

THERMOLYSE VON EXO,EXO- UND ENDO,ENDO-5,6-DIMETHYL-
2,3-DIAZA-BICYCLO[2,2,2]OCTEN-2

W.R. Roth und M. Martin

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received in Germany 5 July 1967)

2,3-Diaza-bicyclo[2,2,2]octen-2 zerfällt bei Temperaturen um 220° in einer nichtkatalysierten, homogenen Gasphasenreaktion erster Ordnung in Hexadien-1,5 und Stickstoff (1). Aufgrund der Orbital-Symmetrie würde man für diese Reaktion einen Einstufenprozess erwarten (2). Die stereochemischen Konsequenzen einer solchen Zerfallsweise sollten es erlauben, am Zerfall substituierter Derivate diese Vorstellung zu prüfen. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir die Thermolyse von exo,exo- (I) sowie endo,endo-5,6-Dimethyl-2,3-diaza-bicyclo[2,2,2]octen-2 (II) untersucht.

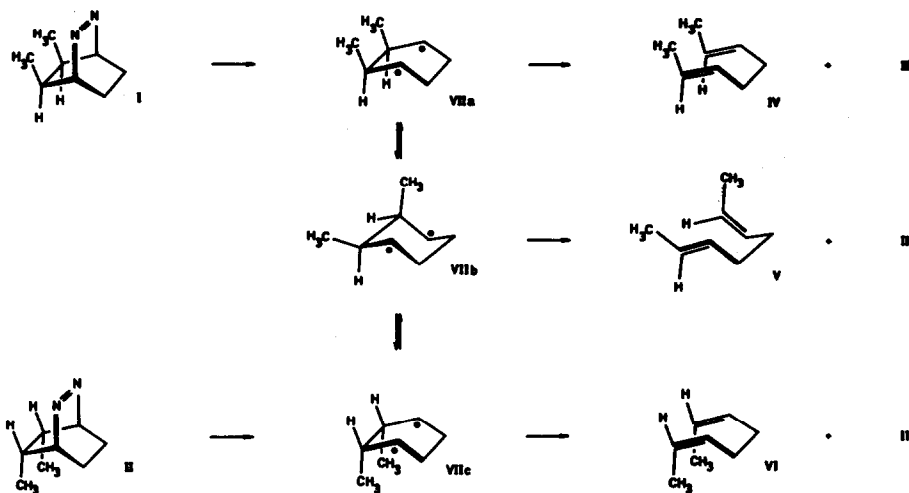
Das Diels-Alder-Addukt aus cis-5,6-Dimethyl-cyclohexadien-1,3 und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (3) wurde nach katalytischer Hydrierung, Verseifung, Decarboxylierung und Oxydation mit CuCl₂ in ein 1:1 Gemisch von (I) und (II) überführt, aus dem die Isomeren gaschromatographisch isoliert wurden. Identifizierung als (I) (Fp. 86°) bzw. als (II) (Fp. 95°) ist aufgrund der unterschiedlichen Absorption der exo- und endo-Wasserstoffe im NMR-Spektrum möglich. In (I) erscheinen die tertiären Wasserstoffe H₅ bzw. H₆ bei niedrigerer Feldstärke (7,95 τ) als in (II) (8,32 τ) und können damit in Analogie zum 2,3-Diaza-bicyclo[2,2,2]hepten-2 (4) den endo- bzw. exo-Positionen zugeordnet werden.

Pyrolyse von (I) sowie von (II) in einem Strömungssystem führt zu einem Zerfall in Stickstoff und das in Tab. 1 angegebene Isomerengemisch. Unter den gewählten Bedingungen erwiesen sich die Reaktionsprodukte, das meso-3,4-Dimethyl-hexadien-1,5 (III), das trans,trans- (IV), das cis,trans- (V) sowie das cis,cis-Octadien-2,6 (VI) als stabil.

Tabelle 1. Pyrolyseprodukte von (I) und (II)

Ausgangsprodukt	% III	% IV	% V	% VI
I	33.0	8.7	58.3	< 0.1
II	33.0	3.0	64.0	< 0.1

Für den Zerfall von (I) sowie von (II) wird damit der durch die Orbital-Symmetrie nahegelegte Einstufenprozess ausgeschlossen. Neben (III) hätten dann nur das *trans, trans*- bzw. das *cis, cis*-Octadien-2.6 auftreten sollen. Das als Hauptprodukt entstehende *cis, trans*-Octadien-2.6 (V) legt ein intermediäres 1.4-Diradikal nahe, das aus einer Sesselkonformation (VII b) in (V) übergehen kann. Das etwas voneinander abweichende Produktenverhältnis bei der Pyrolyse von (I) und (II) deutet an, daß die Olefinbildung aus dem Diradikal und die Gleichgewichtseinstellung der Konformeren (VII a, VII b, VII c) Geschwindigkeitskonstanten vergleichbarer Größenordnungen haben.



Das Diradikal (VII) ist auch für den Mechanismus der Cope-Umlagerung von Interesse. Durch seinen Zerfall in (IV) und (V) scheidet es als hypothetisches Zwischenprodukt dieser Umlagerung aus; denn *meso*-3.4-Dimethyl-hexadien-1.5 (III) lagert sich ausschließlich (> 99.7 %) in das *cis, trans*-Octadien-2.6 (V) um (5).

LITERATUR

- (1) S. G. Cohen und R. Zand, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 586 (1962).
- (2) R. Hoffmann und R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2046 (1965).
- (3) B. T. Gillis und J. D. Hagarty, *J. Org. chem.* **32**, 330 (1967).
- (4) W. R. Roth und M. Martin, *Liebigs Ann. Chem.* **702**, 1 (1967).
- (5) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **18**, 67 (1962).