

cis-Aza-bis- und cis-Aza-tris- σ -homobenzole; cis-Aza-tris- σ -homotropilidene

Synthesen und $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierungen

*Horst Prinzbach**, Dieter Stusche, Jürgen Markert und Hans-Heinrich Limbach

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Lehrstuhl für Organische Chemie, Alberstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 19. Februar 1976

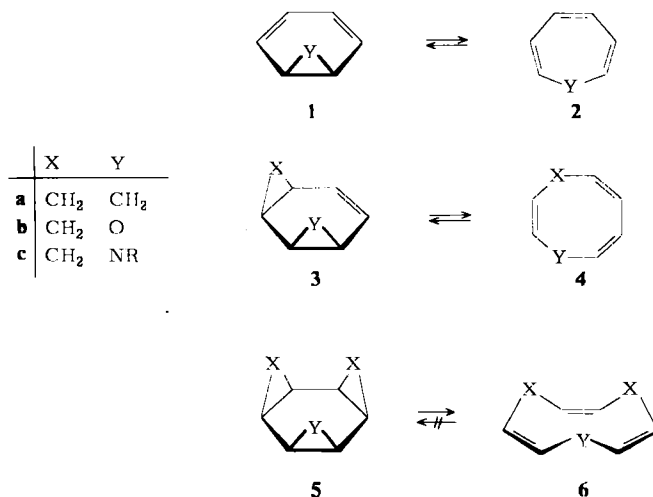
Je nach Art der *N*-Substitution addieren die Azepin-4,5-dicarbonester **9a–d** selektiv Diazomethan entweder an ihre ¹H-NMR-spektrometrisch nicht nachweisbare Benzolimin-Form (**8a, b**) zu den *all-cis*-Bis-pyrazolinen **11a, b** oder an ihre Azepin-Form (**9c, d**) zu den Mono-pyrazolinen **12c, d**. Bei der direkten und sensibilisierten Lichtanregung der Bis-pyrazoline **11a, b** konkurrieren Wasserstoffwanderung (zu den *cis*-Aza-bis- σ -homobenzolen **13a, b**), Cyclopropanbildung (zu den *cis*-Aza-tris- σ -homobenzolen **14a, b**) und transannulare C–C-Verknüpfung (zu **15a, b**). Die energie-reichen σ -Homobenzole **13a, b** und **14a, b** isomerisieren thermisch leicht und einheitlich zu den 1,6-Dihydroazocinen **16a, b** bzw. 4,7-Dihydroazoninen **17a, b**. Vorläufige kinetische Werte für diese $\sigma \rightarrow \pi$ -Umwandlungen werden mitgeteilt, die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen **14a, b** \rightarrow **17a, b** als $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversionen klassifiziert. Im Falle der aus **12c, d** quantitativ zugänglichen Homoazepine **19c, d** lassen sich die thermodynamisch weit benachteiligten Tropilidenimin-Tautomeren **20c, d** über ihre höhere Reaktivität gegenüber CH₂N₂ abfangen. Für die daraus resultierenden 1-Pyrazoline und Aza-tris- σ -homotropilidene werden die *all-cis*-Strukturen **23c, d**, **25c** und **27c** vorgeschlagen.

cis-Aza-bis- and cis-Aza-tris- σ -homobenzenes; cis-Aza-tris- σ -homotropilidenes

Syntheses and $\sigma \rightarrow \pi$ Isomerisations

Depending on the nature of the *N*-substituents the dimethyl azepine-4,5-dicarboxylates **9a–d** selectively add diazomethane either to the benzene imine structures (**8a, b**) – which cannot be detected by ¹H n. m. r. spectroscopy – to yield the *all-cis*-bis-pyrazolines **11a, b** or to their azepine structures (**9c, d**) to give the mono-pyrazolines **12c, d**. On direct or sensitized photoexcitation of the bis-pyrazolines **11a, b** hydrogen migration (leading to the *cis*-aza-bis- σ -homobenzenes **13a, b**), cyclopropane formation (leading to the *cis*-aza-tris- σ -homobenzenes **14a, b**), and transannular C–C-bridging (to **15a, b**) are competing. The highly strained σ -homobenzenes **13a, b** and **14a, b** undergo an easy and uniform thermal isomerization to the 1,6-dihydroazocines **16a, b** and 4,7-dihydroazonines **17a, b**. Preliminary kinetic data for these $\sigma \rightarrow \pi$ transformations are presented, the $3\sigma \rightarrow 3\pi$ transformations **14a, b** \rightarrow **17a, b** being classified as $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ cycloreversion reactions. In the case of the homoazepines **19c, d**, obtained quantitatively from **12c, d**, the thermodynamically by far disfavored tropilidene imine tautomers **20c, d** are identified by taking advantage of their fast reaction with diazomethane. For the resulting 1-pyrazolines and aza-tris- σ -homotropilidenes the *all-cis*-structures **23c, d**, **25c**, and **27c** are proposed.

In der vorausgehenden Arbeit¹⁾ haben wir einen Syntheseweg für spezifisch substituierte Derivate des *cis*-Oxa-bis- (**3b**) und *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzols (**5b**) beschrieben. Die kinetischen und thermodynamischen Daten der Valenzisomerisierungen zu den 4*H*-Oxocin- (**4b**) und 4,7-Dihydrooxonin-Derivaten (**6b**) ermöglichten eine recht zuverlässige Extrapolation auf die kinetische Stabilität der bislang nicht zugänglichen Isocyclen **3a**, **5a** und damit den mechanistisch interessierenden Vergleich mit den gründlich untersuchten Norcaradien \rightleftharpoons Cycloheptatrien (**1a/2a**)-²⁾ und Benzoloxid \rightleftharpoons Oxepin-Gleichgewichts-Systemen (**1b/2b**)^{1,3)}. Im Zusammenhang mit dem hierbei generell angesprochenen Einfluß von Heteroatomen auf diese $\sigma \rightleftharpoons \pi$ -Umwandlungen haben wir die Synthese der Aza- σ -homobenzole **3c**, **5c** nach dem bei den Oxaanalogen **3b**, **5b** bewährten



Verfahren, also über die Reaktionsfolge **7** \rightarrow **8** \rightleftharpoons **9** \rightarrow **10** \rightarrow **11** \rightarrow **14** angegangen. Mit den Derivaten **9a**–**g** standen uns die notwendigen Azepine aus früheren Arbeiten – durch Thermolyse der Azaquadricyclane **7a**–**f**⁴⁾ – zur Verfügung. Die Problematik dieses Syntheseweges lag darin, daß anders als bei den Oxepin \rightleftharpoons Benzoloxid-Analogen die bicyclischen Tautomeren in den Azepin \rightleftharpoons Benzolimin-Gleichgewichten extrem benachteiligt sind. Auch die Estersubstituenten in **9a**–**d** vermögen die bicyclischen Tautomeren **8a**–**d** nicht in einem zum direkten ¹H-NMR-Nachweis ausreichenden Maß zu stabilisieren: bis -70°C ergibt sich kein Hinweis auf **8a**–**d**. Erst nach zusätzlicher Einführung der

¹⁾ H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem. Ber. **109**, 2823 (1976).

²⁾ Übersicht s. G. Maier, Angew. Chem. **79**, 446 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 402 (1967); Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972; jüngere Arbeiten u. a. H. Günther und G. Jikeli, Chem. Ber. **106**, 1863 (1973); H. Günther, W. Peters und R. Wehner, ebenda **106**, 3683 (1973); W. Betz und J. Daub, ebenda **107**, 2095 (1974); H. Isuruta, S. Mori und T. Mukai, Chem. Lett. **1974**, 1127; F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. **1974**, 19; H. Dürr, H. Kober und M. Kausch, ebenda **1975**, 1945; R. Wehner und H. Günther, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 923 (1975).

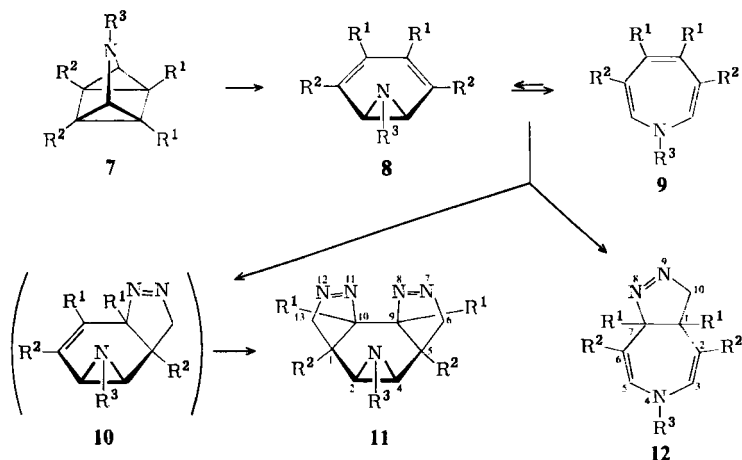
³⁾ E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967); L. A. Paquette in Nonbenzenoid Aromatics (J. P. Snyder, Ed.), Vol. I, S. 249, Academic Press, New York 1969.

⁴⁾ H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, Chem. Ber. **106**, 3824 (1973); R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **51**, 888 (1968).

beiden Phenylreste in **9e** wird ein Gleichgewichtsanteil an **8e** von ca. 3% bei -70°C meßbar⁵⁾. Die daraus resultierenden Bedenken hinsichtlich einer selektiven CH_2N_2 -Addition an die thermodynamisch derartig unterlegenen Gleichgewichtspartner **8a–g** wurden verstärkt durch die Tatsache, daß die Azepine **9a–g** – in Übereinstimmung mit früheren Befunden⁶⁾ – Diels-Alder-Additionen nicht über die Benzolimin-Strukturen **8a–g** eingehen. Die Erwartung war, daß die in der vorhergehenden Arbeit begründete kinetische Begünstigung der CH_2N_2 -Addition an die einfach substituierten C=C-Doppelbindungen in **8a–g** den thermodynamischen Nachteil überspielen würde.

Umsetzung der Azepine **9a–g** mit Diazomethan⁷⁾

Das Verhalten der „Sulfonamide“ **9a, b** gegenüber CH_2N_2 entspricht weitgehend dem des Oxepin-/Benzoloxid-diesters¹⁾. Bei 20°C und Überschuß an Diazomethan werden 2 Äquivalente zu den thermisch relativ beständigen, kristallin isolierbaren *all-cis*-Bispyrazolinen **11a, b** addiert. Bei isolierten Ausbeuten von 60–70% lassen sich daneben die Monopyrazoline **10a, b** nicht identifizieren. Allerdings sind auch hier der Analyse der Rohprodukte wegen der Isomerisierungstendenz von **11a, b** und der Zersetzlichkeit potentieller Nebenprodukte Grenzen gesetzt. Allein aus der Mutterlauge von **11b** wird in 6proz. Ausbeute eine weitere kristalline Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ (**9b** + $2\text{CH}_2\text{N}_2$ + CH_2) gewonnen, deren Auftreten an Hand der Ergebnisse mit den



	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CF ₃	H
R ²	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	CF ₃
R ³	SO ₂ CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	COCH ₃	CO ₂ CH ₃	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃

⁵⁾ G. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach und R. H. Levin, Chem. Ber. **106**, 984 (1973); dort zit. Lit.

⁶⁾ A. S. Kende, P. T. Izzo und J. E. Lancaster, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5044 (1965); I. C. Paul und J. E. Baldwin, ebenda **88**, 3659 (1966).

⁷⁾ Vorläufige Mitteilungen: H. Prinzbach, D. Stusche und R. Kitzing, Angew. Chem. **82**, 393 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 377 (1970); H. Prinzbach und D. Stusche, Angew. Chem. **82**, 836 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 799 (1970); Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971).

„Amiden“ **9c, d** verständlich und welche als **23b** identifiziert wurde (s. unten). Im Gegensatz zu **9a, b** setzen sich **9c, d** – wegen der Labilität der Edukte und der Produkte bei -20°C zur Umsetzung gebracht – auch bei großem Überschuß an CH_2N_2 nur mit einem Äquivalent zu den bicyclischen Monopyrazolinen **12c, d** um. Die Reaktion ist für **9c** praktisch einheitlich (85% isoliert), für **9d** (55%) durch erhebliche Dimerisierung des Azepins und durch partiellen Zerfall von **12d** beeinträchtigt. Ein eventueller Anteil an Bis-addukt **11c** bzw. **d** liegt unterhalb der $^1\text{H-NMR}$ -Nachweisgrenze (3–5%).

