

Carben-Reaktionen, XVII¹⁾

Nitrilylide durch 1,1-Eliminierung

Reinhard W. Hoffmann* und Wolfgang Barth

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 2. Februar 1984

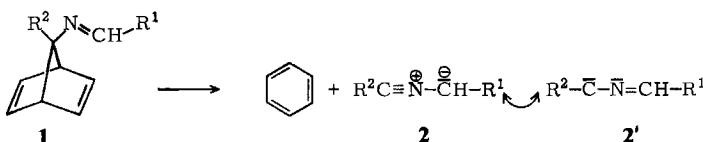
Das 3-Aminoquadricyclan-3-carbonitril **7** zerfällt bei der Gasphasenthermolyse in Benzol und Cyan(dimethylamino)carben **15**. Die entsprechende Benzylidenverbindung **20** setzt bei der Thermolyse den 1,3-Dipol **21** frei, der sich zum 1-Isoindolcarbonitril **23** stabilisiert. Das analog freigesetzte Nitrilylid **26** ergab durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition den Bicyclus **27**.

Carbene Reactions, XVII¹⁾

Nitrile Ylides via 1,1-Elimination

The 3-aminoquadricyclane-3-carbonitrile **7** decomposed upon vapor phase thermolysis into benzene and cyano(dimethylamino)carbene **15**. Thermolysis of the corresponding benzylidene derivative **20** liberated the 1,3-dipole **21**, which eventually leads to 1-isoindolecarbonitrile **23**. The nitrile ylide **26** liberated similarly furnished the bicyclic compound **27** via intramolecular 1,3-dipolar addition.

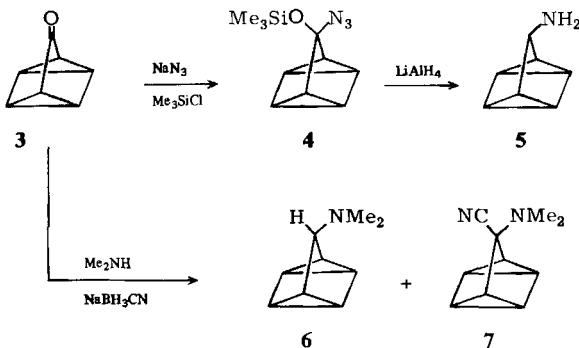
Die reichhaltige Chemie der 1,3-Dipole²⁾ wurde durch die Beobachtung erweitert, daß Nitrilylide **2** nicht nur als 1,3-Dipole, sondern auch „aus der Carben-Grenzstruktur **2'** heraus“³⁾ zu reagieren vermögen⁴⁾.



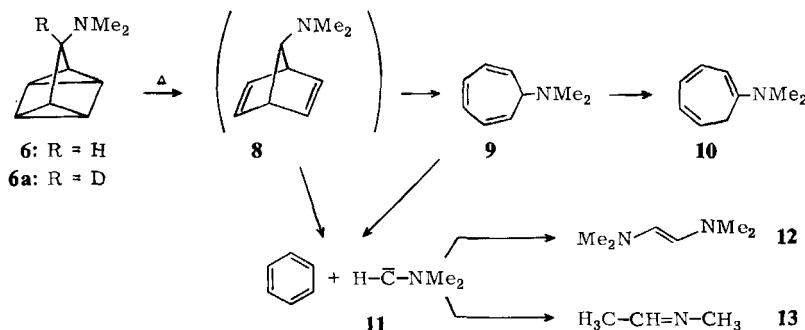
Dieser Reaktionsweise der 1,3-Dipole unter 1,1-Addition an Olefine steht unseres Wissens bisher keine entsprechende Bildungsweise gegenüber, d. h. eine 1,1-Eliminierung, die zu 1,3-Dipolen führt. Wir wollten deswegen prüfen, ob Nitrilylide in ähnlicher Weise wie Carbene⁵⁾ durch Thermolyse von 7-Amino-substituierten Norbornadienen freisetzbar sind. Zuvor mußte jedoch geklärt werden, ob 7-Amino-norbornadiene überhaupt eine derartige Cycloeliminierung eingehen, oder ob sie wie 7-Methoxynorbornadien⁶⁾ oder Norbornadien-7-olate⁷⁾ thermisch zu Cycloheptatrien-Derivaten isomerisieren.

