

Synthese und Reaktionen von Octamethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien

Rainer Askani* und Manfred Wieduwilt

Institute für Organische Chemie der Universität (T. H.) Karlsruhe, und des Fachbereichs 14 Chemie der Universität Gießen, Heinrich Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 26. September 1975

Die Titelsubstanz **2**, deren Synthese ausgehend von Octamethylcyclooctatetraen (**1**) beschrieben wird, lagert sich oberhalb von 0°C in **1** um. Die kinetischen Parameter dieser Reaktion wurden bestimmt. **2** liefert mit verschiedenen Dienophilen bereits bei 0°C die Addukte **12**, **13**, zu deren Bildung aus **1** wesentlich höhere Temperaturen notwendig sind. – Früher beschriebenen Cycloaddukten von Octamethylsemibullvalen (**3**), für welche eine obigen Addukten entsprechende Struktur angenommen wurde, kommt in Wirklichkeit die Konstitution **16** bzw. **17** zu. – Die leichte Stickstoffeliminierung der Azoverbindung **19** wird als einstufige Cycloreversion erklärt.

Synthesis and Reactions of Octamethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triene

The synthesis of the title compound **2** from octamethylcyclooctatetraene (**1**) is described. The kinetic data for the rearrangement of **2** to **1** are given. **2** cycloadds to several dienophiles already at 0°C to yield **12**, **13**, the formation of which from **1** requires substantially higher temperatures. – Two cycloadducts of octamethylsemibullvalene (**3**) previously were attributed structures corresponding to **12**–**13**; they have now been shown to be **16** and **17**. – The facile elimination of nitrogen from azo compound **19** is interpreted as a concerted cycloreversion.

Während in der Reihe der (CH)₈-Kohlenwasserstoffe von den theoretisch denkbaren 21 Konstitutionsisomeren¹⁾ mittlerweile 10 Vertreter beschrieben sind, waren von den entsprechenden permethylierten Verbindungen bisher nur das Octamethylcyclooctatetraen (**1**)²⁾, Octamethylsemibullvalen (**3**)³⁾, *syn*- und *anti*-Octamethyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (**4**)^{4, 5)} sowie das Octamethylcunean **5**³⁾ zugänglich. Aus der Reihe der noch unbekannten Octamethylderivate interessierte uns hinsichtlich seiner Lage im Gleichgewicht mit Octamethylcyclooctatetraen (**1**) das Octamethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (**2**)⁶⁾.

¹⁾ A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. **11**, 1097 (1966).

²⁾ R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959).

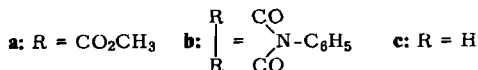
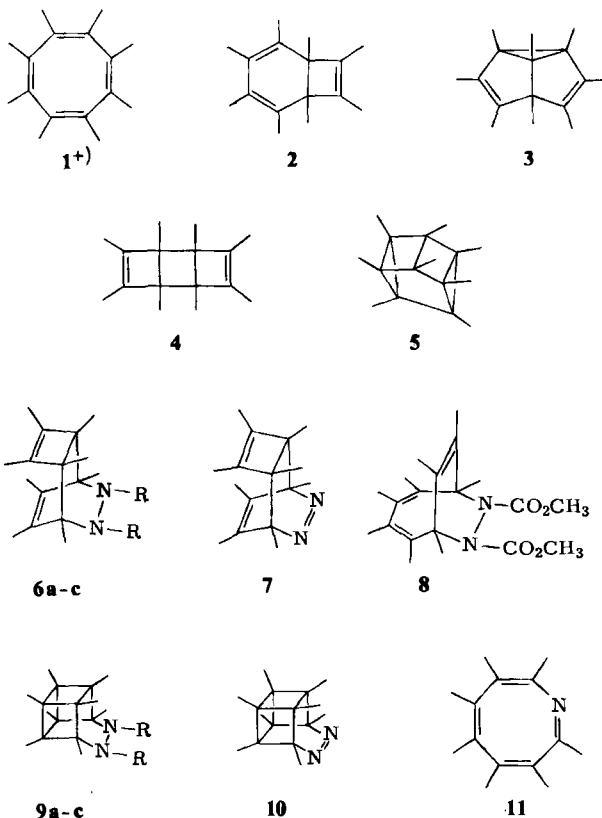
³⁾ R. Criegee und R. Askani, Angew. Chem. **80**, 531 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 537 (1968).

⁴⁾ R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).

⁵⁾ R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H. G. Fischer, Chem. Ber. **93**, 1553 (1960).

⁶⁾ Hinsichtlich einer früher⁷⁾ beschriebenen Verbindung mit der Konstitution **2** siehe Lit. ³⁾.

⁷⁾ R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel und H.-A. Brune, Chem. Ber. **96**, 2230 (1963), vgl. auch R. Criegee, Angew. Chem. **74**, 703 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 519 (1962).



^{*)} Die von den Ringen ausgehenden Striche in dieser und den folgenden Formeln bedeuten jeweils Methylgruppen.

