

EIICHI FUNAKUBO, ICHIRO MORITANI, HIROSHI TANIGUCHI,  
TAIZO YAMAMOTO und SHOZO TSUCHIYA

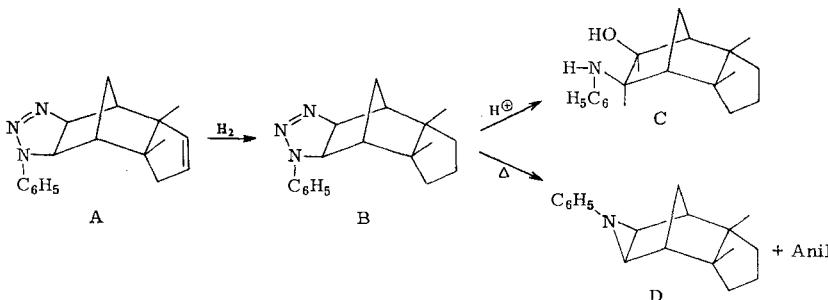
### Über die Säurespaltung des Addukts aus Dicyclopentadien und Phenylazid, I

Aus dem Chemischen Institut der Technischen und der Technisch-Wissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Osaka, Japan

(Eingegangen am 4. Januar 1963)

Die Säurespaltung des Addukts A aus *endo*-Dicyclopentadien und Phenylazid bzw. seines Hydrierungsproduktes B liefert jeweils drei Verbindungen. Je zwei Verbindungen, II und III bzw. V und VI sind durch WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung entstanden und besitzen *exo*-Struktur. Die Konstitution und Stereochemie der restlichen Reaktionsprodukte I und IV ist noch ungeklärt.

Die Literatur verzeichnet verschiedene Umsetzungen des *endo*-Dicyclopentadiens, bei denen im Zuge von Carboniumumlagerungen des WAGNER-MEERWEIN-Typs eine Konfigurationsänderung *endo* → *exo* eintritt<sup>1)</sup>. Dagegen formulieren K. ALDER und G. STEIN<sup>2)</sup> die Entstehung der Produkte bei der Säurespaltung bzw. Thermolyse von B ohne Umlagerung: Dem gebildeten Aminoalkohol C bzw. dem Äthylenimin-derivat D soll die Struktur eines *endo*-Dicyclopentadien-Abkömlings zukommen;



die Konstitution eines in bescheidener Menge isolierten Anils ist unbekannt. Im Hinblick auf die in der Literatur beschriebenen Umlagerungsreaktionen erschien uns eine erneute Untersuchung der Säurespaltung von A und B von Interesse.

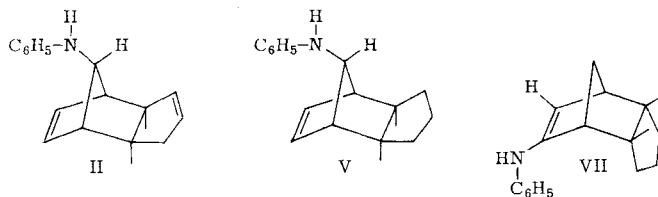
Die Säurespaltung von A (die Stickstoffentwicklung erfolgt nach 1. Ordnung) ergab ein nicht kristallisierendes Substanzgemisch, das sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in 3 Verbindungen  $C_{16}H_{17}N$  (I) vom Schmp.  $61-62^\circ$  (40% d. Th.),  $C_{16}H_{17}N$  (II) mit Schmp.  $77-77.2^\circ$  (32% d. Th.) und  $C_{16}H_{19}NO$  (III) mit Schmp.  $85.5-86^\circ$  (21% d. Th.) auf trennen ließ. Analog erhielt man bei der Säurespaltung

<sup>1)</sup> H. BRUSON und T. RIENER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 723 [1945]; **67**, 1178 [1945]; **68**, 8 [1946]; P. D. BARTLETT und A. SCHNEIDER, ebenda **68**, 6 [1946]; F. BERGMAN und H. JAPHE, ebenda **69**, 1826 [1946].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 [1933].

von B die jeweils um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindungen  $C_{16}H_{19}N$  (IV) mit Schmp.  $63-64^\circ$  (41% d. Th.),  $C_{16}H_{19}N$  (V) mit Schmp.  $65-66^\circ$  (28% d. Th.) und  $C_{16}H_{21}NO$  (VI) mit Schmp.  $133-134^\circ$  (22% d. Th.).

