

- [4] a) H.-J. Hansen & H. Schmid, Chem. Britain 5, 111 (1969); b) H.-J. Hansen & H. Schmid, Chimia 24, 89 (1970); c) H.-J. Hansen in B. S. Thyagarajan's, Mechanisms of Molecular Migrations, Interscience New York 1971, Vol. III, p. 177.
- [5] H. Schlossarczyk, W. Sieber, M. Hesse, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 875 (1973).
- [6] R. Hug, Gy. Frdter, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 306 (1971).
- [7] M. Harfenist & E. Thom, J. org. Chemistry 37, 841 (1972).
- [8] H. Pauling, Chimia 27, 383 (1973).
- [9] U. Koch-Pomeranz, Diplomarbeit, Universität Zürich 1970.
- [10] M. Müllly, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- [11] H. J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1971.
- [12] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 2313 (1971); W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 3005 (1972).
- [13] H.-J. Hansen, unveröffentlichte Resultate.
- [14] J. Zsindely, Dissertation Universität Zürich 1971.
- [15] U. Widmer, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 1895 (1973).
- [16] U. Koch-Pomeranz, J. Zsindely & H. Schmid, Publikation in Vorbereitung.
- [17] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 75 (1973).
- [18] C. D. M. Beverijk, G. J. M. van der Kerk, A. J. Leusink & J. G. Noltes, Organometallic Chemistry Rev. A5, 215 (1970).
- [19] D. Gray, R. A. Wies & W. D. Closson, Tetrahedron Letters 1968, 5639.
- [20] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 55, 1113 (1972).
- [21] R. S. Bly, A. R. Ballentine & S. U. Kooch, J. Amer. chem. Soc. 89, 6993 (1967); R. S. Bly & S. U. Kooch, *ibid.* 91, 3292, 3299 (1969).
- [22] U. Koch-Pomeranz, M. Müllly, J. Zsindely & H. Schmid, in Vorbereitung.
- [23] L. A. Paquette & L. M. Leichter, J. Amer. chem. Soc. 94, 3653 (1972).
- [24] R. Gaertner, J. Amer. chem. Soc. 73, 4400 (1951).
- [25] N. Šarčević, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 1457 (1973).
- [26] N. R. Easton & D. R. Cassady, J. org. Chemistry 27, 4713 (1962).
- [27] G. F. Hennion & R. S. Hanzel, J. Amer. chem. Soc. 82, 4908 (1960).
- [28] R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 14 (1973).
- [29] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth & R. Robinson, J. chem. Soc. 1942, 682.
- [30] Gy. Frdter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 52, 335 (1969).
- [31] R. Adams & R. E. Rindfusz, J. Amer. chem. Soc. 41, 648 (1919).

312. [4+2]-Cycloadditionen von 1,2-Dicyanocyclobuten und seine thermische Ringöffnung zum 2,3-Dicyanobutadien-1,3¹⁾ ²⁾

von Daniel Belluš, Klaus von Bredow, Hanspeter Sauter und Claus D. Weis

Zentrale Forschung der CIBA-GEIGY A.G., Basel

(1. X. 73)

Summary. Facile synthetic routes to 1,2-dicyanocyclobutene (**3**), cyclobutene-1,2-dicarboxylic acid (**56**) and derivatives thereof are presented, starting from 1,2-dicyanocyclobutane (**1**), a commercially available acrylonitrile cyclodimer.

The favored mode of [4+2]-cycloadditions of **3** to cyclic dienes with sp³-carbon atoms is the *endo*-addition (above 90% relative yields of adducts with *endo*-cyclobutane ring). *Exo*-cycloadd-

¹⁾ 2. Mitt. über Synthese und Reaktivität von Vierring-Verbindungen. 1. Mitteilung: [1].

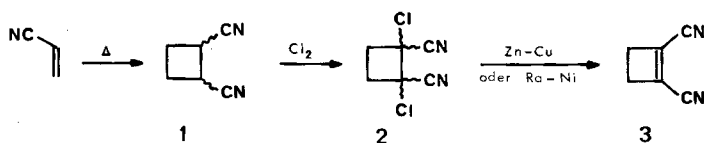
²⁾ Auszugsweise vorgetragen am 3rd. International Symposium on Synthesis in Organic Chemistry am 10.–13. Juli 1973 in Oxford und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19./20. Oktober 1973 in Lugano.

dition, however, is preferred by dienes having no sp^3 -carbon atom (e.g. furane). Cyclisation reactions involving *cis*-vicinal substituents in [4+2]-cycloadducts afford (*m.n.* 2)-azapropellanes **18**, **74** and **77**. ^1H - and ^{13}C -NMR. spectra of the stereoisomeric adducts are discussed in detail. The structures of the furane adducts **14** and **15** were determined by ^1H -NMR. using the shift reagent $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

Reactive butadienes **32**, **53–55** are obtained in high yield and purity by gasphase thermolysis ($380\text{--}420^\circ$) of the correspondingly substituted cyclobutenes. 2,3-Dicyanobutadiene-1,3 (**32**) gives good yields of [4+2]-cycloadducts with strained cycloolefines, moderate yields with vinyl ethers and non-activated olefins, and no adducts at all with electrophilic dienophiles (e.g. maleic anhydride, fumaronitrile). Thus, reactions of **32** are typical *Diels-Alder* reactions with 'inverse electron demand'.

Some of these primary [4+2]-cycloadducts (**38**, **39** and **45**) were dehydrogenated to new aromatic *ortho*-dinitriles **46–48**.

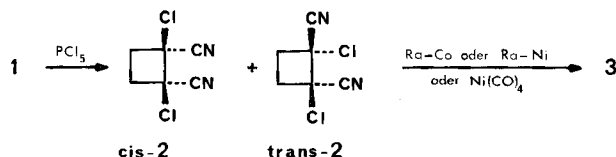
1. Einleitung. – 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**) ist in letzter Zeit durch thermische [2] oder photochemische [3] Cyclodimerisierung des Acrylnitrils³⁾, Chlorierung des entstandenen Gemisches der Cyclodimeren **1** [4] und nachfolgende Dechlorierung **2** → **3** [5] zugänglich geworden.



Über das chemische Verhalten von **3** ist mit Ausnahme von Copolymerisationen mit Vinyl-Monomeren [6] sowie einer dipolaren 1,3-Cycloaddition mit Diazomethan [7] nichts bekannt.

Die vorliegende Mitteilung befasst sich nun mit: a) einer verbesserten Herstellungsmethode für **3**; b) seinem Verhalten als Dienophil bei *Diels-Alder* Reaktionen; c) seiner Ringöffnung zu 2,3-Dicyanobutadien-1,3 (**32**) und d) dessen Reaktivität als Dienkomponente bei *Diels-Alder* Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf⁴⁾.

2. Herstellung von 1,2-Dicyanocyclobuten (3). – Die Chlorierung von **1** → **2** nach [5] verläuft mit elementarem Chlor nicht einheitlich in die α -Stellungen zu den Nitrilgruppen. Das gebildete Chlorierungsgemisch ist destillativ schwer zu reinigen wegen der dabei auftretenden Chlorwasserstoff-Abspaltung. Im Gegensatz dazu liefert die Chlorierung von **1** mit PCl_5 ein leicht aufzuarbeitendes Reaktionsgemisch, das das

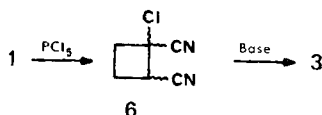


³⁾ Unter optimalen Bedingungen der thermischen «Kopf-Kopf»-Dimerisierung werden bei einem Umsatz bis zu 20% maximal 97% d. Th. 1,2-Dicyanocyclobutan (**1**) erhalten.

⁴⁾ Die photochemischen [2+2]-Cycloadditionen mit 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**) und *Michael*-Additionen der N-, S- und O-nukleophilen Verbindungen an **3** werden in nachfolgenden Mitteilungen dieser Reihe beschrieben.

nur aus den beiden stereoisomeren Dichloriden *cis*-**2** (29%) und *trans*-**2** (71%) besteht⁵⁾.

