

ein. Die Mischung wird weitere 5 min unter Rückfluß erhitzt und danach unter Eiskühlung mit 30 ml Wasser versetzt. Man wäscht die Ätherphase zweimal mit 20 ml Wasser, schüttelt das Waschwasser (um Verluste zu vermeiden) mit 20 ml Äther aus und trocknet die vereinigten Lösungen über  $\text{MgSO}_4$ . Daraufhin wird der Äther über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und dann das Produkt unter Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Ausbeute: 3,5 g (80 %) orangefarbenes Oxepin-Benzoloxid vom  $K_p = 27^\circ\text{C}/14$  Torr ( $38^\circ\text{C}/30$  Torr),  $n_D^{20} = 1,5163$ . Die Substanz ist in einer mit Alkali behandelten Apparatur bei Normaldruck destillierbar,  $K_p = 127^\circ\text{C}$ .

### 2,7-Dimethyloxepin

Eine Lösung von 20 g (70 mmol) 4,5-Dibrom-1,2-epoxy-1,2-dimethylcyclohexan (28) (aus 1,2-Epoxy-1,2-dimethylcyclohex-4-en<sup>[97]</sup> mit Brom in Methylenchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$ ,  $F_p = 85-86^\circ\text{C}$ ) in 30 ml Äther wird unter Rühren zu einer Suspension von 14 g (260 mmol) Natriummethylat in 30 ml siedendem Äther gegeben. Man erhitzt die Reaktionsmischung noch 2 Std. unter Rückfluß, kühlt danach mit Eis und versetzt mit 50 ml Wasser. Aufarbeitung analog der des Oxepin-Benzoloxids. Ausbeute: 7,3 g (84 %) gelborangefarbenes 2,7-Dimethyloxepin,  $K_p = 49-49,5^\circ\text{C}/11$  Torr,  $n_D^{20} = 1,5045$ .

[97] W. Hüchel u. U. Wörffel, Chem. Ber. 88, 338 (1955).

Zu einer Suspension von 25 g (220 mmol) Kalium-tert.butylat in 225 ml wasserfreiem Äther läßt man bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren innerhalb 1 Std. eine Lösung von 14,8 g (50 mmol) 5,6-Dibrom-8,9-epoxy-4,7-dihydroindan (51), mit  $n = 3$ , (aus 8,9-Epoxy-4,7-dihydroindan<sup>[98]</sup> mit Brom in Methylenchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$ ;  $F_p = 87-88^\circ\text{C}$ ) in 150 ml wasserfreiem Äther zutropfen. Man rührt die Mischung 5 Std. bei Raumtemperatur, dann 15 min bei  $40^\circ\text{C}$  und versetzt danach unter Eiskühlung mit 40 ml 2 N KOH. Die Ätherphase wird, da das Produkt in neutralem Medium gegen Wasser nicht beständig ist, zweimal mit 40 ml 2 N KOH gewaschen und schließlich in der üblichen Weise weiterverarbeitet. Man erhält 5,7 g (Ausb. 85 %) 8,9-Indanoxid als farblose Flüssigkeit,  $K_p = 30-31^\circ\text{C}/0,4$  Torr,  $n_D^{20} = 1,5255$ .

*Anerkennung und Dank für begeisterte Mitarbeit gebührt den Herren Dr. M. Biskup, Dipl.-Chem. R. Schubart, Dr. W. A. Böll, Dr. M. Wiesel, Dipl.-Chem. F.-G. Klärner und Dr. R. Sundermann. Herrn Dr. H. Friebohn, Freiburg, sind wir für die Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die großzügige Förderung des Arbeitsprogramms gedankt.*

Eingegangen am 9. Februar 1967 [A 572]

[98] E. Giovannini u. H. Wegmüller, Helv. chim. Acta 41, 933 (1958).

## Das Norcaradien-Problem

VON G. MAIER<sup>[\*]</sup>

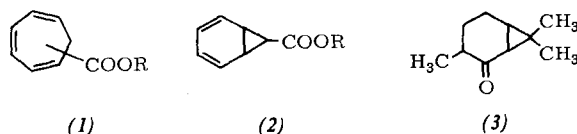
*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor R. Criegee, in Dankbarkeit zum 65. Geburtstag*

*Verbindungen mit Norcaradienstruktur sind stabil, wenn eine der Doppelbindungen des Norcaradiens gleichzeitig einem Benzolring angehört oder die C-Atome 1 und 6 durch eine Brücke in ihrer Lage festgehalten werden. Ein ähnlicher, die Norcaradien-Form begünstigender Effekt wird durch den Einbau von Stickstoffatomen in 3- und 4-Stellung bewirkt. Das Cycloheptatrien und die meisten einfach substituierten Tropilidene liegen ausschließlich in der monocyclischen Trien-Form vor. In einigen Fällen ist es gelungen, ein valenztautomer Gleichgewicht zwischen dem Norcaradien- und dem Cycloheptatrien-Ringsystem nachzuweisen. Eine nichtklassische Stabilisierung von Verbindungen mit Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Struktur im Sinne eines aromaten-ähnlichen „Homo-benzols“ ist – sofern überhaupt vorhanden – nur sehr schwach ausgeprägt.*

### I. Einleitung

Einer Anregung seines Lehrers Curtius<sup>[1]</sup> folgend versuchte Buchner<sup>[2-10]</sup>, die bei der thermischen Zersetzung von Diazoessigester in Benzol entstehenden Produkte aufzuklären. Er fand ein Gemisch von Estern („Buchnerester“), das neben drei stellungsisomeren

Cycloheptatrien-carbonsäureestern (1) den Bicyclo-[4.1.0]hepta-2,4-diencarbonsäureester (2) zu enthalten schien ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ).



[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2377 (1885).

[2] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2637 (1888).

[3] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 106 (1896).

[4] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 632 (1897).

[5] E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 402 (1898).

[6] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2241 (1898).

[7] E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2247 (1898).

[8] W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 684 (1900).

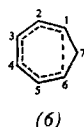
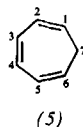
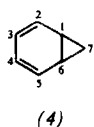
[9] W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 982 (1901).

[10] C. Harries, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1843 (1917).

Der Ester (2), welcher bei der Photolyse des Diazoessigesters in Benzol als einziges Produkt entsteht<sup>[11,12]</sup>, kann als ein Drei-, Sechs- oder Siebenringderivat betrachtet werden. Für alle drei Ringsysteme wurden chemische Beweise erbracht. Die Oxidation der (2) zugrundeliegenden Carbonsäure mit Kaliumpermanganat gab *trans*-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure<sup>[9]</sup>, das aus (2) mit Ammoniak erhältliche Amid lieferte mit konz. Schwefelsäure Phenyllessigsäure<sup>[9]</sup>, und schließlich konnte der Ester (2) in drei isomere Cycloheptatrien-carbonsäureester umgewandelt werden<sup>[5,7]</sup>. Zur Erinnerung an die durch von *Baeyer*<sup>[13]</sup> aufgeklärte Struktur des Carons (3) bekam das dem Ester (2) zugrundeliegende Kohlenstoffgerüst (4) den Namen Norcaradien.

Die Struktur der Siebenringester (1) wurde durch Verseifung und Reduktion zu der unabhängig aus Suberon dargestellten Cycloheptancarbonsäure sichergestellt<sup>[6]</sup>.

Während das unsubstituierte Norcaradien (4) nicht bekannt war, gelang es *Willstätter*<sup>[14]</sup>, aus Cycloheptanon auf übersichtlichem Wege das zum Norcaradien isomere Cycloheptatrien (5) darzustellen, welches sich als identisch mit dem von *Ladenburg*<sup>[15]</sup> aus Atropin erhaltenen „Tropiliden“ erwies.



Beide, das Norcaradien- und das Cycloheptatrien-Ringsystem, waren demnach scheinbar existenzfähig und schienen keine Tendenz zu zeigen, spontan ineinander überzugehen. Erst beim Erhitzen<sup>[5-7,9]</sup> oder unter der Einwirkung von Basen<sup>[4,6,9]</sup> sollten Verbindungen vom Norcaradien-Typ, z.B. der Ester (2), unter Sprengung des Dreirings in Cycloheptatrien-Derivate übergehen.

Diese Vorstellung wurde in der Folgezeit allgemein als richtig anerkannt. Erste Zweifel traten auf, als *Meerwein*<sup>[16]</sup> und *Doering*<sup>[17,18]</sup> die Photolyse von Diazoethan in Benzol untersuchten. Während *Meerwein* das Reaktionsprodukt aufgrund von Hydrierungsversuchen als ein Gemisch von Cycloheptatrien und Norcaradien ansah, war nach *Doering* neben wenig Toluol ausschließlich Cycloheptatrien entstanden, während in Analogie zur Bildung von (2) aus Benzol und Diazoessigestern das Norcaradien (4) hätte entstehen müssen. *Doering* wiederholte die Experimente von *Buchner* und

fand<sup>[19]</sup> (s. auch<sup>[20,21]</sup>), daß alle Buchnerester das gleiche Grundgerüst besitzen und als die vier stellungs-isomeren Cycloheptatrienester aufzufassen sind. *Buchner* hatte demnach gar kein Norcaradienderivat in Händen.

## II. Problemstellung

Für die Beziehungen zwischen dem Norcaradien- und dem Cycloheptatrien-Ringsystem kann man prinzipiell drei Grenzfälle diskutieren:

- Es sind sowohl Verbindungen mit Norcaradien- als auch mit Cycloheptatrien-Struktur existenzfähig. Diese sind als eigenständige Individuen zu betrachten. Die beiden Systeme sind durch eine so hohe Energiebarriere getrennt, daß eine gegenseitige Umwandlung nicht möglich ist.
- Zwischen Norcaradien und Cycloheptatrien besteht ein valenztautomerer Gleichgewicht, wie es für das System Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien / Cycloocta-1,3,5-trien schon länger bekannt ist<sup>[22]</sup>.
- Das Norcaradien ist als eine pseudoaromatische, eben gebaute Verbindung zu betrachten<sup>[19]</sup>, bei der die 1,6-Bindung völlig entkoppelt ist und durch Überlappung der an den C-Atomen 1 und 6 vorhandenen Orbitale mit denen der beiden Doppelbindungen ein „Homobenzol“ (6)<sup>[23]</sup> gebildet wird. Die Strukturen (4) und (5) wären dann, gleiche Abstände und Winkel vorausgesetzt, als mesomere Grenzstrukturen des Resonanzhybrids (6) zu betrachten.

Anhand der bis 1960 erschienenen Arbeiten konnten für alle drei Möglichkeiten gewichtige Argumente angeführt werden. Für den Fall a) sprachen Ergebnisse der katalytischen Hydrierung<sup>[11,16]</sup> (s. auch<sup>[24]</sup>). Danach nehmen Verbindungen mit vermeintlicher Norcaradien-Struktur nur zwei, solche mit Cycloheptatrien-Struktur dagegen drei mol Wasserstoff auf. Die aus dem Ester (2) beim Verseifen entstehende Säure gab mit Brom ein Tetrabromid, das gegen Permanganat stabil war<sup>[9]</sup>. Auch die Ozonisierung von (2), bei der ein Diozonid entstehen soll, sprach für die Norcaradien-Struktur<sup>[25]</sup>. Die NMR-Spektren von Tropiliden und dessen einfachen Substitutionsprodukten wiesen dagegen auf eine Cycloheptatrien-Struktur hin<sup>[26]</sup>.