Das thermische Verhalten von 3-Aminoquadricyclanen

Als Vorläufer für die entsprechenden 7-Aminonorbornadiene wollten wir die Aminoquadricyclane **5** und **6** darstellen. Dabei gelang es, Quadricyclanon (**3**)⁸⁾ mit Trimethylsilylchlorid/Natriumazid⁹⁾, nicht aber durch Einwirkung von Trimethylsilylazid¹⁰⁾, in **4** zu überführen. Bei dessen Reduktion mit Lithiumalananat ließ sich die Bildung des Aminoquadricyclans **5** wahrscheinlich machen.



Dieser Zugang zu **4** erwies sich jedoch als unergiebig im Vergleich zur einfachen Darstellung von **6** aus Quadricyclanon (**3**), Dimethylamin und Natriumcyanoborhydrid¹¹⁾. Deswegen wurden weitere Untersuchungen mit **6** ausgeführt: Beim Versuch, **6** mit Hilfe von Dicarbonylbis(triphenylphosphoran)nickel zu **8** zu isomerisieren¹²⁾, entstand stets unmittelbar **9**. Das Norbornadien **8** war auch bei partieller Umsetzung nicht nachweisbar. Offensichtlich lagert sich **8** bereits bei +10°C rasch zum 7-(Dimethylamino)cycloheptatrien **9**¹³⁾ um.

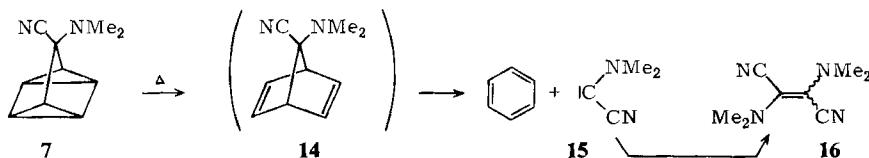


Wir unterwarfen daher das (Dimethylamino)quadricyclan **6** einer Gasphasenthermolyse bei 300°C in der Hoffnung, daß nach der thermischen Isomerisierung zu **8** die Abspaltung von Dimethylaminocarben (**11**) der Isomerisierung zu **9** den Rang ablaufen könnte. Neben zahlreichen Nebenprodukten bestand das Thermolysat im wesentlichen aus Benzol, 1-(Dimethylamino)cycloheptatrien (**10**)¹⁴⁾ und (*E*)-1,2-Bis(dimethylamino)-ethylen (**12**)¹⁵⁾. Das Cycloheptatrien **10** ist das thermodynamisch stabile Endprodukt

der von **9** ausgehenden 1,5-H-Verschiebungen¹⁴⁾. **12** kann als Folgeprodukt des Dimethylaminocarbens **11** angesehen werden¹⁶⁾. Offen bleibt, ob letzteres direkt aus dem Norbornadien **8** oder als Sekundärprodukt aus **9**¹⁷⁾ entstanden ist. In der Tat ergab eine Gasphasenthermolyse von **9** bei 200 – 400 °C im wesentlichen Benzol. Als Folgeprodukt des Carbens **11** erhielten wir, vermutlich wegen einer niedrigeren Stationärkonzentration diesmal nicht das Dimere **12**, vielmehr ließ sich unter den Produkten das Aldimin **13**¹⁸⁾ identifizieren.

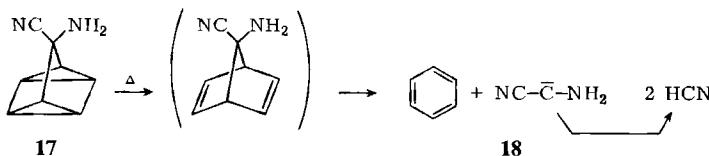
Eine Carbenabspaltung ist also auch ausgehend von **9** möglich. Dieser Weg über **9** ist an der Bildung von Benzol bei der Thermolyse des Quadricyclans **6** in beträchtlichem Maße beteiligt, denn bei der Thermolyse der Deuterium-markierten Verbindung **6a** bei 400 °C wurde Benzol erhalten, das zu 40% monodeuteriert war. Die Bildung von Deuteriobenzol ist am ehesten so zu deuten, daß bei der Zwischenstufe **9** eine Deuterium-Umverteilung durch rasche reversible 1,5-H-Verschiebungen¹⁴⁾ eintritt.