A. Synthese von Octamethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (2)

Die Synthese von **2** gelang nach der schon früher von uns zur Darstellung des unsubstituierten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens entwickelten Methode⁸⁾ über das 7,8-Diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-Derivat **7**. Hierzu wurde zunächst Octamethylcyclooctatetraen (**1**) mit Azodicarbonsäure-dimethylester bei 110°C zu dem Addukt **6a** (88% Ausbeute) umgesetzt, wobei zu etwa 3% noch ein weiteres 1:1-Addukt anfiel, für welches wir vorwiegend auf Grund der spektroskopischen Daten die Struktur **8** annehmen. Da zu **8** analoge Verbindungen sowohl bei der Reaktion von unsubstituiertem Cycloocta-

⁸⁾ R. Askani, Chem. Ber. **102**, 3304 (1969).

tetraen⁹⁻¹⁰) als auch substituierten Cyclooctatetraenen¹¹⁻¹³) und dem cyclischen Azodicarbonsäureimid 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (NPTD) gebildet werden, untersuchten wir auch das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber NPTD. Bei der Umsetzung von **1** und NPTD ließ sich jedoch auch bei Anwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität¹⁰) jeweils nur das Addukt **6b** fassen und kein Addukt mit einer **8** entsprechenden Struktur auch nur nachweisen.

Die Konfiguration der Addukte **6a, b** ergibt sich aus der in guten Ausbeuten ablaufenden Photoisomerisierung zu **9a, b**. Versuche, über die aus **9a** synthetisierte Azoverbindung **10** zu dem noch unbekannten Octamethylcuban zu gelangen, verliefen ergebnislos. Ähnlich wie bei der entsprechenden unsubstituierten Azoverbindung¹⁴) erfolgte thermisch wie auch photochemisch (–30 bis +45°C) Abspaltung von Acetonitril. Das bei einem der unsubstituierten Verbindung analogen Ablauf noch zu erwartende Azacyclooctatetraen **11** konnten wir jedoch nicht nachweisen; neben wenig Octamethylcyclooctatetraen **1** und Acetonitril fiel ein uneinheitliches rotbraunes Öl an, welches sich nicht weiter auftrennen ließ.

Zu der für die Erzeugung der Azoverbindung **7** benötigten Hydrazoverbindung **6c** führte die decarboxylierende Verseifung von **6a**. Die Oxidation von **6c** bei –60°C mit Mangan-dioxid in Dimethyläther ergab anstelle der Azoverbindung **7** sofort in 90–95 proz. Reinheit den gewünschten Bicyclus **2**, wobei nach dem NMR-Spektrum Octamethylcyclooctatetraen **1** als einzige Verunreinigung zu erkennen ist. Die leichte Stickstoffeliminierung aus **7** ist auf die zur Azogruppierung doppelt allylständige Doppelbindung zurückzuführen, welche einen mit geringer Aktivierungsenergie ablaufenden pericyclischen Prozeß im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ermöglicht^{15, 16}).

Der Strukturbeweis von **2** gründet sich neben den spektroskopischen Daten – hier insbesondere dem UV-Maximum bei 278 nm (ϵ 4250) – auf das Reaktionsverhalten. So lagert sich **2** thermisch innerhalb der NMR-Nachweisgrenze quantitativ in Octamethylcyclooctatetraen **1** um. Bei 5°C beträgt die Halbwertszeit dieser Isomerisierung 322 min, die Arrheniusenergie wurde zu 21,9 kcal/mol bestimmt. Im Vergleich hierzu weist das unsubstituierte Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien für die Umlagerung in Cyclooctatetraen bei 0°C eine Halbwertszeit von 14 min und einen Arrheniuswert von 18,7 kcal/mol auf¹⁷). Der Ersatz der acht Wasserstoffatome des unsubstituierten Bicyclo[4.2.0]octatriens gegen Methylgruppen ist demnach mit einer kinetischen Stabilisierung verbunden. Thermodyna-

⁹) A. B. Evnin, R. D. Miller und G. R. Evanega, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5863; vgl. auch A. B. Evnin, A. Y. Lam, J. J. Maher und J. J. Blyskal, *ebenda* **1969**, 4497.

¹⁰) R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, *Angew. Chem.* **84**, 765 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 715 (1972).

¹¹) R. Huisgen, W. E. Konz und G. E. Gream, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4105 (1970).

¹²) J. Gasteiger und R. Huisgen, *Angew. Chem.* **84**, 766 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 716 (1972).

¹³) L. A. Paquette, D. R. James und G. H. Birnberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7454 (1974).

¹⁴) D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo und P. O. Schissel, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3817 (1971).

¹⁵) J. A. Berson und S. S. Olin, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 777 (1969).

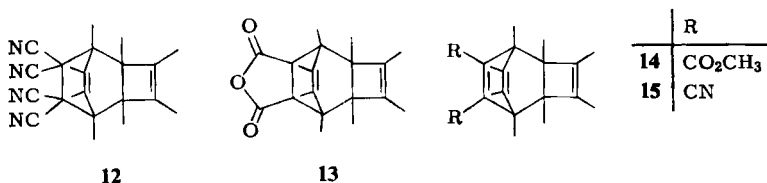
¹⁶) J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo und P. Bickart, *Tetrahedron* **30**, 1639 (1974).

¹⁷) E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 442 (1964); vgl. auch R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen und W. Hecht, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5215.

misch bestimmt entgegen einer früheren Annahme⁷⁾ auch bei den Octamethylderivaten der Monocyclus **1** das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ nahezu vollständig (NMR: >95% bei 35°C).

B. Cycloadditionen von Octamethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (**2**) und Octamethylcyclooctatetraen (**1**)

In Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur stellt **2** ein reaktives Dien in Diels-Alder-Reaktionen dar. Während ausgehend von **1** zur Bildung der Addukte **12**, **13** längeres Erhitzen mit dem jeweiligen Dienophil auf Temperaturen von 80–110°C notwendig ist, liefert der Bicyclus **2** dieselben Verbindungen in schneller Reaktion bereits bei 0°C. Die Addukte **14** und **15** wurden aus **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (110°C/48 h) bzw. Dicyanacetylen (Raumtemp./8 d) erhalten.