Hydrierungsversuche und die Aktivwasserstoffbestimmung nach ZEREWITINOFF weisen II *zwei* Doppelbindungen und *ein* aktives Wasserstoffatom, V nur *eine* Doppelbindung und gleichfalls *einen* aktiven Wasserstoff zu. Bei der Hydrierung erhielt man aus II und V das gleiche Produkt, die beiden Verbindungen besitzen demnach das gleiche Kohlenstoffgerüst.



Die *exo*-Struktur von V, die Folge einer WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung, konnten wir mit Hilfe des UV- und Kernresonanz-Spektrums beweisen. Die Alternativmöglichkeit VII, aus der Säurespaltung von B ohne Umlagerung resultierend, ließe ein gegenüber *N*-Alkyl-anilin langwellig verschobenes UV-Spektrum bzw. im Kernresonanz-Spektrum nur *ein* Vinylproton erwarten. Tab. 1 zeigt bei der Gegenüberstellung der UV-Spektren von II und V mit denen des *N*-Methyl- bzw. -Äthyl-anilins weitgehende Übereinstimmung, eine zusätzliche Konjugation, wie sie VII vorsieht, ist nicht zu erkennen. Die Flächenverhältnisse des Kernresonanzspektrums (Abbildung 1 und Tab. 2) von V zeigen *zwei* Vinylprotonen, was gleichfalls gegen Strukturvorschlag VII und für V spricht.

Tab. 1. Vergleich der UV-Spektren von II, V und Anilin-Derivaten

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\log \epsilon$
II	249	4.1	296	3.3
V	248	4.1	295	3.2
<i>N</i> -Methyl-anilin *)	244	4.1	294	3.4
<i>N</i> -Äthyl-anilin *)	246.5	4.04	295	3.28

\*) M. J. KAMLET, „Organic Electronic Spectral Data“, Vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York.

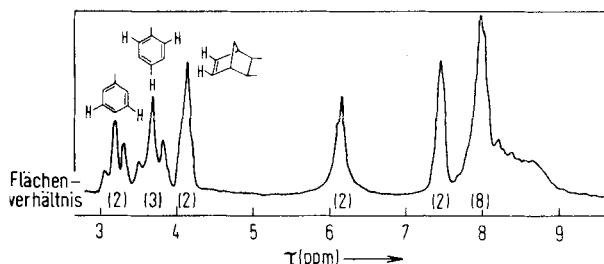


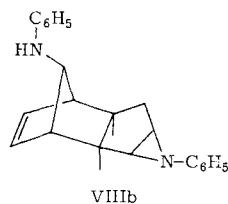
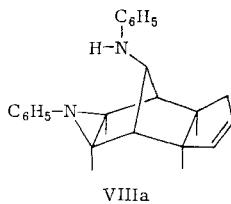
Abbildung 1. Kernresonanzspektrum der Verbindung V

Tab. 2. Vergleich der Kernresonanz-Spektren der Verbindungen II und V

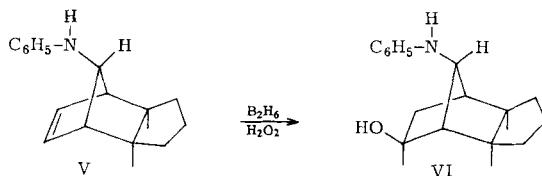
$\tau$ -Werte	identifizierte Protonen-Resonanz *)	Flächen-Verhältnis II	Flächen-Verhältnis V
3 — 3.4	<i>m</i> -Stellung der Phenylgruppe	2	2
3.4—3.9	<i>o</i> - und <i>p</i> -Stellung der Phenylgruppe	3	3
3.9—4.2	Olefin-Protonen des Norbornen-Rings	2	2

\*) L. M. JACKMAN, „Application of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry“, Pergamon Press Ltd., London 1959.

