

Halbkäfigverbindungen aus Polycyclen mit einem Bicyclo[1.1.0]butan-System und dazu benachbarter Azobrücke durch Radikalreaktionen mit Thiophenol und Bromtrichlormethan

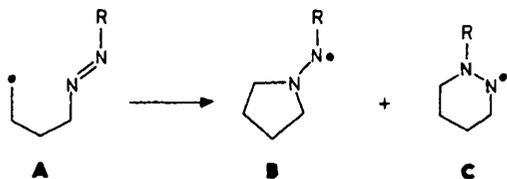
Manfred Christl*, Helmut Henneberger¹⁾ und Silke Freund²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 20. April 1988

Aus Benzvalen (1) und 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin wurde das Dihydropyridazin 2c erhalten, das ebenso wie die bekannten Dihydropyridazine 2a, b mit Cyclopropan in die entsprechende Azoverbindung 3 überging. Addition von Thiophenol an 3a, c und 5 lieferte unter Beteiligung des Bicyclobutan-Systems und der Azofunktion die Halbkäfigverbindungen 4a, c bzw. 6. Aus der Umsetzung von 7, in dem die Azobrücke durch zwei Bicyclobutan-Systeme flankiert ist, mit Thiophenol sowie Bromtrichlormethan gingen die Halbkäfigverbindungen 8 bzw. 9 hervor. An diesen Reaktionen wirken beide Bicyclobutan-Systeme und die Azofunktion mit.

Die 5-Hexenyl-Cyclopentylmethyl-Radikalumlagerung³⁾ hat große synthetische Bedeutung⁴⁾ erlangt. Dagegen gibt es nur wenige Beispiele für die analoge Cyclisierung von 5,6-Diaza-5-hexen-1-yl-Radikalen (A)⁵⁻⁷⁾. Kürzlich wurden einige Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung $A \rightarrow B + C$ abgeschätzt⁷⁾. Dabei ergaben sich für die Addition des Kohlenstoffradikals an die NN-Doppelbindung ähnliche Werte wie für die an die CC-Doppelbindung, jedoch ist die Selektivität geringer, d.h. aus der Azoverbindung A geht mehr Sechsringsprodukt (C) hervor als aus dem Kohlenstoffstammsystem.



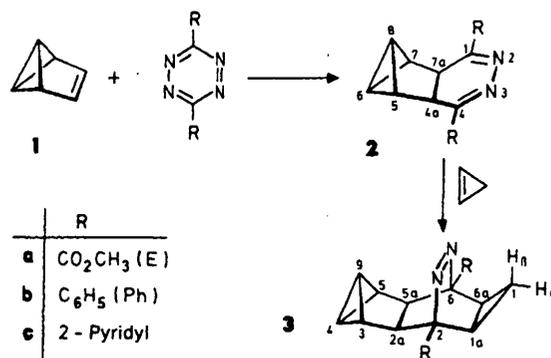
In der voranstehenden Arbeit⁸⁾ beschreiben wir die Bildung von Halbkäfigverbindungen aus Polycyclen, die ein Bicyclobutan-System und eine dazu benachbarte Vinylengruppe enthalten, durch radikalische Addition von Thiophenol und Bromtrichlormethan. Dabei läuft die 5-Hexenyl-Cyclopentylmethyl-Radikalumlagerung ab. Verwandte Polycyclen, in denen die Vinylengruppe durch eine Azobrücke ersetzt ist, lassen sich leicht aus Benzvalen (1), 1,2,4,5-Tetrazinen und einem weiteren reaktiven Olefin gewinnen. Wir berichten hier über die Darstellung weiterer Verbindungen dieses Typs und ihre Umsetzung mit Thiophenol und in einem Fall auch mit Bromtrichlormethan, wobei im Rahmen von Radikalprozessen die Cyclisierung des Typs $A \rightarrow B$ eintritt.

Die erste Verbindung mit einer Azobrücke benachbart zu einem Bicyclobutan-System, nämlich 7, in dem die Azo-

Half-Cage Compounds by Radical Reactions with Thiophenol and Bromotrichloromethane from Polycyclic Compounds with a Bicyclo[1.1.0]butane System and an Adjacent Azo Bridge

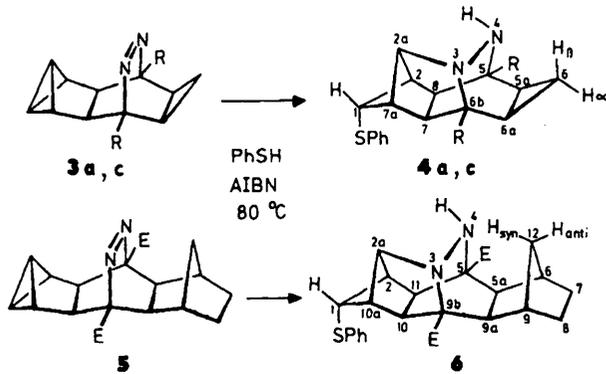
Dihydropyridazine 2c was obtained from benzvalene (1) and 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine. Like the known dihydropyridazines 2a, b, compound 2c was converted into the corresponding azo compound 3 by treatment with cyclopropane. The addition of thiophenol to 3a, c and 5 yielded the half-cage compounds 4a, c and 6, respectively. In these processes the bicyclobutane system and the azo functionality are involved. Treatment of 7, in which the azo bridge has two bicyclobutane neighbours, with thiophenol and bromotrichloromethane led to the formation of the half-cage compounds 8 and 9, respectively. Both the bicyclobutane systems and the azo functionality are transformed in these reactions.

