

CYCLOADDITION VON N-PHENYLTRIAZOLINDION AN 1,5-DIALKYL SUBSTITUIERTE SEMIBULLVALENE

R. ASKANI,* R. KIRSTEN und B. DUGALL

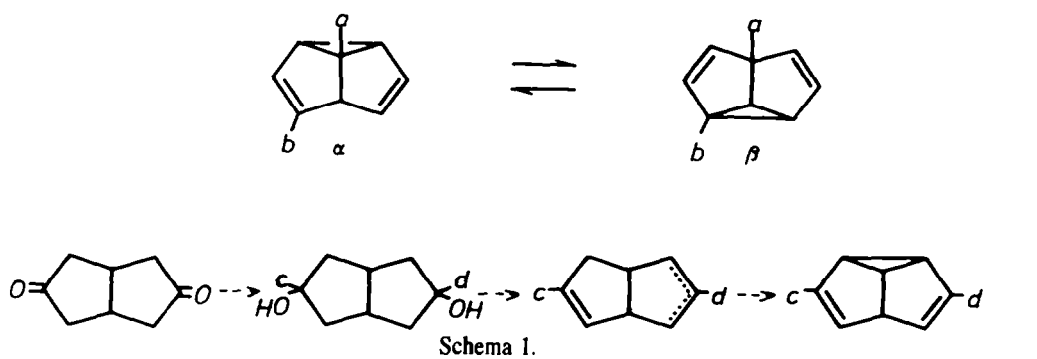
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14-Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, D 6300 Giessen, West Germany

(Received in U.S.A. 27 February 1981)

Abstract—Starting from bicyclo[3.3.0]octa-3,7-diones, several 3- and 7-substituted semibullvalenes were prepared. Cycloaddition of N-phenyltriazolindione to some of these semibullvalenes lead with rearrangement of the carbon skeleton to dihydrodiazatriquinacenes. Deazoniation of the diazatriquinacenes obtained from the cycloadducts above occurred at 80° to semibullvalenes.

Seit der ersten Synthese des Semibullvalens¹ stand die Frage nach der Cope-Umlagerung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ im Mittelpunkt des Interesses an dieser Verbindungsklasse.² Bezüglich des sonstigen chemischen Reaktionsverhaltens der unsubstituierten Systems liegen bisher neben der Thermolyse³ nur Untersuchungen zur Darstellung von Metallkomplexen⁴ sowie über die Addition von Elektrophilen wie Brom⁵ und Protonensäuren⁶ vor. Die geringe Kenntnis über die Chemie des Semibullvalens und seiner Derivate ist sicher zum Teil in dem oft nicht einfachen Zugang zu diesen Verbindungen begründet. So ist auch zu verstehen, dass das Octamethylsemibullvalen, welches schnell in grösseren Mengen erhalten werden kann,⁷ bis heute neben der Stammverbindung wohl am häufigsten als Studienobjekt diente.^{8,9} Obwohl das Semibullvalensystem mit Cyclophilen *a priori* die Bildung einer Reihe von Cycloaddukten erwarten lässt (siehe Teil B), sind bisher nur Addukte des Octamethylsemibullvalens publiziert.⁹ Wir berichten hier über die Reaktion von N-Phenyltriazolindion mit einigen alkylsubstituierten Semibullvalenen, die entsprechend dem Schema 1 ausgehend von Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dionderivaten erhalten wurden.¹⁰

metallorganischem Reagenz neben den Diolen 3c bzw 3f immer noch Hydroxyketone. Wahrscheinlich sind hierfür Löslichkeitsverhältnisse verantwortlich, da das Verhältnis Diol: Hydroxyketon von der Menge des Lösungsmittels mit beeinflusst wird. Da wir an den Alkoholen selbst nicht unmittelbar interessiert waren, legten wir mit dem Ziel einer möglichst einfachen Aufarbeitung auf eine Abtrennung der Diole von den Hydroxyketonen keinen besonderen Wert. Rein fielen so nur das Diol 3c sowie das Hydroxyketon 6 an. Zur Darstellung von in 3- und 7-Stellung gleichartig substituierten Semibullvalenen wurde das bei der Umsetzung mit dem metallorganischen Reagenz erhaltene Gemisch sofort dehydratisiert und ohne Auftrennung nochmals mit der metallorganischen Komponente zur Reaktion gebracht. Zur Synthese von in 3- und 7-Stellung verschiedenartig substituierten Semibullvalenen ist die Abtrennung der Monoketone erforderlich. Während aus 1 mit Phenyllithium 6 unmittelbar kristallin anfällt und sich so leicht von einem öligen Gemisch von weiterem 6 und dem Diol 3f abfiltrieren lässt, gelang es nicht, die Methylverbindung 5 einfach von dem Diol 3c zu trennen. 3c kristallisiert nur zum Teil aus. Das verbleibende Diol-Hydroxyketon-Gemisch



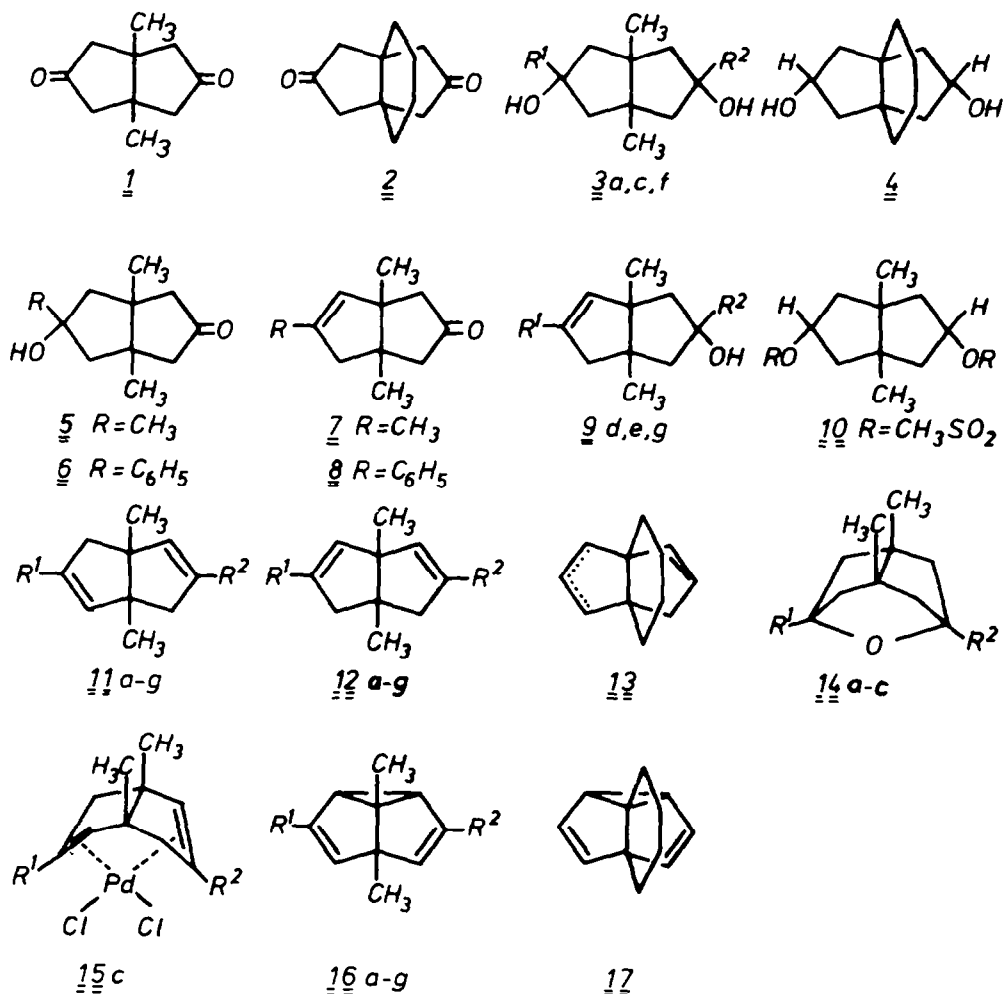
Schema 1.

