

Synthese und Valenzgleichgewicht 4(8)-monosubstituierter Homotropilidene

Gerhard Maas* und Jürgen K. Kettenring

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 19. Mai 1981

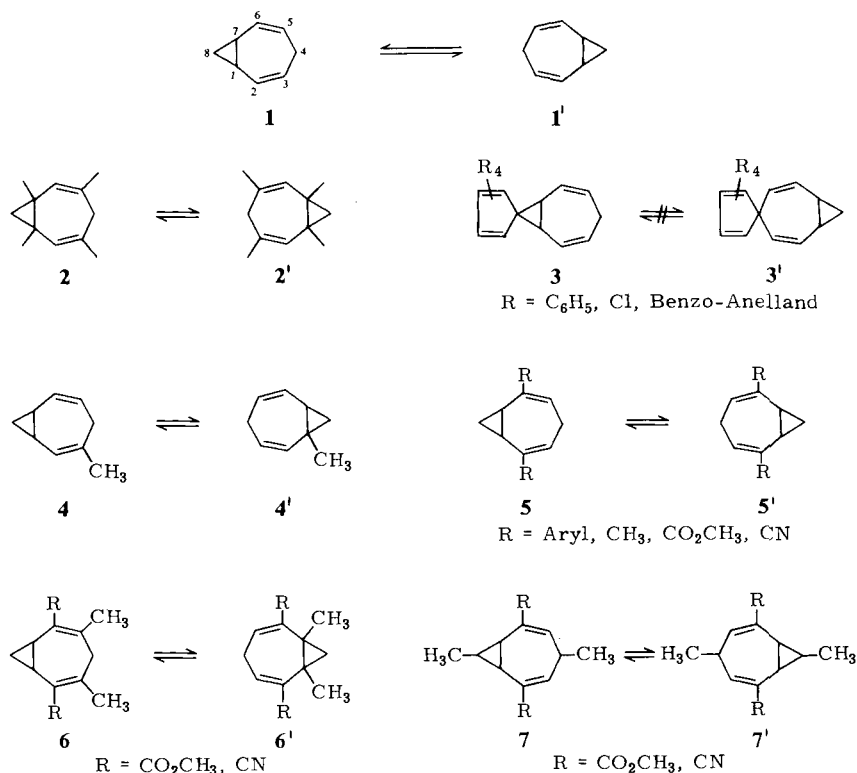
Es wird eine Synthese 4(8)-monosubstituierter Homotropilidene (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene) beschrieben, die von den Diels-Alder-Addukten **10b–e** 7-monosubstituierter Cycloheptatriene und Diazomethan ausgeht. Durch Reaktion des Diels-Alder-Adduktes **10a** des Cycloheptatriens selbst und Diazoethan gelangt man zum selben Syntheseziel, allerdings mit entgegengesetzter Anordnung des Substituenten am Homotropilidengerüst. Es wurden so *endo*-8-Methyl-, *endo*-8-Isopropyl-, *endo*-8-Phenyl- und *exo*-8-Methylhomotropiliden dargestellt, die einer mehr oder weniger ausgeprägten Valenztautomerie unterliegen.

Synthesis and Valence Tautomerism of 4(8)-Monosubstituted Homotropilidenes

A synthesis of 4(8)-monosubstituted homotropilidenes (bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dienes) is described, which starts from the Diels-Alder adducts **10b–e** of 7-monosubstituted cycloheptatrienes and diazomethane. The same synthetic goal is reached by starting from the Diels-Alder adduct **10a** of cycloheptatriene itself and diazoethane, though with the opposite substituent position on the homotropilidene framework. Along this route, *endo*-8-methyl-, *endo*-8-isopropyl-, *endo*-8-phenyl- and *exo*-8-methylhomotropilidene have been made which display a more or less pronounced valence tautomerism.

3,4-Homotropilidene (Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene) besitzen einen *cis*-Divinylcyclopropan-Strukturteil und sind somit geeignet für die sigmatrope [3,3]-Umlagerung („Cope-Umlagerung“). Seit der Synthese des unsubstituierten Homotropilidens **1** = **1'**¹⁾ gilt das Interesse dem Substituenteneinfluß auf die Lage des Valenzgleichgewichts, der inzwischen an den Systemen **2** = **2'** bis **7** = **7'** untersucht werden konnte^{2–6)}. Sieht man von den spiroverknüpften Homotropilidenen **3** ab, die keiner Valenzisomerisierung zu **3'** unterliegen, so fehlen Informationen über Systeme, die ausschließlich in 4- bzw. 8-Stellung substituiert sind. Dies ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß es für sie keinen schnellen synthetischen Zugang gibt. Der direkte Weg, nämlich die Addition geeigneter Carbene oder Carbenoide an die mittlere Doppelbindung des Cycloheptatriens erwies sich bisher nur für die CuCl-katalysierte Cyclopropanierung mit Diazomethan¹⁾ sowie für die Synthese von **3** mit Carbenacyclopentadien³⁾ als gangbar, während sich zahlreiche weitere, nach verschiedenen Methoden erzeugte Carbene nur an die äußeren Doppelbindungen des Cycloheptatriens addieren⁷⁾.

Im folgenden berichten wir über eine Synthese, die es erlaubt, Substituenten gezielt in der 4- bzw. 8-Position des Homotropilidens einzuführen, und diskutieren dann die Lage des Valenzgleichgewichts.

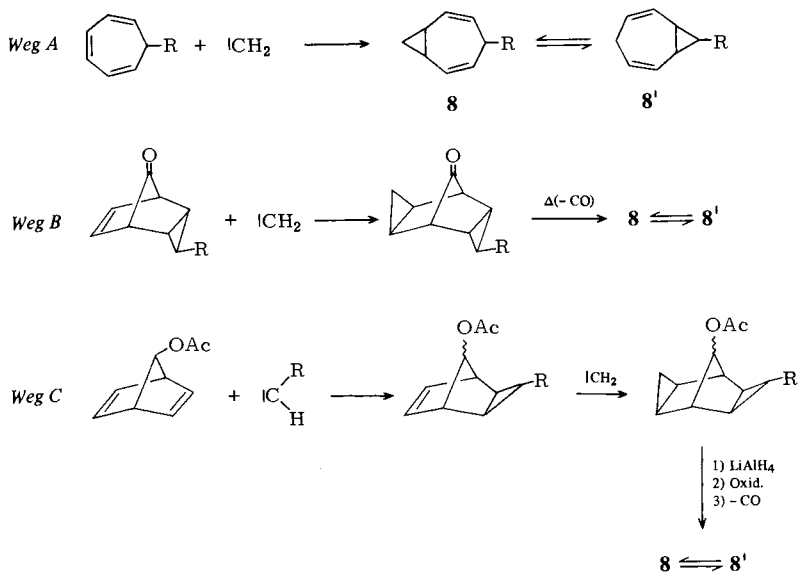


Synthese 4- bzw. 8-monosubstituierter Homotropilidene

Zum Aufbau in verschiedenen Ringpositionen substituierter Homotropilidene gibt es mehrere Synthesewege; diese sind bereits von *Kessler* und Mitarbb.⁴⁾ übersichtlich zusammengestellt worden und werden darum hier nicht mehr in Einzelheiten besprochen. Um speziell zu 4- bzw. 8-substituierten Homotropilidenen zu gelangen, wäre bevorzugt an die Wege **A** – **C** in Schema 1 zu denken. Ihnen allen ist gemeinsam, daß der gewünschte Substituent **R** über ein **C**₇-Fragment eingeführt wird, das anschließend durch Methylen (Diazomethan/CuCl) zur **C**₈-Einheit homologisiert wird.

Es sei betont, daß nach allen drei Wegen das unsubstituierte Homotropiliden $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}'$ ^{1,4,8)} sowie nach Weg **B** das 3-Methylhomotropiliden $\mathbf{4} = \mathbf{4}'$ ⁴⁾ dargestellt wurden, jedoch bislang keine 4- bzw. 8-substituierten Vertreter von $\mathbf{1} = \mathbf{1}'$. In der Tat wird man aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit diesen Reaktionswegen einige Schwierigkeiten voraussagen können. Für die Homologisierung 7-substituierter Cycloheptatriene (Weg **A**) durch $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuCl}$ ist mit der Cyclopropanierung sowohl der gewünschten 3,4-Doppelbindung als auch der 1,2-Doppelbindung zu rechnen, wobei man u. U. schwer trennbare Produktgemische erhält. Die Darstellung substituierter tricyclischer Ketone (Weg **B**), die von 5,5-Dialkoxycyclopentadienen und Cyclopropanen ausgeht, ist durch die zur Verfügung stehende Auswahl und möglicherweise auch durch die Reaktivität 3-substituierter Cyclopropene begrenzt. Einer Verallgemeinerung von Weg **C** schließlich steht die begrenzte Anzahl von Carbenen $|\text{CRH}$ ebenso im Weg wie der Umstand, daß bereits die zweifache Cyclopropanierung von 7-Acetoxybornadienen nur unvollständig verläuft⁹⁾.