brücke sogar von zwei Bicyclobutan-Einheiten flankiert ist, erhielten wir bei der Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester mit überschüssigem Benzvalen⁹⁾. Das dabei durchlaufende Dihydropyridazin-Zwischenprodukt 2a läßt sich auch gezielt bereiten⁹⁾ und mit Norbornen zu 5 sowie Norbornadien vereinigen¹⁰⁾. Wie Dihydropyridazine ähnlichen Typs¹¹⁾ reagieren 2a und das ebenfalls bekannte Diphenylderivat 2b⁹⁾ sowie das jetzt aus Benzvalen (1) und 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin dargestellte Bis(2-pyridyl)-Derivat 2c (87% Ausbeute) glatt mit Cyclopropan. Wir isolierten die Azoverbindungen 3a – c mit 76, 73 bzw. 47% Ausbeute.

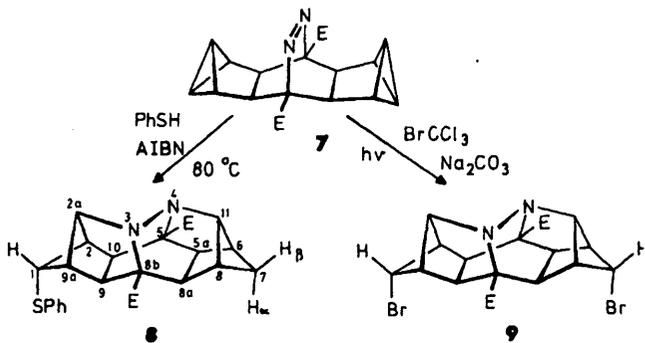


Die Anordnung des Cyclopropanrings in 3 cis zur Azofunktion wird durch die Haltbarkeit dieser Verbindung angezeigt. Im Falle der *trans*-Konfiguration wäre die Eliminierung von Stickstoff im Sinne einer Retro-Homo-Diels-Alder-Reaktion schon bei 20°C zu erwarten¹²⁾.

Beim Rückflußerhitzen in Benzol mit Azoisobutyronitril (AIBN) nahmen die Azoverbindungen **3a** und **3c** je ein Äquivalent Thiophenol auf, wobei die Halbkäfigverbindungen **4a** (64%) und **4c** (30%) entstanden. Analog bildete sich aus **5** die Halbkäfigverbindung **6**.

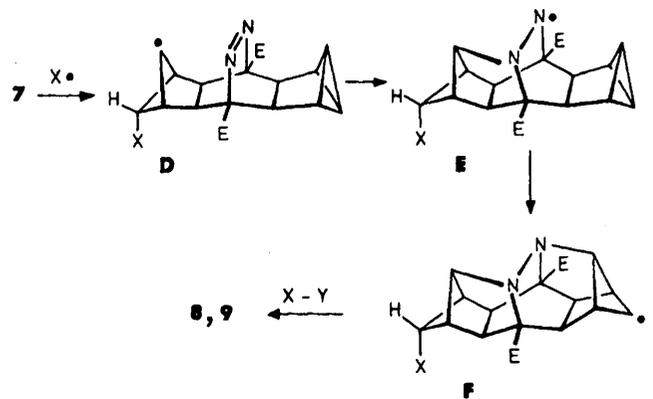


Die Teilnahme der Azofunktion an der Reaktion wird einerseits durch die IR-Spektren belegt, die NH-Banden bei 3290–3340 cm⁻¹ enthalten, und andererseits durch die NMR-Spektren (Tab. 2 und 3), in denen die Signale einer an Stickstoff gebundenen CH-Gruppe ($\delta_{\text{H}} = 3.69\text{--}3.83$; $\delta_{\text{C}} = 70.5\text{--}70.7$) auftreten. In den ¹H-NMR-Spektren von **4a, c** weist jeweils eines der Signale von 5a-H und 6a-H eine größere Linienbreite auf als das andere. Wir führen dies auf die Fernkopplung (ca. 0.5 Hz) mit dem NH-Proton zurück, wofür als Kopplungspartner wegen der W-Anordnung der Bindungen zwischen den betreffenden Kernen nur 5a-H in Frage kommt. Dies ist ein weiterer Beleg für die *cis*-Anordnung von Cyclopropan-Einheit und Azofunktion in **3**. Dort absorbiert jeweils 1-H_β wegen des Anisotropieeffekts der NN-Doppelbindung bei höherem Feld als 1-H_α. Beim Übergang nach **4** kehrt sich im Zuge einer Tieffeldverschiebung beider Signale deren Reihenfolge um. Offenbar ist nach dem Wegfall des Anisotropieeffekts die Nähe von 1-H_β zu den elektronegativen N-Atomen für eine besondere Entschirmung verantwortlich.