Darstellung der Semibullvalene

Als Ausgangssubstanz beschränkten wir uns auf das leicht zugängliche 1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octandion 1.¹¹ Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich noch das Propellan 2 mit in unsere Untersuchungen einbezogen. Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferten die Diketone 1 und 2 nur die Diole 3a bzw 4. Dagegen erhält man mit Methylmagnesiumiodid oder Phenyllithium aus 1 selbst bei einem grossen Überschuss an

wurde ungetrennt dehydratisiert und das ungesättigte Keton 7 destillativ isoliert.

Das Diastereomergemisch 4 konnte chromatographisch in die drei isomeren Alkohole getrennt werden, deren Struktur mit Hilfe der ¹H-NMR Spektroskopie unter Verwendung von Verschiebungsreagenzien ermittelt wurde. Hiernach ergibt sich für das Reduktionsprodukt von 2 ein Verhältnis von exo/exo-: exo/endo-: endo/endo-Diol von 1:2.3:1.8. Aufgrund der Lage und



	a	b	c	d	e	f	g
R^1	H	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
R^2	H	H	CH_3	H	CH_3	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$

der Intensität der CH_3 -Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum liegen im Reduktionsprodukt von 1 die entsprechenden Alkohole 3a im gleichen Verhältnis vor. Der relativ grosse Anteil an exo/endo-Produkt ist auf die Fixierung des Reduktionsmittels an dem nach einem primären exo-Angriff auf die Carbonylgruppe endo-ständigen Sauerstoff zurückzuführen. Nach der Grignard-Addition an 1 wurde nur das exo/endo-Isomer von 3c isoliert.

Die Dehydratisierung der Alkohole erfolgte bei sekundären mit Kaliumhydrogensulfat, bei tertiären alkylsubstituierten mit Jod und bei arylsubstituierten mit *p*-Toluolsulfonsäure, wobei nahezu unabhängig von den Substituenten ein 3:1-Gemisch der Kohlenwasserstoffe 11 und 12 entstand. Im Falle der Verbindungen 3a-c traten noch die Ether 14a (39%), 14b (8%) und 14c (2%) als Dehydratisierungsprodukt auf. Der grosse Anteil von 14a veranlasste uns nach besseren Dehydratisierungsmöglichkeiten für 3a zu suchen. Eine im Verlaufe unserer

Arbeiten erschienene Publikation mit der Dehydratisierung von 3a über das Dixanthogenat liess keine grössere Gesamtausbeute an den Kohlenwasserstoffen 11a/12a erwarten.¹² Als beste Methode zu 11a/12a erwies sich für uns die Behandlung des Dimesylats 10 mit Kaliumtertiärbutanolat.

Obwohl für die Darstellung der Semibullvalene das Kohlenwasserstoffgemisch 11/12 direkt verwendet werden konnte, war in Hinsicht auf andere Arbeiten ein einfaches Verfahren zur Trennung von 11 und 12 erwünscht. Wir fanden, dass bei der Behandlung der Gemische 11/12 mit Bis(benzonitril)palladium-dichlorid in Benzol schwerlösliche Palladiumkomplexe ausfallen, aus denen sich isomerenfrei mit Kaliumcyanid die Kohlenwasserstoffe 11 freisetzen lassen. Allerdings stellt dieses Verfahren keinen Zugang zu den Isomeren 12 dar, da auch aus 12 unter Isomerisierung der Doppelbindung mit Bis(benzonitril)palladium - dichlorid dieselben

Komplexe wie aus 11 gebildet werden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit konnten die Komplexe mit Ausnahme von 15c bisher nicht charakterisiert werden.

Zur Überführung in die Semibullvalene wurden die Kohlenwasserstoff-Gemische 11/12 mit zwei Moläquivalenten N-Bromsuccinimid behandelt und die hierbei gebildeten Halogenverbindungen direkt weiter mit Lithiumamalgam enthalogeniert. Während sich die alkylsubstituierten Semibullvalene nach der Chromatographie zur weiteren Reinigung destillieren ließen, trat bei den arylsubstituierten Semibullvalenen beim Entfernen des Lösungsmittels Polymerisation ein, was auch eine Ausbeutebestimmung unsicher machte. Diese Verbindungen wurden deshalb von uns nicht für die Cycloadditionsreaktionen eingesetzt.

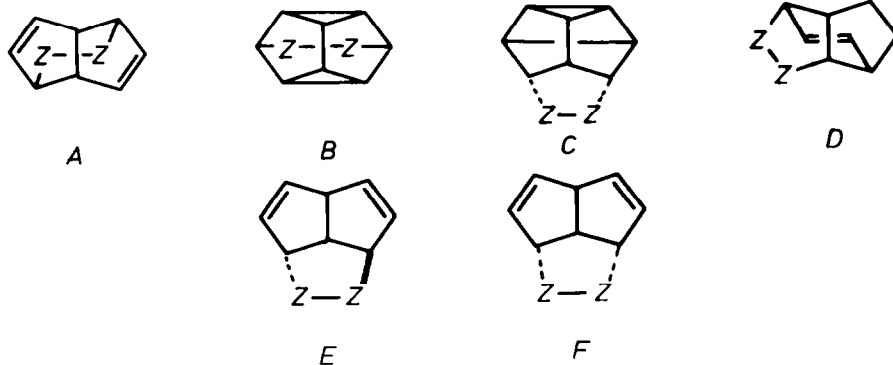
Cycloaddition

Bei der Addition von Cyclophilen ($Z = Z$) an das Semibullvalensystem kann man prinzipiell $[2+2]$ -Cycloaddukte einmal nicht in Betracht gezogen—die Bildung der Homo $[4+2]$ -addukte A–D sowie der Homo $[6+2]$ -addukte E und F erwarten. Letztere sind auch als $[2+2]$ -Addukte aufzufassen. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln sind hiervon nur A–E begünstigt. Bisher beschrieben wurden Addukte des Octamethylsemibullvalens mit Tetracyanethylen^{9b} und Derivaten der Azodicarbonsäure⁹ von Typ A sowie mit N-Phenyltriazolindion (PTD)^{9a} und Triplett-Sauerstoff^{9b} von Typ F.

zwar nicht den Woodward-Hoffmann-Regeln für eine anionotrope 1,4-Verschiebung, jedoch erscheint diese Betrachtung bei der hier wandernden Gruppierung als nicht angebracht. Aus dem Semibullvalen 16b entsteht entsprechend diesem Mechanismus nur das Addukt des elektrophilen Angriffs auf die elektronenreichere Doppelbindung.

Die Konstitution der Addukte 18 bzw 19 konnte durch deren weitere Umsetzungen zusätzlich belegt werden. So erhielt man nach deren alkalisch decarboxylierender Verseifung und Oxidation die Diazatriquinacene 20a–c und 21, die beim Erhitzen auf 80° unter Stickstoffabspaltung die Semibullvalene 24a–c und 25 lieferten. Die spektroskopischen Daten des Produktes aus 21 stimmten mit den für 25 bereits publizierten^{3c} überein. Die Stabilität der Diazatriquinacene zeigt, dass deren Denitrogenierung radikalisch und nicht im Sinne einer einstufigen Cycloreversion erfolgt. Dieser Befund ist im Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln, die eine einstufige Stickstoffeliminierung aus 20 bzw 21 als "symmetrie-verboten" charakterisieren.^{9a}

Nach den NMR-Daten liegt das Gleichgewicht der Semibullvalene $24 \rightleftharpoons 24\beta$ bei 24a und 24b auf der Seite des α -Isomeren, während bei 24c das β -Isomere überwiegt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Befunden an den monomethylsubstituierten Semibullvalenen. Dort wird von einer Methylgruppe einerseits die Doppelbindungsposition gegenüber der Dreiringposition



Die Semibullvalene 16a–c und 17 reagierten mit PTD bereits bei Raumtemperatur zu jeweils nur einem 1:1 Addukt. Mit der Anzahl der Alkylsubstituenten nahm die Ausbeute an Cycloaddukt von 12% bei 16a auf 55% bei 16c zu. Daneben liess sich nur noch polymeres Material nachweisen. Aufgrund der NMR-Spektren besitzen die Addukte die Strukturen 18a–c und 19. Damit entsprechen sie zwar strukturell dem Typ F, können aber nicht direkt, sondern, wie die Substituentenverteilung zeigt, nur unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts aus den Semibullvalenen entstanden sein.

