

Reaktionen von Homobenzvalenen mit 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion, Tetracyanethylen, Chlorsulfonylisocyanat und Schwefeldioxid. Einige konzertierte 1,4-Additionen an eine Vinylcyclopropan-Einheit

Reinhard Lang^{1)a}, Clemens Herzog^a, Roland Stangl^a, Erich Brunn^a, Max Braun^a, Manfred Christl^{a*}, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 18. Oktober 1989

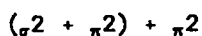
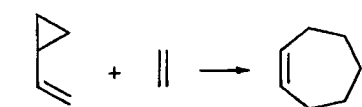
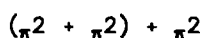
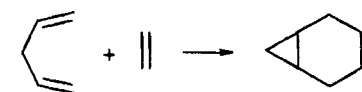
Key Words: Homo Diels-Alder reactions / Cyclopropanetetracarbonitrile derivatives / Barbaralane derivatives / Urazoles, polycyclic / 6-Thiatricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene 6,6-dioxide

Reactions of Homobenzvalenes with 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazole-3,5(4*H*)-dione, Tetracyanoethylene, Chlorosulfonyl Isocyanate, and Sulfur Dioxide. Several Concerted 1,4-Additions to a Vinylcyclopropane Subunit

Homobenzvalene (**1e**) and its derivatives **1f,g** with an anelated four-membered ring reacted with 4-phenyl-3*H*-1,2,4-triazole-3,5(4*H*)-dione (PTAD) to give the pentacyclic urazole **2e** and its hexacyclic derivatives **2f,g**, respectively. Tetracyanoethylene (TCNE) and **1e** in benzene afforded only the Diels-Alder adduct **5** of norcaradiene. In other solvents the homo Diels-Alder adduct **3a** of **1e** was formed as the main product together with some **5** and a small fraction of the cyclohexadienylcyclopropanetetracarbonitrile **4a**. 5-Methylhomobenzvalene (**1h**) and TCNE in acetonitrile gave **3b** and **4b** in the ratio 10:1. On treatment with TCNE, dihydrohomobenzvalene (**6**) was converted into **8**, which is structurally related to **4**. In contrast, tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane (**7**) and TCNE gave rise to the tetracyclic adduct **9** and a minor quantity of **5**. Chlorosulfonyl isocyanate reacted with **1e** to furnish mainly the

N-(chlorosulfonyl)imino ether **10** and the *N*-(chlorosulfonyl)-lactams **11** and **12a** as well as a further isomer as byproducts. On heating, **10** rearranged to **12a**. The *N*-sulfonyl chlorides **10**, **11**, and **12a** were transformed to the *N*-unsubstituted compounds **16**, **15**, and **17**, respectively, by treatment with sodium sulfite/aqueous potassium hydroxide. In wet [D₆]dimethylsulfoxide **10** was converted into a cycloheptatriene derivative (**14**) as well as the rearranged and hydrolyzed lactam **15**, whereas **11** gave **15** exclusively. Exposure of **1e** to sulfur dioxide yielded the 1,4 adduct **18** to the vinylcyclopropane subunit of **1e**. Possible mechanisms of the reactions of the homobenzvalenes are discussed. In particular, the pathways to **3**, **18**, and at least to a fraction of **10** and **11** are considered to be concerted six-electron processes. — The structures of **4a** and **10** have been established by X-ray analyses.

Die synthetisch äußerst nützliche Diels-Alder-Reaktion verlockte dazu, ihren Anwendungsbereich durch Homologisierung weiter zu vergrößern. Zwei Typen von Homo-Diels-Alder-Reaktionen findet man in der Literatur, nämlich den $[(\pi 2 + \pi 2) + \pi 2]$ - und den $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Prozeß, den 1,4-Diene bzw. Vinylcyclopropane mit Dienophilen eingehen können.



Derartige Umsetzungen gelingen mit den Stammsubstanzen nicht. Aufseiten der Homodiene bedarf es der Fixierung der für die

Aufnahme des Dienophils erforderlichen Konformation durch Einbau in starre Ringsysteme, wobei die damit hinzukommende Spannungsenergie in signifikanter Weise die Triebkraft erhöht. Als Dienophile kommen nur elektrophile Mehrfachbindungssysteme in Frage.

Beispiele für den $[(\pi 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Prozeß sind die Umsetzungen von Norbornadienen und verwandten Verbindungen mit Tetracyanethylen (TCNE)²⁾ und 4-substituierten 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen³⁾. Als pericyclische Reaktionen verwandten Typs werden die Homo-1,4-Additionen von Dihalogencarbonen⁴⁾ und Schwefeldioxid⁵⁾ an Norbornadiene betrachtet.

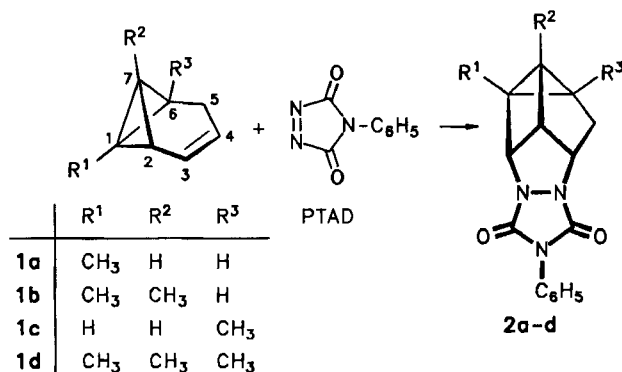
Nach dem $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Prozeß wurde intensiv gesucht, wobei neben TCNE hauptsächlich Chlorsulfonylisocyanat (CSI) zum Einsatz kam⁶⁾. Für viele 1,4-Additionen an Vinylcyclopropane ist jedoch der zweistufige Verlauf gesichert oder kann zumindest vermutet werden^{2,6)}. Konzertierte Reaktionen erscheinen jedoch in einigen Fällen möglich oder wahrscheinlich. Vor der Aufzählung der Beispiele seien noch 1,6-Additionen an Butadienylcyclopropan-Systeme erwähnt, die für konzertierte Acht-Elektronen-Prozesse gehalten werden können: Die Umsetzungen von Homofulven-Derivaten mit CSI^{7a)}, TCNE^{7b,8)}, Azodicarbonsäure-dimethylester, 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD), Maleinsäureanhydrid und Acetylcyclohexadienylcarbonsäure-dimethylester^{7b)}; die Reaktionen

von Tricyclo[5.3.1.0]undeca-2,4,9-trien mit TCNE und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon⁹⁾.

Als konzertierte [$\sigma_2 + \pi_2$] + π_2 -Prozesse kommen in Frage: die Reaktionen von Bicyclo[2.1.0]penten mit TCNE¹⁰⁾; die Reaktionen von Octamethylsemibullvalen mit Azodicarbonyl-estern, PTAD^{11,12)} und TCNE¹²⁾; die Reaktionen von Dihydrosemibullvalen-Derivaten mit 4-substituierten 3*H*-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dionen^{13a,14)} und TCNE^{13a,b)}, CSI^{13b)} und Acetylendicarbonsäure-dimethylester^{13c)}; die Reaktionen von Homopyrrolen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und *N*-Phenylmaleinimid¹⁵⁾; die Reaktion von Homothiophen mit TCNE^{16a)}; die Umsetzungen von Homofuranen mit TCNE^{16b,17)}, Maleinsäureanhydrid^{16a)}, Fumarsäuredinitril, Maleinsäuredinitril und *N*-Phenylmaleinimid¹⁷⁾. Einige der letzteren Reaktionen wurden detailliert unter mechanistischen Gesichtspunkten studiert, so daß der konzertierte Sechs-Elektronen-Prozeß als gesichert gelten kann^{16,17)}.

Bei der Addition von TCNE an Benzvalen laufen nebeneinander zwei Reaktionen ab¹⁸⁾. Hauptsächlich bilden sich über zwitterionische Zwischenstufen zwei umgelagerte Produkte, jedoch konnte für das in geringem Ausmaß anfallende Dihydrosemibullvalentetracarbonitril die konzertierte 1,4-Cycloaddition an das Vinylcyclopropan-System des Benzvalens nachgewiesen werden. In eben dieser Weise nimmt Benzvalen auch 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon auf¹⁸⁾. Der verwandte cheletrope Prozeß ist die Hauptreaktion zwischen Schwefeldioxid und Benzvalen in Ether, die zu einem Vierringsulfon führt. Daneben bildet sich das gleiche Produkt auch über ein zwitterionisches Intermediat, das aber simultan zu einem Fünfringsulfon cyclisiert¹⁸⁾.

In einer Zuschrift haben wir die Ergebnisse der Umsetzung von Homobenzvalen (**1e**) und seinem 5-Methylderivat (**1h**) mit TCNE vorgestellt¹⁹⁾. Hauptprodukte sind dabei die 1,4-Addukte **3a,b** an die Vinylcyclopropan-Einheit von **1e,h**. Wir beschreiben jetzt Einzelheiten dieser Experimente sowie Modellbetrachtungen, die die Bildung von **3a,b** als konzertierte Prozesse erscheinen lassen. Weiterhin berichten wir über die zu analogen Produkten führenden Reaktionen von CSI und Schwefeldioxid mit **1e** sowie einleitend über die Umsetzungen von drei Homobenzvalenen mit PTAD, die einen ganz anderen Verlauf nehmen, wie die Strukturen der Produkte nahelegen.

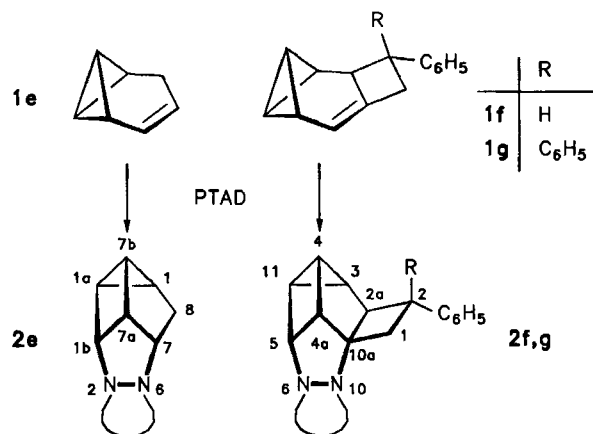


Paquette und Browne²⁰⁾ hatten einige alkylsubstituierte Homobenzvalene mit PTDA behandelt und im Falle der Methyl derivative **1a–d** die pentacyclischen Addukte **2a–d** erhalten. Aus zwei 1,6-Dialkylhomobenzvalenen waren die Diels-Alder-Addukte von PTAD an die zugehörigen Norcardiene hervorgegangen.

A. Umsetzungen mit 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD)

Wir setzten nun das unsubstituierte Homobenzvalen (**1e**)²¹⁾ mit PTAD um und isolierten das zu **2a–d** analoge

Addukt **2e** in 34% Ausbeute. Bei etwa gleicher Ausbeute lief die Umsetzung in Dichlormethan mehr als doppelt so schnell ab wie in Essigsäure-ethylester. Ein Versuch unter NMR-Überwachung und portionsweiser Zugabe von PTAD zeigte, daß **1e** nicht nur der Addition von PTAD unterliegt, sondern auch, wenngleich langsamer, der Isomerisierung zu Cycloheptatrien.

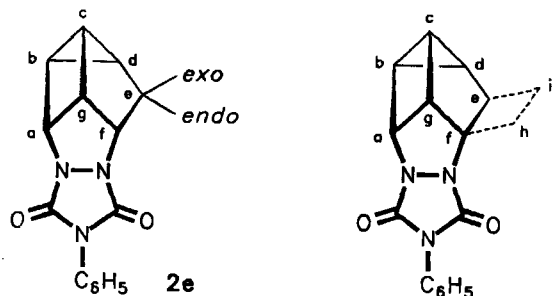


Aus den Homobenzvalenen **1f,g**²²⁾ gingen mit PTAD die hexacyclischen Addukte **2f,g** hervor (43 bzw. 47% Ausbeute). Auch hier erwies sich Dichlormethan als Lösungsmittel der Wahl, denn **1g** reagierte in Essigester nur sehr langsam. Wie diese Beispiele deutlich machen, ändert die Anellierung des Vierrings an das Homobenzvalen-Gerüst dessen Reaktionsweise nicht, obwohl der Angriffsort des Elektrophils – die CC-Doppelbindung (siehe unten) – höher substituiert ist als in **1e**. Die etwas größeren Ausbeuten an **2f,g** im Vergleich zu **2e** deuten sogar die Erhöhung der Reaktivität durch die Cyclobutan-Einheit an.

Über die Strukturen von **2e–g** geben die NMR-Spektren Auskunft. ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) und ¹³C-chemische Verschiebungen (Tab. 2) von **2e** passen gut zu denen der Methyl derivative **2a–d**²⁰⁾. Eine Zuordnung in den ¹³C-NMR-Spektren von **2a–d** war nicht getroffen worden. Wir haben die Charakterisierung der Banden der Stammsubstanz **2e** anhand der direkten ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten (Tab. 2) und selektiv ¹H-entkoppelter ¹³C-NMR-Spektren vorgenommen. In **2f,g** bringt die Anellierung des viergliedrigen Rings keine unerwarteten Änderungen der NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 1, 2) mit sich. Die Stereochemie dieser Anellierung wird durch die nicht aufgelöste Kopplung *J*_{2a,3} (*J*_{d,e}) angezeigt, was nur mit einem Interplanarwinkel von nahe 90° und somit der *exo*-Anordnung der Phenylgruppen tragenden C-Atome vereinbar ist.