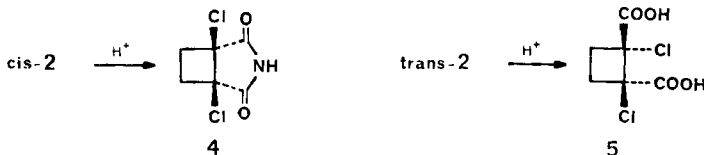
Die Überführung dieses Gemisches in **3** erfolgt mit 65–80 proz. Ausbeute an isoliertem Produkt durch Dechlorierung mit *Raney*-Nickel oder *Raney*-Cobalt in Äthanol oder mit Nickel-tetracarbonyl in Tetrahydrofuran. Zur vollständigen Chloreliminierung wird dabei aber mehr als die stöchiometrische Menge an Metall benötigt. Die analoge Dechlorierung mit Zink oder Zink-Kupfer-Legierung scheitert an der Polymerisation des entstehenden **3** unter den Versuchsbedingungen.



Experimentell einfacher ist eine neue, im Detail untersuchte Synthese von **3** *via* das Monochlorid **6**. Die Monochlorierung von **1** beruht auf der Beobachtung, dass die Einführung des zweiten Chlor-Atoms in **6** mit PCl_5 wesentlich langsamer verläuft als die Reaktion $1 \rightarrow 6$. Bei Einhaltung der im exp. Teil beschriebenen Bedingungen enthält das Chlorierungsgemisch über 96% an 1-Chlor-1,2-*cis*- und *trans*-dicyanocyclobutanen (**6**). Der Rest sind *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-1,2-dicyanocyclobutane (**2**)⁶⁾. Nach Entfernung von PCl_5 und überschüssigem PCl_5 mit Natriumhydrogencarbonat (andere Basen verursachen bereits die Dehydrochlorierung von **6**, begleitet von verlustreichen Nebenreaktionen) kann man rohes **6** ohne destillative Reinigung mit tertiären Aminen in exothermer Reaktion quantitativ in **3** überführen. Das durch Destillation gereinigte **3** enthält gelegentlich bis zu 4% an **2**; eine zweite Destillation mit *ca.* 10% mol. *Raney*-Nickel oder *Raney*-Cobalt liefert ein über 99% reines **3**. Die durchschnittliche Ausbeute bei der Synthese von **3** aus **1** *via* **6** beträgt 65%.

3. 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**) als Dienophil in *Diels-Alder*-Reaktionen. – Die strukturbedingte, gleichzeitige Aktivierung der Doppelbindung durch die Cyclo-

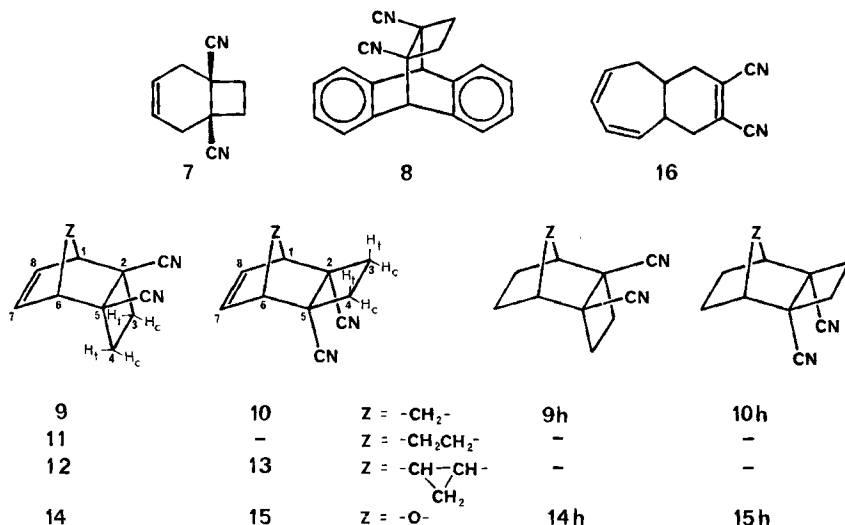
⁵⁾ Präparative gas-chromatographische Trennung liefert die beiden reinen Isomeren. Ihre Strukturzuordnung war NMR.-spektroskopisch aufgrund eines Vergleiches mit dem tabellarisch veröffentlichten NMR.-Spektrum von *trans*-**2** [8] nicht möglich. Sie erfolgte deshalb



auf klassischem Wege durch Hydrolyse mit 50proz. Schwefelsäure. Dabei liefert das *cis*-**2** das bekannte *cis*-1,2-Dichlorcyclobutan-1,2-dicarboximid (**4**) (Smp. 165–166°, Lit. [9]: 165°); das *trans*-**2** die *trans*-1,2-Dichlorcyclobutan-1,2-dicarbonsäure (**5**) (Smp. 238–240° [Zers.], Smp. der bekannten *cis*-1,2-Dichlorcyclobutan-1,2-dicarbonsäure = 171° [9]).

⁶⁾ 1-Isomerengemisch der *Fa. Aldrich Co.* enthält *ca.* 60% *trans*-**1** und *ca.* 40% *cis*-**1**. Eine Trennung beider Isomere ist durch Destillation leicht möglich (*trans*-**1**: Sdp. 90–92° bei 1 Torr; *cis*-**1**: 116–119° bei 0,4 Torr). Die Dichlorierung $1 \rightarrow 2$, wie auch die Monochlorierung $1 \rightarrow 6$ der reinen Isomeren verläuft unter weitgehender Isomerisierung und bringt, wie in separaten Versuchen festgestellt wurde, hinsichtlich der Ausbeuten an **2** bzw. **6** keinen Vorteil gegenüber hier beschriebenen Chlorierungen des **1**-Isomerengemisches.

buten-Ringspannung und durch die beiden elektronegativen konjugierten Cyano-Gruppen lässt vermuten, dass **3** in $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloadditionen (*Diels-Alder* Reaktionen) [10] ein aktives Dienophil sein wird. **3** reagiert mit verschiedenen Dienen glatt unter Bildung von $[4 + 2]$ -Cycloaddukten **7–15**⁷⁾. Die Reaktionsbedingungen und Re-



sultate der Cycloadditionen sind in Tab. 1 wiedergegeben, die experimentellen und analytischen Details befinden sich im exp. Teil.

Bei der Cycloaddition mit Anthracen wird durch Zusatz einer zu **3** äquimolaren Menge von AlCl_3 die Reaktionstemperatur auf 35° erniedrigt, während ohne Katalysator eine wesentlich höhere Temperatur erforderlich ist. Bei der Reaktion von **3** mit Cyclopentadien, Cycloheptatrien⁸⁾ und Furan entstehen beide stereoisomeren Cycloaddukte. In allen Fällen können die Stereoisomerenpaare säulenchromatographisch in reine Isomere getrennt werden. Die Addition von **3** an Cyclohexadien-1,3 verläuft äusserst langsam und es wird nur das 1:1-Cycloaddukt **11** mit *endo*-ständigem Cyclobutanring isoliert. Bei keinem der Cycloaddukte **9–15** beobachtet man eine reversible oder irreversible thermische (bis 190°) *exo-endo*-Isomerisierung.

Das Verhältnis der *exo*- zu *endo*-*Diels-Alder*-Addukten kann man bei bestimmten Dienophilen mit *Lewis*-Säuren zugunsten der *endo*-Addukte (bezüglich der Stellung der polaren elektronegativen Substituenten) beeinflussen [15]. Das Verhältnis **9** zu **10** bleibt jedoch auch bei der Katalyse mit AlCl_3 bei den Temperaturen -70° und $+20^\circ$ praktisch konstant. Die Gesamtausbeute der katalysierten Cycloadditionen ist jedoch infolge Harzbildung kleiner wie die der nichtkatalysierten (vgl. Tab. 1).