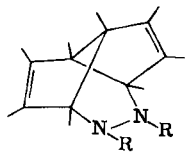
Die Verbindung **14** erwies sich als identisch mit einem schon früher von *Cookson*¹⁸⁾ beim Erhitzen des *syn*-Tricyclus **4** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhaltenen Produkt, was für das intermediäre Auftreten von **2** bzw. **1** bei der thermischen Überführung von **4** in Octamethylsemibullvalen (**3**) spricht^{3, 7)}.

C. Cycloadditionen von Octamethylsemibullvalen (**3**)

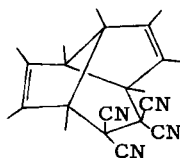
In einer früheren Veröffentlichung⁷⁾ wurden für Addukte des Semibullvalens (**3**) die oben beschriebenen Strukturen **6** bzw. **12** diskutiert. Wie schon an anderer Stelle³⁾ erwähnt, sind diese jedoch nicht zutreffend. Die Cycloadditionsprodukte von **3** mit Azodicarbonsäureestern bzw. Tetracyanäthylen besitzen die Konstitutionen **16a–c** bzw. **17**. Unabhängig von unseren Arbeiten ordnete *Borden*¹⁹⁾ dem Produkt von **3** mit NPTD die Struktur **16e** zu. Die Konstitution der Addukte ergibt sich sowohl aus den spektroskopischen Daten als auch aus dem chemischen Reaktionsverhalten. So zeigen **16a–c** und **17** im Protonen-NMR-Spektrum entsprechend der C₂-Symmetrie jeweils 4 Signale für Methylgruppen an den Ringen, wobei die beiden anisochronen Methylgruppen an den Doppelbindungen eine Quartett-Aufspaltung mit *J* = 1 Hz aufweisen. Die Ozonisierung bei –78°C von **16a, b** liefert die Monoozonide **18a, b**, deren Konfiguration am Trioxolanring nicht bekannt ist. Ausschlaggebend dafür, daß die auf Grund des NMR-Spektrums noch vorliegende Doppelbindung in **18a, b** nicht ebenfalls von Ozon angegriffen wird, dürfte die geringe Löslichkeit der Monoozonide unter den gewählten Ozonisierungsbedingungen sein.

¹⁸⁾ C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec und R. O. Williams, Proc. Chem. Soc. London **1961**, 312; C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec, D. W. Jones und R. O. Williams, J. Chem. Soc. **1965**, 194.

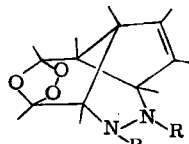
¹⁹⁾ Y. C. Toong, W. T. Borden und A. Gold, Tetrahedron Lett. **1975**, 1549. Wir danken Herrn Professor Borden, daß er uns über seine Arbeiten vor deren Veröffentlichung informiert hat.



16 a-e

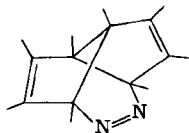


17

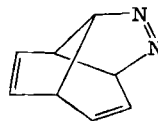


18 a, b

- a:** R = CO₂CH₃
b: R = CO₂C₂H₅
c: R = CO₂CH₂C₆H₅
d: R = H
e: $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CO} \\ | \quad // \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad \text{CO} \\ \text{R} \end{array}$



19



20

Die Frage, ob die Bildung der Addukte **16 a–c** bzw. **17** mehrstufig etwa über ein ionisches Zwischenprodukt oder einstufig im Sinne einer nach *Woodward-Hoffmann*²⁰⁾ „erlaubten“ [$\pi^2s + \sigma^2s + \pi^2s$]-Cycloaddition erfolgt, kann von uns derzeit nicht beantwortet werden. Da sich orbitalsymmetrie-kontrollierte Cycloreversionen unter Beteiligung von Stickstoff durch geringe Aktivierungsenergien auszeichnen¹⁶⁾, interessierte uns in diesem Zusammenhang das thermische Verhalten der Azoverbindung **19**, welche bei einem einstufigen Verlauf in einer formalen Umkehr zur Bildung der Addukte **16 a–c** schnell in Octamethyl-semibullvalen (**3**) und Stickstoff zerfallen sollte.

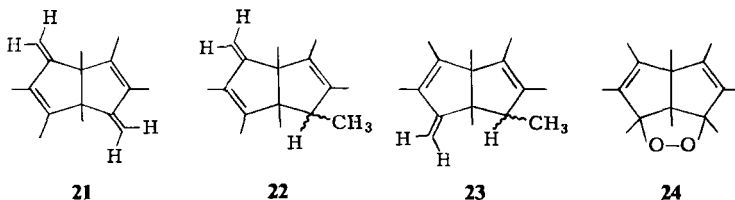
Die zur Darstellung von **19** benötigte Hydrazoverbindung **16 d** konnte nicht auf dem üblichen Wege der decarboxylierenden Verseifung der Hydrazoester **16 a, b** hergestellt werden, da sich beide Verbindungen vermutlich aus sterischen Gründen selbst bei 150°C unter Verwendung von Äthylenglycol als Lösungsmittel nicht alkalisch verseifen ließen. Die Synthese von **16 d** gelang über die Hydrogenolyse²¹⁾ des Benzylesters **16 c**, wobei mit Palladium/Kohle in Essigester weder Hydrierung der Doppelbindungen noch Spaltung der N–N-Bindung von **16 d** beobachtet wurde. Das bei der Oxidation von **16 d** zu erwartende Octamethyl-diazalumibullvalen (**19**) konnte unter keinen Bedingungen auch nur nachgewiesen werden. So erfolgte z. B. bei der Behandlung von **16 d** mit Mangandioxid bei –30°C in Äther bereits unter den Reaktionsbedingungen Abspaltung von Stickstoff. Neben dem erwarteten Semibullvalen (**3**) fielen hierbei noch die Kohlenwasserstoffe **21–23** an. Ein Kontrollexperiment zeigte, daß **3** unter den Oxidationsbedingungen mit Mangandioxid ein Gemisch von **21–23** liefert, das in seiner prozentualen Zusammensetzung mit dem aus **16 d** erhaltenen übereinstimmt. **21** sowie das Gemisch der isomeren Kohlenwasserstoffe **22, 23** wurden bereits früher als Dehydrierungsprodukt^{3, 7, 22)} bzw.