Bei der Darstellung von **6** war die Cyan-Verbindung **7** als Nebenprodukt erhalten worden. Diese Verbindung ließ sich gezielt aus Quadricyclanon, Dimethylamin und Kaliumcyanid mit 63% Ausbeute erhalten. Neuerdings fanden wir auch eine Möglichkeit, **7** in mäßiger Ausbeute zum Norbornadien-Derivat **14** zu isomerisieren¹⁹⁾. Die Versuche zur thermischen Abspaltung der Brücke als Carben wurden aber mit **7** ausgeführt:



Bei dessen Gasphasenthermolyse im Bereich von 200 – 450 °C entstand Benzol in Ausbeuten zwischen 90 und 100%. Als Folgeprodukt des abgespaltenen Carbens **15** ließ sich das Dimere **16** (64%) als *cis/trans*-Isomerengemisch²⁰⁾ nachweisen. Hinweise auf eine Isomerisierung von **7** über **14** zu einem Cycloheptatrien-Derivat ergaben sich nicht. Insofern bot es sich an, Derivate von **1** herzustellen, in denen R² = CN ist, in der Hoffnung, daraus durch eine einheitlich ablaufende Thermolyse die Nitrilylide **2** freisetzen zu können.

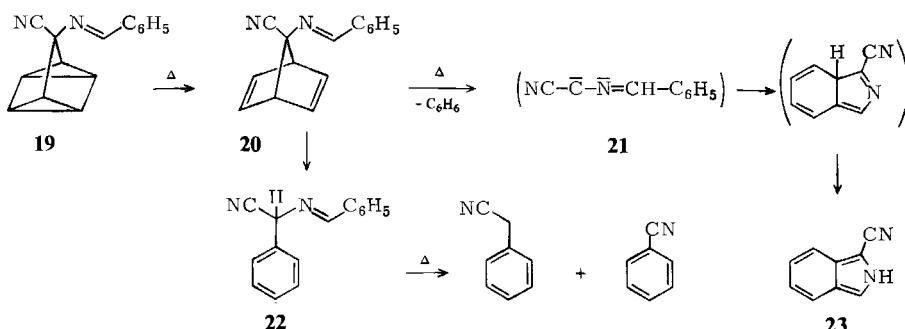
Das als Ausgangsmaterial dafür benötigte **17** wurde aus Quadricyclanon, Ammoniak und Natriumcyanid mit 88% Ausbeute gewonnen.



Die Thermolyse von **17** bei 450 °C führte zu Benzol (74%) und Blausäure, die qualitativ nachgewiesen wurde. Letztere ist wahrscheinlich durch Zerfall des primär freigesetzten Carbens **18** entstanden. Dies wäre die Umkehrung der bekannten Bildungsweise von **18** aus Blausäure²¹⁾.

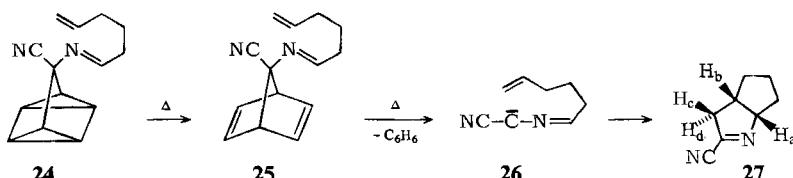
Nitrilylide bei der Gasphasenthermolyse von Aminoquadricyclan-Derivaten

Die benötigte Ausgangsverbindung **1** für die thermische Freisetzung der Nitrilylide **2** sollte aus **17** durch Kondensation mit Aldehyden gewonnen werden. Die Aldehydkomponente mußte so gewählt werden, daß dem Nitrilylid **2** intramolekulare Stabilisierungsmöglichkeiten offenstehen, denn intermolekulare Afbangreaktionen scheiden bei einer Gasphasenthermolyse aus. Insofern wurde als erstes die Benzylidenverbindung **19** aus **17** hergestellt.



Da sich **19** nicht sauber zum Norbornadienderivat **20** isomerisieren ließ¹⁹⁾, wurde **19** direkt der Gasphasenthermolyse bei 450°C unterworfen. In dem erhaltenen Produktgemisch waren Benzol (49%) und 1-Isoindolcarbonitril (**23**)²²⁾ (41%) die Hauptprodukte. Letzteres ist vermutlich aus dem Nitrilylid **21** durch elektrocyclischen Ring-schluß und nachfolgende H-Verschiebung entstanden. Als weitere Thermolyseprodukte von **20** ließen sich Phenylacetonitril (9%) und Benzonitril (22%) nachweisen. Deren Bildung wäre dadurch zu deuten, daß **20** zunächst zu **22** isomerisiert, das dann weiter gespalten wird.