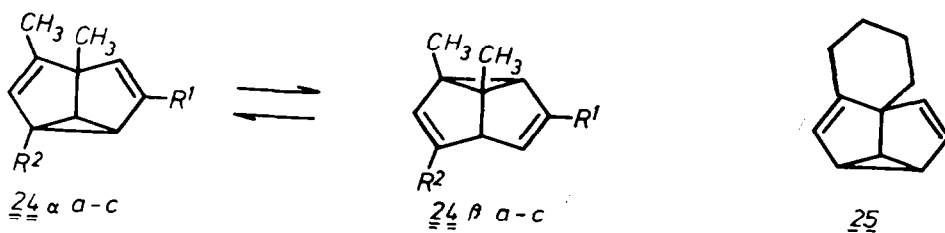
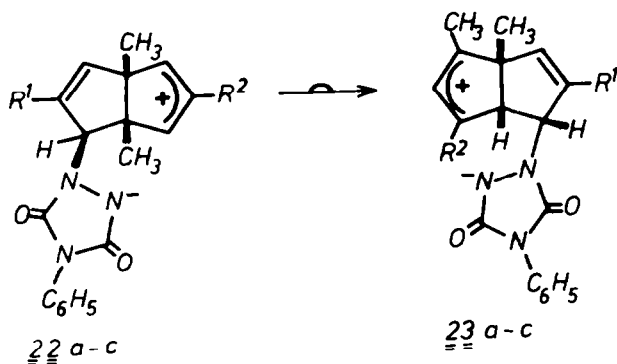
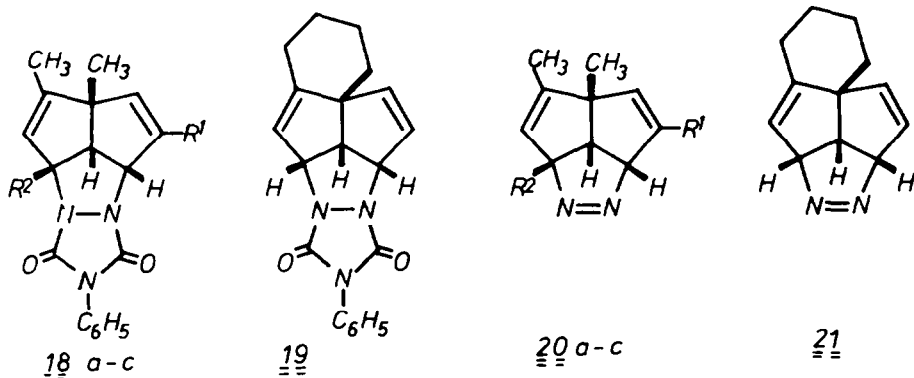
Als Reaktionsverlauf zu 18 (entsprechendes gilt für 19) nehmen wir einen elektrophilen Angriff des PTD auf das Semibullvalensystem von der exo-Seite an, wie er bereits für andere Elektrophile nachgewiesen wurde.⁵ Da ein Ringschluss der so gebildeten Kationen 22 zu gespannten Addukten vom Typ E führen würde, tritt Umlagerung zu den Kationen 23 ein, die gegenüber 22 noch zusätzlich durch eine Methylgruppe stabilisiert sind. Ringschluss von 23 liefert 18. Die Umlagerung muss unter Retention am wandernden Kohlenstoff erfolgen. Dies entspricht

bevorzugt und andererseits die Dreiringposition gegenüber der aliphatischen Brückenkopfposition, wobei der Effekt der Methylgruppe an der Doppelbindung aber ausgeprägter ist.^{2c}

EXPERIMENTE

Schmelzpunkte (unkorr), Apparat Tottoli (Büchi). ¹H-NMR Spektren: Varian A 60, Jeol-Minimar 100, innerer Standard Tetramethylsilan, Kopplungskonstanten bei Multipletts aus Doppelresonanzexperimenten. ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100. Massenspektren: Varian MAT 311 A. Kieselgel: 0.07–0.2 mm Merck, Aluminiumoxid: Woelm.

1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-diol (3a). Zu einer Suspension von 7 g LiAlH₄ in 100 ml Ether wurden 10.0 g 1¹¹ in 500 ml Ether getropft. Man liess 2 hr am Rückfluss kochen und zersetzte mit wenig Wasser. Die abfiltrierten Hydroxide wurden in einer Soxhlet-Apparatur 20 hr mit Ether extrahiert. Filtrat und Extrakt lieferten nach dem Trocknen über K₂CO₃ und Abdestillieren des Ethers 8.8 g (86%) 3a, Schmp. CHCl₃ 155–156° (Literatur¹² 141–145°): ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.95 (s, CH₃ endo/endo), 1.03 (s, CH₃ exo/endo), 1.14 (s, CH₃ exo/exo), 1.4–2.4 (m), 4.30 (m), exo/exo:exo/endo:endo/endo = 1:2.4:1.8.



(Gef.: C, 70.64; H, 10.65. Ber für $C_{10}H_{18}O_2$ (170.2): C, 70.54; H, 10.66%).

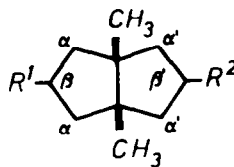
Tricyclo[4.3.3.0]dodeca - 8,11 - diol (4). Zu einer Suspension von 2 g $LiAlH_4$ in 100 ml Ether wurden 7.5 g $2^{11,13}$ in 100 ml Ether getropft. Man liess 2 hr am Rückfluss kochen und zersetzte mit wenig Wasser. Anschliessend wurden die Hydroxide mit verd. H_2SO_4 in Lösung gebracht. Die wässrige Phase wurde mit Ether (2×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen lieferten nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Ethers 6.5 g (88%) 4 (exo/exo: exo/endo: endo/endo nach dem 1H -NMR Spektrum = 1:2.3:1.8). Durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Ether konnte das Gemisch aufgetrennt werden in 4 exo/exo-, 4 exo/endo- und 4 endo/endo-Diol (Zunahme des R_F -Wertes). 4 exo/exo: Schmp. (Ether) 163–164°; IR (KI) 3310 cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 1.53 (8H, mc), 1.64 (4H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 5\text{ Hz}$, endo- H_7 , $-H_9$, $-H_{10}$, $-H_{12}$), 1.91 (4H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 7\text{ Hz}$, exo- H_7 , $-H_9$, $-H_{10}$, $-H_{12}$), 4.2–4.5 (2H, m, $-H_8$, $-H_{11}$). (Gef.: C, 72.78; H, 9.99. Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ (196.3): C, 73.43; H, 10.27%).

4 8 - exo/11 - endo: Schmp. (Ether) 137–139°; IR (KI) 3310 cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 1.40 (8H, mc), 1.50 (2H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 5\text{ Hz}$, exo- H_{10} , $-H_{12}$), 1.65 (2H, dd, $J_{gem} =$

13 Hz, $J_{vic} = 5\text{ Hz}$, endo- H_7 , $-H_9$), 2.03 (2H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 7\text{ Hz}$, exo- H_7 , $-H_9$), 2.19 (2H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 7\text{ Hz}$, endo- H_{10} , $-H_{12}$), 4.2–4.6 (2H, m). (Gef.: C, 72.64; H, 10.19. Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ (196.3): C, 73.43; H, 10.27%).