Als Beweis für das Vorliegen eines valenztautomeren Gleichgewichts (Fall b) konnte gewertet werden, daß Verbindungen, denen mit Sicherheit eine Cyclohepta-

[11] G. O. Schenk u. H. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 (1953).

[12] W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960).

[13] A. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 3, 2796 (1896).

[14] R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. 317, 204 (1901).

[15] A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 217, 74 (1883); Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 2126 (1881).

[16] H. Meerwein, H. Disselnkötter, F. Rappen, H. v. Rintelen u. H. van de Vloed, Liebigs Ann. Chem. 604, 151 (1957).

[17] W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 72, 2305 (1950).

[18] W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 75, 257 (1953).

[19] W. v. E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain u. R. B. Williams, J. Amer. chem. Soc. 78, 5448 (1956).

[20] C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 582, 163 (1953).

[21] K. Alder, H. Jungen u. K. Rust, Liebigs Ann. Chem. 602, 94 (1957).

[22] A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[23] S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 81, 6524 (1959).

[24] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 87, 1149 (1965).

[25] F. L. J. Sixma u. E. Destilleux, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 173 (1953).

[26] E. J. Corey, H. J. Burke u. W. A. Remers, J. Amer. chem. Soc. 77, 4941 (1955).

trien-Struktur zuzuordnen war, bei manchen Reaktionen, z.B. der Diels-Alder-Synthese [11, 21, 27–29], in der bicyclischen Form reagierten. Die Alternative, daß der Übergang in das bicyclische System erst unter dem Einfluß des angreifenden Agens erfolgt, ist dabei jedoch nicht auszuschließen [30]. Diese Anschauung wird dadurch gestützt, daß Enolester des Eucarvons, die nach den NMR-Spektren monocyclisch sein müssen, bei der Ozonolyse in guter Ausbeute Caronsäure geben [31].

Die NMR-Spektren der Buchnerester und die aus Hydrierungswärmen ermittelte Stabilisierungsenergie des Tropolidens von rund 7 kcal/mol (bezogen auf die Hydrierungswärme von Cyclohepten) [32, 33] führten Doering zur Annahme der pseudoaromatischen Struktur (6) (Fall c). Diese Vorstellung läßt sich gut in das von Winstein stammende Konzept der Homoaromatizität [23, 34] einordnen.

Eine zusätzliche Stütze erfuhre diese Anschauung durch die Analyse der Schwingungsspektren des Tropolidens, die ebenfalls für eine ebene, quasiaromatische Struktur spricht, jedoch nicht ausschließt, daß die Methylengruppe ein wenig aus der Ringebene herausragt [35]. Eine Entscheidung zwischen den genannten Alternativen kann nur getroffen werden, wenn nicht nur die Grobstruktur der hier interessierenden Verbindungen sichergestellt ist, sondern auch die eventuell vorhandenen Beziehungen zwischen den Valenztautomeren geklärt sind. Das Ausmaß der Delokalisierung der 1,6-Bindung bei Verbindungen mit Norcaradien-Struktur – oder der Grad der 1,6-Überlappung bei Substanzen mit dem Cycloheptatrien-Ringgerüst – müßte ebenfalls bekannt sein.

### III. Über das System Norcaradien/Cycloheptatrien

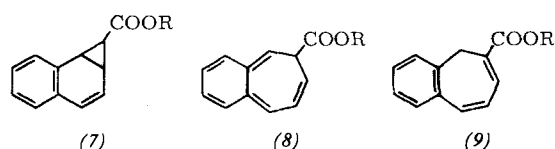
Eine sichere Aussage wäre am leichtesten zu erhalten, wenn ein System bekannt wäre, bei welchem sowohl die monocyclische Cycloheptatrien- als auch die bicyclische Norcaradien-Form existenzfähig ist und beide in genügender Konzentration vorliegen, um direkt untersucht werden zu können. Dies war aber bis vor kurzem nicht der Fall. Vielmehr zeigten neuere Untersuchungen, daß Cycloheptatrien und seine einfachen Substitutionsprodukte ausschließlich monocyclisch vorliegen.

- [27] E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter u. H. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 61, 1057 (1939).  
 [28] K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953).  
 [29] K. Alder, K. Kaiser u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 602, 80 (1957).  
 [30] R. Huisgen u. G. Juppe, Chem. Ber. 94, 2332 (1961).  
 [31] E. J. Corey, H. J. Burke u. W. A. Remers, J. Amer. chem. Soc. 78, 180 (1956).  
 [32] R. B. Turner, W. R. Meador, W. v. E. Doering, L. H. Knox, J. R. Mayer u. D. W. Wiley, J. Amer. chem. Soc. 79, 4127 (1957).  
 [33] J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky u. E. A. Smith, J. Amer. chem. Soc. 61, 1868 (1939).  
 [34] S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3244 (1961).  
 [35] M. V. Evans u. R. C. Lord, J. Amer. chem. Soc. 82, 1876 (1960).

Verbindungen mit intakter Norcaradienstruktur konnten nur unter Anwendung besonderer Kunstgriffe erhalten werden, entweder indem eine der beiden Doppelbindungen des Norcaradiens in einen aromatischen Ring einbezogen wurde, oder dadurch, daß die Kohlenstoffatome 1 und 6 mit einem zusätzlichen Ring überbrückt wurden.

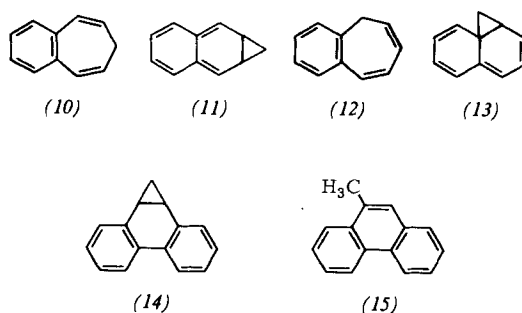
#### a) Benzoderivate

Schon Buchner [36] hatte gefunden, daß die Zersetzung von Diazoessigester in Naphthalin zum Addukt (7) führt [30, 37]. Beim Übergang in das Cycloheptatrien-Derivat (8) muß der Benzolring entaromatisiert werden. Die Isomerisierung gelingt deshalb erst bei hohen



Temperaturen. Bei der Rückaromatisierung geht (8) dann unter Wasserstoffverschiebung, die wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend ist, irreversibel in (9) über [30, 38].

Umgekehrt sollte, wenn eine der Doppelbindungen des Cycloheptatriens gleichzeitig einem Benzolring angehört, ausschließlich die Trienform zu finden sein. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Benzocycloheptatriene (10) und (12) [39] sich nicht in die Norcaradienderivate (11) bzw. (13) umwandeln, denn hierbei müßte wiederum aus einem benzoiden ein chinoider Ring gebildet werden. Vielmehr isomerisieren Verbindungen des Typs (11) oder (13) spontan zu den Benzocycloheptatrienen [40].



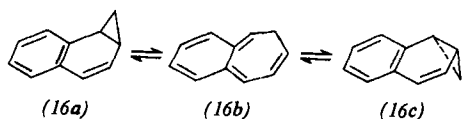
Besonders stabil gegen Isomerisierung zum Cycloheptatriensystem sollte das Dibenzo-norcaradien (14) sein. Beim Erhitzen von (14) entsteht tatsächlich nicht Dibenzo-cycloheptatrien, sondern in einer Ausweichreaktion 9-Methylphenanthren (15) [38, 41, 55]. Der

- [36] E. Buchner u. S. Hediger, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3502 (1903).  
 [37] W. v. E. Doering u. M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).  
 [38] E. Müller, H. Fricke u. H. Kessler, Tetrahedron Letters 1964, 1525.  
 [39] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).  
 [40] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 87, 652 (1965).  
 [41] C. R. Ganellin, Tetrahedron Letters 1964, 2919.

leichte Übergang in das Phenanthrenderivat wird auch dadurch bekundet, daß (14) bei Belichtung die Methylengruppe auf Olefine zu übertragen vermag<sup>[42]</sup>. Das Addukt von Dichlorcarben an 9-Methoxyphenanthren gibt beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylchlorid ein Dibenzochlortropon<sup>[43]</sup>. Die hier skizzierten Gesetzmäßigkeiten werden durch das Verhalten der Addukte von Methylen an Anthracen<sup>[44]</sup> bestätigt.

Es sind bis heute mehrere höher anellierte aromatische Verbindungen in Benzo-norcaradiene übergeführt worden. Am häufigsten wird die thermische Zersetzung von Diazoessigester in Gegenwart der entsprechenden Aromaten angewendet<sup>[30, 36, 37, 41, 45–53]</sup> (s. auch<sup>[40]</sup>), die manchmal sogar bei Heterocyclen gelingt<sup>[46, 54]</sup>. Auch die photolytische<sup>[37]</sup> oder die durch Kupfersalze katalysierte<sup>[38, 41, 44, 52, 55]</sup> Zersetzung von Diazoverbindungen, bei aktivierten Aromaten auch die Addition von Dihalogencarben<sup>[43]</sup>, führt zum Erfolg. Auf die Frage, ob das Norcaradien mit dem Cycloheptatrien-Ringsystem in einem valenztautomeren Gleichgewicht steht, können diese Verbindungen keine Auskunft geben. Der ankondensierte Benzolring vermag jeweils ein Tautomeres so stark zu stabilisieren, daß ein Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen nicht festgestellt werden kann.

Die Benzonorcaradiene geben auch keinen Hinweis auf eine merkliche Delokalisierung der 1,6-Bindung des Norcaradiens. Diese müßte eine Einebnung zur Folge haben, und im Extremfall dürften die beiden geminalen Cyclopropanprotonen im NMR-Spektrum nur als ein Signal erscheinen. Dies ist aber nicht der Fall. Lage und Aufspaltung der Cyclopropanprotonen im Addukt von Methylen und Naphthalin<sup>[37]</sup> sprechen eindeutig für Struktur (16a)  $\equiv$  (16c)<sup>[56]</sup>. Die beiden

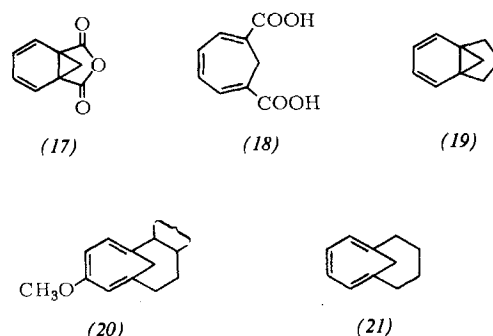


geminalen Cyclopropanprotonen in (16a) geben eine einheitliche Bande, wenn die Substanz auf 180 °C erhitzt wird. Dieser Befund wird als Beweis dafür gewer-

tet, daß sich ein valenztautomeres Gleichgewicht zwischen den Formen (16a), (16b) und (16c) einstellt. Ein Gleichgewicht dieser Art wird auch bei einem Derivat von (16a) diskutiert<sup>[57]</sup>. Die für diese Reaktion gefundene Aktivierungsenergie von 19,4 kcal/mol<sup>[56]</sup> scheint überraschend klein, wenn man bedenkt, daß bei der Bildung von (16b) der aromatische Zustand eines Benzolrings aufgehoben werden muß.