²⁰⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

²¹⁾ Zur Anwendung von Addukten des Azodicarbonsäure-dibenzylesters in Verbindung mit deren Hydrogenolyse: R. Askani, Dissertation, Techn. Hochschule Karlsruhe 1965; B. T. Gillis in J. Hamer, *1,4-Cycloaddition Reactions*, S. 145, Academic Press, New York-London 1967; B. K. Bandlish, J. N. Brown, J. W. Timberlake und L. M. Trefonas, *J. Org. Chem.* **38**, 1102 (1973); M. L. Heyman und J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2859.

²²⁾ G. Maier, *Chem. Ber.* **96**, 2238 (1963).

Säureisomerisierungsprodukt^{7, 23)} von **3** beschrieben. Für das Auftreten von **3** als Primärprodukt der Stickstoffeliminierung aus **19** spricht weiterhin das Ergebnis der Oxidation von **16d** mit Sauerstoff. Hierbei wurde das Peroxid **24**, das bereits bekannte^{3, 7)} Reaktionsprodukt von **3** mit Sauerstoff, isoliert. Borden beobachtete ebenfalls¹⁹⁾, daß bei Dehydrierung der von ihm unabhängig auf einem von dem unsrigen etwas verschiedenen Weg hergestellten Hydrazoverbindung **16d** sofort Stickstoffabspaltung erfolgt. Wie dieser Autor deuten auch wir die mit geringer Aktivierungsenergie erfolgende Stickstoffeliminierung aus **19** als einstufige Cycloreversion.



Vergleicht man hinsichtlich der Stickstoffeliminierung das Octamethyl-diazalumibullvalen (**19**) mit dem kürzlich von uns beschriebenen²⁴⁾ – zu **19** in bezug auf die Stellung der Azogruppe isomeren – Diazalumibullvalen (**20**), so erweist sich **20** als wesentlich stabiler ($\tau_{1/2}^{89,5^\circ\text{C}} = 1.79 \text{ h}$), obwohl sich sowohl für **19** als auch für **20** die Abspaltung des Stickstoffs unter Bildung der entsprechenden Semibullvalene als eine einstufige $[\pi^2s + \sigma^2s + \pi^2s]$ -Cycloreversion formulieren läßt. Der Stabilitätsunterschied zwischen **19** und **20** ist wohl auf eine Beteiligung beider C=C-Doppelbindungen am Übergangszustand der Stickstoffeliminierung aus **19** zurückzuführen. Bei dieser Verbindung befindet sich jeweils eine der beiden Doppelbindungen zu den zu spaltenden C–N-Bindungen in allylischer und hinsichtlich des π -Systems günstiger koplanarer Lage. Im Gegensatz zu **19** weist **20** in bezug auf die zu lösenden C–N-Bindungen nur eine allylische koplanare C=C-Doppelbindung auf und eine Unterstützung seitens der zweiten Doppelbindung kann – wenn überhaupt – nur unter sterisch relativ ungünstiger homoallylischer Wechselwirkung erfolgen. Zur Klärung der Frage, inwieweit die Doppelbindungen in **19** bzw. **20** an der Stickstoffeliminierung beteiligt sind, laufen bei uns zur Zeit weitere Untersuchungen.

Herrn Professor Dr. R. Criegee danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit herzlich. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung.

²³⁾ Die Auftrennung des Gemisches **22** + **23** sowie die Strukturzuordnung sind Gegenstand einer späteren Veröffentlichung.

²⁴⁾ R. Askani, I. Gurang und W. Schwertfeger, Tetrahedron Lett. **1975**, 1315.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat Tottoli (Büchi). IR-Spektren: Leitz-Natriumchlorid-prisma, Perkin-Elmer-Gitter 225. UV-Spektren: Unicam SP 800 D. NMR-Spektren: Varian A-60, Jeol-Minimar 100, innerer Standard Tetramethylsilan. Massenspektren: Varian MAT 111.

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyl-7,8-diazatricyclo[4.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (6a): 4.5 g (21 mmol) **1** und 3.1 g (21 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester wurden in 75 ml Toluol 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels trat beim Stehenlassen im Kühlschrank Kristallisation ein. Umkristallisieren aus Heptan unter Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile lieferte 5.8 g **6a**. Durch Einengen des Filtrats auf etwa $\frac{1}{4}$ seines ursprünglichen Volumens ließen sich noch weitere 0.8 g **6a** gewinnen. Die Mutterlauge bestand zu etwa gleichen Teilen aus **6a** und **8**. Gesamtausbe. 6.6 g (88%) **6a**. Schmp. (Heptan) 124.5 bis 125.5°C.

IR (KJ): 2980, 2950, 2910, 1705 (s), 1440, 1380, 1330, 1295, 1220, 1190, 1155, 1130, 1085, 1060, 1040, 940, 910, 805, 785, 760, 750, 740, 705 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.38 (s, 6 H), 8.14 (s, 3 H), 8.28 (s, 9 H), 8.60 (s, 6 H), 8.88 (s, 3 H), 8.96 (s, 3 H); (*o*-Dichlorbenzol, +75°C): τ = 6.41 (s, 6 H), 8.15 (s, 6 H), 8.32 (s, 6 H), 8.64 (s, 6 H), 8.87 (s, 6 H).