⁷⁾ Das in der Struktur dem **3** am nächsten verwandte Dienophil ist der Dimethylester der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure (**50**). Dieser reagiert im Unterschied zu **3** nicht mit Anthracen, gibt jedoch mit Butadien-1,3 ein $[4 + 2]$ -Cycloaddukt (80% Ausbeute) [11] und mit Cyclopentadien zwei stereoisomere $[4 + 2]$ -Addukte (100% Ausbeute) [12]. Die analytischen Daten eines 1:1-Adduktes mit Pentacen deuten ebenfalls auf ein normales *Diels-Alder*-Addukt [13].

⁸⁾ Beim Cycloheptatrien handelt es sich um eine $[\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition. In **12** und **13** befinden sich die Doppelbindung und der Cyclopropylring gegenseitig in *syn*-Stellung, vgl. dazu auch [14].

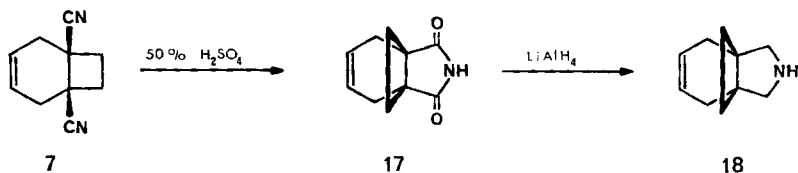
Tabelle 1. $[4+2]$ -Cycloadditionen des 1,2-Dicyanocyclobutens (**3**) mit Dienen

Dien	Produkt	Ausbeute % ^{a)}	Smp. °C	Reaktionsbedingungen
Butadien-1,3	7	42	95–96	95°, 48 Std.
Anthracen	8	81	288–289	140°, 3 Std.
	8	85	288–289	35°, 4 Std. ^{b)}
Cyclopentadien	9	90	211	30°, 30 Min.
	10	6	187	30°, 30 Min.
	9	68	187	–70°, 30 Min. ^{b)}
	10	4		–70°, 30 Min. ^{b)}
	9	42	187	20°, 30 Min. ^{b)}
	10	3		20°, 30 Min. ^{b)}
Cyclohexadien-1,3	11	11	268–269	25°, 3 Monate
	11	8	268–269	80°, 3 Tage
Cycloheptatrien ^{c)}	12	45	221	110°, 64 Std.
	13	3	183	110°, 64 Std.
Furan	14	4	146–147	25°, 2 Wochen
	15	58	166–168	25°, 2 Wochen

a) Isolierte Produkte.

b) 1:1 mol-Verhältnis von AlCl_3 zu **3**.c) Neben **12** und **13** wurden 1,4% **16** isoliert.

Bei der Cycloaddition von **3** an Cycloheptatrien wurde als Nebenprodukt **16** isoliert (1,4%). Seine Bildung wird erklärt durch eine $[4+2]$ -Cycloaddition zwischen der 1,2-Doppelbindung des Cycloheptatriens und dem aus **3** durch thermische Ringöffnung «*in situ*» gebildeten 2,3-Dicyanobuta-1,3-dien (**32**). Diese Ringöffnung von **3** bei erhöhten Temperaturen wird im Absatz 2.4. im Detail behandelt.



Die Cycloaddukte **7–15** mit den vicinalen *cis*-ständigen Cyanogruppen sind geeignete Ausgangssubstanzen für die Synthese von Propellanen, die einen Cyclobutan-Ring enthalten⁹⁾. Obwohl in diesem Artikel nur die Synthesen von Azapropellanen beschrieben werden (**7** → **18**; die Azapropellane **74** und **77** werden aus den Cycloaddukten **8** und **9** in ähnlicher Weise synthetisiert; ihre Formeln sind im exp. Teil wiedergegeben), sind auch Synthesen von anderen carbocyclischen oder heterocyclischen Propellanen mit einem Cyclobutan-Ring denkbar⁹⁾.

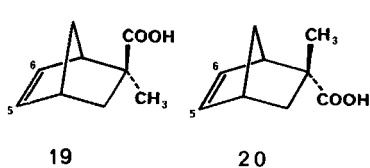
⁹⁾ Die anderen synthetischen Methoden zum Aufbau der Propellan-Gerüste mit kleinen Ringen sind in den Übersichtsartikeln von Ginsburg zusammengefasst [16].

4. Stereochemische Analysen der [4+2]-Cycloaddukte von 3. – Die Strukturaufklärung der Butadien- und Anthracen-Cycloaddukte **7** und **8** ist anhand der spektroskopischen Daten problemlos möglich. Die Zuordnung der Strukturen der stereoisomeren Cycloaddukte von **3** an cyclische Diene zu der *endo*- oder *exo*-Reihe beruht auf einer detaillierten Analyse ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren und wird zudem im Falle der Cyclopentadien-Addukte **9** und **10** auch durch einige chemische Befunde gestützt.

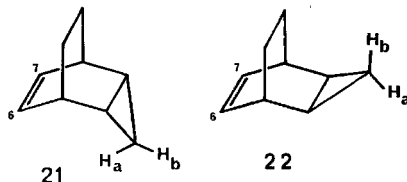
4.1. ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren. Das Problem der Zuordnung der jeweiligen Isomeren zur *endo*- oder *exo*-Reihe anhand der ^1H -NMR.-Spektren ist eng mit demjenigen der Zuordnung der NMR.-Signale der Vierringwasserstoffatome verknüpft. Beide Problemstellungen werden durch systematische Untersuchung der Struktur- und Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebung dieser Protonen beantwortet. Da die Vierringprotonen nur schwach mit weiteren Protonen koppeln, kann ihr NMR.-Spektrum unabhängig von den übrigen Protonen der Moleküle analysiert werden. Die Parameter des $AA'BB'$ -Spektrums der Vierringprotonen der zur Diskussion stehenden Substanzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt¹⁰⁾.

Die wichtigsten Argumente für die getroffenen stereochemischen Zuordnungen sind:

1. In der *endo*-Reihe (Isomeren mit *endo*-ständigem Cyclobutanring) befinden sich die Vierringprotonen, insbesondere die H-3_i und H-4_i im Abschirmbereich der Doppelbindung zwischen C(7) und C(8). Eine Abschätzung des diamagnetischen Anisotropieeffektes der Doppelbindung in den Cycloaddukten **9**, **11**, **12** und **14** nach den von Pople [18] angegebenen Suszeptibilitäten ergibt eine Abschirmung von etwa 0,4 ppm für H-3(4)_i und von etwa 0,1 ppm für H-3(4)_e . In der *exo*-Reihe hingegen sollte der Einfluss der Doppelbindung auf die chemischen Verschiebungen der Vierringprotonen vernachlässigbar gering sein. In der *endo*-Reihe sollten die δ -Werte der 3,4-*trans*-ständigen Protonen (bezüglich der Cyanogruppen) bedeutend und diejenigen der 3,4-*cis*-ständigen Protonen deutlich niedriger sein als in der *exo*-Reihe. Wie die Vergleiche der δ -Werte für die Isomerenpaare **9** und **10**, **12** und **13** sowie **14** und **15** in Tab. 2 zeigen, stimmt die getroffene Zuordnung mit der Erwartung überein. Eine Unterstützung dieser Zuordnung liefern einige bekannte polycyclische Isomerenpaare, bei welchen die dem Abschirmbereich der Doppelbindung näheren Protonen in der Regel



19h und **20h** = **19** und **20** mit hydrierter 5,6-Doppelbindung



21h und **22h** = **21** und **22** mit hydrierter 6,7-Doppelbindung

¹⁰⁾ Die ^1H -NMR.-Spektren wurden durch Simulation und Iteration mit dem LAOCN3-Computerprogramm analysiert (Herrn Dr. D. Wendisch, Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, danken wir für die freundliche Überlassung des Programms). Die für die Simulation verwendeten experimentellen Frequenzen waren auf 0,05 Hz genau. Die Fehler der in Tab. 2 angegebenen Parameter sind kleiner als 0,1 Hz.