4 endo/endo: Schmp. (Ether) 120–122°; IR (KI) 3300 cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 1.32 (8H, mc), 1.86 (4H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 5\text{ Hz}$, exo- H_7 , $-H_9$, $-H_{10}$, $-H_{12}$), 2.13 (4H, dd, $J_{gem} = 13\text{ Hz}$, $J_{vic} = 7\text{ Hz}$, endo- H_7 , $-H_9$, $-H_{10}$, $-H_{12}$), 4.3–4.6 (2H, m). (Gef.: C, 73.17; H, 10.21. Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$ (196.3): C, 73.43; H, 10.27%).

Umsetzung von 1 mit Methylmagnesiumiodid. Zu einer Grignard-Lösung, hergestellt aus 10 g Magnesium und 60 g Methyljodid in 150 ml Ether, wurden 25.0 g 1 in 700 ml Ether gegeben. Nach 2 hr Kochen am Rückfluss zersetzte man mit gesättigter NH_4Cl -Lösung. Die wässrige Phase wurde mit Ether (2×200 ml) extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Einengen des Ethers auf 15–20 ml wurden 3.1 g (10%) 1,3,5,7 - Tetramethyl - bicyclo[3.3.0]octa - 5,7 - diol (3c) abfiltriert. Schmp. (Ethanol) 205–206°; IR (KBr) 3300 cm^{-1} ; 1H -NMR ($DMSO-d_6$) δ 1.04 (6H, s), 1.16 (6H, s), 1.29 (2H, d, $J = 13.5\text{ Hz}$), 1.47 (2H, d, $J = 13.5\text{ Hz}$), 1.73 (2H, d, $J = 13.5\text{ Hz}$), 2.19 (2H, d, $J = 13.5\text{ Hz}$); ^{13}C -NMR

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten (δ, CCl₄) der Semibullvalene 16a-g

	R ¹	R ²	α	α'	β	β'	CH ₃ [a]
16a	H	H	4.05 (4H, m)		4.95 (2H, m)		1.04
b	CH ₃	H	3.72 (2H, m)	3.96 (2H, m)	1.56 (3H, s)	5.00 (1H, m)	1.00
c[b]	CH ₃	CH ₃	3.67 (4H, s)		1.60 (6H, s)		0.96
d	C ₆ H ₅	H	4.27 (2H, m)	4.06 (2H, m)	7.15 (5H, m)	5.10 (1H, m)	1.10
e	C ₆ H ₅	CH ₃	4.23 (2H, m)	3.81 (2H, m)	7.15 (5H, m)	1.60 (3H, s)	1.09
f[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4.30 (4H, s)		7.15 (10H, m)		1.18
g	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4.27 (2H, s)		3.57 (3H, s)		1.15
			4.25 (2H, s)		6.5 - 7.4 (9H, m)		

[a] jeweils (6H, s). [b] Literatur^{16, 17)}. [c] Literatur¹⁷⁾.

(DMSO-d₆) δ 26.14 (CH₃), 29.69 (CH₃), 30.42 (CH₃), 51.77, 56.45 (CH₂), 56.71 (CH₂), 77.29, 78.05. (Gef.: C, 72.32; H, 11.10. Ber. für C₁₂H₂₂O₂ (198.3): C, 72.68; H, 11.18%). Das oben erhaltene Filtrat wurde vollständig vom Ether befreit und unter Zusatz einiger Iodkristalle auf 150° erhitzt, wobei man ein Wasser/Kohlenwasserstoffgemisch überdestillieren liess. Nach 0.5 hr wurde der Druck auf 30–40 Torr erniedrigt und ein Gemisch von 7, 11c, und 12c überdestilliert. Das Destillat wurde in 100 ml Ether gelöst, mit 5%-iger Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers lieferte die Destillation als erste Fraktion 4.8 g (20% bezogen auf 1) eines Gemisches aus 75% 11c und 25% 12c vom Sdp₂₁ 75–76° (weitere Daten siehe "Dehydratisierung von 3c"). Als zweite Fraktion erhielt man 9.9 g (40% bezogen auf 1) 1,3,5-Trimethylbicyclo[3.3.0]oct-2-en-7-on (7), Sdp₁₄ 92°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.06 (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.68 (3H, d, J = 1.5 Hz, =C-CH₃), 2.1–2.3 (6H, m, CH₂), 5.17 (1H, m, =C-H). (Gef.: C, 80.25; H, 9.83. Ber. für C₁₁H₁₆O (164.2): C, 80.44; H, 9.83%). Die präparative Gaschromatographie (PG, 110°) des zwischen 11c/12c und 7 übergehenden Gemisches lieferte 0.3–0.4 g (1–2% bezogen auf 1) 1,3,5,7-Tetramethyl-9-oxa-tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (14c), die bei 40 Torr und 120° Badtemp. destilliert wurden: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.05 (6H, s), 1.20 (6H, s), 1.45 (8H, mc). (Gef.: C, 70.58; H, 10.99. Ber. für C₁₂H₂₀O (180.3): C, 79.94; H, 11.18%).

Umsetzung von 1 mit Phenyllithium. Zu einer Lösung von Phenyl-lithium, hergestellt aus 6 g Lithium und 64 g Brombenzol in 300 ml Ether, wurden 20.0 g 1 in 300 ml Ether gegeben und 15 hr am Rückfluss gekocht. Nach dem Zersetzen mit gesättigter NH₄Cl-Lösung filtrierte man vom Ungelösten 6 ab und trennte die Phasen. Man extrahierte die wässrige Phase mit CHCl₃ (2 × 100 ml) und vereinigte die Chloroformphasen mit der Lösung des abfiltrierten 6 in 100 ml CHCl₃. Aus der über MgSO₄ getrockneten Etherphase liessen sich nach dem Einengen auf 25 ml 2.5 g 6 abfiltrieren. Diese wurden mit dem aus der Chloroformphase nach Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnenen 6 vereinigt. Gesamtausbeute: 2.5 g + 12.2 g = 14.7 g (50%) 1,5-Dimethyl-3-phenyl-bicyclo[3.3.0]octan-3-ol-7-on (6), Schmp. (Essigsäureethylester) 174–175°: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.25 (6H, s), 2.28 (2H, d, J = 18 Hz), 2.30 (4H, s, COCH₂), 2.87 (2H, d, J = 18 Hz), 7.2–7.5 (5H, m). (Gef.: C, 78.37; H, 8.28. Ber. für C₁₆H₂₀O₂ (244.3): C, 78.65; H, 8.25%). Das etherische Filtrat wurde mit Wasser (2 × 100 ml) gewaschen und der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rück-

stand in 75 ml Benzol unter Zusatz von 0.5 g p-Toluolsulfonsäure mit einem Wasserabscheider solange am Rückfluss erhitzt, bis keine Wasserabspaltung mehr zu erkennen war. Man neutralisierte mit wässrigem Na₂CO₃ und chromatographierte nach dem Abziehen des Benzols an Kieselgel (Säule 100 × 2 cm). Mit Pentan erhielt man zuerst 0.5–0.8 g Diphenyl. Mit Ether/Pentan (10:1) wurden 8.6 g (25% bezogen auf 1) eines Gemisches aus 75% 1,5-Dimethyl-3,7-diphenyl-bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (11f) und 25% 2,7-dien (12f) eluiert, Schmp. (CH₃OH) 69–70°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.15 (s) und 1.19 (s) für 12f bzw. 1.23 (s) für 11f, 2.75 (mc, CH₂), 6.00 (mc, =C-H), 7.1–7.5 (m). (Gef.: C, 92.18; H, 7.71. Ber. für C₂₂H₂₂ (286.4): C, 92.26; H, 7.74%). Bei Fortführen der Chromatographie liessen sich noch 2.5 g (9% bezogen auf 1) 8 eluieren (Daten siehe "Dehydratisierung von 6").