## b) Überbrückte Systeme

Das von Eschenmoser<sup>[58]</sup> in Fortsetzung seiner Colchicin-Synthese<sup>[59]</sup> dargestellte Anhydrid (17) und der von Vogel<sup>[60]</sup> beschriebene Kohlenwasserstoff (19) sind Beispiele für eine andere, sehr elegante Methode zur Fixierung der Norcaradienstruktur. Hierbei werden die beiden Kondensationsstellen des Norcaradiens durch einen zusätzlichen Fünfring in ihrer Lage festgehalten. Im Gegensatz zu ihrem Anhydrid (17) liegt die Dicarbonsäure ausschließlich in der monocyclischen Form (18) vor. Verbindungen mit einer



Sechsringbrücke, z.B. (20)<sup>[61, 62]</sup>, (21)<sup>[63]</sup> oder Derivate<sup>[64]</sup> hiervon, müssen aber bereits als Derivate des Cycloheptatriens aufgefaßt werden.

Allen durch eine Brücke stabilisierten Norcaradienderivaten ist gemeinsam, daß die beiden geminalen Dreiringprotonen nicht identisch sind und im NMR-Spektrum bei sehr unterschiedlichen  $\tau$ -Werten erscheinen, wobei dem *endo*-ständigen der hohe  $\tau$ -Wert zugeordnet werden muß (s. Abschnitt IVc). Auch der Betrag der Kopplung zwischen den Methylenprotonen läßt eine Aussage zu. Während sie bei Norcaradienderivaten bei 3–5 Hz liegt, beträgt sie bei Cycloheptatrienen 7–12 Hz<sup>[60–71]</sup>. Zudem lassen sich die UV-Spektren<sup>[60–71]</sup>

[42] D. B. Richardson, L. R. Durrett, J. M. Martin, W. E. Putnam, S. C. Slaymaker u. I. Dvoretzky, J. Amer. chem. Soc. 87, 2763 (1965).

[43] W. E. Parham, D. A. Bolon u. E. E. Schweizer, J. Amer. chem. Soc. 83, 603 (1961).

[44] E. Müller u. H. Kessler, Liebigs Ann. Chem. 692, 58 (1966).

[45] G. M. Badger, J. W. Cook u. A. R. M. Gibb, J. chem. Soc. (London) 1951, 3456.

[46] G. M. Badger u. B. J. Christie, J. chem. Soc. (London) 1958, 1179.

[47] M. J. S. Dewar u. C. R. Ganellin, J. chem. Soc. (London) 1959, 3139.

[48] R. Huisgen u. G. Juppe, Tetrahedron 15, 7 (1961).

[49] G. Juppe u. R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 646, 1 (1961).

[50] T. V. Domarev-Mandel'shtam u. K. K. Preobrazhenskii, Ž. obšč. Chim. 33, 3774 (1963); Chem. Abstr. 60, 7962 (1964).

[51] G. E. Hall u. J. P. Ward, Tetrahedron Letters 1965, 437.

[52] E. Müller u. H. Kessler, Tetrahedron Letters 1965, 2673.

[53] V. Boekelheide u. C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 3950 (1966).

[54] D. Sullivan u. R. Pettit, Tetrahedron Letters 1963, 401.

[55] E. Müller, H. Kessler u. H. Suhr, Tetrahedron Letters 1965, 423.

[56] E. Vogel, D. Wendisch u. W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 443 (1964).

[57] E. Vogel, R. Erb, G. Lenz u. A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965).

[58] R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 46, 1893 (1963).

[59] J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 44, 540 (1961).

[60] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. V. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.

[61] L. H. Knox, E. Velarde u. A. D. Cross, J. Amer. chem. Soc. 85, 2533 (1963).

[62] L. H. Knox, E. Velarde u. A. D. Cross, J. Amer. chem. Soc. 87, 3727 (1965).

[63] E. Vogel, W. Maier u. J. Eimer, Tetrahedron Letters 1966, 655.

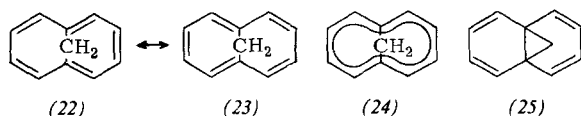
[64] E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Letters 1966, 1569.

[65] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

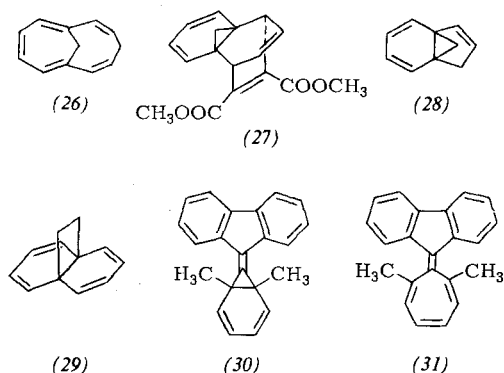
[66] W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965).

und die  $^{13}\text{CH}$ -Kopplungskonstanten<sup>[65,72]</sup> zum Konstitutionsbeweis heranziehen.

Ein interessantes überbrücktes System ist das von *Vogel* synthetisierte 1,6-Methano-cyclodecapentaen (1,6-Methano[10]annulen) (22)<sup>[73]</sup>. Alle Eigenschaften dieser Verbindung<sup>[72]</sup>, insbesondere das NMR-Spektrum, das acht Protonen im Bereich aromatischer Wasserstoffatome bei  $\tau = 2,5\text{--}3,2$  und ein scharfes Singulett bei  $\tau = 10,5$  aufweist und als Kriterium für das Auftreten eines Ringstroms gelten kann, sprechen dafür, daß die Verbindung am besten durch die beiden Grenzformen (22) und (23) oder das Formelbild (24) beschrieben wird. Die chemischen Eigenschaften, die  $^{13}\text{CH}$ -Kopplungskonstante der Methylengruppe, das UV-Spektrum und die Röntgenstrukturanalyse der Methano-cyclodecapentaen-2-carbonsäure<sup>[74]</sup>, die ergab, daß der Perimeter zwar nicht ganz eben ist, aber lokalisierte Einfach- und Doppel-Bindungen sicher auszuschließen sind, stehen im Einklang mit dieser Struktur.



Es gibt keine Anhaltspunkte für das Auftreten eines valenztautomeren Gleichgewichts mit der Norcaradienform (25). Das gleiche gilt auch für die Substitutionsprodukte von (22)<sup>[64,65,68,70,72,75]</sup>, das *anti*-1,6; 8,13-Bismethano[14]annulen<sup>[67]</sup> und den Kohlenwasserstoff (26)<sup>[66]</sup>. Dagegen liegen das Addukt von (22) mit Acetylendicarbonsäurediester [(27)]<sup>[67]</sup> sowie Verbindung (28)<sup>[69,71]</sup> in der Norcaradienform vor.



[67] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, *Angew. Chem.* 78, 642 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 603 (1966).

[68] E. Vogel, W. Schröck u. W. A. Böll, *Angew. Chem.* 78, 753 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 732 (1966).

[69] W. Grimme, M. Kaufhold, U. Dettmeier u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 78, 643 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 604 (1966).

[70] W. A. Böll, *Angew. Chem.* 78, 755 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 733 (1966).

[71] P. Radlick u. W. Rosen, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3461 (1966).

[72] E. Vogel u. W. A. Böll, *Angew. Chem.* 76, 784 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 642 (1964).

[73] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964).

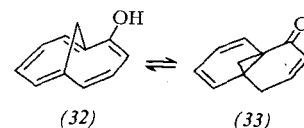
[74] M. Dobler u. J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta* 48, 1429 (1965).

[75] E. Vogel, F. Weyres, H. Lepper u. V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* 78, 754 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 732 (1966).

Auch das zu (22) homologe Vierring-Derivat (29) besitzt, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, die tricyclische Konstitution<sup>[63,76]</sup>.

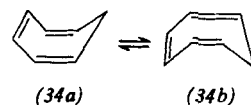
Die Existenz des Methylen-norcaradien-Derivats (30)<sup>[77]</sup>, das auch beim Erhitzen auf 275 °C nicht zu (31) zu isomerisieren ist, zeigt an, daß Norcaradienstrukturen außer durch einen „Klammereffekt“ auch durch andere sterische Einflüsse stabilisiert werden können.

Ein Gleichgewicht zwischen Verbindungen mit Cycloheptatrien- und Norcaradienstruktur, verbunden mit einer Tautomerisierung, wurde zwischen dem Alkohol (32) und dem Keton (33)<sup>[68]</sup> gefunden.



### c) System Norcaradien/Cycloheptatrien (unsubstituiert)

Das Tropiliden (Cycloheptatrien) besitzt eindeutig die monocyclische Struktur (5). Hydrierung gibt Cycloheptan<sup>[24]</sup>, Oxidation mit  $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$  liefert Tropone<sup>[78]</sup>. Besonders instruktiv ist das NMR-Spektrum. Dieses zeigt bei Zimmertemperatur für die beiden Methylenwasserstoffatome nur ein Triplett-Signal, was als Beweis für eine planare Struktur des Cycloheptatriens angesehen werden könnte. Außer der Kopplungskonstante für die geminalen Methylenprotonen können auch die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen zum Strukturbeweis herangezogen werden<sup>[79,80]</sup>. Beide Methoden sprechen für die monocyclische Struktur. Das NMR-Spektrum ist temperaturabhängig; bei -140 °C treten für die Methylenprotonen getrennte Signale auf<sup>[81,82]</sup>. Damit ist sichergestellt, daß das Cycloheptatrien die Wannenform (34) besitzt und einer schnellen Ringinversion (34a)  $\rightleftharpoons$  (34b) unterliegt.



Für die Wannenform des Cycloheptatriens sprechen auch IR-spektroskopische Befunde am [7-D]-Cycloheptatrien<sup>[83]</sup>, das Mikrowellen-Spektrum des Cycloheptatriens<sup>[84]</sup> und die

[76] J. J. Bloomfield u. J. R. S. Irelan, *Tetrahedron Letters* 1966, 2971.

[77] H. Prinzbach, U. Fischer u. R. Cruse, *Angew. Chem.* 78, 268 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 252 (1966).

[78] T. Nozoe, T. Mukai, T. Tezuka u. K. Osaka, *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi)* 84, 662 (1963).

[79] J. B. Lambert, L. J. Burham, P. Lepoutere u. J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3896 (1965).

[80] H. Günther u. H. H. Hinrichs, *Tetrahedron Letters* 1966, 787; H. Günther, *Z. Naturforsch.* 20b, 948 (1965).

[81] F. A. L. Anet, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 458 (1964).

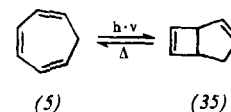
[82] F. R. Jensen u. L. A. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 956 (1964).

[83] C. La Lau u. H. de Ruyter, *Spectrochim. Acta* 19, 1559 (1963).