Wenngleich **23** zwanglos als Folgeprodukt des Nitrilyls **21** angesehen werden kann, sind doch 1,3-dipolare Cycloadditionen typischere Folgereaktionen von Nitrilyliden als Elektrocyclisierungen. Hier kämen aber nur intramolekulare Cycloadditionen²³⁾ in Frage. Deswegen wollten wir das Nitrilylid **26** freisetzen, da in dieser Zwischenstufe die Nitrilylid-Funktion und die dipolarophile Doppelbindung soweit voneinander entfernt sind, daß eine intramolekulare [3 + 2]-²⁴⁾ und nicht eine [1 + 2]-Cycloaddition²⁵⁾ folgen sollte:



Die Schiffsche Base **24** ließ sich glatt aus **17** herstellen. Ihre Thermolyse bei 400°C ergab neben Benzol als Hauptprodukt (49%) den Bicyclus **27**, dessen Struktur aus den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum ab-

geleitet wurde: $J_{ab} = 8.9$ Hz, $J_{ac} = 2.07$ Hz, $J_{ad} = 3.16$ Hz, $J_{bc} = 9.9$ Hz, $J_{bd} = 3.2$ Hz und $J_{cd} = 18.5$ Hz. **27** ist das erwartete²⁴⁾ Cyclisierungsprodukt von **26**; eine alternative Cyclisierung zu einem [3.2.1]-Bicyclus²⁴⁾ wäre mit den NMR-spektroskopischen Daten des erhaltenen Produktes nicht vereinbar.

Die Thermolyse von **24** verlief jedoch keineswegs einheitlich: Neben **27** ließen sich bei der GC-MS-Analyse des Thermolysats sieben weitere Produkte nachweisen, von denen keines zu **27** isomer war. Vermutlich isomerisierte **25** konkurrierend zu einem Benzyl-derivat, das dann weiter zerfiel.

Das Ziel der Arbeit, einen 1,3-Dipol – das Nitrilylid **26** – auf einem Carben-Weg durch 1,1-Eliminierung zu erzeugen, war dennoch erreicht. Dabei sei angemerkt, daß es sich bei **26** dank des Cyan-Substituenten möglicherweise um ein elektrophiles Nitrilylid handeln könnte.

W. B. dankt der *Friedrich-Ebert-Stiftung* für ein Promotionsstipendium. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchung und der *Deutschen Shell Chemie GmbH* sowie der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – NMR-Spektren: Varian T-60, XL-100, CFT-20, Bruker WH 400 und Jeol FX-100. – Gaschromatographische Reinigungen und Trennungen: Wilkens Aerograph A-90-P3 mit 1.5 – 2 m × 0.63 cm Säulen, stationäre Phase auf Chromosorb G-AW-DMCS 60 – 80 mesh, 150 ml He/min.

Allgemeine Angaben und Hinweise zur Ausführung der Thermolysen, der gaschromatographischen Reinigungen und der kombinierten Gaschromatographie/Massenspektroskopie siehe Lit.²⁶⁾.

1. 3-Azido-3-(trimethylsilyloxy)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (4): In einer Lösung von 6.00 g (56.6 mmol) Quadricyclanon⁸⁾ (**3**) in 30 ml trockenem Dimethylformamid wurden 14.0 g (0.21 mol) Natriumazid suspendiert. Dazu tropfte man unter Rühren über 10 min 10.0 g (92.6 mmol) Chlortrimethylsilan ein, wobei sich das Gemisch auf 40°C erwärmt. Nach 2 d Rühren wurden erneut 8.0 g (74 mmol) Chlortrimethylsilan zugefügt und nach weiteren 3 d Rühren mit 150 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 50 ml Petrolether (40 – 60°C) wurden die organischen Phasen mit 60 ml gesättigter wäßr. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Laut ¹H-NMR-Spektrum bestand der Rückstand aus annähernd gleichen Teilen **3** und **4**. Durch Fraktionieren über eine 10 cm lange Füllkörperkolonne gewann man 4.1 g (33%) **4** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79°C/12 Torr. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0.23 (s, 9H), 1.47 (t, 2H), 1.86 (d, 4H).

