

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 2717 – 3002

Dieses Heft wurde am 3. August 1983 ausgegeben.

Stereochemie der Bicyclo[2.1.0]pentan-Ringöffnung; Thermolyse von Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan-Derivaten

Wolfgang R. Roth^{*a}, Frank-Gerit Klärner^{*a}, Wolfram Grimme^{*b},
Hans G. Köser^b, Ralf Busch^b, Bernd Muskulus^a, Rolf Breuckmann^a,
Bernhard P. Scholz^a und Hans-Werner Lennartz^a

Abteilung für Chemie der Universität Bochum^a,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, und
Institut für Organische Chemie der Universität Köln^b,
Greinstr. 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 2. Dezember 1982

Die Thermolyse der *anti*-Tricyclen **6**, **22** und **34** erfolgte bevorzugt im Sinne einer konzertierten [$\sigma_s^2 + \sigma_a^2$]-Reaktion und führt zu den *cis,trans*-Olefinen **8**, **24** und **37**, während für die Umlagerung der *syn*-Isomeren ein zweistufiger Verlauf über die intermediären Diradikale **15**, **27** bzw. **36** wahrscheinlich gemacht wird.

Stereochemistry of the Bicyclo[2.1.0]pentane Ringopening; Thermolysis of Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptane Derivatives

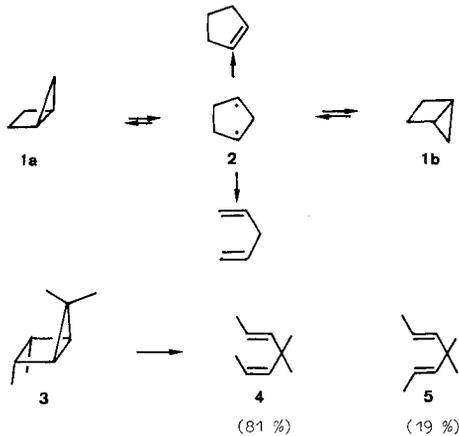
Thermolysis of the *anti*-tricyclic compounds **6**, **22** and **34** proceeds preferentially by concerted [$\sigma_s^2 + \sigma_a^2$]-reactions and leads to *cis,trans*-olefines **8**, **24** and **37**. The rearrangement of the *syn*-isomers on the other hand seems to be a nonconcerted reaction yielding the diradicals **15**, **27** and **36**.

Die Thermolyse des Bicyclo[2.1.0]pentans (**1**) führt bei Temperaturen um 200 °C zu einer *exo* \rightleftharpoons *endo*-Isomerisierung, der bei 300 °C die irreversible Bildung von Cyclopenten und geringen Mengen (< 1%) an 1,4-Pentadien folgen. Diese Produkte können über ein gemeinsames Diradikal **2** interpretiert werden, das sich bevorzugt durch Rekombination stabilisiert, bei hinreichender Anregung aber auch unter 1,2-Wasserstoffverschiebung bzw. unter Ringöffnung reagiert.

Chem. Ber. **116**, 2717 – 2737 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009 – 2940/83/0808 – 2717 \$ 02.50/0



Blockiert man die Wasserstoffverschiebung durch Einführung einer geminalen Dimethylgruppe am Kohlenstoff C-5, dann wird die Ringöffnung zur alleinigen Reaktion und ihre Stereochemie läßt sich durch die Umlagerung des *cis*-Dimethylderivates 3 analysieren¹⁾.

Eine mechanistische Deutung der bevorzugten konrotatorischen Ringöffnung²⁾ ist hier im Hinblick auf das unter den Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewicht des Substrats mit dem zu 2 analogen Diradikal nicht möglich und hat uns veranlaßt nach Derivaten zu suchen, bei denen die [2 + 2]-Cycloreversion unter wesentlich mildereren Bedingungen erfolgt.

1. Thermolyse des Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptans

Der *anti*-Tricyclus 6 wurde erstmalig von Tanida⁴⁾ beschrieben, der auch seine zum 1,4-Cycloheptadien (7) führende thermische Umlagerung beobachtet hat.

Die Reaktion folgt in der Gasphase dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Mit den in Tab. 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erhält man die in Tab. 12 aufgeführten Aktivierungsparameter.

Auch in Lösung (THF) führt die Umlagerung von 6 nur zum Dien 7. Wird die Reaktion jedoch in Gegenwart von Furan durchgeführt, so werden neben 7 zwei weitere Produkte gebildet, denen aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) die Strukturen 9 und 10 zukommen.

Zur Absicherung dieser Strukturzuordnung wurde *cis*-Cyclohepten in Gegenwart von Furan sensibilisiert (Benzoesäure-methylester) bestrahlt. Das hierbei erhaltene Addukt 11 ergibt bei der katalytischen Hydrierung ein Produkt 12, das identisch ist mit dem Reduktionsprodukt des Isomergemisches 9 und 10.

Der Zusatz von Furan hat auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von 6 keinen Einfluß und Blindversuche zeigten, daß 7 unter den Reaktionsbedingungen nicht mit Furan reagiert. Da andererseits das Verhältnis von [7]/[9 + 10] mit steigender Furankonzentration graduell abnimmt (s. Abb. 1), wird die Bildung eines Intermediärproduktes nahegelegt, das zum Dien 7 weiterreagiert bzw. vom Furan abgefangen wird, und für das wir die Struktur eines *cis,trans*-1,4-Cycloheptadiens (8) vorschlagen. Wie der Achsenabschnitt in Abb. 1 anzeigt, konkurriert mit der Bildung des *cis,trans*-Diens 8 ein direkt zu 7 führender Reaktionsweg. Auch bei unendlich großer Furankonzentration kann die

Bildung von **7** nicht vollständig unterdrückt werden. Ca. 14% des Diens **7** müssen diesem direkten Reaktionskanal entstammen, und dieser Prozentsatz ändert sich auch nicht, wenn 3,4-Dimethyl-1,3-butadien als Abfänger verwendet wird.

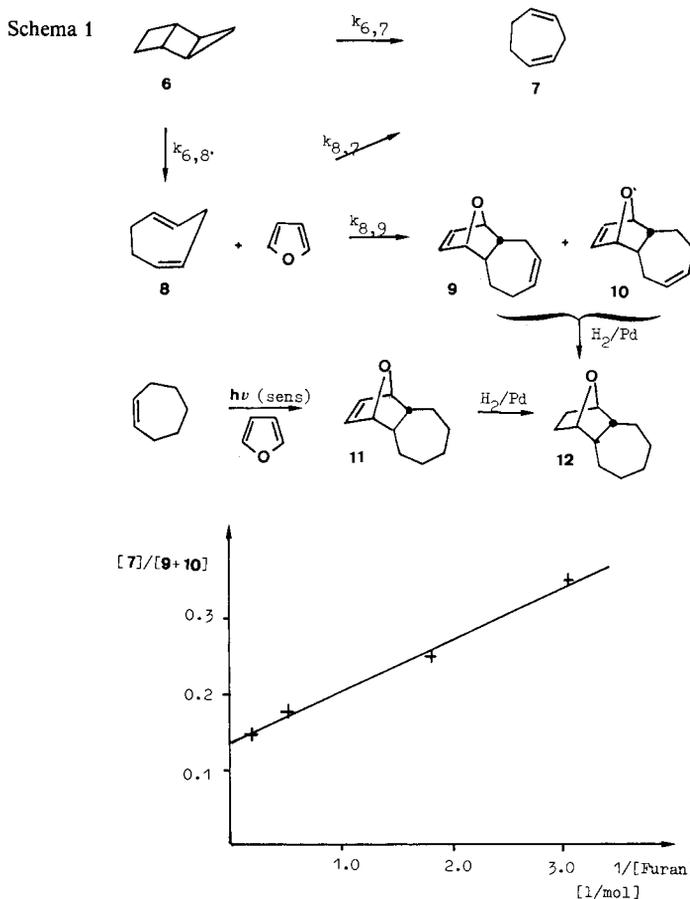


Abb. 1. Abhängigkeit des Verhältnisses von $[7]/[9+10]$ von der Furankonzentration bei 134.9°C

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung $6 \rightarrow 7$ in der Gasphase

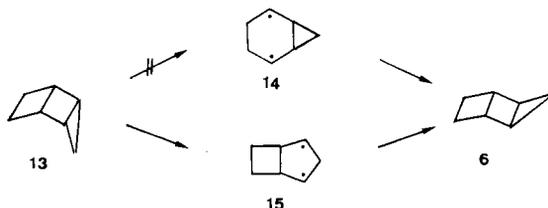
T [$^\circ\text{C}$]	116.77	132.39	143.77	154.22	165.46	176.49	186.70
$k_{6,7} \times 10^5$ [s^{-1}]	1.19	6.23	19.4	51.0	139.	353.	812.

Der *endo*-Tricyclus **13**, der durch katalytische Hydrierung der Dehydroverbindung **23** gewonnen wurde, lagert sich bereits bei Temperaturen um 80°C quantitativ in das *anti*-Isomere **6** um, das seinerseits in einer langsamen Folgereaktion zum Dien **7** weiterreagiert. Aufgrund der bei 5 Temperaturen in der Gasphase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 2) wurden die in Tab. 12 angegebenen Aktivierungsparameter berechnet.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **13** → **6** in der Gasphase

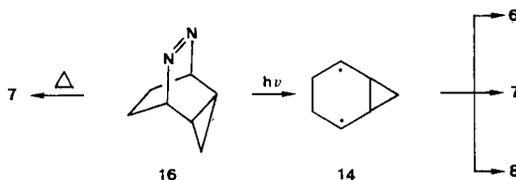
T [°C]	71.30	82.75	91.99	102.85	114.11	123.50
$k_{13,6} \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.31	5.24	15.2	48.9	153.	383.

