

Unterschiedliche [4 + 2]-Cycloaddukte aus 7,7-Difluor- und 7,7-Dialkoxy-1,3,5-cycloheptatrienen mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion^{1,2)}

Günther Welt, Elisabeth Wolf, Peter Fischer* und Baldur Föhlich*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 22. Februar 1982

4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) bildet mit 7,7-Difluor-, 7,7-Dimethoxy-, 7,7-(Trimethylenedioxy)- und 7,7-(Ethylendioxy)-1,3,5-cycloheptatrien (**1c**–**f**) 1:1-Cycloaddukte unterschiedlicher Struktur. Nach ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren besitzen die Cycloaddukte aus **1d**, **e** und dem unsubstituierten Cycloheptatrien eine Struktur, die sich vom Norcaradien-Valenztautomeren (**2a**, **d**, **e**) durch [4 + 2]-Cycloaddition ableiten läßt (NCD-Typ, **4**). Bei **1c**, **f** und beim Tropon dagegen erfolgt [4 + 2]-Cycloaddition an C-1/C-4 des Cycloheptatrien-Skeletts: es entstehen Addukte vom CHT-Typ **3**.

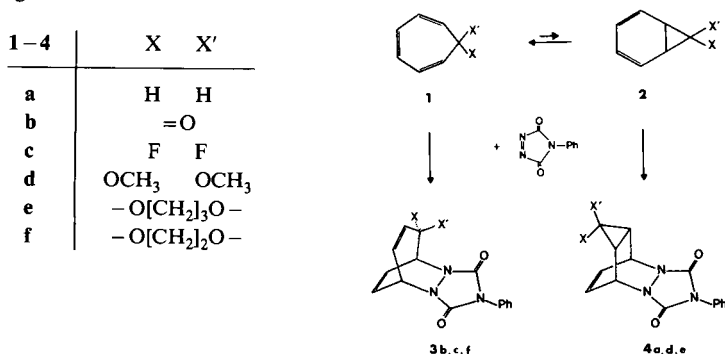
[4 + 2] Cycloadducts with Alternate Structure from 7,7-Difluoro- and 7,7-Dialkoxy-1,3,5-cycloheptatrienes and 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione^{1,2)}

With 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTAD), 7,7-difluoro-, 7,7-dimethoxy-, 7,7-(trimethylenedioxy)- and 7,7-(ethylenedioxy)-1,3,5-cycloheptatriene (**1c**–**f**) form 1:1 cycloadducts of different structure. For the cycloadducts from **1d**, **e** and cycloheptatriene itself, ¹³C and ¹H NMR spectra establish a structure formally derived from the norcaradiene valence tautomer (**2a**, **d**, **e**) by [4 + 2] cycloaddition (NCD-type, **4**). **1c**, **f** and tropone, on the other hand, undergo [4 + 2] cycloaddition at C-1/C-4 of the cycloheptatriene skeleton, yielding adducts of the CHT-type **3**.

1,3,5-Cycloheptatrien (**1a**) setzt sich mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) zum Tricyclus **4a** um³⁾; dies kann als [4 + 2]-Cycloaddition von PTAD an das zu **1a** valenztautomere, wesentlich reaktivere Norcaradien (**2a**) betrachtet werden⁴⁾. Das Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht läßt sich, wie in den letzten Jahren experimentell⁵⁾ und MO-theoretisch^{6–8)} gezeigt wurde, durch Substituenten in der 7-Stellung des Cycloheptatriens stark beeinflussen. Dennoch liefern 7-monosubstituierte Cycloheptatriene, unabhängig vom elektronischen Charakter der Substituenten (CN, CHO, CO₂CH₃, C₆H₅, CH₃, OCH₃), mit PTAD ausschließlich „Norcaradien-Addukte“ des Typs **4**⁹⁾. Lediglich von Tropon (**1b**), wo die C=O-Funktion die Bildung des Norcaradien-Tautomeren **2b** erschwert, konnte bislang mit PTAD ein „Cycloheptatrien-Addukt“ des Strukturtyps **3** isoliert werden¹⁰⁾.