Schema 1

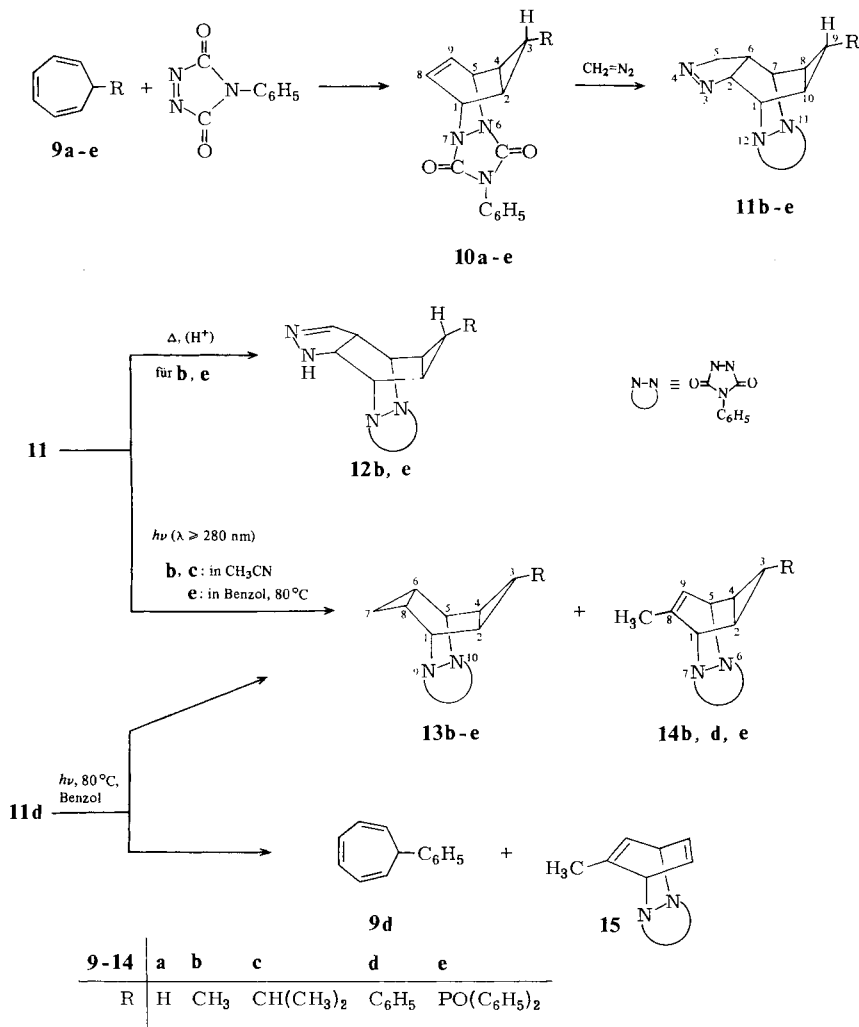


Hält man an Cycloheptatrienen als Ausgangsprodukten der Homotropilidensynthese fest, so ist es vorteilhaft oder sogar notwendig, die 3,4-Doppelbindung für eine Homologisierung zu aktivieren. Man benötigt dazu eine funktionelle Gruppe, die sich nach erfolgreicher Cyclopropanierung wieder entfernen läßt. Als brauchbar hat sich hierfür das 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion erwiesen. Dessen Diels-Alder-Reaktion mit Cycloheptatrien oder seinen 7-substituierten Derivaten (**9a–e**) führt zu den Addukten **10a–e**, die sich von der valenztautomeren Norcaradienform von **9a–e** ableiten. **10a**¹⁰) und **10b**¹¹) wurden bereits beschrieben. Die direkte Cyclopropanierung der in **10** verbleibenden Doppelbindung – eben die ehemals mittlere der Cycloheptatriene – gelang uns weder mit Diazomethan/CuCl noch nach der Simmons-Smith-Methode, wofür vor allem die Schwierigkeit verantwortlich sein dürfte, für die relativ schwerlöslichen Diels-Alder-Addukte **10** ein geeignetes Lösungsmittel zu finden.

Ähnlich wie in Norbornadien, Norbornen und anderen winkelgespannten Cycloalkenen¹²⁾ ist die Doppelbindung in **10** für die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen aktiviert: Diazomethan reagiert mit **10b–e** in langsamer Reaktion (8–12 d in DMF als Lösungsmittel) zu den Δ^1 -Pyrazolinen **11b–e**. Der Angriff des Diazoalkans kann grundsätzlich von zwei Seiten erfolgen. Jedoch scheint nur ein Konfigurationsisomeres gebildet zu werden (einheitliches Dünnschichtchromatogramm). Molekülmodelle zeigen, daß der Angriff des 1,3-Dipols bevorzugt von der dem Dreiring abgewandten Seite erfolgen sollte. Die somit erhaltene Konfiguration von **11** wird bestätigt durch die *endo,exo*-Anordnung der Dreiringe in **13**, das durch photochemische Ringverengung aus **11** entsteht; die Struktur von **13** folgt eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum sowie dem chemischen Verhalten (siehe unten).

Die an zahlreichen Beispielen erprobte thermische oder photochemische Ringverengung Δ^1 -Pyrazolin \rightarrow Cyclopropan¹³⁾ stößt bei **11b–e** auf Schwierigkeiten. In protischen Lösungsmitteln wie Methanol oder in nicht säurefreiem Chloroform tritt beim

Erwärmen quantitative Umlagerung zu den stabilen Δ^2 -Pyrazolinen **12** ein. In siedendem Aceton oder Benzol hingegen bleiben die Δ^1 -Pyrazoline unverändert. Erhitzen von **11b** in siedendem Benzonitril in Gegenwart von Gattermann-Kupfer führt zu einem Gemisch zahlreicher Produkte, das nicht weiter untersucht wurde¹⁴⁾. In anderen Fällen konnten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen Δ^2 -Pyrazoline erfolgreich in Cyclopropane umgewandelt werden¹⁵⁾.

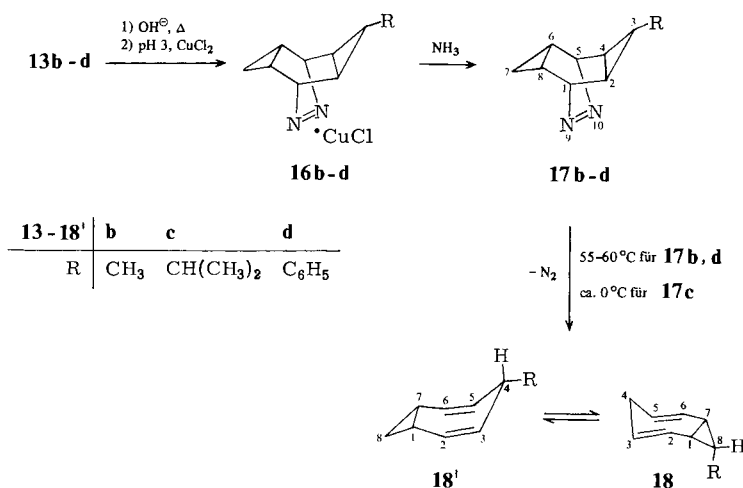


Die photochemische Umwandlung **11** → **13** gelingt bei Raumtemperatur nur in Acetonitril als Lösungsmittel ($\lambda \geq 280 \text{ nm}$), während **11b-e** nach Bestrahlung in Methanol, Aceton oder Benzol bei $\lambda \geq 254 \text{ nm}$ oder $\lambda \geq 280 \text{ nm}$ unverändert zurückgewonnen werden. Es ist bekannt, daß die Quantenausbeute bei der unter N_2 -Abspal-

tung verlaufenden Ringverengung cyclischer Azoalkane durch Temperaturerhöhung wesentlich gesteigert werden kann¹⁶⁾. In der Tat lassen sich auch die Δ^1 -Pyrazoline **11** bei Bestrahlung in siedendem Benzol in die Cyclopropane **13** überführen, obwohl sie bei Raumtemperatur in diesem Lösungsmittel photostabil sind. Desgleichen wird die Ringverengung durch Bestrahlen in Acetonitril wesentlich beschleunigt, wenn man bei Rückfluß anstelle von Raumtemperatur arbeitet. Erwartungsgemäß tritt die Bildung der Olefine **14** in Benzol und Acetonitril gleichermaßen in Konkurrenz zur photochemischen Ringverengung der Δ^1 -Pyrazoline **11**¹⁴⁾. Bei der Photolyse von **11d** in siedendem Benzol gewinnt neben der Bildung von **13d** und **14d** noch eine weitere Reaktion an Gewicht, nämlich die Abspaltung von Phenylcarben, die grundsätzlich aus allen am Reaktionsgeschehen beteiligten Molekülen mit einer Phenylcyclopropan-Einheit erfolgen kann, also aus **11d**, **13d** und **14d**. Phenylcarben wird auf das Lösungsmittel Benzol übertragen, wobei sich das isolierbare Phenylcycloheptatrien (**9d**) bildet.

