

Desaminierungsreaktionen, 32¹⁾

Zerfall von Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Ulrich Richarz

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

Eingegangen am 19. August 1977

exo-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-diazonium-Ionen (**11**) wurden durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs (**10**) erzeugt. In schwach alkalischer Lösung entstanden als Hauptprodukte Derivate des Bicyclo[3.3.0]octadiens (**12**, **13**) und des 1(*Z*),3(*Z*),6(*E*)-Cyclooctatriens (**17**). Die Reaktionsprodukte und die Verteilung einer D-Markierung in **12a**, **13a** weisen auf eine conrotatorische Umwandlung von **11** in das Cyclooctatrienyl-Kation **24** als erste Zwischenstufe hin. In Gegenwart von Natriummethylat wurde überwiegend 8-*syn*-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**18a**) gebildet. 8-Diazobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**39**) wurde aus dem Tosylhydrazon **38** erzeugt und als Zwischenstufe auf dem Weg von **11** zu **18** ausgeschlossen. Sehr wahrscheinlich erfolgt die 1,3-Kohlenstoffverschiebung als Umlagerung des Carbens **37** in **40**.

Deamination Reactions, 32¹⁾

Decomposition of Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene-8-diazonium Ions

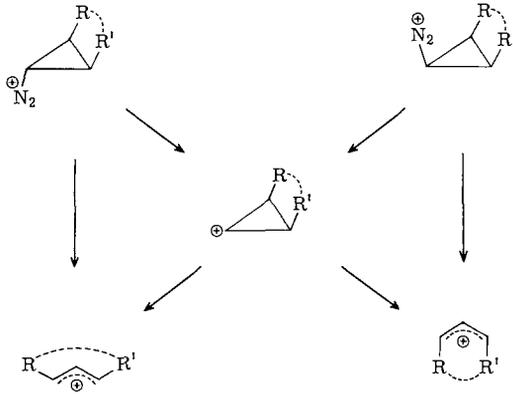
exo-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene-8-diazonium ions (**11**) have been generated from the corresponding nitrosourea (**10**) and base. In weakly alkaline solution the major products were derivatives of bicyclo[3.3.0]octadiene (**12**, **13**) and 1(*Z*),3(*Z*),6(*E*)-cyclooctatriene (**17**). The reaction products and the distribution of a deuterium label in **12a**, **13a** suggest that **11** undergoes conrotatory transformation into the cyclooctatrienyl cation **24** as the first intermediate. In the presence of sodium methoxide, predominant formation of 8-*syn*-methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (**18a**) was observed. 8-Diazobicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (**39**) was generated from the tosylhydrazone **38** and excluded as an intermediate on the reaction path from **11** to **18**. Most probably the carbon 1,3-shift proceeds as an interconversion of the carbenes **37** and **40**.

Die Umwandlung von Cyclopropandiazonium-Ionen in Allyl-Kationen kann einstufig (synchrone Stickstoffabspaltung und Ringöffnung) oder mehrstufig (über ein Cyclopropyl-Kation als Zwischenstufe) ablaufen²⁾. Die synchrone disrotatorische Ringöffnung³⁾ wird besonders bei *exo*-Bicyclo[*n*.1.0]alkandiazonium-Ionen durch die Ringspannung der entstehenden *trans*-Cycloalkenyl-Kationen erschwert. Trotzdem gehorchen alle bisher untersuchten Vertreter den Woodward-Hoffmann-Regeln.

¹⁾ 31. Mittel.: W. Kirmse und U. Richarz, Chem. Ber. 111, 1883 (1978), vorstehend.

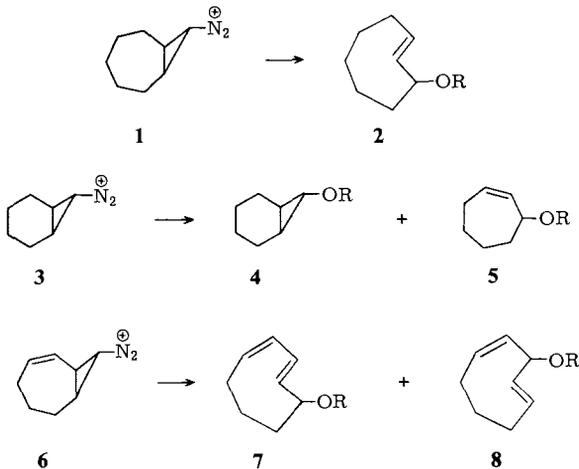
²⁾ Übersicht: W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 251 (1976).

³⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).



exo-Bicyclo[5.1.0]octan-8-diazonium-Ionen (1) geben ausschließlich *trans*-Cycloocten-Derivate (2)⁴⁾. Aus *exo*-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen (3) werden zwar *cis*-Cyclohepten-Derivate (5) erhalten; diese entstehen aber durch nachträgliche Isomerisierung von *trans*-Cycloheptenen, wie durch Abfangversuche gezeigt werden konnte⁵⁾. Die Einführung einer Doppelbindung erhöht die Ringspannung; ferner können Doppelbindungen als Nachbargruppen in den Diazonium-Zerfall eingreifen⁶⁻⁸⁾. Bei *exo*-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-diazonium-Ionen (6) sind keine derartigen Effekte zu erkennen; sie liefern – wie auch die entsprechenden Halogenide^{9, 10)} – *cis,trans*-Cyclooctadien-Derivate (7, 8)¹⁾.

Eine zweite Doppelbindung führt jedoch zu neuartigen Reaktionen, über die wir hier berichten.



⁴⁾ W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. **103**, 3711 (1970).

⁵⁾ W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1857 (1978).

⁶⁾ W. Kirmse und F. Scheidt, Angew. Chem. **83**, 251 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 263 (1971).

⁷⁾ A. Kemp-Jones, N. Nakamura und S. Masamune, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 109.

