

Photochemische Umwandlungen, 65<sup>1)</sup>Die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu 1*H*-Azepinen/Benzolimininen

Horst Prinzbach<sup>a\*</sup>, Horst Bingmann<sup>a</sup>, Hans Fritz<sup>a</sup>, Jürgen Markert<sup>a</sup>,  
Lothar Knothe<sup>a</sup>, Wolfgang Eberbach<sup>a</sup>, Jürgen Brokatzky-Geiger<sup>a</sup>,  
Janine C. Sekutowski<sup>b</sup> und Carl Krüger<sup>b</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.<sup>a</sup>,

Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i.Br., und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,

Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Eingegangen am 10. Juni 1985

Der Substituenteneinfluß auf die einzelnen Schritte der  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu 1*H*-Azepinen wird an Hand mehrerer neu synthetisierter Edukte näher definiert: Das C-unsubstituierte 7-Azanorbornadien **2a**, das 2,3-Dichlorderivat **2b**, der 5,6-Dichlor-2,3-dicarbonester **2c** und die an C-1/N-7 mit einem dipolarophilen Rest versehenen 2,3-Dicarbonester **2d, e** lassen sich durch sensibilisierte/direkte Lichtanregung mehr oder weniger einheitlich in die zum Teil hochlabilen Azaquadricyclane **29a–e** isomerisieren. Für die thermische Umwandlung des Grundgerüsts (*N*-Tos)**29a** werden die kinetischen Parameter bestimmt (Benzol):  $E_a = 28.0 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\lg A = 15.7$ ;  $\Delta H^\ddagger = 27.3 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = 11.1 \pm 0.7$  e.u. Diese Barriere wird durch die Halogenreste in **29b(c)** noch stärker als durch die Esterreste (**29f**) herabgesetzt – wobei die +M- im Gegensatz zu den –M-Resten ausschließlich die Spaltung der gegenüberliegenden Cyclopropanbindungen bewirken. Die intermediären Azomethinylide können je nach Substitution mit dipolarophilen Reagentien unterschiedlich gut abgefangen werden. Im Fall von **29d(28d)** ist die intramolekulare Addition der nichtaktivierte In-Seitenkette (**37**) bei  $-30^\circ\text{C}$  so rasch, daß Azepinbildung fast vollständig unterdrückt wird ( $[\kappa_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ , **36?**). Das Azepin/Benzolimin-Gleichgewichtsgemisch **31c**  $\rightleftharpoons$  **32c** (ca. 90:10) kristallisiert als **31c** (Röntgenstrukturanalyse).

Photochemical Transformations, 65<sup>1)</sup>The  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route to 1*H*-Azepines/Benzene Imines

With several newly prepared substrates the influence of substituents upon the individual steps in the  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -route to 1*H*-azepines is more precisely defined: The C-unsubstituted 7-azanorbornadiene **2a**, its 2,3-dichloro derivative **2b**, the dimethyl 5,6-dichloro-2,3-dicarboxylate **2c**, and the diesters **2d, e** with dipolarophilic groups at C-1/N-7 are selectively isomerized by sensitized/direct photoexcitation into the azaquadricyclanes **29a–e**, some of which are highly unstable. For the thermal conversion of the basic skeleton (*N*-Tos)**29a** the kinetic parameters have been determined (benzene):  $E_a = 28.0 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\lg A = 15.7$ ;  $\Delta H^\ddagger = 27.3 \pm 0.2$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = 11.1 \pm 0.7$  e.u. This barrier is lowered more efficiently by the chloro (**29b, c**) than by the methoxycarbonyl substituents (**29f**), with the former (latter) causing exclusive scission of the opposite (neighbouring) cyclopropane bonds. The intermediate azomethine ylides are captured with dipolarophilic reagents more or less efficiently

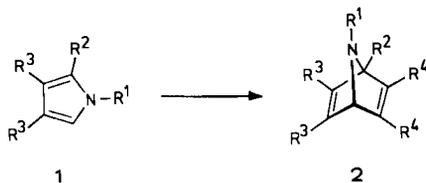
depending on their substitution pattern. In the case of **29d** (**28d**) the intramolecular addition of the unactivated yne component (**37**) at  $-30^{\circ}\text{C}$  is so fast, that azepine formation is almost totally suppressed ( $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ , **36**?). The azepine/benzene imine equilibrium mixture **31c**  $\rightleftharpoons$  **32c** (ca. 90:10) crystallizes as **31c** (X-ray crystal structure analysis).

Die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route zu 1H-Azepinen/Benzoliminen hat ihre präparativen Meriten in der Herstellung speziell funktionalisierter Derivate<sup>1-3</sup>. Bei solcher Zielsetzung sind „scope and limitations“ dieser Reaktionsfolge aus vier pericyclischen Teilschritten primär durch die einleitende [4 + 2]-Addition zwischen Pyrrolen und acetylenischen Dienophilen umrissen<sup>4</sup>. Zu diesem Schritt sind – wie in der Oxa-Reihe<sup>1</sup> – durch neuere präparativ-methodische Entwicklungen (Katalyse<sup>5</sup>, hohe Drücke<sup>6</sup>, Einsatz von speziell N-substituierten Pyrrolen<sup>7</sup> und von Acetylen-Äquivalenten<sup>8</sup>) Ausweitungen angezeigt. Unter den mehr theoretischen Aspekten dieses Verfahrens ist der Substituenteneinfluß auf die Selektivität der Azanorbordien  $\rightarrow$  Azaquadricyclan-Photoisomerisierung und der thermischen Azaquadricyclan  $\rightarrow$  Azomethinylid-Cycloreversion (s. Schema 1) von herausragendem Interesse. In dieser Arbeit fassen wir mehrere einschlägige Untersuchungen zusammen: (i) Die Realisierung der  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Route mit C-unsubstituierten Substraten, wobei nicht so sehr das Endprodukt als vielmehr die Intermediate bzw. deren Eigenschaften im Vordergrund standen<sup>9</sup>; (ii) die Thermolyse von Azaquadricyclanen mit +M-Substituenten; (iii) die Synthese von Azepinen, von denen auf Grund ihrer speziellen Substitution eine zum direkten – eventuell röntgenographischen – Nachweis ausreichende Stabilisierung der Benzolimin-Gleichgewichtspartner erwartet werden konnte<sup>10,11</sup> und (iv) inter- bzw. intramolekulare Abfangreaktionen mit den Azomethinylid-Intermediaten.

## 7-Azanorbordiene

Für die oben formulierten Zielsetzungen wurden die 7-Azanorbordiene **2a** – **e** neu synthetisiert. Die – mit Ausnahme von **2e** – durchgehende N-Tosyl-Substitution macht bekanntermaßen Pyrrole zu ausreichend reaktiven Dienpartnern und hat zudem die Vorteile, daß die Photoreaktion der oberhalb 280 nm absorbierenden Azanorbordiene nicht tangiert und die thermisch generell labilen Azaquadricyclan-Photoprodukte (nachhaltig) stabilisiert werden<sup>3</sup>. Für eine Spaltung der N-Tosyl-Bindung sind allerdings drastische reduktive Bedingungen notwendig.

Daß C-unsubstituierte 7-Azanorbordiene wie **2a** lange unbekannt blieben, hat u. a. den Grund, daß 7-Azanorbordiene leichter noch als 7-Azanorbordiene [4 + 2]-Cycloreversion erleiden<sup>12</sup>. Dementsprechend sind Diels-Alder-Additionen von olefinischen Dienophilen auch an aktivierte Pyrrole nur in Sonderfällen bekannt<sup>6,13</sup>. Damit entfiel z. B. die mit **5**, **13** und **22** praktizierte Elektrolyse eines Malein(Fumar)ester-Adduktes an **1a**. Der Umweg, eines der in präparativen Mengen verfügbaren 7-Azanorbordien-Derivate wie z. B. den Dicarbonester **2f**<sup>3</sup> über die Sequenz **2f**  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **5**  $\rightarrow$  **6** zu **2a** abzubauen, war deshalb unvermeidbar. Dieses Vorhaben scheiterte jedoch auf der letzten Stufe. Die Oxidation zum Epoxid



1	a	b	c	d	e
R <sup>1</sup>	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C≡CH	H
R <sup>3</sup>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	H	H

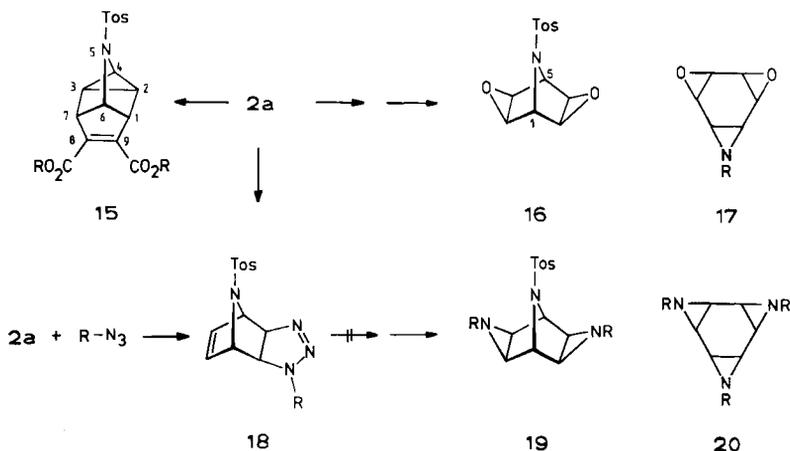
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
2a	<i>p</i> -Tos	H	H	H
b	<i>p</i> -Tos	H	Cl	H
c	<i>p</i> -Tos	H	Cl	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
d	<i>p</i> -Tos	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
e	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
f	<i>p</i> -Tos	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
g	<i>p</i> -Tos	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
h	<i>p</i> -Tos	H	H	CF <sub>3</sub>

**3** ist auch hier unproblematisch (ca. 80% kristallin isoliert,  $J_{1,2(4,5)} \leq 1$  Hz). Die im Norbornenepoxid rasche, durch Esterreste verlangsamte Isomerisierung<sup>14</sup> wird wie im Oxagerüst<sup>1</sup> bei wirksamer Pufferung (Dinatriumhydrogenphosphat) völlig unterdrückt; auch ist die bei *N*-Alkyl- und *N*-Aryl-azanorbornadienen rasche *N*-Oxidation (mit nachfolgender RNO-Eliminierung)<sup>15</sup> bei *N*-Tosylierung keine Konkurrenz. Die katalytische Hydrierung über Pd/C (Methanol) zum 6 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dicarbonester **4** (81–88%,  $J_{1,7(5,6)} \leq 1$  Hz) und dessen Umwandlung zur *trans*-Dicarbonsäure **5** (91%,  $J_{1,7} = J_{6,7} = 4.8$  Hz) sind hochergiebig. Die Decarboxylierung zum Oxa-aza-Tricyclus **6** gelingt zwar nicht mit Bleitetraacetat in Pyridin<sup>16</sup> (nach heftiger CO<sub>2</sub>-Entwicklung liegt nur polymeres Material vor), durch Elektrolyse (Pyridin/Wasser/Triethylamin-Lösung, 25°C, ca. 40 h)<sup>17</sup> aber in reproduzierbarer Ausbeute (35–40%). **6** gibt mit den bewährten Desoxygenierungsreagenzien (u. a. Triphenylphosphanselenid<sup>18</sup>, 3-Methyl-2-selenoxobenzothiazol<sup>19</sup>, niederwertiges Titan<sup>20</sup>) jedoch nur Zersetzungsprodukte. Aufgegeben wurde auch der Abbau von **2f** über das Diol **7**, nachdem die Synthese aus dem Azanorbornantetrol **9** – in größeren Mengen über das *muco*-Diiodcyclohexantetrol erhältlich – auf der Stufe des labilen Azanorbornendiols **8** gescheitert war<sup>21</sup>. Zu den Mißerfolgen gehört auch der Versuch, das unten beschriebene Dichlorderivat **2c** zu **2a** zu reduzieren. Unter den für halogenierte Norbornadiene ausgearbeiteten Bedingungen<sup>22</sup> wird die Amidbindung partiell gespalten. Nach diesen Erfahrungen schien der vierfache Kolbe-Abbau in der Azanorbornantetracarbonsäure **13** die Methode der Wahl; in Anbetracht der primär mechanistischen Zielsetzung wurde auch eine voraussichtlich mäßige Ausbeute in Kauf genommen. Der als Edukt vorgesehene Tetracarbonester **2g** konnte jedoch aus dem 1-Tosyl-3,4-pyrroldi-

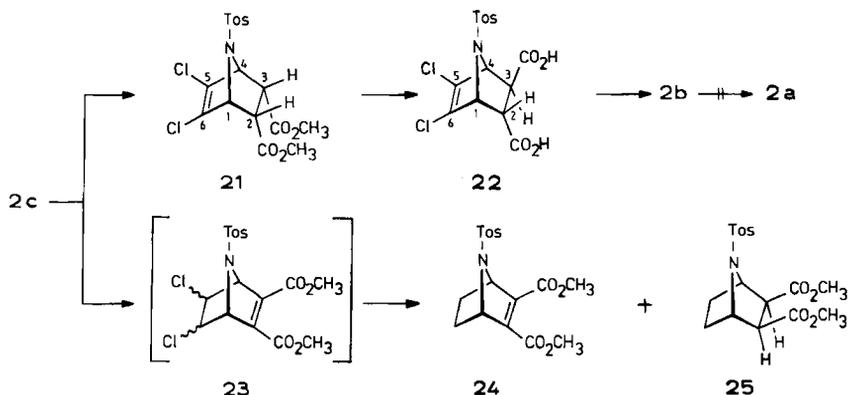


ben [ $\text{CDCl}_3$ ;  $^1\text{H}:\delta = 6.76$  (4H), 5.14 (2H);  $^{13}\text{C}:\delta = 143.5$  (4C), 67.2 (2C)]. Gegenüber den Carbocyclen Norbornadien/Methylenornbornadien<sup>25)</sup> ist die  $^{13}\text{C},\text{H}$ -Kopplung der olefinischen C-Atome – wie im Oxagerüst – relativ groß (182 Hz).

**2a** addiert ADM erwartungsgemäß zum  $[2 + 2 + 2]$ -Addukt **15** (82%)<sup>3)</sup> und wird unter den für **2f** spezifizierten Bedingungen mit überschüssiger Persäure (über **6**) zum kristallinen Diepoxid **16** (79%) oxidiert. Die schon bei 20°C rasche Cycloreversion<sup>26)</sup> des Phenylazid-Adduktes **18** machte es unmöglich, über das Bisaddukt zum Diimin **19** zu kommen. **16** und **19** interessierten als Isomere der *cis*-/*trans*-Dioxaaza-<sup>27)</sup> bzw. Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzole **17/20**<sup>28)</sup>.