Dehydratisierung von 3a. Die Mischung von 10.0 g 3a und 4 g KHSO₄ wurde bei 100 Torr solange auf 200° erhitzt, bis kein Destillat mehr überging. Das Destillat wurde in Ether aufgenommen und nacheinander mit wässrigem NaHCO₃ und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über K₂CO₃ lieferte die fraktionierte Destillation zuerst 3.3 g (42%) eines Gemisches aus 75% 1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (11a) und 25% 2,7-dien (12a), Sdp₁₂₀ 85–87°. (Gef.: C, 89.28; H, 10.45. Ber. für C₁₀H₁₄ (134.2): C, 89.49; H, 10.51%). Das Gemisch 11a/12a wurde an Kieselgel (Säule 100 × 2 cm) mit Pentan chromatographiert, wobei 12a zuerst eluiert wurde. ¹H-NMR für 11a (CCl₄) δ 1.02 (6H, s), 2.22 (4H, mc, CH₂), 5.4V (4Hn mc, =C-H). ¹H-NMR für 12a (CCl₄) δ 0.94 (3H, s), 1.00 (3H, s), 2.22 (4H, mc, CH₂), 5.47 (4H, mc, =C-H). Bei obiger Destillation verblieben 3.5 g (39%) 3,7-Dimethyl-9-oxa-tricyclo[3.3.1.0^{3,7}]nonan (14a) im Kolben, die bei 90° und 300 Torr sublimiert wurden, Schmp. 154–155°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.03 (6H, s), 1.56 (8H, mc, CH₂), 3.20 (2H, mc, O-C-H). (Gef.: C, 78.23; H, 10.52. Ber. für C₁₀H₁₆O (152.2): C, 78.89; H, 10.59%).

Darstellung von 11a/12a aus 10. Zu 5.00 g 3a in 50 ml Pyridin liess man 13.5 ml Methansulfonsäurechlorid tropfen. Nach 12 hr im Kühlschrank gab man auf Eis und säuerte mit konz. HCl an. Es wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die organische Phase mit wässrigem NaHCO₃ neutralisiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 8.13 g (85%) Dimesylat 10, Schmp. (CHCl₃) 92–94°: (Gef.: C, 44.27; H, 6.80. Ber. für C₁₂H₂₂O₆S₂ (326.4): C, 44.16; H, 6.79%). Zu 4.89 g 10 in 70 ml DMSO gab man unter Eiskühlung 3.7 g Kalium-t-butanolat und

liess über Nacht rühren. Man gab dann zu verd. HCl und extrahierte mit Pentan (3 × 50 ml). Die organische Phase wurde mit wässrigem NaHCO₃ neutralisiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Die fraktionierte Destillation lieferte 1.21 g (60%) eines 3:1-Gemisches von 11a/12a, Sdp. 135°.

Dehydratisierung von 4. 6.0 g 4 wurden, wie für 3a beschrieben, dehydratisiert. Ausb. 1.3 g (27%) Gemisch Tricyclo[4.3.3.0]dodeca - 7,10 - dien und -7,11-dien (13): ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.2–1.6 (8H, m), 2.2–2.4 (4H, m), 5.3–5.7 (4H, m). (Gef.: C, 89.51; H, 10.19. Ber. für C₁₂H₁₆ (160.3): C, 89.94; H, 10.06%).

Dehydratisierung von 3c. 5.0 g 3c wurden unter Zusatz einiger Iodkristalle auf 150° erhitzt unter Abdestillieren eines Wasser/Kohlenwasserstoffgemisches. Nach 0.5 hr erniedrigte man den Druck auf 30–40 Torr. Das in 100 ml Ether gelöste Destillat wurde mit 5% iger Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ lieferte die Destillation 3.2 g (78%) eines Gemisches aus 75% 1,3,5,7 - Tetramethyl - bicyclo[3.3.0]octa - 2,6 - dien (11c) und 25% -2,7-dien (12c) vom Sdp₂₁ 75–78°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 0.83 (s) und 1.08 (s) für 12c bzw. 1.08 (s) für 11c, 1.42 (mc, =C-CH₃), 8.10 (mc, CH₂), 5.00 (mc, =C-H). (Gef.: C, 88.23; H, 10.99. Ber. für C₁₂H₁₈ (162.3): C, 88.82; H, 11.18%).

Dehydratisierung von 6. 15.7 g 6 wurden in 100 ml Benzol unter Zusatz von 0.5 g p-Toluolsulfonsäure mit einem Wasserabscheider bis zum Ende der Wasserentwicklung am Rückfluss gekocht. Man neutralisierte mit wässrigem Na₂CO₃ und trocknete über MgSO₄. Die Destillation lieferte 10.6 g (71%) 1,5 - Dimethyl - 3 - phenyl - bicyclo[3.3.0]oct - 2 - en - 7 - on (8), Sdp_{0.4} 139–140°: IR (CHCl₃) 1760 cm⁻¹; ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.03 (3H, s), 1.12 (3H, s), 2.1–2.3 (4H, m, COCH₂), 2.62 (2H, d, J = 1.5 Hz, CH₂), 5.87 (1H, t, J = 1.5 Hz, =C-H), 2.80 (5H, mc). (Gef.: C, 84.65; H, 7.95. Ber. für C₁₆H₁₈O (226.3): C, 84.91; H, 8.02%).

Umsetzung von 7 mit LiAlH₄. 9.2 g 7 wurden, wie für 1 beschrieben, mit 2.5 g LiAlH₄ reduziert. Man erhielt 8.4 g farbloses Öl, das sofort analog wie 3a mit KHSO₄ bei 200° dehydratisiert wurde. Die fraktionierte Destillation lieferte 6.3 g (77% bezogen auf 7) eines Gemisches aus 75% 1,3,5 - Trimethyl - bicyclo[3.3.0]octa - 2,6 - dien (11b) und 25% -2,7-dien (12b), Sdp₁₂₀ 120–122°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 0.92 (s) und 1.00 (s) für 12b bzw. 1.00 (s) für 11b, 1.61 (mc, =C-CH₃), 2.17 (mc, CH₂), 5.00 (1H, m, =C-H), 5.36 (2H, m, =C-H).¹⁴ (Gef.: C, 89.34; H, 10.85. Ber. für C₁₁H₁₆ (148.2): C, 89.12; H, 10.88%). Als weitere Fraktion erhielt man 0.8 g (8%) 1,3,7 - Trimethyl - 9 - oxo - tricyclo[3.3.1.0^{2,7}]nonan (14b), Sdp₄₀ 110–112°, das gaschromatographisch (PG, 100°) gereinigt wurde: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.04 (6H, s), 1.11 (3H, s), 1.45 (8H, m, CH₂), 4.45 (1H, m, O=C-H). (Gef.: C, 79.16; H, 10.96. Ber. für C₁₁H₁₈O (166.3): C, 79.46; H, 10.92%).

Umsetzung von 8 mit LiAlH₄. 11.0 g 8 wurden, wie für 1 beschrieben, mit 2.5 g LiAlH₄ reduziert. Ausb.: 10.1 g (91%) 1,5 - Dimethyl - 3 - phenyl - bicyclo[3.3.0]oct - 2 - en - 7 - ol (9d), Schmp. (n-Hexan) 73–74°, als 3:1-Gemisch von endo:exo-Isomer: ¹H-NMR (CCl₄) δ 0.92 (s, endo), 0.95 (s, endo), 0.99 (s, exo), 1.07 (s, exo), 1.6–1.8 (m, CH₂), 2.50 (m, =C-CH₂), 3.7–4.2 (m, O=C-H), 5.48 (m, =C-H), 5.70 (m, =C-H endo), 6.93 (m). (Gef.: C, 84.03; H, 8.73. Ber. für C₁₆H₂₀O (228.3): C, 84.16; H, 8.83%).