Die Umlagerung **13** → **6** ist über die Diradikale **14** oder **15** möglich. Eine Entscheidung haben wir durch die unabhängige Generierung dieser Diradikale gesucht.



1.1. Bicyclo[4.1.0]heptan-2,5-diyl (**14**)

Zur Generierung des Diradikals **14** haben wir die Diazoverbindung **16** herangezogen, die bei thermischer Anregung bereits bei Raumtemperatur im Sinne einer konzertierten [2 + 2 + 2]-Cycloreversion in 1,4-Cycloheptadien (**7**) und Stickstoff zerfällt⁵⁾. Die Photolyse von **16** zeigt einen von den Bestrahlungsbedingungen abhängigen Verlauf (s. Tab. 3). Unterstellt man, daß unter diesen Bedingungen das Diradikal **14** durchlaufen wird, dann zeigen die Reaktionsprodukte (**6**, **7** und **8**) daß **14** kein Intermediärprodukt bei der Umlagerung **13** → **6** sein kann.

Tab. 3. Produktverteilung bei der Photolyse von **16**

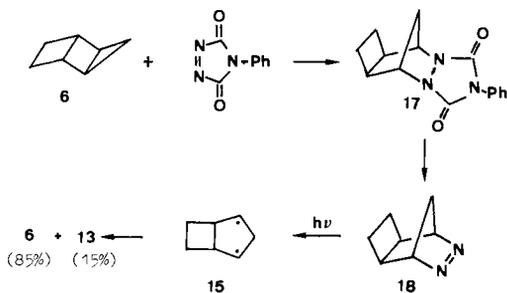
Photolysebedingungen ^{a)}	% 6	% 7	% 8 ^{b)}
Ether	20	80	—
Ether/Furan (9:1)	16	80	4
Ether/Furan (1:1)	15	68	17
THF/Furan (9:1)	13	83	4
Furan	13	64	23
Kristall	—	100 ^{c)}	—

^{a)} 350 nm; -10°C; 3 h. — ^{b)} Bestimmt als Furanabfangprodukte **9** + **10**. — ^{c)} Möglicherweise gebildetes **8** ist unter den Versuchsbedingungen nicht nachweisbar.

1.2. Bicyclo[3.2.0]heptan-2,4-diyl (**15**)

Das Diradikal **15** wurde aus der Diazoverbindung **18** gewonnen, die durch Umsetzen von **6** mit *N*-Phenyltriazolindion und konventionellen Abbau des Adduktes **17** darge-

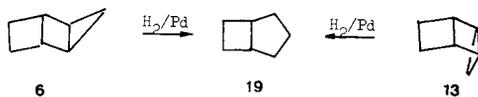
stellt wurde. Die *exo*-Konfiguration in **17** ergibt sich aus den spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) und steht im Einklang mit Beobachtungen bei analogen Additionen, die alle unter doppelter Inversion stattfinden⁶⁾.



Im Gegensatz zu **16** ist die Diazoverbindung **18** eine thermisch relativ stabile Verbindung, die erst bei Temperaturen um 130 °C unter Stickstoffabspaltung in den Tricyclus **6** zerfällt, der unter den Reaktionsbedingungen in einer langsamen Folgereaktion zum Dien **7** weiterreagiert. Die Photolyse von **18** (Benzol, 350 nm) führt bei Raumtemperatur zu einem 85:15-Gemisch der beiden Tricyclen **6** und **13** als den einzigen Produkten. Bestrahlt man die kristallisierte Diazoverbindung **18** bei -20 °C, so wird die Inversion zurückgedrängt⁶⁾ und die Isomeren **6** und **13** entstehen jetzt im Verhältnis 53:47. Unterstellt man, daß die Photolyse von **18** das Diradikal **15** liefert, so stehen die beobachteten Photolyseprodukte **6** bzw. **13** im Einklang mit der Annahme, daß auch die thermische Isomerisierung **13** → **6** über dieses Diradikal erfolgt.

1.3. Bildungsenthalpien von **6** und **13**

Die sehr unterschiedliche kinetische Stabilität von **6** und **13** war der Anlaß die Grundzustandsenergien der Isomeren zu bestimmen. Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C, Isooctan, 25 °C) gehen beide Verbindungen in das Bicyclo[3.2.0]heptan (**19**) über, und die Hydrierwärmen geben demnach Auskunft über die Differenz der Bildungsenthalpien der beiden Tricyclen.



Die Ergebnisse der Hydrierwärmemessungen sind in Tab. 14 zusammengestellt. Die naheliegende Annahme, die Energiedifferenz von $\Delta H = 8.5$ kcal/mol mit den nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den *syn*-ständigen Wasserstoffen an den Kohlenstoff C-3 bzw. C-6 und C-7 zu identifizieren, findet durch Kraftfeldrechnungen⁷⁾ keine Bestätigung. Der Wert ist deutlich größer als für die analogen Tricyclen **A** und **B** ($\Delta H = 5.8$ kcal/mol⁸⁾).



1.4. Geometrische Isomerisierung des *cis,trans*-1,4-Cycloheptadiens (**8**)

Die Beobachtung konkurrierender Reaktionen des *cis,trans*-Diens **8** (**8** → **7**; **8** → **9** + **10**) eröffnet die Möglichkeit die Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Reaktionswege zu bestimmen, was bei einer Abschätzung der Aktivierungsenergie der Abfangreaktion einen Zugang zur Barriere der geometrischen Isomerisierung **8** → **7** eröffnet. Hierzu wurde einmal durch Thermolyse von **6** in Furan als Lösungsmittel das Verhältnis $k_{6,7}/k_{6,8}$ bestimmt⁹⁾, wobei aus der Temperaturabhängigkeit (s. Tab. 4) für die konkurrierenden Wege eine Differenz der Aktivierungsenergien von

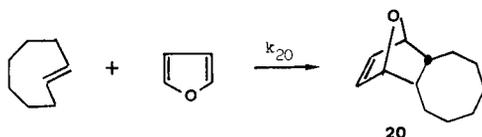
$$\Delta E_a = 2.3 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}^{10)}$$

resultiert¹¹⁾. Um diesen Betrag ist die Bildung des *cis,trans*-Diens **8** gegenüber der des *cis,cis*-Isomeren **7** begünstigt.

Als nächstes wurde die Thermolyse von **6** in Xylol mit unterschiedlichen Furankonzentrationen verfolgt und durch Analyse des Produktverhältnisses $[7]/[9 + 10]$ in Abhängigkeit von der Substrat- sowie Abfängerkonzentration das Verhältnis $k_{8,7}/k_{8,9}$ ermittelt. Die Berechnung dieses Quotienten erfolgte dabei in der Weise, daß die Konzentrations-Zeit-Kurven des nach Schema 1 simulierten Reaktionsverlaufs durch Simplex-Optimierung¹²⁾ unter Benutzung der $k_{6,7}/k_{6,8}$ -Werte der Tab. 4 an die experimentellen Werte angepaßt wurden. Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Quotienten (s. Tab. 4) ergibt sich für die konkurrierenden Reaktionen eine Differenz der Aktivierungsenergien von¹¹⁾:

$$\Delta E_a = 14.3 \pm 1.8 \text{ kcal/mol}^{10)}$$

Um hieraus die Barriere der geometrischen Isomerisierung **8** → **7** abzuleiten, ist die Kenntnis der Aktivierungsenergie für die Abfangreaktion **8** → **9** + **10** erforderlich. Da diese Größe jedoch nicht unmittelbar zugänglich ist, haben wir den entsprechenden Wert für die Diels-Alder-Reaktion des *trans*-Cyclooctens mit Furan bestimmt.



Die in Furan als Lösungsmittel quantitativ verlaufende Reaktion führt zu einem Produkt **20**, dessen spektroskopische Eigenschaften (s. exp. Teil) mit der erwarteten Struktur übereinstimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 5) ergeben sich:

$$E_a = 18.2 \pm 1.4 \text{ kcal/mol}^{10)}; \quad A = (0.69 + 1.4) \times 10^6 \text{ l/mol} \times \text{s}^{-1}$$

Als obere Grenze für die geometrische Isomerisierung **8** → **7** resultiert damit ein Wert von ca. 32 kcal/mol.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten der konkurrierenden Reaktionen $7 \leftarrow 6 \rightarrow 8$ und $7 \leftarrow 8 \rightarrow 9 + 10$

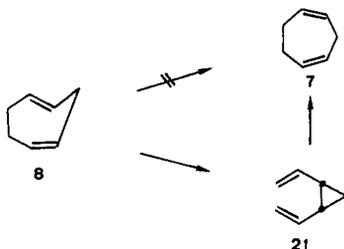
$T [^{\circ}\text{C}]$	116.1	125.7	135.3	145.0	151.8
$k_{6,7}/k_{6,8}^{\text{a)}}$	0.138	0.146	0.158	0.169	
$k_{8,7}/k_{8,9}^{\text{b)}}$ [mol/l]	0.0296	0.0431	0.0638	0.101	0.139

a) Startkonzentration: $[6] = 9.36 \times 10^{-2}$ mol/l in Furan. – b) Startkonzentration: $[6] = 9.0 \times 10^{-2}$ [Furan] = 10.0×10^{-2} mol/l in *o*-Xylol.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von *trans*-Cycloocten mit Furan (als Lösungsmittel) $\rightarrow 20$