Der Dichlordicarbonester **2c** ist im Gegensatz zum Tetraester **2g** recht beständig und kann aus dem gut zugänglichen 1-Tosyl-3,4-dichlorpyrrol (**1c**)<sup>23)</sup> und ADM – auch ohne Katalyse<sup>5)</sup> – in 80–85proz. Ausbeute und ohne großen Aufwand in 100-g-Mengen gewonnen werden. Damit wurde **2c** auch als Edukt für das 2,3-Dichlorazanornbornadien **2b** sinnvoll, obwohl der Abbau der beiden Estergruppen nach dem von *Marchand* und *Allen* praktizierten Vorgehen<sup>17)</sup> – Hydrierung der Maleinester-Einheit und Elektrolyse der Dicarbonsäure – Komplikationen erwarten ließ. Die Hydrierung mit Raney-Nickel (in Methanol) ist in der Tat uneinheitlich; es werden nach Aufnahme von 1.3–1.5 Äquiv. Wasserstoff drei durch fraktionierende Kristallisation indes glatt getrennte Produkte gebildet. Der  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{S}$ -Hauptanteil (54%) ist u. a. durch die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung des Ester-CO-Signals (168.6 ppm gegenüber 161.4 ppm in **2c**)<sup>29)</sup> als *endo*-Dicarbonester **21** ausgewiesen bzw. von dem *exo*-Isomeren unterschieden. Die je nach Hydrierdauer und Katalysatoraktivität daneben anfallenden halogenfreien Komponenten sind durch Literaturvergleich als **24**<sup>30)</sup> und **25**<sup>31)</sup> identifiziert. Nach alkalischer Verseifung von **21** und Äquilibrierung zur *trans*-Dicarbonsäure **22** ( $J_{2,3} = J_{3,4} = 4.0$  Hz) gelingt die zweifache elektrolitische Decarboxylierung (wie bei **13**). Das farblos-kristalline, licht- und luftempfindliche **2b** wird – neben Polymeren – in durchschnittlicher Ausbeute von 37% rein isoliert.



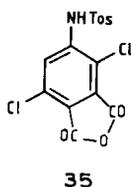
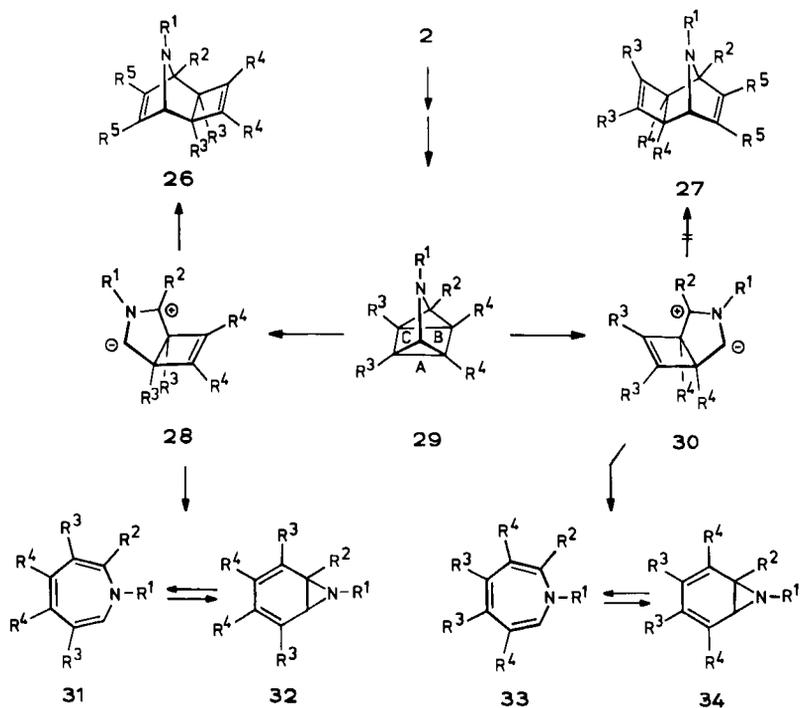
Die Dicarbonester **2d,e** wurden konventionell<sup>3)</sup> nach Erhitzen von 1-Tosyl-2-[[2-propinyloxy)methyl]pyrrol (**1d**) bzw. von 1-Pyrrolcarbonsäure-2-propenylester (**1e**) in überschüssigem ADM (140 bzw. 110°C) und chromatographischer Abtrennung der üblichen Nebenprodukte in 60–64proz., nicht optimierter Ausbeute gewonnen. Die In-Seitenkette in **2d** hatte sich bei der analogen 7-Oxaverbindung als besonders wirksames Dipolarophil erwiesen<sup>1)</sup>; auch die En-Kette in **2e** schien unter stereoelektronischen Aspekten für die intramolekulare Cycloaddition (s. unten) günstig konstruiert.

### 3-Azaquadricyclane – Cycloreversionen/Cycloadditionen

Die UV-Absorptionskurven von **2a,b** repräsentieren in ihrem wenig strukturierten langwelligen Teil vor allem die Absorption der Tosylamidbrücke, während sich in denen der Diester **2c–e** die CT-Bande des Homodienchromophors in den extinktionsschwachen, längstwelligen Strukturierungen bei 310 bzw. ca. 290 nm abzeichnet. Für letztere konnte deshalb bei Verwendung von Anregerlicht mit  $\lambda \geq 280$  nm (Pyrexfilter) mit „Transparenz“ der zugehörigen Azaquadricyclane **29c–e** und somit mit praktisch konkurrenzloser Photo-[2 + 2]-Addition gerechnet werden. Für **2a,b** hingegen war Sensibilisierung (Aceton) angezeigt, zumal in vergleichbaren (nicht estersubstituierten) Oxanornbornadienen bei Aceton-sensibilisierter Anregung Hydroxyfulvenbildung (Di- $\pi$ -Methanumlagerung) keine Rolle spielte.

Werden ca.  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  M Lösungen von **2a** in Aceton unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  belichtet (Pyrexgefäß, Hanau Q 81 oder TQ 150 Hg Hochdruckbrenner), findet eine laut <sup>1</sup>H-NMR- und DC-Kontrolle einheitliche Umwandlung in das Azaquadricyclan **29a** statt. Schon bei Raumtemperatur wandelt sich das farblos-kristalline **29a** langsam unter Verfärbung nach Gelb in das Azepin **31a** ( $\equiv$  **33a**) um und muß deshalb unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  isoliert bzw. aufbewahrt werden. Bei raschem Aufheizen kann für **29a** eine Zersetzungstemperatur von ca.  $125^\circ\text{C}$  bestimmt werden; es wandelt sich in Gegenwart von Mineralsäuren oder  $\text{Ag}^+$ -Ionen unspezifisch um, während z.B. mit  $\text{PdI}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}]_2$  die  $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Isomerisierung zu **2a** glatt ( $\geq 90\%$ ) gelingt. Präparativ wird **31a** durch kurzes Erhitzen der ca.  $10^{-1}$  M ben-

Schema 1



35

26, 27	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
a	<i>p</i> -Tos	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
b	<i>p</i> -Tos	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
c	<i>p</i> -Tos	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
d	<i>p</i> -Tos	H	CF <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
e	COCH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

28-34	a	b	c	d	e
R <sup>1</sup>	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C≡CH	H
R <sup>3</sup>	H	Cl	Cl	H	H
R <sup>4</sup>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

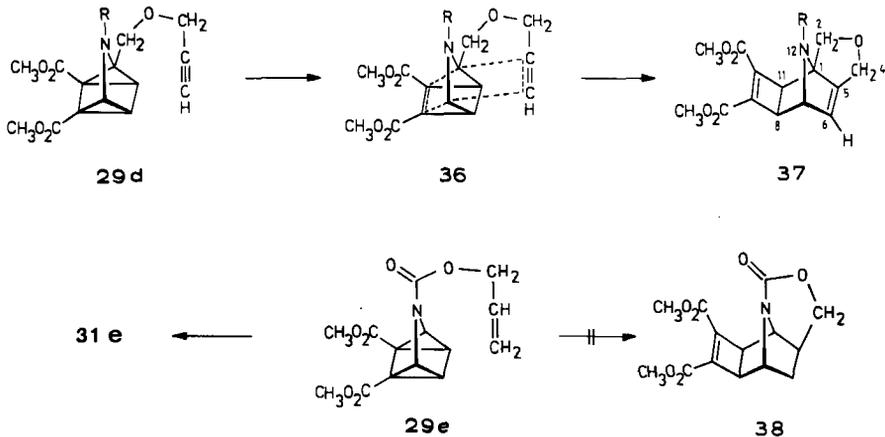
  

	f	g	h	i
R <sup>1</sup>	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	<i>p</i> -Tos	COCH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	H	H
R <sup>3</sup>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
R <sup>4</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

zolisches Lösung (80°C) von **29a** mit wenig Nebenprodukten<sup>2)</sup> gewonnen ( $\geq 90\%$ ). Bei der Thermolyse von **29a** in ADM als Lösungsmittel entspricht die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes in etwa der der Thermolyse in Benzol (CDCl<sub>3</sub>, Aceton). Bei ca. 10fachem ADM-Überschuß (55(80)°C) isoliert man nach Totalumsatz neben 35(21)% **31a** 65(76)% des 1:1-Adduktes **26a**. Unter gleichen Photolysebedingungen wie bei **2a** (jedoch  $-60$  bis  $-80^\circ\text{C}$ ) entsteht aus **2b** quantitativ das Dichlorazaquadricyclan **29b**. Letzteres ist deutlich labiler als **29a** und ist nach kurzzeitigem Erwärmen auf  $-20^\circ\text{C}$  (ca. 10 min) vollständig und einheitlich zum 3,6-Dichlorazepin **31b** (mit ca. 1% Benzolimin **32b** im Gleichgewicht) isomerisiert (97% nach Kristallisation aus Ether). Bei zwei Singulett-Signalen für die vier Ringprotonen [ $\delta = 6.18$  (4-, 5-H), 6.23 (2-, 7-H)] im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist die 4,5-Dichlor-Struktur **33b** ausgeschlossen. **31b** ist auch alleiniges (<sup>1</sup>H-NMR, DC) Monomerprodukt nach Thermolyse von **29b** in ADM-Lösung. Wie **28b** hatte auch das in den Brückenköpfen zweifach CF<sub>3</sub>-substituierte Ylid **30g** (und derartig substituierte Carbonylylide<sup>1)</sup>) mit ADM nicht nachweislich als Addukt **27g** abgefangen werden können. Nachdem in **29b** spezifisch die den Halogenresten gegenüberliegenden Cyclopropanbindungen (B) gebrochen werden und nachdem sich im Dichlorazaquadricyclandiester **29c** die labilisierenden Effekte der Substituenten in den B-Bindungen addieren, versteht es sich, daß bei Belichtung der Acetonlösung von **2c** selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  praktisch momentan die gelbliche Farbe des Azepin/Benzolimin-Gemischs **31c/32c** (s. unten) auftritt. Bei der UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse ([D<sub>6</sub>]Aceton) wird daneben kein weiteres Isomeres (farbiges Aminofulven) entdeckt. Bei der Einfachheit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wären zweifellos auch sehr geringe Anteile ( $> 3\%$ ) an Azaquadricyclan **29c** bzw. an Isomeren **33c/34c** erkannt worden. **31c** ist unter den Photolysebedingungen nicht beständig; mit zunehmender Belichtung treten Folgeprodukte<sup>2)</sup> auf. Aus den deshalb nach ca. 80proz. Umsatz abgebrochenen Ansätzen lassen sich **31c/32c** chromatographisch glatt von restlichem **2c** und wenig polymerem Material abtrennen (83%, bezogen auf Umsatz). Bei nur einem Gerüstsignal ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht, wohl aber das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für die Unterscheidung **31c/33c** eindeutig. **31c** (s. die Röntgenstrukturanalyse) war ursprünglich durch Umwandlung in das Phthalsäureanhydrid-Derivat **35** bestätigt. Hochselektiv verläuft sowohl die direkte (Ether) als auch die indirekte (Aceton) Anregung von **2d**. Zwischen  $-50$  und  $-30^\circ\text{C}$  fallen ca. 2% des Azepins **31d** und 85–90% eines farblosen Festproduktes an, welches spektroskopisch bzw. durch Vergleich mit dem analogen 2-Oxagerüst<sup>1)</sup> als Tetracyclus **37** bestätigt ist.

Aus **2e** entsteht bei gleichartiger Anregung ausschließlich das Azaquadricyclan **29e**; dieses isomerisiert oberhalb  $-30^\circ\text{C}$  einheitlich zum Azepin **31e**, mehr als 2% **38** wären erkannt worden. Daß die Bildung von **37** deutlich unterhalb der Thermolysetemperatur des Dicarbonesters **29f** erfolgt, läßt sich in erster Näherung einer Beschleunigung der Cycloreversion **29d**→**28d** durch die Brückenkopf-Seitenkette zuschreiben – was impliziert, daß das Ylid **28d** bei  $-30^\circ\text{C}$  rasch den nicht aktivierten Acetylenpartner addiert<sup>32)</sup>. Wegen des gleichzeitigen Auftretens von **31d** weniger überzeugend als in der Oxareihe<sup>1)</sup> ist die Erklärung mit einem „symmetrieerlaubten“, konzertierten (**36**, [ $\pi_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ ]) Ablauf. Die gegenüber

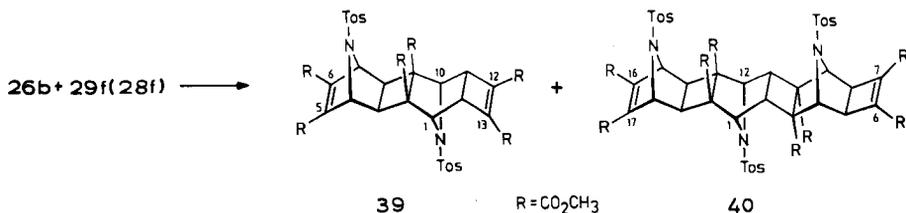
**29f** verringerte Beständigkeit von **29e** folgt aus der Art der *N*-Substitution<sup>3)</sup>; es bliebe zu prüfen, ob eine interne Adduktbildung wie **29e**→**38** mit der rotations-symmetrischen Dreifachbindung als  $\pi$ -2-Komponente bzw. mit andersartig *N*-verknüpfter Kette, eventuell variiertes Länge, realisiert werden kann.



Zu den Argumenten zugunsten des in Schema 1 formulierten mehrstufigen Reaktionsablaufs der  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Azaquadracyclan→Azepin-Isomerisierung bzw. zugunsten der Azomethinylid-Zwischenstufen<sup>3,33)</sup> gehören auch die noch nicht detailliert publizierten intermolekularen ADM-Abfangversuche mit den Azaquadracyclanen **29f, g, i**<sup>3,11)</sup>. Die diesbezüglich relevanten Befunde und deren Interpretation entsprechen weitgehend denen der Oxareihe<sup>1)</sup> und brauchen deshalb nur kurz kommentiert zu werden: Aus dem Diester **29f** entstehen bei ca. 10fachem ADM-Überschuß nach Totalumsatz bei  $-12^\circ\text{C}$  (4 d) bzw.  $+50^\circ\text{C}$  (2 h) Azepin **31f** (25 bzw. 17%) und Addukt **26b** (61 bzw. 68%), wobei bei  $50^\circ\text{C}$  der Anteil an **31f** durch Folgereaktionen verringert ist. Mit dem weniger dipolarophilen Hexafluor-2-butan isoliert man neben **31f** ca. 50% Addukt **26c**. Aus der ADM-Reaktion mit **29i** – wegen dessen gegenüber **29f** erhöhter Labilität bei  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführt – gewann man neben 24% **31i** 70% **26e**. Mechanistisch signifikant ist auch hier der Befund, daß bei der Reaktion von **29g** ( $10^\circ\text{C}$ , 10 Äquiv. ADM) Azepin **33g** und Addukt **26d** in einem Verhältnis (ca. 4:6) anfallen, welches dem der Azepine **33g/31g** bei der Thermolyse ( $0^\circ\text{C}$ ) entspricht; erst bei kleinerem ADM-Angebot wird zunehmend auch **31g** auf Kosten von **26d** (zusammen stets ca. 40%) gebildet. Demnach wird das Ylid **28g**, aus welchen Gründen auch immer, wirksamer durch ADM abgefangen als **28a, f**.