B. Reaktionen mit TCNE

Völlig anders als PTAD reagierte Tetracyanethylen (TCNE) mit Homobenzvalen (**1e**). Bei der Vereinigung der gelösten Komponenten bildete sich sofort ein roter Charge-Transfer-Komplex. Die Veränderung der Lösungsfarbe nach gelb bis dunkelbraun nahmen wir als Maß für das Fortschreiten der Umsetzung. In Benzol ging das am langsamsten (20°C, 2 d), und als Produkt erhielten wir lediglich das



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten (Hz) von **2e** und seinen Derivaten **2f**, **g** in CDCl_3

Nr.	a-H	b-H	c-H	d-H	e-H _{endo}	e-H _{exo}	f-H	g-H
2e ^{a,b)}	4.71	2.13	2.25	1.69	2.33	2.66	4.83	3.35
	dd	≈ qui	dt	≈ q	d	ddd	dd	ddt
2f ^{c,d)}	4.69	2.31	2.55	1.88	3.14	-	-	3.33
2g ^{d,e)}	4.50	2.00	1.47	1.47	3.91	-	-	3.10

^{a)} 7.32 (*p*-H), 7.41 (*m*-H), 7.44 (*o*-H), (C_6H_5). - ^{b)} $J_{a,b} = J_{d,exo} = 3.5$, $J_{a,g} = 8.0$, $J_{b,c} = J_{b,d} = J_{c,d} = 5.0$, $J_{b,g} = J_{c,g} = 3.0$, $J_{c,e} = 14.0$, $J_{e,exo,f} = 9.0$, $J_{f,g} = 5.5$; $J_{d,endo}$ und $J_{e,endo,f}$ sind nicht aufgelöst. - ^{c)} 7.27 (*p*-H), 7.38 (*m*-H), 7.40 (*o*-H) (NC_6H_5); ≈ 7.39 (*p*-H), 7.48 (*m*-H), 7.51 (*o*-H) ($\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$); 2.81 (m; 1-H_{endo}), 3.14 (m; 2-H), 3.62 (m; 1-H_{exo}); die Kopplungskonstanten von 1-H₂, 2-H und 2a-H wurden durch Simulation ermittelt: $J_{1,1} = -12.4$, $J_{1,endo,2} = +7.6$, $J_{1,exo,2} = +9.5$, $J_{2,2a} = +7.6$. - ^{d)} Die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen a-H-e-H und g-H sind gleich groß wie in **2e**. - ^{e)} 7.13-7.53 (3 C_6H_5), 3.65 und 3.93 (jeweils d, $J_{1,1} = 13.4$; 1-H₂).

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und $^{13}\text{C-H}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Klammern, Hz) von **2e** und seinen Derivaten **2f**, **g** in CDCl_3

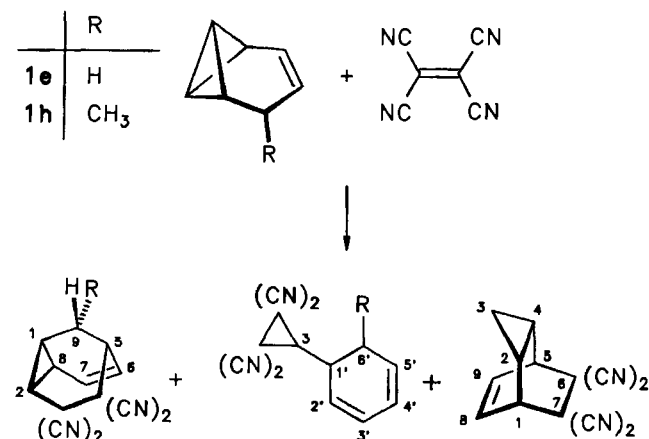
Nr.	C-a	C-b	C-c	C-d	C-e	C-f	C-g	C-h
2e	53.2 (162)	23.3 (181)	18.6 (193)	24.0 (167)	36.8 (133)	60.8 (157)	49.5 (157)	-
2f ^{a)}	49.4 (166)	24.6 (185)	18.1 (195)	29.7 (165)	56.4 (145)	68.8 (154)	51.7 (140)	32.2 (140)
2g ^{b)}	51.1 (163)	22.9 (183)	20.2 (195)	28.1 (165)	57.1 (142)	68.9 (155)	51.7 (138)	34.4 (138)

Nr.	C-i	2 C=O	N-C ₆ H ₅ : C-1'	C-2'	C-3'	C-4'
2e	-	152.8, 154.1	131.7	125.3	128.9	127.8
2f ^{a)}	38.9 (138)	151.1, 154.4	131.5	125.3	128.9	127.9
2g ^{b)}	48.9	153.4, 153.6	131.8	125.4	129.0	127.9

^{a)} 126.8 (*o*-C), 128.5 (*m*-C), 126.5 (*p*-C), 142.7 (*ipso*-C) ($\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$). - ^{b)} 126.0 und 126.1 (*o*-C und 2*p*-C), 127.8 (*o*-C), 128.2, 128.5 (2*m*-C), 142.4, 150.2 (2 *ipso*-C) (2 $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$).

Diels-Alder-Addukt **5** von TCNE an Norcaradien. Den schnellsten Verlauf beobachteten wir in Acetonitril-Lösung (-15 bis 20°C, 3 h), wobei mit 44% Ausbeute das Dihydrobarbaralantetracarbonitril **3a**, das Cyclopropan-tetracarbonitril **4a** und **5** im Verhältnis 4.9:1.2:1.0 anfielen. Zwischen diesen Extremen lagen mit ihrer Wirkung auf die Geschwindigkeit die Solventien Essigsäure-ethylester und Dichlormethan; das Produktverhältnis war 10.7:1.0:5.0

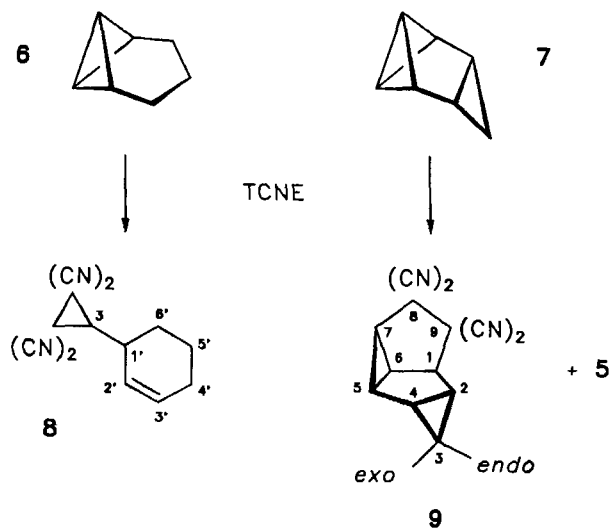
bzw. 3.1:1.0:2.6. Bei unabhängigen Versuchen in Acetonitril und Dichlormethan wurden ähnliche Verhältnisse **3a:4a:5** ermittelt²³⁾. 5-Methylhomobenzvalen (**1h**)²¹⁾ ergab mit TCNE in Acetonitril **3b** und **4b** im Verhältnis 10:1 (49% Ausbeute).



R	3a	4a	5
H	3a	4a	5
CH ₃	3b	4b	

Die Struktur von **5**, des Reaktionsprodukts von TCNE und Cycloheptatrien²⁴⁾, ergab sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch Vergleich mit den publizierten Daten²⁵⁾. Wegen der Ähnlichkeit ihrer NMR-Spektren mit denen des CSI-Addukts **10** (Tab. 3, 4), dessen Natur durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist (Abschnitt F), schließen wir auf das Dihydrobarbaralan-Gerüst der Verbindungen **3**. Diese NMR-Spektren werden zusammen mit denen von **10**, **11**, **15**, **16** und **18** im Abschnitt D diskutiert. Eine weitere Röntgenstrukturanalyse klärte die Konstitution von **4a** auf (Abschnitt F). Sein Methylderivat **4b** ist nur durch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **3b/4b**-Gemisches charakterisiert.

Um über das Verhalten von Bicyclobutan-Einheiten, die anders als in **1** integrale Teile gesättigter Ringsysteme sind, gegenüber TCNE Erfahrungen zu sammeln, brachten wir



Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6**) und Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**7**) mit TCNE zur Reaktion. Aus **6** ging das Cyclopropan-tetracarbonitril **8** mit 38% Ausbeute als einziges einheitliches Produkt hervor. **7** lieferte zwei Produkte im Verhältnis $\approx 6:1$, nämlich das tetracyclische Tetracarbonitril **9**, das mit 27% Ausbeute isoliert wurde, und daneben **5**. Paquette et al.²⁶ erhielten aus dem Bisbicyclobutan **25**, das aus zwei **6**-Einheiten besteht, und TCNE das Addukt **27** und ein Isomeres davon mit umgelagertem Gerüst.

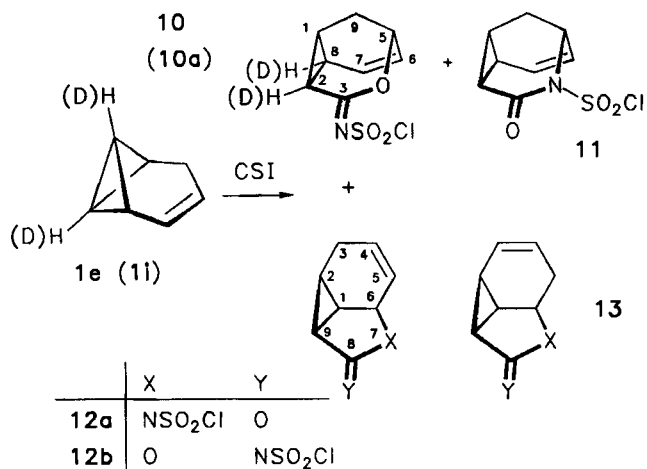
Die NMR-Spektren von **8** legen dessen Verwandtschaft zu **4** nahe. So zeigen die TCNE-Einheiten in **4a** und **8** praktisch die gleichen ¹³C-chemischen Verschiebungen, während die entsprechenden Werte von **3**, **5** und **9** mehr oder weniger große Abweichungen davon aufweisen. Die ¹H-¹H-Kopplungskonstanten $J_{3,1'}$ von **4a, b** und **8** sind mit 11.0 bzw. 11.3 Hz sehr ähnlich. Für die Struktur von **9** kann man zum Vergleich der NMR-Daten nur weiter entfernte Verwandte heranziehen, und zwar Dihydrosemibullvalen²⁷ und dessen Tetracarbonitril¹⁸. Die letztere Verbindung und **9** haben ähnliche ¹³C-chemische Verschiebungen des aus dem TCNE stammenden Teils. Dabei fällt der große Unterschied der Werte der C-Atome besonders auf, die die CN-Gruppen tragen (**9**: 14.4 ppm). Dies ist offenbar ein Charakteristikum des Dihydrosemibullvalens, dessen Methylen-C-Atom-Resonanzen um 18.6 ppm voneinander entfernt sind. Dafür, daß beim Übergang nach **9** die *cis*-disubstituierte Cyclopropan-Einheit von **7** unversehrt bleibt, sprechen die üblichen typischen ¹H-NMR-Parameter. Die Konfiguration an C-2 und C-4 – *exo*-Anellierung des Dreirings – manifestiert sich in der Kleinheit der Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{4,5}$, die nicht aufgelöst sind (<1.0 Hz).

C. Umsetzungen mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI) und Schwefeldioxid

Benzvalen wird durch CSI in vier Produkte umgewandelt¹⁸, von denen die beiden Hauptkomponenten über eine gemeinsame zwitterionische Zwischenstufe entstehen²⁸. Für die Mechanismen der Bildung der Nebenkomponten – β -Lactam und Azasemibullvalen-Derivat – konnten keine Belege erbracht werden¹⁸.

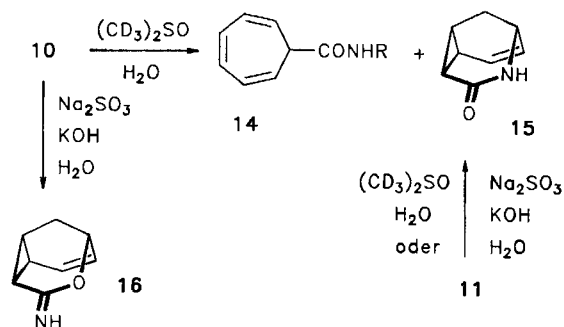
Bei der Reaktion von Homobenzvalen (**1e**) mit CSI fiel der *N*-(Chlorsulfonyl)iminoether **10** mit 47% Ausbeute kristallin an. Für **10** und gegen das δ -Lactam **11** sprach das IR-Spektrum, dessen einzige intensive Bande im Wellenzahlenbereich von Doppelbindungen (Doppelmaximum, $\tilde{\nu} = 1540$ und 1528 cm^{-1}) aufgrund von Literaturbefunden^{26,29a)} eher zur C=N-Funktion paßte. Den Beweis zugunsten von **10** erbrachte die Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt F). Der Einsatz von [1,7-D₂]Homobenzvalen (**1i**) lieferte **10a** mit den Deuteriumatomen in den Positionen 2 und 8.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Mutterlaugen-Rückstands von **10**, das kein **10** mehr anzeigte, ließ auf das Vorliegen von weiteren Produkten schließen. Durch Chromatographie bei -30°C isolierten wir mit 20% Ausbeute ein 8.4:3.5:1.0-Gemisch aus dem δ -Lactam **11**, dem γ -Lactam **12a** und einem weiteren Isomer, dem die Formel **12b** oder **13** – letztere unterscheiden sich von **12a, b** nur hinsichtlich der Lage der CC-Doppelbindung – zukommen kann. Wie der



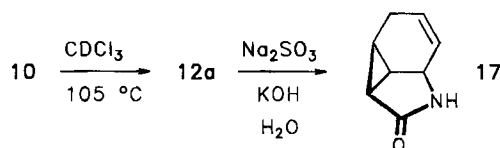
Vergleich der ¹H-NMR-Spektren zeigt, waren zumindest **11** und **12a** schon vor der Chromatographie vorhanden. Die Strukturen leiten sich aus den spektroskopischen Daten ab. So enthält das IR-Spektrum von **11** die Bande der Carbonylgruppe bei $\tilde{\nu} = 1713 \text{ cm}^{-1}$. Wichtigstes Kriterium zur Unterscheidung der Gerüste von **10**, **11** einerseits und **12**, **13** andererseits sind die geminalen Kopplungskonstanten der Methylengruppen (siehe Abschnitt D).

Mit Hilfe von Natriumsulfit in wäßrig alkalischer Lösung³⁰ gelang der Ersatz des Chlorsulfonylsubstituenten von **10** durch ein Proton. Die Bildung von **16** war insofern überraschend, weil *N*-(Chlorsulfonyl)iminoether bei der Hydrolyse gewöhnlich in die zugehörigen Lactone übergehen²⁹. Jedoch lassen der Stickstoffgehalt der Verbindung und ihr IR-Spektrum [$\tilde{\nu} = 3100\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ (sehr breit), 1655] hinsichtlich der Struktur keine andere Wahl, zumal das isomere δ -Lactam **15** bei der Hydrolyse von **11** entstand. In wasserhaltigem [D₆]Dimethylsulfoxid bei 20°C ging **10** nicht in **16** über, sondern in **15** und ein 7-monosubstituiertes Cycloheptatrien (**14**), das wir nicht näher charakterisierten, weil sein ¹H-NMR-Spektrum aufgrund der typischen Signale der olefinischen Protonen die Siebenring-Natur beweist. Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir aus **11** nur **15**.