[84] S. S. Butcher, *J. chem. Physics* 42, 1883 (1965).

für das [D]-Cycloheptatrien typischen thermischen<sup>[85,86]</sup> und photochemischen<sup>[87,88]</sup> transanularen Wasserstoffverschiebungen. Der absolute Beweis wird durch Elektronenbeugungsaufnahmen erbracht<sup>[89]</sup>. Im Molybdän-tricarbonyl-Komplex des Cycloheptatriens besitzt der Siebenring nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[90]</sup> eine ähnliche Wannenform, wobei die sechs ungesättigten Kohlenstoffatome aber nahezu in einer Ebene liegen. Im Gegensatz zur gewinkelten Struktur des Cycloheptatriens wird, analog zum eben gebauten Tropylium-Ion<sup>[91-94]</sup>, auch für das Tropyli-Radikal<sup>[95,96]</sup> und das Anion des Tropolidens<sup>[97-99]</sup> eine hochsymmetrische Struktur gefunden.

Ein valenztautomerer Gleichgewicht zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Auch die von *Huisgen* im System Cyclooctatetraen/Bicyclooctatrien so erfolgreich angewendete dilatometrische Methode versagt hier<sup>[100]</sup>. Lediglich aufgrund des Verlaufs mancher chemischer Reaktionen des Tropolidens, z.B. der schon erwähnten Diels-Alder-Addition<sup>[27, 28, 101-104]</sup> (manche Dienophile reagieren auch mit der Trien-Form<sup>[105-107]</sup>) oder der Isomerisierung zu Toluol<sup>[108, 109]</sup>, vor allem aber in Analogie zu den bei den substituierten Cycloheptatrienen erhaltenen Ergebnissen (siehe nächster Abschnitt), kann indirekt auf die Existenz eines Gleichgewichts mit einer verschwindend geringen, nicht direkt nachweisbaren Menge Norcaradien geschlossen werden.



Während die thermische Isomerisierung von Cycloheptatrien in Norcaradien nach den Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*<sup>[110]</sup> disrotatorisch und deshalb sehr leicht ablaufen kann, sollte der Übergang von Cycloheptatrien in Bicyclo[3.2.0]heptadien (35) thermisch nur mit großer Aktivierungsenergie zu erzwingen, photolytisch aber glatt durchzuführen sein. Tatsächlich läßt sich Cycloheptatrien durch Belichten glatt in (35) umwandeln, das seinerseits aber nur unter drastischen Bedingungen thermisch zu Cycloheptatrien isomerisiert werden kann<sup>[111-114]</sup>.

#### d) System Norcaradien/Cycloheptatrien (substituiert)

Die meisten Untersuchungen über das Norcaradienproblem wurden an einfach substituierten Derivaten durchgeführt. Substituierte Cycloheptatriene werden am besten durch thermische<sup>[11-9, 24, 40, 115-123]</sup>, photolytische<sup>[11, 16-18, 40, 123]</sup> oder katalytisch beeinflusste<sup>[125-128]</sup> Zersetzung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Aromaten oder aus Eucarvon<sup>[26, 29, 31]</sup> oder aus Tropyliumsalzen<sup>[91, 129, 130]</sup> dargestellt. Außer Diazoverbindungen können auch andere Carbenquellen benutzt werden<sup>[131, 132]</sup>.

[85] A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel u. A. Van Meurs, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 82, 717 (1963).

[86] A. P. Ter Borg u. H. Kloosterziel, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 84, 245 (1965); A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel u. N. Van Meurs, *Proc. chem. Soc. (London)* 1962, 359.

[87] W. R. Roth, *Angew. Chem.* 75, 921 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 688 (1963).

[88] A. P. Ter Borg u. H. Kloosterziel, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 84, 241 (1965).

[89] M. Traetteberg, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4265 (1964).

[90] J. D. Dunitz u. P. Pauling, *Helv. chim. Acta* 43, 2188 (1960).

[91] W. v. E. Doering u. L. H. Knox, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3203 (1954).

[92] M. J. S. Dewar u. R. Pettit, *Chem. and Ind.* 1955, 199.

[93] M. J. S. Dewar u. R. Pettit, *J. chem. Soc. (London)* 1956, 2021.

[94] M. J. S. Dewar u. R. Pettit, *J. chem. Soc. (London)* 1956, 2026.

[95] A. G. Harrison, L. R. Honnen, H. J. Dauben u. F. P. Lossing, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5593 (1960).

[96] G. Juppe u. A. P. Wolf, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 337 (1961).

[97] W. v. E. Doering u. P. P. Gaspar, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3043 (1963).

[98] H. J. Dauben u. M. R. Rifi, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3041 (1963).

[99] A. W. Johnson, *Chem. and Ind.* 1964, 504.

[100] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 76, 928 (1964).

[101] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani u. I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters* 1962, 615.

[102] R. Huisgen u. W.-D. Wirth, unveröffentlicht; siehe R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: *The Chemistry of Alkenes*. Interscience Publ., New York-London 1964, S. 888.

[103] M. J. Goldstein u. A. H. Gevirtz, *Tetrahedron Letters* 1965, 4413.

[104] M. J. Goldstein u. A. H. Gevirtz, *Tetrahedron Letters* 1965, 4417.

[105] G. Kresze u. G. Schulz, *Tetrahedron* 12, 7 (1961).

[106] J. M. Ginnamon u. K. Weiss, *J. org. Chemistry* 26, 2644 (1961).

[107] G. I. Fray, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 4284.

[108] W. G. Woods, *J. org. Chemistry* 23, 110 (1958).

[109] K. N. Klump u. J. P. Chesick, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 130 (1963).

[110] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).

[111] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, *Tetrahedron* 12, 186 (1961).

[112] M. V. Evans u. R. C. Lord, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3409 (1961).

[113] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3432 (1962).

[114] M. R. Willcott u. E. Goerland, *Tetrahedron Letters* 1966, 6341.

[115] E. Buchner u. L. Feldmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36, 3509 (1903).

[116] E. Buchner u. K. Delbrück, *Liebigs Ann. Chem.* 358, 1 (1908).

[117] E. Buchner u. P. Schulze, *Liebigs Ann. Chem.* 377, 259 (1910).

[118] H. Pommer, *Angew. Chem.* 62, 281 (1950) (Übersicht über die Umsetzung von Indanderivaten mit Diazoessigester).

[119] G. B. R. De Graaff, J. H. Van Dijk' Rothuis u. G. Van De Kolk, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 74, 143 (1955).

[120] E. Baltazzi, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 241, 321 (1955).

[121] A. S. Kende, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2088 (1964).

[122] D. M. Gale, W. J. Middleton u. C. G. Krespan, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3617 (1966).

[123] R. W. Murray u. M. L. Kaplan, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3527 (1966).

[124] H. Knoche, *Chem. Ber.* 99, 1097 (1966).

[125] E. Müller, H. Fricke u. W. Rundel, *Z. Naturforsch.* 15b, 753 (1960).

[126] E. Müller u. H. Fricke, *Liebigs Ann. Chem.* 661, 38 (1963).

[127] E. Müller, H. Fricke u. H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 1963, 1501.

[128] E. Müller, B. Zehe, R. Heichkeil, H. Fricke u. H. Suhr, *Liebigs Ann. Chem.* 662, 38 (1963).

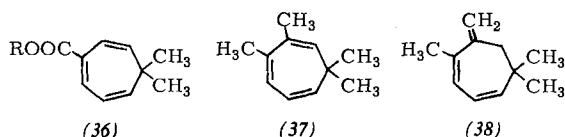
[129] K. Conrow, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5461 (1959).

[130] F. Korte, K.-H. Büchel u. F. F. Wiese, *Liebigs Ann. Chem.* 664, 114 (1963).

[131] C. L. Closs u. L. E. Closs, *Tetrahedron Letters* 1960, 38.

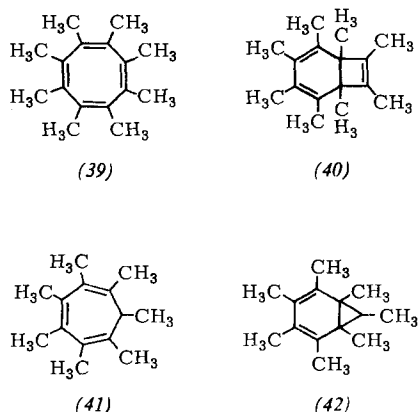
[132] H. Kristirsson u. G. W. Griffin, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1579 (1966).

Die Strukturzuordnung bei den substituierten Cycloheptatrienen ist wiederum anhand der chemischen und spektralen Eigenschaften dieser Verbindungen möglich. Die Wannenkonformation ist durch Röntgenstrukturanalyse eines Derivats der 7,7-Dimethyl-cycloheptatrien-3-carbonsäure (36) [133, 134] bewiesen. Die Verbindung ist ein typisches cyclisches Polyolefin mit alternierenden Bindungslängen. Der 1,6-Abstand beträgt 2,42 Å und schließt damit eine Norcaradienstruktur aus. Eine 1,6-Überlappung kann, wenn überhaupt, nur „unterhalb der Wanne“ auftreten. Für diese Überlappung errechnet sich aber immerhin ein Wert von  $\frac{1}{3}$  der 2,3-Überlappung im Butadien. Die Tatsache, daß das substituierte Tropiliden (37) nur um 1,3 kcal/mol stabiler ist als das Isomere (38), zeigt, daß eine 1,6-Überlappung, die in (38) unmöglich ist, keinen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung von (37) liefert [135].



Verbindungen des Typs (37) geben im NMR-Spektrum für die Protonen der beiden geminalen Methylgruppen nur ein Signal. Das Derivat mit einer *t*-Butylgruppe in 2-Stellung gibt unterhalb von  $-86^\circ\text{C}$  zwei Signale [136]. Auf diese Weise war zum ersten Mal gezeigt worden, daß Tropilidene bei Zimmertemperatur einer schnellen Ringinversion unterliegen.

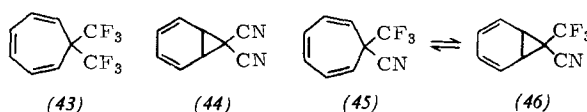
Die Frage nach der Existenz eines valenztautomeren Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts konnte erst in jüngster Zeit beantwortet werden. Nach Untersuchungen von Criegee vermag eine Häufung von Methylgruppen bicyclische gegenüber monocyclischen Valenzisomeren zu begünstigen. So läßt sich Octamethyl-cyclooctatetraen (39), im Gegensatz zur methyلفreien Stammsubstanz [137, 138], durch Erhitzen in das bicyclische Isomere (40) überführen [139, 140]. Es war deshalb naheliegend zu untersuchen, ob das Heptamethyl-cycloheptatrien (41) eine größere Tendenz



- [133] R. E. Davis u. A. Tulinsky, Tetrahedron Letters 1962, 839.  
 [134] R. E. Davis u. A. Tulinsky, J. Amer. chem. Soc. 88, 4583 (1966).  
 [135] K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. 83, 2958 (1961).  
 [136] K. Conrow, M. E. H. Howden u. D. Davis, J. Amer. chem. Soc. 85, 1929 (1963).  
 [137] E. Vogel, H. Kiefer u. W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 442 (1964).  
 [138] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).  
 [139] R. Criegee, W.-D. Wirth, W. Engel u. H. A. Brune, Chem. Ber. 96, 2230 (1963).  
 [140] G. Maier, Chem. Ber. 96, 2238 (1963).

als das unsubstituierte Cycloheptatrien zeigt, in das entsprechende Norcaradienderivat (42) überzugehen. Diese Isomerisierung gelang nicht [124]; die im Vergleich zum Tropiliden erhöhte Geschwindigkeit bei der Diels-Alder-Reaktion deutet aber auf eine stärkere Bevorzugung der bicyclischen Form hin. Auch Heptaphenyltropiliden besitzt die monocyclische Struktur [141].