Aus der Reihe der in 7-Stellung zweifach elektronegativ substituierten Cycloheptatrien-Derivate haben wir kürzlich durch Kronenether-katalysierte Umsetzung von Chlortropylium-chlorid mit Natriumfluorid das 7,7-Difluor-1,3,5-cycloheptatrien (**1c**) dargestellt¹⁾; der geminale Einbau der beiden Fluoratome in 7-Stellung ist durch

^{13}C -NMR eindeutig gesichert¹⁾. Da **1c** bis jetzt aber nicht isoliert, sondern lediglich in Lösung gehandhabt werden konnte, versuchten wir, für einen chemischen Strukturbeweis die Verbindung als Cycloaddukt an Ethentetracarbonitril (TCNE) und PTAD abzufangen.



Bei der Einwirkung einer Tetrahydrofuran-Lösung von TCNE auf **1c** in Dichlormethan verfärbte sich die Reaktionslösung tief dunkel, doch ließen sich keine definierten Produkte isolieren. Bei der Umsetzung von **1c** mit PTAD dagegen erhielten wir zwei kristalline Produkte (Verhältnis ca. 1:2), von denen sich das in geringerer Menge anfallende als identisch mit dem bekannten Cycloaddukt des Tropons (**3b**)¹⁰⁾ erwies; dieses muß durch partielle Hydrolyse von **1c** entstanden sein¹¹⁾. Das Hauptprodukt ist durch Elementaranalyse und MS als 1:1-Addukt von **1c** an PTAD ausgewiesen und besitzt aufgrund der NMR-Spektren gleichfalls Cycloheptatrien-Addukt-Struktur (**3c**).

Für ein Norcaradien-Addukt (**4c**) wären wegen der Spiegelsymmetrie nur neun Kohlenstoffresonanzen zu erwarten; das ^{13}C -NMR des Cycloaddukts zeigt jedoch dreizehn Signale (Tab. 1). Sechs davon sind dem *N*-Phenyltriazolidin-Baustein zuzuordnen; von den restlichen sieben, zum ursprünglichen CHT-Gerüst gehörigen Signalen erscheinen sechs durch Kopplung zu den beiden Fluoratomen aufgespalten (Zuordnung und Diskussion der Spektren s. u.). Im Protonenspektrum fehlen ebenfalls jegliche Hinweise auf Molekülsymmetrie. Es wird durch die H,F-Kopplungen zusätzlich kompliziert (8-Spin-System), läßt sich aber numerisch analysieren (Tab. 2), wobei volle Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum erzielt wird^{2a)}. Die einzelnen Verschiebungen, H,H- und H,F-Kopplungskonstanten sind beweisend für die Struktur **3c**; sie stehen in Einklang mit den Werten für das Tropon-Addukt **3b**¹⁰⁾, dessen Spektrum¹²⁾ wir zum Vergleich erneut vermessen und berechnet haben (s. Tab. 2).

Daß Difluorcycloheptatrien **1c** kein Norcaradien(NCD)-Addukt vom Typ **4**, sondern ausschließlich das CHT-Addukt **3c** bildet, steht in Einklang mit der Theorie von *Hoffmann* und *Günther*^{6,7)}, wonach 7-ständiges Fluor die gegenüberliegende Bindung des Cyclopropanringes schwächt¹³⁾ und so das Norcaradien destabilisiert. Eine Parallele dazu zeigt das *Cope*-Valenztautomerie-Gleichgewicht überbrückter Homotropilidene, wo der Fluorsubstituent gleichfalls die Cyclopropanstellung meidet, wie am Beispiel des Fluorbullvalens und Fluorsemibullvalens gezeigt wurde^{14,15)}. Obwohl nach der Theorie^{6,7)} auch Alkoxygruppen an C-7 das Norcaradien-Tautomere destabilisieren sollten, bildet 7-Methoxycycloheptatrien mit PTAD ausschließlich das NCD-Addukt⁹⁾.

7,7-Dimethoxycycloheptatrien (**1d**) verhält sich ebenso und reagiert mit PTAD zum Addukt **4d**; im NMR-Spektrum des rohen Reaktionsgemisches findet sich kein Hinweis auf Cycloaddukte anderer Struktur (z. B. **3d**). [Reaktion mit TCNE (3 d in THF) liefert bei **1d** ebenfalls kein Cycloaddukt.]