Tabelle 2. Die Zusammenstellung der $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der AA'BB'-Spektren der Vierringprotonen von Cycloaddukten **9-15** und deren Vergleich mit den 7,8-hydrisierten Derivaten **9h, 10h, 14h** und **15h** sowie mit Verbindungen **19-22** und **19h-22h**

Verbindungen mit Doppelbindung				Verbindungen ohne Doppelbindung			
Bez.	H-3(4) _t δ , ppm	H-3(4) _c δ , ppm	J (Hz)	Bez.	H-3(4) _t δ , ppm	H-3(4) _c δ , ppm	J (Hz)
9	1,62	2,44	3c, 4c = 10,19; 3t, 4t = 11,43 3c, 4t = 6,56; 3c, 3t = -13,31	9h	2,32(+0,70) ^{a)}	2,49(+0,05)	3c, 4c = 10,02; 3t, 4t = 11,79 3c, 4t = 6,79; 3c, 3t = -13,93
10	1,97	2,65	3c, 4c = 10,0; 3t, 4t = 11,8 3c, 4t = 6,70; 3c, 3t = -13,5	10h	2,05(+0,08)	2,63(-0,02)	3c, 4c = 10,12; 3t, 4t = 12,39 3c, 4t = 6,80; 3c, 3t = -13,59
11	1,95	2,48					
12	1,86	2,46					
13	2,49	2,49					
14	1,57	2,48	3c, 4c = 10,1; 3t, 4t = 11,19 3c, 4t = 6,39; 3c, 3t = -13,75	14h	2,21(+0,64)	2,59(+0,11)	3c, 4c = 9,84; 3t, 4t = 11,61 3c, 4t = 6,79; 3c, 3t = -13,99
15	2,18	2,64	3c, 4c = 10,19; 3t, 4t = 11,69 3c, 4t = 6,59; 3c, 3t = -12,80	15h	2,30(+0,12)	2,52(-0,12)	3c, 4c = 9,8; 3t, 4t = 11,6 3c, 4t = 6,8; 3c, 3t = -14,0
19	1,15 (-CH ₃)			19h	1,27(-CH ₃) (+0,12)		b)
20	1,47 (-CH ₃)			20h	1,29 (-CH ₃) (-0,18)		
21	-0,10 (H-3a)		-0,10 (H-3b)	21h	0,46 (H-3a) (+0,56)		0,20 (H-3b) (+0,30) e)
22	0,53 (H-3a)		0,85 (H-3b)	22h	0,20 (H-3a) (-0,33)		

a) Die $\Delta\delta$ -Werte in Klammern bedeuten den Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Protonen in hydrierten und nicht hydrierten Verbindungen.

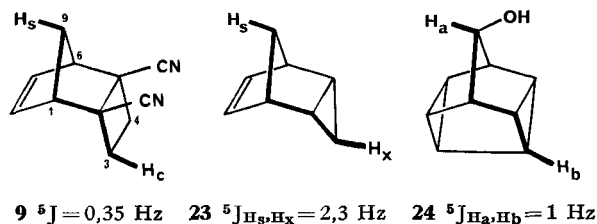
b) Cf. [17a]. c) Cf. [17c].

deutlich zu höherem Feld verschoben sind [17]¹¹). Beispiele **19–20** und **21–22** sind in der Tab. 2 zum Vergleich angegeben.

2. Bei der Hydrierung der Norbornen-Doppelbindung ist nach den skizzierten Modellvorstellungen eine beträchtliche, durch den Wegfall des diamagnetischen Anisotropieeffektes der Doppelbindung bedingte Entschirmung der 3,4-*trans*-ständigen Protonen der *endo*-Reihe zu erwarten, d.h. ihre Verschiebung zu tieferem Feld (+ $\Delta\delta$ -Wert). Die $\Delta\delta$ -Werte in Tab. 2 (in Klammern) zeigen, dass die Differenz $\Delta\delta$ zwischen den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Vierringprotonen in den nichthydrierten Tricyclononen **9**, **10**, **14** und **15** und deren 7,8-hydrierten Derivaten **9h**, **10h**, **14h** und **15h** ausnahmslos bei den 3(4)-*trans*-Protonen der *endo*-Reihe am grössten ist. Eine ähnliche Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die diamagnetische Anisotropie von Doppelbindungen wurde bereits an anderen starren alicyclischen Molekülen festgestellt [17a, c, e] [20]. So ist beispielsweise bekannt, dass bei den unseren Tricyclononen sterisch ähnlichen Verbindungen **19–22** [17a, c] die «Hydrierungsverschiebungen» ebenfalls für diejenigen Protonen am grössten sind, die sich vor der Hydrierung jeweils im Abschirmungsbereich der Doppelbindung befanden (vgl. Tab. 2)¹²).

3. Die Art der Verknüpfung der Ringatome C(1) und C(6) sollte die chemische Verschiebung der 3(4)-*t*-Protonen der *exo*-Reihe beeinflussen. Wie die δ -Werte dieser Protonen in Tab. 2 zeigen, stimmt die getroffene Zuordnung auch in diesem Punkte mit den experimentellen Befunden überein. Der formale Ersatz der Methylengruppe (C(9) in **10**) durch Sauerstoff (O(9) in **15**) entschirmt nämlich die 3(4)-*t*-Protonen in **15** in Übereinstimmung mit den Voraussagen des Punkt-Dipol-Modells [18] um 0,21 ppm. Ein Ersatz der Methylengruppe in **10** durch den Cyclopropylenrest in **13** bewirkt eine Entschirmung der 3(4)-*t*-Protonen in **13** um 0,52 ppm. Eine ähnliche, vom «Ringstrommodell» geforderte [22a] Entschirmung der Protonen in der Cyclopropanebene¹³) konnte auch in anderen Fällen [22] bestätigt werden.

4. Die Konfigurationszuordnung wurde im Falle des Isomerenpaares **9** und **10** ferner durch den Nachweis einer «long-range»-Kopplung ($^5J = 0,35$ Hz) zwischen den



¹¹) Wir danken Prof. R. Noyori, Nagoya University, für die Überlassung der ^1H -NMR.-Spektren der *endo*- und *exo*-[2+2]-Cycloaddukte von Methylencyclopropan und Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien [19].

¹²) Vorsicht ist bei stereochemischen Analysen dieser Art dann geboten, wenn sich in der polycyclischen Molekel mehrere anisotrope Einflüsse geltend machen [21].

¹³) An *Dreiding*-Modellen wurde in **13** für den Abstand zwischen H-3(4)-*t* und C(7) oder C(9) etwa 2,2 Å und für den Winkel zwischen der Cyclopropanebene und der Verbindungslinie der Mitte des Cyclopropanringes mit dem H-3(4)-*t*-Atom etwa 8° 30' gemessen.

H-9_s und H-3(4)_e-Protonen in **9**, nicht aber in **10**, gestützt¹⁴⁾. Diese Kopplung über fünf Einfachbindungen ist nur auf der Grundlage der *endo*-Konfiguration von **9** erklärbar, da einzig in dieser eine *Zick-zack*-Anordnung der beteiligten Bindungen gegeben ist. Der ⁵*J*-Wert ist in **9** deutlich niedriger als in den Verbindungen **23** [23] und **24** [24]. Dieser Befund ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass im Unterschied zu den Verbindungen **23** und **24** das 3(4)_e-Proton in **9** nicht in der molekularen Symmetrieebene liegt¹⁵⁾.