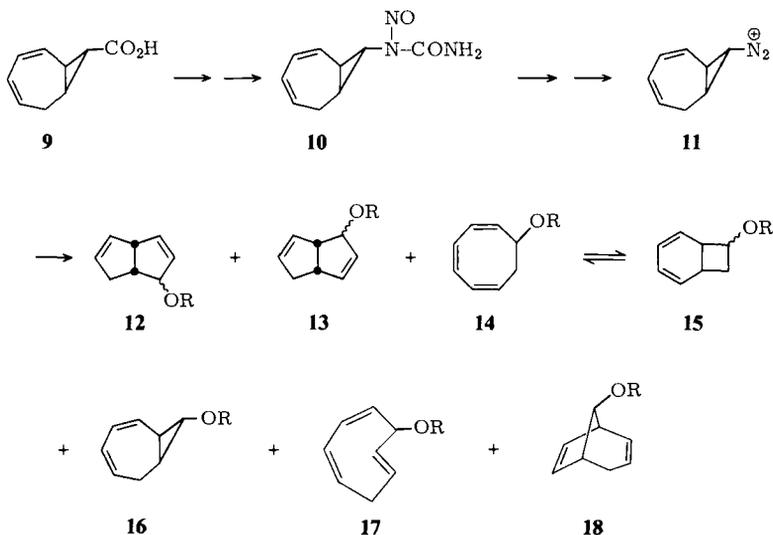
⁸⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. **108**, 2616 (1975).

⁹⁾ M. S. Baird und C. B. Reese, Tetrahedron Lett. **1971**, 4637.

¹⁰⁾ C. B. Reese und A. Shaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 2422.

Alkalische Spaltung von *N*-(Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (10)

Zur Erzeugung von *exo*-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-diazonium-Ionen (11) wählen wir – wie in früheren Arbeiten^{1,4,6,8)} – die alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs 10. Letzterer wurde aus *exo*-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-carbonsäure (9)¹¹⁾ durch Curtius-Abbau, Umsetzung des Isocyanats mit Ammoniak zum Harnstoff und Nitrosierung mit Distickstofftetroxid erhalten. 10 war sehr zersetzlich und konnte nicht befriedigend gereinigt werden. Die Produktverteilung war jedoch unabhängig von der Vorbehandlung (s. exp. Teil).



12-18	R
a	CH ₃
b	H
c	CH ₂ CF ₃

Bei der Umsetzung von **10** in Methanol unter schwach alkalischen Bedingungen entstanden die Ether **12a**–**17a** (Tab. 1) (zur Konstitutionsaufklärung s. u.). Mit Natriumformiat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat als Base stimmte die Produktverteilung innerhalb der Fehlergrenze überein. Eine drastische Veränderung ergab sich mit Natriummethylat: hier erhielt man als Hauptprodukt **18a**, das in schwach alkalischer Lösung nicht entstand. Nach der Umsetzung von **10** in Wasser/Dimethoxyethan konnte keine Trennung der entstandenen Alkohole erreicht werden. Erst nach katalytischer Hydrierung ließen sich die Hauptprodukte zuordnen; hierbei gehen jedoch **14b** und **17b** in Cyclooctanol über. Die 2,2,2-Trifluorethylether **12c**–**17c** wurden nur auf Grund ihrer Retentionszeiten in Analogie zu **12a**–**17a** zugeordnet. Man entnimmt aus Tab. 1,

¹¹⁾ F. Korte, K. H. Büchel und F. F. Wiese, Liebigs Ann. Chem. **664**, 114 (1963).

daß mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels der Anteil von **12** + **13** auf Kosten von **17** ansteigt.

Tab. 1. Produkte der alkalischen Spaltung von **10** bei 25°C (%)

Reaktionsbedingungen	12 + 13	14 + 15	16	17	18	unbekannt ^{a)}
CH ₃ OH, HCO ₂ Na oder NaHCO ₃ oder Na ₂ CO ₃ ^{b, c)}	29	7	1.5	58	—	4.5 (2)
CH ₃ OH, 0.5 M NaOCH ₃ ^{d)}	—	—	—	—	90	10 (3)
H ₂ O/1,2-Dimethoxyethan (1:2), NaHCO ₃	54	?	—	35	—	11 (1)
CF ₃ CH ₂ OH, NaHCO ₃	81	—	—	19	—	—

^{a)} In Klammern: Zahl der nicht identifizierten Produkte.

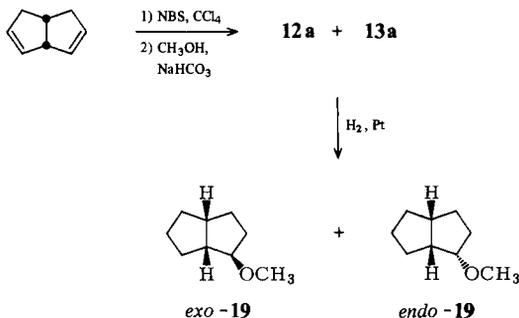
^{b)} Suspension von 5 mol Base/mol **10**.

^{c)} Gesamtausb. (GC) 30%.

^{d)} Gesamtausb. (GC) 41%.

Konstitution der Reaktionsprodukte

Die Bicyclo[3.3.0]octadienylether **12a** und **13a** wurden auf Kapillarsäulen in zwei Peaks mit Schulter (Verhältnis 12:17) aufgelöst, konnten präparativ jedoch nur gemeinsam abgetrennt werden. Nach katalytischer Hydrierung lagen 2-*exo*- und 2-*endo*-Methoxybicyclo[3.3.0]octan (**19**) im Verhältnis 8:1 vor. Dies zeigt, daß aus **10** vorwiegend die strukturisomeren Ether *exo*-**12** und *exo*-**13** entstehen, neben kleineren Mengen der *endo*-Isomeren. Ein Gemisch sehr ähnlicher Zusammensetzung erhielten wir aus *cis*-Bicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien durch Bromierung und anschließende Methanololyse¹²⁾. Damit ist die Konstitution von **12a** und **13a** gesichert, wenn auch eine individuelle Zuordnung nicht gelingt.