Dehydratisierung von 9d. 10.0 g 9d wurden, wie für 3a beschrieben, mit KHSO₄ bei 200° dehydratisiert. Ausb. 5.5 g (59%) eines Gemisches aus 75% 1,5 - Dimethyl - 3 - phenyl - bicyclo[3.3.0]octa - 2,6 - dien (11d) und 25% -2,7-dien (12d), Sdp_{0.4} 97–99°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.00 (s, CH₃ 12d), 1.05 (s, CH₃ 11d und 12d), 1.05 (s, CH₃ 11d und 12d), 2.22 (2H, m, CH₂), 2.50 (2H, m, CH₂), 5.30 (2H, m, =C-H), 5.63 (1H, m, =C-H), 7.00 (m). (Gef.: C, 91.05; H, 8.54. Ber. für C₁₆H₁₈ (210.3): C, 91.37; H, 8.63%).

Umsetzung von 8 mit Methylmagnesiumiodid. Zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 0.8 g Magnesium und 6.8 g Methyljodid in 50 ml Ether, liess man 5.0 g 8 in 50 ml Ether tropfen und hielt 2 hr am Rückfluss. Es wurde, wie für 1 beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt 4.4 g farbloses Öl, das bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 60 × 1.5 cm) mit Ether/Pentan (1:1) 3.1 g (58%) 1,3,5 - Trimethyl - 7 - phenyl - bicyclo[3.3.0]oct - 6 - en - 3 - ol (9e) lieferte, Schmp. (n-Hexan) 95–97°: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.13 (3H, s), 1.27 (6H, s), 1.92 (4H, m, CH₂), 2.60 (2H,

d, J = 1.5 Hz, =C-CH₂), 5.90 (1H, t, J = 1.5 Hz, =C-H), 7.25 (5H, m). (Gef.: C, 83.84; H, 9.00. Ber. für C₁₇H₂₂O (242.4): C, 84.25; H, 9.15%).

Dehydratisierung von 9e. 3.1 g 9e wurden, wie für 3c beschrieben, mit Iod dehydratisiert. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule 60 × 1.5 cm) mit Pentan/Ether (9:1) lieferte 1.5 g (55%) eines Gemisches aus 75% 1,3,5 - Trimethyl - 7 - phenyl - bicyclo[3.3.0]octa - 2,6 - dien (11e) und 25% -2,7-dien (12e), Sdp_{0.6} 120–122°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.03 (s, CH₃ 12e), 1.12 (s, CH₃ 11e und 12e), 1.65 (3H, m, =C-CH₃), 2.24 (2H, m, CH₂), 2.61 (2H, m, CH₂), 5.10 (1H, m, =C-H), 5.83 (1H, m, =C-H), 7.25 (5H, m). (Gef.: C, 90.86; H, 8.98. Ber. für C₁₇H₂₀ (224.3): C, 91.01; H, 8.99%).

Umsetzung von 8 mit p-Methoxyphenylmagnesiumbromid. Zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 1.1 g Magnesium und 8.2 g p-Bromanisol in 50 ml Ether, wurden 6.9 g 8 in 50 ml Ether getropft. Nach 15 hr Kochen am Rückfluss wurde mit wässrigem NH₄Cl zersetzt, vom Ungelösten abfiltriert und die Phasen getrennt. Die Etherphase wurde mit verd. NaOH und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Einengen auf 10 ml erhielt man 2.0 g (20%) 1,5 - Dimethyl - 7 - phenyl - 3 - (4' - methoxy - phenyl) - bicyclo[3.3.0]oct - 6 - en - 3 - ol (9g), Schmp. (Essigsäureäthylester) 178–179°: ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.18 (3H, s), 1.25 (3H, s), 2.21 (2H, mc), 2.35 (2H, mc), 2.82 (1H, dd, J_{gem} = 15 Hz, J = 1.5 Hz), 3.19 (1H, dd, J_{gem} = 15 Hz, J = 1.5 Hz), 3.85 (3H, s), 6.28 (1H, t, J = 1.5 Hz), 6.93 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.3–7.6 (7H, m). (Gef.: C, 82.51; H, 7.77. Ber. für C₂₃H₂₆O₂ (334.4): C, 82.59; H, 7.84%).

Dehydratisierung von 9g. 4.7 g 9g wurden in 50 ml Benzol, wie für 6 beschrieben, mit p-Toluolsulfonsäure dehydratisiert. Nach Chromatographie an Kieselgel (Säule 60 × 1.5 cm) mit Pentan/Ether (9:1) erhielt man 4.3 g (97%) eines Gemisches aus 75% 1,5 - Dimethyl - 3 - phenyl - 7 - (4' - methoxy - phenyl) - bicyclo[3.3.0]octa - 2,6 - dien (11g) und 25% -2,7-dien (12g), Schmp. (CH₃OH) 83–84°: ¹H-NMR (CCl₄) δ 1.12 (s, CH₃ 12g), 1.20 (s, CH₃ 11g und 12g), 2.68 (bs), 3.64 (s), 5.72 (bs), 5.85 (bs), 6.68 (d, J = 8.5 Hz), 6.9–7.4 (m). (Gef.: C, 87.30; H, 7.56. Ber. für C₂₃H₂₄O (316.4): C, 87.30; H, 7.65%).

Umsetzung mit Bis(benzonitril)palladium - dichlorid. 0.5 g eines 3:1-Gemisches von 11c und 12c in 10 ml Benzol wurden mit der Lösung von 1.2 g Bis(benzonitril)palladiumdichlorid¹⁵ in 50 ml Benzol versetzt. Nach Rühren über Nacht wurden 0.7 g (66%) 15c abfiltriert: UV (CH₂Cl₂) 302 (ε 12500), 360 (ε 2810) und 425 nm (ε 940, sh); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.08 (6H, s), 2.08 (2H, d, J = 18 Hz, CH₂exo), 2.22 (3H, s), 3.20 (2H, d, J = 18 Hz, CH₂endo), 5.10 (2H, bs). (Gef.: C, 41.97; H, 5.26; Pd, 31.53. Ber. für C₁₂H₁₈Cl₂Pd (339.6): C, 42.44; H, 5.34; Pd, 31.33%). Zur Suspension von 0.55 g 15c und 1.0 g K₂CO₃ in 25 ml Pentan gab man unter Rühren 25 ml gesättigte wässrige KCN-Lösung. Sobald die gelbe Farbe des Komplexes verschwunden war, trennte man die Pentanphase ab, extrahierte die wässrige Phase mit 50 ml Pentan. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über K₂CO₃ erhielt man 0.25 g (96%) reines 11c. Alle Gemische 11 und 12 lieferten bei entsprechender Behandlung die Kohlenwasserstoffe 11. Diese Pd-Komplexe wurden wegen ihrer geringen Löslichkeit bisher nicht charakterisiert.

Darstellung der Semibullvalene 16a-g. 20 mMol Kohlenwasserstoffgemisch 11/12 wurden in 50 ml CCl₄ mit 7.0 g (40 mMol) N-Bromsuccinimid unter Zusatz von Azoisobutyronitril am Rückfluss gekocht. Sobald die Umsetzung beendet war, wurde das Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Den Rückstand löste man in 100 ml Ether und schüttelte dann 24 hr mit 100 g 0.75% Lithium-amalgam. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile wurde mit Wasser (3 × 100 ml) gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Der nach Abdestillieren des Ethers verbleibende Rückstand wurde an Kieselgel (Säule 60 × 1.5 cm) chromatographiert, wobei bei arylsubstituierten Verbindungen mit Pentan/Ether (20:1), sonst mit Pentan eluiert wurde. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit wurde auf Luftausschluss geachtet. Da die arylsubstituierten Semibullvalene bereits beim Abziehen des Lösungsmittels polymerisierten, wurde zur Aufnahme der NMR-Spektren das Lösungsmittel erst nach Zugabe von 3 ml CCl₄

abgezogen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der so erhaltenen Proben zeigten nur die Signale der Semibullvalene (siehe Tabelle 1).