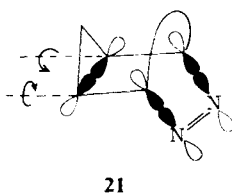
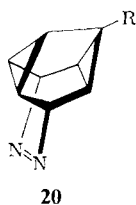
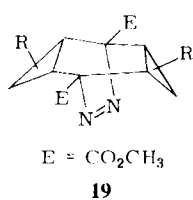
Von den möglichen weiteren Bruchstücken der $[3 \rightarrow 2 + 1]$ -Cycloreversion wird nur eines gefunden; mit Vorbehalt schreiben wir ihm die Konstitution **15** zu. Seine Identifizierung stützt sich auf das ¹H-NMR-Spektrum eines Gemisches, in dem es zusammen mit **14d** isoliert wird und das auch durch präparative Schichtchromatographie nicht aufgetrennt werden konnte (siehe experimenteller Teil). Die Phenylcarben-Abspaltung überrascht nicht. Es ist bekannt, daß Arylcarbene besonders stark zu thermischen und photochemischen Cycloeliminationen aus geeigneten Vorstufen neigen^{17,18)}.

Der Abbau des heterocyclischen Strukturteils der Tetracyclen **13** über die Diaza-Kupfer(I)-chlorid-Komplexe **16** zu den freien Diaza-Tetracyclen **17** folgt Literaturmethoden¹⁹⁾. Die notwendigen drastischen Reaktionsbedingungen für die basische Hydrolyse des Urazolrings in **13** stellen den limitierenden Faktor für die Auswahl von Substituenten R in der hier vorgestellten Homotropiliden-Synthese dar: nur hydrolysebeständige Substituenten kommen in Frage. Das die Diphenylphosphoryl-Gruppe enthaltende **13e** lieferte nur polymeres Material.



Mit der thermischen Stabilität der Kupfer(I)-chlorid-Komplexe **16** kontrastiert die Instabilität der freien Diaza-Tetracyclen **17**. **17c** geht bereits unter den Synthesebedingungen bei ca. 0°C, **17b** und **d** gehen langsam bei Raumtemperatur und sehr schnell bei 55–60°C unter Stickstoffverlust in das entsprechende Homotropiliden **18** = **18'** über.

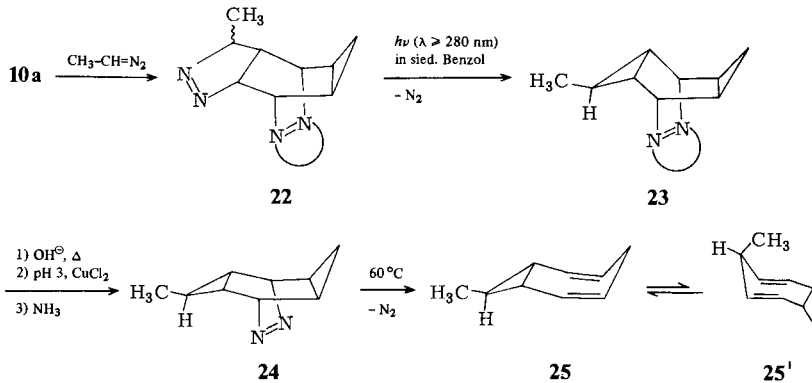
Die Diaza-Tetracyclen **17** stehen somit bezüglich ihrer Reaktivität zwischen den analogen *exo,exo*-Tetracyclen **19** und den Diazasnoutenen **20**. Erstere geben ihren Stickstoff erst bei ca. 120–150°C ab^{20,21}, während letztere bereits bei der Freisetzung aus den CuCl-Komplexen zu Semibullvalenen und N₂ zerfallen¹⁹. Entscheidend für eine niedrige Aktivierungsenergie der N₂-Abspaltung ist die *anti*-Beziehung zwischen der Diazabrücke und einem Cyclopropanring in **17** und **20**, die eine synchrone (σ_2 , + σ_2 , + σ_2)-Cycloreversion mit der in **21** angezeigten disrotatorischen Öffnung des Dreirings ermöglicht^{22,23}. Somit muß sich auch in **17b**–**d** der R-substituierte Dreiring öffnen, wodurch man zum allylsubstituierten Homotropiliden **18'** gelangt, in dessen valenztautomerer Form **18** der Substituent R die *endo*-8-Position einnimmt (siehe unten).



Neben dem soeben vorgestellten Weg, 4(8)-monosubstituierte Homotropilidene aus substituierten Cycloheptatrienen und Diazomethan aufzubauen, bietet sich auch die Möglichkeit, den Substituenten über die Diazoalkan-Komponente einzuführen. Als Modellreaktion hierfür haben wir eine Synthese gewählt, die von Diazoethan und dem Diels-Alder-Addukt **10a** des unsubstituierten Cycloheptatriens ausgeht. Die 1,3-dipolare Cycloaddition führt zum Δ^1 -Pyrazolin **22**, in dem die Anordnung der Methylgruppe NMR-spektroskopisch nicht eindeutig bestimmt werden kann. Es scheint sich jedoch nur ein Isomeres zu bilden (einheitliches Dünnschichtchromatogramm). Seine photochemische Ringverengung in siedendem Benzol führt – im Gegensatz zu den Diazomethan-Addukten **11** – in guter Ausbeute zu **23**, in dem sich die Methylgruppe eindeutig in *anti*-Position zum Urazolring befindet. Dies folgt aus der ³J-Kopplung von 3 Hz des geminalen Protons mit den beiden übrigen Dreiringprotonen, deren Größe charakteristisch für eine ³J_{trans}-Kopplung am Dreiring ist, sowie aus der Hochfeldverschiebung eben dieses Wasserstoffs in der Diazaverbindung **24** ($\delta = -0.4$), wo er durch die benachbarte Azobrücke abgeschirmt wird (vgl. ähnliche Systeme: Lit.^{22d,24}). Die stereospezifische Bildung von **23** und **24** mit *anti*-ständiger Methylgruppe ist ein glücklicher Umstand, denn die N₂-Abspaltung aus **24** unter Öffnung des unsubstituierten Dreirings liefert nun das *exo*-Methylhomotropiliden **25**, während wir aus Diazomethan und 7-Methylcycloheptatrien das entsprechende *endo*-Isomere **18b** erhalten hatten.

Es liegt auf der Hand, daß sich auf dem hier beschriebenen Syntheseweg aus substituierten Cycloheptatrienen und substituierten Diazoalkanen auch 4(8)-di-, tri- und

tetrasubstituierte Homotropilidene darstellen lassen. Darüber werden wir in einer gesonderten Mitteilung berichten.



Konfiguration der Polycyclen 10–14, 17, 22–24

Die Konfiguration obiger Polycyclen, insbesondere die *exo,endo*-Anordnung der Dreiringe und die *exo,endo*- bzw. *syn,anti*-Lage der Substituenten an den Dreiringen, läßt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ableiten (Tabellen 1–4). So folgt die *exo*-Stellung der C-3-Substituenten in den Diels-Alder-Addukten **10** und deren um eine Methylgruppe reicheren Homologen **14** eindeutig aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstante $^3J(3\text{-H}, 2,4\text{-H})$, die mit 3–4.5 Hz charakteristisch für eine *trans*-Kopplung am Dreiring ist. Für eine *cis*-Kopplung würde man einen etwa doppelt so großen Wert erwarten. In den phosphorylsubstituierten Verbindungen **10e** und **14e** weist die Aufspaltung von 10.5–11 Hz der beiden Cyclopropanprotonen 2-H und 4-H durch den Phosphorkern, die charakteristisch für eine $^3J_{\text{cis}}$ -Kopplung am Dreiring ist²⁵⁾, ebenfalls auf die *exo*-Position des Phosphorsubstituenten hin. Schließlich zeigt auch die Hochfeldverschiebung des Wasserstoffkerns an C-3 an, daß er sich im diamagnetischen Anisotropiebereich der gegenüberliegenden Doppelbindung befindet und mithin *endo*-ständig ist. Erwartungsgemäß findet man diesen Wasserstoff bei um ca. 0.4–0.7 ppm tieferem Feld wieder, wenn man den Einfluß der Doppelbindung durch Überführung in die Δ^1 -Pyrazoline **11b**–e bzw. **22** aufhebt.