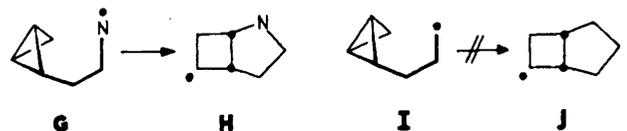


Aus der Umsetzung der Azoverbindung **7** mit Thiophenol ging mit 51% ein 1:1-Addukt hervor, in dem anders als in **4** und **6** keine NH-Gruppe vorhanden ist. Die NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) zeigen, daß neben der Azofunktion *beide* Bicyclobutan-Systeme reagiert haben, und daß zwei

Bicyclo[2.1.1]hexan-Einheiten vorhanden sind. Somit erscheint die Struktur **8** plausibel. Bei der Belichtung einer Lösung von **7** und Bromtrichlormethan in Benzol war die Abspaltung von Stickstoff aus **7** zu befürchten¹⁰. Zur Vorbeugung für den Fall der Bildung von Säure suspendierten wir Natriumcarbonat in der Lösung. Unter diesen Bedingungen kam es weder zur Abspaltung von Stickstoff aus **3** noch zur Anlagerung von Bromtrichlormethan an **3**, aber es addierten sich zwei Bromatome, und wir isolierten mit 44% Ausbeute das Dibromid **9**. Die Struktur ergibt sich aus den NMR-Spektren (Tab. 2 und 3), die die C₂-Symmetrie beweisen.



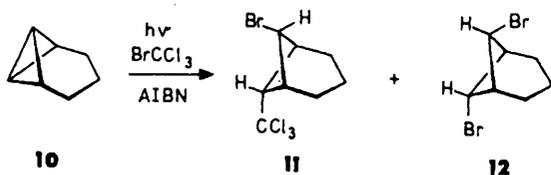
Die Bildung der Halbkäfigverbindungen **4** und **6** gleicht derjenigen von Decahydro-2,4,6-methenocyclobuta[*a*]pentalen-Derivaten aus 4,7-Methano-1,2,3-methenoiden-Abkömmlingen in der voranstehenden Arbeit⁸, nur läuft anstelle der 5-Hexenyl-Cyclopentylmethyl-Radikalumlagerung der Ringschluß **D**→**E** des Typs **A**→**B** ab. Auf dem Weg zu **8** und **9** kommt es aber zu einer weiteren Umlagerung, denn die Stickstoffradikale **E** sättigen sich nicht durch Reaktion mit einem externen Partner (Thiophenol, Bromtrichlormethan) ab, wie die entsprechenden Kohlenstoffradikale in Lit.⁸, sondern durch Addition an das noch verbliebene Bicyclobutan-System zu den Kohlenstoffradikalen **F**, aus denen dann die Produkte **8** und **9** hervorgehen.



Der glatte Verlauf des Schritts **E**→**F** vom Typ **G**→**H** ist auf den ersten Blick erstaunlich, weil analoge Kohlenstoffradikale sich nicht umlagern, d. h. die Umwandlung des Typs **I**→**J** nicht eintritt⁸. Sie kann aber bewirkt werden, wenn man das Bicyclobutan-System durch Einführung einer Estergruppe elektrophiler macht⁸. Dagegen bedarf es zur Umlagerung **G**→**H** keiner Aktivierung des Bicyclobutan-Systems. Dies ist eine Konsequenz der elektronischen Natur des Radikalzentrums in **E** (Typ **G**). Während in **I** das nucleophile C-Radikal dem nucleophilen Bicyclobutan-System gegenüber inert ist und auf einen externen Partner warten

kann, sind in **E** die elektronischen Verhältnisse der Reaktionszentren aufeinander abgestimmt. Das elektrophile N-Radikal (energiearmes SOMO) attackiert daher das nucleophile Bicyclobutan-System (energiereiches HOMO) schnell.

Daß bei der Umsetzung von **7** mit Bromtrichlormethan das formale Bromaddukt **9** entstand, bedarf eines Kommentars. Gewöhnlich lagern Olefine unter den Bedingungen einer Radikalreaktion eine Trichlormethylgruppe und ein Bromatom aus Bromtrichlormethan an⁴. Wir haben an einem Beispiel gezeigt, daß das Trichlormethylradikal auch das Bicyclobutan-System angreift⁸. Offenbar reagieren aber unter obigen Bedingungen die durch Homolyse von Bromtrichlormethan entstehenden Bromatome schneller mit **7** als das Trichlormethylradikal. Nach der Umlagerung von **D** in **F** (jeweils X = Br) übernimmt letzteres ein zweites Bromatom, wahrscheinlich von Bromtrichlormethan. Wenn dieser Mechanismus zutrifft, handelt es sich nicht um eine Radikalkettenreaktion, weil für die Bildung eines jeden Moleküls **9** der photochemische Radikalstart erforderlich ist.