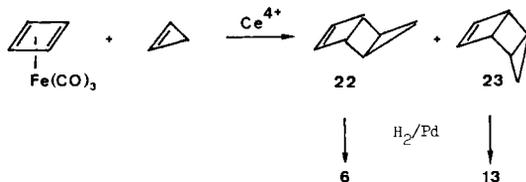
$T [^{\circ}\text{C}]$	70.7	80.2	90.2	100.8	110.1
$k_{20} \times 10^6$ [l/mol \times s]	1.88	4.15	7.93	15.5	30.7

Was den Mechanismus dieser Reaktion angeht, so ist neben der direkten Isomerisierung $8 \rightarrow 7$ auch ein zweistufiger Weg über das *cis*-1,2-Divinylcyclopropan (**21**) denkbar, das unter den Reaktionsbedingungen spontan zum 1,4-Cycloheptadien (**7**) weiterreagieren würde¹³). Kraftfeldrechnungen⁷) lassen für die direkte Isomerisierung $8 \rightarrow 7$ eine Barriere von 32 kcal/mol erwarten¹⁴). Wie die Abfangversuche zeigen, muß die tatsächliche Barriere jedoch deutlich kleiner sein, womit wir dem zweistufigen Weg den Vorzug geben. Für das *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien konnte ein analoger Reaktionsverlauf über eine doppelte Cope-Umlagerung nachgewiesen werden⁸).



2. Thermolyse des Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-ens

Die direkte Umsetzung von Cyclopropen mit Cyclobutadien führt zu einem 1.3:1-Gemisch von *syn*- (**23**) und *anti*-Tricyclohepten (**22**)¹⁵). Die Konfigurationszuordnung basiert neben den spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) auf der partiellen Hydrierung, die beim *anti*-Isomeren **22** zu dem bekannten Tricyclus **6**⁴) und bei der *syn*-Verbindung **23** zu dem Tricyclus **13** führt.



Die Thermolyse von **22** ergibt in der Gasphase ein Gemisch aus Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (**25**), Cycloheptatrien (**26**) und Toluol, dessen Zusammensetzung druckabhängig ist (s. Tab. 6). Mit steigendem Druck nimmt die Toluolkonzentration graduell ab und die Konzentration von **25** zu, und bei unendlich hohem Druck werden nur noch **25** und **26** im Verhältnis 1:1.7 gebildet. Damit wird nahegelegt, daß die Bildung des Toluols nur in einer durch chemische Aktivierung bedingten Folgereaktion stattfindet.

Tab. 6. Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses bei der Thermolyse von **22** in der Gasphase^{a)}

<i>p</i> [Torr]	1.0		2.2		8.9		84.4	
	exp.	ber. ^{b)}						
% 25	14.4		22.1		30.8		35.9	
% 26	80.1		75.4		68.4		64.1	
% Toluol	5.5	15.1	2.5	8.7	0.8	2.5	0.0	0.3

a) 124.2°C; Stoßpartner: Pentan. – b) Für eine einstufige Bildung von **26**¹⁶⁾.

Eine Stütze findet diese Vorstellung durch die Bestimmung der Hydrierwärme von **22** (s. Tab. 14). Die Bildungswärme des hierbei gebildeten Bicyclo[3.2.0]heptans (**19**) wurde mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen⁷⁾ zu 2.9 kcal/mol abgeschätzt. Damit resultiert für das bei der Umlagerung von **22** gebildete **25** bzw. **26** unter Berücksichtigung der entsprechenden Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 30.1$ kcal/mol (s. Tab. 12) eine Überschußenergie von 61.0 bzw. 79.5 kcal/mol¹⁸⁾, die mehr als ausreichend ist, um die Weiterreaktion zum Cycloheptatrien ($E_a = 39.5$ kcal/mol²⁰⁾) bzw. Toluol ($E_a = 51.1$ kcal/mol²¹⁾) zu bewirken.

In der Gasphase folgt die Umlagerung von **22** dem Zeitgesetz erster Ordnung. Mit den in Tab. 7 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erhält man die in Tab. 12 aufgeführten Aktivierungsparameter.

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **22** in der Gasphase

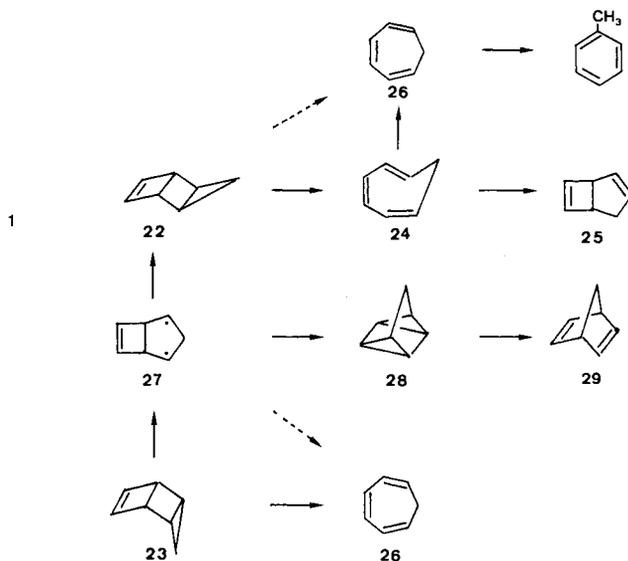
<i>T</i> [°C]	89.60	103.62	113.35	124.23	134.16	145.45
<i>k</i> × 10 ⁵ [s ⁻¹]	0.913	4.43	12.5	38.4	97.8	275.

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **23** in der Gasphase

<i>T</i> [°C]	91.77	102.56	112.95	122.92	134.14	145.04	155.69
<i>k</i> × 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.32	4.46	13.8	37.0	111.	300.	768.

Die Bildung des Bicyclo[3.2.0]heptadiens (**25**) wird verständlich, wenn man in Analogie zur gesättigten Verbindung **6** die intermediäre Bildung eines *cis,cis,trans*-Cycloheptatriens (**24**) postuliert, das dann einerseits einen electrocyclicischen Ringschluß zum Dien **25**, andererseits eine geometrische Isomerisierung zum Trien **26** erfährt. Versuche, **24** mit Furan, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien oder Tetracyclon abzufangen, waren erfolglos, jedoch zeigt die Druckabhängigkeit der Toluolbildung (s. Tab. 6), daß **26** nicht unmittelbar aus dem Tricyclus **22** entstanden sein kann. Wie oben gezeigt wurde, würde

das für **26** zu einer Überschußenergie von 79.0 kcal/mol führen, was einen deutlich größeren Toluolanteil zur Folge haben müßte (s. Tab. 6). Die Annahme eines Intermediärproduktes bedingt jedoch eine partielle Desaktivierung und erklärt damit den kleineren Toluolanteil.



Die Thermolyse des *syn*-Isomeren **23** führt in der Gasphase zu einem Produktgemisch bestehend aus der *anti*-Verbindung **22** und Quadricyclan (**28**), wobei diese Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen zu **25**, **26** und Toluol einerseits und Norbornadien (**29**) andererseits weiterreagieren. Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist auch hier wieder abhängig vom Gasdruck. Mit steigendem Druck nimmt der Anteil an Toluol und **29** ab und wird in Lösung (unendlich hoher Druck) Null. Augenscheinlich haben wir es auch hier wieder mit durch chemische Aktivierung bedingten Folgereaktionen zu tun. Wie die kinetische Analyse zeigt, folgt auch diese Umlagerung dem Zeitgesetz erster Ordnung, und mit den in Tab. 8 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich die in Tab. 12 zusammengestellten Aktivierungsparameter.

Tab. 9. Produktverteilung bei der Thermolyse von **23** in Isooctan bei 119.5°C^{a)}

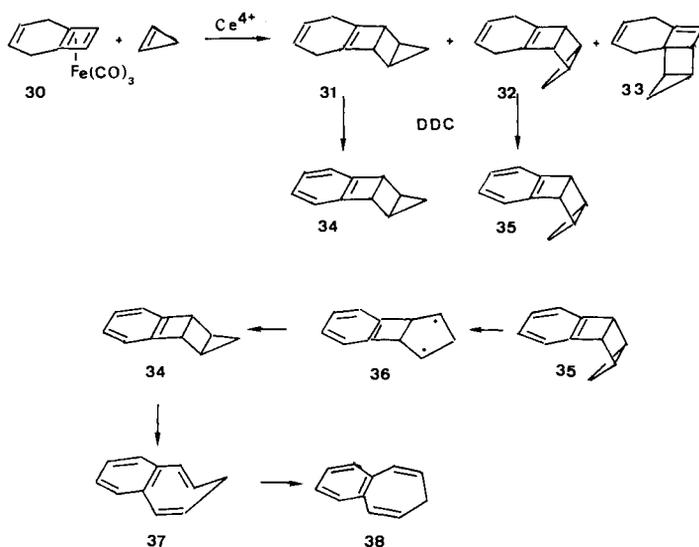
Zeit [s]	% 23		% 22		% 25		% 26		% 28	
	exp.	ber.								
600	80.6	80.9	10.3	11.4	1.3	0.9	3.5	3.1	4.4	3.6
1200	64.9	65.5	16.9	17.8	3.6	3.1	7.5	7.0	7.2	6.5
1800	53.5	53.0	19.8	20.9	6.3	6.0	11.4	11.1	9.0	8.9
2700	38.3	38.6	21.8	21.7	11.0	10.8	17.3	17.2	11.7	11.6
3600	27.2	28.1	20.4	20.0	15.8	15.4	23.0	22.8	13.7	13.6
5400	14.4	14.9	15.7	14.4	22.9	23.0	31.1	31.3	15.9	16.1

^{a)} $k_{23,22}:k_{23,28}:k_{23,26} = 69:19:12$.