Überraschend kam das Scheitern unserer Bemühungen, durch Umsetzung von **8a/9a** und **8b/9b** mit einem Unterschub an CH_2N_2 die tricyclischen Monopyrazoline **10a, b** – als Vorstufen von *cis*-Aza-bis- σ -homobenzolen **3** ($\text{Y} = \text{NR}$) von Interesse – gezielt anzureichern. Neben unverbrauchtem Ausgangsmaterial wurden praktisch nur die Bis-pyrazoline **11a, b** gebildet. Dieses von den Befunden in der Oxa-Reihe abweichende Ergebnis wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeit der Zweitaddition gegenüber der Nachlieferung von **8a, b** groß ist. Im Einklang mit den früheren Ergebnissen ist die Resistenz der Bis(trifluormethyl)-Derivate **9f, g**^{1, 8)}. Auch bei sehr langen Reaktionszeiten und konstant hohem CH_2N_2 -Angebot findet keine Adduktbildung statt.

Die Strukturaufklärung der Addukte **11a, b** – als Bis-pyrazoline schon durch Elementaranalysen, IR- (1610, 1560 bzw. 1590 cm^{-1} , $\text{N}=\text{N}$) und UV-Daten ($\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$, $\epsilon = 290$ bzw. 405) ausgewiesen – gipfelte im Nachweis der *all-cis*-Anordnung der drei Heteroringe. Das in Abb. 1 exemplarisch skizzierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11b** ist mit dem Spektrum der oxaanalogen Verbindung weitgehend deckungsgleich und gestattet die dort gemachten Schlußfolgerungen: *cis*-Addition der beiden CH_2N_2 -Moleküle wegen C_2 -Symmetrie, *syn-cis*-Stellung wegen der durch Spektrensimulation errechneten Vicinalkopplungen $J_{1,2} = J_{4,5} = 6.3 \text{ Hz}$. Mit einem $J_{1,2}$ -Wert von 6.4 Hz für das planare Folgeprodukt **14b** (Interplanarwinkel $\text{H}^1 - \text{C} - \text{C} - \text{H}^2$ ca. 0°) läßt sich umgekehrt schließen, daß die drei Heteroringe in **11a** ebenfalls auf einem praktisch ebenen Sechsring fixiert sind. Die Verringerung der nach Karplus für 0° berechneten Kopplungskonstanten von ca. 8.5 Hz auf 6.3(4) Hz – vgl. den Wert von 4.9 Hz für das *cis*-Oxa-bis-pyrazolin¹⁾ – spiegelt den charakteristischen Einfluß des Heteroatoms im Dreiring wider⁹⁾. Aus dem gleichen Grund sind

⁸⁾ J. Markert, Dissertation, Univ. Freiburg 1974; E. Haselbach und H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta **57**, 472 (1974).

⁹⁾ K. Tori, T. Komeno und T. Nakagawa, J. Org. Chem. **29**, 1136 (1964). Für den Einfluß des Heteroatoms auf die vicinale H,H-Kopplungskonstante zwischen zwei Hetero-dreiringprotonen sind die nachstehenden *cis*-Bis- σ -homobenzol-Verbindungen eindrucksvolle Beispiele:



$\text{X} = \text{O}; J = 2.8 \text{ Hz}^{10)}$
 $\text{X} = \text{N-Tos}; J = 4.6 \text{ Hz}^{11)}$
 $\text{X} = \text{S}; J = 6.14 \text{ Hz}^{12a)}$
 $\text{X} = \text{CHCO}_2\text{CH}_3^{12b)}$; $J = 7.7^{12c)}$

¹⁰⁾ H.-J. Altenbach und E. Vogel, Angew. Chem. **84**, 985 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 937 (1972).

¹¹⁾ H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger und D. Hunkler, Angew. Chem. **87**, 350 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 348 (1975).

¹²⁾ ^{12a)} E. Vogel, E. Schmidbaur und H.-J. Altenbach, Angew. Chem. **86**, 818 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 736 (1974). – ^{12b)} G. Kaupp und K. Rösch, Angew. Chem. **88**, 185 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 163 (1976). – ^{12c)} H. Prinzbach und H.-P. Böhm, in Vorbereitung. Nach der von H. Braun und W. Lüttke (Chem. Ber. **109**, 320 (1976)) an Hand der *cis*/*trans*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octane aufgestellten Karplus-Beziehung für das Bicyclopropyl-System errechnet sich für das planare Grundgerüst ($\text{X} = \text{CH}_2$) ein ^3J -Wert von 7.72 Hz.

auch die $J_{2,4}$ -Kopplungen der Aziridin-Protonen vergleichsweise größer. Daß es sich bei den Monoaddukten aus **9c**, **d** nicht um **10c**, **d** handeln konnte, war schon daraus zu erschließen, daß diese mit überschüss. Diazomethan nicht mehr weiter reagierten¹³. Wegen der sehr leichten N_2 -Eliminierung wurden **12c**, **d** nur 1H -NMR-spektroskopisch durch das nicht weiter durch Kopplungen aufgesplattene AB-Quartett für $10(10')$ -H und die beiden nach Lage und Kopplung für die vier Enamin-Protonen typischen AX-Quartette charakterisiert¹⁴. Die Strukturen sind durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Folgeprodukte **19c**, **d** zusätzlich belegt.

Der durch die selektive Bildung der Addukte **11a**, **b** bzw. **12c**, **d** dokumentierte Einfluß der *N*-Substituenten auf die CH_2N_2 -Addition bedarf eines Kommentars. Akzeptiert man bei **11a**, **b** die Erklärung, daß, wie erwartet, der thermodynamische Nachteil von **8a**, **b** kinetisch überspielt wird, wobei die kinetische Differenzierung zwischen **8a**, **b** und **9a**, **b** wegen der sehr viel ungünstigeren Ausgangslage erst richtig überzeugend wird, so muß die klare Bevorzugung von **12c**, **d** überraschen. Schließt man einen Einfluß der *N*-Reste auf die relative Geschwindigkeit der CH_2N_2 -Addition an **8a**–**d** aus, bleibt vorerst nur die Hypothese, daß die Gleichgewichte **8a**–**d** \rightleftharpoons **9a**–**d** derart von den *N*-Resten abhängig ist, daß die SO_2 -Reste die bicyclische Form sehr viel stärker begünstigen als Acetyl- und Methoxycarbonylrest. Für diese Hypothese sprechen unsere jüngsten Untersuchungen mit *cis*-Diaza-bis-¹¹⁾ und *cis*-Triaza-tris- σ -homobenzolen¹⁵⁾, deren kinetische Stabilität bei Substitution durch Methylsulfonyl- und Tosylrest deutlich größer ist als bei Substitution durch Acetyl- bzw. Methoxycarbonylrest. Umgekehrt entspricht die von **9a**, **b** zu **9c**, **d** zunehmende Stabilität der Reihenfolge, in welcher diese Reste Carbanionen stabilisieren¹⁶⁾ bzw. die Inversionsbarriere von Aziridinen herabsetzen^{14, 17)}. Die Destabilisierung der Benzolimin-Strukturen **8c**, **d** wegen der durch die p/π -Konjugation in den *N*-COR-Derivaten erzwungenen Ringaufweitung im Aziridin-Teil ist sicherlich nur eine unvollständige Begründung. Jedenfalls wird für **9c**, **d**, nicht aber für **9a**, **b**, eine durch Behinderung der *N*–*R*-Rotation verursachte Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren beobachtet¹⁸⁾. Es wird noch zu klären sein, inwieweit sich der stark unterschiedliche Einfluß von SO_2R und COR-Resten auf das Azepin \rightleftharpoons Benzolimin-Gleichgewicht bzw. auf die kinetische Stabilität der Aza- σ -homobenzole in die derzeitigen theoretischen Vorstellungen zu diesem Thema¹⁹⁾ einpassen läßt. Zur Selektivität der CH_2N_2 -Additionen an **8a**, **b** bzw. **10a**, **b** wäre anzumerken, daß auch im Ausmaß vergleichbare Ergebnisse in der Oxa-Reihe vorliegen. Bei gleicher Argumentation schreiben wir diese Selektivität einem *cis*-dirigierenden Einfluß des Aziridin-Stickstoffes auf das Diazoalkan zu, wobei es auch hier offen bleibt, inwieweit gerade die Spezifität der Zweitadditionen **10a**, **b** \rightarrow **11a**, **b** auf diesen möglicherweise durch die Azogruppierung in **10a**, **b** verstärkten Effekt oder auch auf eine sterische Behin-

¹³⁾ Vgl. G. Taurand und J. Streith, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3575.

¹⁴⁾ Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions (A. G. Cook, Ed.), S. 44, M. Dekker, New York 1969.

¹⁵⁾ H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp und D. Hunkler, *Angew. Chem.* **87**, 349 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 347 (1975).

¹⁶⁾ W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCollum, G. J. McCollum und N. R. Vanier, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 7006 (1975).

¹⁷⁾ J. M. Lehn in *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Bd. 15, S. 311, Springer, Berlin 1970.

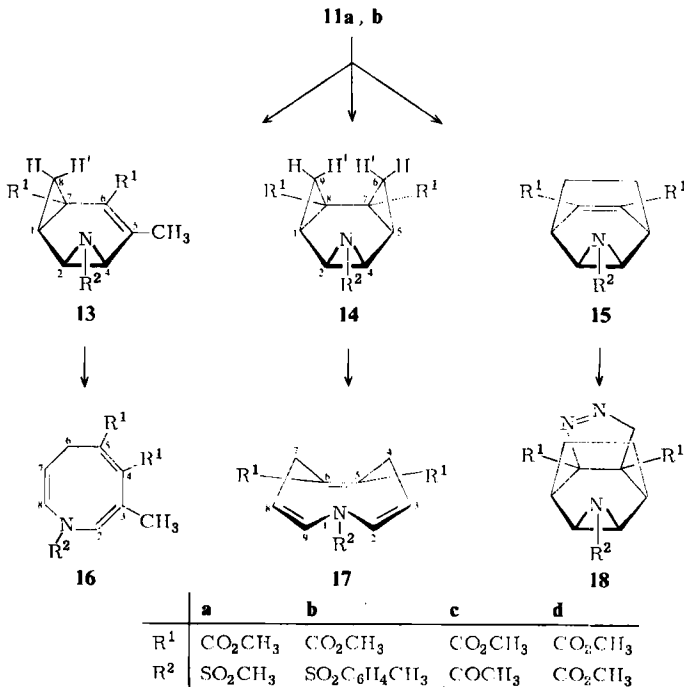
¹⁸⁾ H. Günther, H. Ulmen, H. Prinzbach und J. Markert, unveröffentlicht.

¹⁹⁾ W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **106**, 970 (1973); R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971).

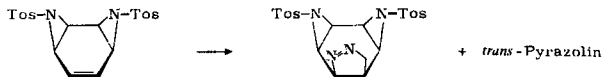
derung des *trans*-Angriffs zurückzuführen ist²⁰⁾. Auf erste Ansätze, derartige Orientierungsphänomene bei Diazoalkan-Additionen an Hand von MO-Modellen bzw. ab initio-Rechnungen zu verstehen, sei hingewiesen²¹⁾.

cis-Aza- σ -homobenzole

Die Aza-bis-pyrazoline **11 a, b** wurden unter den beim Oxa-bis-pyrazolin¹⁾ ausgearbeiteten Bedingungen photolysiert. Bei **11 a** weicht das Ergebnis sowohl qualitativ als auch quantitativ von den früheren Befunden ab. In Methanol ($\lambda > 280$ nm) wie auch in Aceton ($\lambda > 280$ nm) treten **13 a** (50%) und **15 a** [identifiziert als **18 a** (37 bzw. 57%)] auf, mit **14 a** als geringfügigem Nebenprodukt (ca. 10%; isoliert 5%) bei der sensibilisierten Reaktion. **11 b** wurde wegen der bei 280 nm schon störenden Eigenabsorption der *N*-Tosylgruppe nur sensibilisiert angeregt. Hier stimmt das Produktverhältnis recht gut mit dem der sensibilisierten Anregung des Oxa-bis-pyrazolins überein: neben wenig



²⁰⁾ Bei der für die Synthese des Grundgerüsts **5 d** (X = *N*-Tos, Y = CH₂) wichtigen CH₂N₂-Addition an das *cis*-Diaza-bis- σ -homobenzol werden *cis*- und *trans*-1-Pyrazolin gebildet (H. Prinzbach und B. Gallenkamp, unveröffentlicht). Vgl. das abweichende Ergebnis beim *cis*-„Benzoldioxid“¹⁰⁾.