Daß bei allen diesen Verbindungen im Prinzip ein valenztautomeres Gleichgewicht angenommen werden darf, folgt aus Arbeiten von Ciganek. Während das 7,7-Bis(trifluormethyl)cycloheptatrien (43) ausschließlich in der offenen Trienform vorliegt [122, 142], wobei aus dem UV-Spektrum auf eine etwas flachere Wanne als beim Cycloheptatrien geschlossen werden kann, läßt sich bei der entsprechenden Dicyan-Verbindung [40] nur die bicyclische Form (44) nachweisen. (44) ist durch das chemische Verhalten und die Spektren sichergestellt. Eine detaillierte Analyse des NMR-Spektrums von (44) [143] und eine Röntgenstrukturanalyse der in 2- und 5-Stellung methylierten Verbindung [144] bestätigen diese Strukturzuordnung.

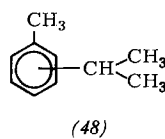
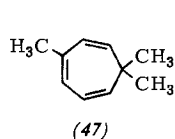


In Kenntnis dieser Befunde überrascht es nicht, daß bei 7-Cyan-7-trifluormethyl-cycloheptatrien (45) mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums ein Gleichgewicht mit dem Valenztautomeren (46) beobachtet werden kann [24].

Substituierte Tropilidene unterliegen je nach den Bedingungen mannigfachen thermischen Umlagerungen. Der sehr leicht anzuregenden Ringinversion (Aktivierungsenergie etwa 6 kcal/mol [81, 82]) folgt bei höheren Temperaturen die eben erwähnte Valenztautomerie (berechnete Aktivierungsenergie  $11 \pm 4$  kcal/mol [145]), bei weiterer Temperatursteigerung treten die schon beim Deuterio-cycloheptatrien diskutierten 1,5-Wasserstoffverschiebungen [85, 86, 123, 146–152] auf ( $E_A = 31$  kcal/mol [85, 86]). Wenn die Temperatur hoch genug ist, lagert sich auch das Kohlenstoffgerüst um. So läßt

- [141] M. A. Battiste, Chem. and Ind. 1961, 550.  
 [142] D. M. Gale, W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 87, 657 (1965).  
 [143] C. Ganter u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 741 (1966).  
 [144] C. J. Fritch, Acta crystallogr. 20, 27 (1966).  
 [145] J. A. Berson u. M. R. Willcott, J. Amer. chem. Soc. 88, 2494 (1966).  
 [146] K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. 83, 2343 (1961).  
 [147] G. Büchi u. E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. 84, 3104 (1962).  
 [148] A. P. Ter Borg u. H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 741 (1963).  
 [149] E. Weth u. A. S. Dreiding, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 59.  
 [150] T. Nozoe u. K. Takahashi, Bull. chem. Soc. Japan 38, 665 (1965).  
 [151] A. P. Ter Borg, E. Razenberg u. H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1230 (1965).  
 [152] R. K. Lustgarten u. H. G. Richey, Tetrahedron Letters 1966, 4655.

sich Tropiliden bei 400 °C zu Toluol isomerisieren ( $E_A = 51 \text{ kcal/mol}$  [109]).



Berson untersuchte die Pyrolyse von 3,7,7-Trimethyltropiliden (47) bei 300 °C [145, 153]. Die Analyse der Pyrolyseprodukte von 1,5-dideutertem (47) zeigt, daß die Atome 1 bis 6 des Ausgangsprodukts bei der Pyrolyse ihre Reihenfolge immer beibehalten und sich nur C-7 mit seinen geminalen Methylgruppen zwischen zwei beliebige benachbarte Atome dieser Folge einschiebt. Dies ist am einfachsten so zu erklären, daß (47), wie auch die beiden anderen möglichen bei der Umlagerung entstehenden Tropilidene, über die entsprechenden Norcaradiene ein Gleichgewicht bilden, wobei formal der Isopropylrest um einen quasi-Toluolring wie in (48) herumwandert.

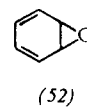
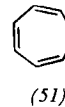
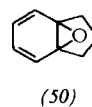
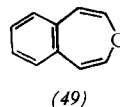
Photolytisch angeregte Isomerisierungen zu Bicyclo[3.2.0]heptatrien-Derivaten [155] und Hydridverschiebungen [87, 88, 123, 154], die nach den Auswahlregeln von Woodward und Hoffmann im Gegensatz zu den thermisch ausgelösten 1,5-Verschiebungen entweder 1,7- oder 1,3-Verschiebungen sein müssen, sowie photolytisch induzierte Wagner-Meerwein-Umlagerungen [155] und durch primäre Abspaltung eines Hydridions über Tropyliumionen verlaufende Umlagerungen [146] wurden bei substituierten Tropiliden ebenfalls gefunden.

#### IV. Systeme mit Heteroatomen

##### a) Oxepin/Benzoloxid

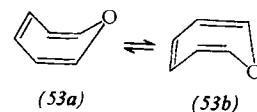
Die Oxepine sind, zum einen im Zusammenhang mit dem Norcaradienproblem und dabei insbesondere wegen der möglichen Valenztautomerie mit den entsprechenden Aromatenoxiden, zum anderen wegen ihres cyclischen  $8\pi$ -Elektronensystems und der damit verbundenen Frage nach der Aromatizität dieser Verbindungen [156] von Interesse. Die ersten Oxepinderivate, die vor allem durch Arbeiten von Dimroth bekannt wurden, sind 4,5-Benzoxepin (49) sowie Derivate hiervon [157–161]. 2,3-Benzoxepin ist vor kurzem synthetisiert worden [162]. Das Pigment Flavanonol wird ebenfalls als ein Oxepinderivat aufgefaßt [163]. In Analogie

zum Benzo-cycloheptatrien (10) werden Verbindungen des Typs (49) keine große Neigung haben, in die valenztautomeren Naphthalinoxide überzugehen. Umgekehrt kann auch hier, wie z.B. in Verbindung (50), die norcaradien-analoge Form durch einen „Klammerereffekt“ stabilisiert werden [164].



Es ist nicht auszuschließen, daß bei der Isomerisierung der Benzoxepine in Phenolderivate Naphthalinoxide als Zwischenprodukte auftreten [161, 165]. Beim Grundkörper (51) und dessen Methyl-Derivaten [164, 166] ist ein valenztautomeres Gleichgewicht sicher nachgewiesen. Diese Verbindungen sind durch zweifache HBr-Abspaltung aus Dihalogeniden leicht zugänglich [\*]. So gibt 1,2-Epoxy-4,5-dibromcyclohexan bei der Behandlung mit geeigneten Basen ein gelbes Öl, dem nach seinen chemischen Eigenschaften (Erwärmen auf 70 °C oder Einwirkung von Säuren liefert Phenol; die katalytische Hydrierung führt zu Oxepan; bei der Diels-Alder-Synthese entstehen Addukte, die sich vom Benzoloxid ableiten) und den Spektren die Siebenring-Struktur (51) zukommen muß [80, 164, 166].

Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von (51) sowie die Änderungen des UV-Spektrums mit dem Lösungsmittel lassen auf ein valenztautomeres Gleichgewicht zwischen Oxepin (51) und Benzoloxid (52) schließen, wobei die Lage des Gleichgewichts stark vom Solvens abhängt (in Isooctan liegen etwa 30 %, in Wasser/Methanol etwa 90 % Benzoloxid vor). Die chemischen und spektralen Eigenschaften von (51) weisen in Analogie mit denen des Cyclooctatetraens und in Übereinstimmung mit der Hückelregel darauf hin, daß Oxepin als ein typisches Polyolefin ohne merkliche „aromatische“ Stabilisierung aufzufassen ist. Die Valenztautomerie (51)  $\rightleftharpoons$  (52) verläuft schneller [164, 167] ( $E_A(52) \rightarrow (51) = 7,2 \pm 1,0$ ;  $E_A(51) \rightarrow (52) = 9,1 \pm 0,8 \text{ kcal/mol}$ ) als die für das System (45)/(46) beschriebene. Die Analyse des NMR-Spektrums [167] spricht dafür, daß auch Oxepin in einer Wannenform (53) vorliegt, was einerseits vermuten läßt, daß auch hier das Konformere (53a) sehr schnell in die nicht unterscheidbare Form (53b) übergeht, andererseits zeigt, daß keine Delokalisierung auftreten kann und deshalb olefinische Reaktionen zu erwarten sind.



Methylgruppen in 2,7-Stellung begünstigen, wahrscheinlich infolge sterischer Abstoßung, die monocyclische Form. So tritt 2,7-Dimethyloxepin ausschließ-

[153] J. A. Berson u. M. R. Willcott, J. Amer. chem. Soc. 87, 2751, 2752 (1965).

[154] O. L. Chapman u. G. W. Borden, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 221.

[155] O. L. Chapman u. S. L. Smith, J. org. Chemistry 27, 2291 (1962).

[156] A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley & Sons, New York 1961, S. 280ff.

[157] K. Dimroth u. A. Freyschlag, Angew. Chem. 65, 95 (1957).

[158] K. Dimroth u. A. Freyschlag, Chem. Ber. 90, 1623 (1957).

[159] K. Dimroth u. G. Pohl, Angew. Chem. 73, 436 (1961).

[160] K. Dimroth, G. Pohl u. H. Follmann, Chem. Ber. 99, 634 (1966).

[161] R. Huisgen, E. Laschuyka, I. Ugi u. A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960).

[162] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

[163] T. Kubota, N. Ichikawa, K. Matsuo u. K. Shibata, Tetrahedron Letters 1966, 4671.

[164] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

[165] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965).

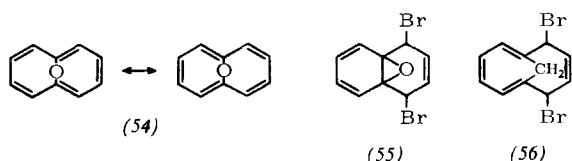
[166] E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964).

[\*] Anmerkung bei der Korrektur: Einen anderen Zugang zum Oxepin-System beschreiben H. Prinzbach, M. Arguëlles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

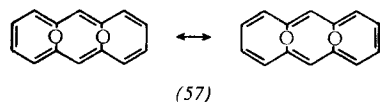
[167] H. Günther, Angew. Chem. 77, 1083 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1087 (1965); Tetrahedron Letters 1965, 4085; E. Vogel u. H. Günther, persönliche Mitteilung.

lich als Trien auf; beim 2-Methyloxepin sind die mono- und die bicyclische Form praktisch energiegleich [168].