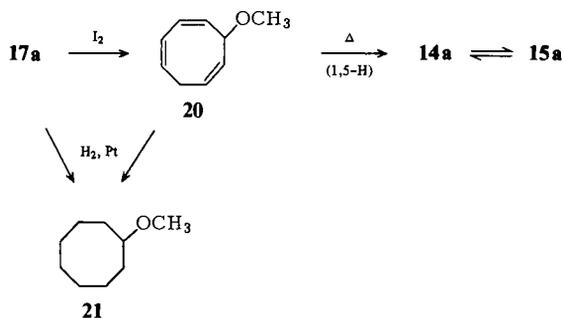
7-Methoxy-1(*Z*),3(*Z*),5(*Z*)-cyclooctatrien (**14a**) und 7-Methoxybicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (**15a**) wurden im Gaschromatogramm wegen ihres mobilen Valenzisomerie-Gleichgewichts als breiter Peak registriert. Durch katalytische Hydrierung entstanden 7-*exo*- und 7-*endo*-Methoxybicyclo[4.2.0]octan und Cyclooctylmethylether. Ein Vergleichspräparat mit entsprechenden Eigenschaften erhielten wir durch Addition von Brom-

¹²⁾ F. Scheidt und W. Kirmse, Chem. Ber. **109**, 1856 (1976).

wasserstoff an Cyclooctatetraen¹³⁾ und anschließende Methanolyse. Das Verhältnis **14a** : **15a** bei Raumtemperatur betrug nach NMR 12 : 88, nach katalytischer Hydrierung 18 : 82.

8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**16a**) ist durch Addition von Methoxycarben(oid) an Cycloheptatrien zugänglich¹²⁾ und wurde durch Vergleich der Retentionszeiten (auch nach Hydrierung) identifiziert. Der entsprechende *endo*-Ether war im Produktgemisch nicht nachweisbar.

Dem Hauptprodukt **17a** ordnen wir die Struktur eines 5-Methoxy-1(*Z*),3(*Z*),6(*E*)-cyclooctatriens auf Grund folgender Indizien zu: Die katalytische Hydrierung ergab ausschließlich Cyclooctylmethylether (**21**). Durch Iod katalysierte Isomerisierung von **17a** ergab ein Isomeres **20**, das von **14a** \rightleftharpoons **15a** verschieden war, aber bei katalytischer Hydrierung ebenfalls **21** lieferte. Das IR-Spektrum von **17a** zeigt eine starke, für *trans*-Alkene typische Bande bei 970 cm⁻¹. Ferner findet man C=C-Valenzschwingungen bei 1650, 1605 und 1585 cm⁻¹ (*trans*-Cycloocten: 1652 cm⁻¹). Bei der Isomerisierung zu **20** verschwand die Bande bei 970 cm⁻¹ weitgehend.

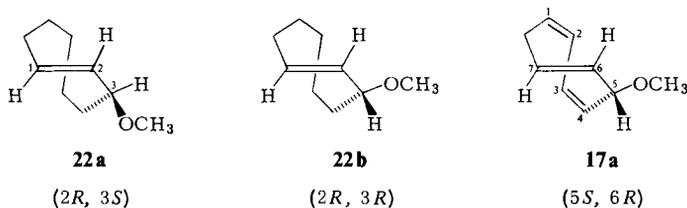


Im 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **17a** sind die Protonen der *trans*-Doppelbindung eindeutig zu identifizieren: 6-H, $\delta = 6.07$, $J = 16.6$ und 8.6 Hz; 7-H, $\delta = 6.27$, $J = 16.6$, 10.2 und 5.5 Hz. Die Kopplungskonstante von 16.6 Hz entspricht $J_{6,7}$. In *trans*-Cycloocten wurde für die Kopplung der Vinylprotonen ebenfalls $J = 16$ Hz gefunden¹⁴⁾. Die Kopplung von 8.6 Hz entspricht $J_{5,6}$ und kehrt in dem (verbreiterten) Dublett von 5-H bei $\delta = 4.31$ wieder. **17a** ist chiral, wie für ein *trans*-Cyclooctenderivat zu erwarten. Durch chirale NMR-Verschiebungsreagentien wird das Signal der CH₃O-Gruppe aufgespalten. Achirale Verschiebungsreagentien haben keinen derartigen Effekt. Offenbar wird von den beiden möglichen Diastereomeren nur eines gebildet. Die Konfigurationszuordnung ist mit Hilfe des NMR-Spektrums möglich, da *Whitham* und *Wright* die beiden Diastereomeren des 3-Methoxy-1(*E*)-cyclooctens (**22**) auf stereochemisch eindeutigem Weg hergestellt haben¹⁵⁾. Sie fanden für das (2*RS*,3*SR*)-Isomere **22a** $J_{2,3} = 2.1$ Hz, für das (2*RS*,3*RS*)-Isomere **22b** $J_{2,3} = 9.0$ Hz. **17a** ($J_{5,6} = 8.6$ Hz) besitzt demnach die gleiche relative Konfiguration wie **22b** (was in der *R,S*-Nomenklatur wegen der veränderten Prioritäten nicht zum Ausdruck kommt).

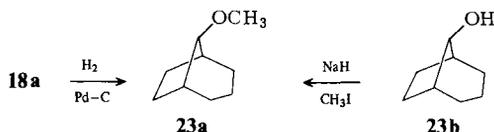
¹³⁾ M. Kröner, Chem. Ber. **100**, 3172 (1967).

¹⁴⁾ K. T. Burgoine, S. G. Davies, M. J. Peagram und G. H. Whitham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 2629.

¹⁵⁾ G. H. Whitham und M. Wright, J. Chem. Soc. C **1971**, 883, 886.

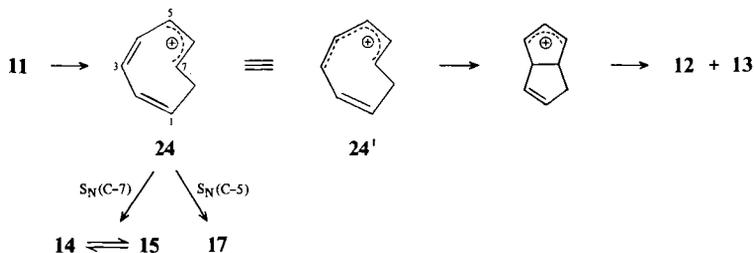


8-*syn*-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**18a**), das Hauptprodukt der Umsetzung von **10** mit Natriummethylat in Methanol, wurde auf Grund seiner Spektren und durch Hydrierung zu 8-*syn*-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (**23a**) identifiziert. Ein Vergleichspräparat von **23a** erhielten wir durch Methylierung von authentischem *syn*-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol (**23b**)¹⁶⁾.