²¹⁾ M. Franck-Neumann und M. Sedrati, *Angew. Chem.* **86**, 673 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 606 (1974); *Angew. Chem.* **81**, 189 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 210 (1969).

13b (11%) werden 26% **14b** und 57% **15b** gewonnen. Diese werden durch fraktionierte Kristallisation isoliert. Es muß erwähnt werden, daß diese für jeweils typische Experimente angeführten Ausbeuten je nach den Bedingungen der Aufarbeitung schwanken, mit ca. 10% Abweichung aber durchaus reproduzierbar sind.

Die *cis*-Aza-bis- σ -homobenzole **13a, b** isomerisieren beim kurzzeitigen Erhitzen in Acetonitril oder Benzol auf 125°C rasch und einheitlich zu den 1,6-Dihydroazocin-Derivaten **16a, b**. Letztere sind unter diesen Bedingungen nicht stabil und gehen langsam irreversible, bisher nicht aufgeklärte Folgereaktionen ein²²⁾; sie wurden deshalb auch nur in Lösung spektroskopisch identifiziert. Wegen der Zersetzlichkeit von **16a, b** wird auch die Bestimmung der für die unten geführte mechanistische Diskussion wichtigen kinetischen Daten kompliziert. Ein für die Öffnung **13b** \rightarrow **16b** vorläufiger E_a -Wert (30.2 kcal/mol) war so überraschend hoch, daß wir diese Bestimmung überprüften. Die notwendigerweise auf den schmalen Temperaturbereich von 125–135°C (CD₃CN) und auf die Abnahme des Eduktes beschränkte ¹H-NMR-Studie hat indes bei einer Fehlergrenze von 2 kcal/mol das gleiche Ergebnis gebracht. Hierbei hat sich die eindeutige thermodynamische Unterlegenheit von **13b** gegenüber **16b** bestätigt. Anders als beim 7-Methyl-4*H*-oxocin-5,6-dicarbonester (**21e** in l. c.¹⁾) kann **13b** zwischen –60 und +135°C ¹H-NMR-spektroskopisch neben **16b** nicht beobachtet werden.

Völlig einheitlich und irreversibel verlaufen die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen der *cis*-Aza-tris- σ -homobenzole **14a, b** zu den kristallinen, gegenüber **16a, b** deutlich beständigeren 4,7-Dihydroazonin-diestern **17a, b**. Aus den für **14b** \rightarrow **17b** zwischen 80.0 und 100.5°C gemessenen Geschwindigkeitskonstanten [$t_{1/2}$ (CD₃CN) 100°C = 5.2 min] errechnet sich ein E_a -Wert von 26.5 ± 2 kcal/mol (lg $A = 12.9$).

Die Beweisführung für die Strukturen **13a, b**–**18a, b** lehnt sich eng an die der analogen Oxa-Systeme an. Die strukturspezifischen physikalischen, insbesondere die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten entsprechen sich so weitgehend (vgl. z. B. das Spektrum von **14b**, Abb. 1, mit dem des *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol-diesters, Abb. 2 in l. c.¹⁾), daß auf eine eingehende Erörterung hier verzichtet werden kann. Hingewiesen sei lediglich auf die praktisch gleichen chemischen Verschiebungen der „inneren“ 6'(9')-Protonen in den *cis*-Oxa- und *cis*-Aza-tris- σ -homobenzol-Gerüsten ($\tau = 9.56$ bzw. 9.63) und auf die für die planare Geometrie der Gerüste **13** und **14** typischen Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ und $J_{4,5}$. Letztere sind mit 6.0 und 6.2 Hz in **13a, b** bzw. 6.4 Hz in **14b** aus dem bei **11a, b** erwähnten Grund, geringere Elektronegativität des Stickstoffs⁹⁾, größer als in den Oxa-Systemen (4.4 bzw. 4.9 Hz). Diese Parallelität erstreckt sich auch auf die ¹³C-Resonanzen. Speziell das C-6(13)-Signal von **11b** und das C-6(9)-Signal von **14b** haben mit $\delta = 82.9$ bzw. 13.3 ppm eine praktisch gleiche chemische Verschiebung wie bei den oxaaanalogen Verbindungen (81.6 bzw. 12.1 ppm)¹⁾. Erweitert man diesen Vergleich um das C-6(14)-Signal von **23a** (83.9 ppm), die C-6- (18.8 ppm), C-12-Signale (83.5 ppm) von **25a** und das C-6(10)-Signal (21.7 ppm) von **27a**, so stellt man fest, daß die Pyrazolin-C-Verschiebungen bei 6- und 7gliedrigem Basisring kaum differieren die Cyclopropan-CH₂-Verschiebungen im *cis*-Tris- σ -homobenzol-Gerüst aber deutlich höher liegen als im *cis*-Tris- σ -homotropiliden-Gerüst. Da die CH₂-Gruppen in den *cis*-Tris- σ -homobenzolen sich räumlich näher kommen als in den *cis*-Tris- σ -homotropilidenen bzw. ihren jeweiligen Bis-pyrazolin-Vorstufen, ist der

²²⁾ J. W. Lown, M. H. Akhtar und W. M. Dadson, J. Org. Chem. **40**, 3363 (1975).

– früher vorläufig gemachte – Vorschlag eines in **14b** wirksamen transannularen γ -Effektes nicht ohne Berechtigung. Die bei der ebenen Geometrie des Basissechsrings in **14**²³⁾ beträchtliche transannulare H,H-Kompression – beim Carbocyclus eine Spannungsenergie von mindestens 2.6 kcal/mol verursachend²⁴⁾ – ist allerdings an Hand der chemischen Verschiebung der 6'(9')-Protonen bei den Aza-Derivaten **14a, b** ebensowenig wie bei den Oxa-Derivaten zu belegen. Wie beim Oxagerüst ausgeführt, muß eine durch H,H-Kompression bedingte paramagnetische Verschiebung durch den entgegengesetzten

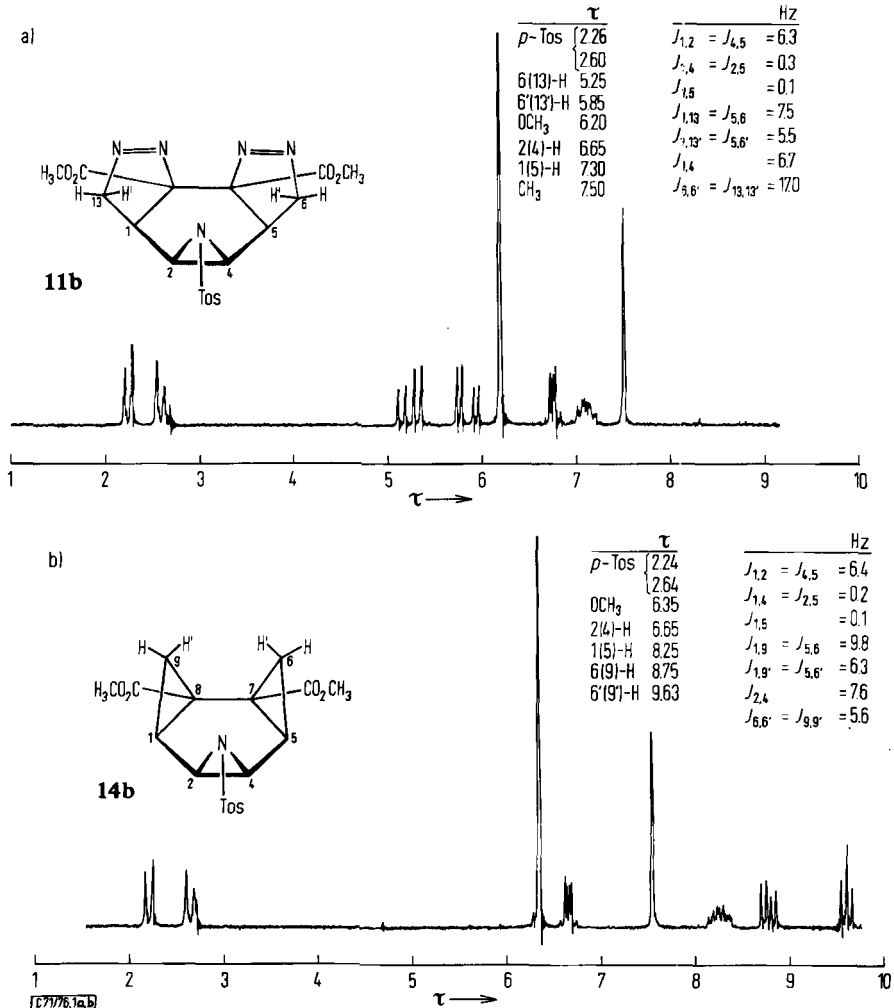


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (100 MHz, CDCl₃) von **11b** und **14b**

²³⁾ Für den *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol-7,8-dicarbonester ist die perfekt planare Geometrie durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen (R. E. Davis und H. Prinzbach, in Vorbereitung).

²⁴⁾ R. Schwesinger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971.

Anisotropieeffekt der gegenüberliegenden Dreiringe kompensiert werden²⁵⁾. Das Ausmaß dieses diamagnetischen Einflusses geht daraus hervor, daß gegenüber **27c** die „äußeren“ CH₂-Protonen in **14b** praktisch den gleichen (8.70 bzw. 8.75), die „inneren“ Protonen hingegen einen um 0.44 ppm höheren τ -Wert (9.19 bzw. 9.63) aufweisen (Abb. 1 und 2).

Nicht näher untersucht wurde die Temperaturabhängigkeit der ¹H- bzw. ¹³C-Spektren der 1,6-Dihydroazocine **16a, b** und 4,7-Dihydroazonine **17a, b**. Nach den ersten orientierenden Beobachtungen zeichnet sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den Oxa-Analogen ab. Die Äquivalenz der CH₂-Protonen in **16a, b** bleibt bis -60°C erhalten; vergleichbare Flexibilität ist für 1,2-Dihydroazocin-diester beobachtet worden²⁶⁾. Demgegenüber sind **17a, b** weniger flexibel und werden unterhalb ca. -30°C immobil.

cis-Aza-tris- σ -homotropilidene⁷⁾

Die zweifach estersubstituierten 1-Pyrazoline **12c, d** sind deutlich labiler als **11a, b** und verlieren schon bei 0°C langsam Stickstoff. Präparativ haben wir diese Umwandlung zu den kristallin isolierten (90%) Homoazepin-diestern **19c, d** komplikationslos durch Einstrahlen von Licht mit $\lambda > 280$ nm bewirkt. Ein Gleichgewicht mit den Tropilidenimin-Tautomeren **20c, d** ist ¹H-NMR-spektroskopisch nicht feststellbar. Zwischen -50 und 90°C läßt nur das ¹H-NMR-Spektrum von **19c** eine Temperaturabhängigkeit erkennen, welche aber eindeutig auf die Behinderung der N-COR-Rotation zurückgeht. Der evtl. Begünstigung von **20c, d** durch Temperaturerhöhung über 90°C hinaus steht eine weiter unten besprochene Isomerisierungsreaktion von **19c, d** entgegen. Die für **20c, d** wegen der Konjugation von Ester- und Olefinfunktionen erwartete relative Stabilisierung gleicht demnach die für die Grundgerüste **19e/20e** bekannte thermodynamische Begünstigung der Mono-homoazepin- (Enaminkonjugation) gegenüber der Tropilidenimin-Form nicht merklich aus²⁷⁾. In diesem Zusammenhang gewannen **19c, d** aktuelles Interesse: Wie im