Dagegen könnte das 1,6-Oxido-cyclodecapentaen (54) nach der Hückelregel aromatisch sein. Tatsächlich zeigt das NMR-Spektrum von (54) ( $A_2B_2$ -System, zentriert bei  $\tau = 2,5$  [162, 169]) einen Ringstrom an; das UV-Spektrum entspricht dem des 1,6-Methano-cyclodecapentaens. Das chemische Verhalten von (54), z.B. bei der elektrophilen Substitution, steht damit im Einklang. Mit Brom gibt (54) ein Additionsprodukt, dem aufgrund seiner Spektren die Benzoloxidstruktur

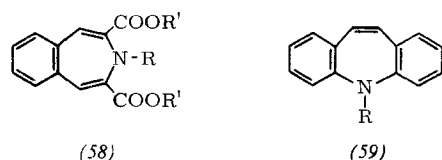


(55) zugeordnet werden muß [64]. Das ist insofern überraschend, als die entsprechende carbocyclische Verbindung (56) in der Cycloheptatrienform vorliegt. Offenbar läßt sich ganz allgemein das Gleichgewicht durch einen zusätzlichen Sechsering zugunsten der Norcaradienform verschieben; dieser Effekt reicht aber – die Lage des valenztautomerer Gleichgewichts im Cycloheptatrien selbst ist zu ungünstig – bei (56) noch nicht aus. Analog dem 1,6-Oxido[10]annulen (54) ist auch im 1,6;8,13-Bisoxido[14]annulen (57) ein Ringstrom anzunehmen [170].



## b) Azepin/Benzolimin

Auch in der Azepinreihe wurde das Prinzip des „Einfrrierens“ einzelner Doppelbindungen durch deren Einbeziehen in einen Benzolring mit Erfolg angewendet. Typische Beispiele sind die Mono- bzw. Dibenzo-Abkömmlinge (58) [171–173] und (59) [174–176].



[168] H. Günther, Angew. Chem. 77, 1022 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 975 (1965).

[169] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[170] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 734 (1966).

[171] K. Dimroth u. H. Freyschlag, Angew. Chem. 68, 518 (1956).

[172] K. Dimroth u. H. Freyschlag, Chem. Ber. 89, 2602 (1956).

[173] K. Dimroth u. H. Freyschlag, Chem. Ber. 90, 1628 (1957).

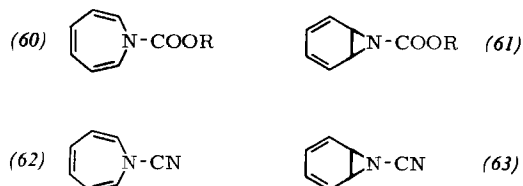
[174] E. D. Bergmann u. M. Rabinovitz, J. org. Chemistry 25, 827 (1960).

[175] R. Huisgen, E. Laschutvka u. F. Bayerlein, Chem. Ber. 93, 392 (1960).

[176] W. Schindler u. H. Blattner, Helv. chim. Acta 44, 753 (1961).

Diese Verbindungen besitzen wahrscheinlich ebenfalls einen nicht ebenen Siebenring, und die  $8\pi$ -Kopplung kann demnach nur äußerst gering sein. Bemerkenswert ist, daß (58),  $R = Br$ , sehr stabil ist und vielleicht als Derivat des Aza-tropylium-Ions aufgefaßt werden kann. Zueinkernigen Azepinderivaten kommt man, wenn man analog der Reaktion mit Diazoverbindungen Azido-Verbindungen thermisch oder photolytisch in Gegenwart von Aromaten zersetzt [177–179]. So gibt Azido-ameisensäure-äthylester bei der Bestrahlung in Benzol den *N*-Azepincarbonsäure-äthylester (60) [180]. Auch durch  $\alpha$ -Eliminierung dargestelltes Äthoxycarbonylnitren gibt die gleichen Produkte [181]. Chemisches und spektrales Verhalten sprechen eindeutig für Struktur (60). Ungeklärt ist, ob (60) mit geringen Mengen des Benzolimin-Derivates (61) im Gleichgewicht steht. Für die Stabilität des Azepinsystems scheint ein elektronenabziehender Substituent am Stickstoff notwendig zu sein. Das aus (60) durch Reduktion mit  $LiAlH_4$  erhältliche *N*-Methyl-azepin (67) ist thermisch sehr unbeständig [182]. Das Azepin erfährt demnach, wenn überhaupt, nur eine minimale „aromatische“ Stabilisierung. Hierfür spricht auch, daß Verbindungen, welche durch Enolisierung in Hydroxy-azepine übergehen könnten, nur in der Ketoform vorliegen [57, 183, 184].

Die Azepine sind säureempfindlich. So lagert sich das *N*-Cyan-azepin (62) [179] in Gegenwart von Säure in Phenylcyanamid um. Vielleicht verlaufen Isomerisierungen dieser Art über die Aza-norcaradiene, hier z.B. über (63).



Das gleiche gilt für die reduktive Abspaltung des Stickstoffs unter Bildung von Aromaten [185].

Ungewöhnlich ist dagegen, daß der *N*-Azepin-carbonsäureester (60) mit Tetracyanäthylen nicht, wie in Analogie zum Cycloheptatrien oder Oxepin zu erwarten wäre, das Addukt (65) oder, wie ursprünglich angenommen [186], Verbindung (66) gibt, sondern daß vielmehr die Verbindung (64) entsteht [187–189].

[177] K. Hafner, D. Zinser u. K.-L. Moritz, Tetrahedron Letters 1964, 1733.

[178] R. J. Cotter u. W. F. Beach, J. org. Chemistry 29, 751 (1964).

[179] F. D. Marsh u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 87, 3529 (1965).

[180] K. Hafner u. K. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963).

[181] W. Lwowski u. T. Maricich, J. Amer. chem. Soc. 87, 3630 (1965); W. Lwowski, T. J. Maricich u. Th. W. Mattingly, ibid. 85, 1200 (1963).

[182] K. Hafner u. J. Mondt, Angew. Chem. 78, 822 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 839 (1966).

[183] W. Theilacker, K. Ebke, L. Seidl u. S. Schwerin, Angew. Chem. 75, 208 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 154 (1963).

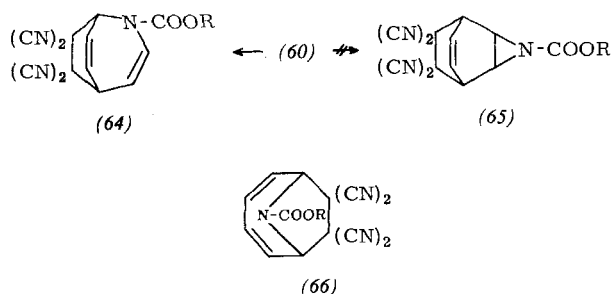
[184] P. Rosenmund u. W. H. Haase, Chem. Ber. 99, 2504 (1966).

[185] R. F. Childs u. A. W. Johnson, Chem. Commun. 1965, 95.

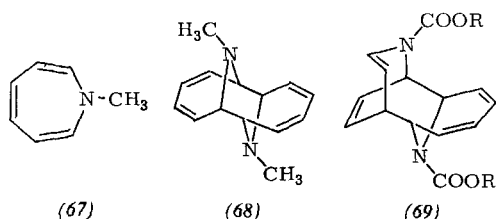
[186] K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964).

[187] J. H. Van Den Hende u. A. S. Kende, Chem. Commun. 1965, 384.

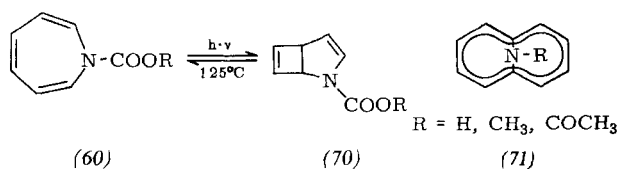
Struktur (64) ist durch die Röntgenstrukturanalyse von Derivaten dieser Verbindung sichergestellt [190, 191]. Die Bildung der Addukte vom Typ (64) läßt sich damit erklären, daß bei Azepinen die Trienform wesentlich stabiler ist als die Norcaradienform. Unter dieser Voraussetzung wird die 1,4-Addition an die Trienform vorherrschen, während, wenn das mono- und das bicyclische Tautomere etwa gleich stabil sind, wie es bei den carbocyclischen Cycloheptatrienen der Fall ist, eine 1,4-Addition an die Norcaradienform stattfinden wird [189].



Das gelbe *N*-Methyl-azepin (67) dimerisiert oberhalb 0 °C rasch zum Dimeren (68) [182]. (60) und (62) geben beim Erwärmen analoge Dimere [192, 193]. Nach der Woodward-Hoffmann-Regel kann eine 6 + 6-Addition nicht direkt [194], sondern höchstens in mehreren Stufen ablaufen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, folgt daraus, daß ein 4 + 6-Additionsprodukt (69) als Zwischenstufe gefunden wurde [192].



Beim Belichten geht (60), analog dem Cycloheptatrien (Abschnitt IIIc) und dem 2,7-Dimethyl-oxepin [190], in das valenzisomere 2-Aza-bicyclo[3.2.0]-heptadien-Derivat (70) über, das seinerseits thermisch wieder zu (60) geöffnet werden kann [190].



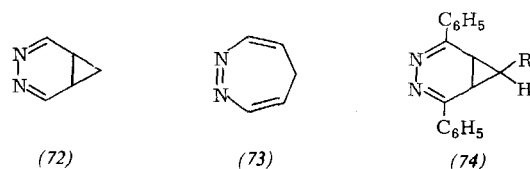
- [188] J. E. Baldwin u. R. A. Smith, J. Amer. chem. Soc. 87, 4819 (1965).  
 [189] A. S. Kende, P. T. Izzo u. J. E. Lancaster, J. Amer. chem. Soc. 87, 5044 (1965).  
 [190] L. A. Paquette u. J. A. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 88, 1718 (1966).  
 [191] I. C. Paul, J. E. Baldwin u. R. A. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 3653 (1966).  
 [192] L. A. Paquette u. J. A. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 88, 2590 (1966).  
 [193] A. L. Johnson u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 88, 2591 (1966).  
 [194] H. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046, 4389 (1965).

Die Spektren der stickstoff-überbrückten Cyclodecapentaene (71) [162, 195] entsprechen denen des Methylen- und des Sauerstoff-Analogen.

Eine Verbindung mit eindeutiger Benzoliminstruktur wurde noch nicht gefunden. Es gibt aber Anhaltspunkte für ein Valenztautomerie-Gleichgewicht zwischen dem *N*-Methyl-azepin (67) und *N*-Methylbenzolimmin [182].

### c) 3,4-Diaza-norcaradien/3,4-Diaza-cycloheptatrien

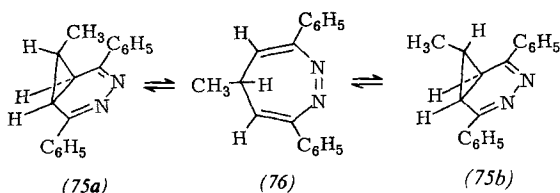
Norcaradien-Derivate lassen sich außer durch „Einfrieren“ einer Doppelbindung – indem diese zum Bestandteil eines aromatischen Rings gemacht wird – oder durch den „Klammereffekt“ auch dadurch stabilisieren, daß man in 3- und 4-Stellung Stickstoffatome in den Norcaradien-Ring einbaut. Es läßt sich abschätzen, daß im System 3,4-Diaza-norcaradien (72)/3,4-Diaza-cycloheptatrien (73) das bicyclische Valenztautomere thermodynamisch stabiler als das monocyclische sein muß.