Ein Ergebnis ähnlicher Art liefert die Umsetzung von Tricyclo[4.1.0.0.2.7]heptan (**10**) mit Bromtrichlormethan unter Belichten in Gegenwart von AIBN. Es fällt ein 3:1-Gemisch aus dem Bromtrichlormethan-Addukt **11** und dem Bromaddukt **12** an¹³. Letzteres ist in Konstitution und Konfiguration dem Addukt von Iod an **10**¹⁴ sowie den Produkten der Umsetzungen von Homobenzvalenen mit Iod, Brom und Pyridiniumperbromid analog^{15a}. Die Reaktionen von 8-Bromtetracyclo[5.1.0.0.2.4.0.3.5]octanen mit Pyridiniumperbromid erbringen teils *cis*- teils *trans*-Dibromcyclobutan-Derivate^{15b}. Wir haben all diesen Prozessen einen Radikalkettenmechanismus zugeschrieben. Kürzlich wurde nun die Vermutung geäußert, es handle sich um elektrophile Additionen mit einer kationischen Zwischenstufe¹⁶. Die strukturelle Verwandtschaft sowohl von **8** und **9** als auch die von **11** und **12** und die Reaktionsbedingungen sprechen klar für Radikalreaktionen. Eine neuere Arbeit aus der gleichen Gruppe¹⁷ postuliert für die Addition von Brom an Bicyclobutan-1-carbonitrile aufgrund kinetischer Messungen radikal-kationische Zwischenstufen. Ein derartiger Mechanismus erklärt das Ergebnis der Umsetzung eines Bis(bicyclobutans) mit Brom am besten, jedoch ist dort die Struktur des Produkts nicht analog zu der des Produkts der radikalischen Thiophenol-Addition¹⁰.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung, insbesondere für ein Stipendium der Stiftung Stipendien-Fonds für S. F. (1981–1982). Unser Dank gilt ferner der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG*, Wesseling, für Spenden von Dimethylether.

Experimenteller Teil

Geräte: Lit.^{10,15b}

(4 α ,5 β ,6 β ,7 β ,7 $\alpha\alpha$)-5.6.7.7a-Tetrahydro-1,4-bis(2-pyridyl)-5.6.7-metheno-4aH-cyclopenta[d]pyridazin (**2c**): Zu 2.00 g (8.46 mmol) 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin¹⁸ unter Stickstoff wurden bei 20°C unter Rühren innerhalb von 5 min 670 mg (8.59 mmol) Benzvalen (**1**)¹⁹ in 65 ml Ether getropft. Nach 1 h weiteren Rührens hatte sich die zunächst rote Suspension vollständig in eine gelbe umgewandelt, und die Gasentwicklung (N₂) war beendet. Man filtrierte die gelben Kristalle ab, wusch sie mit kaltem Ether und kristallisierte sie aus Cyclohexan um: 2.10 g (87%) **2c** als gelbes Pulver mit Schmp. 146–148°C. — IR (KBr): 1595 cm⁻¹, 1564, 1540, 1463, 1370, 788, 770. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 286 (37, M⁺), 285 (45), 208 (100), 181 (46), 155 (31), 79 (73), 78 (90), 52 (43), 51 (38). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) = 354 (sh, 3010), 338 (sh, 6870), 322 (9320), 310 (9180), 295 (sh, 7440), 210 nm (4050). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.81 (dtt, *J*_{6,8} = 9.2, *J* mit 5-H = 1.5, *J* mit 4a-H = 1.0 Hz) und 2.30 (dtt, *J* mit 5-H = 1.8, *J* mit 4a-H = 1.0 Hz) (6-H, 8-H), 2.82 (br. t; 5-H), 3.65 (br. s; 4a-H), 2-Pyridyl: 7.35 (ddd, *J*_{3,5} = 1.2, *J*_{4,5} = 7.5, *J*_{5,6} = 4.7; 5-H), 7.79 (\approx td, *J*_{3,4} = 8.1, *J*_{4,6} = 1.8; 4-H), 8.49 (\approx dt; *J*_{3,6} = 1.0; 3-H), 8.69 (ddd; 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): 2.9 und 3.2 (jeweils d; C-6, C-8), 36.6 (d; C-5), 44.1 (d; C-4a), 162.0 (s; C-1), 2-Pyridyl: 122.2 (d; C-3), 124.7 (d; C-5), 136.2 (d; C-4), 148.7 (d; C-6), 154.8 (s; C-2).