Den augenfälligsten Beweis für die symmetrische NCD-Struktur (**4d**) des Addukts liefert das Protonenspektrum, das drei weit separierte, in sich jeweils symmetrische Subspektren aufweist; die Analyse des zugrundeliegenden AA'MM'XX'-Spinsystems (Tab. 2) wird nachstehend im Detail erörtert. Im ^{13}C -NMR (Tab. 1) erscheinen, neben zwei Signalen für die (anisochronen) Methoxygruppen, nur die aufgrund der C_2 -Symmetrie erwarteten neun Linien, wobei die Cyclopropanteilstruktur im NCD-Gerüst durch das stark hochfeldverschobene C-8,10-Signal (23.5 ppm) zusätzlich erhärtet wird.

Auch die spirocyclischen Tropon-acetale **1e** und **1f** reagieren, wie am Verschwinden der roten Farbe der Azoverbindung erkennbar, bei Raumtemperatur in 30–90 min mit PTAD. Die Reaktionslösung des Trimethylenacetals **1e** (in CDCl_3) wurde NMR-spektroskopisch untersucht: die weitgehende Identität der ^{13}C - wie der ^1H -Signalmuster (Tabb. 1, 2) mit denen des Dimethoxycycloheptatrien-Addukts **4d** zeigt klar, daß auch **1e** mit PTAD ein Norcaradien-Addukt bildet (**4e**). Allerdings konnte die Verbindung nicht isoliert werden, da sie sich auch bei vorsichtigstem Abziehen des Lösungsmittels unter Aufschäumen zersetzte.

Aus der Umsetzung des Dimethylenacetals **1f** mit PTAD andererseits konnten wir in guter Ausbeute ein Cycloaddukt isolieren, dessen ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten zweifelsfrei belegen (Tabb. 1, 2), daß diesem Produkt die CHT-Struktur (**3f**) zukommt.

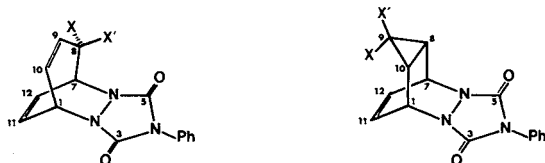
NMR-Spektroskopische Struktursicherung der Cycloaddukte 3 und 4

Die N(4)-Phenyl- ^{13}C -Resonanzen sind für alle sechs Cycloaddukte – gleich welcher Struktur – weitgehend lagekonstant und so leicht zuzuordnen. Ebenfalls eindeutig ist bei den NCD-Addukten **4a**, **d**, **e** aufgrund der weiten Separierung die Signalzuordnung für die Paare C-1,7, C-8,10 und C-11,12 (Tab. 1). Die nahezu identischen δ -Werte für C-8,10 im Dimethoxy- und Trimethylenedioxy-Derivat (**4d**, **e**) zeigen, daß die spirocyclische Acetalstruktur den Dreiring sterisch nicht zusätzlich belastet. Die leichte Tieffeldverschiebung für C-11,12 in der Reihe **4a** → **4d** → **4e** andererseits spiegelt wohl die zunehmende Wechselwirkung zwischen der C=C-Doppelbindung und den geminalen Alkoxyresten.

Bei den Addukten mit CHT-Struktur **3** gehen wir von der 8,8-Difluor-Verbindung (**3c**) aus, deren numerisch deutlich abgestufte ^{13}C , ^{19}F -Kopplungen (s. Tab. 1) eine klare Zuordnung erlauben, so z. B. bei der Differenzierung zwischen den beiden Brückenkopf-Atomen C-7 ($^2J = 31.2, 34.2$ Hz) und C-1 ($^4J < 1.5$ Hz). Innerhalb der C_3 -Brücke [$-\text{C}^8\text{F}_2 - \text{C}^9 = \text{C}^{10} -$] entsprechen die Kopplungskonstanten numerisch recht genau den Werten im strukturanalogen 7,7-Difluorcycloheptatrien (**1c**)¹⁾; die effektive Triplettaufspaltung ($J_{\text{FA}} \approx J_{\text{FB}}$) deutet auf weitgehend symmetrische Orientierung der beiden Fluoratome F_A, F_B bezüglich des Fragments $\text{C}^9 - \text{C}^{10} - \text{C}^1$. C-12 dagegen, zu dem F_A und F_B synklinall bzw. antiperiplanar stehen, weist zwei deutlich unterschiedliche 3J -Kopplungen auf (4 bzw. 2 Hz)¹⁶⁾.