5. In der *endo*-Reihe variieren überraschenderweise die Werte der chemischen Verschiebung der 3(4)_t-Protonen über einen grösseren Bereich als diejenigen der 3(4)_e-Protonen. Sie nehmen in der Reihenfolge **11**, **12**, **9** und **14**, also mit sinkender Raumerfüllung der Brücke zwischen C(1) und C(6) um insgesamt 0,38 ppm ab. Hierfür ist möglicherweise eine (in dieser Reihenfolge) zunehmende Verzerrung der Molekel, und zwar vor allem der durch die Ringatome 1, 2, 5, 6, 7 und 8 definierten Cyclohexanwanne, verantwortlich, durch welche auch der Abstand der 3(4)_t-Protonen von dem Abschirmungsbereich der Doppelbindung verringert wird.

6. Eine unabhängige Bestätigung für die sterische Zuordnung der isomeren Furanaddukte **14** und **15** ergibt die Untersuchung des Einflusses von Europium-trisdipivaloylmethanat [Eu(dpm)₃] [28] auf die Protonenspektren. Für die richtige Zuordnung muss nicht nur der Abstand des Eu⁺³-Kations vom komplexierenden Sauerstoffatom, sondern auch die Orientierung der magnetischen Hauptachse des Komplexes berücksichtigt und berechnet werden.

Die Verschiebung, welche auf einer Pseudokontaktwechselwirkung beruht, wird (bei der Annahme eines rotationssymmetrischen *g*-Tensors) beschrieben durch den Ausdruck [29]:

$$S_i = K \cdot W_i \cdot r_i^{-3} \quad \text{mit} \quad W_i = 3 \cos^2 \vartheta_i - 1 \quad (1)$$

Hierin bedeuten: *S_i*, beobachtete Verschiebung für Proton *i*; *r_i*, Abstand zwischen Proton *i* und Eu⁺³; *W_i*, Winkelfaktor; *ϑ_i*, Winkel zwischen magnetischer Hauptachse des Komplexes und Verbindungslinie zwischen Protonen *i* und Eu⁺³; *k*, Proportionalitätskonstante; sie ist eine Funktion der Konzentration des Verschiebungsreagens und der Komplexbildungskonstanten und für alle Protonen in der Molekel gleich.

Nimmt man an, dass die Furanaddukte **14** und **15** eine Symmetrieebene besitzen, so ist zu erwarten, dass das Eu⁺³-Kation sowie die magnetische Hauptachse in dieser Ebene liegen. Diese Annahme wird durch die Beobachtung unterstützt, dass chemisch äquivalente Protonen durch Zugabe von Eu(dpm)₃ isochron bleiben. Die beobachtete Verschiebung ist dann eine Funktion von vier Grössen, nämlich den Koordinaten von Eu⁺³ in der Symmetrieebene (2 Freiheitsgrade), der Orientierung der magnetischen Hauptachse in dieser Ebene (Winkel *ϕ*) sowie von *k*. Diese Grössen wurden aus den beobachteten Verschiebungen von vier Protonen berechnet. Da *k* für unsere Problemstellung nicht von Interesse ist, genügt es nach Formel 1, Verschiebungs-

¹⁴⁾ Die ⁵*J*-Kopplung wurde durch Doppelresonanzexperimente mit Einstrahlung beim Signal von H(1), bzw. H(6) (3,38 ppm) gefunden.

¹⁵⁾ ⁵*J*-Kopplungen wurden auch zwischen 2,5-diäquatorialen Protonen in unsymmetrisch substituierten 1,3-Dioxanen (⁵*J* = 0,7–0,9 Hz) [25] und Tetrahydropyranen (⁵*J* = 0,6–0,7 Hz) [26] beobachtet. Bei zwei Molekeln mit Symmetrieebene wurden Kopplungen von 1 Hz sogar über sechs Einfachbindungen (⁶*J*) gefunden [20 b] [27].

verhältnisse zu bestimmen¹⁶⁾. Dabei zeigt es sich, dass nur für das richtige Isomere sinnvolle Koordinaten für das Eu^{+3} erhalten werden. Die Zuordnung der beobachteten Verschiebungen zu den Isomeren ist daher eindeutig. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 und Tab. 3 zusammengestellt. In der Tab. 3 sind den experimentellen Werten dieser Verhältnisse die theoretischen gegenübergestellt, welche nach Formel 1 aus der Lage des Eu^{+3} -Kations sowie mit φ berechnet worden sind. Der Unterschied zwischen berechneten und experimentellen Verschiebungsverhältnissen ist in allen Fällen kleiner als 1%. Die Koordinaten der Protonen sind an *Dreiding*-Modellen bestimmt worden.

7. Die Zuordnung des Cyclohexadien-Addukts **11** zur *endo*-Reihe ist etwas unsicherer als bei den anderen Cycloaddukten, da nur ein Isomeres isoliert werden konnte. Der Vergleich von **11** mit seinem gesättigten Derivat ergab unglücklicherweise keine zusätzliche Information, da im NMR.-Spektrum des hydrierten **11** alle ^1H -Signale zusammenfielen. Für die Zuordnung von **11** zur *endo*-Reihe sprechen

Tabelle 3. Koordinaten der Atome, Verschiebungsverhältnisse und Winkelfaktoren in den Eu^{+3} -Komplexen von **14** und **15**

Verbindung	H-i	Koordinaten, Å			Verschiebungsverhältnisse, Winkelfaktor $S_i/S_{\text{H-1}}$		
		x	y	z	gemessen	berechnet	$W_i^a)$
14	H-1 (H-6)	-0,42	0,25	$\pm 2,0$	1,000	1,000	1,276
	H-7 (H-8)	-0,72	-2,24	$\pm 1,22$	0,385	0,383	1,373
	H-3 _t (H-4 _t)	1,38	-2,15	$\pm 1,20$	0,438	0,439	1,847
	H-3 _e (H-4 _e)	3,02	-1,54	$\pm 1,20$	0,415	0,418	1,920
	Sauerstoff	-0,53	0,98	0	—	—	—
	Eu^{+3}	-1,40	4,90	0	—	—	—
15	H-1 (H-6)	-0,42	0,25	$\pm 2,0$	1,000	1,000	1,196
	H-7 (H-8)	-0,72	-2,24	$\pm 1,22$	0,408	0,410	1,071
	H-3 _t (H-4 _t)	1,38	2,15	$\pm 1,20$	0,477	0,477	1,109
	H-3 _e (H-4 _e)	3,02	1,54	$\pm 1,20$	0,260	0,260	1,427
	Sauerstoff	-0,53	0,98	0	—	—	—
	Eu^{+3}	-3,30	1,90	0	—	—	—

a) Der Winkel φ zwischen der magnetischen Hauptachse des Eu^{+3} -Komplexes und der y -Achse beträgt 149° bei **14** und 117° bei **15**.

jedoch: a) die sehr gute Übereinstimmung der δ -Werte der $3(4)_e$ -Protonen in **11** mit den $3(4)_e$ -Protonen in den *endo*-Isomeren **9** und **14**, nicht aber mit $3(4)_e$ -Protonen in den *exo*-Isomeren **10** und **15**; b) eine richtige Stellung von **11** in der Isomerenreihe, die unter Punkt 5 (siehe oben) mit chemischen Verschiebungen von $3(4)_t$ -Protonen korreliert ist.

¹⁶⁾ Die Verschiebungsverhältnisse wurden für jeden Punkt in einem dreidimensionalen Gitter (x, y, φ) berechnet und nach der Methode der kleinsten Quadrate die Koordinaten von Eu^{+3} bestimmt. Der Suchbereich erstreckte sich im Koordinatensystem von Fig. 1 für die x -Achse von -10 bis $+10$ Å, für die y -Achse von -5 bis $+7$ Å, je in Schritten von $0,1$ Å, und für den Winkel φ von 0° bis 180° in Schritten von 1° . Nach Abschluss unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit, in der Ammon *et al.* [30] eine ähnliche Methode auf ein polycyclisches Lactam angewandt haben.