Verbindung II vermag eine weitere Molekel Phenylazid anzulagern. Beim 8ständigen Erwärmen auf 63° in Gegenwart von 3 Moläquivv. Phenylazid entstand eine bei 184.2—185° schmelzende Substanz  $C_{22}H_{22}N_2$  (VIII); VIII lässt sich weiter zu  $C_{22}H_{24}N_2$  hydrieren. Vermutlich folgt der Azidanlagerung die rasche Stickstoffabspaltung zu einem Äthylenimin. Als Strukturen für VIII diskutieren wir die beiden Möglichkeiten a und b: Die Anlagerung von Phenylazid an die gespannte Doppelbindung von II wird durch Substituenten an der Methylenbrücke stark gehemmt<sup>2)</sup>, so daß auch eine Addition an die olefinische Bindung des Fünfrings möglich erscheint. Die Unbeständigkeit des primär gebildeten Dihydrotriazols findet sich auch bei den Addukten des Phenylazids an einfache cyclische Olefine<sup>2)</sup>.



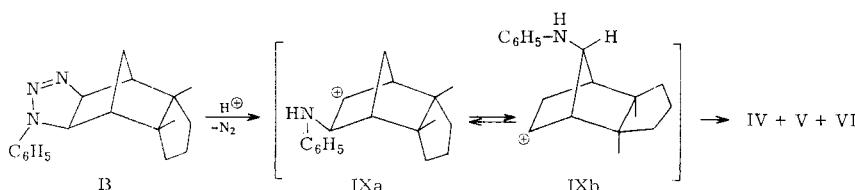
Die Hydroborierung nach H. C. BROWN<sup>3)</sup> führte V nach Oxydation der entstandenen bororganischen Verbindung in eine um  $H_2O$  reichere Verbindung über, die mit VI identisch ist. Unter der Annahme, daß die Hydroborierung ohne Skelettumlagerung



verlaufen ist, kommt damit auch VI *exo*-Struktur zu; da III bei der Hydrierung in VI übergeht, ist der Fünfring in III ebenfalls in *exo*-Anordnung an das Norbornen-Skelett angegliedert.

VI bzw. sein Diacetat erwiesen sich in ihren physikalischen und analytischen Daten sowie bei Umsetzungen mit dem Alderschen Alkoholamin C und seinem Diacetat identisch. Die von K. ALDER und G. STEIN<sup>2)</sup> vorgeschlagene Struktur ist demnach revisionsbedürftig. II, III, V und VI sind keine einfachen Reaktionsprodukte des Säureabbaus von A und B, sondern Folgeprodukte von WAGNER-MEERWEIN-Umlagerungen. Untersuchungen, welche die Struktur und Stereochemie von I und IV klären sollen, sind im Gange.

<sup>3)</sup> H. C. BROWN und G. ZWEIFEL, J. Amer. chem. Soc. 83, 2544 [1961].



Die Acetolyse von Estern des Borneols verläuft über nichtklassische Carboniumionen<sup>4,5)</sup>; als Kriterium für deren Auftreten wurde unter anderem die Entstehung von Nortricyclen-abkömmlingen gewertet<sup>6)</sup>. Die Oleinbildung bleibt bei dieser Reaktion aus. Interessanterweise finden wir beim Säureabbau von A und B kein Nortricyclenderivat, dagegen olefinische Verbindungen. Möglicherweise verläuft die Umlagerungsreaktion bei der Säurespaltung über die klassischen Carboniumionen IXa und IXb, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Der basische Stickstoff sollte zur Ablösung des Protons in Stellung 3 befähigt sein, was die hohe Ausbeute an olefinischem Produkt erklärt.

Zum Schluß bringen wir Herrn Dr. AKIRA MITSUTOMI, Präsident der Pharmazeutischen Industrie Hinode A. G. zu Matsudo, CHIBA-KEN für seine Unterstützung und gleichfalls Herrn Dr. KENICHI TAKEDA, Leiter des Forschungsinstituts der Pharmazeutischen Industrie Shionogi A. G. in Osaka für die Hilfe bei der Anfertigung der NMR-Spektren und schließlich Herrn TANEO HAYAMI, Leiter der betriebstechnischen Abteilung der Fuji Iron Steel Co. zu Tokyo für Überlassung von Dicyclopentadien unseren herzlichen Dank zum Ausdruck.