Die weite Separierung der C-11/C-12-Resonanzen (10–13 ppm) in allen drei CHT-Addukten fällt auf, doch erscheinen auch die beiden Carbonyl-Resonanzen des Triazolidinrings deutlich aufgespalten. Ihre Hochfeldverschiebung um 5–7 ppm gegenüber den NCD-Addukten könnte auf eine höhere Mesomeriebeteiligung der freien Elektronenpaare der Amidstickstoffe deuten. [Die übrigen Signale von **3b**, **f** in Tab. 1 werden in Analogie zu **3c** zugeordnet.]

Tab. 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (δ_{TMS} [ppm]) der Cycloaddukte **3** und **4** (0.5 M in CDCl_3 , 30°C)^{a)}



	3c	3b	3f	4a	4d	4e
X, X'	F, F	= O	-O[CH ₂] ₂ O-	H, H	OCH ₃ , OCH ₃	-O[CH ₂] ₃ O-
C-1	47.99	51.42	47.92	53.65	51.68	51.53
C-3 (C=O)	152.47	152.37	151.92	156.69	157.06	157.01
C-5 (C=O)	150.92	151.76	150.12	156.69	157.06	157.01
C-7	56.59 ^{b)}	63.56	56.72	53.65	51.68	51.53
C-8	115.53 ^{b)}	188.43	105.14	6.20	23.49	23.37
C-9	127.61 ^{b)}	130.82	130.31 ^{d)}	8.28	93.96	91.82
C-10	133.55 ^{b)}	143.38	132.14 ^{d)}	6.20	23.49	23.37
C-11	137.44 ^{b)}	136.22	136.44	125.16	126.91	127.44
C-12	124.31 ^{b)}	124.24	126.27	125.16	126.91	127.44
X, X' :	- ^{c)}	-	OCH ₂ 66.06 OCH ₂ ' 64.84	-	OCH ₃ 52.64 OCH ₃ ' 53.57	OCH ₂ 65.79 OCH ₂ ' 65.47 CH ₂ 25.14
<i>N(4)-Phenyl:</i>						
C-1'	131.40	131.24	131.72	131.52	131.43	131.19
C-2',6'	125.56	125.43	125.59	125.51	125.49	125.54
C-3',5'	129.19	129.19	129.03	129.04	129.03	129.11
C-4'	128.42	128.48	128.06	128.14	128.19	128.30

^{a)} Aufnahmezeiten: Pulsbreite 3 μs (25° flip angle), 16 k Interferogramme, spektrale Breite 5952.3809 Hz, digitale Auflösung ± 0.03 ppm. – ^{b)} Durch C,F-Kopplung in Dublett von Dubletts bzw. Triplett aufgespalten (numerische Werte aus einem Spektrum geringerer spektraler Breite): $^2J(\text{C-7}, F_A/F_B)$ 34.2, 31.2 Hz; $^1J(\text{C-8}, F_A/F_B)$ -242.0, -239.8 Hz; $^2J(\text{C-9}, F_A/F_B)$ 29.8 Hz; $^3J(\text{C-10}, F_A/F_B)$ 11.6 Hz; $^4J(\text{C-11}, F_A/F_B)$ 2.2 Hz; $^3J(\text{C-12}, F_A/F_B)$ 4.1, 1.9 Hz. – ^{c)} ^{19}F -NMR: δ -20.2 (relativ zu $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ als externem Standard); die Signale der prinzipiell anisochronen Fluorkerne F_A, F_B erscheinen nicht aufgelöst. – ^{d)} Zuordnung nicht eindeutig gesichert.

Die numerische Analyse der hochaufgelösten ^1H -NMR-Spektren (s. Tab. 2) ermöglicht gleichfalls eine Reihe von Strukturaussagen über die Cycloaddukte. So erscheint das Dihydrotrapon-Gerüst im CHT-Addukt **3b**¹⁷⁾ durch den Einbau der 1,7-Diazabrücke kaum verzerrt, denn von den beiden olefinischen Kopplungskonstanten hat $^3J(9\text{-H}, 10\text{-H})$ den $^3J_{\text{cis}}$ -Wert von Crotonestern, $^3J(11\text{-H}, 12\text{-H})$ entspricht genau der