C₁₀H₁₅N₃OSi (221.3) Ber. C 54.27 H 6.83 N 18.98 Gef. C 53.98 H 6.99 N 18.89

2. 3-Aminotetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (5): Zu einer Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **4** in 100 ml wasserfreiem Ether gab man bei 0°C in kleinsten Portionen 0.20 g (5.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid. Die resultierende Suspension wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann 1 h unter Rückfluß erhitzt. Durch vorsichtige Zugabe von 3 ml Wasser wurde hydrolysiert. Dann wurde filtriert und die organische Phase mit 5 ml alkalischer, gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende blaßgelbe Öl wurde bei 54°C/12 Torr destilliert, wobei ein Gemisch aus **5** und Hexamethydisiloxan resultierte.

te. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0 (s, Hexamethyldisiloxan), 1.25 (breites s) und 1.6 (t), zusammen 8 H, 3.95 (t, 1 H).

3. 3-(Dimethylamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (6): Zu einer Lösung von 5.10 g (113 mmol) Dimethylamin in 50 ml Methanol wurden 48 ml 1 N methanol. HCl gegeben. Nach Zugabe von 1.5 g Molekularsieb A3 wurde 10 min gerührt, dann mit 2.00 g (18.9 mmol) Quadricyclanon⁸⁾ (3) und 0.83 g (13 mmol) Natriumcyanoborhydrid versetzt. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen war, wurde der Kolben verschlossen und 3 d gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Reaktionsgut i. Vak. auf 10 ml eingeengt. Durch Zugabe von gesättigter Kalilauge wurde auf pH 14 eingestellt, mit 30 ml gesättigter wäbr. NaCl-Lösung versetzt und viermal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. fraktioniert. Dabei gewann man 1.40 g (56%) 6 vom Sdp. 35 °C/1 Torr. Aus dem Rückstand konnten 0.90 g (30%) 7 kristallisiert werden.

6: ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 1.10 – 1.83 (m, 6 H), 2.3 (s, 6 H), 3.33 (s, 1 H).

C₉H₁₃N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 79.95 H 9.58 N 10.30

Das 3-Deuterio-Derivat 6a wurde in gleicher Weise unter Verwendung von Natriumcyanobordeuterid hergestellt.

4. Bildung von 7-(Dimethylamino)-1,3,5-cycloheptatrien (9): 100 mg (0.74 mmol) 6 wurden in 8 ml CDCl₃ mit 20 mg (0.03 mmol) Dicarbonylbis(triphenylphosphoran)nickel 3 d gerührt. Lösungsmittel und Produkt wurden bei 80 °C/1 Torr umkondensiert. Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄) zeigte bei δ = 1.60 – 1.86 (t, 1 H), 2.25 (s, 6 H), 5.10 – 5.43 (q, 2 H), 5.80 – 6.15 (m, 2 H), 6.53 (t, 2 H) Signale, die mit denen einer auf anderem Wege¹³⁾ hergestellten Probe von 9 übereinstimmten.

5. Thermolyse von 3-(Dimethylamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (6): 500 mg (3.7 mmol) 6 wurden bei 300 °C/10⁻¹ Torr in der Apparatur IIa²⁶⁾ thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum und die GC/MS-Analyse des Kondensats zeigten die Bildung eines unübersichtlichen Produktgemisches an. Durch präparative Gaschromatographie (5% SE-30, 100 °C) ließen sich daraus Benzol, 1-(Dimethylamino)-1,3,5-cycloheptatrien (10) und (E)-1,2-Bis(dimethylamino)ethylen (12) abtrennen.

10: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.20 – 2.47 (d, 2 H), 2.67 (s, 6 H), 4.76 – 5.26 (m, 2 H), 5.85 – 6.75 (m, 3 H), in Übereinstimmung mit den Spektren einer unabhängig hergestellten Probe von 10¹⁴⁾.

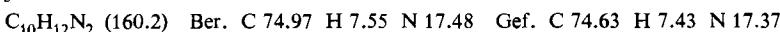
12: ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 2.37 (s, 12 H), 5.13 (s, 2 H). Vgl. die Angaben bei Lit.¹⁵⁾.

Nach einer analog ausgeführten Thermolyse von 6a bei 400 °C/10⁻¹ Torr wurde das Kondensat einer GC/MS-Analyse unterworfen (4% SE-52, 30 – 230 °C). Aus dem Massenspektrum des enthaltenen Benzols konnte man anhand der Intensitäten der Peaks bei m/e 78 und 79 nach Korrektur für die natürliche Isotopenhäufigkeit den Deuterierungsgrad zu ca. 40% bestimmen.