Nicht zuletzt bedanken wir uns ebenfalls bei Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN und Dr. J. SAUER verbindlichst für wertvolle Ratschläge.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem EPS-2U Hitachi Recording Spectrophotometer in Methanol, die NMR-Spektren mit einem Varian High Resolution NMR-Spectrophotometer A-60, 60 MHz (mit elektronischem Integrator), in Tetrachlorkohlenstoff gemessen (innerer Standard Tetramethylsilan).

*endo-Dicyclopentadien:* 500 ccm Roh-Dicyclopentadien ließ man zur Depolymerisierung in 100 ccm flüssiges Paraffin von 200° eintropfen. Die so erhaltene Cyclopentadien-Fraktion vom Sdp. 40–45° lieferte nach Feindestillation über eine Widmer-Kolonne 200 ccm Cyclopentadien mit Sdp. 41–42°.

Diese Fraktion wurde 10 Stdn. auf 50°, anschließend 4 Stdn. auf 60° erhitzt, um die Dimersierung herbeizuführen, und dann unter verminderter Druck destilliert. Ausb. 150 g *endo-Dicyclopentadien* mit Sdp.<sub>7</sub> 41–43°, Schmp. 30–31.5°.

*4,5-[endo-Dicyclopentadieno]-1-phenyl-4,5-dihydro-triazol (A):* 60 g *endo-Dicyclopentadien* wurden mit 40 ccm *Phenylazid* versetzt und 12 Stdn. auf dem Wasserbad gehalten, wobei sich der gesamte Ansatz verfestigte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol 58 g Kristalle vom Schmp. 127–128°.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub> (251.3) Ber. C 76.46 H 6.82 Gef. C 76.71 H 6.92

<sup>4)</sup> J. D. ROBERTS, W. BENNET und R. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3329 [1950]; J. D. ROBERTS und C. C. LEE, ebenda **73**, 5009 [1951]; J. D. ROBERTS, C. C. LEE und W. H. SAUNDERS JR., ebenda **76**, 4501 [1954]; **77**, 3034 [1955]; J. D. ROBERTS und W. BENNET, ebenda **76**, 4623 [1954].

<sup>5)</sup> S. WINSTEIN und D. TRIFAN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2953 [1949]; **74**, 1147, 1154, 2156 [1952].

<sup>6)</sup> S. WINSTEIN und J. SONNENBERG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3235, 3244 [1961].

*4.5-[9.10-Dihydro-endo-dicyclopentadieno]-1-phenyl-4.5-dihydro-triazol (B):* 50 g *Dihydrotriazol A* wurden, in 500 ccm Dioxan gelöst, mit 3 g Palladiumschwarz bei Raumtemperatur hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (4.70 l) zog man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und kristallisierte die ausgeschiedenen Kristalle aus Methanol dreimal um: 35 g farblose Säulen vom Schmp. 128–129°. Das Ausgangsmaterial (A) entfärbt Kaliumpermanganatlösung, das Produkt (B) nicht mehr.

$C_{16}H_{19}N_3$  (253.4) Ber. C 75.85 H 7.56 Gef. C 75.93 H 7.66

*Trennung der Säurespaltprodukte aus B:* 30.0 g B wurden in 600 ccm Aceton gelöst, bei Raumtemperatur gut umgerührt und tropfenweise mit 2n HCl versetzt. Nach Zugabe von 40 ccm Salzsäure war kaum mehr Stickstoffentbindung feststellbar, weitere 10 ccm wurden zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde mit gesätt., währ. Natriumcarbonatlösung schwach alkalisiert, unter vermindertem Druck vom Aceton befreit und mit Äther ausgezogen. Die Extrakte hinterließen nach Waschen mit Wasser und Trocknen eine braune, viskose, ölige Substanz. Versetzte man diese mit 50 ccm Hexan und beließ 2 Tage unter Kühlung, so trat teilweise Kristallisation ein: 2.80 g VI mit Schmp. 127–130°. Das Filtrat gab man auf eine mit 500 g Aluminiumoxyd beschickte, mit 100 ccm Hexan vorbenetzte Säule und entwickelte zuerst mit Hexan. Aus 1 l Hexaneluat kamen 11.0 g IV, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 63–64° lieferten.