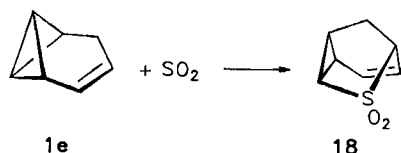


Die bei den Reaktionen **10** → **14** + **15** ablaufenden, durch das polare Medium ausgelösten Gerüstumlagerungen werfen die Frage nach der Beständigkeit von **10** in einem weniger polaren Lösungsmittel auf. Tatsächlich wandelte sich **10** in Deuteriochloroform bei 105°C innerhalb von 2.5 Stunden vollständig in das γ -Lactam **12a** um. Im Gegensatz dazu

veränderten sich **11** und **12b/13** unter diesen Bedingungen nicht. Interessanterweise findet die Umlagerung **10** → **12a** auch in Acetonitril statt, das auf der E_T -Skala sogar etwas polarer ist als Dimethylsulfoxid³¹. Bei 20 °C beobachteten wir nach fünf Stunden 20% Umsatz, nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß (Sdp. 81–82 °C) 100%.



Dihydrohomobenzvalen **6** ergibt durch Reaktion mit CSI und anschließende Hydrolyse je eine Verbindung mit γ - und β -Lactam-Struktur³². Das Bisbicyclobutan **25** liefert mit CSI wahrscheinlich zwei zu **27** analoge Produkte, eines mit *N*-(Chlorsulfonyl)lactam- und eines mit *N*-(Chlorsulfonyl)iminoether-Struktur, deren Bicyclobutan-Systeme aber im Reaktionsgemisch unter Säurekatalyse umlagern²⁶.



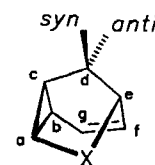
Aus der Reaktion von **1e** mit Schwefeldioxid erhielten wir mit **18** nur ein einheitliches Produkt (44%). Die Sulfonyl-Einheit wird durch die chemische Verschiebung von 5-H ($\delta = 3.48$) gestützt. Im entsprechenden Sultin sollte 5-H bei erheblich tieferem Feld absorbieren, wie Sulfonyl und Sultin belegen, die aus Benzvalen und Schwefeldioxid hervorgehen¹⁸.

D. NMR-Spektren der Tricyclen **3**, **10**, **11**, **12a**, **12b/13** und **15–18**

Die Ähnlichkeit der NMR-Spektren von **3**, **10**, **11**, **15**, **16** und **18** zeigt nahe verwandte Strukturen an, jedoch bestehen auch charakteristische Unterschiede. In Tab. 3 sind die ¹H-NMR-Parameter zusammengestellt. Das 400-MHz-Spektrum von **3b** ist im Gegensatz zu dem von **3a** nicht durch Effekte höherer Ordnung kompliziert, und mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten gelang die vollständige Zuordnung, was eine Änderung bezüglich der Kopplungskonstanten von **3a** gegenüber den publizierten Werten¹⁹ erforderlich macht. Obwohl die Methylgruppe in **3b** von 7-H weit entfernt ist, beeinflusst sie die Wechselwirkungen des letzteren erheblich, was dadurch ins Auge fällt, daß 7-H (g-H in Tab. 3) in **3a** ein Dublett von Doppeldubletts verursacht und in **3b** lediglich ein Doppeldublett. Die erste Vermutung, in **3a** messe $J_{7,9\text{anti}}$ ($J_{d\text{anti},g}$) 1.3 Hz, wurde durch Entkopplungen widerlegt. Und so bestehen zwischen **3a** und **3b** die erstaunlichen Unterschiede, daß in **3a** $J_{5,7}$ ($J_{e,g}$) 1.3 Hz beträgt und $J_{1,5}$ ($J_{c,e}$) nicht aufgelöst ist (<0.8 Hz) und

Tab. 3. ¹H-NMR-Parameter der tricyclischen Verbindungen **3a**, **3b**, **10**, **11**, **15**, **16** und **18**

A. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Multiplizitäten (200 oder 400 MHz)									
Nr.	X	a-H	b-H	c-H	syn-d-H	anti-d-H	e-H	f-H	g-H
3a ^{a)}	C(CN) ₂ -C(CN) ₂	2.52 dd	2.27 m	2.25 m	2.55 dt	1.77 ddd	3.54 dddd	6.16 ddt	6.47 ddd
3b ^{a,b)}	C(CN) ₂ -C(CN) ₂	2.63 dd	2.24 tdt	2.15 = tt	2.74 qtd	-	3.42 dt	5.98 ddt	6.52 dd
10 ^{c)}	C(NSO ₂ Cl)-O		2.58 - 2.71 m		2.35 br. dd	1.78 dt	5.32 m	6.23 ddd	6.51 ddd
11 ^{c)}	CO-NSO ₂ Cl	2.49 dd	2.40 dddt	2.24 - 2.32 m		1.71 dt	5.04 m	6.18 ddd	6.39 ddd
15 ^{c,d)}	CO-NH		2.04 - 2.27 m		1.93 dm	1.41 br. dt	3.70 m	6.03 ddd	6.15 ddd
16 ^{c,e)}	C(NH)-O	2.41 dd	2.08 dddt	2.05 tdt	2.23 dm	1.48 dt	4.58 m	6.01 ddd	6.35 ddd
18 ^{c)}	SO ₂	2.54 ddd	2.36 tdt	2.32 br. t	2.63 ddd	1.63 dt	3.48 ddqui	6.14 ddd	6.24 ddd



^{a)} Lösungsmittel (CD₃)₂CO. — ^{b)} 1.01 (d, $J = 6.6$ Hz; CH₃). — ^{c)} Lösungsmittel CDCl₃. — ^{d)} 6.50 (breit; NH). — ^{e)} 5.20 (breit; NH).

Tab. 3a

B. Kopplungskonstanten (Hz)																
Nr.	$J_{a,b}$	$J_{a,c}$	$J_{b,c}$	$J_{b,d\text{syn}}$	$J_{b,f}$	$J_{b,g}$	$J_{c,d\text{anti}}$	$J_{c,d\text{syn}}$	$J_{c,e}$	$J_{d,d}$	$J_{d\text{anti},e}$	$J_{d\text{syn},e}$	$J_{d\text{syn},f}$	$J_{e,f}$	$J_{e,g}$	$J_{f,g}$
3a	8.4	7.6	≈ 8.0	1.2	1.1	4.8	1.6	2.5	a)	14.7	3.8	2.5	1.2	7.0	1.3	9.3
3b	8.0	7.5	8.0	1.2	1.2	6.0	-	2.1	2.1	-	-	2.1	1.1	7.0	a)	9.3
10	b)	b)	b)	1.2	1.0	5.7	2.7	2.0	2.1	14.6	1.8	4.1	a)	6.5	1.2	9.2
11	8.8	7.2	7.5	1.3	1.3	6.3	3.0	b)	b)	14.1	3.0	b)	a)	6.7	1.1	9.1
15	b)	b)	b)	b)	1.2	5.5	2.3	b)	b)	13.0	2.3	b)	b)	6.4	1.2	9.1
16	8.6	7.3	7.3	1.2	1.4	6.0	2.7	1.8	1.8	13.8	1.8	4.1	a)	6.5	1.2	9.2
18 ^{c)}	7.8	5.6	7.8	a)	2.2	5.7	1.2	2.0	1.5	12.6	1.2	4.8	a)	7.2	1.3	8.7

^{a)} Nicht aufgelöst. — ^{b)} Nicht ermittelt. — ^{c)} $J_{a,c} = 1.6$.

in **3b** $J_{1,5}$ 2.1 Hz mißt und $J_{5,7}$ unter der Auflösungsgrenze bleibt. Offensichtlich verändert die Methylgruppe in **3b** die Geometrie der Cyclohexen-Einheit im Vergleich zu der von **3a** erheblich.

Auf die Stellung der Methylgruppe in **3b** *anti* zur TCNE-Einheit schließen wir anhand der Long-Range-Kopplungen von 9-H (d-H) zu 6-H (f-H, 1.1 Hz) und 8-H (b-H, 1.2 Hz), die auf eine angenäherte W-Anordnung der Bindungen zwischen diesen Kernen zurückgehen. Besagte Fernkopplungen haben in **3a** praktisch die gleichen Werte, jedoch ist in **10**, **11**, **15** und **16** nur noch $J_{b,d,syn}$ (1.2–1.3 Hz) aufgelöst, und in **18** trifft auch dies nicht mehr zu. Die Zuordnung der Signale zu *syn*- und *anti*-d-H konnte aber konsistent aufgrund der chemischen Verschiebungen erfolgen, weil die Heteroatome der X-Brücke durch ihre Elektronegativität eine besondere Abschirmung von *syn*-d-H hervorrufen sollten, während der Effekt der C=C-Brücke auf *anti*-d-H erheblich kleiner sein dürfte, wie die Verhältnisse in Norbornen und seinen Derivaten darlegen^{33a)}.

Eine Besonderheit bietet das Sulfon **18**, nämlich die 1.6-Hz-Kopplung von 7-H (a-H) mit 5-H (e-H), die bei **3**, **10**, **11**, **15** und **16** nicht auftritt. Vermutlich wird diese Wechselwirkung durch den W-förmig angeordneten Bindungsweg vermittelt, der das S-Atom mit einbezieht.

Die ¹H-NMR-Spektren machen deutlich, daß in den Produkten **3a**, **10**, **11**, **15**, **16** und **18** anders als im Edukt Homobenzvalen (**1e**) CH₂-Gruppe und Doppelbindung *nicht* benachbart sind. In dieser Hinsicht ist das vollständige Fehlen von Kopplungen des einen CH₂-Protons (*anti*-d-H) mit g-, f-H diagnostisch. Aber auch die Wechselwirkung von *syn*-d-H mit f-H liegt nur in **3a,b** über der Auflösungsgrenze. Im Gegensatz dazu weisen allylständige Protonen im allgemeinen Kopplungen beachtlicher Größe mindestens zum vicinalen Olefinproton auf. Dies ist bei **12a**, **12b/13** und **17** der Fall. Ein weiteres Kriterium für oder gegen die Allylstellung der Protonen einer CH₂-Gruppe ist die Größe der geminalen Kopplung^{33b)}. Bei den Verbindungen der Tab. 3 messen die betreffenden Werte 12.6–14.7 Hz. Daß diese Kopplungskonstanten als Indiz gegen die Allylstellung interpretiert werden müssen, folgt aus den Spektren von **12a**, **12b/13** und **17**, die Kopplungen von 19.0, 17.9

und 18.5 Hz enthalten und so die Allylständigkeit der geminalen H-Atome stützen.

Bei den ¹³C-NMR-Parametern (Tab. 4) helfen die ¹³C-H-Kopplungen über eine Bindung bei der Zuordnung, jedoch bleiben Unsicherheiten bei der Unterscheidung der Signale sowohl der Dreiring- als auch der Olefin-C-Atome. Auf Substituenteneffekte der Methylgruppe beim Vergleich **3a** und **3b** stützen wir uns bei der Zuweisung der Banden zu C-1 (C-c in Tab. 4) und C-6 (C-f). So sollte C-1 durch den β-Effekt beachtlich entschirmt und C-6 durch den γ-Effekt etwas abgeschirmt werden. Gemäß diesen Annahmen dürften in **3a** die am stärksten abgeschirmte Dreiringbande (δ = 14.5) die von C-1 (C-c) und die stärker abgeschirmte Olefinbande (δ = 123.1) die von C-6 (C-f) sein. Diese Annahmen wurden auf die anderen Verbindungen übertragen. Bei **18** signalisiert die ¹³C-H-Kopplung von 191 Hz der Bande bei δ = 24.7 die Nachbarschaft des betreffenden C-Atoms zum S-Atom und somit die Zuordnung zu C-7 (C-a). Die Andersartigkeit der Ringgerüste von **10**, **11**, **15**, **16** und **18** im Vergleich zu denen von **12a**, **12b/13** und **17** läßt sich durch die ¹³C-NMR-Spektren nicht beweisen.

E. Diskussion der Mechanismen

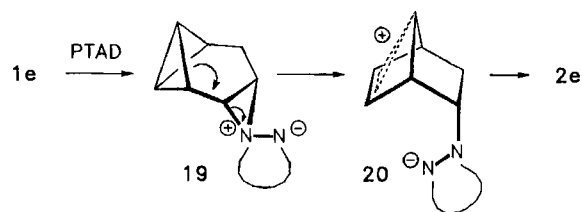
Weil sich die Produktstrukturen bei den Reaktionen von Homobenzvalen mit PTAD einerseits und TCNE, CSI und Schwefeldioxid andererseits tiefgreifend unterscheiden, sollten die Mechanismen keine Gemeinsamkeiten aufweisen. Paquette und Browne²⁰⁾ erklärten die Bildung von **2a–d** durch den Angriff von PTAD auf C-4 von **1a–d** unter Wanderung des zum PTAD *trans*-orientierten Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atoms im Sinne der Wagner-Meerwein-Umlagerung, woraus Zwitterionen mit 7-Norbornenylkation-Struktur und daran *endo*-5-ständigem anionischen Teil resultieren (Methylderivate von **20**), die unter Neutralisierung der Ladungen **2a–d** ergeben. 1980 postulierten Seymour und Greene^{34a)} Aziridinumbetaine als Zwischenstufen bei der Addition von PTAD an Olefine. Nelsen und Kapp^{34b)} konnten eine solche Spezies sogar direkt nachweisen.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Klammern, Hz) der tricyclischen Verbindungen **3a**, **3b**, **10**, **11**, **15**, **16** und **18**



Nr.	C-a	C-b	C-c	C-d	C-e	C-f	C-g
3a^{a,b)}	19.4 ^{c)} (169)	17.7 ^{e)} (169)	14.5 (173)	19.0 (134)	37.1 (146)	123.1 (169)	133.3 (164)
3b^{a,d)}	21.5 ^{e)}	17.1 ^{c)}	22.5 ^{e)}	23.3 ^{e)}	42.8	120.1	134.0
10^{f,g)}	24.2 ^{e)} (181)	24.7 ^{c)} (177)	15.9 (178)	19.4 (134)	73.2 (169)	124.0 (174)	131.3 (166)
11^{f,h)}	27.4 ^{e)}	21.3 ^{c)}	16.2	22.3	51.7	123.9	129.7
15^{f,i)}	26.6 ^{e)}	20.0 ^{e)}	14.7	21.5	43.4	126.9 ^{j)}	127.5 ^{j)}
16^{f,k)}	24.0 ^{e)} (170)	21.1 ^{c)} (164)	12.6 (171)	19.8 (132)	67.9 (157)	124.4 (169)	130.7 (164)
18^{l)}	24.7 (191)	20.4 (171)	16.4 (178)	24.4 (139)	52.5 (154)	124.2 ^{j)} (175)	126.1 ^{j)} (168)

^{a)} Lösungsmittel (CD₃)₂CO. — ^{b)} 37.9, 42.4 (jeweils s; C-3, -4); 112.1, 112.6, 113.5, 113.7 (jeweils s; 4 CN). — ^{c)} Zuordnung austauschbar. — ^{d)} 17.3 (q; CH₃); 37.7, 44.4 (jeweils s; C-3, -4); 112.1, 112.6, 113.7 (doppelte Intensität) (jeweils s; 4 CN). — ^{e)} Zur Unterscheidung dieses Signals von den C-a-, -b-, -c-Banden diente die Größe der Restkopplung im Off-resonance-entkoppelten Spektrum. — ^{f)} Lösungsmittel CDCl₃. — ^{g)} 174.5 (s; C-3). — ^{h)} 166.6 (s; C-3). — ⁱ⁾ 169.8 (s; C-3). — ^{j)} Zuordnung austauschbar. — ^{k)} 165.4 (s; C-3).