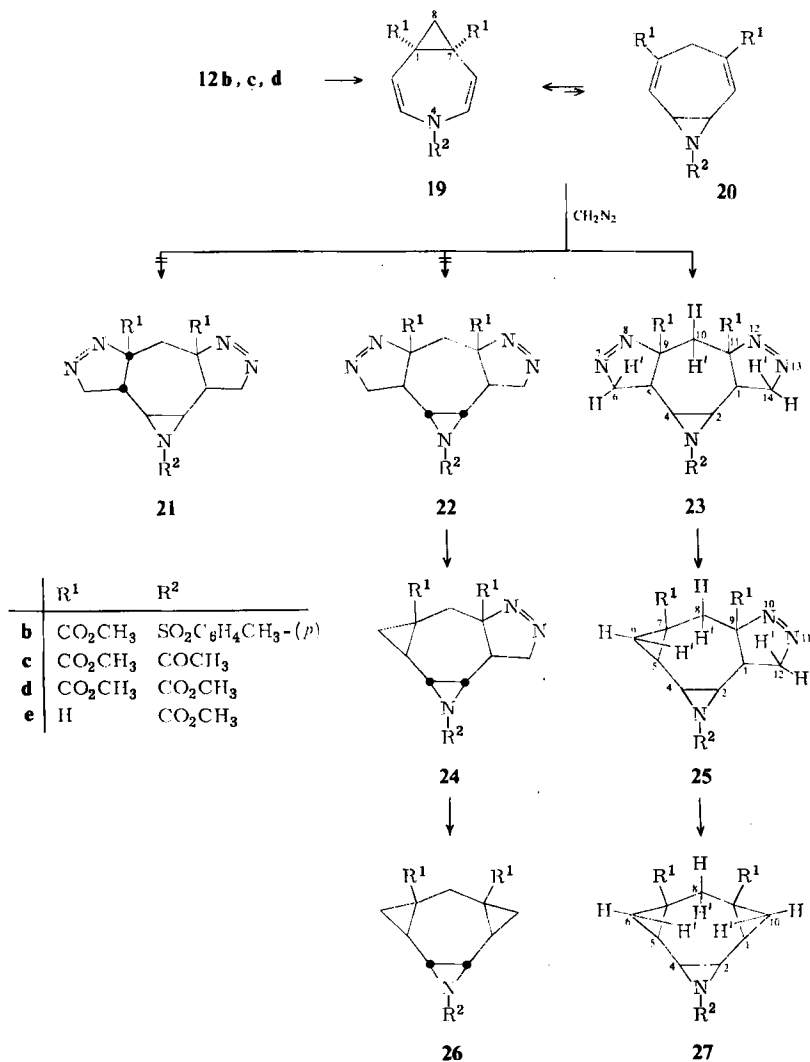
²⁵⁾ K. Tori, K. Kitahonoki, Y. Takano, H. Tanida und T. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 559; **1965**, 869; L. M. Jackman und S. Sternhell in *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 101, Pergamon Press, London 1969.

²⁶⁾ R. M. Acheson, G. Paglietti und P. A. Tasker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 2496; vgl. auch R. M. Acheson, N. D. Wright und P. A. Tasker, ebenda **1972**, 2918; P. G. Lehman, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4863.

²⁷⁾ W. H. Okamura, W. H. Snider und T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3367; L. A. Paquette und R. J. Haluska, *J. Org. Chem.* **35**, 132 (1970). Die in der letztgenannten Arbeit für die Temperaturunabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums des esterfreien Homoazepins **19e** gegebene Deutung – „Irreversibilität“ der Isomerisierung **20e** \rightarrow **19e** – ist nicht mehr haltbar. Zweifellos ist der extrem geringe Gleichgewichtsanteil des Tropilidenimin-Tautomeren hierfür verantwortlich. Extrapoliert man die jüngst für das symm. Homotropiliden²⁸⁾ und das symm. Tropilidenoxid²⁹⁾ publizierten E_a -Werte der Cope-Umlagerung (ca. 13 bzw. 17 kcal/mol) entsprechend den in anderen *cis*-Divinyl-cyclopropan-, -oxiran- und -aziridin-Verbindungen gefundenen Heteroatom-Einflüssen³⁰⁾, so kommt man für **19e** \rightarrow **20e** auf eine Aktivierungsschwelle in der Größenordnung von 11–13 kcal/mol. Zur Gleichgewichtslage **19** \rightleftharpoons **20** ist die Tatsache aufschlußreich, daß nach den Befunden von Grimme et al.²⁹⁾ bei einem Verhältnis von ca. 4:1 (30°C) das Tropilidenoxid das stabilere Molekül ist.

²⁸⁾ H. Günther und J. Ulmen, *Chem. Ber.* **108**, 3132 (1975); H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, ebenda **108**, 3141 (1975); R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, ebenda **108**, 3151 (1975).

²⁹⁾ H. Klein, W. Kursawa und W. Grimme, *Angew. Chem.* **85**, 624 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 580 (1973); vgl. auch H. Klein und W. Grimme, *Angew. Chem.* **86**, 732 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 672 (1974); W.-H. Rastetter, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 210 (1975).

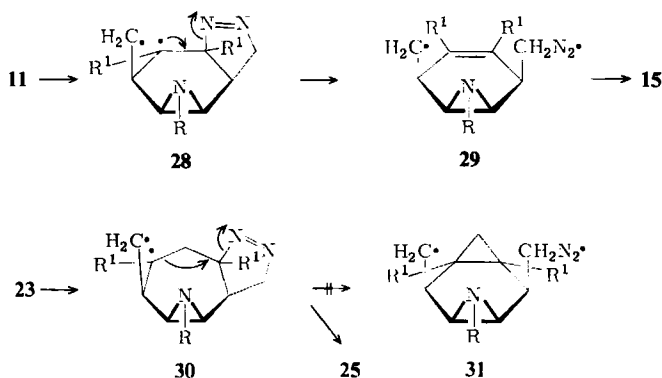


Fälle von **8a**, **b** \rightleftharpoons **9a**, **b** sollte sich die Existenz der Gleichgewichte **19c**, **d** \rightleftharpoons **20c**, **d** mit letzteren als den thermodynamisch weit unterlegenen Partnern chemisch belegen lassen. Der Reaktivitätsunterschied der Acrylester-Einheiten in **20c**, **d** und der Enamineinheiten in **19c**, **d** gegenüber Diazomethan ist hier extrem. Gleichzeitig bot sich die Chance, unter Ausnutzung des *cis*-dirigierenden Einflusses des Aziridin-Stickstoffs in **20c**, **d** erstmals *all-cis*-konfigurierte *cis*-Tris- σ -homotropiliden-Abkömmlinge zu gewinnen. Bei der

³⁰⁾ J. M. Brown, B. T. Golding und J. J. Stofko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 319; W. Grimme und K. Seel, *Angew. Chem.* **85**, 514 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 507 (1973); J. C. Pommelet, N. Manisse und J. Chucho, *Tetrahedron* **28**, 3929 (1972); J. C. Pommelet und J. Chucho, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3897; G. Frank und G. Schröder, *Chem. Ber.* **108**, 3736 (1975); G. Frank, G. Plinke und G. Schröder, *ebenda* **108**, 3753 (1975).

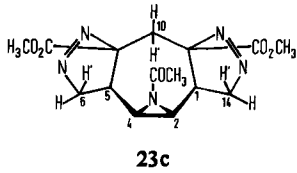
kinetischen Verfolgung der Reaktion wurde die für **8 a**, **b** \rightleftharpoons **9 a**, **b** schon gemachte Beobachtung bestätigt, daß auch bei einem Unterschuß an Reagenz keine Monopyrazoline isoliert werden können. Offensichtlich ist auch hier die Zweitaddition schnell im Vergleich mit der Gleichgewichtseinstellung **19 c**, **d** \rightleftharpoons **20 c**, **d**. Die bei einem Überschuß an CH_2N_2 quantitativ anfallenden kristallinen Bispyrazoline sind sterisch einheitlich und thermisch recht beständig. Damit war auch die Herkunft des oben erwähnten, aus **9 b** neben **11 b** isolierten $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ -Produktes geklärt. Der $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich wies dieses als das aus **20 b** entstandene Bis-pyrazolin **23 b** aus. Das in geringfügiger Menge angefallene labile **12 b** war offensichtlich bei der Reaktionstemperatur von 20°C schon vollständig in **19 b/20 b** übergegangen. Bei der Strukturzuordnung dieser Bis-pyrazoline ließen sich die – ohnedies unwahrscheinlichen – Folgeprodukte von **19 b**, **c**, **d** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Abb. 2) durch Lage und Aufspaltung des für die $10(10')$ -Protonen typischen AX-Quartetts, also das Fehlen von geminalen Cyclopropanprotonen, ausschließen. Letztlich war nur zwischen den aus einer *trans*- (**21**), *anti-cis*- (**22**) bzw. *syn-cis*-Addition (**23**) der zwei CH_2N_2 -Moleküle an **20** hervorgehenden Möglichkeiten zu entscheiden. Die Alternative **21** ist durch die für **23 c** ^1H - (Abb. 2) und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bewiesene C_s -Symmetrie ausgeschlossen. Da für die weiter unten begründete Entscheidung zugunsten der *all-cis*-Strukturen **23 b–d** die für die Folgeprodukte **25 c** und **27 c** gewonnenen NMR-Daten ausschlaggebend waren, soll zuerst die Photolyse von **23 c** besprochen werden. Um die Konkurrenz durch H-Wanderung möglichst zu unterdrücken, wurde in Aceton bis zur völligen N_2 -Eliminierung belichtet; das kristalline *cis*-Aza-tris- σ -homotropiliden **27 c** ist das einzige, quantitativ isolierte Produkt. Wird die Photolyse nach ca. halber Belichtungszeit abgebrochen, so fällt neben **23 c** und **27 c** auch das wegen seiner Unsymmetrie spektroskopisch ergiebige Monopyrazolin **25 c** an und wird durch fraktionierte Kristallisation rein gewonnen.

Das Ausbleiben der bei der sensibilisierten Anregung von **11 a**, **b** dominierenden transannularen C–C-Verknüpfung könnte in dem größeren C(6)–C(14)-Abstand in **23 c** einen einfachen sterischen Grund haben. Es wäre aber auch zu bedenken, daß für die Überbrückung **11** \rightarrow **15** Zwischenstufen wie **28** und **29** in Frage kommen, und daß in dem entsprechenden Primärprodukt **30** die radikalische Substitution zu **31** gegenüber der Cyclisierung zu **25** sehr viel weniger vorteilhaft ist.

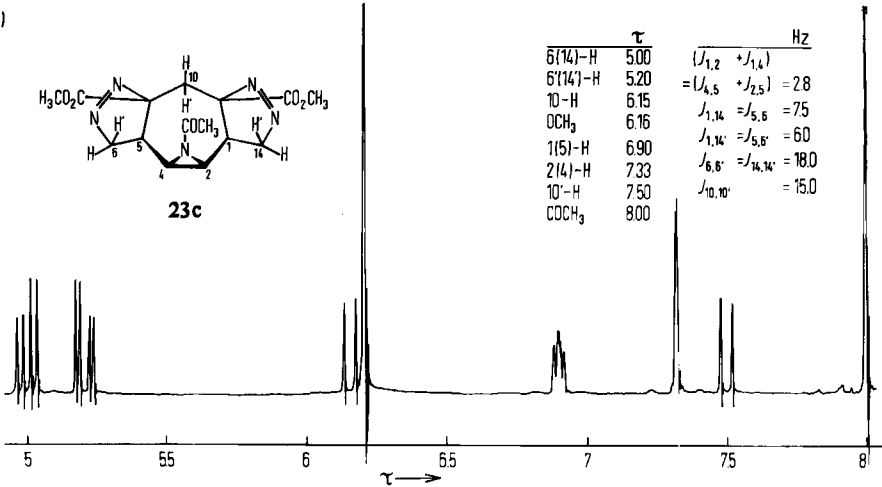


Die Problematik einer Unterscheidung der *anti-cis*-Strukturen **22**, **24**, **26** einerseits und der *syn-cis*-Strukturen **23**, **25**, **27** andererseits rührt daher, daß anders als bei **11 a**, **b/**

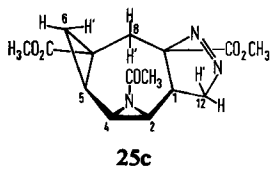
a)