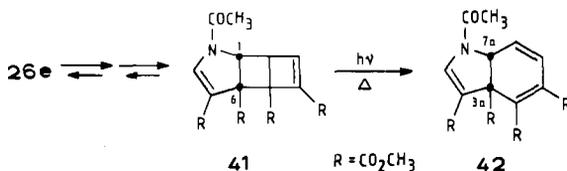
Mit den Beispielen **29d**→**37** bzw. **29e**→**38** sollte exemplarisch die Brauchbarkeit spezieller Azaquadracyclane **29** bzw. der zugehörigen Azomethinylide für den Aufbau neuartiger Heteropolycyclen durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition eruiert werden. Unter solchen präparativen Aspekten sind die Nebenprodukte erwähnenswert, die bei der Umsetzung z. B. von **29f** mit relativ geringem Überschuß an ADM auftreten: Neben **26b** und **31f** sind es zwei kristalline Kom-

ponenten, für welche durch Elementaranalyse bzw. Massenspektrum die Zusammensetzung eines 2:1-( $C_{40}H_{40}N_2O_{16}S_2$ ) bzw. 3:1-Adduktes ( $C_{57}H_{57}N_3O_{22}S_3$ ) bestimmt ist. Die Vermutung, daß das 1:1-Addukt **26b** bzw. das resultierende 2:1-Addukt als Dipolarophile fungieren, wurde durch einen Kontrollversuch bestätigt. Aus der Reaktion von äquivalenten Mengen **29f/26b** ( $-12^\circ\text{C}$ ) isolierte man nach 20 Tagen neben restlichem **26b** (ca. 5%) ca. 15% **31f**, 11% 2:1- und 6% 3:1-Addukt. Für ersteres wurde aus dem Auftreten von vier wenig verbreiterten Singulettsignalen für die acht Skelettprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und aus deren chemischer Verschiebung ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 4.98, 4.52, 3.32, 1.75$ ) die 15,16-Diazahehexacyclo[8.4.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>11,14</sup>]hexadecadien-Struktur **39** abgeleitet. Diese ist untermauert durch das 2:1-Addukt von **29f** mit Propiolester; das damit eingeführte olefinische Proton bleibt olefinisch gebunden (**39**, 6-R = H;  $\delta = 6.14$ ,  $J = 2$  Hz). Sterisch/stereoelektronisch ist der Angriff von **26b** auf der Unterseite der  $\text{C}3=\text{C}4$ -Doppelbindung plausibel – dafür dürfte auch die im Vergleich mit  $\delta_{2(5)\text{-H}} = 2.96$  für **26b** tieffeldverschobene Lage des 11(14)-H-Signals ( $\delta = 3.32$ ) – als Folge des entschirmenden Einflusses der *syn*-orientierten Esterreste an C-2(9) – sprechen. Die Photodimerisierung der entsprechenden 9-Oxatricyclen erfolgt erwiesenermaßen über die Unterseite der  $\text{C}3=\text{C}4$ -Doppelbindung<sup>34</sup>. Vor allem auf Singulettcharakter und Lage der für die zwölf Skelettprotonen registrierten sechs  $^1\text{H}$ -Signale basiert die für das 3:1-Addukt formulierte Struktur als 21,22,23-Triazanonacyclo[10.8.1.1<sup>4,9</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,8</sup>.0<sup>13,20</sup>.0<sup>14,19</sup>]tricoso-6,16-dien-octaester **40**. Es wurden keine Anstrengungen unternommen, die Ausbeuten an **39/40** durch Einsatz eines jeweils großen Überschusses an Dipolarophil **26b/39** zu optimieren.

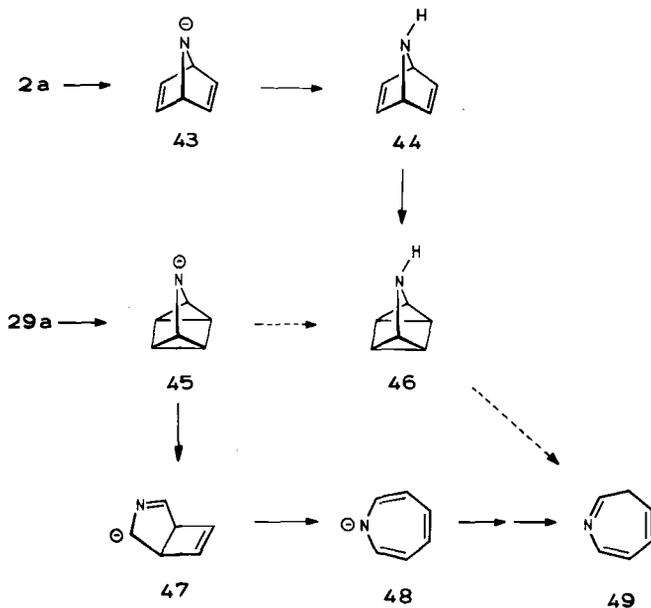


In den präparativen Umkreis dieser Untersuchungen fällt auch die Photochemie der 1,5-Dien-Addukte **26**. Für carbocyclische<sup>34</sup> und 9-oxaheterocyclische<sup>35</sup> Tricyclen dieser Art hatten wir schon gezeigt, daß nach Aceton-sensibilisierter Anregung dieser  $\sigma$ -gekoppelten 1,5-Dien-Chromophore die „Photo-Cope“-Isomerisierung der bevorzugte (photoreversible) Prozeß ist. Bei solcher Anregung einer ca.  $10^{-2}$  M Aceton-Lösung von **26e** (Pyrexfilter,  $-10^\circ\text{C}$ , Hanau Q 81 Hg-Hochdruckbrenner) entsteht zuerst **41**, mit fortschreitendem Umsatz aus **41** auch **42**. Zwei spurenhafte kleine Komponenten (Dimeres, *endo*-Isomeres von **26e**?<sup>34</sup>) wurden nicht aufgeklärt. Aus einem nach 8 h Belichtung aufgearbeiteten Ansatz isolierte man neben restlichem **26e** jeweils 25% **41/42**. Die Umwandlung **41**  $\rightarrow$  **42** läßt sich auch durch Erhitzen in Nitrobenzol ( $180^\circ\text{C}$ ) erreichen. Beurteilt nach diesem

Beispiel sind einer Verwendung der Tricyclen **26** für die Herstellung der Isomeren **41** (**42**) enge Grenzen gezogen.

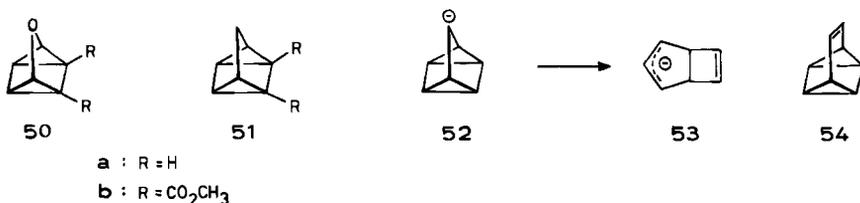


In den nachstehenden Vergleich kinetischer Daten (Tab. 1) hätte man gerne das 3*H*-Azaquadricyclan-Grundgerüst **46** miteinbezogen. Alle Versuche, **46** über **29a** zu gewinnen, sind indes gescheitert. Versetzt man z.B. die Lösung von **29a** in flüssigem Ammoniak mit so viel Natrium, daß die blaue Farbe mindestens eine Minute bestehen bleibt, so isoliert man nach Protonierung und Chromatographie (bei  $-50-0^\circ\text{C}$ ) 20–30% des vermutlich über **47** (**48**?) entstandenen bekannten 3*H*-Azepins **49**<sup>36)</sup> (Rest polymer). Daß **46** und mehr noch das „Bishomopyrryl“-Anion **45** hochlabil sein würden, konnte allerdings im Hinblick auf den bekannten Einfluß des *N*-Substituenten auf die 1,3-dipolare Cycloreversion in 3-Azaquadricyclanen<sup>3)</sup> bzw. die Azaallyl-Anion-Qualität<sup>37)</sup> von **47** nicht überraschen. Der alternative Weg über **43/44** zu **46** wurde aufgegeben, als bei der Detosylierung von **2a** mit Na/NH<sub>3</sub> (Metallierungen?) sehr komplexe Produktgemische (kein **44**) anfielen bzw. (mit Natrium/Naphthalin/THF) die ca. 30–40% **44** aus dem Rohgemisch nicht rein isoliert werden konnten. Über die sehr milde Spaltung des *N*-(Trimethylsilyl)carbonesters konnten *Vogel* et al. **44** inzwischen rein gewinnen<sup>8)</sup>.



### Kinetische Daten zur Azaquadricyclan-Cycloreversion

Für **29a** wurden bei vier Temperaturen (35.0–55.0°C) die Geschwindigkeiten des Umsatzes in ca.  $10^{-1}$  M benzolischer Lösung an Hand geeigneter Signale von Edukt und Produkt (integriert gegen internen Standard)  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt (bis ca. 85% nach erster Ordnung). Die daraus berechneten kinetischen Daten sind in Tab. 1 denen des Diesters **29f**<sup>3)</sup> und der analogen oxacyclischen (**50a, b**)<sup>1)</sup> und carbocyclischen Gerüste (**51a, b**)<sup>38)</sup> gegenüber gestellt. Die  $E_a$ -Erniedrigung durch die Esterreste ist demnach in den Heteroquadricyclanen vergleichbar groß – von gleicher Größenordnung wie im Carbocyclus **51**, welcher sich thermisch jedoch radikalisch unter A-Spaltung stabilisiert. Die kinetischen Abstufungen zwischen gleichartig substituierten Aza- und Oxagerüsten entsprechen qualitativ der relativen Stabilität der zugehörigen Azomethin- bzw. Carbonylylide<sup>33)</sup>. Bei  $E_a$ -Differenzen von ca. 10 (und größer bei weniger elektronenziehenden *N*-Resten) bzw. ca. 5 kcal/mol gegenüber den Carbocyclen wird auch die Selektivität der 1,3-dipolaren Cycloreversion in den Heteroquadricyclanen bzw. deren für die Aza-/Oxa-Gerüste unterschiedliche Beeinflussbarkeit verständlich. Zum letzteren Punkt sei festgehalten, daß z.B. Phenylreste in den 5,6-Positionen im Oxaquadricyclandiester **50b**<sup>39)</sup>, nicht aber im Azaquadricyclandiester **29f**<sup>3)</sup> – ebensowenig wie Cl-Reste in **29c** – Konkurrenz durch A-Spaltung verursachen. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Konsequenzen der Chlor-Reste in **29b(c)** für Geschwindigkeit und Richtung der thermischen Isomerisierung. Aus der für **29b** bei –30°C grob angenäherten Halbwertszeit von 10 min läßt sich ein  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von  $18 \pm 2$  kcal/mol abschätzen. Die Halogenreste setzen demnach die Aktivierungsbarriere weit stärker herab als die Esterreste – wobei offen bleiben muß, in welchem Maße hierfür elektronische/sterische Faktoren auf der Eduktseite beitragen. Der unterschiedlich dirigierende Effekt der +M/–M-Reste auf die Azaquadricyclan-Thermolyse paßt jedenfalls gut ins Bild mit der geschwindigkeitsbestimmenden dipolaren Cycloreversion – bzw. mit Übergangszuständen,



Tab. 1. Kinetische Daten der (Hetero-)Quadricyclan-Thermolysen

	<b>29a</b> <sup>*)</sup>	<b>29f</b> <sup>**)</sup>	<b>50a</b> <sup>*)</sup>	<b>50b</b> <sup>*)</sup>	<b>51a</b> <sup>***)</sup>	<b>51b</b> <sup>***)</sup>
$E_a$ (kcal/mol)	$28.0 \pm 0.2$	$25.4 \pm 0.8$	$32.6 \pm 0.3$	$30.0 \pm 1.0$	$38.3 \pm 0.1$	$34.9 \pm 0.3$
lg <i>A</i>	15.7	13.8	15.8	13.4	15.0	$14.3 \pm 0.2$

\*) Benzol. – \*\*) *p*-Xylol. – \*\*\*) Toluol.

welche in den  $\alpha$ -( $\beta$ )-Positionen zum Heteroatom positive (negative) Partialladungen aufweisen<sup>40</sup>.

Zu Tab. 1 bleibt anzumerken, daß der carbocyclische Prototyp der 3-Heteroquadricyclane (bzw. des Amid-Ions **45**), das Quadricyclyl-Anion **52**, nicht bekannt ist. Es liegen aber experimentelle Befunde vor, die im Sinne einer auch unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  raschen Cycloreversion zu **53** interpretiert werden können<sup>41</sup>. Auch das isoelektronische Pendant **54** hat sich bislang wegen der extrem raschen  $[4 + 2]$ -Cycloreversion dem direkten Nachweis entzogen<sup>42</sup>. Dieses Bild der durch die Natur der 3-Position bestimmten Reaktivität des Quadricyclyl-Gerüsts sei vervollständigt mit dem Hinweis auf die andersartige primäre Bindungsspaltung im Quadricyclyl-Kation<sup>43</sup> (Quadricyclanon<sup>44</sup>) und Quadricyclyl-Radikal<sup>45</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse des Azepins **31c**

Das Azepin-Benzolimin-Gleichgewicht liegt extrem auf der monocyclischen Seite<sup>2</sup>. Für den 3,6-Diphenyl-4,5-dicarbonester **31h** hatte aus der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine ca. 3proz. Beteiligung des Benzolimin-Tautomeren **32h** eruiert werden können<sup>10</sup>. Auf die gleiche Weise und mit den gleichen Näherungen berechnet sich für das Dichlorbenzolimin **32b** bei  $-10^\circ\text{C}$  ein Anteil von ca. 1% ( $\Delta G^\circ$  ca. 2.5 kcal/mol)<sup>46</sup>. Dieser die bicyclische Form stabilisierende Effekt der Chlorreste in den 2(5)-Positionen – aus anderen Fällen bekannt<sup>47</sup> – führt im Falle des 3,6-Dichlor-4,5-dicarbonesters **31c** zu einem Anteil des Benzolimins **32c** von  $10.5 \pm 0.5\%$  (bei  $-70$  und  $+40^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G^\circ$  ca. 0.9 kcal/mol). Die Temperaturunabhängigkeit dieser Gleichgewichtsverteilung belegt, daß **31c** im wesentlichen entropisch begünstigt ist<sup>10</sup>. Die Erwartung schien deshalb nicht unbegründet, daß im Kristallverband die Iminform **32c** erzwungen sein könnte – was die erstmalige Isolierung bzw. Strukturanalyse eines nicht-fixierten Benzolimins erlaubt hätte. Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt im Kristall jedoch der Monocyclus **31c** in einer typischen Wannenkonformation vor (Abb. 1),

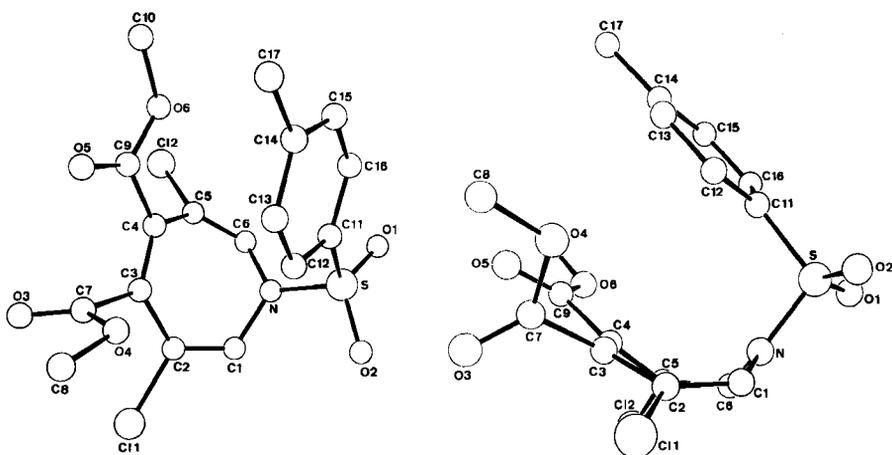


Abb. 1. Struktur von **31c**

mit Bindungs- und Winkelverhältnissen (Tab. 2), die wenig von denen anderer monocyclischer Azepine<sup>48)</sup> abweichen. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse sind im experimentellen Teil (Tab. 7, 8) aufgeführt<sup>49)</sup>.