C₁₈H₁₄N₄ (286.3) Ber. C 75.50 H 4.93 N 19.57
Gef. C 75.48 H 4.85 N 19.78

(1 $\alpha\alpha$,2 β ,2 $\alpha\alpha$,3 β ,4 β ,5 β ,5 $\alpha\alpha$,6 β ,6 $\alpha\alpha$)-1a,3,4,5,5a,6a-Hexahydro-2,6-azo-3,4,5-methenocyclopropa[ff]inden-2,6(1H,2aH)-dicarbonsäuredimethylester (**3a**): Cyclopropen wurden nach Lit.²⁰ aus 22.0 g (286 mmol) Allylchlorid bei 100°C erzeugt, durch eine Waschflasche mit 50proz. Schwefelsäure, dann durch ein Trockenrohr mit P₂O₁₀ und schließlich in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1.00 g (4.03 mmol) **2a**⁹ in 60 ml absol. Tetrahydrofuran geleitet. Nach Entfärbung der Lösung engte man i. Vak. ein und löste den gelben kristallinen Rückstand aus Ethanol um: 880 mg (76%) **3a** als farblose Kristalle mit Schmp. 128–130°C. — IR (KBr): 3142 cm⁻¹, 3095, 3055, 3040, 3015, 2960, 2845 (C–H), 1740 (C=O). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 169 (38), 142 (39), 141 (100), 115 (42), 59 (52), 52 (38). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 373 nm (80). — ¹H-NMR, ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₁₅H₁₆N₂O₄ (288.3) Ber. C 62.49 H 5.59 N 9.71
Gef. C 62.77 H 5.68 N 9.49

(1 $\alpha\alpha$,2 β ,2 $\alpha\alpha$,3 β ,4 β ,5 β ,5 $\alpha\alpha$,6 β ,6 $\alpha\alpha$)-Decahydro-2,6-diphenyl-2,6-azo-3,4,5-methenocyclopropa[ff]inden (**3b**): Die Reaktion des cyclischen Azins **2b**⁹ mit Cyclopropen wurde wie bei der Synthese von **3a** durchgeführt: 73% **3b** als farblose Kristalle mit Schmp. 212–214°C. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 324 (0.3 M⁺), 281 (44), 217 (45), 215 (40), 205 (63), 203 (71), 202 (64), 165 (54), 155 (42), 142 (50), 141 (41), 115 (100), 105 (40), 91 (63), 78 (61), 77 (72), 71 (42), 57 (59). — UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 387 nm (58). — ¹H-NMR, ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₂₃H₂₀N₂ (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64
Gef. C 85.08 H 6.25 N 8.37

(1 $\alpha\alpha$,2 β ,2 $\alpha\alpha$,3 β ,4 β ,5 β ,5 $\alpha\alpha$,6 β ,6 $\alpha\alpha$)-Decahydro-2,6-bis(2-pyridyl)-2,6-azo-3,4,5-methenocyclopropa[ff]inden (**3c**): Die Reaktion des cyclischen Azins **2c** mit Cyclopropen wurde wie bei der Synthese von **3a** durchgeführt. Das Rohprodukt, ein bräunliches Öl, filtrierte man nach Auflösen in Tetrahydrofuran über Kieselgel. Einengen des Eluats i. Vak. führte zu Kristallen, die aus Tetrahydrofuran/Hexan umgelöst wurden: 47% gelbliches **3c** mit Schmp. 124–126°C. — IR (KBr): 3115 cm⁻¹, 3060, 3020, 2947, 2932 (C–H), 1587, 1571, 1470, 1435, 1066, 1040. — MS (70 eV): *m/z*

(%) = 326 (0.4, M⁺), 297 (65), 220 (76), 219 (39), 218 (47), 204 (44), 167 (38), 117 (40), 78 (100), 51 (37). — ¹H-NMR, ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₂₁H₁₈N₄ (326.4) Ber. C 77.27 H 5.56 N 17.17
Gef. C 77.23 H 5.29 N 17.21

Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten der Azoverbindungen 3a–c in CDCl₃

A. ¹ H-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten [Hz]							
Nr.	1-H _a dt	1-H _β dt	1a-H dd	2a-H br. s	3-H br. t	4-H dt	9-H dtt
3a ^{a)}	0.25	-0.07	1.47	2.68	1.90	1.61	1.83
3b ^{b)}	0.23	0.15	1.56	2.92	1.76	1.60	1.85
3c ^{c)}	0.19	0.02	2.00	3.19	1.63	1.58	1.78

$J_{1,1} = 6.3-6.9$, $J_{1\beta,1a} = 3.5-3.9$, $J_{1\alpha,1a} = 7.7$, $J_{2a,9} = 1.1$, $J_{3,4} = J_{3,9} = 1.8$, $J_{4,9} = 8.7$. — ^{a)} 3.87 (s; CH₃). — ^{b)} C₆H₅: 7.40 (p-H), 7.53 (m-H), 8.02 (o-H). — ^{c)} 2-Pyridyl: 7.30 (5-H), 7.85 (4-H), 8.43 (3-H), 8.73 (6-H), Kopplungskonstanten wie bei 2c.

B. ¹³ C-Chemische Verschiebungen (δ-Werte)						
Nr.	C-1 t	C-1a d	C-2 s	C-2a d	C-3 d	C-4, C-9 d d
3a ^{a)}	4.0	13.4	74.3	48.5	33.5	1.8, 3.0
3b ^{b)}	3.8	18.4	72.3	51.5	34.0	1.3, 4.5
3c ^{c)}	3.4	16.5	77.5	50.8	33.9	1.5, 4.1

^{a)} 52.6 (q, CH₃), 172.1 (s, C=O). — ^{b)} C₆H₅: 127.0 (Signal mit besonders hoher Intensität; o-C, p-C), 128.5 (m-C), 142.9 (ipso-C). — ^{c)} 2-Pyridyl: 122.1 und 122.8 (C-3, C-5), 136.3 (C-4), 149.4 (C-6), 161.2 (C-2).