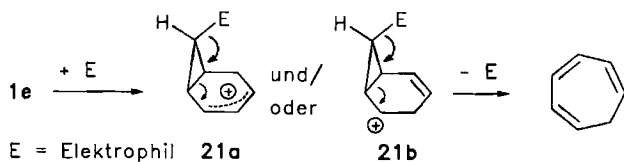


Durch die Annahme, daß aus **1a–g** und PTAD im ersten Schritt Aziridinumbetaine entstehen, läßt sich die Bildung der Produkte **2** zwanglos erklären. Wie die Formel **19** des Zwitterions aus **1e** exemplarisch zeigt, kann nur das zum PTAD-Teil *trans*-ständige Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atom die 1,2-Wanderung eingehen, weil dadurch der Aziridinring im Sinne einer Substitution vom S_N2-Typ geöffnet wird (Rückseitenangriff). So resultiert das Zwitterion **20** mit 7-Norbornenylkation-Teilstruktur, in dem der Angriff des Nucleophils auf das am nächsten gelegene kationische Zentrum unter Bildung von **2e** erfolgt. Würde anstelle von **19** ein Zwitterion mit carbokationischem Zentrum α-ständig zum Bicyclobutan-System auftreten, wäre aufgrund der dann gegebenen zweiten Möglichkeit zur Wagner-

Meerwein-Umlagerung ein zweites Addukt zu erwarten. Ein Zwitterion mit einer derartigen Struktur im kationischen Teil dürfte Zwischenstufe bei der photochemischen Anlagerung von TCNE an **1e** sein, wobei zwei Produkte gefunden wurden²³. Diese sind strukturell den beiden Hauptprodukten der Reaktion von Benzvalen mit TCNE¹⁸) analog.

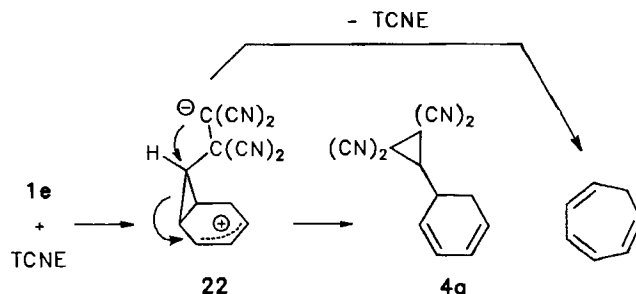
Ebenso entspricht **2e** dem PTAD-Addukt von Benzvalen³⁵). 1-Methylbenzvalen liefert jedoch drei Primärprodukte mit 4-Methyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (MTAD)^{36a}). Der Angriff von MTAD auf die zur Methylgruppe *trans*-orientierte Seite erbringt einheitlich ein Methylderivat des MTAD-Addukts an Benzvalen^{36b}), was für ein intermediäres Aziridinium-Zwitterion spricht. Dagegen resultieren aus der Anlagerung von MTAD an die zur Methylgruppe *cis*-orientierte Seite der Doppelbindung von 1-Methylbenzvalen zwei Produkte. Dies erfordert die Annahme einer zwitterionischen Zwischenstufe *ohne* Aziridiniumeinheit, also mit carbokationischer Teilstruktur, weil nur so *zwei Wege* für die Wagner-Meerwein-Umlagerung offen sind^{36a}). Die Position der Methylgruppe in **2a** beweist, daß PTAD die Doppelbindung von **1a** von der Seite her angreift, die zur Methylgruppe *cis*-orientiert und daher die sterische *weniger offene* ist²⁰). Dagegen reagieren **1f, g** mit PTAD auf der sterisch günstigeren Seite, d. h. auf der dem anellierten Vierring abgewandten, wobei die Einheitlichkeit der Produkte ein Aziridiniumbetain-Intermediat analog **19** notwendig macht.

Paquette und Browne erhielten bei der Umsetzung anderer Homobenzvalene als **1a–d** mit PTAD die Diels-Alder-Addukte der zugehörigen Norcaradiene. Sie schlugen daher einen Mechanismus zur Umwandlung dieser Homobenzvalene in 1,3,5-Cycloheptatriene vor²⁰), der ebenso die Bildung von Cycloheptatrien **2e** aus **1e** und PTAD erklärt. **1e** wird auch durch andere Elektrophile wie Silber-Ionen^{37a}), Säuren^{22b, 37a}) und Brom^{22b}) wenigstens zum Teil in Cycloheptatrien umgelagert. In gleicher Weise isomerisieren substituierte Homobenzvalene unter dem Einfluß von Silber-Ionen^{37b, 38}) und Säuren³⁸). Vermutlich sind die Mechanismen dieser Reaktionen einander sehr ähnlich. Gemäß Paquette et al.^{20, 38}) lagert sich das Elektrophil in der üblichen Weise³⁹) von der *endo*-Seite her an das Bicyclobutan-System, so daß aus **1e** die Zwischenstufe **21a** mit Allylkation-Teilstruktur resultiert. Bei einem Proton als Elektrophil ist auch das Isomere **21b** mit Homoallylkation-Teilstruktur möglich³⁸). Die Wiederabspaltung des Elektrophils unter Ring-erweiterung sollte dann Cycloheptatrien ergeben.

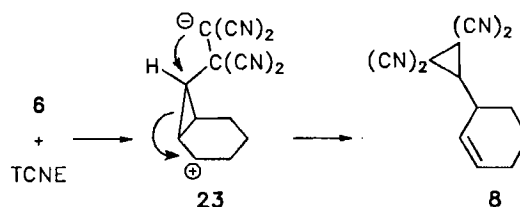


Die Anwendung dieses Mechanismus erklärt in zwangloser Weise die je nach Lösungsmittel teilweise oder vollständige Bildung des Diels-Alder-Addukts **5** von TCNE an Norcaradien bei der Reaktion von **1e** mit TCNE. Zunächst würde dabei TCNE **1e** über das Zwitterion **22** oder sein zu

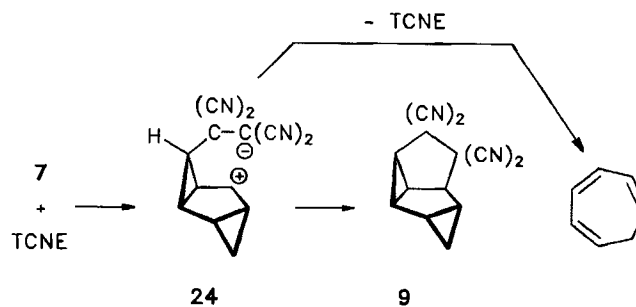
21b analoges Isomeres zu Cycloheptatrien isomerisieren und sich dann mit dem im Gleichgewicht befindlichen Norcaradien zum Addukt **5** vereinigen. In ähnlicher Weise katalysiert TCNE wohl auch die Umwandlung des Tetracycloheptans **7** über das Zwitterion **24** zu Cycloheptatrien, womit der Weg zum Nebenprodukt **5** der Reaktion von **7** mit TCNE aufgezeigt ist.



Auch die Cyclohexadienylcyclopropan-tetracarbonitrile **4** dürften aus dem Zwitterion **22** bzw. dessen Methylderivat hervorgehen. Wenn in **22** das carbanionische Zentrum den vorhandenen Dreiring durch nucleophile Substitution öffnet und dabei eine neue Cyclopropan-Einheit erzeugt, wobei der Übergangszustand von Spiropentan-Typ ist, resultiert **4a**. Diese Reaktion wäre eine nucleophile Substitution mit je einem C-Atom als Abgangsgruppe und Nucleofug. Die Qualität des C-Atoms als Abgangsgruppe beruht auf der Bildung der 1,3-Butadien- aus der Allylkation-Einheit. Der alternative Angriff des carbanionischen Zentrums auf das weiter entfernte Dreiring-C-Atom, gleichfalls unter Entstehen einer 1,3-Butadien-Einheit, würde zu einem [2 + 2]-Cycloaddukt von TCNE an Cycloheptatrien führen, kann aber offenbar nicht konkurrieren.

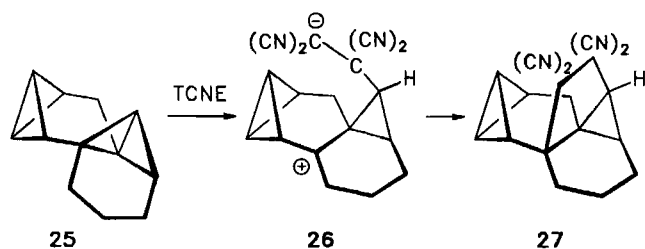


Daß zur Bildung eines Zwitterions aus einem Bicyclobutan-Derivat eine Doppelbindung wie in **1e** nicht essentiell ist, obwohl durch sie die positive Ladung der Zwischenstufe **22** stabilisiert wird, zeigt die Umsetzung von Dihydrohomobenzvalen (**6**) mit TCNE. Der Weg zum Cyclohexenylcyclopropan-tetracarbonitril sollte über das zu **22** analoge

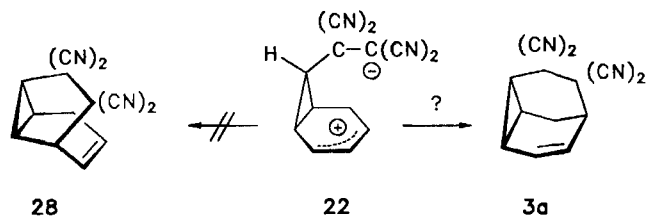


Zwitterion **23** führen. Andere Stabilisierungsmöglichkeiten von **23** – etwa der schon bei **22** angemerkte alternative Angriff des carbanionischen Zentrums auf den Dreiring oder die direkte Bindungsknüpfung zwischen den geladenen Zentren – sind wohl kinetisch benachteiligt.

Die Verbindung **9** entsteht formal durch [2+2]-Cycloaddition von TCNE an eine von der CH₂-Gruppe abgewandte seitliche Bicyclobutan-Bindung von **7**. Derartige Reaktionen sind als einstufige verboten, womit das Zwitterion **24** als Zwischenstufe naheliegt. Ihr kationisches Zentrum ist durch zwei Cyclopropan-Einheiten ähnlich gut stabilisiert wie das von **22** durch einen Dreiring und eine Doppelbindung. Die Umsetzung des Bisbicyclobutans **25** mit TCNE dürfte zunächst das Zwitterion **26** liefern, das zu **22**–**24** analog ist und durch Verknüpfung der Ladungszentren das Addukt **27** ergibt. Als Hauptprodukt fällt ein Isomeres von **27** an, bei dessen Bildung die Bicyclobutylcarbinyl-Kation-Einheit von **26** vor dem Ringschluß umlagert²⁶⁾. Warum nun **24** und **26**, anders als **22** oder **23**, unter direkter Bindungsknüpfung zwischen den geladenen Zentren weiterreagieren und nicht unter Ringschluß zu einer Cyclopropan-tetracarbonitril-Einheit, bleibt vorerst offen.



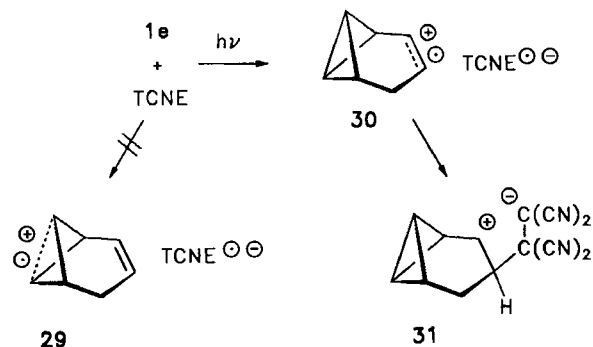
Bei **22** bestehen zwei Möglichkeiten für die direkte Knüpfung einer Bindung zwischen den Ladungszentren. Eine davon führte zum Hauptprodukt **3a** der Umsetzung von **1e** mit TCNE in der Mehrzahl der verwendeten Lösungsmittel. Wir halten diesen Weg zu **3a** aber für wenig wahrscheinlich, weil **22** auch **28** liefern sollte, und letzteres entspräche dann im Hinblick auf die Genese den TCNE-Addukten **9** und **27** von **7** bzw. **25**. Was die Spannungsenergie anbetrifft, ist **28** gegenüber **3a** kaum, wenn überhaupt, benachteiligt, so daß ein auf der Thermodynamik fußendes Argument gegen **28** nicht besteht. Die Geschwindigkeit für den Übergang **22** → **28** sollte eher größer sein als für **22** → **3a**, weil die Bildung eines Fünfrings im Vergleich zu der eines Sechsrings entropisch bevorzugt ist.



Elektrophile, die mit Benzvalen Zwischenstufen mit carbokationischem Zentrum generieren, haben dort zwei Angriffsmöglichkeiten. Das HOMO des Benzvalens ist in der Doppelbindung lokalisiert⁴⁰⁾, weshalb Elektrophile, die der

Orbitalkontrolle gehorchen, sich dort anlagern, z. B. TCNE¹⁸⁾. Härtere Elektrophile, wie Protonen und Silber-Ionen^{37b)}, aber auch Schwefeldioxid¹⁸⁾, greifen, vermutlich unter Ladungskontrolle, das Bicyclobutan-System an. In Homobenzvalen (**1e**) ist aber das HOMO in der zentralen Bicyclobutan-Bindung lokalisiert⁴⁰⁾, weshalb die Bildung von Zwischenstufen mit carbokationischem Zentrum zu den Typen **21 a, b**, im Falle von TCNE als Elektrophil zu **22** und dessen zu **21 b** analogem Isomer, führen sollte. Mögliche Folgereaktionen von **22** wurden oben schon diskutiert. Sein Isomer kann mit den Strukturen von **3a** und **4a** kaum in Beziehung gebracht werden, weshalb es außer Betracht bleibt.