Die Frage, ob die Diazoalkan-Addition an die Doppelbindung der Diels-Alder-Addukte von der dem Dreiring zugewandten oder abgewandten Seite erfolgt, läßt sich ohne Detailanalyse des NMR-Spektrums vermutlich nicht beantworten. Wie weiter oben bereits angedeutet, machen sterische Betrachtungen den Angriff von der dem Dreiring abgewandten Seite plausibel. Dies wird bestätigt durch die NMR-Spektren der nach Ringverengung aus den Δ^1 -Pyrazolinen entstehenden Tetracyclodecane **13b**–e bzw. **23**. Hier kann man zunächst feststellen, daß das *endo*-ständige Proton an C-3 noch weiter tieffeldverschoben ist als das entsprechende Proton in den Δ^1 -Pyrazolinen. Würde der neugebildete Dreiring in **13** bzw. **23** dem bereits vorhandenen gegenüberliegen (*endo,endo*-Anordnung), so sollte man jedoch eine Hochfeldverschiebung des *endo*-3-H-Signals erwarten, da dieses sich nunmehr im diamagnetischen Anisotropiebereich²⁶⁾ des Dreirings befinden würde. Andererseits kann man voraussagen, daß die Wasserstoffe 6,8-H in der *endo,exo*-Konfiguration **13** bzw. **23** durch den gegenüberliegenden Dreiring abgeschirmt werden. Dies ist nun tatsächlich der Fall: Die gefundenen chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.5$ –1.1 (siehe Tab. 4) kann man denen der Dreiringprotonen 2,4-H in **23** ($\delta = 1.48$) oder den in Verbindungen des Typs **20** (Urazolring anstelle von $\text{N}=\text{N}$) gefundenen Signallagen der Cyclopropanprotonen (etwa $\delta = 2$)²⁷⁾ gegenüberstellen, wo die Dreiringprotonen dem Urazolring und nicht einem benachbarten Dreiring gegenüberliegen.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Diels-Alder-Addukte **10b**, **c**, **e**

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, in CDCl_3 , δ in ppm, TMS als Standard) ^{a)}		Sonstige		IR (KBr, cm^{-1})		
1,5-H	2,4-H	8,9-H				
10b	5.13 m	1.34 m	0.63 m	6.04 t'	1.03 d ($^3J = 7$, CH_3) 7.4 m (CH-aromat.)	3085–2890 (CH); 1765, 1708 (CO); 1595, 1494
10c^{b)}	5.14 m	1.41 m	0.46 dt ($J = 8.5, 3.5$)	6.10 t'	ca. 1.0 m ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	3070–2865 (CH); 1760, 1700 (CO); 1600, 1498
10e	5.27 m	2.25 m ($^2J_{\text{P,H}} = 10.5$)	1.2 dt ($^3J_{\text{H,H}} = 4$, $^2J_{\text{P,H}} = 8$)	6.2 t'	7.32–7.90 m (CH-aromat.)	3080–2920 (CH); 1765, 1710 (CO); 1596, 1495; 1440 (P–Phenyl), 1190 (P=O)

a) In Klammern: Kopplungskonstanten in Hz; m = Multiplett, t = Triplett, d = Dublett, s = Singulett, t' = Pseudotriplett. – b) 200-MHz-Spektrum.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-ene **14**

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, in CDCl_3 , δ in ppm, TMS als Standard, J in Hz)		Sonstige		IR (KBr, cm^{-1})			
1-H, 5-H	2-H, 4-H	9-H	8- CH_3				
14b^{a)}	4.75–5.27 m	1.1–1.4 m	b)	5.7 m	1.85 d ($^4J = 1.8$)	1.0 d ($^3J = 6$, CH_3) 7.4 m (N–Ph)	3060, 3037 (CH); 1767, 1720, 1710 (CO)
14d^{c)}	5.03–5.36 m	1.76–ca. 1.9 m ^{d)}	1.67 t ($^3J = 3$)	5.80 m	1.93 d ($^4J = 2.0$)	6.98–7.5 m (10H aromat.)	3080–2925 (CH); 1765, 1710 (CO); 1440 (P–Phenyl), 1185 (PO)
14e	4.87–5.26 m	2.24 m ($^3J_{\text{P,H}} = 11$)	1.17 dt ($^3J_{\text{H,H}} = 3$, $^2J_{\text{P,H}} = 6$)	5.94 m	1.87 d ($^4J = 1.8$)	7.3–7.6 m (15H aromat.)	

a) Verunreinigt mit **13b**. Angegeben sind nur die Signale von **14b**. – b) Verdeckt durch die Signale von 2-H, 4-H. – c) Enthält ca. 9 mol-% Olefin **15**. – d) Teilweise verdeckt von CH_3 .

Tab. 3. ¹H-NMR- und IR-Daten der Δ¹- und Δ²-Pyrazoline

1-H	7-H 5-H	2-H 6-H	8,10-H	¹ H-NMR (90 MHz, in CDCl ₃ , δ in ppm, TMS als Standard, J in Hz)	Sonstige	IR (KBr, cm ⁻¹)
11b^{a)}	5.57 ^{b)}	4.60 ^{c)}	ca. 4.6–4.95	2.22 m 1.32, 1.45 jeweils m	1.08 ^{d)} 1.08 (s, CH ₃) 7.4 (m, N–Ph)	3090–2880 (CH); 1768–1710 (CO)
11c	5.52 m	← 4.41–4.98 m →	2.20 m	1.27–1.68 m ^{e)}	1.00 (verbreit. s, 7H-Isopropyl) 7.48 (m, N–Ph)	3030–2860 (CH); 1762, 1710 (CO)
11d	5.67 m	← 4.68–5.10 →	2.45 m	2.02 m	2.23 t (³ J = 3)	3080–2920 (CH); 1762, 1702 (CO)
11e^{f)}	5.56 m	← 4.50–4.90 m →	← 2.05–2.55 m →	1.58 dt (² J _{P,H} = 7.5, ³ J _{H,H} = 4)	7.43–7.90 (15 H arom.)	3080–2920 (CH); 1765–1710 1438 (P–Phenyl); 1189 (PO)
22	5.48 t ^{g)}	4.98 dq ^{g)}	← 1.50–1.83 m →	0.56–0.93 m (2H)	1.43 (d, ³ J = 7.5, CH ₃) 7.45 (m, N–Ph)	3090–2840 (CH); 1760, 1710 (CO)
12b	4.64 und 4.80 jeweils m	6.60 s ^{h)}	3.73 und 3.17 AB-System ⁱ⁾	1.45 m d)	1.10 (s, CH ₃) 5.5 (sehr breit NH) 7.4 (m, N–Ph)	–
12e	4.66 und 4.88 jeweils m	6.58 s ^{h)}	3.73 und 3.18 AB-System ⁱ⁾	2.27 m (² J _{P,H} = 12)	6.07 (d, ³ J _{H,H} = 3, NH) 7.12–7.93 (15H aromat.)	–

a) 200-MHz-Spektrum. – b) 1:1:1-Quartett; Einstrahlen bei diesem Signal vereinfacht 10-H zu verbreitertem Dublett mit J(8-H, 10-H) = 8.5 Hz. – c) dd; Einstrahlen bei diesem Signal vereinfacht 8-H zu verbreitertem Dublett mit J(8-H, 10-H) = 8.5 Hz. – d) Verdeckt durch CH₃-Signal. – e) Verdeckt durch Isopropyl-CH₃. – f) Kristallisiert mit 0.5 mol Dimethylformamid; 2.81, 2.94 und 8.03. – g) 2-H und 7-H überlagern sich bei δ 4.50–4.88. – h) Verbreitert. – i) ³J(2-H, 6-H) = 12 Hz; 2-H-Signal dublettiert (J = 3 Hz); 6-H-Signal dublettiert (J = 3 Hz); 6-H-Signal weiter aufgespalten. – j) ³J(2-H, 6-H) = 12 Hz; alle Linien weiter aufgespalten. Bei Einstrahlen bei δ 6.07 (NH) vereinfacht sich das Signal bei δ 3.73 zu einem dd.

Tab. 4. ¹H-NMR- und IR-Daten der Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decane und -dec-9-ene

