das unsymmetrische **21** eindeutig unterscheiden.

Umsetzung von 15 in Methanol/Furan: 5.44 g (30 mmol) **15** und 4.08 g (60 mmol) Natriumformiat in 75 ml Methanol und 75 ml Furan rührte man 4 d bei Raumtemp. Die quantitative Analyse erfolgte ohne Aufarbeitung durch GC (30-m-Glaskapillarsäule mit Carbowax + KOH, 150 °C bzw. 70 °C). Retentionszeiten bei 150 °C: **17** + **19** 10.3 min, **20**–**22** 11.1, Carbamidsäuremethylester 15.5, **23** 21.7, **24** 33.5, 34.5, 41.0, 42.4, **25** 61.0, **26** 63.7; bei 70 °C: **17** 10.9, **19** 12.3, **20** 21.1, **22** 26.5, **21** 28.7.

Zur präparativen GC wurden die Reaktionsprodukte zwischen Wasser und Pentan verteilt; das Pentan und den größten Teil des Furans entfernte man i. Vak. **23** isolierte man durch präp. GC auf einer 1-m-Säule mit 20% Carbowax + 5% KOH auf Chromosorb W bei 110 °C. **24** ging unter diesen Bedingungen durch Methanol-Abspaltung in **23** über. Ein Gemisch von **25** und **26** wurde auf einer 1.3-m-Säule mit 20% Siliconöl SE-52 auf Chromosorb W, 120 °C, abgetrennt.

2-(Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-exo-yl)-furan (23): IR (CCl₄): 3030, 2925, 2850, 1635, 1595, 1510, 1450, 1440, 1330, 1245, 1175, 1150, 1080, 1065, 1050, 1035, 1010, 970, 905, 885, 835, 720, 680, 660 cm⁻¹. – NMR (C₆D₆): δ = 7.03 dd (5-H, *J*_{4,5} = 2 Hz, *J*_{3,5} = 1 Hz), 6.2–5.75 m (3H), 5.55–5.15 m (1H), 2.11 t (7'-H, *J*_{1',7'} = *J*_{6',7'} = 4 Hz), 2.0–1.2 m (6H).

23 ergab bei katalytischer Hydrierung (PtO₂, Cyclohexan, Normaldruck und Raumtemp.) das gleiche Produkt wie 2-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-exo-yl)furan aus **9**¹⁾ (GC-Vergleich).

(1rH,2cH,8tH,9cH)-3c-Methoxy-(25) und (1rH,2tH,8cH,9cH)-3t-Methoxy-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-4,10-dien (26) (ca. 1:1): IR (CCl₄): 3005, 2990, 2930, 2860, 2820, 1460, 1330, 1190,

²⁰⁾ K. Hafner und W. Rellensmann, Chem. Ber. **95**, 2567 (1962).

1130, 1100, 1090, 1055, 1010, 940, 920, 900, 700 cm^{-1} . – NMR (C_6D_6): $\delta = 6.3\text{--}5.8$ 4 dd (z. T. überlagert) (10,11-H), 5.75–5.4 m (4,5-H), 5.02 dm (1-H von **26**, $J_{1,2} = 4$ Hz), 4.92 s, br (1-H von **25**), 4.55 dm (9-H von **25**, $J_{8,9} = 3$ Hz), 4.3 s, br (9-H von **26**), 3.85–3.5 dm (3-H von **25**, $J_{2,3} = 11$ Hz, wird durch Einstrahlung bei $\delta = 1.5$ zum s), 3.23 s (OCH_3 von **25**), 3.14 s (OCH_3 von **26**), 3.2–2.95 m (3-H von **26**, z. T. von OCH_3 überdeckt), 2.4–0.5 m (12 H). – MS (70 eV): $m/e = 160$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 124 ($\text{M}^+ - \text{Furan}$), 123, 109, 97, 94, 93, 92, 91, 81, 79, 78, 77, 69, 68.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.87 H 8.30

Die Produkte der katalytischen Hydrierung von **25** und **26** und von **27** und **28**¹⁾ stimmten überein (GC-Vergleich). Ebenso ergaben die vier nicht präparativ abtrennbaren Isomeren von **24** zwei Hydrierungsprodukte, die durch Vergleich mit den entsprechenden Derivaten aus **9**¹⁾ identifiziert wurden.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on-p-toluolsulfonylhydrazon (**35**): 0.28 g (2.6 mmol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-on²¹⁾, 0.485 g (2.6 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin, 10 ml Ethanol und 3 Tropfen Pyridin wurden 2 h bei Raumtemp. gerührt und das ausgefallene **35** abgesaugt, Ausb. 0.51 g (71%), Schmp. 156–158 °C (Zers.).

IR (KBr): 3220, 3015, 2930, 2870, 1670, 1595, 1400, 1335, 1290, 1190, 1170, 1120, 1095, 1040, 935, 820, 735, 720, 665 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (276.3) Ber. C 60.62 H 5.82 N 10.10 Gef. C 60.75 H 5.84 N 10.20

Jeweils 40 mg (0.14 mmol) **35** wurden in 3 ml Natriummethylat-Lösung 30 min mit einem Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner (150 W, Pyrex-Filter) belichtet, anschließend wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und mit 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die GC-Analyse erfolgte auf einer 25-m-Glaskapillarsäule mit Carbowax, 70 °C. Retentionszeiten: **17** 9.9 min, **19** 11.2, **18** 14.4, **36**¹⁴⁾ 16.4, **34**²²⁾ 21.7, X 22.5. Die Ausbeute wurde mit 3-Methoxy-1-cyclohexen als innerem Standard zu 97% bestimmt.

²¹⁾ J. Ipaktschi, Chem. Ber. **105**, 1996 (1972).

²²⁾ L. A. Paquette, G. Zon und R. T. Taylor, J. Org. Chem. **39**, 2677 (1974).