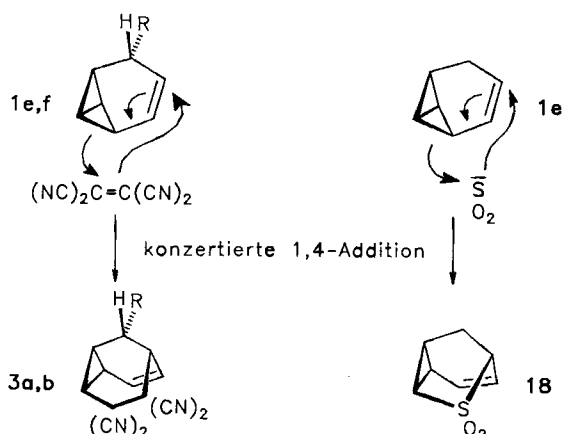
Zwitterionen können nicht nur direkt aus den eingesetzten Reaktionspartnern entstehen, sondern auch über zunächst gebildete Radikalanionenpaare. Aufgrund der Lokalisierung des HOMOs in **1e**⁴⁰⁾ würde man bei einer thermischen Reaktion die Abspaltung eines Elektrons durch ein geeignetes Oxidationsmittel aus der zentralen Bicyclobutan-Bindung zum Radikalkation **29** erwarten. Gassman et al.⁴¹⁾ haben das entsprechende Radikalkation von **6** auf photochemischem Weg erzeugt und gefunden, daß Nucleophile seine Ein-Elektron-Bindung von der Rückseite her unter Bildung von Cyclobutan-Derivaten angreifen. Die Reaktion von **29** mit dem Radikalanion aus TCNE sollte bei gleichem stereochemischem Ablauf letztlich das Zwitterion **22** oder sein zu **21 b** analoges Isomer ergeben.



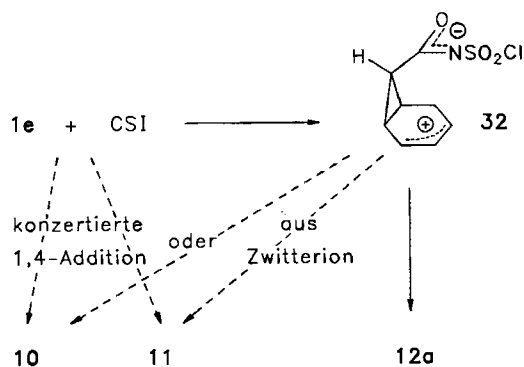
Ist nun TCNE in der Lage, **1e** ein Elektron zu entreißen? Diese Frage läßt sich anhand der Redoxpotentiale der Reaktionspartner beantworten. Von **1e** wurde das Oxidationspotential nicht bestimmt, jedoch fanden Gassman und Yamaguchi⁴²⁾ eine lineare Korrelation zwischen den in Acetonitril gemessenen Oxidations- und den Ionisationspotentialen von gespannten Kohlenwasserstoffen, der auch Dihydrohomobenzvalen (**6**) genügt. In **1e** und **6** ist das HOMO jeweils in der zentralen Bicyclobutan-Bindung lokalisiert⁴⁰⁾, weshalb das Oxidationspotential von **1e** mit Hilfe besagter Korrelation mit guter Näherung erhältlich sein sollte. Bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode ergibt so für **1e** $E^0 = 1.78 \text{ V}^{43)}$, für TCNE wurde in Acetonitril $E^0 = 0.48 \text{ V}$ direkt ermittelt^{44a)}. Somit ergibt sich eine Differenz zwischen diesen Potentialen von 1.3 V. Der Elektronentransfer zwischen **1e** und TCNE wäre also mit 30 kcal/mol endergonisch und daher extrem langsam; er kann folglich schon aufgrund dieser einfachen thermodynamischen

Betrachtungsweise^{44b)} ausgeschlossen werden. Jedoch findet ein Elektronentransfer statt, wenn der Charge-Transfer-Komplex aus **1e** und TCNE mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 425$ nm bestrahlt wird. Von den Strukturen der Produkte kann man auf das Zwitterion **31** und auf das Radikalkation **30** zurückschließen²³⁾.

Die Summe der Argumente macht die Bildung der Verbindungen **3** über eine zwitterionische Zwischenstufe unwahrscheinlich, und wir schlagen die konzertierte 1,4-Addition (Homo-Diels-Alder-Reaktion) von TCNE an die Vinylcyclopropan-Einheit des Homobenzvalengerüsts vor. Daß bei **1f** die Anlagerung von TCNE auf der der Methylgruppe abgewandten Seite stattfindet, geht wohl auf den Raumanspruch der Methylgruppe zurück. Die konzertierte 1,4-Addition von Schwefeldioxid sollte der Weg zum Sulfon **18** sein, was ein weiteres Beispiel zu den bekannten cheletropen Prozessen des Schwefeldioxids fügte, zu denen ja auch die Hauptreaktion von Benzvalen mit Schwefeldioxid in Ether gehört¹⁸⁾. Ein Elektronentransfer zwischen **1e** und Schwefeldioxid ($E^0 = -0.26$ V^{44c)}) ist noch wesentlich ungünstiger als bei TCNE. Auch die Route über ein zu **22** verwandtes Zwitterion erscheint nicht wahrscheinlich, da dieses als weitere Produkte ein sechsgliedriges Sultin und in Analogie zum Benzvalen-Fall¹⁸⁾ ein viergliedriges Sulfon sowie ein fünfgliedriges Sultin erwarten ließe.

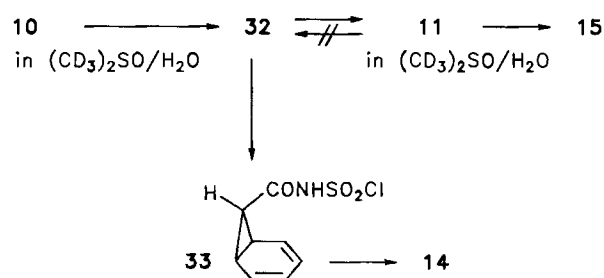


Komplexer liegen die Verhältnisse bei der CSI-Addition. Die Tatsache, daß von vorneherein die vier Produkte **10**, **11**, **12a** und **12b/13** entstehen, macht das Auftreten der Zwischenstufe **32** erforderlich. Durch Ringschluß der ambidenten anionischen Funktion mit dem einen oder dem anderen Ende des Allylkation-Teils könnten sich **10**, **11**, **12a** und **12b**

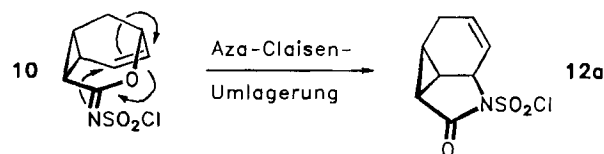


bilden. Trifft eine der Strukturen **13** für das vierte Produkt zu, so müßte zusätzlich das zu **32** isomere und zu **21b** analoge Zwitterion als Zwischenstufe angenommen werden. Andererseits könnten **10** und **11** auch durch konzertierte 1,4-Additionen der Vinylcyclopropan-Einheit von **1e** an die CO- bzw. CN-Doppelbindung von CSI hervorgehen.

Wie seine Umlagerungen zeigen, ist das Hauptprodukt **10** thermodynamisch weniger stabil als **11** und **12a**. Die unterschiedlichen Abläufe in feuchtem [D₆]Dimethylsulfoxid einerseits und Deuteriochloroform sowie absolutem Acetonitril andererseits fordern unterschiedliche Mechanismen. Unterstützt durch H-Brückenbindungen der Wassermoleküle, ist in [D₆]Dimethylsulfoxid die Ringöffnung von **10** zum Zwitterion **32** zu vermuten, das eine Reaktionsverzweigung ermöglicht. Ringschluß zu **11** und Hydrolyse ergäbe **15**, während der Protonentransfer von der Methylen-Gruppe auf die anionische Funktion zum Norcaradien **33** und schließlich zum Cycloheptatrien **14** führen sollte. Unklar bleibt, warum **32** nicht zusätzlich **12a** und daraus **17** liefert. Daß **11** in diesem Medium nur in **15** und nicht auch in **14** übergeht, weist auf die Irreversibilität der Cyclisierung **32** → **11**.



Auch die Umlagerung **10** → **12a** in Deuteriochloroform oder Acetonitril kann formal mit **32** als Zwischenstufe gedeutet werden. Aber dann wäre schwer verständlich, warum ausschließlich **12a** resultiert und kein **11**, das unter den Thermolysebedingungen haltbar ist und offensichtlich in wasserhaltigem [D₆]Dimethylsulfoxid aus **10** hervorgeht. Daher betrachten wir die Bildung von **12a** aus **10** als einstufige Aza-Claisen-Umlagerung.



Welche Ursache liegt den unterschiedlichen Reaktionsweisen von TCNE, CSI und Schwefeldioxid einerseits und PTAD andererseits zugrunde? PTAD kann selbst mit isolierten Doppelbindungen im Sinne eines konzertierten Prozesses reagieren, nämlich ein Aziridiniumbetain wie **19** generieren. Eine solche Möglichkeit der Dreiring-Bindung steht TCNE und CSI nicht offen. Ihre [2+2]-Cycloadditionen an Alkene werden über Zwitterionen mit carbokationischem Zentrum formuliert; im Falle von CSI gibt es auch gute Argumente für einen einstufigen Prozeß ähnlich den [2+2]-Cycloadditionen der Ketene^{29b)}. Schwefeldioxid könnte zwar mit einer isolierten Doppelbindung ein Epi-

sulfon liefern, aber dieser Reaktionstyp scheint nicht bekannt zu sein, wohl weil ihm die thermodynamische Triebkraft fehlt. Dementsprechend zerfallen Episulfone leicht in Olefine und Schwefeldioxid⁴⁵. TCNE, Schwefeldioxid und möglicherweise auch CSI sind also im Gegensatz zu PTAD für einstufige Vier-Elektronen-Cycloadditionen wenig geeignet. Dies gilt bei Homobenzvalen umso mehr, als dessen Doppelbindung nicht aktiviert ist. Auf der Basis der obigen Befunde vermuten wir daher, daß die TCNE-Addukte **3**, das Schwefeldioxid-Addukt **18** und wenigstens ein Teil der CSI-Addukte **10** und **11** an das Vinylcyclopropan-Strukturelement des Homobenzvalen-Systems durch einstufige Sechselektronen-Prozesse (Homo-Diels-Alder-Reaktionen) entstehen. Daneben zeigen bei TCNE und CSI die weiteren Produkte konkurrierende Wege über zwitterionische Zwischenstufen an.

F. Kristall- und Molekularstrukturen von **4a** und **10a**⁴⁶

Tab. 5. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung des Cyclopropantriacarbonitrils **4a** und des *N*-(Chlorsulfonyl)iminoethers **10**

Kristallkonstanten		
Summenformel	C ₁₃ H ₉ N ₄	C ₈ H ₉ NO ₂ SCl
Molmasse	220,23	233,67
a [pm]	1993(1)	941,5(2)
b [pm]	599,5(4)	1145,0(3)
c [pm]	979,3(7)	897,6(2)
β [°]	102,09(6)	96,41(2)
V [pm ³ ·10 ⁻⁶]	1170(4)	961,7(6)
Z	4	4
d(ber.) [g·cm ⁻³]	1,278	1,614
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /a	P2 ₁ /n
Datensammlung:		
Diffraktometer	Syntex P3	
Strahlung	MoKα	
Monochromator	Graphit	
Kristallgröße [mm]	0,25 x 1,6 x 0,02	0,3 x 1,5 x 0,2
Meßmethode	ω-Scan	
Meßbereich θ [°]	1,75 - 22,5	1,75 - 25,0
h	0 - 18	0 - 12
k	0 - 5	0 - 14
l	-9 - 8	-11 - 11
gemess. Reflexe	703	2046
unabhäng. Reflexe	698	1998
beob. Reflexe F > 3σ(F)	668	1875
lin. Absorp. Koeff.	0,08	0,58
Absorp.-Korrektur	ψ-Scan	
Strukturbestimmung:		
Lösung	Direkte Methoden	
Verfeinerung	Full matrix LSQ. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und isotrop berücksichtigt.	
Verhältnis Param./F _o	0,231	0,068
R, R _w	0,057, 0,05	0,048, 0,055
Programm	SHELXTL ⁴⁹	

Tab. 6. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des Cyclopropantriacarbonitrils **4a**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
C(1)	3534(4)	5428(11)	2650(7)	41(3)
C(2)	3359(3)	6717(11)	3856(7)	38(3)
C(3)	2859(3)	6648(11)	2393(7)	37(2)
C(21)	3130(4)	5502(12)	4973(7)	45(3)
N(21)	2948(3)	4570(11)	5829(7)	66(3)
C(22)	3692(4)	8854(12)	4268(7)	48(3)
N(22)	3971(3)	10500(11)	4574(6)	67(3)
C(31)	2799(4)	8776(14)	1609(7)	44(3)
N(31)	2776(3)	10405(12)	1009(7)	59(3)
C(32)	2230(3)	5405(12)	2299(7)	43(3)
N(32)	1737(3)	4440(11)	2258(7)	64(3)
C(11)	4124(4)	6185(11)	1974(7)	44(3)
C(12)	4806(4)	5521(18)	2845(9)	69(4)
C(13)	5060(6)	3591(26)	2620(13)	125(7)
C(14)	4758(7)	2236(17)	1480(19)	116(9)
C(15)	4286(6)	3027(29)	432(17)	136(8)
C(16)	4019(4)	5264(18)	512(8)	70(4)

Tab. 7. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] (Standardabweichungen) des *N*-(Chlorsulfonyl)iminoethers **10**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
S	2221(1)	1999(1)	1158(1)	51(1)
Cl	2096(1)	3244(1)	2772(1)	72(1)
N	3202(3)	2585(2)	16(3)	51(1)
O(1)	2995(3)	1068(2)	1883(3)	83(1)
C(1)	2948(4)	4519(3)	-3282(4)	59(1)
O(2)	784(3)	1776(2)	535(3)	71(1)
C(2)	3649(3)	3852(3)	-1955(4)	54(1)
C(3)	2749(3)	3466(3)	-826(3)	47(1)
O(4)	1511(2)	3962(2)	-709(2)	54(1)
C(5)	1100(3)	5013(3)	-1652(4)	56(1)
C(6)	1977(4)	5996(3)	-986(4)	67(1)
C(7)	3330(4)	6056(3)	-1235(4)	69(1)
C(8)	3948(4)	5167(3)	-2186(4)	63(1)
C(9)	1388(4)	4751(3)	-3244(4)	59(1)

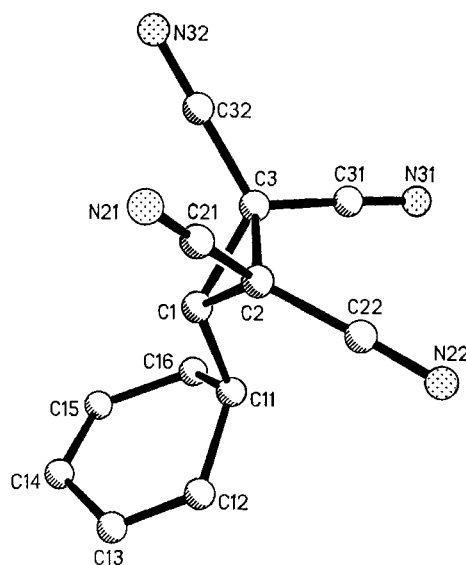


Abb. 1. Stereographische Projektion des Cyclopropantriacarbonitrils **4a** mit Benennung der Atome, die nicht mit der des systematischen Namens übereinstimmt

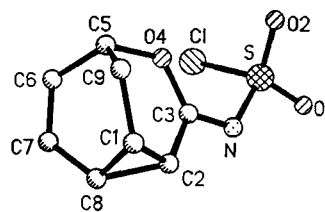


Abb. 2. Stereographische Projektion des *N*-(Chlorsulfonyl)iminoethers **10** mit Benennung der Atome

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. D. Wendisch, Bayer AG Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren von **2e,f** und sorgfältige Entkopplungsexperimente. Großzügige Spenden von Dimethylether verdanken wir der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG, Wesseling.