6. Thermolyse von 7-(Dimethylamino)-1,3,5-cycloheptatrien (9): 2.0 g 9 wurden über 90 min bei 10⁻¹ Torr durch die auf 400 °C geheizte Apparatur IIa²⁶⁾ destilliert. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums des Kondensats ließ sich qualitativ zeigen, daß Benzol eines der Hauptprodukte war. Das Rohproduktgemisch wurde aus einem Bad von 70 °C bei Normaldruck destilliert. Im ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃) waren die folgenden Signale prominent: δ = 1.91 – 2.00 (d, J = 5.2 Hz von q, J = 1.4 Hz, 3 H), 3.25 (quint, J ≈ 1.5 Hz, 3 H), 7.3 – 7.7 (m, 1 H); sie wurden dem N-Methylacetaldimin (13) zugeordnet, vgl. Lit.¹⁸⁾. – GC/MS (70 eV): m/e = 58 (4%), 57 (67), 56 (50), 54 (8), 42 (100), 41 (9).

7. 3-(Dimethylamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (7): 2.00 g (18.9 mmol) Quadricyclanon⁸⁾ (3), 5.10 g (113 mmol) Dimethylamin, 1.3 g (20 mmol) Kaliumcyanid und 2 g Molekularsieb A3 wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit 6 ml 8 N methanol. HCl versetzt.

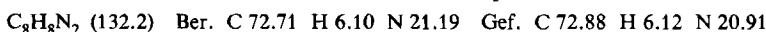
Nach 3 d Röhren bei Raumtemp. wurde vom Feststoff abgesaugt und das Filtrat auf 10 ml eingeengt. Nach Zugabe von 10 ml gesättigter wäbr. NaCl-Lösung und 2 ml konz. Kalilauge wurde viermal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Petrolether (40–60 °C) 1.9 g (63%) 7 als farblose Nadeln vom Schmp. 78–79 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (breites s, 6H), 2.50 (s, 6H).



8. *Partielle Isomerisierung von 7 zu 7-(Dimethylamino)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-carbonitril (14)*: Eine Lösung von 0.10 g (0.63 mmol) 7 und 51 mg (0.06 mmol) Methyl(triphenyl)phosphonium-hexachloroantimonat in 3 ml Methylenchlorid wurde 7 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden aus dem Rückstand durch Sublimation bei 80 °C/1 Torr 60 mg Feststoff gewonnen, der lt. ¹H-NMR-Spektrum aus 7 und 14 im Verhältnis 1.7:1 bestand. – 14: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (s, 6H), 3.75 (quint, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.88 (t, 2H).

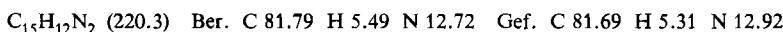
9. *Thermolyse von 3-(Dimethylamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (7)*: 63.0 mg 7 wurden bei 300 °C/10⁻⁴ Torr in der Apparatur IIa²⁶) thermolysiert. Das Kondensat wurde in 1 ml CCl₄ aufgenommen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von 92% Benzol, 10% Bis(dimethylamino)maleonitril (δ = 2.68) und von 54% Bis(dimethylamino)fumaronitril (δ = 2.75). Letzteres wurde gaschromatographisch abgetrennt (5% SE 30, 130 °C) und zeigte im IR-Spektrum (CCl₄) die charakteristische doppelte Nitrilbande bei 2230, 2178 cm⁻¹, vgl. Lit.²⁰). Bei der GC/MS-Analyse zeigten beide Isomere von 16 übereinstimmende Spektren (70 eV): m/e = 164 (89%), 122 (38), 121 (69), 109 (48), 108 (97), 67 (100), 44 (56), 42 (78) = 8 Signale der höchsten Intensität.

10. *3-Aminotetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (17)*: 1.00 g (20.4 mmol) Natriumcyanid und 1.1 g (21 mmol) Ammoniumchlorid wurden in 20 ml konz. Ammoniak-Lösung gelöst. Diese tropfte man in eine gerührte Lösung von 2.00 g (18.9 mmol) Quadricyclanon⁸) (3) in 30 ml Methanol ein. Nach 2 d Röhren bei Raumtemp. wurde auf ein Drittel eingeengt, mit 10 ml 20proz. Natronlauge versetzt und dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der kristalline Rückstand wurde aus Petrolether (40–60 °C) umkristallisiert: 2.20 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 67–68 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.93 (m).