Tab. 2. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von 31c

S - O1	1.428(3)	N - O6	1.423(6)
S - O2	1.433(4)	C1 - C2	1.336(6)
S - N	1.648(3)	C2 - C3	1.465(6)
S - C11	1.753(4)	C3 - C4	1.351(5)
C11 - C2	1.730(4)	C4 - C5	1.463(5)
C12 - C5	1.748(4)	C5 - C6	1.325(6)
N - C1	1.416(5)		
O1 - S - O2	121.6(2)	C11 - C2 - C1	117.7(3)
O1 - S - N	106.7(2)	C11 - C2 - C3	117.2(3)
O1 - S - C11	107.9(2)	C1 - C2 - C3	124.7(4)
O2 - S - N	105.0(2)	C2 - C3 - C4	124.2(4)
O2 - S - C11	109.8(2)	C3 - C4 - C5	122.4(4)
N - S - C11	104.5(2)	C12 - C5 - C4	116.8(3)
S - N - C1	120.5(3)	C12 - C5 - C6	118.0(3)
S - N - C6	122.3(3)	C4 - C5 - C6	125.0(4)
C1 - N - C6	117.1(3)	N - C6 - C5	118.5(4)
N - C1 - C2	120.8(4)		

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. — IR: Perkin-Elmer PE 125. — UV: Zeiss DMR 21. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Varian A 60 D, EM 360, EM 390, Bruker WH 90, WH 250, HX 360 ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$ , wo nicht anders spezifiziert, sind die 60-MHz-Daten angegeben; die durch \* markierten Zuordnungen sind vertauschbar). — MS: Varian-MAT CH-4. — Alle Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien entgaste Lösungsmitteln durchgeführt.

**3,4-Dichlor-1-(4-methylphenylsulfonyl)pyrrol (1c):** Zu der bei 30°C gerührten Suspension von 16.5 g (0.42 mol) Kalium in 300 ml wasserfreiem Toluol tropft man eine Lösung von 54.4 g (0.40 mol) 3,4-Dichlorpyrrol<sup>23)</sup> in 200 ml wasserfreiem Toluol und steigert die Temperatur langsam auf 100°C (Kaliumsalz fällt aus). Nach 2 h gibt man zu der auf 80°C gekühlten Reaktionsmischung 85.0 g (0.45 mol) Tosylchlorid in 300 ml wasserfreiem Toluol und rührt weitere 2 h bei 100°C. Nach Abkühlen saugt man KCl ab und engt i. Vak. ein. Aus der über eine kurze Kieselgelsäule (10 × 5 cm, 70 g) filtrierten methanolischen Lösung (800 ml) des Rückstandes kristallisieren bei 0°C 79–84 g (68–72%) farblose Schuppen, Schmp. 137°C. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 275$  (sh, 1500), 245 (13000), 227 (12650), 222 nm (12150). — IR (KBr): 3130, 1588 (C=C), 1367, 1258, 1165, 1060, 996, 780, 698, 673, 617, 580, 549, 529  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.8$  (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.14 (s, 2-, 5-H), 2.42 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (290.2) Ber. C 45.53 H 3.13 Cl 24.44 N 4.83  
Gef. C 45.34 H 3.25 Cl 24.55 N 4.81

*1-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-[(2-propinyloxy)methyl]pyrrol (1d)*

*1-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-pyrrolcarbaldehyd*: 506 mg (22.0 mmol) Natrium werden unter heftigem Rühren ( $N_2$ -Schutz) in 10 ml wasserfreiem Xylol 1 h unter Rückfluß erhitzt. In die abgekühlte Lösung gibt man 1 Tropfen Ethanol und tropft langsam (1 h) eine Lösung von 2.10 g (22.0 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd in 10 ml Xylol zu. Nach 1 h kühlt man auf Raumtemp. ab und tropft dann 3.80 g (20.0 mmol) 4-Methylbenzolsulfonylchlorid in 20 ml Xylol zu, rührt 4 h und versetzt mit 200 ml Wasser. Man extrahiert mit Ether, wäscht mit Wasser und trocknet ( $MgSO_4$ ): 4.6 g (92%) farblose Kristalle, Schmp. 94°C (Ether). — IR (KBr): 3120, 2900, 1660, 1590, 1530, 1420, 1360, 1250, 1185, 1170, 1150, 1080, 1050, 875, 770, 750  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 9.80 (s, CHO), 7.65 (m, 2H), 7.47 (dd, 5-H), 7.17 (m, 2H), 7.00 (dd, 3-H), 6.23 (t, 4-H), 2.30 (s,  $CH_3$ ).

$C_{12}H_{11}NO_3S$  (249.3) Ber. C 57.82 H 4.45 N 5.62 Gef. C 57.54 H 4.25 N 5.40

*1-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-pyrrolmethanol*: Zu 200 mg (5.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid (LAH) in 20 ml wasserfreiem Ether rührt man langsam eine Lösung von 2.49 g (10.0 mmol) 1-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-pyrrolcarbaldehyd in 60 ml Ether. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man, gibt gesätt.  $NH_4Cl$ -Lösung zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige mit Ether. Die organische Phase wird getrocknet ( $MgSO_4$ ) und i. Vak. eingeengt. Bei  $-20^\circ C$  kristallisieren 2.2 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 97°C. — IR (KBr): 3120, 1590, 1400, 1360, 1230, 1170, 1140, 1045, 980, 820, 710, 660, 580, 540  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.55 (m, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.07 (m, 5-H), 6.0 (m, 3-, 4-H), 4.37 (d, 1'-H), 2.33 (s,  $CH_3$ ), 2.28 (m, OH).

$C_{12}H_{13}NO_3S$  (251.3) Ber. C 57.35 H 5.21 N 5.57 Gef. C 57.22 H 5.10 N 5.53

**1d**: Zur Suspension von 150 mg (6.3 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Ether rührt man langsam die Lösung von 1.20 g (4.8 mmol) 1-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-pyrrolmethanol in 20 ml Ether ( $N_2$ -Schutz). Nach 24 h versetzt man mit 50 mg wasserfreiem Natriumiodid und 800 mg (6.7 mmol) Propargylbromid, nach 48 h mit weiteren 400 mg (4.3 mmol) Bromid. Nach 60 h Rühren gibt man mit 100 ml Wasser zu und neutralisiert mit 2 N HCl. Man schüttelt mit Ether aus, trocknet ( $MgSO_4$ ) die organische Phase und engt i. Vak. ein. Das Rohprodukt wird über  $Al_2O_3$  (neutral) filtriert (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1). Aus Ether 680 mg (49%) 1d, farblose Kristalle, Schmp. 55°C. — IR (KBr): 3280, 3140, 2950, 1590, 1460, 1350, 1150, 1050, 1000, 810, 740, 660, 590, 540  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.63 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 7.07 (m, 5-H), 6.0–6.2 (m, 3-, 4-H), 4.57 (s, 1'-H), 3.83 (d, 1''-H), 2.40 (t, 3''-H), 2.33 (s,  $CH_3$ ).

$C_{15}H_{15}NO_3S$  (289.4) Ber. C 62.26 H 5.23 N 4.84 Gef. C 62.06 H 5.00 N 4.65

*1-Pyrrolcarbonsäure-2-propenylester (1e)*

*1-Pyrrolcarbonsäure*<sup>50</sup>: 8.0 g (0.20 mol) Kalium werden in 200 ml wasserfreiem Xylol unter heftigem Rühren und Rückfluß ( $N_2$ ) erhitzt. Nach Abkühlen gibt man 2 Tropfen Ethanol zu und tropft dann langsam (2 h) 13.4 g (0.2 mol) frisch dest. Pyrrol ein. Anschließend gibt man weitere 1.0 g (15.0 mmol) Pyrrol zu, kocht 1 h und zieht Xylol i. Vak. ab. Das Pulver wird in 200 ml wasserfreiem Ether aufgeschlämmt. Bei  $-80^\circ C$  gibt man rasch ca. 100 g unter  $N_2$  zerstoßenes Trockeneis zu, läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und versetzt mit 200 ml Wasser. Die wäßr. Phase wird mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei  $-20^\circ C$  über  $P_2O_5$  15.6 g (70%) (Lit.<sup>51</sup>) 14%.

**1e**: Aus 6.6 g (60.0 mmol) 1-Pyrrolcarbonsäure und 17.6 g (86.0 mmol)  $PCl_5$  wird das Säurechlorid nach Vorschrift<sup>52</sup> hergestellt. In dessen etherische Lösung (100 ml) tropft man bei 0°C eine Lösung von 7.7 g (76.2 mmol) wasserfreiem Triethylamin und 4.4 g (76.0 mmol)

Allylalkohol in 20 ml wasserfreiem Ether und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Man hydrolysiert mit 100 ml Wasser, trocknet die organische Phase, engt ein und fraktioniert den Rückstand: 2.6 g (29%) **1e**; Sdp. 85–90°C/12 Torr. — IR (Film): 3000, 2900, 1710, 1610, 1450, 1380, 1350, 1310, 1290, 1160, 1060, 1040, 960, 920, 850, 760, 730 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.10 (t, 2-, 5-H), 6.07 (t, 3-, 4-H), 5.82 (m, 3'-H), 5.0–5.4 (m, 2'-H), 4.67 (m, 1'-H).

**7-(4-Methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2a)**: Die intensiv gerührte Lösung von 6.4 g (15.0 mmol) **13** in einer Mischung von 265 g Pyridin, 30 ml dest. Wasser und 4 ml Triethylamin wird bei 20–25°C 48 h mit einer Platinspiralkathode (Drahtdurchmesser 1 mm, Höhe 5 cm) und einer zylinderförmig um die Kathode angeordneten Platinnetzanode (Länge 10 cm, Höhe 5 cm, Drahtdurchmesser 0.1 cm, Maschenzahl 15/cm) elektrolysiert (80 V), wobei die Stromstärke von 850 mA auf ca. 80 mA abfällt. Danach unterbricht man, verdünnt mit 600 ml Wasser und extrahiert 10mal mit 150 ml Ether. Nach Trocknen und Einengen wird der Rückstand über eine kurze Kieselsäule (40 × 5 cm, 270 g, Benzol/Ethylacetat 7:3) filtriert, wobei man vor restlichem Pyridin ein Öl eluiert, das langsam kristallisiert: 480 mg (13%) **2a** (Rest polymer), farblose Rhomben, Schmp. 129°C (Ether). — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 276 (sh, 355), 271 (sh, 500), 265 (850), 230 nm (13900). — IR (KBr): 3080, 3055, 3020, 2920, 1588 (C=C), 1483, 1328, 1298, 1278, 1150, 1080, 1022, 1011, 930, 878, 815, 724, 684, 590, 532 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6 (m, 2H), 7.2 (m, 2H), 6.76 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H), 5.14 (m, 1-, 4-H), 2.39 (s, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 143.5 (d, C-2, -3, -5, -6), 143.3 (s, C-p), 135.5 (s, C-s), 129.8 (d, 2 C-m), 128.1 (d, 2 C-o), 67.2 (d, C-1, -4), 21.3 (q, CH<sub>3</sub>); J<sub>C-2,H</sub> = J<sub>C-3,H</sub> = J<sub>C-5,H</sub> = J<sub>C-6,H</sub> = 182, J<sub>C-1,H</sub> = J<sub>C-4,H</sub> = 164 Hz.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (247.3) Ber. C 63.14 H 5.30 N 5.66 Gef. C 63.17 H 5.22 N 5.64

**2,3-Dichlor-7-(4-methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2b)** (vgl. **2a**): Die intensiv gerührte Lösung von 6.1 g (15.0 mmol) **22** in einer Mischung von 265 ml Pyridin, 30 ml dest. Wasser und 4 ml Triethylamin wird bei 20–25°C 48 h elektrolysiert (80 V). Nachdem die Stromstärke von 500 mA auf ca. 80 mA abgesunken ist, verdünnt man mit 600 ml Wasser und extrahiert 10mal mit je 100 ml Ether. Nach Trocknen und Einengen i. Vak. wird der Rückstand über eine Kieselsäule (40 × 5 cm, 270 g, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 9:1) filtriert, wobei man vor restlichem Pyridin ein Öl eluiert, das aus wenig Methanol bei –20°C kristallisiert: 1.75 g (37%) **2b** (Rest polymer), farblose Nadeln, Schmp. 160°C. — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 276 (sh, 1600), 266 (2050), 230 nm (18400); Absorptionsbeginn bei ca. 310 nm. — IR (KBr): 3110, 3055, 3025, 2920, 2845, 1608, 1592 (C=C), 1345, 1265, 1153, 1084, 986, 752, 676, 600, 547 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.7 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.17 (m, 5-, 6-H), 4.92 (m, 1-, 4-H), 2.43 (s, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 144.1 (C-p), 142.8 (C-5, -6), 140.3 (C-2, -3), 135.1 (C-s), 130.0 (C-m), 128.5 (C-o), 72.1 (C-1, -4), 21.6 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S (316.2) Ber. C 49.38 H 3.51 Cl 22.42 N 4.43 S 10.14  
Gef. C 49.38 H 3.68 Cl 22.61 N 4.24 S 10.24

**5,6-Dichlor-7-(4-methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (2c)**: Die Lösung von 79.0 g (0.27 mol) **1c**<sup>23</sup> in 400 g (2.8 mol) Acetylendicarbon-säure-dimethylester (ADM) wird 100 min auf 140°C erhitzt; man entfernt überschüssigen ADM i. Vak., nimmt den Rückstand in 700 ml Methanol auf und beläßt bei 0°C zur Kristallisation: 96.0 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 122°C. — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 310 (sh, 340), 274 (sh, 1180), 228 nm (20450); Absorptionsbeginn bei ca. 380 nm. — IR (KBr): 3020, 2945, 2845, 1701 (C=O), 1626, 1593 (C=C), 1435, 1350, 1302, 1166, 1098, 1083, 995, 808, 757, 725, 689, 656, 584, 563 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.7 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 5.31 (s, 1-, 4-H), 3.82 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ =

161.4 (CO), 150.7 (C-2, -3), 144.9 (C-p), 140.2 (C-5, -6), 134.4 (C-s), 130.2 (C-m), 128.5 (C-o), 74.6 (C-1, -4), 52.8 (2 OCH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>S (432.3) Ber. C 47.24 H 3.50 Cl 16.40 N 3.24  
Gef. C 47.27 H 3.60 Cl 16.62 N 3.33