Vicinalkopplung im strukturanalogen Cyclohexen¹⁸). Gerade diese cyclo-olefinischen ³J-Kopplungen werden durch zusätzliche Ringspannung, d. h. Änderung der Valenzwinkel deutlich verkleinert (z. B. auf 5–6 Hz im Norbornen-System). Den nahezu identischen Werten für die ³J-Kopplungen des Brückenkopfwasserstoffs 1-H zu den beiden Olefinprotonen 10- und 11-H ebenso wie für die Vicinalkopplung des anderen Brückenkopf-H-Atoms, ³J(7-H,12-H), entsprechen annähernd Torsionswinkel um 0°; dies läßt sich auch am Dreiding-Modell ablesen. Für die beiden Allylkopplungen über die C¹¹=C¹²-Doppelbindung hinweg, ⁴J(1-H,12-H) und ⁴J(7-H,11-H), ist der allylische Torsionswinkel Θ dann gleichfalls $\approx 0^\circ$, so daß der Anteil des σ - π -Mechanismus an der Kopplung vernachlässigbar wird und der positive $J(\sigma)$ -Beitrag, für den hier ein optimaler w -Pfad vorliegt, voll durchschlägt^{18,19}). Dementsprechend liegen die drei Allylkopplungen in **3b** auch alle am oberen (positiven) Ende der Werteskala für ⁴J_{allyl}.

Die Änderungen der ¹H-Verschiebungen beim Dimethylenacetal **3f** gegenüber **3b** liegen im Rahmen dessen, was für den Wegfall von -M-Effekt und Anisotropie der C=O-Funktion zu erwarten ist.

Bei den Kopplungen muß die Erhöhung der ⁴J(σ)-Kopplung (7-H,9-H) hervorgehoben werden, die sich im Fluorderivat **3c** noch verstärkt. Beide Vicinalkopplungen der Brückenkopfprotonen zu den Protonen der Ethenobrücke C¹¹=C¹² verringern sich um ca. 0.4 Hz, entsprechend steigt ³J(1-H,10-H). Die übrigen Änderungen, zumal in den Fernkopplungen, sind wohl nicht signifikant.

Die NCD-Addukte **4d, e** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen der Reste X, X' und der *N*-Arylprotonen nur drei in sich symmetrische Multipletts bei 6.25, 5.30 und 2.00 ppm, die den jeweils symmetrie-, aber nicht magnetisch äquivalenten Wasserstoffatomen 11,12-H, 1,7-H und 8,10-H zuzuordnen sind. Für den AA'- und XX'-Teil der entsprechenden AA'MM'XX'-Systeme (Cyclopropyl- bzw. olefinische H-Atome) erscheinen nur je vier intensive Linien, doch lassen sich die Spektren mit Hilfe der kleinen flankierenden Satellitenlinien (wenn auch mit verminderter Genauigkeit) numerisch analysieren (s. Tab. 2). Gegenüber den nahezu identischen δ -Werten für die beiden Dialkoxyderivate **4d, e** erscheinen die Signale von **4a** erwartungsgemäß hochfeldverschoben.

Der gegenüber **3b, c, f** nur unwesentlich verringerte ³J-Wert für die beiden olefinischen Protonen 11,12-H (≈ 8 Hz) weist deutlich auf eine nur wenig erhöhte Ringspannung in den NCD-Addukten **4** hin (s. o.). Die Werte für ³J(8-H,10-H) entsprechen ebenso wie die zusätzlichen *cis*- und *trans*-Vicinalkopplungen zu H_{exo} und H_{endo} im NCD-Derivat **4a** den für substituierte Cyclopropane angegebenen Kopplungskonstanten²⁰).

Diskussion der Produktbildung

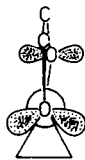
Die unterschiedliche Reaktionsweise der einzelnen 7,7-disubstituierten Cycloheptatriene **1a–f** scheint uns am rationellsten mit der Annahme zu erklären, daß die NCD-Addukte **4** jeweils aus dem mit dem Cycloheptatrien **1** im Gleichgewicht stehenden Norcaradien **2** gebildet werden (in Analogie zu den Cycloadditionen von Cyclooctatrien- und -tetraen²¹); für eine alternative Deutung der NCD-Adduktbildung siehe Ref. ^{5a,22–24}). Im Vergleich zum monocyclischen Valenztautomeren muß das (gespann-

te) Norcaradien um so viel rascher mit dem Dienophil reagieren, daß selbst ein spektroskopisch nicht nachweisbarer Anteil am Gleichgewicht hinreicht, damit ausschließlich Cycloaddukte vom Typ **4** gebildet werden.