Bildungsweise und Reaktionsprodukte

Nach den Ergebnissen früherer Arbeiten^{4, 6, 8)} sollte in schwach alkalischer Lösung der Zerfall des Diazonium-Ions **11** vorherrschen. Mit Ausnahme von **16a** (direkte Substitution) lassen sich alle Reaktionsprodukte von einem Cyclooctatrienyl-Kation der Konfiguration **24** ableiten: **12** und **13** durch konrotatorischen Ringschluß zwischen C-3 und C-7 (Pentadienyl-Kation \rightarrow Cyclopentenyl-Kation), **14** \rightleftharpoons **15** durch nucleophile Substitution an C-7 und **17** durch nucleophile Substitution an C-5.



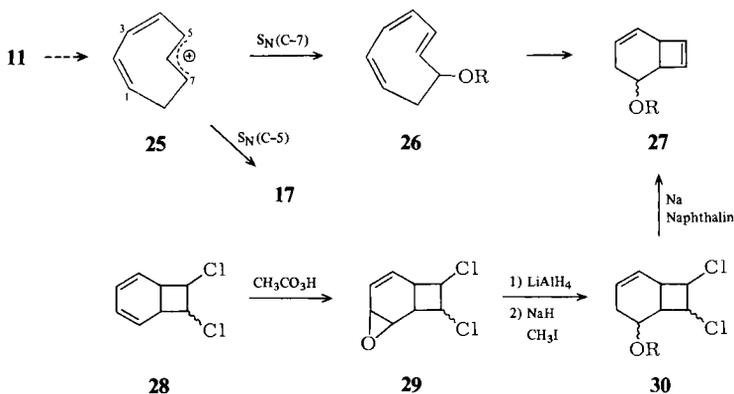
An dieser Stelle ist ein Vergleich zwischen den Diazonium-Ionen **6** und **11** nützlich. Analoge Produkte sind **8** und **17**; sie stimmen in Struktur und Konfiguration überein. Falls die selektive Bildung nur eines Diastereomeren durch Angriff des Nucleophils auf ein „halbgeöffnetes“ Kation¹⁷⁾ zustandekommt, wird dieser Weg von **6** und **11** gleichermaßen beschriftet. Dagegen entstehen aus **6** keine Bicyclo[3.3.0]octen-Derivate,

¹⁶⁾ A. C. Cope, J. M. Grisar und P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4299 (1960).

¹⁷⁾ U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968); P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5174 (1969); Theoret. Berechnungen: W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. **1967**, 4965; D. T. Clark und G. Smale, Tetrahedron **25**, 13 (1969).

und das konjugierte Dien **7** hat *cis,trans*-Konfiguration. Rechtfertigen diese Unterschiede die Annahme eines Cyclooctatrienyl-Kations **24**, das durch konrotatorische Ringöffnung von **11** oder durch nachträgliche Isomerisierung von **25** entstanden sein müßte?

Die nucleophile Substitution an C-7 von **25** sollte 7-Methoxy-1(*Z*),3(*Z*),5(*E*)-cyclooctatrien (**26**) ergeben, das vermutlich leicht zu 5-Methoxybicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (**27**) cyclisiert (7 erfährt einen analogen Ringschluß bei 80–90°C). Wir erhielten **27** auf dem angegebenen Weg aus Cyclooctatetraen als *exo/endo*-Gemisch (75 : 25, Zuordnung unsicher). Keines der Isomeren war unter den Reaktionsprodukten aus **11**. Auf Grund unserer Erfahrungen in der Cycloheptadien-Reihe⁵⁾ ist es kaum denkbar, daß **26** rascher zu **14** isomerisiert als es in **27** übergeht. Die Bildung von **14** durch *trans-cis*-Isomerisierung ist daher wenig wahrscheinlich.