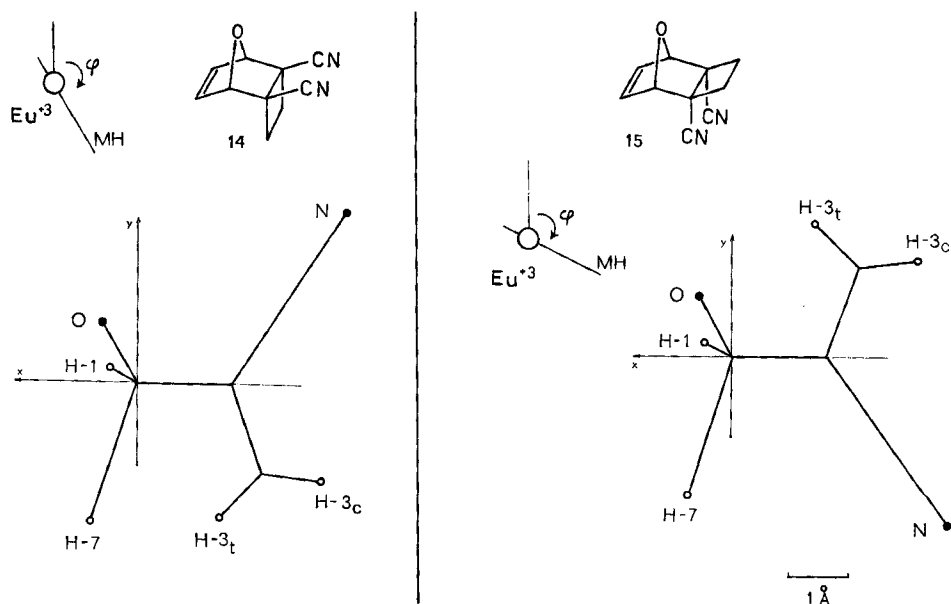


Fig. 1. Projektion der Molekelskelette von **14** und **15** in die Symmetrieebene; berechnete Lage des Eu^{+3} -Kations sowie Orientierung der magnetischen Hauptachse (MH)

8. Das Kohlenstoffatom C(9) im *exo*-Isomeren **10** erscheint im ^{13}C -NMR.-Spektrum bei 41,4 ppm, im *endo*-Isomeren **9** bei 50,1 ppm (zum Vergleich: beim Bicyclo-[2.2.1]hept-2-en $\delta_{\text{C}(7)} = 48,8$ ppm [31]). Diese beträchtliche Verschiebung um 8,7 ppm zu höherem Feld könnte in dem *exo*-Isomeren **10** durch den γ -Effekt der *syn*-ständigen Cyclobutan-Kohlenstoffatome C(3), bzw. C(4) verursacht werden. Der Diederwinkel zwischen den Bindungen C(6)–C(9) und C(2)(5)–C(3)(4) in **10** ist nämlich kleiner als der Diederwinkel zwischen den Bindungen C(1)(6)–C(9) und C(2)(5)–Cyanogruppe in **9**, so dass die Cyclobutan-Methylengruppen in **10** wesentlich näher als die Cyanogruppen in **9** zur Symmetrieebene und damit zu C(9) zu liegen kommen. Die chemischen Verschiebungen der übrigen Kohlenstoffatome von **9** und **10** sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Chemische Verschiebungen in den ^{13}C -NMR.-Spektren von **9** und **10**^{a)}

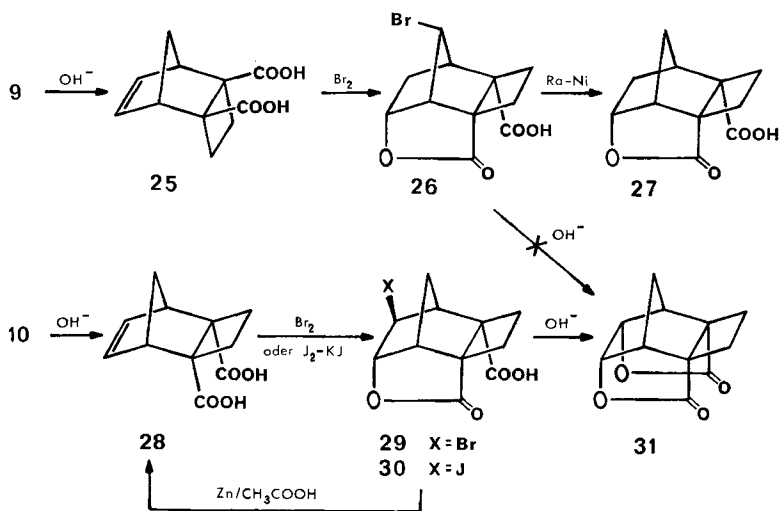
Kohlenstoffatom	9	10
C(1) bzw. C(6)	50,9	47,9
C(2) bzw. C(5)	45,0	44,5
C(3) bzw. C(4)	23,5	24,1
C(7) bzw. C(8)	136,0	136,3
C(9)	50,1	41,4
–C $\equiv$ N	121,1	120,5

^{a)} In ppm bezogen auf internes TMS.

4.2. Chemische Strukturbeweise. Eine Bestätigung der vorstehend aus NMR.-spektroskopischen Daten abgeleiteten Konfiguration von **9** und **10** folgt aus einigen

ihrer chemischen Reaktionen. Die alkalische Hydrolyse des Hauptproduktes **9** (bei 120°) führt glatt zu einer Dicarbonsäure **25**, deren Bromierung in Methylenchlorid-Suspension ein in Methylenchlorid lösliches, einheitliches Bromlacton **26** ergibt (neben kleinen Mengen in Methylenchlorid unlöslicher, nicht näher identifizierter Dibrom-Dicarbonsäure, die bei der Behandlung mit 5proz. NaOH-Lösung dasselbe Bromlacton **26** liefert). Die Struktur von **26** ist in Einklang mit dem NMR.-Spektrum und wird weiter durch die folgenden chemischen Reaktionen unterstützt: es reagiert nicht mit 5proz. NaOH-Lösung bis 60° (d.h. keine Bildung eines *endo*-Bislactons), es ist inert gegen Zink oder Zink-Kupfer-Legierung in Essigsäure (d.h. es erfolgt keine Rückreaktion zur Dicarbonsäure **25**) und wird durch Raney-Nickel zum *endo*-Lacton **27** reduziert. Diese Befunde deuten auf eine *endo*-Konfiguration von **9** hin, da **26** nur durch eine *Meerwein-Wagner-Umlagerung* aus **25** entstehen kann.

Die alkalische Hydrolyse des Nebenproduktes **10** erfordert eine höhere Temperatur (170° statt 120°, bei noch höheren Temperaturen macht sich dann bereits die *Retro-Diels-Alder*-Reaktion bemerkbar), aber auch dann kann die Dicarbonsäure **28** nur in einer Ausbeute von 8% aus den stickstoffhaltigen, nicht näher identifizierten Hydrolyse-Produkten isoliert werden¹⁷⁾.