1,5 - *Dimethyl - tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa - 3,6 - dien (16a)*. Reinigung durch präparative Gaschromatographie (PG, 80°). Ausb. 35%, Sdp_{120} 85°; (Gef.: C, 90.67; H, 9.22. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2): C, 90.85; H, 9.15%).

1,3,5 - *Trimethyl-tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa - 3,6 - dien (16b)*. Reinigung durch präparative Gaschromatographie (PG, 90°). Ausb. 28%, Sdp_{30} 80°; (Gef.: C, 90.07; H, 9.34. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2): C, 90.35; H, 9.65%).

1,3,5,7 - *Tetramethyl - tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa - 3,6 - dien (16c)*. Reinigung durch präparative Gaschromatographie (PG, 100°). Ausb. 15%, Sdp_{25} 80°.^{16,17}

Tetracyclo[4.3.3.0.0^{7,12}]dodeca - 8,10 - dien (17). Reinigung nach Chromatographie an basischem Al_2O_3 (Aktivität IV) (Säule 45×2.5 cm) mit Pentan durch präparative Gaschromatographie (PPG, 110°). Ausb. 40%; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ 1.4–1.6 (8H, m), 4.05 (4H, m), 4.98 (2H, m). MS, *m/e*: 146.1092 (M^+ ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$: 146.1095).

Umsetzung mit N-Phenyltriazolindion. Zu 10 mMol Semibullvalen in 25 ml Aceton wurde unter Rühren und Sauerstoffausschluss bei Raumtemperatur eine 0.12 molare Lösung von N-Phenyltriazolindion in Aceton zugefroren, bis eine rote Farbe bestehen blieb (ca. 0.8 Moläquivalente). Man engte dann auf 10–15 ml ein und filtrierte das ausgefallene polymere Material ab. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand umkristallisiert.

9,10 - *Dimethyl - 4 - phenyl - 2,4,6 - triazatetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{10,13}]trideca - 8,11 - dien - 3,5 - dion (18a)*. Ausb. 12%. Schmp. (Ether) 165°; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.25 (3H, s), 1.72 (3H, t, J = 1.5 Hz), 3.68 (1H, t, J = 9 Hz, H_{13}), 5.10 (2H, bt, J = 9 Hz, H_1, H_7), 5.43 (1H, m, H_9), 5.80 (1H, dd, J = 6 Hz; 1.5 Hz, H_{12}), 6.03 (1H, bd, J = 6 Hz, H_{11}), 2.5 (5H, m). (Gef.: C, 70.54; H, 5.60; N, 14.16. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (307.3): C, 70.34; H, 5.58; N, 13.67%).

9,10,12 - *Trimethyl - 4 - phenyl - 2,4,6 - triazatetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{10,13}]trideca - 8,11 - dien - 3,5 - dion (18b)*. Ausb. 21%. Schmp. (Ether) 179°; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.27 (3H, s), 1.75 (3H, t, J = 1.5 Hz), 1.83 (3H, m), 3.75 (1H, t, J = 9 Hz, H_{13}), 4.92 (1H, bd, J = 9 Hz, H_1), 5.07 (1H, bd, J = 9 Hz, H_7), 5.38 (1H, m, H_9), 5.60 (1H, m, H_{11}), 2.5 (5H, m). (Gef.: C, 69.90; H, 5.93; N, 12.85. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (321.4): C, 71.01; H, 5.96; N, 13.08%).

7,9,10,12 - *Tetramethyl - 4 - phenyl - 2,4,6 - triazatetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{10,13}]trideca - 8,11 - dien - 3,5 - dion (18c)*. Ausb. 55%. Schmp. (Ether) 155–156°; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.27 (3H, s), 1.72 (3H, d, J = 1.5 Hz), 1.77 (3H, s), 1.94 (3H, t, J = 1 Hz), 3.38 (1H, d, J = 9 Hz, H_{13}), 5.03 (1H, bd, J = 9 Hz, H_1), 5.48 (1H, q, J = 1.5 Hz, H_9), 5.66 (1H, m, H_{11}), 2.5 (5H, m). (Gef.: C, 71.38; H, 6.39; N, 12.29. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (335.4): C, 71.62; H, 6.31, N, 12.53%).

4 - *Phenyl - 2,4,6 - triazapentacyclo[8.6.1.0^{2,6}.0^{7,17}.0^{10,15}]heptadeca - 8,15 - dien - 3,5 - dion (19)*. Ausb. 12%. Schmp. (Ether) 134–136°; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.2–2.7 (8H, m), 3.68 (1H, t, J = 9 Hz, H_{17}), 5.04 (2H, bt, J = 9 Hz, H_1, H_7), 5.40 (1H, m, H_{16}), 5.83 (1H, dd, J = 5.5; 2 Hz, H_9), 6.33 (1H, bd, J = 5.5 Hz, H_5), 2.5 (5H, m). (Gef.: C, 71.54; H, 5.57; N, 12.42. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (333.4): C, 72.05; H, 5.74; N, 12.61%).

Diazatriquinacene. Die Suspension von 2.8 mMol Cycloaddukt und 2 g KOH in 100 ml Ethylenglykol wurde unter Schutzgas 16 hr auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man zu 100 ml Eiswasser, das zuvor mit 3 ml konz. HCl versetzt worden war. Man brachte mit konz. NH_3 auf pH 5–6 und fügte 2.5 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinzu. Danach wurde erneut mit NH_3 auf pH 5–6 eingestellt. Nach 3 hr Rühren wurde filtriert, der Niederschlag zu 20 ml konz. wässrigem NH_3 gegeben und die Lösung mit Pentan (4×50 ml) extrahiert. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Pentans erhielt man die Diazatriquinacene jeweils als Flüssigkeit. Die Charakterisierung erfolgte über IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

6,7 - *Dimethyl - 2,3 - diazatriacyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca - 2,5,8 - trien (20a)*. Ausb. 41%; IR (Film) 1545, 1500 ($\text{N}=\text{N}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.29 (3H, s), 1.62 (3H, bs), 2.94 (1H, t, J = 8.5 Hz, H_{10}), 5.54 (3H, m, $\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5$), 5.70 (1H, dd, J = 5; 1.5 Hz, H_9), 5.95 (1H, dd, J = 5; 3 Hz, H_9).

6,7,9 - *Trimethyl - 2,3 - diazatriacyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca - 2,5,8 - trien (20b)*. Ausb. 38%; IR (Film) 1545, 1495 ($\text{N}=\text{N}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.23 (3H, s), 1.59 (3H, d, J = 1 Hz), 2.00 (3H, m), 2.99 (1H, t, J = 8.5 Hz, H_{10}), 5.24 (1H, m, H_9), 5.46 (2H, bd, J = 8.5 Hz, H_1, H_4), 5.54 (1H, m, H_5).

4,6,7,9 - *Tetramethyl - 2,3 - diazatriacyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca - 2,5,8 - trien (20c)*. Ausb. 45%; IR (Film) 1545, 1500 ($\text{N}=\text{N}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.21 (3H, s), 1.50 (3H, s), 1.60 (3H, d, J = 1.5 Hz), 1.97 (3H, m), 2.54 (1H, d, J = 8 Hz, H_{10}), 5.24 (1H, m, H_9), 5.40 (1H, m, H_5), 5.49 (1H, bd, J = 8 Hz, H_1).