	1,5-H	2,4-H	¹ H-NMR (90 MHz, in CDCl ₃ , δ in ppm, TMS als Standard, J in Hz)	Sonstige	IR (KBr, cm ⁻¹)		
	3-H	6,8-H	<i>anti,syn</i> -7-H				
13b	4.84 m	ca. 1.0–1.5 m ^a)	1.70 m	ca. 1.0–1.5 m ^a)	0.50–0.89 m	1.00 (d, ³ J = 6, CH ₃) 7.27–7.64 (m, N–Ph)	3080–2864 (CH); 1755, 1700 (CO)
13c^b	4.90 m	1.31 m	1.49 m ^c)	1.16 m	0.68, 0.88 ^d)	1.00 (s, 7H, Isopropyl) 7.30–7.67 (m, N–Ph)	3080–2870 (CH); 1755, 1710 (CO)
13d	4.98 m	1.80 m	2.80 t (³ J = 5)	ca. 1.0–1.43 m	0.57 – ca. 1.0 m	6.90–7.74 (m, 10H, Phenyl)	3080–3000 (CH); 1765, 1700 (CO)
13e^b	4.96 m	2.14 m	ca. 2.2 ^e)	1.19 m ^f)	0.75, 1.02 ^g)	7.19–7.64, 7.65–7.82 m (15H arom. t.)	3080–2920 (CH); 1762, 1705 (CO); 1595, 1500; 1435 (P-Phenyl), 1185 (PO)
23^dh	4.92 m	1.48 m	0.61 q (<i>exo</i> -H) (² J = 6.5, ³ J _{cis} = 7) 1.35 dt (<i>endo</i> -H) (² J = 6.5, ³ J _{trans} = 3.7)	0.84	1.14 m (<i>syn</i> -7-H)	1.05 (CH ₃) ⁱ) 7.32–7.64 (N–Ph)	3090–2865 (CH); 1760, 1700 (CO)
16b	5.53 m	0.83 m	1.87 m	ca. 0.9 ^j)	0.06–0.50 ^k)	1.05 (d, ³ J = 7, CH ₃)	–
16d	5.71 m	1.41 m	2.94 t (³ J = 4.5)	0.80–1.30 m	0.13–0.43 ^l)	6.86–7.48 m (H arom. t.)	3080–2980, 1590, 1500
24^m	5.35 m	0.52 m		–0.40 m		0.73 (d, ³ J = 6.5, CH ₃)	–

a) Teilweise verdeckt vom CH₃-Signal. – b) 200-MHz-Spektrum. – c) Vereinfacht sich beim Einstrahlen bei δ 1.31 zu einem Dublett, J = 7.5 Hz (Kopplung mit Isopropyl-H). – d) Jeweils zwei ineinandergeschobene Triplets; ²J(*syn,anti*-7-H) = 7.5, ³J(*anti*-7-H, 6,8-H) = 7.5, ³J(*syn*-7-H, 6,8-H) = 3 Hz. – e) Fällt mit 2-, 4-H zusammen. – f) Einstrahlen bei δ 4.96: 6,8-H vereinfacht sich zu dd mit ³J_{cis} = 8.0, ³J_{trans} = 3.6. – g) AB-Teil eines ABM₂-Spektrums: ²J = 6.4, ³J_{cis} = 6.7, ³J_{trans} = 3.2. – h) Die Numerierung für **23** entspricht nicht den Regeln. Sie wurde aus Gründen der Einheitlichkeit mit den analogen Tetracyclen **13** gewählt. – i) B-Teil eines AB₃-Systems (mit 7-H); ²J ≈ 5.5. – j) Teilweise verdeckt durch die Signale von CH₃ und 2,4-H. – k) AB-Teil eines ABM₂-Systems: ²J = 6, ³J_{cis} = 7.5, ³J_{trans} = 3. – l) AB-Teil eines ABM₂-Systems: ²J = 9, ³J_{cis} = 9.5, ³J_{trans} = 4.5. – m) **24** ist stark mit Homotropiden **25** verunreinigt. Angegeben sind daher nur Signale, die sich eindeutig **24** zuordnen lassen.

Die für die C-7-Wasserstoffe in den Diaza-tetracyclodecenen **17** und **24** zu verzeichnende Hochfeldverschiebung ist ebenfalls nur mit der *exo*-Anordnung des zugehörigen Dreirings zu vereinbaren, da sich nur in dieser Konfiguration der diamagnetische Anisotropieeffekt der N=N-Gruppe auswirken kann. Die Zuordnung des Signals bei höchstem Feld ($\delta = -0.40$ bis -0.50) zu *syn*-7-H ist einsichtig; sie wird noch unterstützt durch die Kopplung mit 6,8-H, die mit 3–4.5 Hz wiederum die typische Größe einer *trans*-Kopplung am Dreiring hat. Für die analogen $^3J_{cis}$ -Kopplungen zwischen 6,8-H und *anti*-7-H werden Werte von 7.5 Hz (in **16b**) und 9.5 Hz (in **6d**) gefunden.

Valenzgleichgewicht der Homotropilidene

In Analogie zu den Systemen **1**, **2**, **4**–**7**^{1,2,4–6}) ist auch für die hier synthetisierten 4(8)-monosubstituierten Homotropilidene mit einer raschen Valenzisomerisierung im Sinne einer Cope-Umlagerung zu rechnen, die durch dynamische NMR-Spektroskopie qualitativ und quantitativ erfaßt werden kann. Im einzelnen liefern die ¹H-NMR-Spektren folgende Aussagen:

a) Bei Raumtemperatur liegen im System **18b/18'b** die beiden Valenztautomeren nebeneinander vor, wobei **18b** stark überwiegt. Aus den Integrationsverhältnissen läßt sich $\Delta G^\circ(298)$ zu $1.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmen. Bei Temperaturerhöhung nimmt der Anteil an **18'b** zu, doch bleibt der dynamische Prozeß bis mindestens 353 K langsam auf der NMR-Zeitskala (keine merkliche Linienverbreiterung).

b) Das Isopropylhomotropiliden liegt bei Raumtemperatur innerhalb der NMR-Erfassungsgrenze vollständig in der Form **18c** vor. Merkliche Linienverbreiterung setzt erst ab etwa 380 K ein, wobei der Koaleszenzvorgang bis 428 K noch nicht beendet ist.

c) Für das Phenylhomotropiliden beobachtet man bei Raumtemperatur 78% an **18d** und 22% an **18'd** nebeneinander, entsprechend einer Stabilisierung von $\Delta G^\circ(298) = 0.73 \text{ kcal mol}^{-1}$ von **18d**. Erst oberhalb von 333 K beginnt unter Linienverbreiterung der Koaleszenzvorgang, der bis 430 K noch nicht abgeschlossen ist.

d) Das System **25** \rightleftharpoons **25'** befindet sich bei Raumtemperatur bereits im Koaleszenzbereich. Das Gebiet des schnellen Austauschs (Mittelwertspektrum) beginnt oberhalb von 323 K. Beim Abkühlen unter 240 K ist nur noch ein Isomeres, nämlich **25** nachweisbar.

Die ¹H-NMR-Daten der einzelnen Valenzisomeren, soweit sie erkenntlich sind, stehen in Tab. 5. Die getroffenen Zuordnungen zeigen gute Parallelen zu den Werten des 3-Methylhomotropilidens (**4** \rightleftharpoons **4'**)⁴) sowie des unsubstituierten Systems (**1** \rightleftharpoons **1'**), dessen NMR-Spektrum einer detaillierten Analyse unterzogen worden war²⁸). Die *endo*-Stellung der Substituenten an C-8 in **18b**, **c**, **d** folgt aus chemischer Verschiebung und Aufspaltung des Signals für das Proton 8-H am selben Kohlenstoff. Einen *endo*-ständigen Wasserstoff würde man nämlich bei höherem Feld erwarten, da er im diamagnetischen Anisotropiebereich beider Doppelbindungen liegen würde. Die Größe der Kopplung $J(1,7\text{-H}, 8\text{-H})$ (8.5–9.1 Hz) spricht zudem für eine *cis*-Beziehung zwischen den koppelnden Kernen. In **25** weist andererseits die Hochfeldverschiebung von 8-H auf die *exo*-8-Methylsubstitution hin. Die quasiäquatoriale Anordnung von Methyl- bzw. Phenylrest in **18'b** und **18'd** ergibt sich aus der Identifizierung des allylischen Protons als das in quasiaxialer Lage. Sie folgt aus dem Vergleich des Aufspaltungsmusters dieses Signals und des quasiaxialen 4-H in den jeweiligen Valenztautomeren, deren Zuordnung eindeutig ist²⁸). Die typische Triplett-aufspaltung für das quasiäquatoriale Proton in **18b**, **c**, **d** [$^3J(3,5\text{-H}, 4\text{-H})$] von 6–7 Hz wird nämlich nicht beobachtet.