7-(4-Methylphenylsulfonyl)-1-[(2-propinyloxy)methyl]-7-azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**2d**) (vgl. **2c**): 800 mg (2.8 mmol) **1d**, 3.55 g (25.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 2 h, 140°C. Nach üblicher Aufarbeitung und Trennung des Rohgemisches (3–4 Komponenten) durch PSC (Chromatron, 4 mm SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 720 mg (60%, nicht optimiert) farblose Kristalle, Schmp. 110°C (Ether). – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (ε) = 288 (1200, sh), 270 nm (1400, sh). – IR (KBr): 3270, 3100, 2950, 2150, 1735, 1710, 1640, 1595, 1430, 1350, 1320, 1260, 1200, 1160, 1080, 920, 815, 720 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.65 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 7.12 (dd, 5-H), 7.06 (dd, 6-H), 5.46 (dd, 4-H), 4.21 (dd, 1''-H), 4.13 (dd, 1'-H), 3.75 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.67 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 1'-H), 2.51 (t, 3''-H), 2.42 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>4,5</sub> = 3, J<sub>5,6</sub> = 5.7, J<sub>4,6</sub> = 1, J<sub>1',1''</sub> = 15, J<sub>1',3'</sub> = 2.3 Hz.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>S (431.5) Ber. C 58.46 H 4.91 N 3.25 Gef. C 57.86 H 4.93 N 3.27

7-Azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,7-tricarbonsäure-2,3-dimethylester-7-(2-propenylester) (**2e**) (vgl. **2c**): 2.00 g (13.2 mmol) **1e**, 7.1 g (50.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 6 h, 110°C. Nach üblicher Aufarbeitung und Trennung durch PSC (Chromatron, 4 mm SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) 2.47 g (64%) farbloses Öl. – UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> = 286 nm. – IR (Film): 2900, 1710, 1600, 1500, 1410, 1360, 1300, 1250, 1180, 1100, 1080, 1020, 980, 940, 900, 860, 830, 810, 780, 750 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.18 (m, 5-, 6-H), 5.85 (m, 2'-H), 5.55 (m, 1-, 4-H), 5.29 (m, 3'-H), 5.22 (m, 3'-H), 4.55 (m, 1'-H), 3.84 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub> (293.3) Ber. C 57.34 H 5.16 Gef. C 57.71 H 5.08

(1α,2α,4α,5α)-8-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-oxa-8-azatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**3**): Die Lösung von 18.2 g (50.0 mmol) **2f**<sup>3)</sup> und 37.0 g (150.0 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 300 ml Chloroform wird unter Zusatz von 15.0 g Dinatriumhydrogenphosphat bei 25°C bis zum völligen Umsatz (<sup>1</sup>H-NMR, ca. 90 h) gerührt. Nach Abtrennen der Feststoffe und Einengen i. Vak. wird der Rückstand in 150 ml Ether aufgenommen und die Lösung 2 h bei -20°C belassen, der Niederschlag aus Methanol kristallisiert: 14.8–15.8 g (78–83%) farblose Kristalle, Schmp. 138°C. – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 274 (sh, 2180), 263 (sh, 3340), 225 (sh, 3850), 227 nm (16150). – IR (KBr): 3080, 2955, 2845, 1740, 1720 (C=O), 1625 (C=C), 1438, 1341, 1270, 1160, 1085, 1029, 850, 812, 735, 600 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.7 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 5.02 (br. s, 1-, 5-H), 3.80 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.75 (br. s, 2-, 4-H), 2.40 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>7</sub>S (379.4) Ber. C 53.82 H 4.52 N 3.69 Gef. C 53.92 H 4.65 N 3.53

(1α,2α,4α,5α,6β,7β)-8-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-oxa-8-azatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**4**): Die über 0.80 g Pd/C (10%) bei 25°C geschüttelte Lösung von 14.8 g (39.0 mmol) **3** in 1 l wasserfreiem Methanol nimmt innerhalb von 3 h ca. 900 ml Wasserstoff auf. Nach Filtrieren und Einengen auf 200 ml kristallisieren 12.0–13.1 g (81–88%) farblose Nadeln, Schmp. 194°C. – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 273 (sh, 4500), 228 nm (27400). – IR (KBr): 3070, 2950, 2845, 1733 (C=O), 1436, 1321, 1225, 1146, 1091, 1055, 1010, 856, 809, 662, 600, 549 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.80 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 4.65 (s, 1-, 5-H), 3.46 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.40 (s, 2-, 4-H), 2.95 (s, 6-, 7-H), 2.39 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>7</sub>S (381.4) Ber. C 53.54 H 5.02 N 3.67 Gef. C 53.74 H 5.18 N 3.80

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-8-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-oxa-8-azatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-6,7-dicarbonsäure (5): Die Suspension von 12.0 g (31.5 mmol) **4** in 500 ml 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird bei 25°C gerührt, wobei sich innerhalb 1 h alles löst. Nach weiteren 4 h säuert man mit konz. Salzsäure an ( $\approx$  pH 2) und extrahiert fünfmal mit je 100 ml Ether. Der nach Trocknen und Einengen verbleibende Rückstand wird aus Wasser kristallisiert: 10.1 g (91%) farblose Nadeln, Schmp. 215°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 274 (430), 268 (sh, 555), 263 (700), 230 nm (12600). — IR (KBr): 3400, 2900, 2600, 1790, 1700, 1593, 1420, 1335, 1315, 1290, 1258, 1205, 1155, 1101, 1043, 1015, 865, 806, 704, 672, 577, 535 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.7 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 4.56 (s, 5-H), 4.52 (d, 1-H), 3.68 (d, 2-H\*), 3.52 (d, 4-H\*), 3.42 (dd, 7-H), 2.96 (d, 6-H), 2.34 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,7}$  = 4.8,  $J_{2,4}$  = 3.0,  $J_{6,7}$  = 4.8 Hz.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>7</sub>S (351.3) Ber. C 51.28 H 3.73 N 3.99 Gef. C 51.08 H 3.94 N 4.24

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-8-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-oxa-8-azatricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en (6) (vgl. 2a): Die intensiv gerührte Lösung von 5.3 g (15.0 mmol) **13** in einer Mischung von 265 ml Pyridin, 30 ml dest. Wasser und 4 ml Triethylamin wird bei 20–25°C 48 h elektrolysiert (80 V), wobei die Stromstärke von 500 mA auf ca. 80 mA abfällt. Nach Entfernen des Pyridin/Wasser/Triethylamin-Gemisches i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (1:1) auf und filtriert die Lösung über eine Kieselgelsäule (40 × 5 cm, 270 g, Methylenchlorid/Aceton 9:1). 1.51 g (38%) **6** (Rest polymer), farblose Kristalle, Schmp. 145°C (Methanol). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 275 (sh, 290), 270 (sh, 400), 264 (560), 257 (sh, 660), 230 nm (11550). — IR (KBr): 3085, 3040, 2915, 2845, 1593 (C=C), 1330, 1312, 1282, 1155, 1088, 1062, 895, 845, 810, 796, 785, 656, 600, 539, 514 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.65 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 6.44 (m, 6-, 7-H), 4.70 (m, 1-, 5-H), 3.51 (s, 2-, 4-H), 2.40 (br. s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S (263.3) Ber. C 59.30 H 4.98 N 5.32 Gef. C 59.09 H 5.05 N 5.09

(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ )-7-(4-Methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hept-2-en-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (10): In einem 300-ml-Autoklaven (V4A-Stahl) werden unter kräftigem Rühren zu 70 ml wasserfreiem Methanol nacheinander 22.3 g (100.0 mmol) Kupfer(II)-bromid (oder 13.5 g Kupfer(II)-chlorid), 20 ml Methanol, 20.0 g (55.0 mmol) **2f**, 20 ml Methanol, 0.80 g (4.5 mmol) PdCl<sub>2</sub> und 20 ml Methanol gegeben, und unter konstantem Druck von 3 bar Kohlenmonoxid wird bei 20°C 8 h weitergerührt. Nach Entspannen verdünnt man die Reaktionsmischung mit 1 l Methylenchlorid, wäscht mit Wasser, bis kein Cu<sup>2+</sup> mehr nachweisbar ist, und kristallisiert den nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Einengen verbleibenden Rückstand aus Methanol: 23.4 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 155°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 227 nm (18150). — IR (KBr): 3030, 3010, 2955, 2845, 1731 (C=O), 1700, 1635, 1594 (C=C), 1434, 1350, 1335, 1270, 1245, 1218, 1203, 1174, 1164, 1088, 1026, 815, 684, 603 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.7 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 5.15 (s, 1-, 4-H), 3.74 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.92 (s, 5-, 6-H), 2.38 (br. s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>10</sub>S (481.5) Ber. C 52.39 H 4.81 N 2.91 Gef. C 52.34 H 4.89 N 2.68

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ )- (11) und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ )-7-(4-Methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (12): Die Lösung von 23.2 g (48.0 mmol) **10** in 700 ml wasserfreiem Ethylacetat wird bei 50°C unter 100 bar Wasserstoff 48 h über 5.0 g Raney-Nickel geschüttelt. Nach Filtrieren und Einengen liegt ein kristallines Gemisch von **11** und **12** vor (ca. 2:1, <sup>1</sup>H-NMR, es kann ohne weitere Reinigung in die nachfolgende Reaktion eingesetzt werden). Aus Methanol kristallisieren zuerst 12.2 g (53%) **11** (Schmp. 155°C). Der Rückstand der Mutterlauge wird säulenchromatographisch (Kieselgel, 60 × 5 cm, 400 g, Methylenchlorid/Aceton 9:1) getrennt. Aus der ersten Fraktion

isoliert man 7.30 g (32%) **12** (aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 134°C), aus der zweiten weitere 1.30 g (6%) **11**.

**11**: UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 232 \text{ nm}$  (12500). — IR (KBr): 3025, 2950, 2840, 1728 (C=O), 1595, 1430, 1336, 1292, 1230, 1212, 1194, 1150, 1086, 1067, 1035, 943, 822, 705, 675, 595, 545  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25$  (m, 2H), 7.75 (m, 2H), 5.02 (s, 1-, 4-H), 3.56 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 3.02 (s, 2-, 3-, 5-, 6-H), 2.39 (s, CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_{10}\text{S}$  (483.5) Ber. C 52.17 H 5.21 N 2.90 **11**: Gef. C 51.97 H 5.33 N 2.73  
**12**: Gef. C 52.16 H 5.29 N 2.78

**12**: UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 274$  (445), 268 (sh, 535), 263 (675), 256 (sh, 735), 230 nm (13500). — IR (KBr): 2990, 2940, 2835, 1720 (C=O), 1589, 1425, 1308, 1290, 1220, 1200, 1157, 1148, 1090, 1055, 1028, 1002, 929, 802, 671  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8$  (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 4.63 (m, 1-, 4-H), 3.80 (m, 2-, 3-H), 3.70 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 5-, 6-H), 3.52 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.42 (s, CH<sub>3</sub>).

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-7-(4-Methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**): Die Suspension von 23.2 g (48.0 mmol) des Gemisches **11/12** in 1 l 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird bei 25°C 16 h gerührt (nach ca. 3 h klare Lösung). Anschließend säuert man mit konz. Salzsäure an ( $\approx \text{pH } 2$ ), extrahiert mit Ether (sechsmal je 150 ml), trocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), engt i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um; 17.5 g (85%) farblose Nadeln, Schmp. 285°C (Zers.). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 274$  (390), 268 (sh, 480), 263 (620), 256 (700), 230 nm (12200). — IR (KBr): 3470, 1726, 1698 (C=O), 1422, 1325, 1273, 1233, 1214, 1153, 1111, 1051, 923, 805, 703, 681  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (180 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.65$  (d, 2H), 7.35 (m, 2H), 4.58 (d, 1-, 4-H), 3.49 (dd, 2-, 5-H), 2.90 (d, 3-, 6-H), 2.38 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = J_{4,5} = 4.8$ ,  $J_{1,6} = J_{3,4} \approx 0$ ,  $J_{2,3} = J_{5,6} = 5.8 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_{10}\text{S}$  (427.4) Ber. C 47.78 H 4.01 N 3.28 Gef. C 47.53 H 3.92 N 3.17

5-(4-Methylphenylsulfonyl)-5-azatetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (**15**): Die Lösung von 247 mg (1.0 mmol) **2a** in 1.42 g (10.0 mmol) Acetylendi-carbonsäure-dimethylester (ADM) wird 7 h auf 100°C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem ADM i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (40 × 1.5 cm, 25 g, Benzol/Ethylacetat 9:1), wobei man nach restlichem ADM ein Öl eluiert, das aus wenig Ether bei -30°C kristallisiert: 320 mg (82%) farblose Rhomben, Schmp. 135°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 274$  (sh, 2665), 263 (sh, 5010), 231 nm (17350). — IR (KBr): 3075, 3050, 3015, 2995, 2980, 2940, 2835, 1733, 1708, 1610, 1431, 1342, 1333, 1302, 1277, 1250, 1215, 1151, 1120, 1079, 1029, 953, 675, 589  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (180 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.75$  (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 4.10 (dt, 4-H), 3.80 (m, 6-H), 3.63 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.72 (ddd, 1-, 7-H), 2.46 (s, CH<sub>3</sub>), 1.87 (ddd, 2-, 3-H);  $J_{1,2} = J_{1,4} = J_{2,6} = J_{3,6} = J_{3,7} = 1.2$ ,  $J_{1,6} = J_{6,7} = 2.5$ ,  $J_{2,4} = J_{3,4} = 4.2$ ,  $J_{4,6} \approx 0$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$  (389.4) Ber. C 58.60 H 4.92 N 3.60 Gef. C 58.29 H 4.84 N 3.66

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-9-(4-Methylphenylsulfonyl)-3,7-dioxa-9-azatetracyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonan (**16**): Zur kräftig gerührten Mischung von 50 ml Methylenchlorid und 50 ml wäbr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gibt man nacheinander 1.0 g (ca. 4 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und 247 mg (1.0 mmol) **2a**. Nach 10 h trennt man die wäbr. Phase ab und engt nach Trocknen die organische Phase ein. Der Rückstand kristallisiert aus Methanol: 220 mg (79%) farblose Kristalle, Schmp. 162°C. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 230 \text{ nm}$  (11200). — IR (KBr): 3080, 3045, 2915, 1330, 1304, 1220, 1157, 1116, 921, 900, 882, 857, 821, 812, 702, 676, 668, 600, 546, 490  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8$  (m, 2H), 7.2 (m, 2H), 4.44 (s, 1-, 5-H), 3.48 (s, 2-, 4-, 6-, 8-H), 3.38 (s, CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$  (279.3) Ber. C 55.90 H 4.69 N 5.01 Gef. C 55.71 H 4.77 N 5.00

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ )-5,6-Dichlor-7-(4-methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon säure-dimethylester (**21**): Die über 10.0 g Raney-Nickel bei 25°C geschüttelte Lösung von 48.0 g (0.11 mol) **2c** in 1.8 l wasserfreiem Methanol nimmt innerhalb von 6 h ca. 3.2–3.7 l Wasserstoff auf. Nach Filtrieren und Einengen auf 400 ml kristallisieren 26.0 g (54%) **21**, farblose Nadeln, Schmp. 159°C. Aus der auf ca. 150 ml eingengten Mutterlauge kristallisieren ca. 14 g (ca. 35%) eines Gemisches aus **24** und **25**, auf dessen Trennung verzichtet wurde.