Bei der Thermolyse von **23** in Lösung ergibt sich für die Produkte **26** und **25** ein von der Reaktionszeit abhängiges Konzentrationsverhältnis, womit deutlich wird, daß für die Bildung von **26** neben dem Reaktionsweg über **22** auch ein direkter Kanal ausgehend von **23** bzw. **27** bestehen muß. Wie eine Simulationsrechnung mit den Daten der Tab. 6 und 12 zeigt, ist dieser Kanal mit ca. 12% an der Gesamtreaktion beteiligt (s. Tab. 9).

3. Thermolyse des Benzotricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-ens

Das aus **30** oxidativ generierte Dihydrobenzocyclobutadien reagiert mit Cyclopropen zu einem Gemisch der Addukte **31**, **32** und **33** im Verhältnis 1.9:1.3:1.0. Durch Dehydrierung von **31** und **32** mit Dichlordicyan-*p*-benzochinon (DDC) gewinnt man die gewünschten Benzotricycloheptene **34** und **35**.



Die Thermolyse beider Verbindungen führt zum Benzocycloheptatrien (**38**) als dem alleinigen Produkt. Die Reaktionsbedingungen sind jedoch sehr unterschiedlich. Während die Umlagerung des *anti*-Isomeren **34** bereits bei 50°C erfolgt, verlangt die *syn*-Verbindung **35** Temperaturen um 130°C. Mit den in den Tab. 10 bzw. 11 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich die in Tab. 12 zusammengestellten Aktivierungsparameter ableiten.

Tab. 10. Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **34** → **38** in Dodecan^{a)}

$T [^{\circ}C]$	45.0	49.8	54.6	59.2	64.4	69.1
$k \times 10^4 [s^{-1}]$	1.22	2.09	3.67	5.67	9.35	15.2

a) Durch UV-Messung ermittelt.

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung **35** → **38** in der Gasphase

T [°C]	99.02	109.24	119.01	129.03	139.50	149.47
$k \times 10^5$ [s ⁻¹]	5.71	16.9	46.4	122.	324.	804.

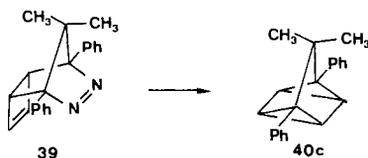
Tab. 12. Aktivierungsparameter¹⁰⁾

Reaktion	E_a [kcal/mol]	A [1/s] $\times 10^{13}$	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/K \times mol]
6 → 7	33.2 ± 0.1	4.96 ± 0.62	32.4 ± 0.1	1.44 ± 0.24
13 → 6	29.5 ± 0.1	7.07 ± 0.66	28.8 ± 0.1	2.42 ± 0.18
22 → 25 + 26	30.9 ± 0.1	3.79 ± 0.72	30.1 ± 0.1	1.07 ± 0.34
23 → 22 + 26 + 28	31.0 ± 0.2	4.53 ± 0.90	30.2 ± 0.2	1.40 ± 0.36
34 → 38	22.5 ± 0.8	0.34 ± 0.42	21.8 ± 0.8	-7.97 ± 1.61
35 → 38	30.6 ± 0.3	5.40 ± 2.10	29.8 ± 0.3	1.74 ± 0.65

In Analogie zu den Tricyclen **6** und **13** ist es naheliegend, auch hier wieder die Bildung eines intermediären *cis,cis,trans*-Benzocycloheptatriens **37** bzw. eines Diradikals **36** zu postulieren.

4. Diskussion

Die Thermolyse der *syn*-Verbindungen **13**, **23** und **35** führt augenscheinlich stets zu 1,3-Diradikalen (**15**, **27**, **36**), die sich bevorzugt durch Übergang in die *anti*-Isomeren **6**, **22** bzw. **34** stabilisieren. Dieses Verhalten entspricht der bekannten *exo* ⇌ *endo*-Äquilibrium substituiertes Bicyclo[2.1.0]pentane²²⁾. Die Beobachtung, daß mit geeignet angeordneten Doppelbindungen das intermediäre Diradikal abgefangen werden kann (**23** → **27** → **28**), hat ebenfalls Analogien. So führt die Thermolyse der Diazaverbindung **39** in quantitativer Ausbeute zum Quadricyclan **40c**²³⁾.



Wenn aber die Umlagerung der *syn*-Verbindungen **13** und **23** über die intermediären Diradikale **15** bzw. **27** erfolgen, dann kann die Umlagerung der entsprechenden *anti*-Isomeren **6** und **22** im Hinblick auf das Fehlen intramolekularer Abfangprodukte nicht diesen zweistufigen Weg nehmen. Als Hauptreaktionsprodukte resultieren jetzt Substanzen, die die stereochemischen Bedingungen für einen konzertierten Reaktionsverlauf im Sinne einer $[\sigma_2^2 + \sigma_2^2]$ -Reaktion erfüllen. Dieser Reaktionstyp, dem bei [2 + 2]-Cycloadditionen von Olefinen keine größere Bedeutung zukommt, scheint jetzt das Reaktionsgeschehen zu bestimmen. Verständlich wird dieses Verhalten, wenn man das Bicyclo[2.1.0]pentan als Homocyclobuten betrachtet. Die Ringöffnung zu *cis,trans*-1,4-Dienen entspricht dann der durch viele Beispiele belegten konrotatorischen Ringöffnung des Cyclobutens²⁴⁾.

Der konzertierte Verlauf der Ringöffnung der *anti*-Isomeren wird vor allem durch ihre thermodynamischen Parameter gestützt. Wie das Energieprofil in Abb. 2 erkennen läßt²⁵⁾, erfolgt die Umlagerung des *anti*-Isomeren **6** unter Bedingungen, die die Bildung des Diradikals **15** nicht zuläßt. Die Übergangszustände der synchronen und nichtsynchronen Reaktion unterscheiden sich um 4.9 kcal/mol. Noch deutlicher wird diese Situation im Falle der Benzoderivate **34** und **35**. Die Aktivierungsenergie für die Umlagerung der thermodynamisch stabileren *anti*-Verbindung ist 8.1 kcal/mol kleiner als die des *syn*-Isomeren (s. Tab. 12), was die Bildung des gleichen intermediären Diradikals **36** ausschließt.

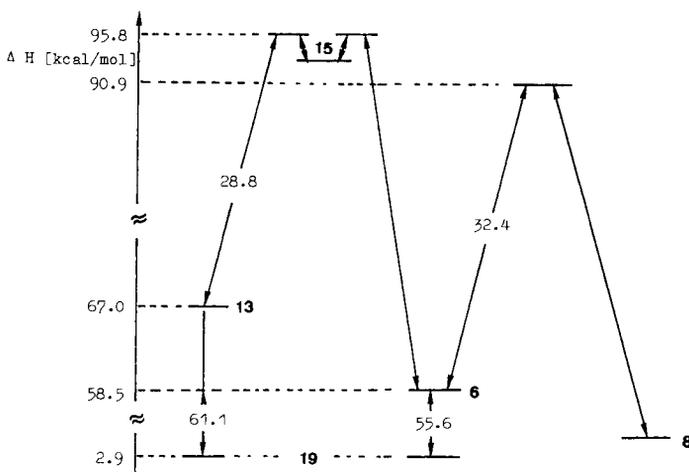
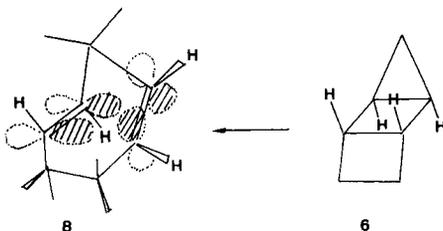


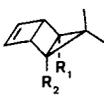
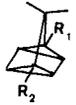
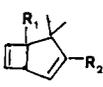
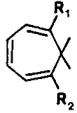
Abb. 2. Energieprofil der Umlagerung **6**

Wie aber läßt sich verstehen, daß *anti*- und *syn*-Isomere einen völlig verschiedenen Reaktionsverlauf nehmen? Eine Antwort ergibt sich aus der Inspektion der Geometrie des bei einem synchronen Prozesses resultierenden *cis,trans*-1,4-Cycloheptadiens (**8**). Die Ebenen der beiden Doppelbindungen stehen hier nahezu senkrecht aufeinander, wobei die p-Orbitale der *trans*-Doppelbindungen eine fast „äquatoriale“ und die der *cis*-Doppelbindung eine fast „axiale“ Position einnehmen. Damit aber wird deutlich, daß die *trans*-Doppelbindung nur die Rolle der suprafacialen Komponente übernehmen kann, was zwangsläufig zu einem *anti*-konfigurierten Tricyclus führen muß. Den *syn*-Isomeren **13**, **23** und **35** stehen keine Reaktionswege zur Verfügung, die eine hinreichende Wechselwirkung symmetriegerechter Orbitale zulassen, womit hier ein zweistufiger Reaktionsweg erzwungen wird.