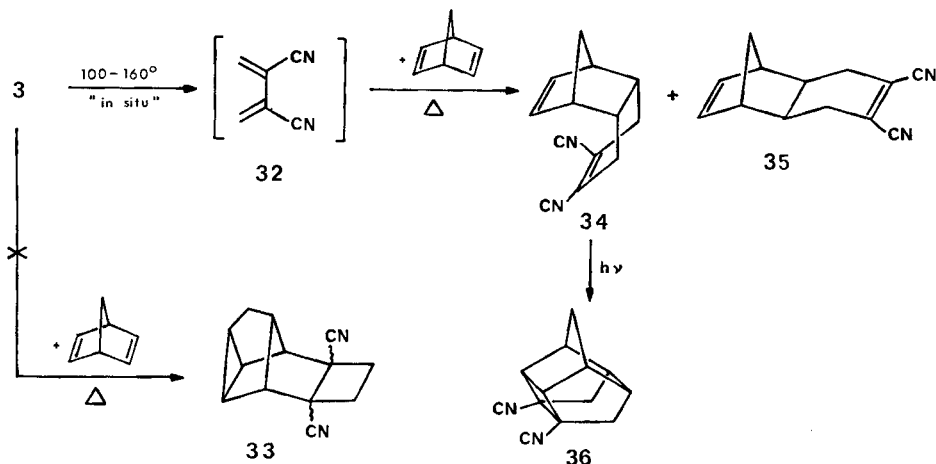


Bei der Behandlung der Suspension von **28** in Methylenchlorid mit Brom bildet sich **29** als ein einheitliches, in Methylenchlorid unlösliches Produkt. Seine *endo*-Bromlactonstruktur **29** wurde durch die NMR.-Spektren, durch die Rückbildung von **28** bei der Behandlung von **29** mit Zink in Essigsäure bei 80° (wie in besonderen Versuchen geprüft wurde, isomerisieren sich die beiden Säuren **25** und **28** unter den Versuchsbedingungen nicht ineinander) und durch die quantitative Bildung des *endo*-Bislactons **31** bewiesen. Die Behandlung von **28** mit einer J_2/KJ -Lösung [32]

¹⁷⁾ Ein präparativ vorteilhafterer Zugang zur **28** eröffnete uns später die Beobachtung, dass bei der quantitativ verlaufenden [4 + 2]-Cycloaddition von Cyclopentadien mit Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure (**56**) das Verhältnis der entstandenen Cycloaddukte **28** und **25** ca. 8:1 beträgt [12], vgl. dazu Fussnote 32).

ergibt ein *endo*-Jodlacton **30**, dessen Konstitution ähnlich wie bei **29** durch die Analyse der NMR.-Spektren und durch die quantitative Überführung in **31** bewiesen wird. Daher darf man dem Nebenprodukt **10** die Konfiguration mit *exo*-ständigem Cyclobutanring zuschreiben.

5. 2,3-Dicyanobutadien-1,3 (32) und seine Reaktionen. – Beim Versuch, ein [2+2+2]-Cycloaddukt **33** herzustellen, kommt eine andere charakteristische Eigenschaft des 1,2-Dicyanocyclobutens (**3**) zum Vorschein: die thermische konrotatorische Ringöffnung zum 2,3-Dicyanobutadien-1,3 (**32**) und dessen *in situ* [4+2]-Cycloreaktionen mit weiteren im Reaktionssystem vorhandenen ungesättigten Verbindungen. Die Reaktion von **3** mit Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien bei 100–160° ergibt kein Homo-Diels-Alder-Addukt **33**; hingegen entsteht ein Gemisch von zwei [4+2]-Cycloaddukten des *in situ* entstandenen 2,3-Dicyanobutadiens **34** und **35** im Verhältnis 1:3 mit einem für die 1,2-Äthylendinitrile charakteristischen UV.-Spektrum in Methanol; $\lambda_{\max} = 233\text{--}234\text{ nm}$ [33]. Präparativ sind die beiden tricyclischen Stereoisomeren **34** und **35** schwer zu trennen¹⁸⁾. Das reine *exo*-Isomere **35** kann man durch chromatographische Trennung des photolysierten Gemisches von **34** und **35** isolieren. Bei der UV.-Bestrahlung in Methanol mit Licht der Wellenlänge 253,7 nm erfolgt bei **34** eine intramolekulare [$\pi 2_s + \pi 2_s$]-Photocyclisierung zur Käfig-Molekel **36** in nahezu quantitativer Ausbeute. Die hohe Geschwindigkeit der Bildung von **36** in *t*-Butylalkohol in Gegenwart von Benzophenon (mit UV.-Licht der Wellenlänge



> 330 nm) deutet auf eine Triplett-sensibilisierte Photoreaktion **34** → **36** hin. **35** ist bei den für die Photocyclisierung **34** → **36** erforderlichen Bestrahlungszeiten stabil¹⁹⁾.

¹⁸⁾ Eine minimale Trennung ist nur an Kieselgel-Dünnschichtplatten, imprägniert mit einer 3proz. AgNO₃-Lösung, zu beobachten.

¹⁹⁾ Das photochemische Verhalten von **35** (und anderen untersuchten 1,2-Dicyanocyclohexenen **37** und **40**) ist somit in einem starken Gegensatz zur photochemischen Reaktivität des 1,2-Dicyanocyclobutens (**3**), das bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 253,7 nm ein tricyclisches Photodimer in einer Ausbeute über 80% bildet [34].

Die Reaktionsfähigkeit des *in situ* entstandenen **32** mit verschiedenen Olefinen wurde bei vergleichbaren Bedingungen untersucht (Tabelle 5).

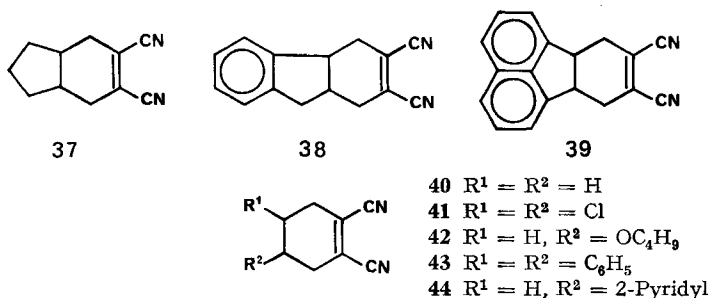
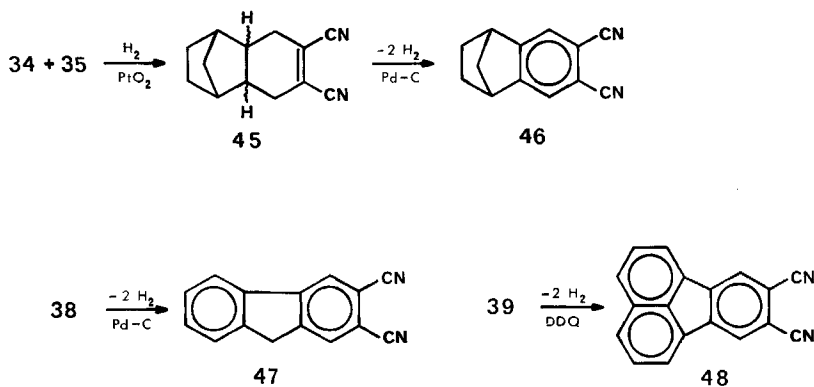


Tabelle 5. [4+2]-Cycloadditionen des aus 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**) *in situ* entstandenen 2,3-Dicyanobutadiens (**32**)

Olefin	Produkt	Ausbeute % ^{a)}	Smp. °C	Reaktionsbedingungen
Norbornadien	34 + 35	79	76–83	150°, 12 St.
Cyclopenten	37	65	130 ^{b)}	135°, 16 St.
Inden	38	56	101–102	135°, 4 St.
Acenaphtylen	39	77	218–219	138°, 48 St.
Äthylen	40	58	96,5–98 ^{c)}	135°, 16 St.
<i>trans</i> -1,2-Dichloräthylen	41	8	154–155	135°, 16 St.
<i>n</i> -Butylvinyläther	42	28	120 ^{b)}	155°, 16 St.
<i>trans</i> -Stilben	43	32	189–190	138°, 24 St.
2-Vinylpyridin	44	5	109–110	138°, 48 St.

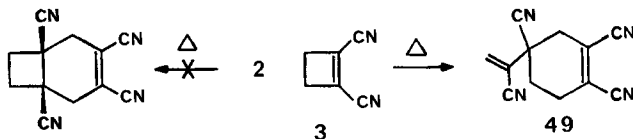
^{a)} Isolierte Produkte. ^{b)} Sdp. bei 0,01 Torr. ^{c)} Lit. [59]: 96°.

Einige Cycloaddukte von **32** mit ringgespannten Olefinen können glatt mit Pd/C-Katalysator oder mit 2,3-Dicyano-5,6-dichlorbenzochinon (DDQ) zu neuen aromatischen *ortho*-Dinitrilen **46–48** dehydriert werden.