Experimenteller Teil

Geräte s. Lit.¹⁸⁾

A. Umsetzungen mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (PTAD)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 3.00 mmol des betreffenden Homobenzvalens in 5 ml Dichlormethan tropfte man unter Rühren und Kühlung im Eisbad langsam eine 0.50 M Lösung von PTAD in Dichlormethan, bis die Mischung leicht rotorangefarben blieb. Unter Lichtausschluß rührte man nun bei 0–5°C 3 h. Wenn dabei der Farbton ausbleich, wurde weiter PTAD-Lösung zugetropft, bis er wieder bestehen blieb. Gesamtverbrauch an PTAD ca. 2.20 mmol. Anschließend wurde die Lösung noch 1 h bei 20°C gerührt und i. Vak. eingengt. Bei Verwendung von Essigsäure-ethylester als Lösungsmittel dauerte die Reaktion mehr als doppelt so lang.

1,1a,1b,7,7a,7b-Hexahydro-4-phenyl-1,7-methano-3H-cyclopropa[3',4']cyclobuta[1',2':3,4]pyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-3,5(4H)-dion (2e): Das aus unsubstituiertem Homobenzvalen (**1e**)²¹⁾ gebildete bräunliche feste Rohprodukt wurde zweimal aus Ethanol umgelöst: 34% Ausbeute, farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 192 bis 194°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹, 3055, 2950, 2920, 2865, 1780 (breit), 1705 (breit), 1420. — MS (70 eV): m/z (%) = 267 (24) [M⁺], 119 (42), 91 (100), 66 (31), 65 (23), 39 (23). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₅H₁₃N₃O₂ (267.3) Ber. C 67.40 H 4.90 N 15.72
Gef. C 67.24 H 4.84 N 15.56

Bei der Ausführung eines Versuchs im NMR-Rohr unter portionsweiser Zugabe von PTAD und NMR-Kontrolle zeigten sich die Banden von **2e** schon nach einmaliger Zugabe von PTAD. Die Absorptionen von Cycloheptatrien waren erst eindeutig auszumachen, nachdem mehr als die Hälfte der notwendigen PTAD-Menge zugesetzt war.

(2 α ,2 α ,3 α ,4 α ,4 α \beta,5 α ,10 α)-2,2a,3,4,4a,5-Hexahydro-2,8-diphenyl-3,4,5-metheno-1H,7H-cyclobuta[2',3']cyclopenta[1',2':3,4]pyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-7,9(8H)-dion (2f): Das aus dem Homobenzvalen-Derivat **1f** (5:1-Gemisch mit seinem Diastereomer)^{22a)} gebildete feste Rohprodukt wurde dreimal aus Ethanol umgelöst; 43% Ausb., farblose Nadeln mit Schmp. 176–178°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1773 cm⁻¹, 1710 (breit), 1505, 1418, 1320, 1282, 775, 745, 700. — MS (70 eV): m/z (%) = 369 (77) [M⁺], 265 (54), 193 (98), 192 (98), 178 (76), 146 (61), 119 (73), 118 (65), 115 (58), 104 (59), 91 (100), 90 (84). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₂₃H₁₉N₃O₂ (369.4) Ber. C 74.78 H 5.18 N 11.38
Gef. C 74.65 H 5.26 N 11.45

(2 α ,3 α ,4 α ,4 α \beta,5 α ,10 α)-2,2a,3,4,4a,5-Hexahydro-2,2,8-triphenyl-3,4,5-metheno-1H,7H-cyclobuta[2',3']cyclopenta[1',2':3,4]-pyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-7,9(8H)-dion (2g): Der aus dem Homobenzvalen-Derivat **1g**^{22a)} gebildete gelbliche Feststoff wurde an SiO₂ chromatographiert (Säule 35 × 1.5 cm; Laufmittel Dichlormethan) und die dabei anfallende Hauptfraktion aus Ethanol umkristallisiert; 47% Ausb., farblose Kristalle mit Schmp. 179–181°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹, 1715 (breit), 1500, 1400, 765, 750, 695. — MS (70 eV): m/z (%) = 445 (58) [M⁺], 269 (100), 268 (97), 141 (42), 184 (62), 179 (45), 178 (58), 165 (66), 146 (43), 128 (48), 119 (51), 91 (86), 90 (47). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₂₉H₂₃N₃O₂ (445.5) Ber. C 78.18 H 5.20 N 9.43
Gef. C 78.04 H 5.25 N 9.60

B. Umsetzungen mit Tetracyanethylen (TCNE)

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6,6,7,7-tetracarbonitril (5): Zur Lösung von 417 mg (3.26 mmol) frisch sublimiertem TCNE in 20 ml

absol. Benzol gab man unter N₂ 300 mg (3.26 mmol) Homobenzvalen (**1e**) in 5 ml absol. Benzol, wobei sich die Mischung sofort rotorange färbte. Man verschloß den Kolben und rührte die Mischung 2 d bei 20°C. Dabei änderte sich die Farbe nach hellgelb. Man verdampfte das Solvens i. Vak. und kristallisierte den Rückstand mehrfach aus Ethanol um: 488 mg (68%) **5** als farblose Nadeln mit Schmp. 161–163°C (Zers.) [Lit.²⁴⁾ 160–161°C (Zers.)]. — ¹H-NMR: Lit.²⁵⁾. — ¹³C-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 5.3 (t, ¹J_{CH} = 162 Hz; C-3), 5.7 (d, 174 Hz; C-2,4), 42.3 (d, 151 Hz; C-1,5) 44.2 (s; C-6,7), 112.8 (s; 2 CN), 113.6 (s; 2 CN), 130.1 (d, 175 Hz; C-8,9).

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en-3,3,4,4-tetracarbonitril (3a): 15 ml absol. Acetonitril, das einige h über Molekularsieb (Typ 4 Å) gestanden hatte, wurde i. Vak. vom Molekularsieb abdestilliert und in einem gekühlten Kolben kondensiert, in dem unter Stickstoff 2.08 g (16.3 mmol) frisch sublimiertes, trockenes TCNE vorgelegt worden waren. In diesen Kolben kondensierte man auch 1.50 g (16.3 mmol) **1e** ein, das man i. Vak. von Natriumhydrid abdampfte. Nach Aufwärmen des dunkelroten Gemisches auf –15°C rührte man es 30 min bei dieser Temp., wobei sich die Farbe der Lösung nach dunkelbraun änderte. Man ließ das Gemisch innerhalb von 2 h auf 20°C kommen, rührte es noch 30 min bei dieser Temp., verdampfte das Solvens i. Vak. und brachte das zurückbleibende zähe braunschwarze Öl durch Digerieren mit Dichlormethan zur Kristallisation. Aus diesem Rohprodukt wurden durch dreimalige Heißextraktion mit je 150 ml Tetrachlormethan die TCNE-Addukte quantitativ herausgelöst. Es fielen 1.57 g (44%) eines Gemisches an, das sich laut ¹H-NMR-Spektrum aus **3a**, **4a** und **5** im Verhältnis 4.9:1.2:1.0 zusammensetzte. Durch dreimalige Umkristallisation aus 2-Propanol wurde daraus **4a** entfernt. Die Trennung von **3a** und **5** gelang nur auf verlustreiche Weise dadurch, daß man das Gemisch in der gerade erforderlichen Menge heißen Tetrachlormethans löste, bei 20°C auskristallisieren ließ und die Prozedur mit der so gewonnen Spitzenfunktion fünfmal wiederholte: 584 mg (16%) **3a** als farblose Kristalle mit Schmp. 189–191°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2950, 2880, 2260. — MS (70 eV): m/z (%) = 220 (17) [M⁺], 129 (17), 92 (100), 91 (70), 65 (13), 51 (12), 39 (20). — ¹H-NMR: Tab. 3. — ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₁₃H₈N₄ (220.2) Ber. C 70.90 H 3.66 N 25.44
3a: Gef. C 70.90 H 3.76 N 25.34
4a: Gef. C 70.56 H 3.50 N 25.31
9: Gef. C 71.22 H 3.85 N 25.16

3-(2,4-Cyclohexadien-1-yl)-1,1,2,2-cyclopropanetetracarbonitril (4a): Unter N₂ suspendierte man 1.39 g (10.9 mmol) frisch sublimiertes TCNE in 40 ml Dichlormethan, gab 1.00 g (10.9 mmol) **1e** zu und rührte das dunkelrote Gemisch bei 20°C. Nach 10 h hatte sich das TCNE vollständig gelöst und die Lösung eine dunkelbraune Farbe angenommen. Man verdampfte das Solvens i. Vak. und extrahierte den schwarzbraunen Rückstand, der laut ¹H-NMR-Spektrum **3a**, **4a** und **5** im Verhältnis 3.1:1.0:2.6 enthielt, zweimal mit je 170 ml heißem Tetrachlormethan. Die beiden Extrakte wurden getrennt aufgearbeitet. In jedem hatte sich nach 15 h bei 0°C ein Niederschlag gebildet. Der des 1. Extrakts erbrachte durch Umlösen aus 16 ml 2-Propanol verunreinigtes **4a**. Der des 2. Extrakts bestand aus nahezu reinem **4a**. Man engte die zugehörige Mutterlauge auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens ein, setzte so viel Ethanol zu, bis sich ein Niederschlag abzuscheiden begann, und bewahrte 15 h bei 0°C auf. Das Kristallisat erwies sich wieder als fast reines **4a**. Die Wiederholung dieser Prozedur mit der Mutterlauge führte zu weiteren geringen Mengen an relativ reinem **4a**. Die verschiedenen Fraktionen, auch die des 1. Extrakts, wurden vereinigt (176 mg) und zweimal aus 2-Propanol umkristallisiert, woraus 143 mg (6%) reines farbloses **4a** hervorgingen, das sich bei 195°C

braun verfärbte, aber bis 300°C nicht schmolz. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewann man aus einer gesättigten Lösung in Aceton, in die man durch die Gasphase *n*-Hexan eindiffundieren ließ. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3042 cm⁻¹, 2935, 2877, 2260. — MS (70 eV): m/z (%) = 220 (24) [M⁺], 155 (29), 92 (37), 91 (47), 79 (74), 78 (100), 77 (55), 52 (25), 51 (34), 39 (30). — ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 2.44 (dtdd, $J_{3,1}$ = 11.0, zwei $J_{1,6}$ = 8.5, $J_{1,2}$ = 4.4, $J_{1,3}$ = 1.5 Hz; 1'-H), 2.61 (dddd, $J_{6,6'}$ = 17.5, $J_{5,6}$ = 4.5, $J_{4,6}$ = 1.7 Hz) und 2.67 (dddd, $J_{5,6}$ = 4.5, $J_{4,6}$ = 2.0 Hz) (6-H₂), 3.80 (d; 3-H), 5.98 (dtt, $J_{4,5}$ = 9.5, $J_{3,5}$ = $J_{2,5}$ = 0.8 Hz; 5'-H), 6.02 (ddt, $J_{2,3}$ = 9.5, $J_{2,4}$ = 0.8 Hz; 2'-H), 6.09 (m; 4'-H), 6.25 (dddd, $J_{3,4}$ = 5.2 Hz; 3'-H). — ¹³C-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 22.1 und 22.2 (jeweils s; C-1,2), 26.6 (t, $^1J_{CH}$ ≈ 129 Hz; C-6'), 33.7 (d, ≈ 140 Hz; C-1'), 42.8 (d, ≈ 179 Hz; C-3), 109.4, 109.7, 110.8 und 110.9 (jeweils s, 4 CN), 122.6, 125.1, 126.0 und 128.5 (jeweils d, ≈ 162 Hz, C-2',3',4',5').

anti-9-Methyltricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en-3,4,4-tetracarboxylnitril (**3b**) und 3-(6-Methyl-2,4-cyclohexadien-1-yl)-1,1,2,2-cyclopropan-tetracarboxylnitril (**4b**): Man dampfte i. Vak. 1.01 g (9.53 mmol) Methylhomobenzvalen 1h²¹) von Natriumhydrid ab und kondensierte es in einem gekühlten Kolben, in dem unter N₂ 1.22 g (9.53 mmol) TCNE in 10 ml absol. Acetonitril vorgelegt worden waren. Dann brachte man die Temp. des Gemisches auf -15°C, rührte zuerst 2 h bei dieser Temp. und dann 2 d bei 20°C, verdampfte das Solvens i. Vak. und extrahierte den Rückstand dreimal mit 80 ml heißem Tetrachlormethan. Durch Verdampfen des Solvens ergaben sich 1.10 g (49%) eines 10:1-Gemisches (Analyse durch ¹H-NMR-Spektroskopie) aus **3b** und **4b** mit Schmp. 140–142°C. Viermalige Umkristallisation aus Tetrachlormethan lieferte 220 mg (10%) reines farbloses **3b** mit Schmp. 170–171°C. — IR (KBr) von **3b**: $\tilde{\nu}$ = 3069 cm⁻¹, 2969, 2930, 2880, 2250. — MS (70 eV) von **3b**: m/z (%) = 234 (10) [M⁺], 106 (41), 93 (14), 92 (22), 91 (100), 78 (13), 77 (19), 65 (15), 51 (13), 41 (10), 39 (22). — ¹H-NMR von **3b**: Tab. 3. — ¹³C-NMR von **3b**: Tab. 4.