Es ist instruktiv die Thermolyse von **22** mit der der substituierten Derivate **41a**, **41b** und **41c** zu vergleichen, die von *Paquette*²³⁾ untersucht wurden. Wie Tab. 13 zeigt, nimmt mit zunehmender Stabilisierung der zu **27** analogen Diradikale die relative Bedeutung des nichtsynchrone Reaktionsweges zu, erkennbar an steigenden Quadricyclan-(**40**) und sinkenden Bicyclo[3.2.0]heptadien-Anteilen (**42**).

Tab. 13. Produktverteilung bei der Thermolyse von substituierten Derivaten von **22**²³⁾

	$\xrightarrow{\Delta}$		+		+	
41		% 40		% 42		% 43
a: R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = CH ₃		–		43		57
b: R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = Ph		30		20		50
c: R ₁ = Ph; R ₂ = Ph		100		–		–

Tab. 14. Hydrierwärmern in Isooctan bei 25 °C

Substrat	Produkt	– ΔH [kcal/mol]
6	19	55.6 ± 0.3
13	19	64.1 ± 0.3
22	19	91.1 ± 0.1
26	Cycloheptan	72.8 ± 0.1

Umgekehrt deuten die abnehmenden Aktivierungsenergien für die Thermolysen von **6**, **22** und **34** (s. Tab. 12) auf in dieser Reihenfolge zunehmend bedeutender werdende konzertierte Reaktionswege. Der synchrone Reaktionskanal profitiert augenscheinlich von der im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand freiwerdenden steigenden Ringspannung: Cyclobutan (26.1 kcal/mol²⁶⁾, Cyclobuten (28.5 kcal/mol²⁶⁾, Benzocyclobuten (33.4 kcal/mol²⁷⁾).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – ¹H-NMR-Spektren: 90 MHz Modell EM 390 (Varian), 80 MHz Modell WP 80 (Bruker), 250 MHz Modell WM 250 (Bruker), innerer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm. – ¹³C-NMR-Spektren: 20 MHz Modell CF T 20 (Varian). – IR-Spektren: Gitterspektrometer Modell 681 (Perkin-Elmer). Massenspektrometer: Modell CH-5 (Varian-MAT) bei 70 eV, MAT Z 131 (Varian). – UV-Spektren: Modell Cary 17 (Varian). – GC-Analysen: Modell 120 FB (Intersmart); alle Analysen mit Glaskapillar-Dünnschicht-Säulen $\phi_1 = 0.28$ mm; Durchfluß: 1 ml/min; Teilungsverhältnis: zwischen 1 : 30 und 1 : 80; Trägergas: Helium oder Stickstoff; quan-

titative Auswertung: Minigrator (Spectra Physics). Säule 1: 50 m Marlophen 814; Säule 2: 70 m Siliconöl OV 101; Säule 3: 46 m Tri-2,4-xylylphosphat; Säule 4: 70 m Squalan; Säule 5: 5 m Carbowax 20 M; Säule 6: 70 m Trikresylphosphat. — GC-Trennungen: Modell 90 P (Varian), Säule 7: 2.5 m, 20% 2,2-Dicyanethylether auf Kieselgur, $\varnothing = 0.6$ cm; Säule 8: 0.6 m, 10% DEGS auf Kieselgur, $\varnothing = 0.6$ cm; Säule 9: 5.5 m, 10% Carbowax 20 M + 2% KOH auf Chromosorb P, $\varnothing = 1.4$ ''; Säule 10: 2 m, 20% SE 30 auf Chromosorb P; Trägergas Helium.

Hydrierwärmen: Kalorimeter, Meßmethode sowie Genauigkeit sind in Lit.³⁰ beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 15 zusammengestellt. Die Hydrierungen wurden bei 25 °C an einem Pd/C-Katalysator (10%) in Isooctan ausgeführt. Bei **6**, **13** und **22** wurde auf eine Korrektur des Lösungsmittelleffektes verzichtet, da diese in der Fehlergrenze der Messungen liegen dürfte³¹. Bei der Hydrierung dieser Substanzen entstanden neben Bicyclo[3.2.0]hexan (**19**) geringe Mengen an Methylcyclohexan ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -36.98$ kcal/mol¹⁹), um die die Hydrierwärmen jeweils korrigiert wurden.

Tab. 15. Daten der Hydrierwärmebestimmung

Substrat	Titrgeschw. [mol/s $\times 10^7$]	Katalysator [g]	H ₂ -Verbr. [mol/s $\times 10^6$]	Energie [mcal/s]	– ΔH [kcal/mol]	– ΔH [kcal/mol]
6	1.1090	0.0641	0.1145	6.2715	54.77	
6	1.1770	0.1034	0.1208	6.6877	55.36	55.6 \pm 0.3 ^{a)}
13	1.0420	0.1002	0.1068	6.8185	63.84	
13	1.0420	0.1002	0.1061	6.7116	63.26	64.1 \pm 0.3 ^{b)}
22	0.5161	0.1498	0.1059	4.8057	90.76	
22	0.5322	0.1034	0.1097	4.9761	90.72	91.1 \pm 0.1 ^{c)}
26	0.6669	0.0342	0.1990	4.8479	73.05	
26	0.6698	0.0977	0.2004	4.8864	73.12	
26	0.6768	0.2034	0.2016	4.9113	73.07	72.8 \pm 0.1 ^{d)}
26	0.6768	0.1510	0.2026	4.9378	73.09	

^{a)} Korrigiert für die Bildung von 2.5% Methylcyclohexan. — ^{b)} Korrigiert für die Bildung von 2.0% Methylcyclohexan. — ^{c)} Korrigiert für die Bildung von 5.5% Methylcyclohexan. — ^{d)} Korrigiert um die Differenz der bei 25 °C in Isooctan gemessenen ersten Lösungswärmen von Cycloheptan (0.13 kcal/mol) und Cycloheptatrien (0.38 kcal/mol)³⁰.

anti- und syn-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]hept-6-en (22, 23): Zu 70 ml einer frisch hergestellten 0.52 M Cyclopropen-Lösung³² in Aceton werden bei 0 °C 2.7 g (14 mmol) Tricarbonyl(cyclobutadien)-eisen³³ und 5 ml Wasser gegeben. Anschließend fügt man portionsweise unter kräftigem Rühren 27.5 g (54 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat zu, wobei man die jeweils einsetzende Gasentwicklung mittels eines aufgesetzten Blasenzählers verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung im Kühlraum bei –20 °C zu 250 ml einer gesättigten wäßrigen CaCl₂-Lösung gegeben und viermal mit je 50 ml Butan extrahiert. Das Filtrat wird durch Filtration durch 5 cm Kieselgel getrocknet und das Butan bei Raumtemp. über eine auf 0 °C gekühlte Kolonne abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der gaschromatographischen Auftrennung (Säule 7, 62 °C) in der Reihenfolge ihres Austretens 248 mg (19.3%) **22** und 357 mg (27.7%) **23**. — ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): **22**: $\delta = 6.40$ (s, 2H), 2.87 (s, 2H), 1.80 (d, 2H), 1.13 (q, 1H), 0.88 (d, 1H); **23**: $\delta = 5.70$ (s, 2H), 3.07 (d, 2H), 1.45 (t, 2H), 1.08 (d, 1H), 0.28 (q, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃): **22**: $\delta = 142.98, 48.15, 23.74, 19.98$; (C₆D₆): **23**: $\delta = 134.57, 38.42, 6.31, 4.59$. Eine ausführliche Zuordnung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale findet man in Lit.¹⁵. Die stereochemische Zuordnung von **22** und **23** ist außerdem

durch Hydrierung zu den auf unabhängigem Weg synthetisierten *anti*- und *syn*-Tricycloheptanen **6** und **13** gesichert (*vide infra*). – MS: **22**: $m/e = 92$ (M^+), 91 (Basispeak, $C_7H_7^+$); **23**: $m/e = 92$ (Basispeak, M^+).

anti-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan (**6**): Die Lösung von 0.12 g (1.3 mmol) des Olefins **22** in 5 ml Hexan wird mit 10 mg Pd/C (5%) bei Raumtemp. 2 h in einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Anschließend wird die Lösung durch 1 cm Al_2O_3 filtriert und gaschromatographisch aufgetrennt (Säule 7, 62 °C); man erhält 0.1 g (72%) **6** als farblose Flüssigkeit, identisch mit dem aus **16** dargestellten **6**^{4,5}. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 2.35$ (m, 4H), 2.05 (m, 2H), 1.60 (d, 2H), 0.65 (q, 1H), 0.25 (d, 1H); ¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 39.88, 25.31, 19.69, 12.27$.

syn-Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan (**13**): Das Olefin **23** (0.138 g, 1.5 mmol) liefert bei der für **22** beschriebenen katalytischen Hydrierung den Tricyclus **13** in 46proz. Ausbeute. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 2.97$ (m, 2H), 1.80 (m, 7H), 0.62 (q, 1H); ¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 31.60, 23.17, 17.52, 7.37$. – MS: $m/e = 94$ (M^+), 79 (Basispeak, $C_6H_7^+$).