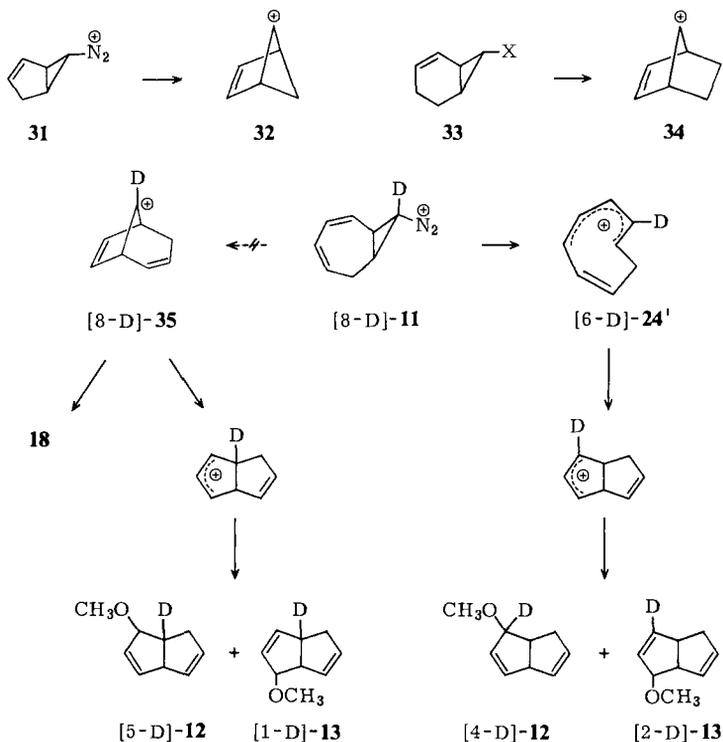


Auch für die Entstehung von **12** und **13** sind andere Reaktionswege denkbar als die Cyclisierung von **24**. Die nachgewiesenen Umlagerungen **31** → **32**⁶⁾ und **33** → **34**^{5, 18)} lassen eine analoge Bildung von **35** aus **11** möglich erscheinen. Aus **35** können **12**, **13** und **18** hervorgehen. Man muß allerdings annehmen, daß **35** in schwach alkalischer Lösung ausschließlich unter Alkylverschiebung reagiert und in stark alkalischer Lösung ausschließlich durch Substitution zu **18** abgefangen wird. Eine Entscheidung zwischen den alternativen Wegen zu **12** und **13** konnten wir mittels D-Markierung treffen. Bei der Umsetzung von **10** mit Natriumcarbonat in CH_3OD wurde über das Diazonium-Gleichgewicht 8-H von **11** gegen Deuterium ausgetauscht (vgl. Lit.^{6, 8)}). Aus diesem Ansatz isoliertes **12** + **13** enthielt laut Massenspektrum 0.88 mol D/mol. Mittels 1H -NMR war die eindeutige Lokalisierung des Deuteriums nicht möglich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte undeutertes Gemisch **12** + **13** sechs Signale im Bereich der Vinyl-C-Atome ($\delta = 141.4, 138.3, 132.1, 129.3, 129.1, 127.8$, davon 132.1 und 129.3 mit etwa doppelter Intensität) und zwei Signale ($\delta = 94.4$ und 89.7), die C-4 von **12** bzw. **13** zugeordnet werden können. Im Spektrum des deuterierten Gemischs **12** + **13** fehlten die Signale bei $\delta = 141.4$ und 94.4. Demnach befindet sich das Deuterium in einer der beiden Komponenten in einer Vinylposition, in der anderen in α -Stellung zur Methoxygruppe¹⁹⁾.

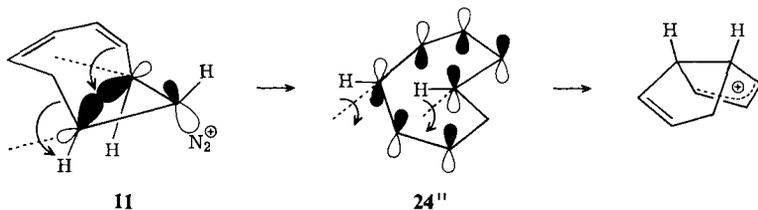
¹⁸⁾ X. Creary, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6608 (1976).

¹⁹⁾ Bei Gemischen, in denen eine Komponente angereichert ist, ergibt sich aus den Intensitäten, daß die Signale bei $\delta = 141.4$ und 94.4 verschiedenen Komponenten zugehören.

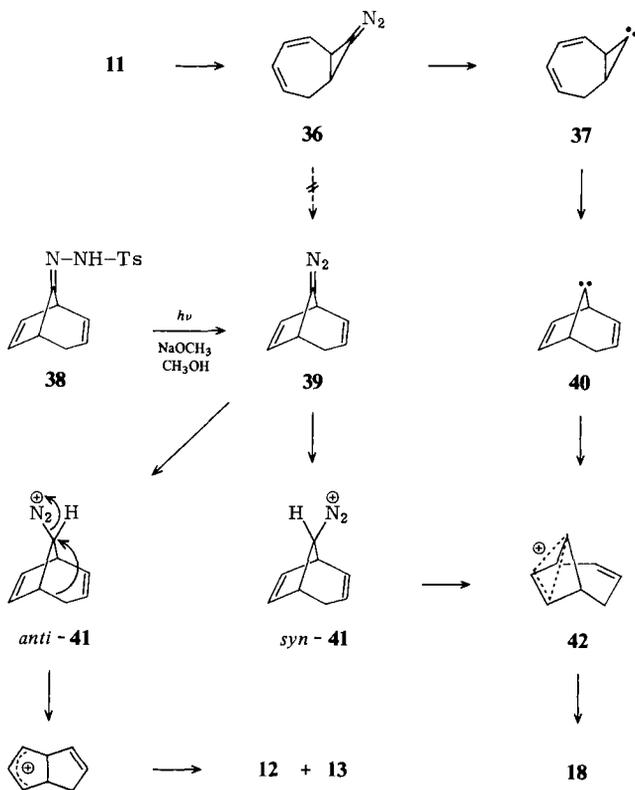
Dieses Ergebnis ist bei Cyclisierung von **24** zu erwarten, wogegen bei einem Reaktionsverlauf über **35** das Deuterium an einem Brückenkopf-C-Atom von **12** bzw. **13** erscheinen müßte.



Alle unsere Befunde sprechen dafür, daß **11** in schwach alkalischer Lösung unter konrotatorischer Öffnung des Cyclopropanrings in **24** übergeht. Dieser Reaktionsverlauf steht nicht in Widerspruch zu den Woodward-Hoffmann-Regeln³⁾, die (bei ausschließlicher Betrachtung des HOMO) für die synchrone Umwandlung eines 2-Butadienylcyclopropyl-Kations in ein Heptatrienyl-Kation (6π -Elektronen) Konrotation erwarten lassen. Allerdings ist im Falle von **11** die Ausbildung eines völlig delokalisierten, ebenen Cyclooctatrienyl-Kations **24''** auf Grund der Ringspannung und der stereoselektiven Substitution zu **17** wenig wahrscheinlich. Ob sich eine Begünstigung der Konrotation schon auf dem Weg zu einem „halbgeöffneten“ Kation auswirkt, können nur quantitative Berechnungen zeigen.



Da in schwach alkalischer Lösung kein **18** entsteht, kann weder das Diazonium-Ion **11** noch ein hieraus gebildetes Carbokation eine Umlagerung zu **35** eingehen. Eine höhere Basenkonzentration bewirkt zunehmende Deprotonierung des Diazonium-Ions **11** zur Diazoverbindung **36**, die unter Stickstoffabspaltung das Carben **37** geben kann. Um festzustellen, ob die Umlagerung zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Derivaten von **36** oder **37** ausgeht, haben wir 8-Diazobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**39**) auf unabhängigem Weg durch Photolyse des Tosylhydrazons **38** in Methanol/Natriummethylat erzeugt²⁰⁾. Als Endprodukte erhielten wir **12a** + **13a** (45%) und **18a** (55%).



Demnach entstehen durch Protonierung von **39** die Diazonium-Ionen *anti-41* und *syn-41* in vergleichbarer Menge. In Analogie zum Verhalten der entsprechenden Tosylate^{21, 22)} darf man annehmen, daß *anti-41* unter Alkylverschiebung **12** + **13** liefert, während *syn-41* in **18** übergeht. Der Versuch mit **38** zeigt, daß **39** keine Zwischenstufe auf dem Weg von **11** zu **18** sein kann. Somit kann die 1,3-Kohlenstoffverschiebung nur

²⁰⁾ Photochemische Variante der Bamford-Stevens-Reaktion: *W. G. Dauben und F. G. Willey, J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1497 (1962).