11. *Thermolyse von 3-Aminotetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (17)*: 44.8 mg 17 wurden über 2 h bei 0.01 Torr durch das auf 450 °C erhitzte Rohr der Apparatur Illa²⁶) destilliert. Am Ende der Heizzone schied sich ein polymerer Niederschlag ab. Das Kondensat wurde in 0.5 ml CCl₄ aufgenommen, wobei aus der zunächst klaren Lösung zunehmend polymere Produkte ausflockten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von 74% Benzol. Über der Lösung ließ sich mit einem Prüfröhrchen der Firma Draeger, Lübeck, Blausäure nachweisen.

12. *3-(Benzylidenamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (19)*: 2.00 g (15.2 mmol) 17 und 10 ml (98 mmol) Benzaldehyd wurden mit 2 g Molekularsieb A4 in 30 ml Methylenchlorid 2 h unter Rückfluß gekocht. Anderntags wurde auf 5 ml eingeengt, mit 10 ml Petrolether (40–60 °C) versetzt, worauf farblose Kristalle ausfielen. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (40–60 °C) 2.60 g (77%) 19 vom Schmp. 135–137 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.7–2.2 (m, 6H), 7.25–7.97 (m, 5H), 9.03 (s, 1H).



13. *Partielle Isomerisierung von 19 zu 7-(Benzylidenamino)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-carbonitril (20)*: 115 mg (0.52 mmol) 19 und 32 mg (0.05 mmol) Methyltriphenylphosphonium-

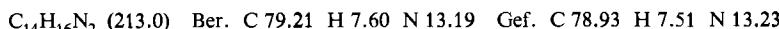
hexachloroantimonat wurden in 3 ml Methylenchlorid **6 d** gerührt. Danach zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Anwesenheit von **19** und **20** im Verhältnis 2:1. Nach weiteren 15 d Röhren war weitgehende Zersetzung eingetreten.

14. Thermolyse von 3-(Benzylidenamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (19): 130 mg **19** wurden über 9 h in einem Stickstoffstrom von 0.3 Torr aus einem Bad von 80°C durch das auf 450°C erhitze Rohr der Apparatur IIIa²⁶⁾ destilliert. Zwischen Heizzone und Kühlfallen war ein 5 cm langes Verbindungsstück angebracht. Weiterhin wurden 2 hintereinandergeschaltete Kühlfallen von –40°C und –196°C benutzt. Im Verbindungsstück hatten sich Kristalle abgeschieden, die in Chloroform gelöst und durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Ether (6:1) gereinigt wurden. Durch nachfolgende Sublimation bei 80°C/1 Torr erhielt man 34 mg (41%) 1-Isoindolcarbonitril (**23**) vom Schmp. 134°C, Lit.²²⁾ 132–134°C. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.1–7.9 (m, uncharakteristisch). – IR (KBr): 3260, 3030, 2200, 1450, 1400, 1380, 1360, 1315, 1240, 1160, 1135, 1100, 995, 970, 935, 895, 795 cm^{−1}. – MS (70 eV): m/e = 143 (9%), 142 (100), 115 (33), 114 (11), 90 (6), 89 (6), 88 (10), 71 (6), 63 (7), 62 (6), 39 (6).

Der Inhalt der auf –40°C gekühlten Falle wurde in 1 ml CCl₄ aufgenommen. Im Vergleich zu einem inneren Standard zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Anwesenheit von 10% Benzonitril und 9% Phenylacetonitril. Die GC/MS-Analyse dieser Lösung zeigte ausschließlich die Signale und Spektren von Benzonitril und Phenylacetonitril.

Der Inhalt der –196°C-Kühlfalle wurde in 1 ml CCl₄ aufgenommen. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigte sich die Anwesenheit von 49% Benzol und von 12% Benzonitril.

15. 3-[(5-Hexenyliden)amino]tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (24): 1.1 g (10 mmol) **17** und 1.1 g (11 mmol) 5-Hexenal²⁷⁾ wurden mit 1 g Molekularsieb A3 in 40 ml Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde vom Lösungsmittel befreit und das zurückbleibende gelbe Öl destilliert: 1.8 g (85%) **24** vom Sdp. 89°C/5 × 10^{−3} Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.70 (m, 4H), 1.91 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.11 (m, 2H), 2.40 (m, 2H), 4.98 (m, 2H), 4.78 (m, 1H), 8.27 (t, J = 5.1 Hz, 1H).