Tatsächlich sind das 2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien (74), R = H, und dessen Substitutionsprodukte bei Zimmertemperatur völlig beständig [196–201]. Die bicyclische Struktur folgt zum einen aus den Spektren, zum anderen aus dem chemischen Verhalten. Verbindungen des Typs (74), R = H, CH<sub>3</sub>, COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, liefern mit Säure oder beim Erhitzen 4-Alkyl-3,6-diphenylpyridazine; Umsetzung mit Mangandioxid, Ozon oder Peroxysäuren gibt fast quantitativ Dibenzoyl-cyclopropane [198, 199, 202]. Analoge Ergebnisse wurden auch bei den zu (74) homologen Vierring-Derivaten erhalten [203–205].

Die monocyclische Trien-Form liegt in der Diaza-Reihe in so kleiner Konzentration vor, daß sie sich einem direkten Nachweis entzieht. Trotzdem ist es gelungen, ein valenztautomerisches Gleichgewicht zwischen den Diazanorcaradienen (75a), (75b) und dem Diaza-cycloheptatrien (76) nachzuweisen. Bei (74) mit R = CH<sub>3</sub> sollten zwei *cis-trans*-Isomere (75a) und

- [195] E. Vogel, W. Pretzer u. W. A. Böll, Tetrahedron Letters 1965, 3613.  
 [196] G. Maier, Chem. Ber. 95, 611 (1962).  
 [197] G. Maier, Angew. Chem. 75, 920 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 621 (1963).  
 [198] G. Maier, Chem. Ber. 98, 2438 (1965).  
 [199] G. Maier, Chem. Ber. 98, 2446 (1965).  
 [200] R. G. Amiet, R. B. Johns u. K. R. Markham, Chem. Commun. 1965, 128.  
 [201] J. Sauer u. G. Heinrichs, Tetrahedron Letters 1966, 4979.  
 [202] G. Maier u. U. Heep, unveröffentlicht.  
 [203] G. Maier, Chem. Ber. 99, 1229 (1966).  
 [204] G. Maier, Chem. Ber. 99, 1232 (1966).  
 [205] G. Maier u. F. Seidler, Chem. Ber. 99, 1236 (1966).

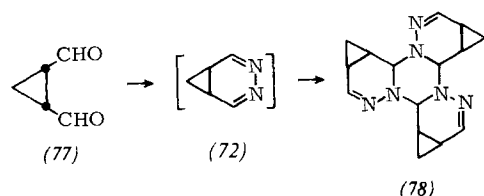


(75b) auftreten können. Dies ist tatsächlich der Fall. In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen nahezu gleichen Mengen dieser beiden Verbindungen ein. Diese Gleichgewichtseinstellung ( $E_A(75a) \rightarrow (75b) = 22,0 \pm 2,5$ ;  $E_A(75b) \rightarrow (75a) = 24,5 \pm 2,5 \text{ kcal/mol}$  [202]) ist am leichtesten über das Trien (76) zu formulieren.

Eine Delokalisierung der 1,6-Bindung ist für die Diazanorcaradiene mit Sicherheit auszuschließen. Dies folgt vor allem aus den NMR-Spektren. Die Dreiringprotonen von (74),  $R=H$ , geben ein  $AB_2X$ -Spektrum ( $\tau_A = 7,91$ ,  $\tau_B = 7,38$ ,  $\tau_X = 9,77$ ;  $J_{AB} = 9,0$ ,  $J_{BX} = 4,8$ ,  $J_{AX} = 3,5 \text{ Hz}$ ). Der große Unterschied in der Lage der Signale für die beiden geminalen Cyclopropanprotonen spricht dafür, daß der Dreiring sehr stark aus der Ebene des Sechsrings herausragen muß. Anhand der Kopplungskonstanten kann abgeleitet werden, daß das Proton, welches bei dem hohen  $\tau$ -Wert erscheint, über dem Dihydropyridazin-Ring liegt.

Die UV-Spektren der Diphenyl-diazanorcaradiene unterscheiden sich deutlich von denen geeigneter Modells-substanzen — z.B. 3,7-Diphenyl-1,2-diaza-cyclohepta-2,7-dien — und können zur Identifizierung dieser Systeme benutzt werden.

Solange nur 2,5-diphenylsubstituierte 3,4-Diazanorcaradiene bekannt sind, bleibt es fraglich, ob nun wirklich die Stickstoffatome oder aber die Phenylreste durch ihren konjugativen Einfluß für die Stabilität der bicyclischen Tautomeren verantwortlich sind. Dasselbe gilt für Diazanorcaradiene mit anderen, Doppelbindungen tragenden Substituenten (z.B. Estergruppen [201]) in 2,5-Stellung.



Es wurde deshalb versucht, den unsubstituierten Grundkörper (72) darzustellen. Kondensiert man Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbaldehyd (77) [206] mit Hydrazin, dann erhält man aber nicht (72), sondern ein Gemisch dreier isomerer Substanzen, die nach Elementarzusammensetzung und Molekulargewicht Trimere des Diazanorcaradiens sein müssen. Diese lassen sich chromatographisch trennen; jede Komponente gibt mit Säure wieder das ursprüngliche Gemisch. Vermutlich haben die Trimeren von (72) die Konstitution (78) [206]. Immerhin deutet diese Struktur darauf hin, daß auch bei dem als Zwischenprodukt anzunehmenden Diazanorcaradien (72) das bicyclische Valenztautomere stabiler als das monocyclische ist.

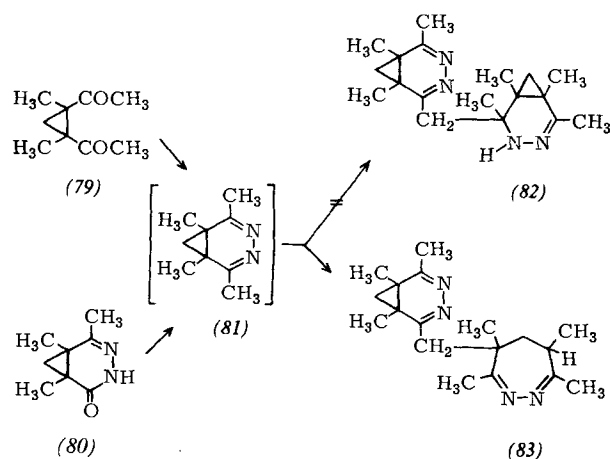
Um die Trimerisierung zu umgehen, wurde die Synthese des 2,5-Dimethyl-diazanorcaradiens versucht. Hierzu wurden *cis*-

[206] G. Maier u. T. Sayrac, Angew. Chem. 78, 981, 1103 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 959 (1966).

[207] G. Maier u. T. Sayrac, unveröffentlicht.

1,2-Diacetyl-cyclopropan und *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-diacetyl-cyclopropan (79) dargestellt und mit Hydrazin umgesetzt [207]. Im Falle von (79) wurde eine Verbindung mit der richtigen Summenformel, jedoch mit doppeltem Molekulargewicht, isoliert. Aus den Spektren dieser Verbindung geht hervor, daß bei der Dimerisierung eine Methylgruppe reagiert hat. Das IR-Spektrum zeigt keine NH-Bande, d.h. die Methylgruppe hat sich nicht an die  $C=N$ -Doppelbindung eines zweiten Moleküls (81) zu (82) addiert. Vielmehr sprechen alle bisherigen Befunde dafür, daß das Dimere Struktur (83) besitzt. Die gleiche Verbindung entsteht bei der Umsetzung des Tetrahydro-pyridazinons (80) mit Methylolithium.

Da in (83) die eine Hälfte des Moleküls das Diazanorcaradien-Ringsystem enthält, kann geschlossen werden, daß die Begünstigung der bicyclischen Form durch die Stickstoffatome hervorgerufen wird, die Konjugation mit den Phenylresten dagegen keine ausschlaggebende Rolle spielt [\*].



#### d) Sonstige Systeme

Auch wenn in 7-Stellung des Diazanorcaradien-Ringsystems ein zusätzliches Heteroatom eingebaut wird, behält das eben Gesagte seine Gültigkeit. Analog der Verbindung (74) ist auch das 3,4,7-Triaza-Derivat (84) eine relativ stabile Substanz, die ebenfalls nur in der bicyclischen Form nachgewiesen werden kann [208]. Das *S*-Analoge (86) ist zwar nicht gefaßt worden, die leicht eintretende Abspaltung des Schwefelatoms unter Bildung von 3,6-Diphenyl-pyridazin bei der Bromierung von (85) läßt jedoch eine intermediäre Bildung von (86) vermuten [209]. Ein Derivat des Pyridazin-oxids (87) wurde in der Literatur ebenfalls beschrieben [210]; die vorgeschlagene Struktur wird aber neuerdings angezweifelt [211].

Mono- oder Dibenz-Derivate des Azepins, Thiepins und der Diazepine — Beispiele sind die Verbindungen

[\*] Anmerkung bei der Korrektur: Die Konjugation mit den Phenylgruppen wird jedoch zum dominierenden Faktor, wenn diese in 1- und 6-Stellung sitzen. Bei solchen Systemen liegt das Valenztautomerie-Gleichgewicht ganz auf der Seite des Monocyclus. (M. A. Battiste u. T. J. Barton, Tetrahedron Letters 1967, 1227).

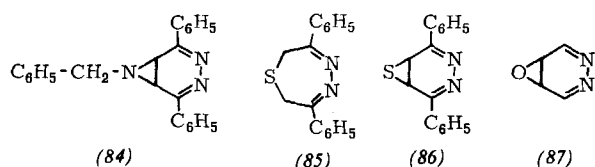
[208] A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving u. J. B. Bush, J. Amer. chem. Soc. 87, 1050 (1965).

[209] J. D. Loudon u. L. B. Young, J. chem. Soc. (London) 1963, 5496.

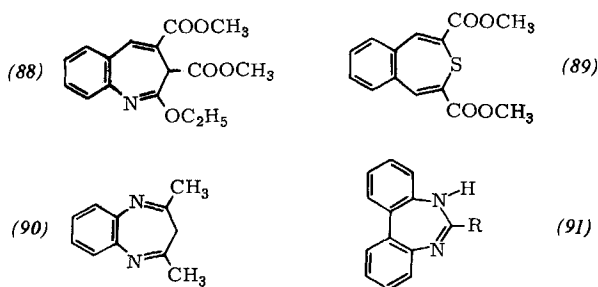
[210] A. Schönberg u. B. Rosenthal, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1789 (1921).

[211] A. N. Hughes u. V. Prankprakma, Tetrahedron 22, 2053 (1966).

(88) [213], (89) [214], (90) [212, 215–217] und Verbindungen des Typs (91) [218–219] — sind bekannt. Da in diesen Verbindungen zumindest eine der Doppelbindungen einem aromatischen Ring angehört, ist eine Valenztautomerisierung zu Norcaradienderivaten erschwert.