Elektronenabziehende Gruppen²⁵⁾ in 7-Stellung destabilisieren die Norcaradien-Struktur⁷⁻⁹⁾. Durch die zweifache Fluorsubstitution an C-7 bei **1c** bzw. den Einbau einer C=O-Funktion im Tropon wird offensichtlich die Gleichgewichtskonzentration des Bicyclus soweit vermindert, daß die langsamere Konkurrenzreaktion des PTAD mit dem Cycloheptatrien die Oberhand gewinnt. In beiden Fällen finden sich im Spektrum der Reaktionslösung keinerlei Anzeichen für das Vorliegen von NCD-Addukten.

Demgegenüber reagieren 7,7-Dimethoxy- und 7,7-(Trimethylenedioxy)cycloheptatrien, obwohl in 7-Stellung ebenfalls doppelt elektronegativ substituiert, sowie Cycloheptatrien selbst zu NCD-Addukten **4**. Für die Dimethoxy- und Trimethylenedioxy-Cycloaddukte **4d, e** finden wir weitgehend identische H,H-Kopplungskonstanten und insbesondere ¹³C-chemische Verschiebungen für das NCD-Skelett (s. Tab. 1, 2); dies belegt klar, daß die acetalische Spiro-Verknüpfung per se keine zusätzliche Spannung in das Molekül hineinträgt. Das fünfgliedrige cyclische Acetal sollte im Vergleich zum sechsgliedrigen, wenn überhaupt, dann nur wenig erhöhte Ringspannung aufweisen. Daß aus **1f** und PTAD dennoch ausschließlich das CHT-Addukt **3f** und nicht das NCD-Addukt **4f** gebildet wird, kann daher keinesfalls rein sterisch begründet sein.

Signifikant unterscheiden sich 1,3-Dioxan- und 1,3-Dioxolan-Partialstruktur jedoch in stereoelektronischer Hinsicht: Im fünfgliedrigen Dioxolanring ist den nicht-bindenden Sauerstoff-Orbitalen eine Orientierung relativ zum Cyclopropanring aufgezwungen (Formel **5**), in der sie das entsprechende Walsh-Orbital maximal destabilisieren und die (C-1)–(C-6)-Bindung entsprechend gelockert ist. Beim homologen Trimethylenacetal **2e**, für dessen 1,3-Dioxan-Teilstruktur Sesselkonformation anzunehmen ist, weist demgegenüber nur je ein nicht-bindendes Sauerstoff-Orbital die für eine destabilisierende Wechselwirkung erforderliche Orientierung auf (Formel **6**).



5



6

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, der *Deutschen Shell Chemie* für eine Chemikalienspende. Für die Aufnahme von Spektren danken wir *J. Rebell* (¹³C- und ¹H-NMR), *Dr. G. Heckmann* und *H. Neubauer* (¹⁹F-NMR) sowie *Dr. W. Rozdzinski* (MS).

Experimenteller Teil

Geräte: ¹H- und ¹³C-NMR-Pulsfouriertransform-Spektren: Bruker HX 90 E mit 15'-Magnet (90.00 bzw. 22.63 MHz Nominalfrequenz), Nicolet BNC 12 (16 k Datenmemory). – ¹⁹F-NMR-Pulsfouriertransform-Spektrum: Bruker WP 80 (75.26 MHz Nominalfrequenz). – Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datensystem SS 100. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock.

a) 8,8-Difluor-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodeca-9,11-dien-3,5-dion (**3c**) und 4-Phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodeca-9,11-dien-3,5,8-trion (**3b**): Eine Lösung von Chlortropylium-chlorid (aus 2.12 g (20 mmol) 2,4,6-Cycloheptatrienon)²⁶ in 150 ml absol. Dichlormethan wurde mit 42 g (1.0 mol) trockenem NaF und 88 mg (0.4 mmol) 15-Krone-5²⁷) unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das anorganische Salz wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und zum Filtrat eine Lösung von 3.50 g (20.0 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD)²⁸ in 100 ml absol. Dichlormethan bei Raumtemp. zugegeben. Man rührte 24 h nach, destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer vorsichtig ab (Badtemp. $\leq 40^\circ\text{C}$) und trennte den Rückstand durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie auf (30-cm-Säulen, \varnothing 3 cm; Merck Lichroprep Si 60, Korngröße 15–25 μ ; Eluens Benzol/Ethylacetat 6:1, 20 ml/min; Detektion mit Differentialrefraktometer Knauer 51.78)²⁹.