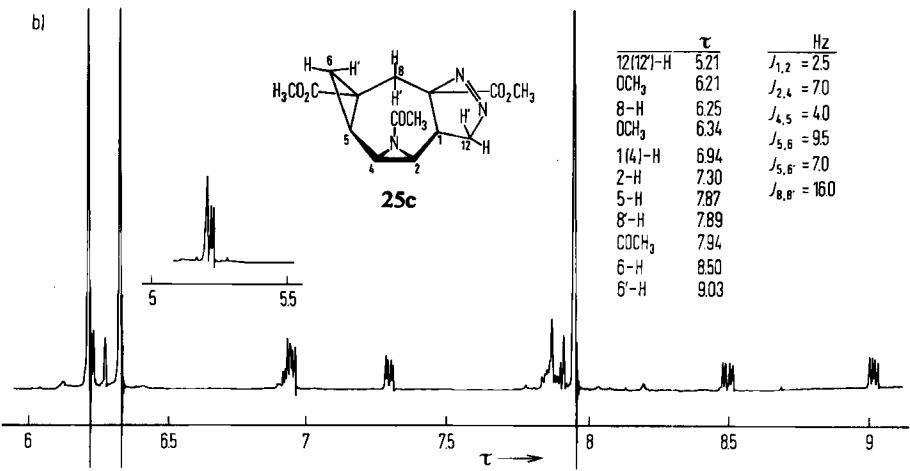
	τ	Hz
6(14)-H	5.00	$(J_{1,2} + J_{1,4})$
6'(14')-H	5.20	$= (J_{4,5} + J_{2,5}) = 2.8$
10-H	6.15	$J_{1,14} = J_{5,5'} = 7.5$
OCH ₃	6.16	$J_{1,14} = J_{5,5'} = 6.0$
1(5)-H	6.90	$J_{6,6'} = J_{14,14'} = 18.0$
2(4)-H	7.33	$J_{10,10'} = 15.0$
10'-H	7.50	
COCH ₃	8.00	



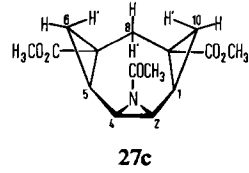
b)



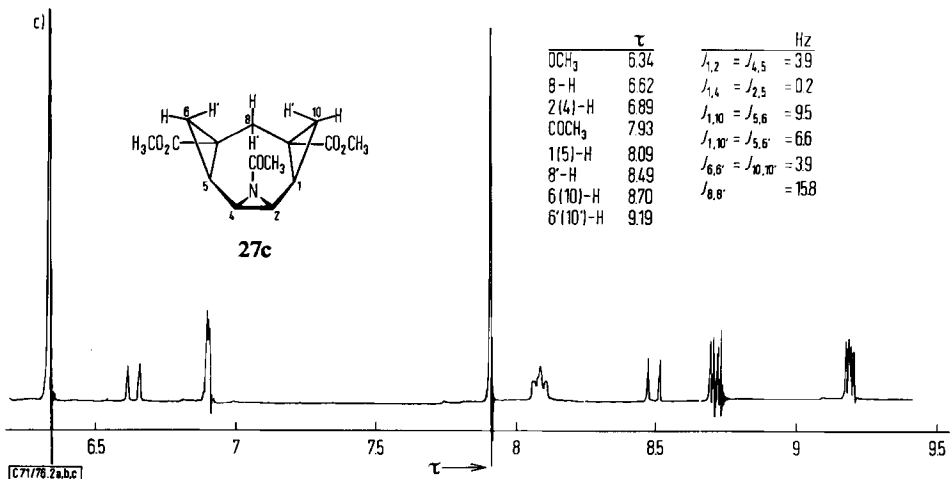
	τ	Hz
12(12')-H	5.21	$J_{1,2} = 2.5$
OCH ₃	6.21	$J_{2,4} = 7.0$
8-H	6.25	$J_{4,5} = 4.0$
OCH ₃	6.34	$J_{5,6} = 9.5$
1(4)-H	6.94	$J_{5,6'} = 7.0$
2-H	7.30	$J_{8,8'} = 16.0$
5-H	7.87	
8'-H	7.89	
COCH ₃	7.94	
6-H	8.50	
6'-H	9.03	



c)



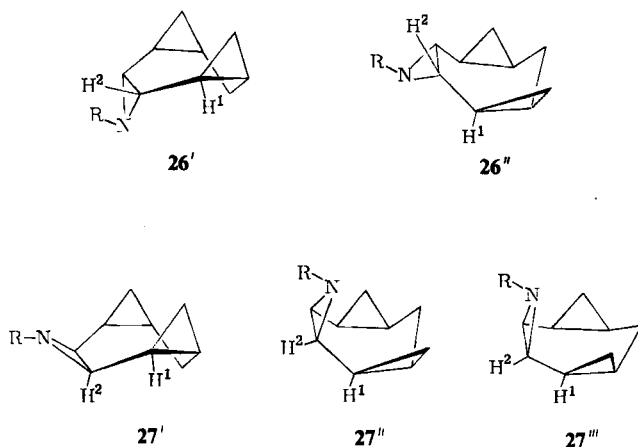
	τ	Hz
OCH ₃	6.34	$J_{1,2} = J_{4,5} = 3.9$
8-H	6.62	$J_{1,4} = J_{2,5} = 0.2$
2(4)-H	6.89	$J_{1,10} = J_{5,6} = 9.5$
COCH ₃	7.93	$J_{1,10'} = J_{5,6'} = 6.6$
1(5)-H	8.09	$J_{6,6'} = J_{10,10'} = 3.9$
8'-H	8.49	$J_{8,8'} = 15.8$
6(10)-H	8.70	
6'(10')-H	9.19	



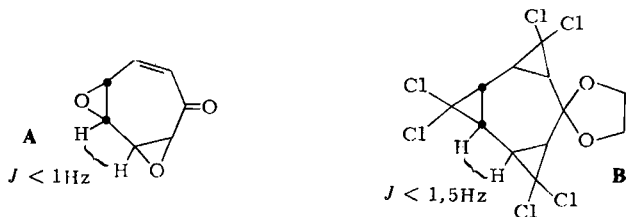
[E71/76.2abc]

Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren (360 MHz, CDCl₃) von 23c, 25c und 27c

14a, b bzw. den entsprechenden *cis/trans*-isomeren Oxa-bis-pyrazolinen und Oxa-tris- σ -homobenzolen¹⁾ die Winkelverhältnisse zwischen den Aziridin-Protonen 2(4)-H und den vicinalen Protonen 1(5)-H in den *cis/trans*-Isomerenpaaren keine großen und gleichermaßen typischen Unterschiede in den Kopplungsparametern zulassen. Im Gegensatz zu den ebenen und starren Homobenzolen **11a, b/14a, b** sind die nicht-planaren Tropiliden-Derivate **22–27** noch recht flexibel, die Interplanarwinkel $H^1-C-C-H^2$ (φ) folglich nicht exakt definierbar. Für relativ zuverlässig halten wir die an Modellen für **26** und **27** abgeschätzten Winkelverhältnisse. So hegen wir an der transoiden Konformation **26''** (φ ca. 120°) für **26** wenig Zweifel; in der cisoiden Konformation **26'** (φ ca. 40°) kommt es zu einer drastischen sterischen Kompression zwischen 6'-H und 10'-H. In der *cis*-Struktur **27** ist umgekehrt die transoide Konformation **27'** (φ ca. 35°) wegen dieser transannularen 6'-H, 10'-H-Wechselwirkung nicht tolerierbar, die extreme cisoide Geometrie **27''** (φ ca. 40°)



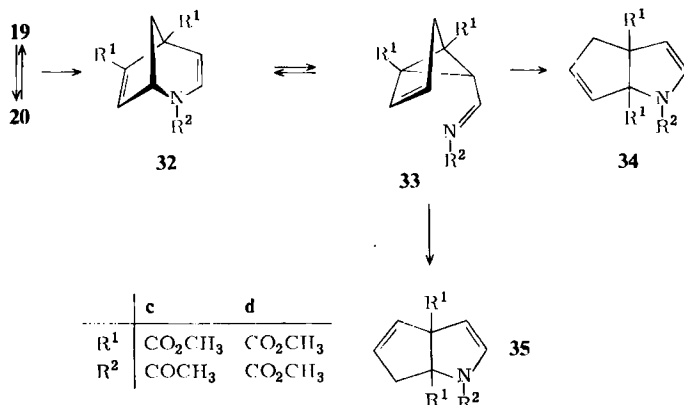
aber wegen der Behinderung zwischen 8'-H und dem N-Elektronenpaar ebenfalls fraglich. Als Kompromiß halten wir deshalb für **27** eine etwas eingeebnete cisoide Konformation mit einem φ -Wert von ca. 25° (**27'''**) für wahrscheinlich. Unter Annahme dieser Winkelverhältnisse sind bei Berücksichtigung des N-Einflusses $J_{1,2}(J_{4,5})$ -Werte von ca. 1 Hz für **26** und von 3–4 Hz für **27** zu erwarten. Wir sind deshalb der Meinung, daß die im 360-MHz-Spektrum bestimmbare Kopplung $J_{1,2} = J_{1,4} = 3.9$ Hz (vgl. $J_{4,5} = 4$ Hz in **25c**) die *cis*-Struktur für **27c** und mithin für **23c** und **25c** sichert. Daß im Gegensatz zu **11b/14b** ($J_{1,2} = 6.3$ bzw. 6.4 Hz) die entsprechenden Vicinalkopplungen mit den Pyrazolinringen in **23c/25c** ($J_{1,2}$ ca. 2.5 Hz) um ca. 1.5 Hz kleiner sind, bringt nur die höhere Beweglichkeit der Gerüste zum Ausdruck. Wir brauchen nicht zu betonen, daß diese



Zuordnungen dennoch nicht ohne Unsicherheiten sind. Sie werden aber dadurch zusätzlich gestützt, daß für die σ -Homotropiliden-Verbindungen **A** und **B** – als den derzeit besten *trans*-Modellen – 3J -Werte zwischen den *trans*-konfigurierten Dreiringen von ≤ 1 ³¹⁾ bzw. 1.5 Hz ³²⁾ gemessen wurden ³³⁾.

Ersten Thermolysestudien zufolge ist das *cis*-Aza-tris- σ -homotropiliden **27c** trotz des die σ -Struktur weniger nachhaltig stabilisierenden N-Substituenten erheblich stabiler als die *cis*-Aza-tris- σ -homobenzole **14a, b**. Erst oberhalb 200–220°C setzt eine sicherlich nicht einheitliche Umwandlung ein.

Eine Erklärung steht noch aus für die Ausweichreaktion, die einer evtl. Begünstigung von **20c, d** gegenüber **19c, d** durch Temperaturerhöhung enge Grenzen setzt. Wir haben die Thermolyse von **19c, d** verfolgt und jeweils mit über 90% Ausbeute – neben einer geringfügigen, nicht identifizierten zweiten Komponente – ein farbloses, öliges Isomeres isoliert und diesem eine der 2-Aza-bicyclo[3.3.0]octadien-Strukturen **34c, d**/**35c, d** zugewiesen. Diese Zuordnung basiert auf den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die in guter Übereinstimmung mit Vergleichssystemen ein AX-Quartett und ein ABXY-Multipllett mit jeweils für den Dihydropyrrol- und Cyclopenten-Teil typischen



chemischen Verschiebungen und Kopplungsparametern aufweisen, ohne aber eine sichere Entscheidung zwischen **34c, d** und **35c, d** zuzulassen. Die vicinale Stellung der Reste R¹ macht klar, daß die Produktbildung ohne Beteiligung der „internen“, an der Cope-Umlagerung partizipierenden Cyclopropanbindung erfolgt. Mechanistisch plausibel ist die Sequenz **19** → **32** → **33** → **34** (**35**), die mit einer Vinylcyclopropan → Cyclopenten-Isomerisierung unter Einbeziehung der „externen“ Cyclopropanbindung (C-1/C-8 bzw. C-7/C-8) beginnt. Die nachfolgenden Schritte sind durch

³¹⁾ W. Seppelt, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1975.

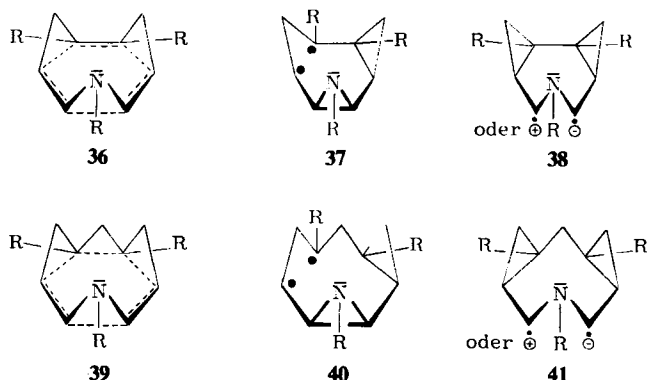
³²⁾ T. Sasaki, K. Kanematsu und Y. Yukimoto, *J. Org. Chem.* **39**, 455 (1974); vgl. B. Decock-le Révérend und M. Durand, *C. R. Acad. Sci., Sér. C* **1975**, 209; J. C. v. Velzen, C. Kruck und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 842 (1971); H. Schenk und P. Benci, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 538 (1972).