C₂₀H₃₀N₂O₄ (362.5) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73 Gef. C 65.98 H 8.06 N 8.00

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyl-7,8-diazabicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (8): Da eine säulenchromatographische Trennung des oben erhaltenen 1 : 1-Gemisches aus **6a** und **8** sich als schwierig erwies, empfiehlt es sich, das Gemisch zunächst zu belichten, wobei **8** unverändert bleibt und von dem aus **6a** gebildeten **10a** dann abgetrennt werden kann. 1.2 g eines 1 : 1-Gemisches **6a** + **8** (aus 4 Ansätzen der Darstellung von **6a**) wurden in 150 ml Aceton durch Pyrex 12 h belichtet (Hanovia 450 W). Die Chromatographie des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes an Kieselgel (Säule 70 × 5 cm) mit Pentan/Äther (1 : 1) lieferte in den ersten Fraktionen 0.2–0.3 g reines **8**. Schmp. (Hexan) 194°C.

IR (KJ): 3005, 2970, 2940, 2920, 1705 (s), 1440, 1385, 1375, 1365, 1330, 1265, 1240, 1205, 1190, 1160, 1145, 1115, 1075, 1060, 950, 770, 755 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.42 (s, 6 H), 8.36 (q, *J* = 1 Hz, 6 H), 8.47 (m, 12 H), 9.18 (s, 6 H); (*o*-Dichlorbenzol, +130°C): τ = 5.46 (s, 6 H), 8.39 (q, *J* = 1 Hz, 6 H), 8.46 (q überlagert von s, 12 H), 9.24 (s, 6 H).

C₂₀H₃₀N₂O₄ (362.5) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73

Gef. C 66.12 H 8.14 N 7.50 Mol.-Masse 362 (MS)

Die weiteren Fraktionen bestanden aus Gemischen von **8** + **10a**.

1,7,8,9,10,11,12,13-Octamethyl-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.2.0^{2,6}.0^{8,11}]trideca-9,12-dien-3,5-dion (6b): Zu 1.46 g (6.6 mmol) **1** in 50 ml siedendem Benzol ließ man 1.19 g (6.8 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (NPTD)²⁵⁾ in 50 ml Benzol so zutropfen, daß die Farbe des NPTD gerade verschwand. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 4 cm); hierbei wurde zunächst nicht umgesetztes **1** mit Pentan entfernt und anschließend **6** mit Pentan/Äther (1 : 1) eluiert. Ausb. 2.2 g (83%) **6b**. Schmp. 210–212°C.

IR (KJ): 3070, 3050, 3020, 3000, 2960, 2940, 2910, 2860, 1750 (s), 1700 (ss), 1600, 1505 (s), 1460 (w), 1430, 1400 (ss), 1270, 1230, 1140, 1100 (w), 1070, 1050, 1020, 760 (s), 735, 705, 690, 645 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.67 (m, 5 H), 8.18 (s, 6 H), 8.22 (s, 6 H), 8.55 (s, 6 H), 8.83 (s, 6 H).

C₂₄H₂₉N₃O₂ (391.5) Ber. C 73.63 H 7.47 N 10.73 Gef. C 73.34 H 7.45 N 10.21

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazapentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,10}.0^{4,7}]decan-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (9a): 1.5 g **6a** in 150 ml Aceton wurden 5 h in einer Apparatur aus Duranglas belichtet

²⁵⁾ J. C. Stickler und W. H. Pirkle, J. Org. Chem. 31, 3444 (1966).

(Hanovia-450 W). Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand lieferte bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 70 × 4 cm) mit Pentan/Äther (1 : 1) 1.1 g (73 %) **9a**. Schmp. (Heptan) 138–139°C.

IR (KJ): 3010, 2970, 2950, 2940, 2930, 2850, 1710 (ss), 1440 (s), 1380, 1315 (s), 1275, 1255, 1245, 1220, 1200, 1160 (w), 1140 (w), 1105 (w), 1090, 1055, 1045, 765, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.35 (s, 6 H), 8.38 (s, 6 H), 9.00 (s, 6 H), 9.03 (s, 6 H), 9.17 (s, 6 H); (*o*-Dichlorbenzol, +130°C): τ = 6.37 (s, 6 H), 8.34 (s, 6 H), 9.00 (s, 12 H), 9.21 (s, 6 H).

C₂₀H₃₀N₂O₄ (362.5) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73 Gef. C 66.23 H 8.31 N 7.98

1,7,8,9,10,11,12,13-Octamethyl-4-phenyl-2,4,6-triazahexacyclo[5.4.2.0^{2,6}.0^{8,11}.0^{9,13}.0^{10,12}]tridecan-3,5-dion (**9b**): 1.00 g **6b** in 150 ml Aceton wurden bestrahlt und aufgearbeitet, wie für **6a** beschrieben. Ausb. 0.80 g (80 %). Schmp. 208–210°C.

IR (KJ): 3060, 2990, 2960, 2910, 2850, 1750 (s), 1690 (ss), 1600, 1590 (w), 1500, 1450, 1390 (ss), 1325, 1310, 1275, 1200, 1160, 1130, 1040, 750, 735, 730, 685, 645 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.60 (m, 5 H), 8.34 (s, 6 H), 8.94 (s, 12 H), 9.09 (s, 6 H).