16. Thermolyse von 3-[(5-Hexenyliden)amino]tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-carbonitril (24): 250 mg **24** wurden über 6 h aus einem 25°C-Bad bei 0.01 Torr durch das auf 400°C erwärmte Rohr der Apparatur IIIa²⁶⁾ destilliert. Das bei –196°C kondensierte Thermolysat wurde in CCl₄ aufgenommen. Die GC/MS-Analyse zeigte die Anwesenheit von acht Produkten. Neben Benzol und **27** als Hauptprodukten konnten Benzonitril und Phenylacetonitril identifiziert werden. Die Ausbeuten an Benzol und **27** wurden an Hand eines 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zu 66 und 49% abgeschätzt. **27** wurde durch präparative Gaschromatographie (5% QF, 120°C) abgetrennt: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (m, 2H), 1.55 (m, 1H), 1.76 (m, 1H), 1.87 (m, 2H), 2.15 (d, H_d), 2.78 (m, H_b), 3.07 (ddd, H_c), 4.79 (m, H_a). Kopplungskonstanten s. S. 638. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): δ = 23.8 (t), 32.2 (t), 34.3 (t), 38.3 (d), 47.5 (t), 81.5 (d), 114.0 (s), 149.1 (s). – MS (70 eV): m/e = 135 (2%), 134 (47), 133 (26), 119 (10), 106 (42), 105 (30), 94 (6), 93 (23), 92 (16), 82 (37), 81 (18), 80 (13), 79 (25), 78 (6), 68 (9), 67 (100), 66 (22), 65 (10), 54 (45), 53 (21), 52 (26), 51 (17), 42 (10), 41 (54), 39 (79), 38 (12).

¹⁾ XVI. Mitteil.: *R. W. Hoffmann, W. Barth, L. Carlsen und H. Egsgaard*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1983, 1687.

²⁾ *R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer* in *E. Patai*, Hrsg., The Chemistry of the Alkenes, Interscience, London, S. 806–878.

³⁾ *R. Huisgen, R. Sustmann und K. Bunge*, Chem. Ber. **105**, 1324 (1972); *M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen*, Helv. Chim. Acta **61**, 1477 (1978).

- 4) A. Padwa und P. H. J. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3862 (1975); J. Fischer und W. Steglich, *Angew. Chem.* **91**, 168 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 167 (1979).
- 5) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **83**, 595 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 529 (1971).
- 6) R. K. Lustgarten und H. G. Richey jr., *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6393 (1974).
- 7) B. Franzus, W. C. Baird jr., R. E. Felty, J. C. Smith und M. L. Scheinbaum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 295.
- 8) R. W. Hoffmann und R. Hirsch, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 222 (1969).
- 9) H. Vorbrüggen und K. Krolkiewicz, *Synthesis* **1979**, 35.
- 10) Vgl. L. Birkofe und W. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 266.
- 11) R. F. Borch, M. D. Bernstein und H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2897 (1971).
- 12) R. W. Hoffmann, W. Barth, L. Carlsen und H. Egsgaard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1687.
- 13) W. v. E. Doering und L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 352 (1957).
- 14) Shell Internationale Research Maatschappij, Niederländisches Patent 6.503.089 vom 11. 3. 1965 [Chem. Abstr. **66**, 75823 (1967)]; A. P. ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 1230 (1965).
- 15) A. Halleux und H. G. Viehe, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1726.
- 16) F. Knoll und U. Krumm, *Chem. Ber.* **104**, 31 (1971); A. Meriem, J.-P. Majoral, M. Revel und J. Navech, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1975 (1983).
- 17) A. P. ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 774 (1966).
- 18) G. J. Karabatsos und S. S. Lande, *Tetrahedron* **24**, 3907 (1968).
- 19) R. W. Hoffmann und W. Barth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 345.
- 20) R. W. Begland, D. R. Harritter, F. N. Jones, D. J. Sam, W. A. Sheppard, O. W. Webster und F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **39**, 2341 (1974).
- 21) Vgl. R. E. Moser, J. M. Fritsch, T. L. Wertman, R. M. Kliss und C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5673 (1967).
- 22) R. F. C. Brown und R. J. Smith, *Austr. J. Chem.* **25**, 607 (1972).
- 23) A. Padwa, *Angew. Chem.* **88**, 131 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 123 (1976).
- 24) A. Padwa und N. Kamigata, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1871 (1977).
- 25) A. Padwa und P. H. J. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1514 (1977).
- 26) R. W. Hoffmann, A. Riemann und B. Mayer, *Chem. Ber.* **118** (1985), im Druck.
- 27) A. Viola und L. A. Levasseur, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1150 (1965).

[32/84]