**21**: UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 276 (sh, 400), 265 (715), 231 nm (15850). – IR (KBr): 3065, 3010, 2950, 2845, 1738, 1722 (C=O), 1611, 1591 (C=C), 1436, 1347, 1204, 1158, 1087, 910, 810, 727, 679, 606, 526 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.7 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 4.77 (AA', 1-, 4-H), 3.82 (XX', 2-, 3-H), 3.65 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.44 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.6 (CO), 144.6 (C-p), 134.9 (C-s), 132.8 (C-5, -6), 130.2 (2 C-m), 128.3 (2 C-o), 68.9 (C-1, -4), 52.2 (2 OCH<sub>3</sub>), 48.2 (C-2, -3), 21.6 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>S (434.3) Ber. C 47.02 H 3.95 Cl 16.33 Gef. C 47.21 H 4.04 Cl 16.37

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\alpha$ )-5,6-Dichlor-7-(4-methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbon säure (**22**): Die Suspension von 26.0 g (60 mmol) **21** in 1 l 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird bei Raumtemp. 4 h gerührt (nach ca. 1 h klare Lösung) und anschließend mit konz. Salzsäure angesäuert ( $\approx$  pH 2). Nach Extraktion mit Ether (sechsmal je 200 ml), Trocknen und Einengen wird der Rückstand aus Wasser umkristallisiert: 21.9 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 181°C (Zers.). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 276 (450), 270 (sh, 590), 265 (710), 231 nm (14500). – IR (KBr): 3400, 3035, 2580, 1740, 1710 (C=O), 1608 (C=C), 1342, 1239, 1158, 1087, 807, 710, 691, 527 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (180 MHz, [D<sub>3</sub>]Acetonitril):  $\delta$  = 7.7 (m, 2H), 7.4 (m, 2H), 4.97 (s, 1-H), 4.96 (dd, 4-H), 3.89 (dd, 3-H), 3.14 (d, 2-H), 2.41 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{2,3} = J_{3,4} = 4.0$  Hz.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>S (406.2) Ber. C 44.35 H 3.23 Cl 17.45 N 3.45  
Gef. C 44.48 H 3.42 Cl 17.60 N 3.21

3-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (**29a**): Die Lösung von 742 mg (3.0 mmol) **2a** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird 3 h bei –40°C belichtet (Hanau Q 81-Lampe, Pyrex-Filter). Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. (Temp. nicht über 25°C) wird der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von ca. 70 ml Ether bei –35°C kristallisiert: 700 mg farblose Kristalle (94%), Schmp. (bei schnellem Aufheizen) 125°C (Zers., bei langsamem Aufheizen Gelbfärbung, Schmp. 169°C (Zers.), **31a**). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 274 (590), 268 (sh, 790), 263 (sh, 1030), 228 nm (10900). – IR (KBr): 3080, 3060, 2910, 2845, 1594 (C=C), 1340, 1360, 1300, 1230, 1157, 1095, 1010, 937, 809, 770, 690, 589, 533 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (180 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.65 (m, 2H), 7.2 (m, 2H), 3.58 (m, 2-, 4-H), 2.42 (s, CH<sub>3</sub>), 1.60 (m, 1-, 5-, 6-, 7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144.1 (C-p), 130.2 (C-s), 129.0 (2 C-m, 2 C-o), 44.8 (C-2, -4), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 15.6 (C-1, -5, -6, -7).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (247.3) Ber. C 63.14 H 5.30 N 5.66 Gef. C 63.12 H 5.20 N 5.61

Thermolyse von **29a**: 1-(4-Methylphenylsulfonyl)-1H-azepin (**31a**): Die Lösung von 247 mg (1.0 mmol) **29a** in 1.0 ml wasserfreiem Benzol wird 10 min auf 80°C erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand enthält laut DC und <sup>1</sup>H-NMR ca. 5% Nebenprodukte; aus Ether 225 mg (90%) gelbliche Kristalle, Schmp. 169°C (Zers.). – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 275 (sh, 2680), 264 (sh, 3300), 230 (sh, 10600), 222 nm (12900); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm. – IR (KBr): 3060, 3035, 2920, 2845, 1638, 1612, 1592 (C=C), 1352, 1344, 1262, 1163, 1162, 1088, 1042, 814, 754, 725, 720, 706, 666, 613, 542

$\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.75-7.6$  (m, 2H),  $6.95-6.75$  (m, 2H),  $5.75-5.6$  (m, 2-, 7-H),  $5.65-5.5$  (m, 4-, 5-H),  $5.35-5.2$  (m, 3-, 6-H),  $2.00$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  (247.3) Ber. C 63.14 H 5.30 N 5.66 Gef. C 63.00 H 5.08 N 5.50

*1,5-Dichlor-3-(4-methylphenylsulfonyl)-3-azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]heptan (29b)*: Die Lösung von 31 mg (0.10 mmol) **2b** in 0.4 ml  $[\text{D}_6]$ Aceton wird in einem NMR-Röhrchen aus Quarz mit pyrexgefiltertem Licht (Hanau Q 81) bei  $-60^\circ\text{C}$  1 h belichtet. Das bei  $-60^\circ\text{C}$  registrierte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Totalumsatz und nur die für **29b** typischen Signale. Nach 10 min bei  $-20^\circ\text{C}$  ist das Spektrum von **29b** durch das von **31b** ersetzt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.85$  (m, 2H),  $7.55$  (m, 2H),  $4.38$  (m, 2-, 4-H),  $3.75$  (m, 6-, 7-H),  $2.47$  ( $\text{CH}_3$ ).

*3,6-Dichlor-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1H-azepin (31b)/2,5-Dichlor-7-(4-methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (32b)*: Die Lösung von 950 mg (3.0 mmol) **2b** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird bei  $-60^\circ\text{C}$  bis zum totalen Umsatz (DC,  $^1\text{H-NMR}$ , ca. 6 h) belichtet (Hanau Q 81, Pyrexgefäß). Nach Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  (die zunächst farblose Lösung verfärbt sich ab ca.  $-30^\circ\text{C}$  nach Gelb) wird i. Vak. eingeengt und der ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Ether bei  $-20^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht: 920 mg (97%) **31b/32b**, Schmp.  $136^\circ\text{C}$ . — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 334 (sh, 425), 276 (sh, 2380), 269 (sh, 3120), 251 (sh, 6800), 219 nm (22500); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm. — IR (KBr): 3090, 3055, 2910, 1626, 1592 (C=C), 1360, 1310, 1220, 1186, 1166, 1086, 1046, 1024, 932, 812, 744, 566  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton,  $-40^\circ\text{C}$ ) von **31b** (im Gleichgewicht mit ca. 1% **32b**):  $\delta = 7.81$  (d, 2H),  $7.49$  (d, 2H),  $6.23$  (s, 2-, 7-H),  $6.18$  (s, 4-, 5-H),  $2.46$  (s,  $\text{CH}_3$ ); (100 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-84^\circ\text{C}$ ):  $7.35$  (m, 2H),  $6.3$  (m, 2H),  $5.68$  (s, 2-, 7-H),  $5.00$  (s, 4-, 5-H),  $1.68$  (s,  $\text{CH}_3$ ); Form und Lage des 2-, 7-H-Signals sind temperaturabhängig; Signale von **32b** werden nicht beobachtet. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $-67^\circ\text{C}$ ) von **31b** (im Gleichgewicht mit ca. 1% **32b**):  $\delta = 145.9$  (C-p),  $135.8$  (2 C-s),  $132.1$  (C-4, -5),  $131.0$  (2 C-m),  $130.7$  (C-3, -6),  $128.6$  (C-2, -7),  $128.2$  (2 C-o),  $26.6$  ( $\text{CH}_3$ ). Form und Lage des C-2, -7-Signals sind temperaturabhängig; Signale von **32b** werden nicht beobachtet.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$  (316.2) Ber. C 49.38 H 3.51 Cl 22.42 N 4.43  
Gef. C 49.28 H 3.52 Cl 22.57 N 4.33

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung ( $\delta$ ) und Halbwertsbreite ( $\Delta_{\text{ex}}$ ) des 2-, 7-H-Signals von **31b** ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 360 MHz)

$[\text{C}^\circ]$	-40	-30	-20	-10	0	10	20	50
$\delta$	6.251	6.236	6.218	6.203	6.186	6.174	6.165	6.133
$\Delta_{\text{ex}}$ [Hz]	2.5	3.1	5.5	6.5	5.5	3.8	3.0	2.8

*Belichtung von 2c*: Die entgaste Lösung von 1.30 g (3.0 mmol) **2c** in 300 ml wasserfreiem Aceton wird bei  $-60^\circ\text{C}$  belichtet (Hanau Q 81-Lampe, Pyrex-Filter). Nach ca. 80proz. Umsatz (4 h) wird bei  $20^\circ\text{C}$  i. Vak. eingeengt, der Rückstand an Kieselgel ( $60 \times 3$  cm, 150 g, Ether/Pentan 7:3) chromatographiert. Zuerst eluiert man ein gelbes Öl, das aus Pentan/Ether (9:1) bei  $-35^\circ\text{C}$  in Form gelber Kristalle anfällt: 870 mg (83%, bezogen auf 81% Umsatz) **31c/32c** (Schmp.  $113^\circ\text{C}$ ), anschließend 250 mg (19%) **2c**.

*3,6-Dichlor-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1H-azepin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (31c)/2,5-Dichlor-7-(4-methylphenylsulfonyl)-7-azabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (32c)*: UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 346 (sh, 740), 276 (sh, 3500), 269 (sh, 5000),

240 (sh, 15650), 225 nm (20350); Absorptionsbeginn bei ca. 450 nm. — IR (KBr): 3070, 3055, 3015, 2955, 1750, 1722 (C=O), 1593, 1563 (C=C), 1435, 1363, 1296, 1258, 1240, 1181, 1166, 1150, 1104, 1086, 948, 858, 800, 749, 651, 572, 531  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton,  $-70^\circ\text{C}$ ) von **31c**:  $\delta = 7.99$  (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 6.76 (s, 2-, 7-H), 3.84 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, CH<sub>3</sub>); von **32c**:  $\delta = 8.02$  (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 4.40 (s, 1-, 6-H), 3.79 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, CH<sub>3</sub>); (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ) von **31c**:  $\delta = 7.45$  (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.42 (s, 2-, 7-H), 3.77 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, CH<sub>3</sub>); von **32c**:  $\delta = 7.82$  (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 4.03 (s, 1-, 6-H), 3.76 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $-79^\circ\text{C}$ ) von **31c**:  $\delta = 164.0$  (s, CO), 146.8 (s, C-*p*), 137.3 (d, C-2, -7), 137.1 (s, C-4, -5), 133.6 (s, C-*s*), 131.3 (d, 2 C-*m*), 128.9 (d, 2 C-*o*), 124.1 (s, C-3, -6), 53.9 (q, OCH<sub>3</sub>), 21.6 (q, CH<sub>3</sub>); von **32c**:  $\delta = 164.4$  (s, CO), 147.2 (s, C-*p*), 134.1 (s, C-*s*), 131.6 (d, 2 C-*m*), 131.6 (C-3, -4), 129.2 (d, 2 C-*o*), 124.1 (s, C-3, -6), 53.7 (q, OCH<sub>3</sub>), 48.3 (d, C-1, -6), 21.6 (q, CH<sub>3</sub>);  $J_{\text{C-1,H}} = J_{\text{C-6,H}} = 170$  Hz. Alle Signale von **32c** sind oberhalb  $-40^\circ\text{C}$ , das Signal von C-2, -7 von **31c** oberhalb  $-30^\circ\text{C}$  nicht mehr zu sehen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{S}$  (432.3) Ber. C 47.24 H 3.50 Cl 16.40 N 3.24  
Gef. C 47.12 H 3.60 Cl 16.63 N 3.16

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung ( $\delta$ ) und Halbwertsbreite ( $\Delta_{\text{ex}}$ ) des 2(7)-H-Signals von **31c** ( $[\text{D}_6]$ Aceton ( $\text{CDCl}_3$ ), 360 MHz)

[ $^\circ\text{C}$ ]	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20
$\delta$	6.767	6.740	6.730	7.700 (6.416)	6.677 (6.426)	6.670 (6.438)	6.653 (6.447)
$\Delta_{\text{ex}}$ [Hz]		1.11	1.17	1.5	1.8	4.0	8.1
[ $^\circ\text{C}$ ]	-10	0	10	20	30	40	50
$\delta$	6.577	6.400 (6.445)	6.367	6.330	6.317 (6.265)	6.297 (6.235)	6.277
$\Delta_{\text{ex}}$ [Hz]	19.2	22.2	15.9	10.5	7.2	3.0	1.74

Tab. 5. Integration des 2(7)-H- (**31c**) und 1(6)-H-NMR-Signals (**32c**) bei  $-70^\circ\text{C}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton)

Messung Nr.	MHz	$h$ (2(7)-H)	$h$ (1(6)-H)	% <b>32c</b>
1	360	8.90	1.00	10.10
2	360	9.0	1.04	10.36
3	360	15.50	1.80	10.40
4	90	10.10	1.11	9.90
5	90	13.82	1.57	10.20

$h$  = Integrationshöhe [cm]

#### Umwandlung **31c** $\rightarrow$ **35**

3,6-Dichlor-4-[(4-methylphenylsulfonyl)amino]-1,2-benzoldicarbonsäure-dimethylester: Die Lösung von 864 mg (2.0 mmol) **31c/32c** in 20 ml Dimethylsulfoxid wird 30 min auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, dann mit 200 ml Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, der Rückstand aus Ether umkri-

stallisiert: 820 mg (95%) farblose Kristalle, Schmp. 107°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 300$  (2070), 295 (2080), 275 (sh, 5240), 269 (sh, 7660), 256 (11300), 229 (sh, 29800), 220 nm (35900). — IR (KBr): 3260, 3085, 3030, 2990, 2945, 2825, 1736 (C=O), 1576 (C=C), 1448, 1428, 1376, 1328, 1308, 1271, 1249, 1210, 1148, 1085, 1017, 944, 886, 828, 656, 573, 543  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril):  $\delta = 8.07$  (br. s, NH), 7.75 (m, 2H), 7.76 (s, 5-H), 7.33 (m, 2H), 3.85 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.39 (s, CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164.7$  (CO), 164.5 (CO), 145.3 (C-*p*), 136.8 (C-1), 135.3 (C-*s*), 134.5 (C-*s*), 132.4 (C-3), 130.2 (2 C-*m*), 127.3 (C-4), 127.3 (2 C-*o*), 122.0 (C-2), 119.7 (C-6), 53.3 (OCH<sub>3</sub>), 53.1 (OCH<sub>3</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>);  $^1J_{\text{C-2,H}} = 171$  Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>S (432.3) Ber. C 47.24 H 3.50 Cl 16.40 N 3.24  
Gef. C 47.03 H 3.72 Cl 16.49 N 3.02

**3,6-Dichlor-4-[(4-methylphenylsulfonyl)amino]-1,2-benzoldicarbon säure:** Die Suspension von 800 mg (1.85 mmol) des vorstehenden Esters in 50 ml 2.5 M KOH in Methanol/Wasser (1:1) wird 12 h bei 25°C gerührt, wobei nach ca. 2 h eine klare Lösung entsteht. Anschließend säuert man mit konz. Salzsäure an ( $\approx$  pH 2) und extrahiert mehrmals mit Ether; nach Trocknen und Einengen wird der farblose Rückstand aus Wasser umkristallisiert: 580 mg (78%) lange Nadeln, Schmp. 127°C (unter Wasserabspaltung zu **35**). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 300$  (sh, 2020), 292 (2160), 275 (sh, 4760), 269 (sh, 7070), 253 (11200), 228 (sh, 32000), 219 nm (36000). — IR (KBr): 3480, 3350, 3090, 2920, 1708 (C=O), 1580 (C=C), 1559, 1325, 1153, 1088, 860, 811, 660, 574, 546  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril):  $\delta = 8.19$  (br. s, NH), 7.75 (m, 2H), 7.78 (s, 5-H), 7.67 (br. s, 2 OH), 7.35 (m, 2H), 2.38 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>S (404.2) Ber. C 44.57 H 2.74 N 3.47 Gef. C 44.47 H 2.55 N 3.39

**3,6-Dichlor-4-[(4-methylphenylsulfonyl)amino]-1,2-benzoldicarbon säure-anhydrid (35):** In 10 ml Acetanhydrid werden bei Raumtemp. langsam 500 mg (1.24 mmol) Dicarbon säure (s. oben) eingerührt; nach 30 min Erwärmen auf 50°C wird i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methylchlorid umkristallisiert: 402 mg (84%) farblose Kristalle, Schmp. 205°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 335$  (5580), 285 (7100), 250 (sh, 21100), 231 nm (35000). — IR (KBr): 3280, 3110, 2925, 1850, 1785 (C=O), 1587, 1470, 1349, 1316, 1237, 1165, 1036, 915, 848, 741, 660, 628, 555  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril):  $\delta = 8.03$  (s, 5-H), 7.8 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 3.41 (s, CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/z = 387$  (M<sup>+</sup> + 2H, 19%), 385 (M<sup>+</sup>, 27), 155 (Tos, 100), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 90).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>S (386.2) Ber. C 46.65 H 2.35 Cl 18.36 Gef. C 46.34 H 2.62 Cl 18.54

**Belichtung von 2d:** 431 mg (1.0 mmol) **2d** werden in 300 ml wasserfreiem Ether 5 h bei -50°C (oder -30°C) belichtet (TQ 150-Lampe, Solidex-Filter). Nach Einengen i. Vak. bei 0°C wird der Rückstand über eine kurze SiO<sub>2</sub>-Säule filtriert (Ether). Aus der eingegangenen Lösung kristallisieren 380 mg (88%) **37**. In der Mutterlauge werden ca. 10 mg (2%) **31d** nachgewiesen ( $^1\text{H-NMR}$ ).