Tab. 5. ¹H-NMR-Daten der Homotropilidene^{a)} (200 MHz, δ in ppm, TMS als Standard, J in Hz)

Temp. [K]	1,7-H	2,6-H, 3,5-H	4a-H ^{b)}	4e-H ^{b)}	endo-8-H	exo-8-H	Sonstige
18b	293	1.54 m	2,95 dm (² J = 19,8)	2,46 dt (² J = 19,8, ³ J = 6)	—	1.16 m ^{d)}	0,95 (d, ³ J = 6,5, CH ₃)
18b	293	e)	3,35 m	—	0,10 dt (² J = 2,8, ³ J = 5,3)	0,86 ^{e)}	0,97 (d, ³ J = 7,9, CH ₃)
18c	293	1.62 m	2,98 dm (² J = 21,1)	2,60 dt (² J = 21,1 ³ J = 6,2)	—	0,95 ^{g)}	0,87 (d, ³ J = 7,2, CH ₃) 1,25 (m, CH(CH ₃) ₂) 7,15 – 7,41 (Phenyl)
18d	223	2,18 ^{h)}	3,17 ⁱ⁾	2,52 ddt (J = 19, 6,3, 1,6)	—	2,43 ^{h)}	7,15 – 7,41 (Phenyl)
18'd	223	1,71 m	4,53 m	—	0,27 dt (J = 2,5, 6,2)	1,17 dt (J = 2,5, 9,0)	7,15 – 7,41 (Phenyl)
25 ^{j)}	223	1,16 m	2,89 dm (² J = 21)	2,44 dt (² J = 21, ³ J = 6,9)	0,63 m	—	0,98 (d, ³ J = 5,2, CH ₃)

a) **18b**, **18b'** und **25** in [D₈]Toluol; **18c**, **18c'** in [D₂]Nitrobenzol; **18d**, **18d'** in CDCl₃. — b) a = pseudoaxial, e = pseudoäquatorial. — c) Die olefinischen Signale beider Valenzisomeren überlagern einander. — d) Vereinfacht sich bei Entkoppeln von CH₃ zu t mit ³J(1,7-H, 8-H) = 9,1 Hz. — e) Teilweise verdeckt; vermutlich dt mit (²J) = 2,8, (³J) = 8,4 Hz. — f) Die Linien von 2,6-H und 3,5-H bilden ein AB-System, das weiter aufgespalten ist. — g) Zwei ineinandergeschobene Triplets: ³J(8-H, 1,7-H) = 9,1, ³J mit Isopropyl-H 8,0 Hz. — h) ³J mit Isopropyl-H 8,0 Hz. — i) 1,7-H und 8-H bilden ein AB₂-System mit J(1,7-H, 8-H) = 8,5 Hz. — j) Weiter aufgespaltenes Dublett mit (²J) = 19 Hz. — k) Verunreinigungen bei δ 0,7 – 1,3.

In der bisherigen Diskussion wurde vorausgesetzt, daß die Grundzustandskonformation der Homotropilidene, wie in den Formeln dargestellt, eine Sesselform ist. Diese kann jedoch nach den Ergebnissen von NMR-spektroskopischer Konformationsanalyse²⁸⁾, Photoelektronenspektroskopie²⁹⁾ und Kristallstrukturanalyse³⁰⁾ als gesichert für alle einfach substituierten Homotropilidene gelten. Der beobachtete Austausch von *endo*-8- und 4-quasiäquatorialem Substituenten in **18** \rightleftharpoons **18'** kann als weiteres Beispiel dafür gelten, daß die Cope-Umlagerung jedoch nicht aus der Sesselform erfolgt, sondern aus einer anderen Konformation. Nach allgemeiner Auffassung geht der Valenzisomerisierung der Homotropilidene ein Umklappen der Sesselform in eine Bootsform voraus^{28,31)}. Es liegt auf der Hand, daß dieser Prozeß durch *endo*-8-ständige Substituenten erschwert wird. Somit wird die aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren abzuleitende zunehmend höhere Aktivierungsbarriere für die Valenzisomerisierung von *exo*-8-Methylhomotropiliden, *endo*-8-Methylhomotropiliden und *endo*-8-Iso-propylhomotropiliden verständlich.

Anmerkung zur Nomenklatur

Die verwendete *exo/endo*- und *syn/anti*-Notation für die polycyclischen Systeme folgt §§ 8 und 9 der Beilstein-Regeln („Stereochemische Bezeichnungen“ am Anfang jedes neueren Beilstein-Bandes) in der von *Prinzbach*³²⁾ vorgeschlagenen Erweiterung. Eine entsprechende Bezeichnung zur Unterscheidung der beiden möglichen Allylpositionen in den Homotropilidenen **18'** und **25'** erschien uns wenig sinnvoll, da sie von der Konformation des Siebenrings abhängt. In Anlehnung an § 2 der Beilsteinregeln schlagen wir daher die Notation *cis*-4 bzw. *trans*-4 vor, wobei *cis* und *trans* die relative Anordnung des C-4-Substituenten und des Dreirings an einem als eben gedachten Siebenring ausdrücken.

Wir danken Frau *M. Alester* für die Elementaranalysen und IR-Spektren. J. K. K. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium. Herrn Prof. *M. Regitz* danken wir für großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die bei den Kugelrohrdestillationen angegebenen Temperaturen sind Ofentemperaturen. Photolysen: Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W durch Sovirel-Glas ($\lambda \geq 280$ nm); alle Lösungsmittel für die Photolyse waren destilliert und wasserfrei. Säulenmaterial: Kieselgel Woelm, Korngröße 0.05–0.2 mm. IR-Spektren: Beckman IR-20 A. NMR-Spektren: Varian EM 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 MHz). Elementaranalysen: Perkin Elmer 240 Elemental Analyzer.

Ausgangsmaterialien: Die substituierten Cycloheptatriene **9b**³³⁾, **9c**³⁴⁾ und **9d**³⁵⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Die Synthese von **9e** durch Carbenaddition an Benzol ist unergiebig (6%)³⁶⁾; wir haben daher die nachstehende Synthese durch Michaelis-Arbusov-Reaktion ausgearbeitet.

1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl-diphenylphosphanoxid (9e): 4.28 g (25 mmol) Tropyliumbromid³⁷⁾ in 80 ml absol. Acetonitril werden unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man innerhalb von 15 min 5.41 g (25 mmol) Methoxydiphenylphosphan. Nach weiteren 30 min bei Rückflußtemp. läßt man abkühlen und entfernt das Lösungsmittel bei 14 Torr. Der dunkelbraune Rück-

stand wird aus Ethylacetat umkristallisiert, worauf man 5.20 g (71%) schwachgelbes **9e** vom Schmp. 152–153 °C erhält.

$C_{19}H_{17}OP$ (292.3) Ber. C 78.07 H 5.86 Gef. C 77.8 H 5.83

Diels-Alder-Addukte **10** (allgemeine Vorschrift)

Die Lösung von 3.5 g (20 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁰) in 30 ml Aceton wird bei 0 °C zu 20 mmol des Cycloheptatriens **9b–e**, resp., in 20 ml Ether getropft. Nachdem etwa die Hälfte zugegeben ist, beginnt die Kristallisation. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 30 min, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den Rückstand um. Man erhält so:

anti-3-Methyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäure-phenylimid (10b): Ausb. 96%; Schmp. 166–168 °C (Zers.), aus Ethanol/Ether.

$C_{16}H_{15}N_3O_2$ (281.3) Ber. C 68.31 H 5.37 N 14.94 Gef. C 68.1 H 5.41 N 15.2

anti-3-Isopropyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäure-phenylimid (10c): Ausb. 95%; Schmp. 156–158 °C (Zers.), aus Aceton/Ethanol.

$C_{18}H_{19}N_3O_2$ (309.4) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58 Gef. C 69.8 H 6.19 N 13.7

anti-3-Phenyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäure-phenylimid (10d): Ausb. 98%; Schmp. 200–203 °C (Zers.), aus Dichlormethan/Ether (Lit.¹¹) 189–190 °C).

$C_{21}H_{17}N_3O_2$ (343.4) Ber. C 73.45 H 4.99 N 12.35 Gef. C 73.2 H 5.04 N 12.3

anti-3-Diphenylphosphoryl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäure-phenylimid (10e): Ausb. 90%; Schmp. 217–218 °C (Zers.), aus Ethanol/Ether.

$C_{27}H_{22}N_3O_3P$ (467.5) Ber. C 69.37 H 4.74 N 8.99 Gef. C 68.9 H 4.95 N 9.0

IR- und ¹H-NMR-Daten der Diels-Alder-Addukte stehen in Tab. 1.

Δ^1 -Pyrazoline **11b–e** und **22**

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol des jeweiligen Diels-Alder-Addukts **10** in 100 ml Dimethylformamid werden mit überschüssigem Diazoalkan (aus 98 mmol *N*-Alkyl-*N*-nitrosoharnstoff) in 70 ml Ether versetzt und 8–12 d im Dunkeln stehengelassen. Das ausgefallene Pyrazolin wird abgesaugt und mit viel Ether gewaschen. Das Filtrat wird mit 600 ml Ether verdünnt und 2 h bei –20 °C belassen, wobei weiteres Pyrazolin auskristallisiert. Auf diesem Wege wurden erhalten:

anti-9-Methyl-3,4,11,12-tetraza-exo,endo-tetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-11,12-dicarbonsäure-phenylimid (11b): Ausb. 92%, Schmp. 192–194 °C (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_5O_2$ (323.4) Ber. C 63.15 H 5.30 N 21.66 Gef. C 62.7 H 5.36 N 21.5

anti-9-Isopropyl-3,4,11,12-tetraza-exo,endo-tetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-11,12-dicarbonsäure-phenylimid (11c): Ausb. 80%, Schmp. 195–198 °C (Zers.).

$C_{19}H_{21}N_5O_2$ (351.4) Ber. C 64.94 H 6.02 N 19.93 Gef. C 64.4 H 6.14 N 20.0

anti-9-Phenyl-3,4,11,12-tetraza-exo,endo-tetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-11,12-dicarbonsäure-phenylimid (11d): Ausb. 84%, Schmp. 240–245 °C (Zers.).

