

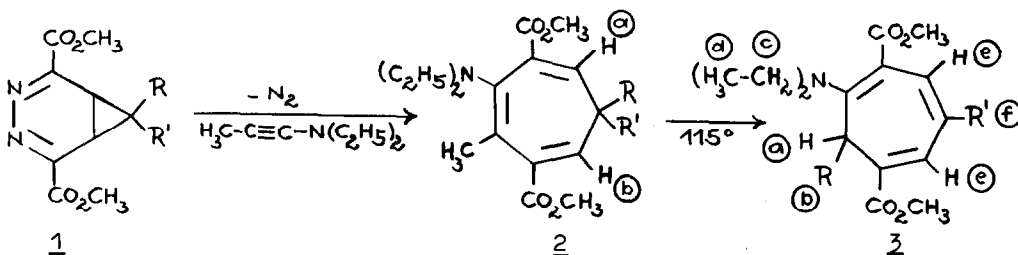
REAKTIONEN VON DIAZANORCARADIENEN MIT INAMINEN.  
EIN NEUER WEG ZU CYCLOHEPTATRIEN-DERIVATEN

A. Steigel und J. Sauer

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg,  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31 (Germany)

(Received in Germany 19 January 1973; received in UK for publication 28 February 1973)

Die leicht zugänglich gewordenen Diazanorcaradiene 1<sup>1)</sup> reagieren glatt mit winkelgespannten Alkenen zu "Bisaddukten"<sup>2)</sup>. Die Umsetzung von 1 mit Alkinen sollte über eine (4+2)-Cycloaddition und anschließende Stickstoffeliminierung Norcaradiene bzw. die valenzisomeren Cycloheptatriene zugänglich machen. R.E. MOERCK und M.A. BATTISTE<sup>3)</sup> berichten, daß die Reaktion von 1a mit 1-Diäthylamino-propin ein zersetzliches Öl liefert, dem Konstitution 2a zugeschrieben wird.



a: R = R' = H;    b: R = H; R' = CH<sub>3</sub>;    c: R = R' = CH<sub>3</sub>

Unter den von uns gewählten Bedingungen<sup>4)</sup> (Raumtemperatur, Acetonitril als Solvens) erhält man die Verbindungen 2a - 2c (60-93 %; Schmp. 48-49°, 60-61°, 58-59°; IR 1710/cm ; UV von 2a typisch für die Verbindungen 2:  $\epsilon_{311} = 3800$ ,  $\epsilon_{246} = 7500$  (Schulter),  $\epsilon_{214} = 16200$  in Dioxan) als wohlkristalline, farblose Verbindungen mit korrekten Werten für die Elementaranalyse. Die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen (a) und (b) ( $\tau$  3.3-3.7 in CDCl<sub>3</sub>) sowie ihr Aufspaltungsmuster schließen die alternativ zu diskutierende Norcaradienstruktur aus. In 2b ist die Methylfunktion R' quasiäquatorial angeordnet; die Koaleszenztemperatur für den Durchschwingvorgang des Siebenrings in 2c liegt bei 75°.

In siedendem Toluol unterliegen die Cycloheptatriene 2a und 2b einer irreversiblen Wasserstoffverschiebung. Die NMR-Spektren (ein  $AX_3$ -Schema, ein  $ABX_3$ -Schema sowie ein ABC- bzw.  $ABX_3$ -System) legen für die aus 2a und 2b erhaltenen gelben Isomeren die Konstitutionen 3a (93 %, Schmp. 57-59°) und 3b (96 %, Schmp. 57-59°) nahe ( $AX_3$  für Signale (a)/(b);  $ABX_3$  für Signale (c)/(d)<sup>5</sup>); ABC bzw.  $ABX_3$  für Signale (e)/(f)). Die Methylfunktion (b) ist pseudoaxial angeordnet ( $\tau = 9.6$ )<sup>6</sup>). Die deutlich längerwelligeren UV-Absorptionen (typisch für 3 ist das UV von 3a:  $\epsilon_{400} = 9850$ ;  $\epsilon_{342} = 6980$ ;  $\epsilon_{271} = 14000$ ;  $\epsilon_{238} = 12100$  (Schulter);  $\epsilon_{228} = 13700$  in Dioxan) sprechen für eine Erleichterung der Konjugation der 1-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe mit der 6-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Funktion, vermutlich durch partielle Einebnung des Siebenrings.

2c erwies sich selbst beim Erhitzen auf 200° in Chinolin als stabil. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für wertvolle finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- 1) J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Letters, 1966, 4979; M.A. Battiste und T.J. Barton, ebenda, 1967, 1227; G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, ebenda, 1970, 1617.
- 2) W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters, 1970, 1623.
- 3) R.E. Moerck und M.A. Battiste, Chem.Comm., 1972, 1171.
- 4) A. Steigel, J. Sauer, D.A. Kleier und G. Binsch, J.Amer.chem.Soc., 94, 2770 (1972); Dissertation A. Steigel, Universität Regensburg 1971.
- 5) J.A. Elix, W.S. Wilson und R.N. Warrenner, Tetrahedron Letters, 1970, 1837.
- 6) Vergleiche 2-tert.-Butyl-3.7.7-trimethylcycloheptatrien: K. Conrow, M.E.H. Howden und D. Davis, J.Amer.chem.Soc. 85, 1929 (1963).