²¹⁾ *G. W. Klumpp, G. Ellen und F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 474 (1969); *G. W. Klumpp, G. Ellen und J. J. Vrielink, Tetrahedron Lett.* **1974**, 2991.

²²⁾ Vgl. auch die entspr. Bicyclo[3.2.1]octen-Derivate: *N. A. LeBel und L. A. Spurlock, Tetrahedron* **20**, 215 (1964); *B. A. Hess, J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5657 (1969); **93**, 1000 (1971).

auf der Stufe des Carbens **37** erfolgen. Analoge Umlagerungen auf metallorganischem Weg erzeugter Carbene sind wohlbekannt (Skattebøl-Umlagerung)^{23, 24}. Die Bildung von **18** aus **40** könnte als O–H-Einschiebung interpretiert werden, doch ist die ausschließliche Bildung des *syn*-Isomeren damit kaum verständlich. Wahrscheinlicher ist die Protonierung des Carbens **40** zum delokalisierten Carbokation **42**. Falls bereits im Carben **40** eine ähnliche Wechselwirkung des leeren p-Orbitals an C-8 mit der Doppelbindung C-6–C-7 besteht wie im Kation **42** („foiled methylene“)²⁵, ist dieser Ablauf plausibel.

Diskussion der Ergebnisse

exo-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-diazonium-Ionen (**11**) reagieren ganz überwiegend unter Öffnung des Cyclopropanrings, in Übereinstimmung mit den Bicyclo[5.1.0]octan-diazonium-Ionen **1** und den Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-diazonium-Ionen **6**. Die Vermutung, daß durch zunehmende Einführung von Doppelbindungen die Ringöffnung erschwert und eine Annäherung an das Verhalten der Bicyclo[4.1.0]heptan-7-diazonium-Ionen (**3**) bzw. Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-diazonium-Ionen (**33**) bewirkt werden sollte, hat sich nicht bestätigt. Von **33** unterscheidet sich **11** ferner durch die fehlende Beteiligung der Doppelbindungen am Diazonium-Zerfall. Neuartig ist die konrotatorische Öffnung des Cyclopropanrings in **11**, die zu einem Cyclooctatrienyl-Kation der Konfiguration **24** führt. Diese Konfiguration erleichtert den Ringschluß zu Bicyclo[3.3.0]octadien-Derivaten, andererseits verhindert sie die Bildung des energetisch günstigen Homotropylium-Ions. Ein Vergleich von **1**, **3**, **6**, **11** und **33** zeigt, daß Ringgröße und Zahl der Doppelbindungen den bicyclischen Diazonium-Ionen ein recht individuelles Verhalten aufprägen.

Die durch Deprotonierung von **11** in stark alkalischer Lösung erzeugten Carbene **37** reagieren ausschließlich unter 1,3-Verschiebung (Skattebøl-Umlagerung). Im Gegensatz zu den analogen Carbenen aus **6** und **33** läßt sich hier die Cyclopropylyden-Stufe **37** nicht abfangen. Deutliche Zusammenhänge zwischen Konstitution und Umlagerungstendenz sind noch nicht zu erkennen.

Herrn Prof. Dr. J. Dabrowski, MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die 360-MHz-NMR-Spektren von **17a**, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

exo-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylarnstoff: Der Curtius-Abbau von *exo*-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-carbonsäure (**9**)¹¹ erfolgte nach früher gegebenen Vorschriften^{4, 8}) mit 70% Ausb. Schmp. (aus Essigester) 135–136°C (Lit.²⁶) 124–125°C).

C₉H₁₂N₂O (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.79 H 7.46 N 17.02

²³ L. Skattebøl, Tetrahedron **23**, 1107 (1967); Übersicht: W. M. Jones und U. H. Brinker in Pericyclic Reactions (Herausg. R. E. Lehr und A. P. Marchand), S. 159, Academic Press, New York 1976.

²⁴ M. S. Baird und C. B. Reese, Tetrahedron Lett. **1976**, 2895.

²⁵ R. Hoffmann und R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5457 (1968); R. A. Moss und C. T. Ho, Tetrahedron Lett. **1976**, 1651, 3397.

²⁶ S. Lüsberg und H. P. Härter, Arzneim.-Forsch. **20**, 1874 (1970).

N-(Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-*exo*-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**10**): Zu einer Suspension von 1.97 g (12 mmol) *exo*-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylharnstoff und 4.0 g (49 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 80 ml Ether tropfte man bei -45 bis -35°C innerhalb 10 min 0.78 ml (1.13 g, 12.3 mmol) frisch destilliertes Distickstofftetroxid in 50 ml Ether. Nach weiteren 10 min bei -30 bis -25°C wurde rasch abgesaugt und der Rückstand gründlich mit Ether gewaschen. Die etherische Lösung von **10** wusch man mit 50 ml kalter, gesätt. NaHCO_3 -Lösung und mit Eiswasser, trocknete 1 h über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether bei 0°C im Rotationsverdampfer. Man isolierte bis zu 1.8 g (77%) leicht rot gefärbten Nitrosoharnstoff **10**. Ein reineres, gelbgrünes Präparat erhielt man durch Versetzen der Etherlösung mit der vierfachen Menge Pentan, Abkühlen auf -70°C , Absaugen eines orangefarbenen Niederschlags und Einengen des Filtrats im Rotationsverdampfer. Alle Präparate gaben bei der alkalischen Spaltung übereinstimmende Produktverhältnisse. Korrekte Elementaranalysen konnten wegen der Zersetzlichkeit von **10** nicht erhalten werden.

IR (KBr): 3400, 3320, 3250, 3175, 3010, 2940, 2840, 1700, 1610, 1590, 1510, 1395, 1300, 1240, 1220, 1130, 1060, 935, 880, 855, 835, 790, 775, 710, 685, 660 cm^{-1} .