(1α,2α,2aβ,4α,5β,5αα,6αβ,7α,7aβ)-2,2a,6,6a,7,7a-Hexahydro-1-phenylthio-2,5,7-metheno-1H-cyclobuta[4,5]pyrrolo[1,2-b]cyclopropa[d]pyridazin-5,6b(4H,5aH)-dicarbonsäure-dimethylester (4a): 1.00 g (3.47 mmol) 3a, 570 mg (5.18 mmol) Thiophenol und eine Spatelspitze Azoisobutyronitril (AIBN) wurden in 50 ml Benzol 7 d unter Rückfluß erhitzt. Danach extrahierte man das Gemisch mit 2 N NaOH, dann mit Wasser, trocknete die organische Phase mit Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Der zurückbleibende gelbliche Feststoff wurde aus Ethanol umgelöst: 890 mg (64%) 4a als farblose Kristalle, Schmp. 148–149°C. — IR (KBr): 3340 cm⁻¹ (N–H), 1710 (C=O), 1585 (C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 398 (8, M⁺), 290 (17), 289 (100), 229 (17), 170 (15), 169 (21), 142 (15), 115 (17), 59 (29). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₂₁H₂₂N₂O₄S (398.5) Ber. C 63.30 H 5.57 N 7.03
Gef. C 63.27 H 5.83 N 6.86

(1α,2α,2aβ,4α,5β,5αα,6αβ,7α,7aβ)-Decahydro-1-phenylthio-5,6b-bis(2-pyridyl)-2,5,7-metheno-1H-cyclobuta[4,5]pyrrolo[1,2-b]cyclopropa[d]pyridazin (4c): Verfahren wie bei 4a, jedoch wurde 14 d unter Rückfluß erhitzt, wobei man nach 6 d eine zweite Portion Thiophenol zugab. Das braune ölige Rohprodukt lieferte nach Aufnehmen in Ethanol 160 mg (30%) 4c als bräunliche Kristalle mit Schmp. 162–163°C. — IR (KBr): 3290 cm⁻¹ (N–H), 1578. 1563 (Aromaten). — MS (70 eV): m/z (%) = 436 (3, M⁺), 328 (25), 327 (100), 249 (21), 234 (81), 145 (27), 131 (20), 130 (22), 117 (20), 109 (22), 78 (42). ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₂₇H₂₄N₄S (436.6) Ber. C 74.28 H 5.54 N 12.83
Gef. C 73.98 H 5.80 N 12.51

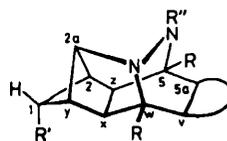
(1α,2α,2aβ,4α,5β,5αα,6β,9β,9αα,9bβ,10α,10aβ)-2,2a,5a,6,7,8,9,9a,10,10a-Decahydro-1-phenylthio-6,9-methano-2,5,10-methenocyclobuta[4,5]pyrrolo[2,1-a]phthalazin-5,9b(1H,4H)-dicarbonsäure-dimethylester (6): Umsetzung der Azoverbindung 5¹⁰⁾ mit Thiophenol nach der Vorschrift für die Bereitung von 4a, jedoch war nur 6 d Rückflußerhitzen erforderlich; nach 3 d gab man eine zweite Portion Thiophenol sowie nochmals AIBN zu. Umlösen des Rohprodukts aus Aceton ergab 61% 4a als farblose Kristalle mit Schmp. 196–197°C. — IR (KBr): 3315 cm⁻¹ (N–H), 1716 (C=O), 1585 (C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 452 (13, M⁺), 344 (22), 343 (100), 283 (12), 250 (11), 249 (79), 197 (10), 189 (22), 109 (11), 77 (10), 67 (14), 59 (12). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₂₅H₂₈N₂O₄S (452.6) Ber. C 66.35 H 6.24 N 6.19
Gef. C 66.09 H 6.16 N 5.86

(1α,2α,2aβ,4β,5β,5αα,6β,8β,8αα,8bβ,9α,9aβ)-2,2a,6,7,8,8a,9,9a-Octahydro-1-phenylthio-2,5,9:4,6,8-dimetheno-1H-cyclobuta[4,5]pyrrolo[1,2-b]cyclopenta[d]pyridazin-5,8b(4H,5aH)-dicarbonsäure-dimethylester (8): Umsetzung der Azoverbindung 7⁹⁾ mit Thiophenol nach der Vorschrift für die Bereitung von 4a, jedoch war nur 36 h Rückflußerhitzen erforderlich; nach 10 h wurde eine zweite Portion AIBN zugesetzt. Das braune Rohprodukt kristallisierte auf Zusatz von Ether. Dreimaliges Umlösen aus Ethanol führte zu 51% 8 als farblose Kristalle mit Schmp. 152–153°C. — IR (KBr): 1748 cm⁻¹, 1723 (C=O), 1585 (C₆H₅). — MS (70 eV): m/z (%) = 436 (5, M⁺), 328 (19), 327 (100), 299 (18), 267 (14), 240 (30), 235 (14), 208 (15), 180 (19), 85 (14), 77 (15), 71 (22), 57 (31), 43 (22). — ¹H-NMR: Tab. 2. — ¹³C-NMR: Tab. 3.