Fraktion 1: 1.93 g (6.37 mmol) **3c** (32%), aus Ethanol verfilzte farblose Nadeln, Schmp. 211 $^\circ\text{C}$. – MS (70 eV): $m/e = 303$ (M^+ , 100%), 184 ($\text{M} - \text{Ph} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$, 16), 156 ($\text{M} - \text{Ph} - \text{N} = \text{C} = \text{O} - \text{CO}$, 18), 127 ($\text{M} - \text{PTAD} - \text{H}^+$, 58).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2$ (303.3) Ber. C 59.41 H 3.66 N 13.86 Gef. C 59.56 H 3.57 N 13.68

Fraktion 2: 0.99 g (3.50 mmol) **3b** (18%), aus Ethanol gelbe Rhomben, Schmp. 177 $^\circ\text{C}$ (Lit.¹²) 178–180 $^\circ\text{C}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (281.3) Ber. C 64.05 H 3.94 N 14.94 Gef. C 64.11 H 3.97 N 14.92

b) 9,9-Dimethoxy-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-11-en-3,5-dion (**4d**): Zur karminroten Lösung von 700 mg (4.0 mmol) frisch sublimiertem PTAD in 40 ml absol. Dichlormethan tropfte man bei -50°C 608 mg (4.0 mmol) 7,7-Dimethoxy-1,3,5-cycloheptatrien (**1d**)³⁰ und rührte 1 h im Eisbad nach, bis die Farbe der Lösung nach Gelb umgeschlagen war. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb als kristalliner Rückstand nach ¹H-NMR reines **4d** (1.30 g, 3.97 mmol, 99%). Zur Analyse und spektroskopischen Charakterisierung wurde aus Ethylacetat/Chloroform (10:1) umkristallisiert: 1.12 g (3.4 mmol) **4d** (84%), farblose Kristalle, Schmp. 119–120 $^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ (327.4) Ber. C 62.38 H 5.19 N 12.84 Gef. C 62.23 H 5.35 N 12.78

c) Umsetzung von Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,2-[1,3]dioxan] (**1e**) mit PTAD; spektroskopischer Nachweis von 4-Phenylspiro[1,3-dioxan-2,9-[2,4,6]triazatetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-11-en]-3',5'-dion (**4e**): Die Lösungen von 175 mg (1.0 mmol) PTAD und 164 mg (1.0 mmol) **1e**³¹) in je 2.5 ml CDCl_3 wurden bei Raumtemp. vereinigt und nach dem Verschwinden der roten Farbe (ca. 30 min) ¹³C- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Daten s. Tab. 1, 2).

In einem weiteren Versuch wurden je 5.0 mmol **1e** und PTAD in Dichlormethan umgesetzt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieb ein gelber Rückstand, der sich unter Aufschäumen zersetzte.

d) 4-Phenylspiro[1,3-dioxolan-2,8-[2,4,6]triazatricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodeca-9,11-dien]-3',5'-dion (**3f**): Zur Lösung von 1.75 g (10.0 mmol) PTAD in 50 ml absol. Dichlormethan tropfte man 1.86 g (10.0 mmol) Spiro[1,3,5-cycloheptatrien-7,2-[1,3]dioxolan] (**1f**)³¹) in 10 ml Dichlormethan zu, rührte 2.5 h bei Raumtemp. nach (nach 1.5 h war die Lösung hellgelb), zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und kristallisierte den farblosen kristallinen Rückstand aus Ethylacetat/Dichlormethan um: Ausb. 1.20 g, aus der Mutterlauge zusätzlich 0.96 g **3f**. Gesamtausb. 2.16 g (6.64 mmol) **3f** (66%), farbloses Kristallpulver, Schmp. 213 $^\circ\text{C}$. – MS (70 eV): $m/e = 325$ (M^+ , 95%), 164 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (325.3) Ber. C 62.76 H 4.65 N 12.92 Gef. C 62.87 H 4.57 N 12.77