$C_{22}H_{19}N_5O_2$ (385.4) Ber. C 68.56 H 4.97 N 18.17 Gef. C 68.7 H 5.16 N 17.6

anti-9-Diphenylphosphoryl-3,4,11,12-tetraza-exo,endo-tetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-11,12-dicarbonsäure-phenylimid (11e), das mit 0.5 mol Dimethylformamid kristallisiert; Ausb. 66%, Schmp. 247 °C (Zers., bei 214 °C Erweichung).

$C_{28}H_{24}N_5O_3P \cdot 0.5 DMF$ (546.0) Ber. C 64.84 H 5.08 N 14.10 Gef. C 64.9 H 5.24 N 13.9

5-Methyl-3,4,11,12-tetraza-exo,endo-tetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-11,12-dicarbonsäure-phenylimid (22): Ausb. 62%, Schmp. 215–220 °C (Zers.).

C₁₇H₁₇N₃O₂ (323.4) Ber. C 63.15 H 5.30 N 21.66 Gef. C 62.8 H 5.41 N 21.6

IR- und ¹H-NMR-Daten siehe Tab. 3.

Δ²-Pyrazoline 12b und 12e: Jeweils 50 mg der *Δ¹-Pyrazoline 11b* oder *11e* wurden in 0.5 ml nicht säurefreiem CDCl₃ gelöst und im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 30 min auf 60 °C erwärmt. Dabei erfolgt vollständige Umlagerung zu den *Δ²-Pyrazolinen 12b* oder *12e*, welche nur NMR-spektroskopisch identifiziert wurden (siehe Tab. 3).

Photolysen der *Δ¹-Pyrazoline 11b – e* und *22*

Photolyse von 11b: 2.0 g (6.2 mmol) *11b* werden in 40 ml Acetonitril suspendiert und 24 h in der Siedehitze bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgedampft. Der Rückstand wird an 240 g Kieselgel mit 1400 ml Chloroform/Ether (4:1) aufgetrennt, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.40 g (22%) eines Gemischs aus *anti-3,8-Dimethyl-6,7-diaza-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäure-phenylimid (14b)* und *13b* im Verhältnis 7:3 (NMR-spektroskopisch). NMR-Daten von *14b* siehe Tab. 2.

b) 0.32 g (18%) *anti-3-Methyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-phenylimid (13b)*; aus Ether farblose Plättchen vom Zers.-P. 142–144 °C. IR- und NMR-Daten siehe Tab. 4.

C₁₇H₁₇N₃O₂ (295.3) Ber. C 69.14 H 5.80 N 14.23 Gef. C 69.2 H 5.83 N 14.5

Photolyse von 11c: 1.5 g (4.3 mmol) *11c* werden in 40 ml Acetonitril suspendiert und 24 h in der Siedehitze bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zur Abtrennung von polymerem Material über 30 g Kieselgel mit 200 ml Chloroform/Ether (4:1) chromatographiert. Das Eluat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in heißem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisieren 0.41 g (29%) *anti-3-Isopropyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-phenylimid (13c)* als farblose Nadeln vom Zers.-P. 163–164 °C. IR- und NMR-Daten siehe Tab. 4.

C₁₉H₂₁N₃O₂ (323.4) Ber. C 70.57 H 6.55 N 12.99 Gef. C 70.3 H 6.58 N 13.1

Nach Einengen des Filtrats verbleiben 0.83 g eines kristallinen Gemischs, das vorwiegend aus *13c* und dem Olefin *14c* (NMR: δ 1.83, d mit *J* = 1.8 Hz, CH₃ an C-8; δ 5.70 doppeltes m, olefinisches H) besteht. Durch präp. HPLC (LiChrosorb Si 60, 7 μm, konstanter Fluß 5 ml/min, Eluieren mit Chloroform/Ether (1:1)) konnte dieses jedoch nicht quantitativ getrennt werden.

Photolyse von 11d: a) in Benzol: 2.6 g (6.7 mmol) *11d* in 200 ml siedendem Benzol werden 8 h bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand in 20 ml Chloroform aufgenommen. Dabei bleiben 0.60 g (23%) unverändertes *11d* ungelöst, die abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen werden. Das Filtrat wird an 250 g Kieselgel mit 1500 ml Chloroform/Ether (4:1) chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

α) 0.04 g (4.3%) *9d*;

β) 1.4 g eines Gemischs aus *14d*, *13d* und vermutlich *15*. Eine weitere Auftrennung gelingt durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck GF 254; Entwickeln mit Chloroform):

β₁) 0.70 g eines Gemischs aus *14b* und vermutlich *15*. Die NMR-Daten für *14b* stehen in Tab. 2. Der Hinweis auf *15* ergibt sich aus einem Pseudotriplett bei δ 6.20 im NMR-Spektrum. Alle anderen Signale sind durch die entsprechenden von *14b* überlagert (Integration).

β_2) 0.27 g (15%, bezogen auf umgesetztes **11d**) *anti-3-Phenyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-phenylimid (13d)*; aus Aceton/Ether farbloses Kristallpulver vom Zers.-P. 203–205°C. IR- und NMR-Daten siehe Tab. 4.

$C_{22}H_{19}N_3O_2$ (357.4) Ber. C 73.93 H 5.36 N 11.76 Gef. C 73.3 H 5.37 N 12.0

b) in *Acetonitril*: 0.50 g (1.3 mmol) **11d** in 40 ml siedendem Acetonitril werden 12 h bestrahlt. Die Lösung wird zur Abtrennung von Polymeren über 30 g Kieselgel filtriert. Nach Einengen verbleiben 0.24 g eines Gemischs, das durch HPLC (LiChrosorb Si 60, 7 μ m, konstanter Fluß 2 ml/min, Eluieren mit Chloroform/Ether (1:1)) aufgetrennt wird.

α) 0.05 g (11%) Tetracyclus **13d**;

β) 0.15 g (32%) Olefin **14d**; aus Ethanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 193°C, verunreinigt mit ca. 9 mol-% **15** (NMR-Integration).

$C_{22}H_{19}N_3O_2$ (357.4) Ber. C 73.93 H 5.36 N 11.76 Gef. C 71.4 H 5.24 N 11.4

Photolyse von 11e: 1.0 g (1.8 mmol) **11e** in 40 ml siedendem Benzol werden 36 h bestrahlt. Dann wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 30 ml heißem Ethanol digeriert. Bei Raumtemp. kristallisieren 0.51 g (59%) *anti-3-Diphenylphosphoryl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-phenylimid (13e)* als feine farblose Nadeln vom Zers.-P. 304–306°C. IR- und NMR-Daten siehe Tab. 4.

Filtrat und Mutterlauge vom umkristallisierten **13e** werden vereinigt und konzentriert. Durch präp. DC (Kieselgel Merck GF 254, zweimaliges Entwickeln mit Ethylacetat) erhält man:

a) 0.15 g (17%) *anti-3-Diphenylphosphoryl-8-methyl-6,7-diaza-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,7-dicarbonsäure-phenylimid (14e)*; aus Aceton farblose Nadeln vom Zers.-P. 298–301°C; IR und NMR siehe Tab. 4;

b) weitere 0.05 g **13e**; insgesamt 0.55 g (65%).

$C_{28}H_{24}N_3O_3P$ (481.5) Ber. C 69.85 H 5.02 N 8.73 **13e**: Gef. C 68.8 H 5.11 N 8.8
14e: Gef. C 69.1 H 5.12 N 8.8

Photolyse von 22: 1.40 g (4.3 mmol) **22** werden in 30 ml siedendem Benzol 7 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 1.00 g (79%) *anti-7-Methyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decan-9,10-dicarbonsäure-phenylimid (23)* als blaßgelbe Nadeln vom Zers.-P. 167–170°C. IR- und NMR-Daten siehe Tab. 4.

$C_{17}H_{17}N_3O_2$ (295.3) Ber. C 69.14 H 5.80 N 14.23 Gef. C 69.1 H 5.87 N 14.3

Kupfer(I)-chlorid-Komplexe

Allgemeine Vorschrift: 5.1 mmol des jeweiligen Tetracyclus **13b**, **c**, **d** oder **23** und 2.86 g (51 mmol) Kaliumhydroxid in 90 ml Isopropylalkohol werden unter N_2 -Atmosphäre 90 min zum Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf $-20^\circ C$ ab und stellt mit 1 N HCl etwa pH 3 ein. Anschließend gibt man eine Lösung von 2.75 g (17.8 mmol) Kupfer(II)-chlorid in 20 ml Wasser zu, worauf sofort die Abscheidung des ziegelroten Kupfer(I)-chlorid-Komplexes beginnt. Man rührt weitere 2 h bei Raumtemp., saugt ab und wäscht die Verbindung nacheinander mit Wasser, wenig Methanol und Ether.

anti-3-Methyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en-Kupfer(I)-chlorid (16b): Ausb. 82%, Schmp. 120–123°C (Zers.).

anti-3-Isopropyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en-Kupfer(I)-chlorid (16c): Ausb. 90%, Schmp. 110–115°C (Zers.).

anti-3-Phenyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en-Kupfer(I)-chlorid (16d): Ausb. 67%, Schmp. 113–116°C (Zers.).

anti-7-Methyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en-Kupfer(I)-chlorid (**24** · CuCl): Ausb. 72%, Schmp. 137–140°C (Zers.).