³³⁾ Anmerkung bei der Korrektur (30. 8. 1976): Nach einer inzwischen von Dr. C. Krüger (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) angefertigten Röntgenstrukturanalyse liegt **27c** als *cis*-ide Wanne mit den für **27''** abgeschätzten Torsionswinkeln ($\varphi = 38.3$ und 40.5°) vor. Bei einem 8'-H/N-Abstand von 2.37 Å ist demnach eine Einebnung im Sinne von **27''** nicht notwendig. Vergleichbare Winkelverhältnisse liegen in dem kürzlich synthetisierten *cis*-Trioxa-tris- σ -homotropiliden (*cis*-„Tropilidentrioxid“) vor (H. Prinzbach und Ch. Rücker, *Angew. Chem.* **1976**, im Druck).

zahlreiche Analogiefälle abgestützt³⁴⁾. Da die Stufe 33 \rightarrow 34 gegenüber 33 \rightarrow 35 plausibler ist, geben wir den Strukturen 34 c, d den Vorzug.

Mechanistische Erörterungen

Die für die Öffnung von drei Cyclopropan-C–C-Bindungen vergleichsweise niedrigen Aktivierungsschwellen waren das wesentliche Kriterium dafür, die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung des *cis*-Oxa-tris- σ -homobenzol-Gerüsts 5b als $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversion einzustufen¹⁾. Die dort für einen „tris-homoaromatischen“ Übergangszustand und gegen diradikalische Zwischenstufen vorgebrachten Argumente werden durch den Austausch von Oxiran- und Aziridinring kaum berührt, die Umwandlungen 14a, b \rightarrow 17a, b bei der Vergleichbarkeit der E_a -Werte (Tab.) deshalb auch als konzertierte Prozesse (36) und nicht als Mehrstufenprozesse (37, 38) formuliert. Dabei legen wir einmal mehr Wert auf die



Einschränkung, daß bezüglich der Kopplung der C–C-Spaltungen der hochsymmetrische Übergangszustand 36 eine idealisierte Darstellung ist. Wir meinen, daß mit der gegenüber 14a, b deutlich erhöhten kinetischen Stabilität der Homologen 27c, d diese Interpretation gestützt wird. Die Überlegung geht dahin, daß in 27c, d – die Richtigkeit der *all-cis*-Anordnung vorausgesetzt³³⁾ – die geometrischen Verhältnisse für einen „tris-homoaromatischen“ Übergangszustand (39) sehr viel schlechter sind als in 36 und damit eine in 14a, b optimal gegebene Voraussetzung für eine energetisch günstige $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversion fehlt, während die Stabilität der potentiellen Zwischenstufen 37/38 bzw. 40/41 nicht sehr unterschiedlich sein sollte. Der Absicherung dieses Arguments dienen Arbeiten, welche substituentenfreie carbo- und heterocyclische *cis*-Bis- und *cis*-Tris- σ -homotropilidene zum Ziele haben³⁵⁾.

Mit dieser mechanistischen Klassifizierung der Reaktionen 5b, c \rightarrow 6b, c wird impliziert, daß die n-Elektronenpaare der Heteroatome in den Übergangszuständen dieser Reak-

³⁴⁾ J. Meinwald, S. Labana und M. Chadha, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 582 (1963); M. Rey und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **48**, 1985 (1965); B. C. Baumann, M. Rey, J. Markert, H. Prinzbach und A. S. Dreiding, ebenda **54**, 1589 (1971); A. C. Oehlschlager und L. Zalkow, Can. J. Chem. **47**, 461 (1969); M. Klaus und H. Prinzbach, Angew. Chem. **83**, 292 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 273 (1971).

³⁵⁾ H. Prinzbach, Ch. Rücker und W. Seppelt, in Vorbereitung; vgl. H. Prinzbach, V. Wessely und H. Fritz, Tetrahedron Lett. **1976**, 2765.

tionen – wie auch bei **3b, c** → **4b, c** – nicht mitwirken. Diese Annahme, im Zusammenhang mit dem Problem des Heteroatomeinflusses auf electrocyclische Prozesse von prinzipiellem Interesse³⁶⁾, läßt sich mit Hilfe der für die Di- und Tri-hetero- σ -homobenzole **3e, g** und **5d–g** gemessenen und der für **3a, 5a** abgeschätzten E_a -Werte rechtfertigen (Tab.). Ist auch eine detaillierte Diskussion, und hier insbesondere des relativen Einflusses von Oxiran- und Aziridinring³⁰⁾, bei den noch recht hohen Fehlergrenzen nicht angebracht, so macht dieser Vergleich den Tatbestand klar, daß der successive Ersatz von Cyclopropanringen in **3a** und **5a** durch Aziridin- und Oxiran-Ringe sich auf die Energiebarrieren der Cycloreversionsreaktionen keineswegs in der Weise auswirkt, wie man es bei einem Wechsel von 6- (**3a, 5a**) zu 8- (**3b, 5b, c**), 10- (**3e, g, 5d, f**) und 12-Elektronenübergangszuständen (**5e, g**) erwarten würde.

Tab.: Gemessene bzw. extrapolierte E_a -Werte (kcal/mol) der $[\pi 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ - bzw. $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversionen in *cis*-Bis- (**3**) und *cis*-Tris- σ -homobenzol-Systemen (**5**)

	X	Y	3	Lit.	5	Lit.
a	CH ₂	CH ₂	23 ± 2	37)	28 ± 2	37)
b	CH ₂	O	25.5 ± 2	38)	31 ± 2	38)
c	CH ₂	N-Tos			30 ± 2	38)
d	N-Tos	CH ₂			30 ± 2	39)
e	N-Tos	N-Tos	23 ± 1	39, 40)	32 ± 2	39)
f	O	CH ₂			35.5 ± 1.5	41)
g	O	O	27	10)	43 ± 2	42)

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. – Zu danken haben wir auch Herrn Dr. *H. Fritz*, Ciba-Geigy, Basel, für die Hochfeld-¹H- und die ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: Beckman IR 5 A (es werden nur einzelne prominente Banden aufgeführt); UV: Zeiss RPQ 20 A/C und DMR 21; ¹H-NMR: Varian A-60, Varian HA-100, Bruker HX-360 (Tetramethylsilan interner Standard); ¹³C-NMR: Varian XL-100/15 ($\delta_{TMS} = 0$). – Belichtungsexperimente wurden unter Sauerstoffausschluß

³⁶⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

³⁷⁾ H. Prinzbach, G. Kaupp und H.-P. Böhm, in Vorbereitung; vgl. H. W. Whitlock jr. und P. F. Schatz, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3837 (1971); A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 553.

³⁸⁾ Die E_a -Werte der Diester-Derivate wurden um 2 (**3b**) bzw. 4 kcal/mol (**5b, c**) erhöht¹⁾.

³⁹⁾ B. Gallenkamp, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.

⁴⁰⁾ M. Breuninger, Dissertation, Univ. Freiburg 1976.

⁴¹⁾ E. Vogel, H.-J. Altenbach und F. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **85**, 862 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 838 (1973).

⁴²⁾ R. Schwesinger, Dissertation, Univ. Freiburg 1976; nach Befunden von Dr. D. E. Penny, University of Reading, England, ist der E_a -Wert in der Gasphase (42.3 ± 1.5 kcal/mol) nur wenig verschieden (*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 36).

(Durchleiten von hochgereinigtem Stickstoff) mit wassergekühlten Quecksilberhochdruckbrennern (Hanau Q 81, Hanovia 679 A-36) unter Verwendung von Vycor- (Filtergrenze ca. 230 nm) bzw. Pyrexglas (Filtergrenze ca. 280 nm) durchgeführt.

3-Methylsulfonyl-3,7,8,11,12-pentaazatetracyclo[8.3.0.0^{2.4}.0^{5.9}]trideca-7,11-dien-9,10-dicarbon-säure-dimethylester (11a): In die Lösung von 1.0 g (3.5 mmol) **9a** in 50 ml Methylenchlorid werden 0.32 g (7.6 mmol) Diazomethan in Äther eindestilliert. Nach 36 h Stehenlassen bei 20°C wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit wenig CH₂Cl₂ (2–5 ml) aufgenommen und das Addukt mit 20 ml Äther ausgefällt. 0.75 g (58%) farblose Kristalle, Schmp. 68–69°C (Zers.). Bei Zugabe von mehr Äther fällt kein weiteres Addukt aus. Die Lösung enthält hauptsächlich polymeres Material.

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 322$ nm (290). – IR (KBr): 1730 (C=O), 1610, 1560 (N=N), 1435, 1320 (SO₂), 1150 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.00$ (6-, 13-H), 5.50 (6', 13'-H), 6.18 (s, 2OCH₃), 6.65–7.15 (m, 1-, 5-, 2-, 4-H), 6.99 (s, CH₃); $J_{1,13} = J_{5,6} = 7.5$, $J_{1,13'} = J_{5,6'} = 5.0$, $J_{6,6'} = J_{13,13'} = 17.0$ Hz.

C₁₃H₁₇N₅O₆S (371.3) Ber. C 42.05 H 4.62 Gef. C 41.75 H 4.52

3-Tosyl-3,7,8,11,12-pentaazatetracyclo[8.3.0.0^{2.4}.0^{5.9}]trideca-7,11-dien-9,10-dicarbon-säure-dime-thylester (11b): In die Lösung von 1.0 g (2.8 mmol) **9b** in 50 ml Methylenchlorid werden 0.32 g (7.6 mmol) Diazomethan in Äther eindestilliert. Nach 36 h Stehenlassen bei 20°C wird **11b** abfiltriert, in wenig CH₂Cl₂ (2–5 ml) gelöst und durch Zugabe von Äther (20–50 ml) ausgefällt. 0.82 g (67%) farblose Prismen, Schmp. 116°C (Zers.).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 322$ (405), 272 (510), 262 (740), 254 nm (680). – IR (KBr): 3030, 3000, 2950, 2910 (C–H), 1740, 1728 (C=O), 1590 cm⁻¹ (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 168.9$ (C=O), 145.6, 134.1, 130.1, 128.1, 93.6 (C-9, -10), 82.9 (C-6, -13), 53.6 (OCH₃), 41.0 (C-2, -4), 33.9 (C-1, -5), 21.8 (CH₃) ppm.

C₁₉H₂₁N₅O₆S (447.5) Ber. C 51.00 H 4.73 N 15.65 Gef. C 50.93 H 4.99 N 15.51

Aus der Mutterlauge von **11b** kristallisiert langsam eine weitere Fraktion aus; nach ca. 3 Tagen werden 62 mg (6%) farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 140°C (Zers.), von 3-Tosyl-3,7,8,12,13-pentaazatetracyclo[9.3.0.0^{2.4}.0^{5.9}]tetradeca-7,12-dien-9,11-dicarbon-säure-dimethylester (**23b**) isoliert.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 323$ (330), 274 (500), 267 (570), 262 (640), 256 nm (540). – IR (KBr): 3020, 2970 (C–H), 1740, 1720 (C=O), 1680 (C=C), 1450 cm⁻¹ (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.29$ (m, 2H), 2.58 (m, 2H), 5.16 (6-, 14-H), 5.60 (6', 14'-H), 6.20 (d, 10-H), 6.23 (s, 2OCH₃), 6.70–7.10 (br. m, 1-, 5-, 2-, 4-H), 7.51 (s, CH₃), 7.77 (d, 10'-H); $J_{1,14} = J_{5,6} = 8.5$, $J_{1,14'} = J_{5,6'} = 5.5$, $J_{6,6'} = J_{14,14'} = 18.0$, $J_{10,10'} = 15.0$, $J_{\text{Tos}} = 8.5$ Hz.

C₂₀H₂₃N₅O₆S (461.4) Ber. C 52.06 H 5.02 N 15.18 Gef. C 51.92 H 4.91 N 15.01

4-Acetyl-4,8,9-triazabicyclo[5.3.0]deca-2,5,8-trien-1,7-dicarbon-säure-dimethylester (12c): Zur Lösung von 1.0 g (4.0 mmol) **9c** in 100 ml Methylenchlorid gibt man 0.63 g (15 mmol) Diazomethan in Äther. Nach etwa 24 h Stehenlassen bei –20°C wird der Äther abgezogen, der Rückstand in 5 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und das Addukt durch Zusatz von 50 ml Äther ausgefällt. 1.0 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 132°C (Zers.), die langsam schon bei 0°C N₂ abspalten und deshalb nur durch IR- und ¹H-NMR-Daten charakterisiert sind.