C₂₄H₂₉N₃O₂ (391.5) Ber. C 73.63 H 7.47 N 10.73 Gef. C 73.40 H 7.55 N 10.47

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazapentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,10}.0^{4,7}]dec-8-en (**10**): 2.16 g **9a** wurden mit 3 g Kaliumhydroxid in 75 ml 96proz. Äthanol 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Kaliumcarbonats und Abdestillieren des Lösungsmittels versetzte man den Rückstand mit 15 ml Wasser und extrahierte 5 mal mit insgesamt 200 ml Äther. Die Ätherphase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und unter Rühren 12 h mit 20 g Mangandioxid behandelt. Man filtrierte von den anorganischen Bestandteilen ab und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Ausb. 0.75 g (52 %) **10**. Schmp. (Hexan) 125°C.

IR (KJ): 2970, 2950 (s), 2930, 2910, 2860, 1515, 1450, 1375 (s), 1305 (w), 1280 (w), 1260 (w), 1230, 1120 (w), 1050, 780, 720 cm⁻¹. — UV (Methanol) λ_{max} (ε) 399 nm (70). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.05 (s, 6 H), 9.10 (s, 6 H), 9.27 (s, 12 H).

C₁₆H₂₄N₂ (244.4) Ber. C 78.64 H 9.90 N 11.46 Gef. C 78.63 H 9.53 N 11.22

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyl-7,8-diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien (**6c**): 2.16 g **6a** wurden mit 3 g Kaliumhydroxid in 75 ml 96proz. Äthanol 15 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde zunächst wie für **10** beschrieben nach dem Abfiltrieren und dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde der Äther unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand lieferte bei der Sublimation (80°C Badtemp./1 Torr) 1.15 g (78 %) **6c**. Schmp. 90–95°C. Sämtliche Operationen wurden unter Sauerstoffausschluß durchgeführt.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.73 (breites s, 2 H), 8.31 (s, 6 H), 8.61 (s, 6 H), 8.91 (s, 6 H), 9.00 (s, 6 H).

C₁₆H₂₆N₂ (246.4) Ber. C 77.99 H 10.61 Gef. C 77.63 H 10.22

1,2,3,4,5,6,7,8-Octamethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (**2**): Zur Suspension von 1.00 g **6c** in 100 ml Dimethyläther wurden unter gutem Rühren bei –60°C 10 g Mangandioxid gegeben. Nach 1.5 h wurde über eine auf –78°C gekühlte Glasfritte von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat bei –60°C unter Ölpumpenvakuum zur Trockene eingedampft. Nach dem NMR-Spektrum bestand der farblose kristalline Rückstand zu 90–95% aus **2**; die einzig erkennbare Verunreinigung stellte **1** dar. — UV (Diäthyläther) λ_{max} (ε) 278 nm (4250). — ¹H-NMR (CDCl₃, –60°C): τ = 8.31 (s, 12 H), 8.47 (s, 6 H), 8.97 (s, 6 H) für **2** und für **1** 8.45 (s).

Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurden 0.75 g (85%) **1** isoliert. Bestimmung der Aktivierungsenergie **2** → **1**: Verfolgt wurde die Abnahme (Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung) der Absorption bei 278 nm in Diäthyläther unter Verwendung thermostatisierter Küvetten, wobei die Temperatur mit einem Thermostaten in Verbindung mit einem Kryostaten auf ±0.2°C geregelt

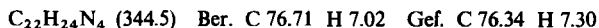
war. Die Berechnung der k -Werte erfolgte unter Berücksichtigung der Absorption von **1** bei der Meßwellenlänge (ϵ_{278} 70).

°C	5	10	15	20
$k \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	0.358	0.744	1.428	2.741

$$E_A = 21.9 \pm 0.2 \text{ [kcal/mol]} \quad A = 6.0 \times 10^{12} \text{ [s}^{-1}\text{]}.$$

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyltricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,7,8,8-tetracarbonitril (12): 216 mg (1.0 mmol) **1** und 128 mg (1.0 mmol) Tetracyanäthylen wurden in 50 ml Benzol 48 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 255 mg (74%) **12**. Schmp. ab 230°C (Verkohlung).

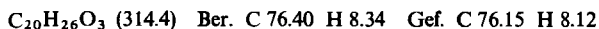
IR (KBr): 2980, 2940, 2800, 2250, 1690, 1465 (s), 1445 (s), 1405 (s), 1390, 1380, 1275, 1155, 1105, 1080, 1045, 1025, 995, 885, 785, 715 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.18 (s, 6H), 8.34 (s, 6H), 8.57 (s, 6H), 8.63 (s, 6H).



278 mg (1.3 mmol) **2** wurden bei 0°C in 5 ml Äther gelöst und mit der Lösung von 141 mg (1.1 mmol) Tetracyanäthylen in 10 ml Benzol versetzt. Nach einer vorübergehenden Violettfärbung wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 5 ml Pentan digeriert. Es konnten 252 mg (88%) **12** abfiltriert werden, nach den spektroskopischen Daten identisch mit dem aus **1** erhaltenen Produkt.

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyltricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonensäureanhydrid (13): 1.00 g (4.6 mmol) **1** und 0.45 g (4.6 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 50 ml Toluol 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 1.40 g (96%) **13**. Schmp. (Essigester) 299–302°C.

IR (KBr): 2980, 2960, 2920 (s), 2900, 1850 (s), 1820, 1770 (ss), 1440 (s), 1390 (s), 1370, 1300, 1265, 1250, 1220 (s), 1160, 1090, 1065 (s), 1040, 945, 925 (ss), 830, 815 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.05 (s, 2H), 8.36 (s, 6H), 8.58 (s, 6H), 8.62 (s, 6H), 9.02 (s, 6H).