Tricarbonyl(3,6-dihydrobenzocyclobutadien)eisen (**30**)³⁴: 7 g (40 mmol) eines Gemisches von *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-3,6-dihydrobenzocyclobuten³⁵ werden in 35 ml entgastem Benzol gelöst, mit 6 g Nonacarbonyldi Eisen versetzt und unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Die unter Gasentwicklung einsetzende Reaktion wird mittels eines Blasen Zählers verfolgt, und bei ihrem Abklingen wird weiteres Carbonyleisen in 2-g-Portionen zugegeben. Nach 5 h und dem Verbrauch von insgesamt 44.2 g (0.121 mol) $Fe_2(CO)_9$ läßt man auf Raumtemp. abkühlen, filtriert unter Ar durch 1 cm Al_2O_3 (Woelm neutral, Akt. 2–3) und wäscht mit Hexan bis zum farblosen Ablauf. Nach Stehenlassen über Nacht wird erneut durch Filtrieren durch Al_2O_3 von braunen Flocken abgetrennt und das auf 50 ml eingeeigte Filtrat durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (Woelm neutral, Akt. 2–3, 20 × 6 cm) mit Hexan als Eluens aufgetrennt. Die gelb austretende Hauptfraktion liefert nach Abziehen des Lösungsmittels 4.5 g **30** (46%) als orangefarbenes Öl, das im Kühlschrank erstarrt, Schmp. 17 °C. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 5.72$ (s, 2H), 3.90 (s, 2H), 2.88 (AB-System, $\Delta\nu = 20$ Hz, $J_2 = 18$ Hz, 4H). – ¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 215.25, 123.02, 85.42, 57.29, 22.60$. – IR (Film): 2035, 1900, 1640, und 1435 cm^{-1} . – MS: $m/e = 244$ (M^+), 216 ($M^+ - CO$), 188 ($M^+ - 2CO$), 160 ($M^+ - 3CO$), 132 ($C_6H_4Fe^+$), 56 (Basispeak, Fe^+).

Cycloaddition von 3,6-Dihydrobenzocyclobutadien an Cyclopropen: Zu 65 ml einer frisch hergestellten 1.0 M Cyclopropen-Lösung³² in Aceton werden bei 0 °C 2.1 g (8.6 mmol) **30** und 5 ml Wasser gegeben. Anschließend fügt man unter Rühren in 3-g-Portionen insgesamt 18.9 g (34.4 mmol) Cer(IV)-ammoniumnitrat zu und verfolgt die eintretende Gasentwicklung mit einem Blasen zähler. Nach weiteren 10 min wird das Reaktionsgemisch auf 200 ml eiskalte NaCl-Lösung gegossen und viermal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und durch 3 cm Kieselgel filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels liefert die Säulenchromatographie an Kieselgel (48 × 2 cm) mit Pentan als Eluens 0.32 g (26%) eines Gemisches der Cycloaddukte **31**, **32** und **33** im Verhältnis 1.9:1.3:1.0. Das angulare Cycloaddukt, *anti*-Tetracyclo[5.4.0.0^{1,5}.0^{2,4}]undeca-6,9-dien (**33**), wird durch Gaschromatographie (Säule 8, 75 °C) vom Gemisch der beiden linearen Addukte **31** und **32** abgetrennt und durch Niederdruckchromatographie an Kieselgel (Merck LiChroprep Si 60, 15–25 μm , 25 × 1.5 cm) mit Pentan als Eluens nachgereinigt; man erhält 17 mg (1.4%) **33** als farbloses Öl. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 5.95$ (s, 1H), 5.63 (s, 2H), 2.76 (m, 2H), 2.63 (m, 1H), 2.11 (m, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.00 (q, 1H), 0.74 (m, 1H). – MS: $m/e = 144$ (28%, M^+), 129 (Basispeak, $M^+ - CH_3$), 115 (42%).

Aus der gaschromatographisch erhaltenen Fraktion der beiden linearen Addukte **31** und **32** lassen sich durch Niederdruckchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Eluens in der Reihenfolge ihres Austretens *anti*- und *syn*-Tetracyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,5}]undeca-1(7),9-dien (**31** und **32**) für

analytische Zwecke rein erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): **31**: $\delta = 5.74$ (s, 2H), 2.90 (s, 2H), 2.69 (s, 4H), 1.83 (d, 2H), 1.10 (q, 1H), 0.85 (d, 1H); **32**: $\delta = 5.70$ (s, 2H), 3.70 (d, 2H), 2.50 (s, 4H), 1.47 (t, 2H), 0.76 (d, 1H), 0.26 (q, 1H). – MS: $m/e = 144$ (100%, M^+), 129 (Basispeak, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 115 (50%).

anti- und *syn*-Tetracyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien (**34**, **35**): 104 mg (0.72 mmol) des Gemisches der beiden linearen Addukte mit dem *syn*:*anti*-Verhältnis 1.5:1 werden mit 182 mg (0.8 mmol) Dichlordicyan-*p*-benzoquinon (DDC) in 2 ml CCl_4 bei Raumtemp. während 1 h dehydriert. Anschließend filtriert man durch 1 cm Kieselgel und trennt nach Abziehen des Lösungsmittels die Produkte **34** und **35** durch Niederdruckchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Eluens, wobei **35** zuerst austritt. Man erhält 17 mg (28%) **34** und 10 mg (24%) **35** als farblose Öle. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): **34**: $\delta = 7.14$ (s, 4H), 3.51 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.24 (q, 1H), 0.97 (m, 1H); **35**: $\delta = 7.07$ (AA'BB'-System, 4H), 3.67 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 0.21 (m, 2H). – MS: $m/e = 142$ (72%, M^+), 141 (Basispeak, $\text{M}^+ - \text{H}$), 115 (73%).

Die Zuordnung der *anti*-Konfiguration für **31**, **33** und **34** bzw. der *syn*-Konfiguration für **32** und **35** beruht auf den zu den Stammverbindungen **6** und **13** analogen Absorptionsmustern der Cyclopropan-Protonen. In der *anti*-Reihe liefern die Methinprotonen ein Dublett, das zu ihnen *cis*-ständige Methylenproton bei höherem Feld ein Quartett und das *trans*-ständige Methylenproton bei höchstem Feld ein Dublett. In der *syn*-Reihe erscheinen die Methinprotonen als Triplet, gefolgt von dem *trans*-ständigen Methylenproton als Dublett und dem *cis*-ständigen als Quartett.

7,8-Diazatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (**18**): a) Zu der mit Argon gesättigten Lösung von 0.40 g (4.3 mmol) Tricyclo[3.2.0.0^{2,4}]heptan (**6**)^{4,5} in 80 ml Hexan und 4 ml Ether gibt man 0.66 g (3.8 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion³⁶ und erwärmt die heftig gerührte Mischung 4 d auf 60–65°C. Nach 1 und 3 d (wenn die Rotfärbung der Lösung verschwunden ist) gibt man erneut je 0.66 g Phenyltriazolindion hinzu. Nach 4 d hat sich ein schwach gelber Feststoff am Kolbeninnenrand abgesetzt. Die Lösungsmittel werden i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (3:1) als Eluens chromatographiert. Die vorlaufende Fraktion enthält 0.52 g (50%) 4-Phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.1.0^{2,6}.0^{8,11}]dodecan-3,5-dion (**17**). Schmp. 183–185°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.55$ (m, 2H), 2.20 (m, 2H), (9-, 10-H), 2.06 (dt, 1H), 2.62 (d, 1H) (12-H, $J_{12,12'} = 11.3$ Hz), 2.85 (m, 2H, 8-, 11-H), 4.45 (s, breit, 2H, 1-, 7-H), 7.36 (m, 5H, C_6H_5). – IR (KBr): 1778, 1715 (C=O), 1600, 1580, 1505 cm^{-1} (Aromat). – MS: $m/e = 269$ (83.2%, M^+), 119 (Basispeak).



b) Die mit Argon gesättigte Lösung von 1.0 g (17.8 mmol) KOH und 0.5 g (1.9 mmol) **17** in 5 ml Ethylenglycol erhitzt man 1 h auf 150–160°C unter Rückfluß. Die im Eisbad abgekühlte Lösung wird mit 5 ml dest. Wasser verdünnt und fünfmal mit je 10 ml THF extrahiert. Die vereinigten THF-Extrakte werden i. Wasserstrahlvak. eingeengt. Der Rückstand wird in 5 ml dest. Wasser aufgenommen und zu einer salzsauren Lösung von 1.8 g (10.5 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 2.0–2.5) gegeben. Der rötlich-braune Niederschlag wird abgenutscht, mit wenig Wasser und Ether gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 0.4 g (97%) 7,8-Diazatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-Kupfer(I)-chlorid-Komplex.

c) Zu 20 ml einer gerührten, frisch gesättigten, wäßrigen Ammoniak-Lösung gibt man bei 0°C 0.2 g (0.9 mmol) Kupfer(I)-chlorid-Komplex, der sich unter intensiver Blaufärbung löst. Nach 15minütigem Rühren ohne Kühlung extrahiert man viermal mit je 20 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 , filtriert und engt i. Wasserstrahlvak. ein. Der dunkle Rückstand wird bei 30–35°C (Badtemp.)/ 10^{-3} Torr sublimiert. Ausb. 52 mg (47%) **18** (farblose Kristalle), Schmp. 67–68°C. GC: > 98% (Säule 1, 25°C). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta =$