C₂₄H₂₄N₂O₄S (436.5) Ber. C 66.03 H 5.54 N 6.42
Gef. C 65.63 H 5.49 N 6.49

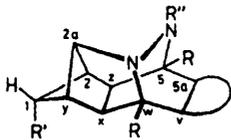
Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] der Halbkäfigverbindungen 4, 6, 8 und 9 in CDCl₃. Die Absorptionen der Phenylthioester liegen bei 7.18 (7.08 bei 4c) (p-H) und 7.27–7.31 (7.15–7.22 bei 4c) (o-H, m-H) und die der Estermethylgruppen bei 3.70–3.77. Die generell angegebenen Multiplizitäten sind nur bei Abwesenheit von Effekten höherer Ordnung zu beobachten. $J_{1,2} = J_{1,y} = J_{2,2a} = J_{2,y} = 2.7-3.0$, $J_{2,y} = 5.8-6.0$, $J_{2,z} = 1.0$, $J_{2a,z}$ wurde nicht ermittelt, $J_{2a,z} = 1.5$, $J_{x,y} = 1.7-2.0$, $J_{x,z} = 6.5$, $J_{5a,v} = 9.5-9.8$ (4a, c), 10.5 (6) und 7.0 (8, 9).



Nr.	1-H t	2-H br. dtd	2a-H breit	5a-H	v-H	x-H br. d	y-H dtd	z-H dt
4a ^{a)}	3.35	2.83	3.72	1.73 ^{b)}	1.69 ^{c)}	2.93	2.63	3.24
4c ^{d)}	3.21	2.70	3.69	1.94 ^{b)}	2.19 ^{c)}	3.38	2.26	3.31
6 ^{e)}	3.26	2.69	3.83	2.49 ^{b)}	2.17 ^{b)}	2.74	2.61	2.96
8 ^{h)}	3.40	2.45	3.77	2.82 ^{b)}	2.60 ^{b)}	2.94	2.54	2.94
9	4.03	2.84	3.66	2.90 ^{b)}	2.90 ^{b)}	2.90 ^{b)}	2.69	2.90 ^{b)}

^{a)} 0.75 (dt, $J_{6,6} = J_{5a,6a} = 8.5$, $J_{6a,6a} = 7.3$; 6-H_a), 1.39 (ddd, $J_{5a,6a} = 4.0$, $J_{6,6a} = 3.2$; 6-H_β), 3.63 (sehr breit; NH). — ^{b)} Br. td. — ^{c)} ddd. — ^{d)} 0.55 (dt, $J_{6,6} = J_{5a,6a} = 8.8$, $J_{6a,6a} = 7.0$; 6-H_a), 1.31 (ddd, $J_{5a,6a} = 4.0$, $J_{6,6a} = 2.8$; 6-H_β), 3.93 (sehr breit; NH), 2-Pyridylgruppen: 7.11–7.22 (zwei 5-H), 7.48 (3-H), 7.62–7.67 (3-H und zwei 4-H), 8.60 (6-H), 8.66 (6-H), Kopplungskonstanten wie bei 2c. — ^{e)} 1.13 (br. d, $J_{12,12} = 11.0$; 12-H_{anti}), 1.20 und 1.55 (jeweils m; 7-H₂, 8-H₂), 2.15 (br. s; 6-H, 9-H), 2.37 (dm; 12-H_{syn}), 3.86 (sehr breit; NH). — ^{f)} Br. d. — ^{g)} d. — ^{h)} 1.30 (d, $J_{7,7} = 8.8$; 7-H_a), 1.63 (dt, $J_{6,7a} = J_{7a,8} = 2.9$, 7-H_β), 2.71 und 2.78 (jeweils br. dt, $J_{6,8} = 6.0$, $J_{6,11} = J_{8,11} = 2.7$; 6-H, 8-H), 3.82 (br. q; 11-H). — ⁱ⁾ Zuordnung austauschbar; 2.60 (br. d) und 2.82 (dd, J mit 11-H = 1.5). — ^{j)} s.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) der Halbkäfigverbindungen **4**, **6**, **8** und **9** in CDCl_3 und bei **8** und **9** auch ^{13}C , ^1H -Kopplungskonstanten [Hz] $^1 J_{\text{C,H}}$ in der zweiten Zeile. Die Absorptionen der Phenylthioester liegen bei 126.5 (125.9 bei **4c**) (*p*-C), 128.7–129.0 (*m*-C), 129.6–130.0 (*o*-C) und 135.6–135.8 (136.7 bei **4c**) (*ipso*-C) und die der Estergruppen bei 52.3–52.7 (CH_3) und 172.3–173.5 ($\text{C}=\text{O}$).