233 mg (1.1 mmol) **2** wurden bei 0°C in 5 ml Äther gelöst und mit der Lösung von 87 mg (0.9 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Äther versetzt. Nach 0.5 h ließ man auf Raumtemp. kommen und entfernte das Lösungsmittel. Ausb. 215 mg (77%) **13** nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, nach Schmp. und spektroskopischen Daten identisch mit dem aus **1** erhaltenen Produkt.

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyltricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonensäure-dimethylester (14): 1.21 g (5.6 mmol) **1** und 0.80 g (5.5 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester wurden in 50 ml Toluol 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Toluols und Zugabe von wenig Methanol erhielt man 1.00 g (50%) **14**, nach Schmp. (Methanol) 97–98°C, Misch-Schmp. und spektroskopischen Daten identisch mit einem nach Lit.¹⁸⁾ erhaltenen Produkt.

IR (CCl₄): 2900 (s), 1720 (ss), 1660 (w), 1615, 1460, 1435 (s), 1390, 1300 (s), 1280 (s), 1250 (s), 1200, 1140 (s), 1075, 1055, 1045, 1025 (s), 960 (w), 920 (w), 900 (w) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.35 (s, 6H), 8.33 (s, 6H), 8.60 (s, 6H), 8.68 (s, 6H), 9.02 (s, 6H).

1,2,3,4,5,6,9,10-Octamethyltricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-7,8-dicarbonitril (15): 422 mg (2 mmol) **1** und 153 mg (2 mmol) Dicyanacetylen²⁶⁾ wurden in 25 ml Benzol 8 d bei Raumtemp. belassen. Der nach Abziehen des Benzols verbliebene kristalline Rückstand wurde bei 160°C

²⁶⁾ A. T. Blomquist und E. C. Winslow, J. Org. Chem. **10**, 149 (1945).

Badtemp. sublimiert, wobei zuerst unter Normaldruck 28 mg **1** erhalten wurden. Bei 1 Torr sublimierten 390 mg (68 %) **15**. Schmp. (Methanol) 194–195°C.

IR (KBr): 2900 (s), 2045 (s), 1690 (w), 1590, 1460 (s), 1440 (s), 1390 (s), 1290, 1275, 1235, 1220 (w), 1100 (w), 1070, 1045, 1020, 960 (w), 850 (w), 760, 730 (w), 710 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.25 (s, 6H), 8.43 (s, 6H), 8.54 (s, 6H), 8.94 (s, 6H).

C₂₀H₂₄N₂ (292.4) Ber. C 82.15 H 8.27 Gef. C 82.00 H 8.40

1,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyl-2,3-diazatricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-5,9-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (16a): 5.0 g (34 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in 50 ml Benzol wurden so zu einer bei 80°C gehaltenen Lösung von 7.5 g (34 mmol) **3**²⁷⁾ in 100 ml Benzol gegeben, daß immer nur eine schwach gelbe Farbe auftrat. Man hielt noch 0.5 h bei 80°C und destillierte das Benzol ab. Beim Stehenlassen im Kühlschrank trat Kristallisation ein. Ausb. 10.2 g (81 %). Schmp. (Hexan) 196–198°C.

IR (KJ): 3010, 2960, 2940, 2910, 1700 (ss), 1450, 1390, 1380 (s), 1325 (s), 1302 (s), 1275, 1265, 1245, 1215, 1165, 1110, 1045, 1035, 760, 750, 745, 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.48 (s, 6H), 8.40 (q, J = 1 Hz, 6H), 8.49 (q, J = 1 Hz, 6H), 8.55 (s, 6H), 9.20 (s, 6H).

C₂₀H₃₀N₂O₄ (362.5) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73 Gef. C 66.17 H 8.57 N 7.88

Ozonid von 16a: 1.0 g **16a** wurden in 175 ml Essigester bei –78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert, das Ozonid **18a** sodann bei –78°C abfiltriert. Ausb. 1.0 g (88 %). Schmp. (Methanol) 147–149°C.

IR (KBr): 2950, 1710 (ss), 1440 (s), 1390, 1380, 1330 (s), 1300 (s), 1270, 1240 (s), 1210, 1190, 1135, 1100, 1060 (s), 960 (w), 940, 875, 860 (w), 840, 820 (w), 790, 765, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.31 (s, 3H), 6.40 (s, 3H), 8.23 (s, 3H), 8.31 (q, J = 1 Hz, überlagert von s, 6H), 8.39 (q, J = 1 Hz, überlagert von s, 9H), 8.65 (s, 3H), 9.08 (s, 3H).

C₂₀H₃₀N₂O₇ (410.5) Ber. C 58.52 H 7.37 Gef. C 58.55 H 7.39

1,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyl-2,3-diazatricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-5,9-dien-2,3-dicarbonsäure-diäthylester (16b): 6.0 g (34 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester und 7.5 g (35 mmol) **3** in 250 ml Cyclohexan wurden 48 h in einer Apparatur aus Pyrex belichtet (Philips HPQ 125). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels trat beim Stehenlassen im Kühlschrank Kristallisation ein. Das Produkt war nach Schmp. (Hexan) 95–96°C, Misch-Schmp. und spektroskopischen Daten identisch mit einem nach Lit.⁷⁾ erhaltenen Präparat.

IR (KJ): 3005, 2980 (m), 2935, 2910, 1700 (ss), 1385, 1350, 1270 (s), 1300 (s), 1265 (m), 1245, 1210, 1160, 1150, 1105 (m), 1058 (s), 775, 760 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.07 (mc, 4H), 8.41 (q, J = 1 Hz, 6H), 8.48 (q, J = 1 Hz, 6H), 8.55 (s, 6H), 8.81 (t, J = 7 Hz, 6H), 9.21 (s, 6H).