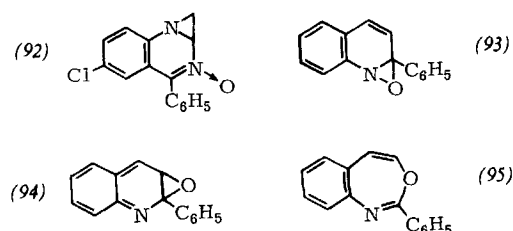
Die Tatsache, daß das Schwefelatom in (89) leicht eliminiert werden kann [220], läßt sich mit der Annahme eines valenztautomeren Gleichgewichts deuten.



1,2-Diazepine scheinen auch ohne Anellierung mit einem Benzolring stabilisiert zu sein und liegen nur monocyclisch vor [201]. Interessant ist, daß diese Verbindungen, sofern sie von ihrer Struktur her zu einer Tautomerisierung befähigt sein sollten (z.B. Wanderung des Wasserstoffs vom Kohlenstoff an den Stickstoff), die 3*H*- und nicht die 1*H*-Form bevorzugen, was ein weiterer Beweis dafür ist, daß das dabei entstehende 8*π*-Elektronensystem nicht merklich stabilisiert wird. Dies steht im Einklang mit quantenmechanischen Berechnungen [221], wonach das 1*H*-Azepin weniger stabil als die isomeren Aza-tropilidene mit dem Stickstoff in der Doppelbindung ist. Die Berechnungen zeigen zudem, daß elektronen-abziehende Substituenten am Stickstoff 1*H*-Azepine zu stabilisieren vermögen.

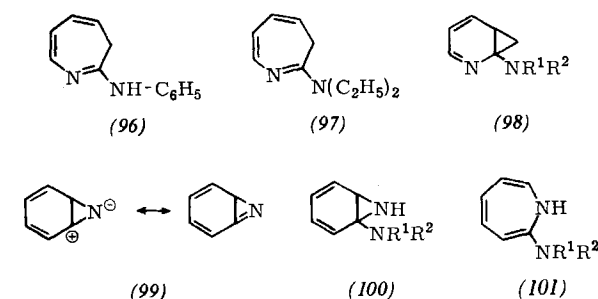
Analog wie bei den carbocyclischen Norcaradienen (s. Abschnitt IIIa) sollte es auch bei Systemen mit Heteroatomen möglich sein, die bicyclischen Tautomeren durch Fixierung der Doppelbindung zu stabilisieren. Dies ist zum Beispiel bei Verbindung (92) der Fall [222]. Die Belichtung von *N*-Oxiden

von Heterocyclen soll Verbindungen geben, bei denen ein Oxaziridin-Ring Bestandteil des Norcaradiensystems ist. Von einer größeren Zahl von Verbindungen dieses Typs [223–226] sei das Produkt (93) angegeben, das bei der Belichtung von 2-Phenyl-chinolin-*N*-oxid entstehen soll. Wahrscheinlich ist aber diese Verbindung nur Zwischenprodukt bei der Photolyse. Als Photoprodukt isoliert wurde das Benzoxazepin (95) [227], dessen Bildung man durch Übergang von (93) in das isomere Norcaradienderivat (94), das seinerseits sofort (95) gibt, erklären kann.



Die photolytisch mögliche Ringverengung von Pyridin-*N*-oxid zu Pyrrol-2-carbaldehyd wird ebenfalls über ein primär entstehendes Oxaaza-norcaradienderivat und dessen Valenztautomerisierung formuliert [228].

Die Stabilisierung durch einen ankondensierten Benzolring fehlt bei den Aza-tropilidenen, die bei der thermischen oder photolytischen Zersetzung von aromatischen Aziden in Gegenwart von Aminen entstehen. So bildet sich beim Erhitzen von Phenylazid in Anilin das „Dibenzamil“ [229], das als Azepinderivat [230, 231] der Struktur (96) erkannt wurde [186, 232]. Die Photolyse von Phenylazid in Anilin gibt die gleiche Substanz; in Diäthylamin wird Verbindung (97) gebildet [232].



(97) entsteht auch bei der Einwirkung von Triphenylphosphin auf Nitrosobenzol in Diäthylamin [233]. Trimethyl-Derivate dieses Ringsystems sind durch Ring-erweiterung von 2,4,6-Trimethylphenol zugänglich [234]. Auch hier findet man die Erscheinung wieder, daß das 3*H*-Azepin-System keine Tendenz zeigt, in das tauto-

[212] L. H. Sternbach, B. A. Koechlin u. E. Reeder, J. org. Chemistry 27, 4671 (1962).

[213] H. Plieninger u. D. Wild, Chem. Ber. 99, 3070 (1966).

[214] K. Dimroth u. G. Lenke, Chem. Ber. 89, 2608 (1956).

[215] J. Thiele u. G. Steimmig, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 955 (1907).

[216] J. A. Balrop, C. C. Richards, D. M. Russell u. G. Ryback, J. chem. Soc. (London) 1959, 1132.

[217] J. O. Hiltford u. R. M. Fitch, J. Amer. chem. Soc. 85, 3354 (1963).

[218] W. Ried u. A. Sinharay, Chem. Ber. 97, 1214 (1964); 98, 3523 (1965).

[219] W. Ried u. J. Bräutigam, Chem. Ber. 99, 3304 (1966).

[220] A. Schönberg u. M. B. E. Favez, J. org. Chemistry 23, 104 (1958).

[221] H. Volz, persönliche Mitteilung.

[222] G. F. Field, W. J. Zally u. L. H. Sternbach, Tetrahedron Letters 1966, 2609. — Anmerkung bei der Korrektur: (92) läßt sich analog zu (7) thermisch in ein Benzodiazepin überführen. (G. F. Field, W. J. Zally u. L. H. Sternbach, J. Amer. chem. Soc. 89, 332 (1967)).

[223] C. Kaneko, S. Yamada u. I. Yokoe, Tetrahedron Letters 1966, 4701.

[224] C. Kaneko, S. Yamada u. M. Ishikawa, Tetrahedron Letters 1966, 2145.

[225] E. C. Taylor, B. Furth u. M. Pfau, J. Amer. chem. Soc. 87, 1400 (1965).

[226] O. Buchardt u. C. Lohse, Tetrahedron Letters 1966, 4355.

[227] O. Buchardt, Tetrahedron Letters 1966, 6221.

[228] J. Streith u. C. Sigwalt, Tetrahedron Letters 1966, 1347.

[229] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 394, 59 (1912).

[230] R. Huisgen, D. Vossius u. M. Appl, Angew. Chem. 67, 756 (1955).

[231] R. Huisgen, D. Vossius u. M. Appl, Chem. Ber. 91, 1 (1958).

[232] W. v. E. Doering u. R. A. Odum, Tetrahedron 22, 81 (1966).

[233] R. A. Odum u. M. Brenner, J. Amer. chem. Soc. 88, 2074 (1966).

[234] L. A. Paquette, J. Amer. chem. Soc. 85, 4053 (1963). — Weitere Derivate siehe M. Anderson u. A. W. Johnson, J. chem. Soc. (London) 1965, 2411.

mere 1H-Azepin-System überzugehen. (1H-Azepin-Strukturen scheiden aus, da Verbindungen wie (97) im IR-Spektrum keine NH-Bande zeigen.) Die Auswahl aus den sechs übrigen möglichen Strukturen gelingt aufgrund der NMR-Spektren. Für ein valenztautomer Gleichgewicht gibt es keine Anhaltspunkte, wahrscheinlich weil beim Übergang von (96) in (98),  $R^1=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ , die Amidin-Mesomerie verlorengeht. Vielleicht tritt ein 7-Aza-norcaradien bei der Bildung der Verbindungen (96) und (97) als Zwischenprodukt auf. Es wird angenommen<sup>[232, 235, 236]</sup>, daß das Phenylazid über Phenylnitren das Didehydro-

aza-norcaradien (99) liefert, das durch Addition der Base ein 7-Aza-norcaradien-Derivat (100) gibt. (100) soll unter Valenztautomerisierung in das 1H-Azepin (101) übergehen, aus welchem durch Wasserstoffverschiebung schließlich das Endprodukt (96) entsteht.

*Die in diesem Artikel erwähnten eigenen Untersuchungen wurden in großzügiger Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.*

Eingegangen am 7. Februar 1967 [A 567]

[236] M. Appl u. R. Huisgen, Chem. Ber. 92, 2961 (1959).

## Neues aus der Bullvalen-Chemie<sup>[1]</sup>

VON G. SCHRÖDER UND J. F. M. OTH<sup>[\*]</sup>

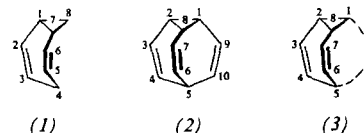
*Herrn Professor Rudolf Criegee zum 65. Geburtstag gewidmet*

*Das wesentliche Strukturelement des Bullvalens (2) ist das Homotropiliden-System (1). Bei einer Diskussion der Chemie des Bullvalens müssen somit alle überbrückten Homotropilidene (3) mitberücksichtigt werden. – Wir berichten über neue Synthesen und über das thermische Verhalten des Homotropiliden-Systems und des Bullvalens. Betonung wird ferner auf die Synthesen und das NMR-spektroskopische Verhalten komplex gebundenen Bullvalens, monosubstituierter, disubstituierter und anellierter Bullvalene sowie einiger Derivate des Benzobullvalens gelegt.*

### I. Einleitung

Die fundamentale Arbeit von Doering und Roth<sup>[2]</sup> über die Entdeckung einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung – oder einer „entarteten Cope-Umlagerung“ – im Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (1), kurz Homotropiliden genannt, verbunden mit der Diskussion der faszinierenden Eigenschaften des Bullvalens (2), ist einer der Meilensteine der Organischen Chemie und Basis dieses Übersichtsartikels. Vor zwei Jahren berichteten wir zum ersten Mal<sup>[3]</sup> zusammenfassend über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung, oder – wie sich ausdrücksvoller formulieren läßt – über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen. Heute beschränken

wir uns auf ein, dafür aber sehr wichtiges Teilgebiet dieser Verbindungsklasse.

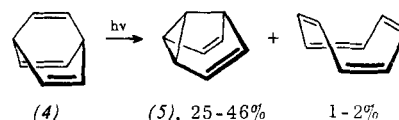


Das wesentliche Strukturelement des Bullvalens (2) ist das Homotropiliden-System (1). In die Diskussion des Bullvalens sind somit alle überbrückten Homotropilidene (3) einbezogen.

### II. Neue Synthesen des Homotropiliden-Systems und des Bullvalen-Skeletts

#### a) Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien („Semibullvalen“)<sup>[4]</sup>

Die Photolyse einer 1- bis 2-proz. Isopentanlösung des Barrelens (4) in Gegenwart von 3 bis 8 % Aceton als Sensibilisator führt zu „Semibullvalen“ (5) und zu Spuren von Cyclooctatetraen.



[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee  
Dr. J. F. M. Oth  
Union Carbide European Research Associates  
Brüssel 18 (Belgien)  
95, Rue Gatti de Gamond

[1] 12. Mittlg. über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen. – 11. Mittlg.: G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1966, 4083.

[2] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963); W. v. E. Doering, J. chem. Allunions-Mendelejew-Ges. (UdSSR) 7, 308 (1962).

[3] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965).

[4] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966).