IR (KJ): 1550 cm⁻¹ (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.89$ (d, 1H), 3.13 (d, 1H), 4.50 (d, 1H), 4.80 (d, 1H), 4.86 (d, 1H), 5.33 (d, 1H), 6.18 (s, OCH₃), 6.32 (s, OCH₃), 7.68 (s, COCH₃); $J_{2,3} = J_{5,6} = 10.5$, $J_{10,10'} = 17.0$ Hz.

4,8,9-Triazabicyclo[5.3.0]deca-2,5,8-trien-1,4,7-tricarbon-säure-trimethylester (12d): Die Lösung von 0.5 g (1.8 mmol) 7-Azabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,7-tricarbon-säure-trimethylester in 250 ml Methylenchlorid wird 2 h bestrahlt (–40°C, Vycorfilter). Ohne Isolierung von **7d** bzw.

9d werden in die kalt eingeeigte Lösung 0.32 g (7.6 mmol) Diazomethan eindestilliert. Die Lösung bleibt 48 h bei ca. -25°C stehen, das Lösungsmittel wird bei 0°C abgezogen, der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 (0°C) aufgenommen und das Addukt durch Zugabe von 20 ml Äther (0°C) ausgefällt. 0.33 g (55%) farblose Kristalle, die langsam schon bei 0°C N_2 abspalten. Wie **12c** ist **12d** deshalb nur durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert.

IR (KBr): 1550 cm^{-1} ($\text{N}=\text{N}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.89$ (d, 1 H), 3.13 (d, 1 H), 4.59 (d, 1 H), 4.85 (d, 1 H), 4.88 (d, 1 H), 5.39 (d, 1 H), 6.13 (s, OCH_3), 6.21 (s, OCH_3), 6.34 (s, OCH_3); $J_{2,3} = J_{5,6} = 10.5$, $J_{10,10'} = 17.5$ Hz.

5-Methyl-3-methylsulfonyl-3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**13a**): Die Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **11a** in 270 ml Methanol wird 3 h bei -40°C bestrahlt (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt in 20 ml Äther gelöst. Man destilliert 0.32 g (7.6 mmol) Diazomethan ein, läßt 48 h bei 5°C stehen, filtriert von **18a** (0.36 g (37%)) ab, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand mit wenig Methanol (2–3 ml) auf. Bei 0°C kristallisiert **13a** aus. 0.42 g (50%) farblose Kristalle (Methanol), Schmp. $151-152^{\circ}\text{C}$.

UV (Äthanol): λ_{max} (ϵ) = 224 nm (7750). — IR (KBr): 3030, 2950, 2930 (CH), 1725, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1310 (SO_2), 1150 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.23$ (s, OCH_3), 6.34 (s, OCH_3), 6.45 (m, 2-H), 6.86 (d, 4-H), 6.91 (s, CH_3), 7.76 (s, CH_3), 7.7–8.1 (m, 1-, 8-H), 9.08 (m, 8'-H); $J_{1,2} = 6.2$, $J_{1,8} = 9.1$, $J_{1,8'} = 3.2$, $J_{2,4} = 6.5$, $J_{8,8'} = 5.4$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}$ (315.3) Ber. C 49.52 H 5.44 Gef. C 49.86 H 5.47

5-Methyl-3-tosyl-3-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**13b**): Die Lösung von 2.0 g (4.5 mmol) **11b** in 300 ml Aceton wird bei ca. 10°C 2 h bestrahlt (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt in wenig CCl_4 (ca. 2–5 ml) gelöst, woraus **14b** auskristallisiert. **14b** wird abfiltriert, die Mutterlauge eingeeigt und der ölige Rückstand in 5 ml Äther gelöst. Nach einiger Zeit kristallisiert der größte Teil von **15b** (1.0 g) aus. Nach Filtration wird eingeeigt, der ölige Rückstand mit Methanol zur Kristallisation gebracht und zum Abtrennen von restlichem **15b** mehrmals aus Methanol umkristallisiert. 0.18 g (11%) **13b**, farblose Kristalle, Schmp. 134°C .

UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 273 (600), 266 (890), 227 nm (20000). — IR (KBr): 3030, 2950, 2860 ($\text{C}-\text{H}$), 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1640, 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.22$ (2 H), 2.65 (2 H), 6.35 (s, OCH_3), 6.41 (s, OCH_3), 6.50 (dd, 2-H), 6.95 (d, 4-H), 7.54 (s, CH_3), 7.8–8.3 (m, 1-, 8-H), 8.0 (s, CH_3), 9.24 (dd, 8'-H); $J_{1,2} = 6.0$, $J_{1,8} = 9.2$, $J_{1,8'} = 3.2$, $J_{2,4} = 6.6$, $J_{2,8} \approx 1.9$, $J_{8,8'} = 5.8$, $J_{\text{Tot}} = 8.4$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_6\text{S}$ (391.4) Ber. C 58.29 H 5.41 Gef. C 58.31 H 5.39

3-Methylsulfonyl-3-azatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**14a**): Die Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **11a** in 270 ml Aceton wird 3 h bei -40°C bestrahlt (Pyrexfilter). Nach Abziehen des Lösungsmittels löst man den Rückstand in 20 ml Äther, destilliert 0.32 g (7.6 mmol) Diazomethan ein, beläßt 48 h bei 0°C , saugt das ausgefallene **18a** (0.55 g (57%)) ab, entfernt das Lösungsmittel und nimmt den öligen Rückstand mit 3 ml CCl_4 auf. Der größte Teil von **14a** kristallisiert zusammen mit **13a** aus (DC-Kontrolle) und wird durch wiederholte Kristallisation aus CCl_4 rein erhalten. 42 mg (5%) farblose Kristalle, Schmp. $137-138^{\circ}\text{C}$.

UV (Äthanol): $\epsilon_{230} = 400$. — IR (KBr): 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 1440, 1320 (SO_2), 1150 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.32$ (s, 2 OCH_3), 6.55–6.75 (m, 2-, 4-H), 6.97 (s, CH_3), 7.9–8.4 (m, 1-, 5-H), 8.5–8.9 (m, 6-, 9-H), 9.40–9.65 (dd, 6', 9'-H); $J_{1,9} = J_{5,6} = 9.7$, $J_{1,9'} = J_{5,6'} = 6.1$, $J_{6,6'} = J_{9,9'} = 5.8$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{S}$ (315.3) Ber. C 49.52 H 5.44 Gef. C 49.72 H 5.43

3-Tosyl-3-azatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**14b**): 2.0 g (4.5 mmol) **11b** werden analog **11a** in Methanol bestrahlt, **14b** analog **14a** abgetrennt. 0.47 g (26%) farblose Kristalle, Schmp. 111–112°C.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 273$ (1000), 267 nm (1000). – IR (KBr): 3040, 2970, 2860 (C–H), 1730 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 172.8$ (C=O), 144.8, 134.8, 129.8, 127.7 (aromat. C), 52.4 (OCH₃), 3.57 (C-2, -4), 22.3 (C-7, -8), 21.7 (CH₃), 13.8 (C-1, -5), 13.3 (C-6, -9) ppm.

C₁₉H₂₁NO₆S (391.4) Ber. C 58.29 H 5.41 Gef. C 58.29 H 5.61

3-Tosyl-3-azatricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**15b**): Wie bei **13b** beschrieben, wird **15b** aus dem Rohprodukt der Bestrahlung gewonnen. 1.0 g (57%) farblose Kristalle, Schmp. 118.5–119.0°C (Methanol).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 273$ (950), 267 (1200), 261 nm (1600). – IR (KBr): 3000, 2900 (C–H), 1740 (C=O), 1640, 1610 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.23$ (2H, $J = 8.5$ Hz), 2.70 (2H, $J = 8.5$ Hz), 6.25 (s, 2 OCH₃), 6.60 (m, 2H), 6.90 (m, 2H), 7.55 (s, CH₃), 8.15 (m, 2H), 9.00 (m, 2H).

C₁₉H₂₁NO₆S (391.4) Ber. C 58.29 H 5.41 Gef. C 58.22 H 5.45

3-Methyl-1-methylsulfonyl-1-aza-2,4,7-cyclooctatrien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (*3-Methyl-1-methylsulfonyl-1,6-dihydro-4,5-azocindicarbonsäure-dimethylester*) (**16a**): Die Lösung von 0.30 g (0.95 mmol) **13a** in 5 ml Acetonitril wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2–3 h auf 120°C erhitzt. Es entsteht zunächst ausschließlich **16a**, das aber instabil ist und sich laut ¹H-NMR- und Dünnschichtkontrolle langsam in ein nicht näher untersuchtes Produktgemisch umwandelt.

IR (Film): 1725 (C=O), 1640 (C=C), 1345 (SO₂), 1160 cm^{-1} (SO₂). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\tau = 3.53$ (dt, 8-H), 4.21 (m, 2-H), 4.97 (m, 7-H), 6.40 (s, OCH₃), 6.41 (s, OCH₃), 7.01 (dd, 6-, 6'-H), 7.12 (s, CH₃), 8.13 (d, CH₃); $J_{7,8} = 8.8$, $\frac{1}{2}(J_{6,8} + J_{6',8}) = 1.3$, $\frac{1}{2}(J_{6,7} + J_{6',7}) = 6.2$, $J_{2,\text{CH}_3} = 1.9$ Hz.

3-Methyl-1-tosyl-1-aza-2,4,7-cyclooctatrien-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (*3-Methyl-1-tosyl-1,6-dihydro-4,5-azocindicarbonsäure-dimethylester*) (**16b**): Die Lösung von 0.39 g (1.0 mmol) **13b** in 5 ml Benzol wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2–3 h auf 120–130°C erhitzt. Es entsteht ausschließlich **16b**, das sich jedoch wie **16a** langsam umwandelt. **16b** kann von den Folgeprodukten durch präparative Dünnschichtchromatographie abgetrennt werden (Silicagel, Benzol/Acetonitril 9:1), die erste Fraktion enthält **16b**, starke Fluoreszenzlösung, Extraktion mit Methylenchlorid.

¹H-NMR (CD₃CN): $\tau = 2.36$ (2H), 2.68 (2H), 3.42 (dt, 8-H), 4.31 (m, 2-H), 5.02 (m, 7-H), 6.31 (s, OCH₃), 6.47 (s, OCH₃), 7.07 (dd, 6-, 6'-H), 7.58 (s, CH₃), 8.14 (d, CH₃); $J_{2,8} \approx 0.1$, $J_{7,8} = 8.6$, $\frac{1}{2}(J_{6,8} + J_{6',8}) = 1.7$, $\frac{1}{2}(J_{6,7} + J_{6',7}) = 6.6$, $J_{2,\text{CH}_3} = 1.6$, $J_{\text{TO}_2} = 8.5$ Hz.

1-Methylsulfonyl-1-aza-2,5,8-cyclononatrien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (*1-Methylsulfonyl-4,7-dihydro-5,6-azonindicarbonsäure-dimethylester*) (**17a**): Die Lösung von 31 mg (0.1 mmol) **14a** in 3 ml Benzol wird 2 h im abgeschmolzenen Röhrchen auf 90°C erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 0.5 ml Methanol aufgeschlämmt; bei –30°C kristallisiert **17a** aus. Das Lösungsmittel wird rasch dekantiert, der Rückstand mit kaltem Methanol nachgewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. 20 mg (65%) farblose Kristalle, Schmp. ca. –10°C.

UV (Äthanol): $\epsilon_{230} = 5300$. – IR (CCl₄): 1740 (C=O), 1650 (C=C), 1440, 1325 (SO₂), 1160 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.92$ (d, 2-, 9-H), 4.88 (m, 3-, 8-H), 6.20 (s, 2 OCH₃), 6.49 (br. d, 4-, 7-H), 4'-, 7'-H), 7.0 (s, CH₃); $J_{2,3} = J_{8,9} = 8.4$, $\frac{1}{2}(J_{3,4} + J_{3,4'}) = \frac{1}{2}(J_{7,8} + J_{7',8}) = 8.2$ Hz.