Ozonid von 16b: 1.0 g **16b** wurden in 175 ml Essigester bei –78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert, das Ozonid **18b** sodann bei –78°C abfiltriert. Ausb. 1.0 g (89 %). Schmp. (Hexan) 127–128°C.

IR (KBr): 2980, 1700 (ss), 1460, 1440, 1395, 1370, 1320, 1300 (s), 1265, 1235, 1205, 1180, 1165, 1140, 1130, 1095, 1060 (s), 960 (w), 930 (w), 880, 855 (w), 820 (w), 765, 750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.92 (mc, 4H), 8.23 (s, 3H), 8.30 (q, J = 1 Hz, überlagert von s, 6H), 8.38 (q, J = 1 Hz, überlagert von s, 9H), 8.65 (s, 3H), 8.75 (t, J = 7 Hz, 3H), 8.79 (t, J = 7 Hz, 3H), 9.09 (s, 3H).

C₂₂H₃₄N₂O₇ (438.5) Ber. C 60.26 H 7.82 Gef. C 60.26 H 7.78

1,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyl-2,3-diazatricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-5,9-dien-2,3-dicarbonsäure-dibenzylester (16c): 10.0 g (34 mmol) Azodicarbonsäure-dibenzylester²⁸⁾ in 50 ml Benzol wurden innerhalb von 6 h zu einer bei 30°C gehaltenen Lösung von 7.2 g (33 mmol) **3** in 100 ml Benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch beließ man über Nacht bei Raumtemp. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand mit 15–20 ml Petroläther (60–70°C) ausgewaschen. Ausb. 12.7 g (74 %). Schmp. (Petroläther 60–70°C) 122–122.5°C.

²⁷⁾ R. Criegee und H. Korber, Liebigs Ann. Chem. 756, 95 (1972).

²⁸⁾ G. W. Kenner und R. J. Stedman, J. Chem. Soc. 1952, 2089.

IR (KJ): 3010, 2960, 2945, 2910, 1700 (ss), 1450, 1390, 1380 (s), 1325 (s), 1300 (s), 1275 (w), 1265, 1245, 1215, 1165, 1110, 1060, 1045, 1035, 900 (w), 770, 760, 750, 745, 700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.78$ (s, 10H), 4.96 (d, $J = 12.5$ Hz, 2H), 5.17 (d, $J = 12.5$ Hz, 2H), 8.42 (q, $J = 1$ Hz, 6H), 8.53 (q, $J = 1$ Hz, 6H), 8.63 (s, 6H), 9.21 (s, 6H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (514.7) Ber. C 74.68 H 7.44 N 5.44 Gef. C 74.68 H 7.57 N 5.53

1,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyltricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-5,9-dien-2,2,3,3-tetracarbonitril (17): 17 wurde analog Lit.⁷⁾ hergestellt. Die dort fehlenden spektroskopischen Daten sind: IR (KBr): 2980, 2900, 2245 (w), 1650 (w), 1450, 1440, 1390 (s), 1110, 1065, 1045, 1020, 980, 885, 865 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.20$ (q, $J = 1$ Hz, 6H), 8.30 (q, $J = 1$ Hz, 6H), 8.59 (s, 6H), 9.08 (s, 6H).

1,4,5,6,7,8,9,10-Octamethyl-2,3-diazatricyclo[5.3.0.0^{4,8}]deca-5,9-dien (16d): 10.0 g **16c** wurden in 150 ml Essigester über 1 g Pd/C (5proz.) bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert. Nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels fraktionierte man i. Vak., wobei alle Operationen unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wurden. Ausb. 3.7 g (77%). Sdp. 77°C/0.05 Torr. n_D^{20} 1.5133.

IR (Film): 3300 (w), 3000 (ss), 2960, 2900, 1680 (w), 1445 (s), 1400, 1380 (s), 1160 (w), 1095, 1060, 1040, 950, 935, 855, 800, 755 (s) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.09$ (breites s, 2H), 8.35 (q, $J = 1$ Hz, 6H), 8.43 (q, $J = 1$ Hz, 6H), 9.21 (s, 6H), 9.24 (s, 6H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (246.4) Ber. C 77.99 H 10.64 N 11.37 Gef. C 77.75 H 10.84 N 11.09

Dehydrierung von 16d

a) *Mit Mangandioxid*: 0.50 g **16d** wurden in 10 ml Äther 6 h bei Raumtemp. mit 0.20 g Mangandioxid gerührt. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels unter Sauerstoffausschluß erhielt man nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch aus **16d** (9.21, 9.24), **3** (8.62, 9.12), **21** (5.25, 5.37, 8.92) und **22** + **23** (5.29, 5.32, 5.41) im Verhältnis 1 : 5 : 1 : 1, wobei die Zahlen in Klammern die für die Berechnung herangezogenen Signale (CCl_4 , τ -Werte) bedeuten. Auch bei der Umsetzung von **16d** bei -30°C in Äther mit Mangandioxid trat sofort Stickstoffentwicklung ein. Nach der Aufarbeitung fiel ein Gemisch an, dessen Zusammensetzung dem oben erhaltenen entsprach. Bei der Behandlung von 0.50 g **3** in 10 ml Äther mit 0.20 g Mangandioxid über 6 h bei Raumtemp. entstand ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **3**, **21** und **22** + **23**.

b) *Mit Sauerstoff*: Durch die Lösung von 1.00 g **16d** in 75 ml Benzol wurde über Nacht Sauerstoff geleitet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.58 g (57%) **24**. Schmp. 78°C, nach Schmp., Misch-Schmp. und spektroskopischen Daten identisch mit dem aus **3** und Sauerstoff nach Lit.⁷⁾ hergestellten Peroxid.

[447/75]