Nr.	C-2a						C-5	C-w	C-5a, C-v	
	d	d	d	d	d	d			s	s
4a ^{a)}	70.5	41.1, 42.5, 45.4, 46.8, 47.5	55.6	70.7	16.0, 16.1					
4c ^{b)}	70.5	42.9, 44.1, 46.2, 46.5, 48.0	55.5	72.2	18.8, 20.0					
6 ^{c)}	70.7	40.6, 40.7, 44.8, 45.7, 45.8 ^{d)}	59.4	76.0	46.8, 48.1 ^{d)}					
8 ^{f)}	68.6 ^{e)}	41.9, 42.9, 44.4, 46.4, 49.6 ^{d)}	72.4, 72.9		41.1, 41.2 ^{d)}					
	166	150 153 157 159 158	–	–	155 155					
9	64.1	36.3, 41.6, 43.1, 48.3, 52.0	71.7							^{b)}
	170	150 155 166 162 162	–							

^{a)} 5.1 (t; C-6). – ^{b)} 4.6 (t; C-6), 2-Pyridylgruppen: 120.2, 121.5, 121.9, 122.3 (C-3, C-5), 136.1, 136.2, (C-4), 149.3, 149.5 (C-6), 162.7, 163.6 (C-2). – ^{c)} 30.0, 31.4 (jeweils t; C-7, C-8), 36.4 (t; C-12), 37.4, 38.8 (jeweils d; C-6, C-9). – ^{d)} Die Zuordnung dieser Signale ist austauschbar. – ^{e)} 25.5 (t, 141; C-7), 35.7 (d, 150), 37.7 (d, 145) (C-6, C-8^{d)}), 65.6 (d, 166; C-11^{e)}). – ^{f)} Äquivalent mit C-x, C-z.

(1 α , 2 α , 2 β , 4 β , 5 β , 5 $\alpha\alpha$, 6 β , 7 α , 8 β , 8 $\alpha\alpha$, 8 $\beta\beta$, 9 α , 9 $\alpha\beta$)-1,7-Dibrom-2,2a,6,7,8,8a,9,9a-octahydro-2,5,9:4,6,8-dimetheno-1H-cyclobuta[4,5]pyrrolo[1,2-b]cyclopenta[d]pyridazin-5,8b(4H,5aH)-dicarbonsäure-dimethylester (**9**): 1.00 g (3.06 mmol) ⁷⁾ und 3 ml (30 mmol) Bromtrichlormethan, das man unmittelbar davor über basisches Al_2O_3 (Akt.-Stufe I) gereinigt hatte, wurden in 200 ml Benzol bei Raumtemp. in Gegenwart von 5 g festem Na_2CO_3 unter intensivem Rühren 25.5 h mit einer Quecksilberdampf Lampe (Hannovia, 450 W) durch Pyrexglas belichtet. Danach filtrierte man, engte i. Vak. vollständig ein und brachte den braunen Rückstand durch Anrei-

ben mit Ether zum Kristallisieren. Umlösen aus Aceton lieferte 650 mg (44%) **9** als farblose Kristalle mit Schmp. 189–191°C. – IR (KBr): 1745 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS (70 eV): m/z (%) = 407 (95), 405 (100), 361 (24), 267 (73), 207 (24), 180 (38), 153 (27), 77 (21), 59 (31). – ^1H -NMR: Tab. 2. – ^{13}C -NMR: Tab. 3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (486.2) Ber. C 44.47 H 3.73 N 5.76

Gef. C 44.57 H 3.76 N 5.29

- ¹⁾ Aus der Dissertation H. Henneberger, Univ. Würzburg, 1987.
- ²⁾ Aus der Dissertation S. Freund, Univ. Würzburg, 1983.
- ³⁾ A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Ed.), Bd. 1, S. 161 Academic Press, New York 1980.
- ⁴⁾ B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford 1986.
- ⁵⁾ L. Benati, G. Placucci, P. Spagnolo, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 1684.
- ⁶⁾ S. Hünig, persönliche Mitteilung; F. Prokschy, Dissertation, Universität Würzburg, 1982.
- ⁷⁾ A. L. J. Beckwith, S. Wang, J. Warkentin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5289.
- ⁸⁾ S. Freund, H. Henneberger, M. Christl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1665, voranstehend.
- M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3745.
- ¹⁰⁾ M. Christl, S. Freund, H. Henneberger, A. Kraft, J. Hauck, H. Irngartinger, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3263.
- ¹¹⁾ W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1623.
- ¹²⁾ P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99.
- ¹³⁾ R. Stangl, Dissertation, Universität Würzburg, 1984.
- ¹⁴⁾ S. Mazur, A. H. Schroder, M. C. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977** 262.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3027. – ^{15b)} M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **42** (1986) 1585.
- ¹⁶⁾ S. Hoz in *The chemistry of the cyclopropyl group* (Z. Rappoport, Ed.) Part 2, S. 1121, Wiley, Chichester 1987.
- ¹⁷⁾ S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5149.
- ¹⁸⁾ F. Dallacker, *Monatsh. Chem.* **91** (1960) 294; W. A. Butte, F. H. Case, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4690.
- ¹⁹⁾ T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3782; T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53** (1973) 157. Zur Darstellung von Benzvalen verwendeten wir bromidfreies Methyllithium von CHEMETALL.
- ²⁰⁾ G. L. Closs, K. D. Krantz, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 638.

[99/88]