C₁₃H₁₇NO₆S (315.3) Ber. C 49.52 H 5.44 Gef. C 49.31 H 5.33

1-Tosyl-1-aza-2,5,8-cyclononatrien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (1-Tosyl-4,7-dihydro-5,6-azonindicarbonsäure-dimethylester) (17b): Die Lösung von 0.39 g (1 mmol) **14b** in 10 ml Benzol wird 2–3 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus 0.5–1 ml Methanol umkristallisiert. 0.39 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 152.0–152.5°C.

UV (Diäthyläther, ca. 25°C): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 245$ (7100), 230 nm (14000). – IR (KJ): 3020, 2995, 2950, 2915 (C–H), 1730, 1705 (C=O), 1645, 1635, 1629, 1615, 1593 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.30$ (2H), 2.65 (2H), 3.51 (br. d, 2-, 9-H), 5.00 (m, 3-, 8-H), 6.30 (s, 2OCH₃), 6.70 (br. d, 4-, 7-H, 4', 7'-H), 7.65 (s, CH₃); $J_{2,3} = J_{8,9} = 8.5$, $\frac{1}{2}(J_{3,4} + J_{3,4'}) = \frac{1}{2}(J_{7,8} + J_{7,8'}) \approx 8.8$, $J_{\text{Tos}} = 8.5$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 391$ (M⁺, 21%), 236 (M⁺ – Tosyl, 46%), 176 (Basisspitze).

C₁₉H₂₁NO₆S (391.4) Ber. C 58.29 H 5.41 Gef. C 58.29 H 5.61

9-Methylsulfonyl-3,4,9-triazatetracyclo[5.3.2.0^{2,6}.0^{8,10}]dodec-3-en-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (18a): Wie bei **14a** beschrieben, wird **18a** isoliert, in wenig Methylenchlorid gelöst und mit Äther ausgefällt. 0.55 g (62%) farblose Nadeln, Schmp. 214–215°C (Zers.).

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 324$ nm (200). – IR (KBr): 2970 (CH), 1740 (C=O), 1718 (C=O), 1555 (N=N), 1310 (SO₂), 1150 cm^{-1} (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.94$ (br. s, 2H), 6.29 (s, OCH₃), 6.31 (s, OCH₃), 6.47 (m, 1H), 6.92 (s, CH₃), 7.15 (m, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.9–8.8 (m, 4H).

C₁₄H₁₉N₃O₆S (337.3) Ber. C 47.06 H 5.36 Gef. C 47.36 H 5.92

4-Acetyl-4-azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-1,7-dicarbonsäure-dimethylester (19c): Die Lösung von 1.0 g (3.4 mmol) **12c** in 200 ml Methylenchlorid wird 60 min bei 0°C belichtet (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert. 0.82 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 109°C.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 248$ nm (13700). – IR (KBr): 3100, 3040, 3000, 2990, 2890, 2850 (C–H), 1725, 1695 (br., C=O), 1670 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.18$ (d, 3-, 5-H), 4.67 (d, 2-, 6-H), 6.28 (s, 2OCH₃), 7.52 (d, 8-H), 7.68 (s, CH₃), 8.77 (d, 8'-H); $J_{2,3} = J_{5,6} = 9.5$, $J_{8,8'} = 4.0$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 265$ (M⁺, 3%), 223 (265 – CH₂CO, 21%), 206 (M⁺ – OCH₃ – CO, 34%), 194 (Basisspitze).

C₁₃H₁₅NO₅ (265.3) Ber. C 58.86 H 5.70 N 5.28 Gef. C 58.97 H 5.86 N 4.99

4-Azabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-1,4,7-tricarbonsäure-trimethylester (19d): Die Lösung von 0.34 g (1.1 mmol) **12d** in 200 ml Methylenchlorid wird 30 min bei 0°C belichtet (Pyrexfilter), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert. 0.27 g (87%) farblose Kristalle, Schmp. 79–80°C.

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 230$ nm (12000). – IR (KBr): 1740, 1710 (C=O), 1640 (C=C), 1440 cm^{-1} . – ¹H-NMR (C₆D₆): $\tau = 3.21$ (d, 3-, 5-H), 4.90 (d, 2-, 6-H), 6.62 (s, 2OCH₃), 6.75 (s, OCH₃), 7.40 (d, 8-H), 9.05 (d, 8'-H); $J_{2,3} = J_{5,6} = 9.8$, $J_{8,8'} = 3.4$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 281$ (M⁺, 33%), 249 (M⁺ – CH₃OH, 13%), 222 (Basisspitze).

C₁₃H₁₅NO₆ (281.3) Ber. C 55.51 H 5.38 Gef. C 55.31 H 5.58

cis-3-Acetyl-3,7,8,12,13-pentaazatetracyclo[9.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}]tetradeca-7,12-dien-9,11-dicarbonsäure-dimethylester (23c): Die Lösung von 0.69 g (2.6 mmol) **19c** in 50 ml Methylenchlorid wird mit 0.42 g (10 mmol) Diazomethan in Äther versetzt. Nach 72 h Stehenlassen bei 10°C wird das Lösungsmittel abgezogen, der zuerst ölige Rückstand kristallisiert langsam durch. 0.90 g (100%) farblose Nadeln (Methanol), Schmp. 136°C (Zers.).

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 323$ nm (330). – IR (KBr): 3020, 3000, 2960, 2950, 2840 (C–H), 1735, 1715, 1690 (C=O), 1545 cm^{-1} (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 2. – ¹³C-NMR: $\delta = 95.6$ (C-9, -11), 83.9 (C-6, -14), 53.2 (OCH₃), 41.3 (C-2, -4), 34.1 (C-1, -5), 29.2 (C-10), 22.9 (COCH₃) ppm.

C₁₅H₁₉N₅O₅ (349.3) Ber. C 51.57 H 5.48 N 20.05 Gef. C 51.62 H 5.69 N 20.18

cis-3,7,8,12,13-Pentaazatetracyclo[9.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}]tetradeca-7,12-dien-3,9,11-tricarbonsäure-trimethylester (**23d**): Der Lösung von 0.15 g (0.53 mmol) **19d** in 20 ml Methylenchlorid werden 0.17 g (4.0 mmol) Diazomethan in Äther zugesetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen bei 10°C wird das Lösungsmittel abgezogen. 0.18 g (92%) farblose Kristalle (Methanol), Schmp. 136–137°C (Zers.).

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 323$ nm (345). – IR (KBr): 1730 (C=O), 1550 (N=N), 1430 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.98$ (m, 6-, 14-H), 5.12 (m, 6', 14'-H), 6.20 (d, 10-H), 6.23 (s, 2OCH₃), 6.32 (s, 1OCH₃), 6.8–7.1 (m, 1-, 5-H), 7.3–7.4 (m, 2-, 4-H), 7.63 (d, 10'-H); $J_{10,10'} = 15$ Hz.

C₁₅H₁₉N₅O₆ (365.3) Ber. C 49.31 H 5.24 N 19.17 Gef. C 49.02 H 5.43 N 19.44

cis-3-Acetyl-3,10,11-triazatetracyclo[7.3.0.0^{2,4}.0^{5,7}]dodec-10-en-7,9-dicarbonsäure-dimethylester (**23e**): Die Lösung von 0.31 g (0.9 mmol) **23e** in 50 ml Aceton wird ca. 10 min bestrahlt (Pyrexfilter, –20°C), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 2 ml Methylenchlorid aufgenommen; nach Zusatz von 10 ml Äther 0.18 g (62%) farblose Kristalle (Aceton), Schmp. 132°C (Zers.).

UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 325$ nm (220). – IR (KBr): 1735, 1700 (C=O), 1560 cm^{-1} (N=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 2. – ¹³C-NMR: $\delta = 98.8$ (C-9), 83.5 (C-12), 52.9, 52.4 (OCH₃), 43.5, 40.3 (C-2, -4), 34.0 (C-1), 30.4 (C-8), 24.1, 23.4, 23.0 (C-7, -6, COCH₃), 18.8 (C-5) ppm.

C₁₅H₁₉N₃O₅ (321.3) Ber. C 56.06 H 5.96 N 13.08 Gef. C 56.30 H 6.11 N 13.43

Aus der Mutterlauge isoliert man 0.1 g (37%) **27c**.

cis-3-Tosyl-3-azatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-7,9-dicarbonsäure-dimethylester (**27b**): Die Lösung von 0.34 g (0.66 mmol) **23b** in 50 ml Aceton wird 30 min bestrahlt (Pyrexfilter, 20°C), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 0.27 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 126°C.

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 272$ (530), 266 (sh, 710), 261 (810), 255 nm (770). – IR (KBr): 2980, 2900 (C–H), 1740 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2.28$ (2H), 2.68 (2H), 6.38 (s, 2OCH₃), 6.65 (m, 2-, 4-H), 6.71 (d, 8-H), 7.55 (s, CH₃), 8.0–8.3 (m, 1-, 5-H), 8.54 (d, 8'-H), 8.8–9.0 (m, 6-, 10-H), 9.5–9.6 (m, 6', 10'-H); $J_{8,8'} = 15.6$, $J_{\text{Tos}} = 8.5$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 405$ (M⁺, 2%), 374 (M⁺ – OCH₃, 36%), 250 (M⁺ – Tos, Basisspitze).

C₂₀H₂₃NO₆S (405.4) Ber. C 59.25 H 5.71 Gef. C 59.53 H 5.92

cis-3-Acetyl-3-azatetracyclo[7.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]decan-7,9-dicarbonsäure-dimethylester (**27c**): 0.10 g (0.29 mmol) **23c** werden wie **23b** belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 0.085 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 109.0 bis 109.5°C.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 240$ nm (sh, 380). – IR (KBr): 3020, 2960, 2910 (C–H), 1730, 1710 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): Abb. 2. – ¹³C-NMR: $\delta = 182.7$ (NCO), 174.2 (OCO), 52.1 (OCH₃), 42.2 (C-2, -4), 29.8 (C-8), 29.0 (C-7, -9), 23.1 (COCH₃), 21.7 (C-6, -10), 18.3 (C-1, -5) ppm.

C₁₅H₁₉NO₅ (293.3) Ber. C 61.42 H 6.53 Gef. C 61.60 H 6.59

2-Acetyl-2-azabicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (**34c**): Die Lösung von 0.20 g (0.75 mmol) **19c** in ca. 5 ml Nitrobenzol wird 20–30 min auf 130°C erhitzt, das Lösungsmittel durch Filtration über eine kurze Silicagelsäule (Benzol) abgetrennt. 0.20 g (100%) farbloses Öl.

UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 271$ (500), 252 nm (1200). – IR (Film): 3130, 3030, 2980, 2880 (C–H), 1740 (C=O), 1670, 1620 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\tau = 3.04$ (m, 7-H (8-H)), 4.12 (m, 8-H (7-H)), 4.21 (d, 3-H), 5.15 (d, 4-H), 6.64 (s, OCH₃), 6.65 (s, OCH₃), 6.81 (m, 6-H (6'-H)), 7.16 (m, 6'-H (6-H)), 8.44 (COCH₃); $J_{3,4} = 4.3$, $J_{6,6'} = 17$, $J_{6,7} \approx J_{6',7} \approx J_{6,8} \approx J_{6',8} \approx 2$ Hz.

C₁₃H₁₅NO₅ (265.3) Ber. C 58.86 H 5.70 Gef. C 59.07 H 5.59

2-Azabicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-1,2,5-tricarbonsäure-trimethylester (**34d**): Die Lösung von 0.10 g (0.35 mmol) **19d** in 1 ml Benzol wird 2 h auf 90°C erhitzt. Anschließend wird über eine kurze Silicagelsäule (Benzol) chromatographiert. 0.09 g (90%) farbloses Öl.

UV (Äthanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 234 \text{ nm}$ (sh, 2300). – IR (Film): 1730, 1710 (C=O), 1640, 1620 (C=C), 1560, 1440 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 95°C): $\tau = 3.2-3.3$ (m, 7-H (8-H)), 3.65 (d, 3-H), 4.3-4.4 (m, 8-H (7-H)), 5.19 (d, 4-H), 6.60 (s, 2OCH₃), 6.65 (s, OCH₃), 6.9-7.15 (m, 6-, 6'-H); $J_{3,4} = 4.2$, $J_{6,6'} = 17.5 \text{ Hz}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ (281.3) Ber. C 55.51 H 5.38 Gef. C 55.41 H 5.77

[71/76]