**1-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-[(2-propinyloxy)methyl]-1H-azepin-4,5-dicarbon säure-dimethylester (31d):**  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 6.07$  (d, 7-H), 5.74 (d, 6-H), 5.31 (s, 3-H);  $J_{6,7} = 7.5$  Hz (die übrigen Signale sind verdeckt).

**(7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,11 $\alpha$ )-12-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-oxa-12-azatetracyclo[5.4.1.0<sup>1,5</sup>.0<sup>8,11</sup>]dodeca-5,9-dien-9,10-dicarbon säure-dimethylester (37):** Farblose Kristalle, Schmp. 172°C (Ether). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 270$  nm (2000, sh). — IR (KBr): 2980, 2950, 1690, 1625, 1595, 1440, 1340, 1320, 1280, 1250, 1230, 1180, 1155, 1090, 1010, 870, 775  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 7.62$  (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 5.69 (m, 6-H), 4.89 (d, 7-H), 4.49 (d, 2-H), 4.39 (d, 2-H), 4.25 (dd, 4-H), 4.04 (dd, 4-H), 3.87 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.9 (m, 8-

11-H), 2.41 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{2,2} = 10$ ,  $J_{4,4} = 15$ ,  $J_{4,6} = 2.5$  (2.0);  $J_{6,7} = 1.8$ ,  $J_{7,8} \approx 0$ ,  $J_{8,11} = 3.5$  Hz. — MS: u. a.  $m/z = 431$  (M<sup>+</sup>, 2%), 371 (4), 342 (5), 263 (10), 262 (56), 244 (36), 91 (100).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>S (431.5) Ber. C 58.46 H 4.91 N 3.25 Gef. C 58.07 H 4.80 N 3.16

3-Azatetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>6,6</sup>]heptan-1,3,5-tricarbonsäure-1,5-dimethylester-3-(2-propenylester) (**29e**): 20 mg (0.07 mmol) **2e** werden in 0.3 ml [D<sub>3</sub>]Acetonitril im Quarz-NMR-Röhrchen bei -50°C belichtet; bei dieser Temp. liegt laut <sup>1</sup>H-NMR nur **29e** (kein **38**) vor. Oberhalb -30°C erfolgt quantitativ Isomerisierung zu **31e**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 5.97$  (m, 2'-H), 5.36 (m, 3'-H), 5.28 (m, 3'-H), 4.70 (dt, 1'-H), 4.59 (m, 2-, 4-H), 3.73 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.85 (m, 6-, 7-H).

1H-Azepin-1,4,5-tricarbonsäure-4,5-dimethylester-1-(2-propenylester) (**31e**): 500 mg (1.70 mmol) **2e** werden in 300 ml wasserfreiem Ether 7 h bei -50°C belichtet (TQ 150-Lampe, Solidex-Filter). Nach Einengen i. Vak. bei 0°C wird der Rückstand durch PSC (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) gereinigt: 460 mg (92%) **31e** ( $R_F = 0.6$ ), farbloses Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>): 2860, 1710, 1405, 1345, 1310, 1280, 1250, 1205, 1135, 1100, 1060, 1020, 910, 865 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 6.12$  (br. s, 2-, 7-H), 5.94 (m, 2'-H), 5.67 (br. s, 3-, 6-H), 5.35 (m, 3'-H), 5.28 (m, 3'-H), 4.69 (m, 1'-H), 3.80 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub> (293.3) Ber. C 57.34 H 5.16 Gef. C 57.62 H 5.10

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-9-(4-Methylphenylsulfonyl)-9-azatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**26a**): Die Lösung von 248 mg (1.0 mmol) **29a** in 1.42 g (10.0 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester (ADM) wird 10 min auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem ADM i. Vak. trennt man chromatographisch an Kieselgel (20 × 1.5 cm, Benzol/Ethylacetat 7:3). Nach restlichem ADM erhält man zuerst 52 mg (21%) **31a**, dann 296 mg (76%) **26a**; aus Ether farblose Kristalle, Schmp. 150°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 265 (sh, 2330), 227 nm (15500). — IR (KBr): 3120, 3055, 2960, 1712 (C=O), 1629, 1593 (C=C), 1430, 1338, 1324, 1252, 1233, 1212, 1202, 1144, 1109, 1083, 1013, 807, 754, 720, 709, 646, 584 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.5$  (m, 2H), 7.2 (m, 2H), 6.25 (s, 3-, 4-H), 4.62 (s, 1-, 6-H), 3.67 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.77 (br. s, 2-, 5-H), 2.38 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>S (389.4) Ber. C 58.60 H 4.92 N 3.60 Gef. C 58.87 H 4.71 N 3.44

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-9-(4-Methylphenylsulfonyl)-9-azatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-3,4,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (**26b**) (vgl. **26a**): Die Lösung von 727 mg (2.0 mmol) **29f** und 2.84 g (20.0 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester bleibt bis Totalumsatz (DC) bei -12°C stehen (4 d). Nach Einengen i. Vak. trennt man chromatographisch (Kieselgel, Benzol/Methylenchlorid 1:1) 180 mg (25%) **31f** und 616 mg (61%) **26b**; farblose Kristalle, Schmp. 151°C (Methanol). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 283 (sh, 1350), 272 (sh, 2700), 254 (sh, 5650), 248 (sh, 7900), 225 nm (23400). — IR (KBr): 1740, 1720, 1710, 1640, 1600, 1495, 1440, 1355, 1170 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.7$  (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 4.84 (s, 1-, 6-H), 3.83 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 2-, 5-H), 2.40 (s, CH<sub>3</sub>). — MS:  $m/z = 505$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>10</sub>S (505.5) Ber. C 54.65 H 4.59 Gef. C 54.77 H 4.27

Wird die Reaktion bei 50°C durchgeführt (Totalumsatz nach 2 h), so werden 17% **31f** und 65% **26b** gewonnen.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-9-(4-Methylphenylsulfonyl)-7,8-bis(trifluormethyl)-9-azatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**26c**): Die Lösung von 150.0 mg (0.42 mmol) **29f**<sup>3)</sup> und 2.0 g (12.4 mmol) Hexafluor-2-butan in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bleibt 72 h bei +10°C im Bombenrohr stehen. Man engt i. Vak. ein, löst **31f** mit 2 ml CCl<sub>4</sub> und kristallisiert den Rückstand aus Methanol/CCl<sub>4</sub> (1:1): 101 mg (46%) **26c**, farblose Kristalle, Schmp. 179–180°C. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 273 (sh, 1200), 268 (sh, 1680), 254 (sh, 3750), 224

nm (17800). — IR (KBr): 1725, 1650, 1600 (C=C), 1490, 1360, 1310, 1170, 1140  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.7$  (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 4.93 (br. s, 1-, 6-H), 3.87 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 2.97 (s, 2-, 5-H), 2.42 (s,  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/z = 525$  ( $\text{M}^+$ , 4%), 429 (35), 424 (24), 370 (15), 338 (31), 168 (12), 155 (52), 140 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NO}_6\text{S}$  (525.4) Ber. C 48.01 H 3.26 26c: Gef. C 47.80 H 3.60

26d: Gef. C 48.69 H 3.06

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-9-(4-Methylphenylsulfonyl)-3,4-bis(trifluormethyl)-9-azatricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]nona-3,7-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (26d): Die Lösung von 263 mg (1.0 mmol) 29g<sup>3</sup> und 1.42 g (10.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bleibt 72 h bei 10°C stehen. Man engt i. Vak. ein, trennt durch PSC (Kieselgel, Benzol/Methylenchlorid 1:2) und erhält zuerst restliches ADM, dann 181 mg (50%) 33g<sup>3</sup> und schließlich 230 mg (44%) 26d, farblose Kristalle, Schmp. 139–140°C (Methanol). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 273 (sh, 1650), 262 (sh, 2550), 253 (sh, 3300), 226 nm (14800). — IR (KBr): 1740, 1710 (C=O), 1650, 1600 (C=C), 1360, 1310, 1170, 1150  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.6$  (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 4.85 (s, 1-, 6-H), 3.78 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.52 (br. s, 2-, 5-H), 2.40 (s,  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/z = 525$  ( $\text{M}^+$ , 25%), 370 (69), 155 (38), 91 (100).

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-9-Acetyl-9-azatricyclo[4.2.1.0 $^{2,5}$ ]nona-3,7-dien-3,4,7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (26e) (vgl. 26b): 500 mg (2.0 mmol) 29i, 2.0 g (14.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM), –30°C, 4 d. Chromatographisch (Kieselgel, Benzol/Methylenchlorid 1:1) trennt man 120 mg (24%) 31i<sup>3</sup> und 550 mg (70%) 26e, farblose Kristalle, Schmp. 137°C. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 220 nm (14000). — IR (KBr): 1750, 1720, 1660, 1625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.45$  (br. s, 1-, 6-H), 5.01 (br. s, 1-, 6-H), 3.9 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.8 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.06 (br. s, 2-, 5-H), 1.92 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_9$  (393.4) Ber. C 54.96 H 4.84 Gef. C 55.26 H 5.04

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,7 $\beta$ ,8 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,11 $\alpha$ ,14 $\alpha$ )-15,16-Bis(4-methylphenylsulfonyl)-15,16-diazahexacyclo[8.4.1.1 $^{4,7}$ .0 $^{2,9}$ .0 $^{3,8}$ .0 $^{11,14}$ ]hexadeca-5,12-dien-2,5,6,9,12,13-hexacarbonsäure-hexamethylester (39) und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,8 $\beta$ ,9 $\beta$ ,10 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,13 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,15 $\beta$ ,18 $\beta$ ,19 $\beta$ ,20 $\alpha$ )-21,22,23-Tris(4-methylphenylsulfonyl)-21,22,23-triazanonacyclo[10.8.1.1 $^{4,9}$ .1 $^{15,18}$ .0 $^{2,11}$ .0 $^{3,10}$ .0 $^{5,8}$ .0 $^{13,20}$ .0 $^{14,19}$ ]tricoso-6,16-dien-3,6,7,10,13,16,17,20-octacarbonsäure-octamethylester (40)<sup>22</sup>: Die Lösung von 505 mg (1.0 mmol) 26b und 363 mg (1.0 mmol) 29f in 2.0 ml Chloroform bleibt bei –12°C 20 d stehen. Nach Einengen i. Vak. extrahiert man aus dem Rückstand mit 10 ml Methanol ca. 25 mg (5%) restliches 26b und ca. 75 mg (15%) 31f<sup>3</sup> und trennt das verbleibende feste Material (laut DC zwei Komponenten und Polymere) durch DC (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ): 94 mg (11%) 39, 75 mg (6%) 40.

39: Farblose Kristalle, Schmp. 296–298°C (Methylenchlorid). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 274 (sh, 2600), 263 (sh, 4100), 258 (sh, 4800), 253 (sh, 6800), 229 nm (36500). — IR (KBr): 1725, 1705, 1680 (C=O), 1630, 1600, 1490 (C=C), 1350, 1170  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.7$ –6.9 (m, 8H), 4.98 (d, 4-, 7-H)\*, 4.52 (s, 1-, 10-H)\*, 3.82 (s, 4  $\text{OCH}_3$ ), 3.69 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.32 (s, 11-, 14-H), 2.38 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 3-, 8-H). — MS:  $m/z = 868$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{S}_2$  (868.9) Ber. C 55.29 H 4.64 Gef. C 55.05 H 4.92

40: Farblose Kristalle, Schmp. 311–314°C (Zers.). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 274 (3600), 264 (sh, 5400), 258 (sh, 6800), 253 (sh, 10300), 231 nm (48000). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.80$ –6.85 (m, 12H), 4.97 (s, 15-, 18-H), 4.88 (s, 1-, 12-H)\*, 4.57 (s, 4-, 9-H)\*, 3.87 (s, 4  $\text{OCH}_3$ ), 3.68 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 6.65 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.43 (s, 5-, 8-H)\*\*, 3.27 (s, 14-, 19-H)\*\*, 2.41 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.22 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (s, 2-, 11-H).

$\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_{22}\text{S}_3$  (1232.3) Ber. C 55.56 H 4.66 Gef. C 55.42 H 4.68

**Photolyse von 26e:** Die entgaste, auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 1.97 g (5.0 mmol) **26e**<sup>3</sup> in 300 ml Aceton wird 8 h belichtet (Pyrex-Gefäß, Hanau Q 81-Lampe). Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand (neben Polymeren laut DC drei Hauptprodukte, mindestens zwei Spuren-Komponenten) chromatographisch getrennt (Methylenchlorid/Ether 9:1). Zuerst eluiert man restliches **26e** (ca. 200 mg, 10%), dann 500 mg (25%) **41** und schließlich 500 mg (25%) **42**.