Alkalische Spaltung von **10**

a) Mit Natriumformiat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat in Methanol: Eine gesätt. Lösung von 1.93 g (10 mmol) **10** in Methanol tropfte man unter gutem Rühren zu einer Suspension von 50 mmol Base in 30 ml Methanol. Nach dem Ende der Stickstoffentwicklung (2–4 h) verdünnte man mit 150 ml Wasser, schüttelte fünfmal mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Diese Lösungen wurden zur analytischen GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl DC 200, 70°C , 1 ml N_2/min) direkt verwendet, zu präp. GC (6-m-Säule mit 20% Fluorsiliconöl auf Chromosorb W, 110°C , 110 ml He/min) nach Einengen und Kurzwegdestillation.

Retentionszeiten (Kapillarsäule): **12a**, **13a**¹²⁾ 13.4, 13.8 min, **14a**, **15a** breit 14.5–16.5, **16a**¹²⁾ 18.9, **17a** 23.4. Nach katalytischer Hydrierung (H_2 , Pt, Ether) (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 80°C , 1 ml N_2/min): *endo*-**19**¹²⁾ 30.1 min (3%), *exo*-**19**¹²⁾ 30.6 (23%), 7-Methoxybicyclo[4.2.0]octan (aus **15**) 32.4 (4%) und 34.5 (6%), 8-*exo*-Methoxybicyclo[5.1.0]octan¹²⁾ (aus **16**) 36.2 (2%), **21** 43.1 (54%).

5-Methoxy-1(*Z*),3(*Z*),6(*E*)-octatrien (**17a**), durch präp. GC abgetrennt: IR (Film): 2995, 2925, 2890, 2820, 1650, 1605, 1585, 1425, 1350, 1295, 1190, 1165, 1120, 1100, 1070, 970, 885, 775, 650 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.4\text{--}5.9$ [6,7-H, m, bei Entkopplung von 8-H dd ($J = 16, 2.5\text{ Hz}$) und d ($J = 16\text{ Hz}$)], $5.9\text{--}5.4$ (1- bis 4-H, m), 4.45 (5-H, m), 3.38 (OCH_3 , s), 3.05–2.7 (8-H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , gegen TMS): $\delta = 142.2$ (2), 137.6, 132.7, 126.2, 125.2, 80.3, 56.7, 35.4. Im „off resonance“-Spektrum erscheinen alle Signale als d, außer 56.7 (q, OCH_3), 34.5 (t, C-8). — MS (70 eV): $m/e = 136$ (M^+) (10), 135 (8), 121 (18), 106 (26), 105 (63), 104 (33), 94 (9), 92 (63), 80 (22), 79 (35), 77 (63), 71 (19), 65 (19), 58 (14), 55 (9), 53 (10), 52 (8), 51 (20), 50 (8), 44 (100), 42 (8), 39 (25), 36 (38).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.46 H 8.78

Die Isomerisierung von **17a** durch eine Spur Iod in CCl_4 oder CDCl_3 erfolgte in wenigen min bei Raumtemp. GC zeigte das vollständige Verschwinden von **17a** und die Bildung einer einzigen neuen Verbindung, deren Retentionszeit mit **14a** \rightleftharpoons **15a** nicht übereinstimmte. Nach Auswaschen des Iods mit Natriumthiosulfat konnten die Spektren des 5-Methoxy-1(*Z*),3(*Z*),6(*Z*)-cyclooctatriens (**20**) aufgenommen werden. Bei der versuchten Abtrennung durch präp. GC (110°C) erfolgte Umlagerung zu **14a** \rightleftharpoons **15a**.

IR (CCl_4): 3020, 2985, 2930, 2895, 2820, 1685, 1650, 1615, 1450, 1430, 1385, 1225, 1190, 1110, 1015, 970 (sehr schwach), 655 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.2$ (d, $J = 10\text{ Hz}$, 1H), 6.05 (d, breit, $J \approx 10\text{ Hz}$, 1H), 5.8–5.3 (m, 4H), 4.63 (d, breit, $J \approx 5.5\text{ Hz}$, 1H), 3.38 (s, OCH_3),

2.95–2.65 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 131.2, 130.8, 129.6, 126.8, 126.1, 125.6, 78.3, 56.5, 28.0$.

7-Methoxy-1,3,5-cyclooctatrien (14a) und *7-Methoxybicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (15a)*: Rohes 7-Brom-1,3,5-cyclooctatrien¹³⁾, dargestellt aus 13.2 g (0.16 mol) Cyclooctatetraen, kochte man mit 100 ml Methanol und 5 g (0.6 mol) NaHCO_3 3 h unter Rückfluß, goß in 500 ml Wasser, extrahierte mit Pentan und destillierte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne, Sdp. $40^\circ\text{C}/3$ Torr, Ausb. 5.1 g (23%, bez. auf Cyclooctatetraen). Weitere Reinigung durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Fluorsiliconöl auf Chromosorb W, 120°C , 100 ml He/min).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 5.9–5.5$ (m, 4.22 H), $4.5–3.8$ (m, 1.03 H), 3.21, 3.17, 3.13 (s, OCH_3), 3.0–2.7 und 2.6–2.2 (m, zusammen 2.75 H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 78.37 H 8.88 Gef. C 78.30 H 8.82

Die katalytische Hydrierung (H_2 , Pt, Pentan, Raumtemp.) ergab 18% **21**, 16% *7-endo*- und 66% *7-exo*-Methoxybicyclo[4.2.0]octan (präparative Trennung nicht möglich, Zuordnung nicht sicher).

b) *Mit Natriumcarbonat in CH_3OD* : Ausführung und Aufarbeitung wie oben, Abtrennung von **12a**, **13a** durch präp. GC, Bestimmung des D-Gehalts durch MS (11.5 eV) aus dem M^+ -Peak zu 0.88 mol D/mol.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): **12a** + **13a** $\delta = 141.4, 138.3, \underline{132.1}, \underline{129.3}, 129.1, 127.8, 94.4, 89.7, 57.9, 55.6, 46.5, 46.0, 38.2, 36.5$. – [D]-**12a** + [D]-**13a**: 138.3, 132.1, 131.9, 129.2, 129.0, 127.6, 89.7, 57.9, 55.7, 55.5, 46.3, 45.8, 38.1, 36.4.