- 1) Tropyliumionen und Tropilidene, IX; VIII. Mitteil.: *B. Föhlich* und *G. Welt*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4019.
- 2) Aus der Dissertation *G. Welt*, Univ. Stuttgart 1980, und der Diplomarbeit *E. Wolf*, Univ. Stuttgart 1976.
- 3) *R. C. Cookson*, *S. S. Gilani* und *I. D. R. Stevens*, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1905.
- 4) Daneben wurde auch eine Umorientierung der C – C-Bindungen von **1** während des Angriffs des Dienophils in Betracht gezogen: Homo-Diels-Alder-Reaktion, [2 + 2 + 2]-Cycloaddition (s. Lit. ^{5a, 22, 24}).
- 5) Übersicht bei: ^{5a}) *W. Betz*, *J. Daub* und *K. M. Rapp*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2089. – ^{5b}) *R. Wehner* und *H. Günther*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 924 (1975). – ^{5c}) *S. W. Staley*, *M. A. Fox* und *A. Cairncross*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4524 (1977).
- 6) *R. Hoffmann*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907.
- 7) *H. Günther*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- 8) *W. D. Stohrer* und *J. Daub*, *Angew. Chem.* **86**, 54 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 86 (1974).
- 9) *W. Adam*, *M. Balci* und *B. Pietrzak*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6285 (1979). – Mit dem hochreaktiven Singulett-Sauerstoff wurden auch Cycloaddukte beobachtet, die sich vom Cycloheptatrien ableiten lassen.
- 10) *T. Sasaki*, *K. Kanematsu* und *K. Hayakawa*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 783.
- 11) Es gelang uns nicht, die Bildung von **3b** zu vermeiden. Sowohl **1c** als auch dessen Vorstufe, Chlortropylium-chlorid, hydrolysieren sehr leicht zum Tropon; es ist jedoch auch möglich, daß **3b** durch Hydrolyse von **3c** während der Chromatographie an Kieselgel gebildet wird.
- 12) *T. Sasaki*, *K. Kanematsu* und *K. Hayakawa*, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2142.
- 13) Siehe dazu auch die Übersicht von *W. R. Dolbier*, *Acc. Chem. Res.* **14**, 195 (1981).
- 14) *G. Schröder* und *J. F. M. Oth*, *Angew. Chem.* **79**, 458 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 414 (1967).
- 15) ^{15a}) *R. Hoffmann* und *W. D. Stohrer*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971). – ^{15b}) *D. R. James*, *G. H. Birnberg* und *L. A. Paquette*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7465 (1974).
- 16) *J. W. Emsley*, *L. Phillips* und *V. Wray*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **10**, 83 (1976).
- 17) Bei den in Lit. ¹²) angeführten chemischen Verschiebungen von **3b** handelt es sich um die Werte in [D₆]DMSO und nicht, wie in der dortigen Tabelle angegeben, in CDCl₃.
- 18) *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd Ed., S. 302/3, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 19) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, S. 124 ff., Thieme, Stuttgart 1973.
- 20) Ref. ¹⁹) S. 373, und dort zitierte Literatur.
- 21) ^{21a}) *R. Huisgen* und *F. Mietzsch*, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 83 (1964). – ^{21b}) *R. Huisgen*, *F. Mietzsch*, *G. Boche* und *H. Seidl*, in *Organic Reaction Mechanisms*, S. 3, *Chem. Soc., Spec. Publ. No. 19*, London 1965.
- 22) *K. Alder* und *G. Jacobs*, *Chem. Ber.* **86**, 1528 (1953).
- 23) *T. Tsuji*, *S. Teratake* und *T. Tanida*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2033 (1969).
- 24) *K. N. Houk*, PhD Dissertation, Harvard Univ., Cambridge (Mass.) 1968.
- 25) Weitere Ursachen für die Substituenteneffekte in Cyclopropanen diskutieren *S. Durmaz* und *H. Kollmar*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6942 (1980).
- 26) *B. Föhlich*, *P. Bürgle* und *D. Krockenberger*, *Chem. Ber.* **101**, 2717 (1968).
- 27) Produkt der Fa. Fluka, Buchs (Schweiz).
- 28) ^{28a}) *J. Sauer* und *B. Schröder*, *Chem. Ber.* **100**, 678 (1967). – ^{28b}) *H. Wamhoff* und *K. Wald*, *Org. Prep. Proced.* **7**, 251 (1975).
- 29) *G. Helmchen* und *B. Glatz*, Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie, in *G. Helmchen*, *Habilitationschrift*, Univ. Stuttgart 1980.
- 30) *R. W. Hoffmann*, *K. R. Eicken*, *H. J. Luthard* und *B. Dittrich*, *Chem. Ber.* **103**, 1547 (1970).
- 31) *H. E. Simmons* und *T. Fukunaga*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5208 (1967).

[49/82]