Homotropilidene

endo-8-Methylhomotropiliden/cis-4-Methylhomotropiliden (**18** = **18'**): 3.6 mmol Kupfer(I)-chlorid-Komplex **16b** werden in 30 ml Ether suspendiert und tropfenweise mit 10proz. wäßrigem Ammoniak versetzt, bis die ziegelrote Farbe von **16b** verschwunden ist. Die Etherschicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen und dann über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C/80 Torr bleibt *anti-3-Methyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en* (**17b**) als gelblicher Feststoff zurück, der sich bei Raumtemp. langsam unter N₂-Entwicklung zersetzt; Ausb. 85%, Zers.-P. 55–58°C. Beim Erhitzen von **17b** in Substanz auf 60°C in N₂-Atmosphäre erfolgt stürmische N₂-Entwicklung. Nachfolgende Kugelrohrdestillation bei 85°C/40 Torr liefert das Homotropiliden **18b** = **18'b** mit 92% Ausb. – IR (Film): 3002, 2966, 2945, 2918, 2893, 1662, 1452, 1440, 1374 cm⁻¹.

C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 88.57 H 9.87

endo-8-Isopropylhomotropiliden (**18c**): 1.02 g (3.6 mmol) **16c** werden behandelt wie für **16b** angegeben. Beim Entfernen des Ethers bei 0°C/80 Torr zersetzt sich die Diazaverbindung **17c** unter stürmischer N₂-Entwicklung. Nach Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 80°C/15 Torr erhält man 0.48 g (90%) Homotropiliden **18c**. – IR (Film): 3002, 2956, 2863, 1663, 1456, 1357 cm⁻¹.

C₁₁H₁₆ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 87.8 H 10.69

endo-8-Phenylhomotropiliden/cis-4-Phenylhomotropiliden (**18d** = **18'd**): 1.12 g (3.6 mmol) **16d** werden behandelt wie für **16b** angegeben. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Ether/Pentan (1:2) umkristallisiert, wobei man 0.47 g (62%) *anti-3-Phenyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en* (**17d**) als blaßgelbe Nadeln vom Zers.-P. 65°C erhält. Wegen der Thermolabilität wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

0.40 g (1.9 mmol) **17d** werden in 5 ml Chloroform 90 min auf 55°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 110°C/0.03 Torr liefert 0.20 g (58%) **18d** = **18'd** als klare Flüssigkeit, die nach mehreren Tagen bei –25°C erstarrt: blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 75°C. – IR (Film): 3060, 3012, 1659, 1601, 1496, 1452, 1443 cm⁻¹.

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.4 H 7.79

exo-8-Methylhomotropiliden/trans-4-Methylhomotropiliden (**25** = **25'**): 0.89 g (3.6 mmol) Kupferchlorid-Komplex **24** · CuCl werden wie für **16b** beschrieben umgesetzt. Nach Entfernen des Ethers verbleiben 0.43 g (81%) *anti-7-Methyl-9,10-diaza-endo,exo-tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]dec-9-en* (**24**) vom Zers.-P. 63–65°C. Bereits bei Raumtemp. zersetzt sich **24** langsam zu **25**.

0.42 g (2.8 mmol) **24** werden unter Stickstoff auf 60°C erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wird im Kugelrohr bei 85°C/40 Torr destilliert. Man erhält 0.32 g (93%) farbloses Homotropiliden **25** = **25'**. – IR (Film): 3002, 2966, 2945, 2918, 2893, 1662, 1452, 1440, 1374 cm⁻¹. Wegen Gewichtsabnahme beim Einwiegen konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.

Die Homotropilidene **18b** = **18'b**, **18c** und **25** = **25'** zersetzen sich beim Aufbewahren bei –20°C schon nach drei Tagen merklich.

1) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).

2) L. Birladeanu, D. L. Harris und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6387 (1970).

3) H. Dürr, R. Sergio und G. Scheppers, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 63 (1970).

4) R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **108**, 2708 (1975).

- 5) ^{5a)} H. Kessler und W. Ott, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1383. – ^{5b)} H. Kessler und W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5014 (1976).
- 6) R. Dyllick-Brenzinger, J. F. M. Oth, H. D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3907.
- 7) ^{7a)} P. J. v. Vuuren, R. J. Fletterick, J. Meinwald und R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4394 (1971). – ^{7b)} B. Decock-Le Révérend und M. Durand, *C. R. Acad. Sci., Sér. C* **280**, 209 (1975). – ^{7c)} B. Decock-Le Révérend, M. Durand und R. Merenyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, II, 369. – ^{7d)} G. Maas und M. Regitz, *Chem. Ber.* **111**, 1733 (1978).
- 8) S. C. Clarke und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **27**, 3555 (1971).
- 9) ^{9a)} J. Haywood-Farmer, R. E. Pincock und J. I. Wells, *Tetrahedron* **22**, 2007 (1966). – ^{9b)} S. C. Clarke, K. J. Frayne und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **25**, 1265 (1969).
- 10) R. C. Cookson, S. Gilani und J. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1906.
- 11) W. Adam, M. Balci und B. Pietrzak, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6285 (1979).
- 12) ^{12a)} R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 633 (1963). – ^{12b)} M. Franck-Neumann und M. Sedrati, *Angew. Chem.* **86**, 673 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 606 (1974). – ^{12c)} H. J. Callot und C. Benezra, *Can. J. Chem.* **50**, 1078 (1972); **52**, 66 (1974). – ^{12d)} M. Franck-Neumann und M. Sedrati, *Org. Magn. Reson.* **5**, 217 (1973).
- 13) Übersichtsartikel über die N₂-Abspaltung aus cyclischen Azoalkanen: ^{13a)} H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **89**, 876 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 835 (1977). – ^{13b)} P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80**, 99 (1980).
- 14) J. K. Kettenring, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1979.
- 15) H.-D. Scharf und J. Mattay, *Chem. Ber.* **111**, 2206 (1978).
- 16) ^{16a)} N. J. Turro, K.-C. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu und B. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 555. – ^{16b)} P. S. Engel, C. J. Nalepa, R. H. Leckonby und W.-K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6435 (1979). – ^{16c)} N. J. Turro, J.-M. Liu, H.-D. Martin und M. Kunze, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1299. – ^{16d)} H. Quast, A. Fuß und A. Heublein, *Angew. Chem.* **92**, 55 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 49 (1980).
- 17) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **83**, 595 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 529 (1971).
- 18) G. W. Griffin, *Angew. Chem.* **83**, 604 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 537 (1971).
- 19) D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7465 (1974).
- 20) Dissertation A. Steigel 1971, T. Troll 1971, H. D. Fühlhuber 1977, alle Univ. Regensburg.
- 21) C. Gousetis, Dissertation, Univ. Regensburg 1978.
- 22) Beispiele für den enormen geschwindigkeitssteigernden Einfluß eines *anti*-ständigen Cyclopropanrings auf die N₂-Abspaltung cyclischer Azoalkane finden sich in: ^{22a)} E. L. Allred, J. C. Hinshaw und A. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3382 (1969). – ^{22b)} E. L. Allred und J. C. Hinshaw, *Chem. Commun.* **1969**, 1021. – ^{22c)} E. L. Allred und A. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1300 (1971). – Eine *syn*-Anordnung beschleunigt die N₂-Abspaltung hingegen nicht: ^{22d)} E. L. Allred und K. J. Voorhees, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 620 (1973).
- 23) J. A. Berson und S. S. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 777 (1969).
- 24) W. R. Roth und M. Martin, *Liebigs Ann. Chem.* **702**, 1 (1967).
- 25) H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972).
- 26) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 91, Thieme, Stuttgart 1973.
- 27) L. A. Paquette, D. R. James und G. H. Birnberg, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7454 (1974).
- 28) H. Günther und J. Ulmen, *Chem. Ber.* **108**, 3132 (1975).
- 29) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1645 (1970).
- 30) H. Kessler, W. Ott, H. J. Lindner, H. G. v. Schnering, E.-M. Peters und K. Peters, *Chem. Ber.* **113**, 90 (1980).
- 31) H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, *Chem. Ber.* **108**, 3141 (1975).
- 32) H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippossian, *Chem. Ber.* **107**, 1971 (1974).
- 33) E. Abel, M. A. Bennet, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. I* **1958**, 4561.
- 34) H. Kessler, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/1d, S. 301, 326, Thieme, Stuttgart 1972.
- 35) A. P. ter Borg und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 741 (1963).
- 36) H. Scherer, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1971.
- 37) W. v. E. Doering und L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).