C₁₄H₁₀N₄ (234.3) Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92

3b: Gef. C 72.04 H 4.56 N 23.41

¹H-NMR [(CD₃)₂CO] von **4b**: δ = 1.13 (d, J_{6,CH_3} = 7.2 Hz; CH₃), 3.74 (d, $J_{3,1}$ = 11.0 Hz; 3-H), 5.89 (ddq, J = 9.4, 5.5, 0.8 Hz), 5.96 (ddm, J = 9.5, 5.5 Hz), 6.05 (ddt, J = 9.5, 5.1, 0.8 Hz), 6.27 (ddt, 9.5, 5.2, 0.8 Hz) (2',3',4',5'-H); die Signale von 1'- und 6'-H sind durch jene von **3b** überlagert.

3-(2-Cyclohexen-1-yl)-1,1,2,2-cyclopropan-tetracarboxylnitril (**8**): Unter Rühren tropfte man bei 20°C eine Lösung von 1.20 g (9.37 mmol) TCNE in 5 ml absol. Acetonitril zu 1.00 g (10.6 mmol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6**)⁴⁸) in 5 ml absol. Acetonitril. Dabei wurde sofort eine leichte Erwärmung und Dunkelfärbung beobachtet. Man rührte noch 30 min bei 20°C, verdampfte das Solvens i. Vak., rührte den braunen festen Rückstand in 250 ml Ether, filtrierte Ungelöstes ab, engte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand dreimal aus Ethanol um, wobei 800 mg (38%) **8** als farblose Nadeln mit Schmp. 176°C (Zers.) anfielen. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3039 cm⁻¹, 3021, 2940, 2870, 2840, 2265. — MS (70 eV): m/z (%) = 222 (5) [M⁺], 194 (25), 157 (35), 94 (20), 93 (24), 81 (24), 80 (39), 79 (100), 77 (33), 66 (30), 53 (25), 41 (73), 39 (59). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60–1.90 (m; 3H), 2.10 (m; 1H), 2.12 (m; 2H), 2.31 (m; 1H), 2.64 (d; $J_{3,1}$ = 11.3 Hz; 3-H), 5.60 (br. dq, $J_{2,3}$ = 10.0, zwei $J_{2,4}$ = $J_{1,2}$ = 2.5 Hz; 2'-H), 6.10 (dtd, zwei $J_{3,4}$ = 3.8, $J_{1,3}$ = 2.0 Hz; 3'-H). — ¹³C-NMR [(CD₃)₂CO]: δ = 20.4, 25.1 und 26.7 (jeweils t; C-4',5',6'), 21.9 und 22.0 (jeweils s; C-1,2), 35.9 (d; C-1'), 44.1 (d; C-3), 109.3, 109.5 und 110.7 (besonders hohe Intensität) (jeweils s; 4 CN), 123.8 (d; C-3'), 133.2 (d; C-2').

C₁₃H₁₀N₄ (222.3) Ber. C 70.25 H 4.54 N 25.21

Gef. C 70.02 H 4.01 N 24.28

exo-Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-8,8,9,9-tetracarboxylnitril (**9**): Zu 230 mg (2.50 mmol) Tetracycloheptan **7**⁴⁹) in 5 ml Acetonitril wurde unter Rühren bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 300 mg (2.34 mmol) frisch sublimiertem TCNE in 5 ml absol. Acetonitril getropft. Dann rührte man die gelbe Lösung, die sich innerhalb von 2 h braun färbte, bei 25°C 2 d, engte i. Vak. ein und unterwarf den Rückstand der Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (12:1). Die 1. Fraktion bestand aus 90 mg TCNE und die zweite aus 190 mg ein 6:1-Gemisch aus **9** und **5** in Form eines gelblichen Kristallbreis. Umlösen aus Ethanol führte zu 140 mg (27%) **9** als farblose Kristalle mit Schmp. 125–126°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, 3053, 3005, 2910, 2845, 2257. — MS (70 eV): m/z (%) = 220 (9) [M⁺], 219 (35), 193 (26), 166 (29), 155 (45), 92 (81), 91 (100), 79 (22), 78 (22), 77 (26), 66 (21), 65 (25), 63 (21), 52 (21), 51 (33), 39 (55). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.47 (dt, $J_{3,3}$ = 5.2, $J_{2,3,exo}$ = $J_{3,exo,4}$ = 3.7 Hz; *exo*-3-H), 1.03 (dt, $J_{2,3,endo}$ = $J_{3,endo,4}$ = 7.7 Hz; *endo*-3-H), 1.52 (≈ dt, $J_{2,4}$ = 4.8 Hz) und 2.01 (≈ dt) (2,4-H), 2.28 (dd, Linienabstand 6.4 und 7.6 Hz) und 2.42 (m) (5,7-H), 2.44 (m; 6-H), 3.65 (d, $J_{1,6}$ = 3.8 Hz; 1-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.8 (t; C-3), 17.3 und 19.0 (jeweils d; C-2,4), 26.0 (d; C-5), 34.9 und 37.8 (jeweils d; C-6,7), 43.9 und 58.3 (jeweils s; C-8,9), 58.0 (d; C-1), 109.5, 110.6 und 111.6 (doppelte Intensität) (jeweils s; 4 CN).

C. Reaktionen mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI) und Schwefeldioxid

3-(Chlorsulfonylimino)-4-oxatetracyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en (**10**), 4-(Chlorsulfonyl)-4-azatetracyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en-3-on(**11**), 7-(Chlorsulfonyl)-7-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-4-en-8-on (**12a**) und das Isomer **12b/13**: Unter N₂ löste man 1.00 g (10.9 mmol) über Natriumhydrid getrocknetes Homobenzvalen (**1e**) in 4 ml absol. Dichlormethan, kühlte die Lösung auf -30°C und tropfte bei dieser Temp. unter Rühren 1.65 g (11.7 mmol) Chlorsulfonylisocyanat (CSI) zu. Das Gemisch nahm dabei sofort eine gelbe Farbe an, die entsprechend der weiteren Zugabe von CSI immer dunkler wurde. Nach Zugabe der Hälfte des CSI begann sich ein Niederschlag abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 20 min bei -30°C und ließ dann das dunkelbraune Gemisch langsam auf 20°C kommen, wobei sich der Niederschlag zum Teil auflöste. Durch Zusatz von 3 ml absol. Ether fällte man das Produkt aus, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn mit eiskaltem absol. Ether, bis das Filtrat farblos ablief. Einengen der Mutterlauge, Aufnehmen des dunkelbraunen Rückstands in der gerade notwendigen Menge Dichlormethan und Ausfällen mit Ether lieferten eine zweite Fraktion. Insgesamt erhielt man so 1.19 g (47%) analysenreines farbloses **10** mit Schmp. 96–98°C, das sich bei längerem Aufbewahren bei 20°C zersetzte, aber unter N₂ bei -35°C monatelang haltbar war. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung in Dichlormethan und wenig *n*-Hexan bei -30°C erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1540 cm⁻¹, 1528, 1430, 1364, 1183, 1158, 795. — MS (70 eV): m/z (%) = 233, 235 (4.0, 1.5) [M⁺], 134 (18), 117 (24), 106 (31), 92 (68), 91 (100), 90 (20), 79 (40), 78 (21), 77 (28), 65 (31), 64 (48), 51 (22), 48 (23), 39 (38), 36 (27). — ¹H-NMR: Tab. 3. — ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₈H₈ClNO₃S (233.7)

Ber. C 41.12 H 3.45 Cl 15.17 N 5.99 S 13.72

10: Gef. C 41.50 H 3.49 Cl 15.64 N 5.76 S 13.69

11 (+ **12a** + **12b/13**):

Gef. C 40.84 H 3.59 N 5.62

12a (+ **11**):

Gef. C 41.11 H 3.69 N 5.64

Die Mutterlauge des obigen Versuchs wurde i. Vak. bei 20°C eingengt. Der Rückstand, der laut ¹H-NMR-Spektrum kein **10** mehr enthielt, wurde der Blitzchromatographie an SiO₂ unterwor-

fen (Säule 60 × 3 cm, -30°C, Pentan/Essigester, 7:3). Dabei fielen 506 mg (20%) eines farblosen Öls an, das sich laut 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum aus **11**, **12a** und **12b/13** im Verhältnis 8.4:3.5:1.0 zusammensetzte. Kühlung auf -35°C führte zu farblosen Kristallen mit Schmp. 73–74°C. – IR von **11** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1713 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 233, 235 (9, 3) [M⁺], 134 (19), 106 (31), 92 (100), 91 (54), 79 (46), 77 (25), 39 (23). – ¹H-NMR von **11**: Tab. 3. – ¹³C-NMR von **11**: Tab. 4.

¹H-NMR von **12b/13** (CDCl₃): δ = 1.93 (m; 1H), 2.34 (dd, J = 8.9, 6.4 Hz; 1H), 2.55 (≈dq, J = 17.9, 2.2 Hz; 1H), 2.57 (≈q, J = 7.0 Hz; 1H), 2.66 (ddd, J = 17.9, 5.8, 2.9 Hz; 1H), 4.79 (dddd, J = 7.3, 2.8, 2.3, 0.8 Hz; 1H), 5.93 (ddm, J = 9.8, 6.1 Hz; 1H), 5.96 (≈dt, J = 9.8, 3.1 Hz; 1H). – ¹³C-NMR von **12b/13** (CDCl₃): δ = 18.4 (d), 19.6 (d), 25.5 (t), 29.7 (d), 57.7 (d), 121.9 (d), 126.8 (d); das Signal der C=N- bzw. C=O-Funktion wurde wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

[1,2-D₂]-3-(Chlorsulfonylimino)-4-oxatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en (**10a**): Aus [1,7-D₂]Homobenzvalen (**1i**)²¹ und CSI analog zur Vorschrift für **10**. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts weist anstelle des Drei-Protonen-Multipletts bei δ = 2.58–2.71 im Spektrum von **10** das breite Singulett eines Protons auf, was am besten mit der Struktur **10a** im Einklang steht.

3-Imino-4-oxatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en (**16**): Die Mischung von 1.90 g (15.1 mmol) Na₂SO₃, 8 ml Wasser und 4 ml Ether wurde mittels 20proz. wäßriger KOH auf pH 8–9 eingestellt³⁰. Unter Rühren tropfte man die Lösung von 350 mg (1.50 mmol) **10** in 6 ml Aceton und 3 ml Ether bei 20°C langsam zu. Dabei änderte sich der pH-Wert nicht. Man rührte die gelbe Lösung noch 1 h bei 20°C, extrahierte sie dreimal mit je 20 ml Dichlormethan, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit K₂CO₃ und engte i. Vak. ein. Aus dem teilkristallinen Rückstand destillierten bei 40–45°C (Bad)/0.01 Torr 113 mg (56%) **16**, das in der Vorlage zu farblosen Kristallen mit Schmp. 30–31°C erstarrte. Obwohl die NMR-Spektren kaum Verunreinigungen anzeigten, wurden keine korrekten C,N-Analysenwerte erhalten. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100–3600 cm⁻¹ (sehr breit, NH), 1655 (breit, C=N), 1400 (breit), 1055, 1026, 1006, 756. – MS (70 eV): m/z (%) = 135 (11) [M⁺], 92 (30), 91 (100), 90 (10), 79 (11), 65 (24), 39 (23). – ¹H-NMR: Tab. 3. – ¹³C-NMR: Tab. 4.

C ₈ H ₉ NO (135.2)	Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36
15 (+ 17):	Gef. C 71.17 H 6.95 N 10.08
16 :	Gef. C 68.84 H 6.72 N 9.13
17 :	Gef. C 68.31 H 6.76 N 8.46

4-Azatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-6-en-3-on (**15**): Die Mischung von 539 mg (4.28 mmol) Na₂SO₃, 3 ml Wasser und 3 ml Aceton wurde mittels 20proz. wäßriger KOH auf pH 9 eingestellt. Dann tropfte man bei 20°C unter Rühren 100 mg (0.43 mmol) **11** (+ **12a** + **12b/13**), gelöst in 3 ml Aceton, langsam zu und rührte weitere 14 h bei 20°C. Anschließend dampfte man das Aceton bei 25°C i. Vak. ab, extrahierte das zurückbleibende wäßrige Gemisch dreimal mit je 10 ml Ether, trocknete die Extrakte mit Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem gelben Rückstand wurden durch Kugelrohrdestillation bei 70–90°C/0.01 Torr 42 mg (74%) eines gelben Öls erhalten, das zu farblosen Kristallen mit Schmp. 48–51°C erstarrte und laut NMR-Spektren aus **15** und **17** im Verhältnis 4:1 bestand. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100–3600 cm⁻¹ (sehr breit, NH), 1680 (breit, C=O), 1615 (sh). – MS (70 eV): m/z (%) = 135 (34), 120 (12), 106 (33), 92 (100), 91 (89), 80 (24), 79 (23), 77 (16), 65 (14), 51 (12), 39 (15). – ¹H-NMR: Tab. 3. – ¹³C-NMR: Tab. 4.

Verhalten von **10** und **11** in wasserhaltigem [D₆]Dimethylsulfoxid: Als man **11** (+ **12a** + **12b/13**) in nicht getrocknetem [D₆]-Dimethylsulfoxid auflöste, beobachtete man bei der unmittelbaren

Messung neben dem intensiven Signal von Wasser die ¹H-NMR-Spektren der Ausgangssubstanzen, wobei sich die chemischen Verschiebungen von den in CDCl₃ ermittelten Werten nur wenig ($\Delta\delta \leq 0.1$ ppm) unterschieden. Nach 1 d bei 20°C waren die Banden von **11** zwar noch zu erkennen, jedoch lag überwiegend **15** (+ **17**) vor. Nach 3 d war die Hydrolyse vollständig.

Die Lösung von **10** in nicht getrockneten [D₆]Dimethylsulfoxid lieferte nach 1 d bei 20°C ein ¹H-NMR-Spektrum, das überwiegend die Banden von **10** aufwies, aber jene von **15** und des Cycloheptatrien-Derivats **14** schon erkennen ließ. Nach 6 d waren die Banden von **10** vollständig verschwunden, und **14** und **15** im Verhältnis ≈1:1 lagen als Hauptprodukte in einem Vielkomponentengemisch vor. Die Natur des Substituenten R in **14** haben wir nicht untersucht (vermutlich R = H oder SO₃H). – ¹H-NMR von **14** [(CD₃)₂SO]: δ = 2.55 [t, vom (CD₃)(CD₂H)SO-Signal überlagert; 7-H], 5.27 (br. dd, $J_{1,2}$ = 8.8, $J_{1,7}$ = 5.3 Hz; 1,6-H), 6.23 (m; 2,5-H), 6.65 (m; 3,4-H); die Feinstrukturen dieser Signale gleichen denen anderer 7-monosubstituierter Cycloheptatriene⁵⁰. – ¹³C-NMR von **14** [(CD₃)₂SO]: δ = 42.0 (d; C-7), 118.9 (d; C-1,6), 124.8 (d; C-2,5), 130.5 (d; C-3,4), 174.0 (s; C=O).