Das Gemisch von **12a** und **13a** aus Desaminierung und Synthese¹²⁾ enthielt die beiden Hauptkomponenten (*exo*) im Verhältnis ca. 1:1. Durch 2 h Kochen in 1 ml Methanol mit 4 Tropfen 70proz. Perchlorsäure erhielten wir ein Gemisch von **12a** und **13a** im Verhältnis 1:3. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum dieses Gemischs konnten auf Grund der Intensitäten die unterstrichenen Signale einer Komponente (wahrscheinlich **13a**) und die nicht unterstrichenen Signale der anderen Komponente (wahrscheinlich **12a**) zugeordnet werden. Doppelt unterstrichene Signale kommen in den Spektren beider Komponenten vor. Von den *endo*-Isomeren (<10%) herrührende Signale waren nicht deutlich zu erkennen.

c) *Mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethoxyethan/Wasser*: 0.7 g (3.6 mmol) **10** wurden mit 7.5 ml Wasser, 15 ml 1,2-Dimethoxyethan und 0.80 g (9.5 mmol) NaHCO_3 30 min bei Raumtemp. gerührt; anschließend wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. GC zeigte nur einen breiten Peak, der auf schlechte Trennung und/oder Umlagerungen auf den Säulen hinwies. Daher wurde mit Adams-Katalysator hydriert. GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 120°C , 1 ml N_2 /min): *endo*-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol²⁷⁾ 28.4 min (6%), *exo*-Bicyclo[3.3.0]octan-2-ol²⁸⁾ 29.0 (48%), Cyclooctanol 33.8 (35%).

d) *Mit Natriumhydrogencarbonat in 2,2,2-Trifluorethanol*: 0.10 g **10** wurden mit 0.5 g NaHCO_3 in 9 ml Trifluorethanol umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. GC (25-m-Kapillarsäule mit Siliconöl DC 200, 70°C , 1 ml N_2 /min): 10.5 min (20%, **12c?**), 10.8 (61%, **13c?**), 12.8 (19%, **17c?**). Nach katalytischer Hydrierung wurden nur zwei Substanzen nach 11.8 min (80%) und 13.3 min (20%) registriert.

e) *Mit Natriummethylat*: 2.0 g (10.4 mmol) **10** in 25 ml Methanol wurden unter Rühren innerhalb 20 min zu 50 ml 0.5 N NaOCH_3 getropft. Nach Ende der Gasentwicklung arbeitete man durch Zugabe von Wasser, Extraktion mit Ether und präp. GC auf. Neben **18a** (90%) waren 3 weitere Verbindungen (6, 3 und 1%) nachweisbar, von denen keine mit den Desaminierungsprodukten in schwach alkalischer Lösung übereinstimmte.

²⁷⁾ J. K. Crandall und L. H. Chang, J. Org. Chem. **32**, 435 (1967); J. K. Whitesell und P. D. White, Synthesis **1975**, 602.

²⁸⁾ A. C. Cope, M. Brown und H. E. Petree, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2852 (1958).

Durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax und KOH auf Chromosorb W, 110°C, 100 ml He/min) abgetrenntes **18a** wurde mit Hilfe seines NMR-Spektrums und durch Hydrierung zu **23a** identifiziert. In Lit.²¹⁾ ist **18a** ohne nähere Angaben beschrieben, jedoch stimmen die Spektren des entsprechenden Alkohols und Acetats in wesentlichen Punkten mit denen von **18a** überein.

8-syn-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (18a): IR (Film): 3055, 3030, 2970, 2935, 2885, 2820, 1630, 1585, 1450, 1380, 1355, 1220, 1200, 1180, 1135, 1120, 1075, 1020, 965, 900, 775, 735, 675 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 6.37 dd (7-H, $J_{6,7}$ = 6.3, $J_{1,7}$ = 3.3 Hz), 6.15–5.75 m (breit) und dd (2- und 6-H, $J_{5,6}$ = 3.3 Hz), 5.75–5.4 dm (3-H, $J_{2,3}$ \approx 11 Hz), 3.90 t (8-H, $J_{1,8}$ = $J_{5,8}$ = 4.5 Hz), 3.44 s (OCH₃), 2.8–2.4 m (1-, 5-H), 2.35–2.1 m (4-*exo*-H), 2.0–1.5 dm (4-*endo*-H, $J_{4,4'}$ = 17 Hz).

8-syn-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (23a) erhielten wir durch Methylierung von *syn*-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol (**23b**)¹⁶⁾ analog Lit.²⁹⁾ und Reinigung durch präp. GC (wie **18a**). — IR (Film): 2930, 2875, 2825, 1475, 1455, 1380, 1330, 1260, 1250, 1215, 1200, 1130, 1115, 1095, 1050, 1005, 955, 900, 845, 805 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 3.5–3.2 (m, 8-H), 3.33 (s, OCH₃), 2.25 bis 0.85 (m, 1- bis 7-H).

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on-tosylhydrazon (38): Zu 409 mg (2.2 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 5 ml Methanol gab man unter Rühren bei Raumtemp. 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und anschließend 250 mg (2.08 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on^{21, 30)}. Nach 12 h saugte man ausgefallenes **38** ab und erhielt durch Einengen der Mutterlauge auf ca. 1 ml weitere Fraktionen, die gemeinsam aus Ethanol umkristallisiert wurden. Ausb. 450 mg (75%), Schmp. 167–168°C (Zers.).

C₁₅H₁₆N₂O₂S (288.4) Ber. C 62.47 H 5.59 N 9.72 Gef. C 62.40 H 5.68 N 9.64

68.7 mg (0.24 mmol) **38** wurden in 4 ml 0.45 M Natriummethylat 45 min bei 20°C belichtet (Quecksilberhochdrucklampe Hanau Q 81, Pyrex-Filter, λ = 290 nm). Man gab 2-Methoxy-1-phenylethan als inneren Standard zu, goß in 45 ml Wasser und schüttelte fünfmal mit je 4 ml Ether aus. GC der Etherlösung zeigte durch Vergleich der Retentionszeiten auf drei verschiedenen Säulen 55% **18a**, 18% **12a** und 27% **13a**, Gesamtausb. 70%. Nach katalytischer Hydrierung (Pd–C, Ether) fand man 4% *endo*-**19**, 41% *exo*-**19** und 55% **23a**.

²⁹⁾ C. A. Brown, D. Barton und S. Sivaram, *Synthesis* **1974**, 434.

³⁰⁾ G. W. Klumpp und P. W. Kwantes, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 707.