1.15 (d, breit, 1H) (*anti*-9-H, $J_{9,9'}$ = 11.4 Hz), 1.78 (d, 1H) (*syn*-9-H), 1.38 (m, 2H) (*syn*-3-, 4-H), 2.14 (m, 2H) (*anti*-3-, 4-H), 1.95 (m, breit, 2H) (2-, 5-H), 5.08 (s, breit, 2H) (1-, 6-H). Die Zuordnung der Signale ist durch Doppelresonanzexperimente und die stereochemische Zuordnung durch Versuche mit einem NMR-Verschiebungsreagenz gesichert. Die in Tab. 16 aufgeführten induzierten paramagnetischen Verschiebungen Δi sind eine Funktion des räumlichen Abstandes und Winkels zwischen dem an der Azogruppe koordinativ gebundenen Europium und den beobachteten Wasserstoffen. Sie stimmen mit der vorgeschlagenen *exo*-Konfiguration von **18** überein. Für das entsprechende *endo*-konfigurierte Diastereomere von **18** hätte man z. B. einen wesentlich größeren Relativwert von Δi für die Wasserstoffe *syn*-3-, 4-H erwartet. – IR (KBr): 3008, 2983, 2970, 2950, 2910, 2860 (C–H), 1485, 1465, 1441 (N=N) cm^{-1} . – MS: m/e = 94 (7% M^+ – N_2), 66 (Basispeak). – UV (CCl_4): λ_{max} = 343 nm (ϵ = 292).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93 Gef. C 69.30 H 8.39 N 22.24

Tab. 16. Durch $[\text{D}_{27}]\text{Eu}(\text{fod})_3$ induzierte paramagnetische Verschiebungen Δi im ^1H -NMR-Spektrum von **18** (80 MHz, C_6D_6)

Wasserstoffe	[ppm]	Δi	[%]
1-, 6-H	8.76		100
2-, 5-H	6.84		78
<i>syn</i> -3-, 4-H	2.29		26
<i>anti</i> -3-, 4-H	3.10		35
<i>syn</i> -9-H	5.32		61
<i>anti</i> -9-H	7.94		91

Thermolyse von 6 in Gegenwart von Furan: Die Lösung von 92.6 mg (0.99 mmol) **6** und 100.6 mg (1.5 mmol) frisch destilliertem Furan in 1 ml Benzol wird 1 h bei 150°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. abgezogen und der Rückstand bei 10^{-3} Torr und 45°C (Badtemp.) destilliert. Ausb. 76.0 mg (47.6%) der Addukte *r-l-H,t-2-H,c-8-H*- bzw. *-c-2-H,t-8-H-12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-4,10-dien* (**9** und **10**). GC: Säule 1, 140°C, Fraktion I: 49% (Retentionszeit min) (22.8), Fraktion II: 51% (22.3).

Präparativ konnte das Gemisch gaschromatographisch nur angetrennt werden. Man erhielt Fraktion I und II jeweils in einer Reinheit von ca. 90%.

Fraktion I: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.1–2.7 (m, 9H), 4.54 (m, 1H), 4.82 (d, 1H, J = 4.2 Hz) (1-, 9-H), 5.55 (m, 2H) (4-, 5-H), 6.18 (dd, 1H, $J_{10,11}$ = 6.0 Hz, J = 1.6 Hz), 6.57 (dd, 1H) (10-, 11-H).

Fraktion II: ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 0.6–2.8 (m, 9H), 4.51 (m, 1H), 4.80 (d, 1H, J = 4.2 Hz) (1-, 9-H), 5.56 (m, 1H) (4-, 5-H), 6.22 (dd, 1H, $J_{10,11}$ = 6 Hz, J = 1.6 Hz), 6.53 (dd, 1H) (10-, 11-H). – IR (CCl_4) vom Gemisch: 3080, 3010 (=C–H), 3000, 2940, 2870, 2840 (C–H), 1228, 1105, 1095 cm^{-1} (C–O). – MS vom Gemisch: m/e = 94 (49%, M^+ – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 79 (Basispeak).

Zur Struktursicherung wird eine Lösung von 20 mg (0.12 mmol) des Gemisches von **9** und **10** in 1 ml Pentan katalytisch hydriert (Katalysator: 10% Pd/C). Nach Abziehen des Lösungsmittels und Destillation i. Vak. bei 10^{-3} Torr erhält man 20 mg (96%) **12** als einziges Produkt. – GC (Säule 1, 140°C): 1 Peak (Retentionszeit [min] 16.4), Reinheit > 98% *r-l-H,t-2-H,c-8-H-12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodecan* (**12**). – ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.84–1.94 (m, 16H), 4.11 (d, 1H) (1- oder 9-H, J = 5.6 Hz), 4.31 (t, 1H) (9- bzw. 1-H, J = 4.8 Hz). – IR (CCl_4): 2970,

2938, 2880 (C-H), 1263, 1100, 1015 cm^{-1} (C-O). – MS: $m/e = 166$ (25.3%, M^+), 148 (9.1% $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 41 (Basispeak).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 166.1358 Gef. 166.1361 (MS)

Zur Darstellung von **12** auf unabhängigem Weg wird die Lösung von 4.0 g (42 mmol) *cis*-Cyclohepten und 4.0 g frisch destilliertem Methylbenzoat in 400 ml wasserfreiem Methanol 4 h bei -78°C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HPK 125, Philips) belichtet³⁷⁾. Nach Zugabe von 14.3 g (0.21 mol) auf -20°C vorgekühltem Furan läßt man die gerührte Reaktionsmischung auf Raumtemp. auftauen (Dauer ca. 1 h). Lösungsmittel und überschüssiges Furan destilliert man über eine Füllkörperkolonne mit Dephlegmator und den Rückstand i. Vak. bei 10^{-3} Torr und $30-40^\circ\text{C}$ (Badtemp.). Ausb. 0.14 g (2%) **11**, das gaschromatographisch von Lösungsmittelresten abgetrennt wurde (GC: Säule 10, 130°C). – *r-1-H, t-2-H, c-8-H-12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodec-10-en* (**11**): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ (m, 1H), 1.13 (m, 1H), 1.30–1.96 (m, 10H), 4.48 (s, breit, 1H) (1- oder 9-H), 4.73 (d, 9- bzw. 1-H, $J = 3.5$ Hz), 6.15 (dd, 1H), 6.46 (dd, 1H) (10-, 11-H, $J_{10,11} = 5.9$ Hz, $J_{1,11} = J_{1,10} = 1.6$ Hz). – IR (CCl_4): 3080 (= C-H), 2998, 2940, 2862 (C-H), 1105, 1003 (C-O) cm^{-1} . – MS: $m/e = 165$ (0.2% M^+), 96 (38% $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$), 68 (Basispeak). Die katalytische Hydrierung von **11** unter den für **9** und **10** beschriebenen Bedingungen ergaben **12** als einziges Produkt.

Diels-Alder-Addition von Furan an trans-Cycloocten: Die Lösung von 0.2 g (1.8 mmol) *trans*-Cycloocten³⁸⁾ in 2 ml frisch destilliertem Furan wird 4 h auf 110°C erhitzt. Nach Entfernen der leicht siedenden Bestandteile der Lösung i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand bei 10^{-3} Torr und 50°C (Badtemp.) destilliert. Ausb. 0.16 g (49%) *r-1-H, t-2-H, c-9-H-13-Oxatricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridec-11-en* (**20**), GC-Reinheit > 98% (Säule 1, 140°C). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.64$ (m, 1H), 1.20–2.00 (m, 13H), 4.42 (s, breit, 1H), 4.72 (d, 1H, $J = 4.5$ Hz) (1-, 10-H), 6.16 (dd, $J_{11,12} = 6.1$ Hz, $J = 1.5$ Hz), 6.41 (dd) (11-, 12-H). – IR (CCl_4): 3080 (= C-H), 2995, 2855 (C-H), 1045 (C-O) cm^{-1} . – MS: $m/e = 178$ (0.8% M^+), 110 (73% $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$), 82 (Basispeak).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 178.1358 Gef. 178.1365 (MS)

Kinetik: a) Für die kinetischen Messungen in der Gasphase ist die Apparatur sowie die Verfahrensweise die gleiche wie in Lit.³⁹⁾ beschrieben. Die in Tab. 1, 2, 7, 8 und 11 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten wurden unter den in Tab. 17 angegebenen Bedingungen ermittelt.

Tab. 17. Bedingungen für die kinetischen Messungen in der Gasphase; GC-Retentionszeiten (min) sind in Klammern angegeben^{a)}

Edukt	Produkte	GC-Bedingungen	Stoßpartner	Standard
6 (5.6)	7 (7.4)	Säule 3, 80°C	Pentan	<i>n</i> -Octan (4.9)
13 (15.6)	6 (10.2)	Säule 4, 50°C	Pentan	<i>n</i> -Octan (13.9)
22 (11.7) ^{b)}	25 (12.1), 26 (17.2), Toluol (16.0)	Säule 6, 85°C	Pentan	Methylcyclohexan (10.2)
23 (9.5) ^{c)}	22 (6.4), 25 (8.4), 26 (12.0), Toluol (10.9), 29 (7.6)	Säule 3, 60°C	Isooctan	Cycloheptan (7.6)
35 (2.4)	38 (5.7)	Säule 5, 90°C	Pentan/ <i>n</i> -Octan	Naphthalin (3.6)

a) Druck 1.5–2.0 Torr. – b) Die Thermolyse von **22** in Isooctan ergibt nur die Produkte **25** und **26**. – c) Die Thermolyse von **23** in Isooctan ergibt die in Tab. 9 aufgeführten Produkte. Unter den angegebenen GC-Bedingungen lagert sich **28** in **29** um. Auf Säule 1 findet diese Umlagerung nicht statt.

b) Die Thermolysen in Lösung wurden in mit Triethylamin behandelten, abgeschmolzenen 5-ml-Ampullen (präparative Versuche) oder in abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen (kinetische Messungen) durchgeführt. Zur Heizung wurde ein Heißluftthermostat mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.2^\circ\text{C}$ und zur Temperaturmessung ein Präzisions-Temperaturmeßgerät Modell S 1223 mit Pt-100-Fühler (Burstler) verwendet. Zur gaschromatographischen Ermittlung von Konzentrationen wurden die GC-Faktoren aus den Flächenverhältnissen und Einwaagen unabhängig dargestellter Maßlösungen bestimmt. Die in Tab. 4, 5 und 19 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten (oder deren Verhältnisse) wurden unter den in Tab. 18 angegebenen Bedingungen ermittelt.