7-(Chlorsulfonyl)-7-azatricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-4-en-8-on (**12a**): Die Lösung von 180 mg (0.77 mmol) eines Gemisches aus **10** und **11** im Verhältnis 4:1 (bei der Isolierung von **10** wurde **11** mitgefällt) in 10 ml CDCl₃ wurde in einem i. Vak. abgeschmolzenen Bombenrohr 2.5 h auf 105°C erhitzt. Nach Abdampfen des Solvens i. Vak. nahm man den Rückstand in wenig Dichlormethan auf, filtrierte Unlösliches ab und fügte bis zu einer schwachen Trübung Ether zu. Aufbewahrung bei -35°C führte dann zur Bildung gelblicher Kristalle (154 mg, 86%) mit Schmp. 107–109°C. Das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen von **12a** und **11** im Verhältnis 3:1 an. Bei einem kleineren Ansatz mit reinem **10** im abgeschmolzenen NMR-Rohr ergab sich reines **12a**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1750 cm⁻¹, 1740 (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 233, 235 (6.0, 2.3) [M⁺], 134 (49), 106 (66), 92 (86), 91 (100), 79 (81), 78 (27), 77 (40), 65 (26), 51 (21), 39 (37). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.91 (≈td, $J_{2,3endo}$ = 2.7 Hz; 2-H), 2.05 (≈dq, $J_{3,3}$ = 19.0 Hz; 3-H_{endo}), 2.30 (dd, $J_{1,9}$ = 6.1, $J_{2,9}$ = 9.1 Hz; 9-H), 2.44 (dt, $J_{1,2}$ = 8.0, $J_{1,6}$ = 6.6 Hz; 1-H), 2.84 (ddd, $J_{2,3exo}$ = 9.3, $J_{3,exo,4}$ = 6.7 Hz; 3-H_{exo}), 5.04 (br. t; 6-H), 6.25 (ddd, $J_{4,5}$ = 9.1, $J_{5,6}$ = 5.7, $J_{3,endo,5}$ = 3.3 Hz; 5-H), 6.34 (dddd, $J_{3,endo,4}$ = 1.8, $J_{4,6}$ = 0.7 Hz; 4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.6, 22.0 und 26.0 (jeweils d; C-1,2,9), 20.9 (t; C-3), 53.8 (d; C-6), 124.9 (d; C-4), 135.1 (d; C-5), 169.7 (s; C-8).

In wasserfreiem Acetonitril zeigte die Umlagerung **10** → **12a** schon bei 20°C innerhalb von 5 h einen Umsatz von 20%. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß (Sdp. 81–82°C) war der Umsatz vollständig.

In einem Kontrollversuch erhitzen wir ein Gemisch aus **11**, **12a** und **12b/13** in CDCl₃ und beobachteten unter den Bedingungen, die bei **10** zur Umlagerung führten, keine Veränderung.

7-Azatricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-4-en-8-on (**17**): Die Mischung von 1.49 g (11.8 mmol) Na₂SO₃, 8 ml Wasser und 8 ml Aceton wurde mittels 20proz. Kalilauge auf pH 9 eingestellt. Unter Rühren tropfte man die Lösung von 275 mg (1.18 mmol) **12a** in 10 ml Aceton bei 20°C langsam zu. Man rührte dann 2 h bei 20°C, verdampfte das Aceton i. Vak., extrahierte den wäßrigen Rückstand dreimal mit je 25 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na₂SO₄, verdampfte den Ether i. Vak. und erhielt aus dem zurückbleibenden Öl durch Destillation bei 80–120°C/0.01 Torr im Kugelrohrdestillationsapparat 72 mg (45%) eines gelblichen Öls, das bei Kühlung zu Kristallen mit Schmp. 65–68°C erstarrte. Die NMR-Spektren zeigten neben **17** als Hauptkomponente einige Verunreinigungen an, weswegen korrekte Elementaranalysenwerte nicht erzielt wurden. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100–3500 cm⁻¹ (sehr breit, NH), 1680

(breit, C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 135 (11) [M^+], 92 (47), 91 (100), 80 (11), 79 (20), 77 (15), 65 (21), 51 (12), 39 (27). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.59 (\approx qdd, $J_{2,3\text{endo}}$ = 2.7, $J_{2,7}$ (?) = 0.7 Hz; 2-H), 1.95 (m; 3-H_{endo}), 1.95 (dd, $J_{1,9}$ = 6.3, $J_{2,9}$ = 9.0 Hz; 9-H), 2.22 (dddd, $J_{1,2}$ = 8.0, $J_{1,6}$ = 6.6, $J_{1,7}$ (?) = 1.4 Hz; 1-H), 2.67 (ddd, $J_{3,3}$ = 18.5, $J_{2,3\text{exo}}$ = 9.1, $J_{3\text{exo},4}$ = 6.5 Hz; 3-H_{exo}), 4.32 (ddd, $J_{5,6}$ = 5.7, $J_{4,6}$ = 0.8 Hz; 6-H), 5.55 (breit; NH), 6.04 (ddd, $J_{4,5}$ = 9.1, $J_{3\text{endo},5}$ = 3.3; 5-H), 6.10 (dddd, $J_{3\text{endo},4}$ = 1.5 Hz; 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.3, 22.7 und 25.5 (jeweils d; C-1,2,9), 20.9 (t; C-3), 46.4 (d; C-6), 127.7 (d; C-4), 133.6 (d; C-5), 176.3 (s; C-8).

6-Thiatriacyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-6,6-dioxid (18): Eine Lösung von 1.00 g (10.9 mmol) **1e** in 4 ml Ether wurde 2 h über Natriumhydrid gerührt. **1e** wurde zusammen mit dem Ether i. Vak. verdampft und in einem auf -78°C gekühlten Schlenk-Rohr kondensiert. Bei -78°C kondensierte man 4.0 ml (5.7 g, 89 mmol) SO_2 , das zur Reinigung durch P_2O_{10} und dann durch CaCl_2 geleitet wurde, in diese Lösung. Man rührte das gelbe Gemisch 1 h bei -78°C und ließ dann langsam aufwärmen. Bei -55°C ging der gebildete Niederschlag in Lösung. Man ließ bei 20°C überschüssiges SO_2 verdampfen, engte i. Vak. ein, nahm den Rückstand, ein zähes farbloses Öl, in der gerade notwendigen Menge Ether auf, gab absol. Pentan bis zur einsetzenden Trübung zu, bewahrte 2 d unter N_2 bei -35°C auf und filtrierte dann den ausgefallenen farblosen Niederschlag ab. Der Mutterlaugenrückstand wurde wie oben beschrieben behandelt, wodurch eine zweite Produktfraktion anfiel. Gesamtausbeute 750 mg (44%) **18** mit Schmp. $82-83^\circ\text{C}$, das nur unter N_2 bei -35°C längere Zeit gelagert werden konnte. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm^{-1} , 1304, 1278, 1253, 1170, 1152, 1131, 1120, 893, 820, 801, 778, 740, 698. – MS (70 eV): m/z (%) = 156 (5) [M^+], 92 (38), 91 (100), 65 (16), 39 (17). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (156.2) Ber. C 53.82 H 5.16 S 20.53
Gef. C 54.42 H 5.17 S 20.00

CAS-Registry-Nummern

1e: 35618-58-7 / **1f** (Isomer 1): 75965-85-4 / **1f** (Isomer 2): 75965-86-5 / **1g**: 75965-87-6 / **1h**: 96865-97-3 / **1i**: 67328-56-7 / **2e**: 124856-52-6 / **2f**: 124856-64-0 / **2g**: 124856-65-1 / **3a**: 96865-98-4 / **3b**: 96865-99-5 / **4a**: 96866-00-1 / **4b**: 96866-01-2 / **5**: 16118-23-3 / **6**: 287-13-8 / **7**: 50861-26-2 / **8**: 96866-02-3 / **9**: 124856-53-7 / **10**: 124856-54-8 / **10a**: 124856-63-9 / **11**: 124856-55-9 / **12a**: 124856-56-0 / **12b**: 124856-62-8 / **13**: 124856-57-1 / **14**: 26902-48-7 / **15**: 124856-58-2 / **16**: 124856-59-3 / **17**: 124856-60-6 / **18**: 124856-61-7 / TCNE: 670-54-2 / PTAD: 4233-33-4

¹⁾ Aus: R. Lang, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1982.

²⁾ A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 749, und dort zitierte Literatur.

³⁾ W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **92** (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 762, und dort zitierte Literatur; W. Adam, O. De Lucchi, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 161; W. Adam, O. De Lucchi, L. Pasquato, B. Will, *Chem. Ber.* **120** (1987) 531.

⁴⁾ K. N. Houk, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, C. W. Jefford, P. T. Huy, P. D. Burrow, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5563, und dort zitierte Literatur.

⁵⁾ O. De Lucci, V. Lucchini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1105.

⁶⁾ S. Sarel, A.-M. Felzenstein, M. Weisz, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 64, und dort zitierte Literatur.

⁷⁾ ^{7a)} R. Askani, *Angew. Chem.* **82** (1970) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 167. – ^{7b)} R. Askani, J. P. Chesick, *Chem. Ber.* **106** (1973) 8.

⁸⁾ N. K. Hamer, M. E. Stubbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 2971.

⁹⁾ L. T. Scott, I. Erden, W. R. Brunsvold, T. H. Schultz, K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3659.

Die Autoren halten zwitterionische Zwischenstufen für wahrscheinlich.

¹⁰⁾ J. E. Baldwin, R. K. Pinschmidt, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1971**, 935; W. Adam, A. Beinbauer, O. De Lucchi, R. J. Rosenthal, *ibid.* **24** (1983) 5727.

¹¹⁾ Y. C. Toong, W. T. Borden, A. Gold, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1549.

¹²⁾ R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1887.

¹³⁾ ^{13a)} G. Subrahmanyam, *Ind. J. Chem., Sect. B*, **14** (1976) 365. –

^{13b)} G. A. Fenton, A. Gilbert, *Tetrahedron* **45** (1989) 2979. –

^{13c)} G. A. Fenton, N. S. Isaacs, A. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1597.

¹⁴⁾ R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5140; D. E. Reedich, R. S. Sheridan, *ibid.* **107** (1985) 3360; **110** (1988) 3697.

¹⁵⁾ S. R. Tanny, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2715.

¹⁶⁾ ^{16a)} R. Herges, I. Ugi, *Angew. Chem.* **97** (1985) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 594. – ^{16b)} R. Herges, I. Ugi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 829.

¹⁷⁾ F.-G. Klärner, D. Schröer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 179.

¹⁸⁾ M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 373.

¹⁹⁾ M. Christl, R. Lang, C. Herzog, R. Stangl, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **97** (1985) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 611.

²⁰⁾ A. R. Browne, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4522.

²¹⁾ M. Christl, C. Herzog, D. Brückner, R. Lang, *Chem. Ber.* **119** (1986) 141, und dort zitierte Literatur.

²²⁾ ^{22a)} M. Christl, R. Lang, M. Lechner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 980. Bei der Isolierung von 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan, der Vorstufe von **1f** und **1g**, ist auf angemessene Sicherheitsvorkehrungen zu achten^{22b)}. – ^{22b)} C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3027.

²³⁾ E. Kim, J. K. Kochi, M. Christl, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1209, nachstehend; dort wird für die photochemische Reaktion ein alternativer Mechanismus ohne die Zwischenstufe **31** vorgeschlagen.

²⁴⁾ N. W. Jordan, I. W. Elliott, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 1445.

²⁵⁾ G. H. Wahl, Jr., *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2158.

²⁶⁾ L. A. Paquette, C. J. Lau, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2592.

²⁷⁾ M. Christl, C. Herzog, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3045.

²⁸⁾ T. J. Katz, K. C. Nicolau, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1948.

²⁹⁾ ^{29a)} E. J. Moriconi, C. F. Hummel, J. F. Kelly, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5325. – ^{29b)} E. J. Moriconi, W. C. Meyer, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2841, und dort zitierte Literatur.

³⁰⁾ Zur Methode: T. Durst, M. J. O'Sullivan, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 2043.

³¹⁾ C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 408, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.

³²⁾ L. A. Paquette, G. R. Allen, Jr., M. J. Broadhurst, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4503.

³³⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983. – ^{33a)} S. 77. – ^{33b)} S. 100.

³⁴⁾ ^{34a)} C. A. Seymour, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6384. – ^{34b)} S. F. Nelsen, D. L. Kapp, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5548.

³⁵⁾ T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2738.

³⁶⁾ ^{36a)} M. Christl, P. Kemmer, B. Mattauch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 960. – ^{36b)} M. Christl, B. Mattauch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4203.

³⁷⁾ ^{37a)} M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2320. – ^{37b)} M. Christl, *Angew. Chem.* **93** (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 529.

³⁸⁾ P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2391.

³⁹⁾ S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), Teil 2, S. 1121, Wiley, Chichester 1987.

⁴⁰⁾ R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* **86** (1979) 197.

⁴¹⁾ P. G. Gassman, K. D. Olson, L. Walter, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4977.

⁴²⁾ P. G. Gassman, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1308.

⁴³⁾ In Lit.⁴²⁾ wurden adiabatische Ionisationspotentiale verwendet, während Gleiter⁴⁰⁾ vertikale angibt. Mit der Differenz zwischen beiden Werten für **6** (0.60 eV^{40,42)} haben wir das adiabatische Ionisationspotential von **1e** (8.22 eV) aus dem vertikalen (8.82 eV⁴⁰⁾ ermittelt.

⁴⁴⁾ L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1987. – ^{44a)} S. 44. – ^{44b)} S. 22. – ^{44c)} S. 47.

- ⁴⁵⁾ U. Zoller in *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides* (S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling, Hrsg.), S. 379, Wiley, Chichester 1988.
- ⁴⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54062, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ⁴⁷⁾ G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlichtes Programm.
- ⁴⁸⁾ W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2019; P. G. Gassman, G. D. Richmond, *ibid.* **92** (1970) 2090.
- ⁴⁹⁾ M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2307.
- ⁵⁰⁾ H. Günther, M. Görlitz, H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* **24** (1968) 5665, und zitierte Literatur.

[340/89]