12,13 - *Diazatetracyclo[6.5.1.0^{3,8}.0^{11,14}]tetradeca - 2,9,12 - trien (21)*. Ausb. 44%; IR (Film) 1540, 1500 ($\text{N}=\text{N}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0.87–2.53 (8H, m), 2.93 (1H, t, J = 9 Hz, H_{14}), 5.50 (3H, m, $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_{11}$), 5.98 (2H, bs, $\text{H}_9, \text{H}_{10}$).

Pyrolyse der Diazatriquinacene. Proben von 20a–c und 21 wurden in Pyridin- d_5 im NMR-Rohr 7 hr auf 100° erhitzt. Mit Ausnahme bei 20c, wo noch weitere Signale auftraten, wiesen dann die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur die Signale der Semibullvalene 24a,b bzw 25 auf. 25 wurde identifiziert durch Spektrenvergleich.^{2c} Von 20a–c wurden präparative Pyrolysen in n-Heptan (7 hr, 95°) durchgeführt und die gebildeten Semibullvalene gaschromatographisch isoliert. Im Folgenden bezieht sich bei den Nomenklaturnamen die Bezeichnung in den Klammern jeweils auf die Komponente, der im Gleichgewicht $\alpha \rightleftharpoons \beta$ der geringere Anteil zukommt.

4,5(1,2) - *Dimethyl - tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa - 3,6 - dien, 24aa=24ba*. Gaschromatographie: PPG, 80°; $^1\text{H-NMR}$ (CS_2) δ 1.10 (3H, s), 1.68 (3H, bs), 2.53 (1H, t, J = 5 Hz), 3.22 (2H, m), 4.57 (1H, d, J = 4.5 Hz), 4.76 (1H, m), 5.10 (1H, m); MS, *m/e*: 132.0938 (M^+ ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$: 132.0939).

4,5,7(1,2,7) - *Trimethyl - tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa - 3,6 - dien (24ab=24bb)*. Gaschromatographie: OV 101, 70°; $^1\text{H-NMR}$ (CS_2) δ 1.05 (3H, s), 1.58 (3H, bs), 1.62 (3H, bs), 2.46 (1H, t, J = 5 Hz), 2.95 (2H, m), 4.20 (1H, m), 4.75 (1H, m); MS, *m/e*: 146.1098 (M^+ ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$: 146.1096).

1,2,4,7(2,4,5,7) - *Tetramethyl - tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa - 3,6 - dien (24bc=24ac)*. Um die Isomerisierung von 24c zu unterdrücken, wurde in Abänderung der allgemeinen Vorschrift 10 Min. in n-Heptan auf 110° erhitzt. Die präparative Gaschromatographie (OV 101, 90°) lieferte ein Gemisch aus 85% 24c und 15% Isomeren mit exo-Methylengruppen ($^1\text{H-NMR}$: 5.17, 5.30); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ 0.87 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.41 (3H, bs), 1.44 (3H, bs), 2.34 (1H, m, $\text{J}_{\text{vic}} = 3$ Hz), 2.57 (1H, bs), 3.99 (1H, m, $\text{J}_{\text{vic}} = 3$ Hz), 4.53 (1H, bs). MS, *m/e*: 160.1251 (M^+ ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$: 160.1252).

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

LITERATUR

- ¹H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 183 (1966). Weitere Synthesen: J. Meinwald und D. Schmidt, *Ibid.* **91**, 5877 (1969); H. E. Zimmerman, J. D. Robbins und J. Schantl, *Ibid.* **91**, 5878 (1969); L. A. Paquette, *Ibid.* **92**, 5765 (1970); R. Askani, *Tetrahedron Letters* 3349 (1970); R. M. Moriarty, C.-L. Yeh und N. Ishibi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3085 (1971); R. Malherbe, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2845 (1973); M. Rull, F. Serratos und J. Vilarrasa, *Tetrahedron Letters* 4549 (1977); N. J. Turro, J.-M. Liu, H. E. Zimmerman und R. E. Factor, *J. Org. Chem.* **45**, 3511 (1980).
- ^{2a}A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2887 (1974); ^{2b}R. D. Miller und C. S. Yannoni, *Ibid.* **102**, 7396 (1980); Alkyl: ^{2c}D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, *Ibid.* **96**, 7465 (1974); ^{2d}L. A. Paquette, R. E. Wingard und R. K. Russell, *Ibid.* **94**, 4739 (1972); ^{2e}R. E. Wingard, R. K. Russell und L. A. Paquette, *Ibid.* **96**, 7474 (1974); ^{2f}L. A. Paquette und R. L. Burson, *Tetrahedron* **34**, 1307 (1978); Nitril: ^{2g}K. Saito und M. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **48**, 2334 (1975); ^{2h}L. A. Paquette und W. E. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2910 (1976). Halogene: ²ⁱR. Askani und H. Sönmez, *Tetrahedron Letters* 1751 (1973); siehe auch ref. 2c; ^{2j}P. M. Kwantes, R. F. Schmitz, C. Boutkan und G. W. Klumpp, *Tetrahedron Letters* 3237 (1978); Alkoxy: ^{2k}R. W. Hoffmann, N.

- Hanel, F. Frickel, M. Kempf und H. Kessler, *Chem. Ber.* **112**, 2894 (1979); Sonstige: ¹R. Askani und R. Kirsten, *Tetrahedron Letters* 1491 (1979).
- ^{3a}L. A. Paquette, R. K. Russell und R. E. Wingard, *Tetrahedron Letters* 1713 (1973); ^bL. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russell und M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5414 (1974); ^cR. K. Russell, R. E. Wingard und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7483 (1974).
- ⁴R. M. Moriarty, C.-L. Yeh und K. C. Ramey, *Ibid.* **93**, 6709 (1971); R. M. Moriarty, C.-L. Yeh, E. L. Yeh und K. C. Ramey, *Ibid.* **94**, 9229 (1972); D. Ehntholt, A. Rosan und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.* **56**, 315 (1973); R. Aumann, *Ibid.* **66**, C6 (1974).
- ⁵L. A. Paquette, G. H. Birnberg, J. Clardy und B. Parkinson, *Chem. Soc. Chem. Comm.* 129 (1973).
- ⁶R. M. Moriarty und C.-L. Yeh, *Tetrahedron Letters* 383 (1972).
- ⁷R. Criegee und H. Korber, *Liebigs Ann. Chem.* **756**, 95 (1972).
- ⁸R. Criegee und R. Askani, *Angew. Chem.* **80**, 531 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 537 (1968); J. M. Bollinger und G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3380 (1969); F. A. L. Anet und G. E. Schenk, *Tetrahedron Letters* 4237 (1970).
- ^{9a}Y. C. Toong, W. T. Borden und A. Gold, *Ibid.* 1549 (1975); ^bR. Askani und M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **109**, 1887 (1976).
- ¹⁰Vorläufige Mitteilungen: R. Askani, *Tetrahedron Letters* 447 (1971); R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall, *Ibid.* 3891 (1976).
- ¹¹U. Weiss und J. M. Edwards, *Ibid.* 4885 (1968); S. Yang-Lan, M. Mueller-Johnson, J. Oehldrich, D. Wichman und J. M. Cook, *J. Org. Chem.* **41**, 4053 (1976); A. Gawish, J. M. Cook und U. Weiss, *Tetrahedron Letters* **22**, 211 (1981).
- ¹²J. E. Baldwin und M. S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 3976 (1971).
- ¹³R. W. Weber und J. M. Cook, *Can. J. Chem.* **56**, 189 (1978).
- ¹⁴Monodeuteriertes 11b/12b: A. B. Crow und W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6666 (1979).
- ¹⁵M. S. Kharasch, R. C. Seyler und F. R. Mayo, *Ibid.* **60**, 882 (1938).
- ¹⁶H. E. Zimmerman und H. J. Iwamura, *Ibid.* **92**, 2015 (1970).
- ¹⁷D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer, *Angew. Chem.* **92**, 464 (1980); *Angew. Chem. internat. Edit.* **19**, 456 (1980).