Mit ca. 800 ccm Benzol als weiterem Entwicklungsmittel wurden 7.38 g V vom Schmp. 62–64° erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Schuppen mit Schmp. 65–66°. Schließlich eluierte Benzol mit 10% Methanolzusatz (insgesamt ca. 1000 ccm) 3.6 g VI mit Schmp. 117–125°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektren identisch mit den aus den Abbauprodukten direkt kristallisierten Substanzen. Gesamtausb. an VI 6.46 g, aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 133–134°.

IV:  $C_{16}H_{19}N$  (225.3) Ber. C 85.28 H 8.50 Gef. C 85.93 H 8.04

V:  $C_{16}H_{19}N$  (225.3) Ber. C 85.28 H 8.50 Gef. C 85.04 H 8.57

VI:  $C_{16}H_{21}NO$  (243.4) Ber. C 78.97 H 8.70 Gef. C 78.95 H 8.62

*Die Trennung der Säurespaltprodukte aus A,* auf gleiche Weise wie bei B mit 30.0 g A und mit 50 ccm konz. Salzsäure ausgeführt, ergab 27.2 g schwarzbraune, viskose, ölige Produkte. Deren Hexanlösung schied auch beim Abkühlen keine Kristalle ab. Daher wurde an einer Säule mit 500 g Aluminiumoxyd chromatographiert, wie bei B beschrieben. Aus ca. 1 l Hexaneluat kamen 10.6 g I. Aus dem anschließenden Benzoleluat (1 l) wurden 8.45 g II gewonnen. Schließlich eluierte Benzol, mit 10% Methanol versetzt, 6.12 g III. I erstarre sofort und gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Säulen vom Schmp. 61–62°. II kristallisierte nach mehrtägigem Kühlen mit Schmp. 70–73°, zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol lieferte farblose Schuppen vom Schmp. 77–77.2°. III, ein schwarzbraunes, viskoses Öl, das auch nach Abkühlen oder Zusatz von Lösungsmitteln nicht kristallisierte, wurde in Benzollösung auf eine mit 100 g Silicagel beschickte Säule gebracht und mit Benzol entwickelt. Aus ca. 1 l Eluat kamen 2.45 g Kristalle (III) vom Schmp. 78–83°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Tafeln mit Schmp. 85.5–86° ergaben. Das Benzol/10% Methanol-Eluat enthielt ca. 3.6 g nicht kristallisierbare Anteile.

I:  $C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 Gef. C 85.86 H 7.71

II:  $C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 Gef. C 86.18 H 7.77

III:  $C_{16}H_{19}NO$  (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 Gef. C 79.59 H 7.89

*Messung der Doppelbindungszahl:* Von den Abbauprodukten entfärbten die Substanzen V, I, II und III Kaliumpermanganatlösung. Katalyt. Hydrierung mit Palladiumschwarz ließ die Anzahl der Doppelbindungen erkennen (Tab. 3).

Tab. 3. Bestimmung der Doppelbindzungszahlen

Verb.	Einwaage g	Druck Torr	Temp. °C	Absorbierte Wasserstoffmenge in ccm Gef. Ber.	Anzahl der Doppelbindungen	Schmp. der Hydrierungsprodukte °C
V	0.800	759.5	18	89	84.8	1.05
I	2.182	761	29.5	250	243	1.03
II	0.907	764	30	207	100.5	2.04
III	1.050	761	20	110	104.5	1.05

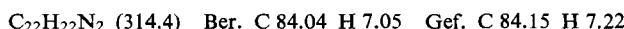
Mischproben und IR-Spektren erwiesen die jeweilige Identität der Hydrierungsprodukte von I und IV, von III und VI sowie von V und II.

*Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome:* Nach ZEREWITINOFF ließen wir Methylmagnesiumjodid auf die Probe einwirken und ermittelten an Hand des entwickelten Methans die Zahl der aktiven Wasserstoffatome (Tab. 4).