Tab. 18. Bedingungen der kinetischen Messungen in Lösung; GC-Retentionszeiten (min) sind in Klammern angegeben

Edukt	Produkte	GC-Bedingungen	Lösungsmittel	Standard
6 (5.7) +	7 (7.8)	Säule 1, 50°C	Furan	<i>n</i> -Decan (10.2)
Furan	9 + 10 (21.8, 22.3)	Säule 1, 140°C	bzw. <i>o</i> -Xylol	Naphthalin (13.3)
<i>trans</i> -Cycloocten (7.3), Furan	20 (28.1)	Säule 1, 70°C Säule 1, 140°C	Furan	<i>n</i> -Undecan (9.8) Naphthalin (12.9)
18 (23.0)		Säule 1, 125°C	Benzol	Naphthalin (24.6)
	6 (6.7) + 7 (7.8)	Säule 2, 50°C		<i>n</i> -Nonan (13.6)

Photolyse von 16: Eine Stammlösung wurde aus 1.5 g (10 mmol) **16**, 1 ml *cis*-Decalin (Standard) und 9 ml Furan bei -20°C hergestellt. Durch Verdünnen von jeweils 1 ml der Stammlösung mit Furan, Ether oder Tetrahydrofuran (wieder bei -20°C) wurden die in Tab. 3 angegebenen Lösungsmittelverhältnisse eingestellt. Die verdünnten Lösungen wurden dann bei -10°C (im Kühlraum) in einem Rayonet-Reaktor (Southern New England Ultraviolet Company) bei 350 nm bestrahlt. Die Analyse der in Tab. 3 angegebenen Produktverteilung wurde wieder gaschromatographisch durchgeführt (vgl. Tab. 18).

Für die Photolyse in fester Phase wurde die gekühlte Lösung von 1.5 g (10 mmol) **16** in 100 ml Dichlormethan in einem 2-l-Pyrexkolben bei 0°C im Rotationsverdampfer eingeengt. Die feine, auf der Kolbeninnenwand aufgezoogene Fettschicht wird mit Hg-Hochdruckbrenner (HPK 125, Philips, Pyrex-Filter) bei -20°C i. Wasserstrahlvak. (15 Torr, schwacher N_2 -Strom) belichtet. Der in einer Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) aufgefangene Kohlenwasserstoff erwies sich als reines *cis,cis*-1,4-Cycloheptadien (**7**).

Photolyse von 18: a) 100 μl einer 0.08 M Lösung von **18** in [D_6]Benzol wird in einem Pyrex-NMR-Röhrchen im Rayonet-Reaktor bei 350 nm und Raumtemp. 40 min bestrahlt. Nach der GC-Analyse (Säule 2, 50°C) haben sich nur **6** (Retentionszeit [min]: 6.7) und **13** (9.2) im Verhältnis 85:15 gebildet. b) Die mit 4 Moläquvv. Benzophenon sensibilisierte Photolyse unter den Bedingungen von a) ergibt **6** und **13** im Verhältnis 81:19. c) 15 mg (0.12 mmol) **18** werden i. Vak. bei 10^{-3} Torr auf die mit Eis/Wasser gekühlte Innenwand einer Photolyseapparatur sublimiert. Das feinverteilte, weiterhin gekühlte Sublimat wird dann i. Wasserstrahlvak. (schwacher N_2 -Strom) mit einem Hg-Hochdruckbrenner (HPK 125, Philips, Pyrex-Filter) belichtet. Das in einer Kühl-

falle (Trockeneis/Aceton) aufgefangene Kohlenwasserstoffgemisch besteht nur aus **6** und **13** im Verhältnis 53:47.

Tab. 19. Zeitabhängigkeit des Produktverhältnisses bei der Thermolyse von **18** bei 131.0°C

<i>t</i> [s]	% 18	% 6		% 7	
		exp.	ber. a)	exp.	ber. a)
0	100.0				
900	95.6	4.5	3.9		0.1
2700	88.6	10.5	10.5	0.9	1.0
6000	76.2	19.6	19.6	4.2	4.2
12000	58.4	28.1	28.5	13.5	13.8
18000	43.6	31.0	30.8	25.4	25.3

a) Berechnet für die Sequenz **18** → **6** → **7** mit $k_{18,6} = (4.58 \pm 0.12) \times 10^{-5}$ ($r = 0.999$); $k_{6,7} = 6.4 \times 10^{-5}$ [s⁻¹].

- 1) P. Lahr, Dissertation, Univ. Bochum 1972.
- 2) Zum gleichen Ergebnis führte auch eine Untersuchung von Berson³⁾.
- 3) J. A. Berson, W. Bauer und M. M. Campbell, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7515 (1970).
- 4) H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata und M. Watamabe, Tetrahedron Lett. **1969**, 5345.
- 5) M. Martin und W. R. Roth, Chem. Ber. **102**, 811 (1969).
- 6) W. R. Roth und M. Martin, Tetrahedron Lett. **1967**, 4695.
- 7) MM 2-Kraftfeld: N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 8) R. Walsh, H.-D. Martin, M. Kunze, A. Oftring und H.-D. Beckhaus, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1981**, 1076.
- 9) Wie Abb. 1 zeigt, wird **8** unter diesen Bedingungen praktisch quantitativ abgefangen.
- 10) Der Fehler bezieht sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.
- 11) Aus der Arrhenius-Beziehung durch Auftragen des Logarithmus des Quotienten der konkurrierenden Geschwindigkeitskonstanten gegen 1/T.
- 12) St. N. Deming und St. L. Morgan, Anal. Chem. **45**, 278 A (1973).
- 13) J. M. Brown, B. T. Golding und J. J. Stafko jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 319.
- 14) Siehe auch: O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, S. 191 ff., Wolfgang Bauer Verlag, München 1981.
- 15) W. Grimme und H. G. Köser, J. Am. Chem. Soc. **103**, 5919 (1981).
- 16) Für die RRKM-Rechnung wurden die von Troe¹⁷⁾ angegebenen Molekülparameter sowie Desaktivierungsfaktoren verwendet.
- 17) J. Troe und W. Wieters, J. Chem. Phys. **71**, 3931 (1979).
- 18) Mit $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ (**25**) = 63.1⁸⁾ und $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ (**26**) = 72.8 (s. Tab. 14) + (-) 28.21¹⁹⁾ = 44.6 kcal/mol.
- 19) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1970.
- 20) M. R. Willcott und E. Goerland, Tetrahedron Lett. **1966**, 6341.
- 21) K. N. Klump und J. P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. **85**, 130 (1963).
- 22) J. P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3250 (1962).
- 23) L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4922, 5128 (1971); J. Org. Chem. **39**, 461 (1974).
- 24) Der Ablauf über das 1,4-Diradikal **14** als Zwischenprodukt kann aufgrund des unterschiedlichen Produktverhältnisses **7**:**8** (s. Abb. 1 und Tab. 3) ausgeschlossen werden.
- 25) Die Bildungsenthalpien ergeben sich aus den kinetischen Daten der Tab. 12, den Hydrierwärmern der Tab. 14 sowie den durch Kraftfeld-Rechnungen⁷⁾ ermittelten Bildungsenthalpien des Bicyclo[3.2.0]heptans (**19**) ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 2.9$ kcal/mol) und *cis,trans*-1,4-Cycloheptadiens (**8**) ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 53.9$ kcal/mol).
- 26) K. B. Wiberg und R. A. Fenoglio, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3395 (1968); P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, ebenda **92**, 2377 (1970).

- 27) Differenz aus Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 47.7 \text{ kcal/mol}^{28)}$ und Erwartungswert $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 14.3 \text{ kcal/mol}^{29)}$.
- 28) *W. R. Roth, M. Biermann, H. Decker, R. Jochems, C. Mosselman und H. Hermann*, Chem. Ber. **111**, 3892 (1978).
- 29) *S. W. Benson*, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, New York 1976.
- 30) *W. R. Roth und H.-W. Lennartz*, Chem. Ber. **113**, 1806 (1980).
- 31) *W. R. Roth, W. Kirmse, W. Hoffmann und H.-W. Lennartz*, Chem. Ber. **115**, 2508 (1982).
- 32) *G. L. Closs und K. D. Krantz*, J. Org. Chem. **31**, 638 (1966).
- 33) *R. Pettit und J. Henery*, Org. Synth. **50**, 21 (1970).
- 34) *W. Pritschins und W. Grimme*, Tetrahedron Lett. **23**, 1151 (1982).
- 35) *W. Pritschins*, Dissertation, Univ. Köln 1982.
- 36) *R. C. Cookson, S. S. H. Golan und J. D. R. Stevens*, Tetrahedron Lett. **1962**, 615.
- 37) *Y. Inoue, T. Ueoka, T. Kuroda und T. Hakushi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 1031.
- 38) *A. C. Cope, R. M. Pike und C. F. Spencer*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3212, (1953).
- 39) *W. Grimme, L. Schumacher, W. R. Roth und R. Breuckmann*, Chem. Ber. **114**, 3197 (1981).

[361/82]