**9-Acetyl-9-azatricyclo[4.3.0.0<sup>2,3</sup>]nona-3,7-dien-4,5,6,7-tetracarbonsäure-tetramethylester (41):** Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp.  $162.5^{\circ}\text{C}$ . — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 278 (13200), 210 nm (11400). — IR (KBr): 1720, 1685, 1615  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.57 (s, 8-H), 7.02 (s, 3-H), 4.78 (s, 1-H)\*, 3.84 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.81 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.69 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.53 (s, 2-H)\*, 2.28 (s,  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/z$  = 393 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_9$  (393.4) Ber. C 54.66 H 4.59 **41:** Gef. C 54.68 H 4.85

**42:** Gef. C 54.70 H 4.75

Tab. 6. Kinetische Daten der Thermolyse von **29a** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau$ (min)	[kcal/mol], [e. u.]
35.0	160	$E_a = 28.0 \pm 0.2$
40.0	78.2	$\lg A = 15.7$
45.0	39.2	$\Delta H^* = 27.3 \pm 0.2$
55.0	9.9	$\Delta S^* = 11.1 \pm 0.7$

Tab. 7. Kristallographische Daten von **31c**

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_6\text{S}$ , Molmasse	432.3
Größe des Kristalls	$0.29 \times 0.40 \times 0.07$ mm, Farbe gelb
$a = 8.301$ (1), $b = 9.958$ (1), $c = 12.380$ (1) Å	
$\alpha = 80.608$ (6) $^{\circ}$ , $\beta = 85.422$ (7) $^{\circ}$ , $\gamma = 69.876$ (7) $^{\circ}$	
$V = 947.7$ Å <sup>3</sup> , $d_{\text{ber.}}$ 1.51 $\text{g cm}^{-3}$ , Raumgruppe $P\bar{1}$ , $Z = 2$ , $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 44.6$ $\text{cm}^{-1}$	
Nonius CAD-4-Diffraktometer ohne Monochromator,	
Cu-Strahlung mit Ni-Filter,	
$\text{Cu-K}\alpha = 1.54178$ Å, $T = 20^{\circ}\text{C}$	
Meßmethode	$\Omega - 2 \Theta$ Scan
$\Theta$ -Bereich	$1.0 - 77.5^{\circ}$
gemessene Reflexe ( $\pm h \pm k + l$ )	3985
davon beobachtet ( $I \geq 2 \sigma(I)$ )	2310
verfeinerte Parameter	244
Lorentz- und Polarisationskorrektur	
Absorptionskorrektur	empirisch
$R = 0.050$ , $R_w$ ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) = 0.052	
max. Restelektronendichte	$0.22 e\text{Å}^{-3}$
Lösungsmethode	Direkte Methoden, Fourier-Synthesen, FMLS-Verfeinerung

**1-Acetyl-3a,7a-dihydro-1H-indol-3,3a,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (42):** Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp.  $141.5^{\circ}\text{C}$ . — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 267 nm (25000), 210 nm (8300). — IR (KBr): 1740, 1720, 1670, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 220 MHz):  $\delta$  = 7.67 (s, 2-H), 6.35 (d, 6-H), 6.33 (d, 7-H), 5.43 (d, 7a-H), 3.86 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s,  $\text{OCH}_3$ ),

3.77 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.70 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{7,7a} = 2.5$ ,  $J_{6,7} = 9.8$  Hz. — MS:  $m/z = 393$  (M<sup>+</sup>).

### Kinetische Messungen

Die in Tab. 6 aufgelisteten Halbwertszeiten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch ermittelt. Dazu wurden die entgasteten, abgeschmolzenen NMR-Proben (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) in einem Lauda-NS 15/22-Thermostat (± 0.1 °C) aufgeheizt, vor der Messung abgeschreckt, die Eduktabnahme (bzw. Produktzunahme) an Hand klar getrennter Signale maschinenintegriert und mittels eines internen Standards kontrolliert. Die Umwandlungen folgen generell bis mindestens 80% Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Auswertung erfolgte mit einem Ausreißertest nach *Nalimov*<sup>53)</sup> und mit Transformation der statistischen Gewichte auf die logarithmische Form der Eyring-Beziehung<sup>54)</sup>. Die Aktivierungsdaten nach Arrhenius wurden aus den Eyring-Parametern mit den üblichen Umrechnungsformeln ermittelt.

Tab. 8. Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **31c**

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
S	0.6766(1)	0.3018(1)	0.9636(1)	0.076	0.046	0.044	-0.012	-0.011	-0.009
Cl1	0.7230(1)	0.5753(1)	0.5783(1)	0.079	0.070	0.067	-0.040	0.002	0.006
Cl2	0.1691(1)	0.3479(1)	0.7241(1)	0.043	0.077	0.083	-0.020	0.004	-0.019
O1	0.5579(4)	0.2968(3)	1.0529(2)	0.104	0.062	0.042	-0.009	0.009	-0.010
O2	0.8069(4)	0.3648(3)	0.9675(2)	0.090	0.055	0.081	-0.027	-0.042	-0.006
O3	0.7151(4)	0.3169(4)	0.4444(2)	0.077	0.132	0.043	-0.042	0.003	-0.017
O4	0.9058(3)	0.2130(3)	0.5781(2)	0.041	0.071	0.060	-0.016	0.011	-0.019
O5	0.6283(4)	0.0730(3)	0.5749(2)	0.083	0.083	0.089	-0.041	0.037	-0.051
O6	0.4455(3)	0.0586(3)	0.7138(2)	0.075	0.046	0.061	-0.024	0.013	-0.014
N	0.5624(4)	0.3953(3)	0.8565(2)	0.052	0.044	0.044	-0.015	-0.008	-0.005
C1	0.6278(5)	0.4829(4)	0.7762(3)	0.051	0.038	0.054	-0.015	-0.004	-0.005
C2	0.6465(4)	0.4608(4)	0.6717(3)	0.043	0.042	0.051	-0.014	-0.003	0.000
C3	0.6261(4)	0.3367(4)	0.6323(2)	0.037	0.049	0.040	-0.009	-0.005	-0.006
C4	0.5138(4)	0.2706(4)	0.6763(2)	0.035	0.042	0.040	-0.007	-0.003	-0.006
C5	0.3771(4)	0.3334(4)	0.7540(3)	0.038	0.040	0.052	-0.012	0.001	-0.004
C6	0.3973(5)	0.3904(4)	0.8393(3)	0.054	0.040	0.050	-0.008	0.008	-0.012
C7	0.7509(5)	0.2841(4)	0.5383(3)	0.049	0.068	0.051	-0.027	0.006	-0.016
C8	1.0400(7)	0.1752(6)	0.4950(4)	0.096	0.117	0.105	-0.047	0.056	-0.047
C9	0.5346(5)	0.1251(4)	0.6472(3)	0.043	0.055	0.050	-0.016	-0.003	-0.015
C10	0.4649(6)	-0.0865(5)	0.6980(3)	0.098	0.048	0.071	-0.026	0.003	-0.010
C11	0.7697(5)	0.1267(4)	0.9299(3)	0.051	0.040	0.047	-0.009	-0.010	-0.004
C12	0.8972(5)	0.0991(4)	0.8502(3)	0.062	0.051	0.072	-0.017	0.003	-0.006
C13	0.9588(5)	-0.0372(5)	0.8177(3)	0.066	0.066	0.061	-0.007	0.005	-0.016
C14	0.8964(5)	-0.1455(4)	0.8627(3)	0.058	0.046	0.071	0.001	-0.027	-0.014
C15	0.7734(6)	-0.1163(5)	0.9443(4)	0.080	0.044	0.091	-0.023	-0.001	-0.007
C16	0.7076(6)	0.0187(5)	0.9780(3)	0.076	0.055	0.065	-0.018	0.010	-0.010
C17	0.9637(6)	-0.2890(5)	0.8235(4)	0.095	0.070	0.098	0.000	-0.032	-0.030

- <sup>1</sup>) 64. Mittel.: H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach und J. Brokatzky-Geiger, Chem. Ber. **119**, 589 (1986), vorstehend.
- <sup>2</sup>) R. K. Smalley in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 7, Part 5, S. 491, Pergamon, Oxford 1984.
- <sup>3</sup>) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. **106**, 3824 (1973).
- <sup>4</sup>) Review.: R. M. Acheson und N. F. Elmore, Adv. Heterocycl. Chem. **23**, 286 (1978); W. E. Noland und C. K. Lee, J. Org. Chem. **45**, 4573 (1980).
- <sup>5</sup>) R. C. Bansal, A. W. McCulloch und A. G. McInnes, Can. J. Chem. **47**, 2391 (1969); G. P. Donnini und J. Just, J. Heterocycl. Chem. **14**, 1423 (1977); R. A. F. Matheson, A. W. McCulloch, A. G. McInnes und D. G. Smith, Can. J. Chem. **57**, 2743 (1979).
- <sup>6</sup>) H. Kotsuki, Y. Mori, H. Nishizawa, M. Ochi und K. Matsuoka, Heterocycles **19**, 1915 (1982).
- <sup>7</sup>) M. E. Jung und J. C. Rohloff, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 630; R. Kreher und H. Pawelczyk, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 599 (1976).
- <sup>8</sup>) Z. B. H.-J. Altenbach, B. Blech, J. A. Marco und E. Vogel, Angew. Chem. **94**, 789 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 772 (1982).
- <sup>9</sup>) H. Prinzbach und H. Babsch, Heterocycles **11**, 113 (1978).
- <sup>10</sup>) H. Günther, J. B. Pawelczek, B. J. Tunngal, H. Prinzbach und R. H. Levin, Chem. Ber. **106**, 984 (1973); H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz und P. Hug, Tetrahedron Lett. **1977**, 1355.
- <sup>11</sup>) H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach, Angew. Chem. **80**, 699 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 727 (1968).
- <sup>12</sup>) Übersichten: L. J. Kricka und J. M. Vernon, Adv. Heterocycl. Chem. **16**, 87 (1974); A. Gossauer, Die Chemie der Pyrrole, Springer, Berlin 1974; R. A. Jones und G. P. Bean, The Chemistry of Pyrroles, Academic Press, New York 1977.
- <sup>13</sup>) L. Hoesch und A. S. Dreiding, Chimia **26**, 629 (1972).
- <sup>14</sup>) M. Klaus, Dissertation, Univ. Freiburg 1969; vgl. Y. Ito, T. Shibata, M. Arita, H. Sawai und M. Ohno, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6739 (1981).
- <sup>15</sup>) G. W. Gribble, R. W. Allen, P. S. Anderson, M. E. Christy und C. D. Colton, Tetrahedron Lett. **1976**, 3673.
- <sup>16</sup>) R. Criegee in Oxidation in Organic Chemistry, Teil A (Hrsg. K. B. Wiberg), Kap. 5, S. 297, Academic Press Inc., New York 1965; R. A. Sheldon und J. K. Kochi, Org. React. **19**, 279 (1972).
- <sup>17</sup>) A. P. Marchand und R. W. Allen, J. Org. Chem. **40**, 2551 (1975); und dort zit. Lit.
- <sup>18</sup>) D. L. J. Clive und C. V. Denyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 253.
- <sup>19</sup>) V. Calò, L. Lopes, A. Mincuzzi und G. Pesce, Synthesis **1976**, 200.
- <sup>20</sup>) J. E. McMurry, M. G. Silvestri, M. P. Fleming, T. Hoz und M. W. Grayston, J. Org. Chem. **43**, 3249 (1978).
- <sup>21</sup>) J. Schubert, R. Keller, R. Schwesinger und H. Prinzbach, Chem. Ber. **116**, 2524 (1983).
- <sup>22</sup>) C. W. Jefford und W. Broeckx, Helv. Chim. Acta **54**, 1479 (1971); P. F. Ranken und M. A. Battiste, J. Org. Chem. **36**, 1996 (1971); D. Wege und S. P. Wilkinson, Austr. J. Chem. **26**, 1751 (1973); R. Bicker, M. Kempf und H. Kessler, Synthesis **1975**, 427.
- <sup>23</sup>) R. J. Motekaitis, D. H. Heinert und A. E. Martell, J. Org. Chem. **35**, 2504 (1970).
- <sup>24</sup>) D. E. James und J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1810 (1976).
- <sup>25</sup>) K. Tori, R. Muneyuki und H. Tanida, Can. J. Chem. **41**, 3142 (1968); R. W. Hoffmann und H. Kurz, Chem. Ber. **108**, 119 (1975).
- <sup>26</sup>) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965); D. N. Reinholdt und C. G. Kouwenhoven, Tetrahedron Lett. **1974**, 2163.
- <sup>27</sup>) H. Prinzbach, K.-H. Müller, C. Kaiser und D. Hunkler, Tetrahedron Lett. **21**, 3475 (1980).
- <sup>28</sup>) R. Schwesinger, M. Breuning, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. **113**, 3127 (1980).
- <sup>29</sup>) G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13-NMR for Organic Chemists, S. 119, Wiley-Interscience, New York 1972.
- <sup>30</sup>) R. Fuchs, Dissertation, Univ. Lausanne 1970.
- <sup>31</sup>) A. Shaf'ee und G. Hite, J. Org. Chem. **33**, 3435 (1968).
- <sup>32</sup>) R. Grigg, M. Jordan und M. F. Malone, Tetrahedron Lett. **1979**, 3877; und dort zit. Lit.; O. Tsuge, K. Meno und K. Oe, Chem. Lett. **1979**, 1407; A. Padwa und H. Ku, J. Org. Chem. **44**, 255 (1979).
- <sup>33</sup>) S. Zitate<sup>12,10)</sup> in Lit.<sup>1)</sup>

- <sup>34</sup> W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2490 (1967); *W. Eberbach*, *Chem. Ber.* **107**, 3287 (1974); **108**, 1052 (1975).
- <sup>35</sup> W. Eberbach und M. Perroud-Arguelles, *Chem. Ber.* **105**, 3078 (1972).
- <sup>36</sup> K. Hafner, *Angew. Chem.* **75**, 1041 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 165 (1964); E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler und H. Stegelmeier, *Angew. Chem.* **92**, 1053 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1016 (1980).
- <sup>37</sup> T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 715 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 617 (1974); P. Eberhard und R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1345 (1972).
- <sup>38</sup> D. S. Kabakoff, J.-C. G. Bünzli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond und J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1510 (1975); vgl. H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 365; J. R. Edman, *J. Org. Chem.* **32**, 2920 (1967).
- <sup>39</sup> H. Prinzbach und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **52**, 396 (1969).
- <sup>40</sup> Vgl. die Thermolyse von Aminocyclopropanen: H. G. Richey jr. und D. W. Shun, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 575.
- <sup>41</sup> J. Stapersma, P. Kuipers und G. W. Klumpp, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 213 (1982).
- <sup>42</sup> H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald und M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3316 (1969).
- <sup>43</sup> R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2347 (1972).
- <sup>44</sup> H. Babsch, H. Fritz und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4677; H. Prinzbach, H. Babsch und H. Fritz, ebenda **1976**, 2129; H. P. Figey, M. Destrebecq und G. VanLommen, ebenda **21**, 2369 (1980).
- <sup>45</sup> Y. Sugiyama, T. Kawamura und T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6525 (1978); D. Brandes, F. Lange und R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **21**, 265 (1980).
- <sup>46</sup> H. Bingmann (vormals Babsch), Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- <sup>47</sup> H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tungal und H. Günther, *Chem. Ber.* **105**, 3357 (1972); vgl. D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2359 (1972); H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, *Chem. Ber.* **109**, 2823 (1976).
- <sup>48</sup> I. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett und R. J. Haluska, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5023 (1968); S. M. Johnson und I. C. Paul, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1783; H. J. Lindner und B. v. Gross, *Chem. Ber.* **105**, 434 (1972); H. H. Eckhardt, D. Hege, W. Massa, H. Perst und R. Schmidt, *Angew. Chem.* **93**, 713 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 699 (1981).
- <sup>49</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51423, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>50</sup> G. R. Clemo und G. R. Ramage, *J. Chem. Soc.* **1931**, 49.
- <sup>51</sup> D. A. Shirley, B. H. Gross und P. A. Roussel, *J. Org. Chem.* **20**, 225 (1955).
- <sup>52</sup> W. Tschelinzeff und B. Maxoroff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 194 (1927).
- <sup>53</sup> R. E. Kaiser und G. Gottschalk, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, S. 18, Bibliographisches Institut, Mannheim 1972.
- <sup>54</sup> R. J. Cvetanovic und D. L. Singleton, *Int. J. Chem. Kinetics* **9**, 481 (1977).

[132/85]