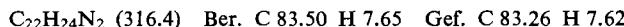
Tab. 4. Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome

Verb.	Einwaage mg	Druck Torr	Temp. °C	Entwickeltes Methan (ccm) Gef. Ber.	Anzahl der aktiven Wasserstoffatome
IV	200	759.5	15	1.0	0
V	200	759.5	16	21.1	21.0
VI	100	759.5	17	21.3	10.6
I	97	763	26	0	0
II	117	763	27	13.4	13.0
III	99	757.9	30.5	18.3	10.1

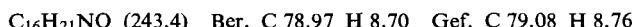
*Addukt aus II und Phenylazid:* Die Lösung von 1.4 g II in 2 ccm Methanol wurde mit 2.4 g *Phenylazid* versetzt, auf dem Wasserbad 8 Stdn. auf 63° erhitzt und abgekühlt, wobei sich 0.56 g Kristalle vom Schmp. 176–180° abschieden; daneben war rege Stickstoffentwicklung zu beobachten. Die Kristalle bildeten aus Methanol farblose Schuppen vom Schmp. 184.2 bis 185° (*VIIa bzw. VIIb*).



Katalyt. Hydrierung von *VII* in Gegenwart von Palladiumschwarz ergab ein Produkt mit Schmp. 151–152°.

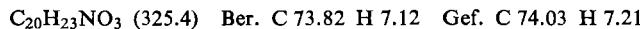


*7-Anilino-2-hydroxy-tetrahydro-exo-dicyclopentadien (VI):* In die Lösung von 2.57 g *V* in 37 ccm Tetrahydrofuran leitete man *Diboran*, das entwickelt wurde, indem man der Lösung von 2.8 g Bortrifluorid-Ätherat in Diäthylenglykol-dimethyläther 516 mg *Natriumborhydrid*, gelöst im gleichen Solvens, tropfenweise zusetzte<sup>3)</sup>. Der Ansatz wurde am anderen Morgen tropfenweise mit 2 ccm Wasser versetzt, sodann nach Entfernen überschüss. Diborans bei 30–50° mit 3 ccm 3*n* NaOH und anschließend mit 3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd. Man rührte eine weitere Stde., extrahierte die entstehenden Produkte mit Benzol, trocknete und engte ein. 2.70 g abgeschiedene farblose Kristalle vom Schmp. 128–131° bildeten nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Nadeln mit Schmp. 133–134°.



Im Gemisch mit dem Hydrierungsprodukt von *III* war der Schmp. von *VI* nicht erniedrigt. Auch die Infrarotspektren stimmten überein.

*Acetylierungsprodukte von III und VI:* Jeweils 1 g wurde mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 3 ccm Acetanhydrid versetzt, auf dem Wasserbad 2 Stdn. erhitzt und danach in 500 ccm Eiswasser eingegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: *Diacetyl derivat von VI* Schmp. 150—150.5°. *Diacetyl derivat von III* Schmp. 141—142°.



Das Produkt der katalyt. Hydrierung von Diacetyl-III in Gegenwart von Palladiumschwarz zeigte Schmp. 150—150.5° und war nach Mischprobe und IR-Spektren identisch mit dem Diacetyl derivat VI.

*Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Säurespaltung:* In dem auf der vorgeschriebenen Temperatur gehaltenen Thermostat wurde 0.1 g Dihydrotriazol A in 20 ccm Xylool gelöst und mit 10 ccm 1n Essigsäure-Xyloollösung versetzt. Die jeweils entbundene Stickstoffmenge diente der Ermittlung von  $k_1$  (Tab. 5).

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstante der Säurespaltung der Dihydrotriazole

Temperatur °C	9.81 ± 0.05	14.93 ± 0.05	19.89 ± 0.05	29.84 ± 0.05
$k_1 \times 10^5 \text{ (sec}^{-1})$	9.1 ± 0.1	14.2 ± 0.3	24.0 ± 0.5	57.6 ± 1.0
Aktivierungsenthalpie	(20.0°)		$\Delta H = 15.3 \text{ kcal/Mol}$	
Aktivierungsentropie	(20.0°)		$\Delta S = +2.02 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}$	

Eine Meßreihe gibt Tab. 6.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstante der Säurespaltung  
des Dihydrotriazols A bei 9.81°

Reaktions-dauer Min.	Entbundene Stickstoffmenge ccm	$k_1 \times 10^5$
20	0.40	8.7
40	0.82	8.7
60	1.30	9.1
80	1.64	9.2
100	1.92	9.2
120	2.17	9.2
140	2.36	9.2
160	2.57	9.2
180	2.74	9.2
∞	4.24	(9.2)

$$\text{Mittel } k_1 \times 10^5 = 9.1 \pm 0.1$$