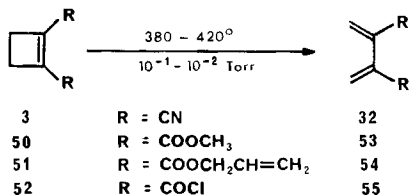
Die thermische Ringöffnung von **3** in Lösung ergibt keine isolierbaren Mengen von **32**. Beim Erhitzen einer Lösung von **3** bis 165° in Abwesenheit eines Olefins und in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors wird nur das [4+2]-Cyclodimer **49** in

einer Ausbeute von 64% isoliert²⁰). Beim Erwärmen einer Lösung **3** auf 190° und darüber, sowie auch Erwärmen von **3** ohne Lösungsmittel über 140°, erfolgt eine stark exotherme, unübersichtliche Polymerisationsreaktion.



Die Ringöffnung von **3** zu **32** verläuft jedoch einheitlich, wenn man **3** bei vermindertem Druck durch ein kurzes, auf 380–420° geheiztes Rohr destilliert. In der gekühlten Vorlage erhält man Kristalle von monomerem 2,3-Dicyanobuta-1,3-dien (**32**). Dieses lässt sich aus CHCl_3 , Benzol oder Toluol umkristallisieren. Die Kristalle von **32** polymerisieren langsam (über 99% Umsatz in 3 Monaten bei –35° und unter sauerstofffreiem Stickstoff) zu einem vollständig vernetzten Polymeren, wobei die Kristallform erhalten bleibt. Es ist deshalb zweckmässig vor jeder Reaktion mit **32** dieses in CH_2Cl_2 zu lösen, die unlöslichen Oligomeren abzufiltrieren und das reine **32** mit Hexan wieder auszufällen.

Es wurden zahlreiche Versuche zur radikalischen oder ionischen Homo- oder Kopolymerisierung von **32** unternommen, die alle vernetzte, unverarbeitbare Polymere ergaben. Das Abdampfen der Lösungsmittel aus einer Lösung von **32** in Dimethylformamid/Dioxan liefert jedoch einen transparenten und elastischen Film von nicht vernetztem Poly(2,3-dicyanobutadien). Ohne Dioxan-Zugabe wird wiederum nur eine gähnliche Masse gebildet²¹).

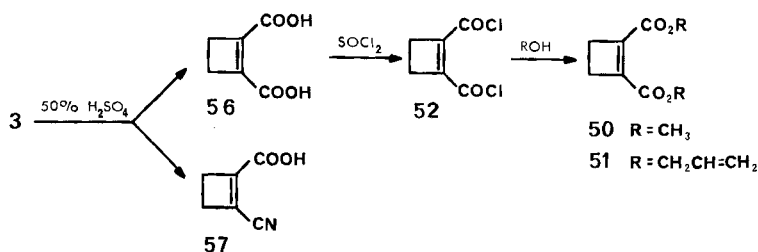


Auch die Ester der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **50** und **51** und das Chlorid **52** gehen bei 380–420° in die entsprechenden 2,3-disubstituierten Butadiene **53–55** über. Die Ringöffnungsreaktionen dieser elektrophilen Cyclobutene verlaufen sehr einheitlich, die flüssigen Produkte **53–55** entstehen dabei in einer Ausbeute über 85% in ausgezeichneter Reinheit (ca. 98–99% nach NMR.-Spektrum). Im experimentellen Teil sind die optimalisierten Bedingungen (380–420°, 10^{-1} – 10^{-2} Torr) zur Erzielung einer maximalen Ausbeute an 2,3-disubstituiertem Butadien angegeben. In einer Reihe von Experimenten (bei **3** → **32**) wurde festgestellt, dass die angegebenen Werte von Temperatur und Druck viel kritischer sind als andere Parameter, wie Länge, Durchmesser, Füllung usw. der beheizten Kolonne.

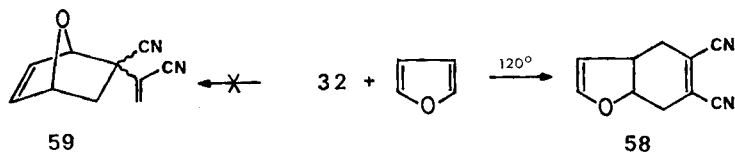
Die Ester **50** und **51** werden aus dem Dinitril **3** via Dicarbonsäure **56** und Dichlorid **52** hergestellt. Wird die Hydrolyse unterbrochen, sobald alles **3** umgesetzt ist,

²⁰) Die Bildung des verwandten [4+2]-Dimeren mit 4-Vinylcyclohexen-Struktur wurde beim Erwärmen von 1-Cyano-3,3-dimethylcyclobuten beobachtet [35].

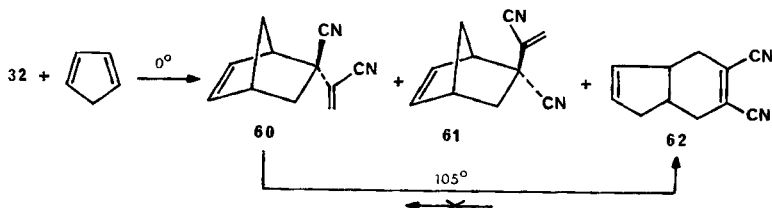
²¹) Für die Ausführung der Polymerisationsversuche mit **32** danken wir den Herren Dr. F. Lohse und Prof. G. Greber.



kann man das Säurenitril **57** isolieren. Es ist nicht gelungen, **57** in ein Imid, d.h. in eine [3.2.0]-bicyclische Verbindung mit einer *bis-endo*-cyclischen Doppelbindung²²⁾ zu überführen.



In einigen untersuchten [4+2]-Cycloadditionen mit Cyclopenten bzw. Acenaphthylen wurde kein Unterschied in der Reaktivität zwischen dem *in situ* entstandenen **32** und dem als Substanz eingesetzten **32** festgestellt. Unterschiedlich jedoch verlief die Reaktion mit Furan. Während mit 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**) bei 120° nur das Cycloaddukt **15** unter Erhalt des Vierrings in mässiger Ausbeute isoliert wird, reagiert **32** mit Furan als Dien zu **58** und nicht als Dienophil zum **59**. Es bleibt jedoch die Frage offen, ob **58** nicht durch eine irreversible *Cope*-Umlagerung des möglicherweise intermediär gebildeten **59** (mit *endo*-ständiger 1-Cyanovinyl-Gruppe) entsteht.



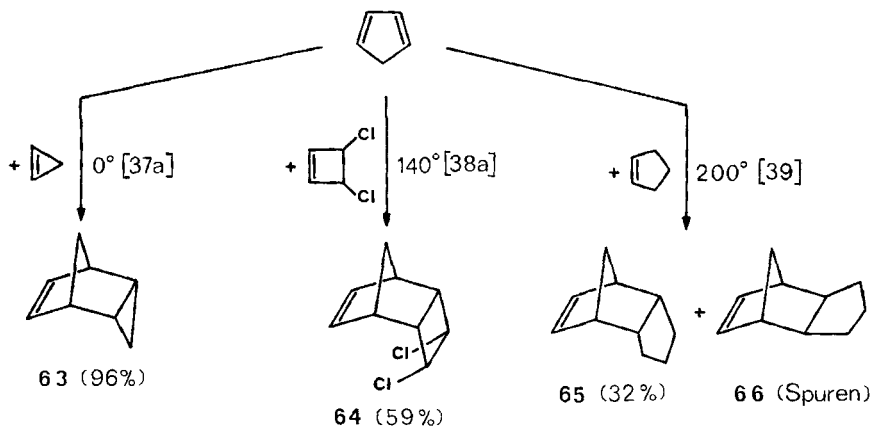
Mit Cyclopentadien reagiert **32** bereits bei 0° quantitativ zu einem Gemisch der [4+2]-Cycloaddukte **60–62**. Es ist anzunehmen, dass das durch die NMR.-Spektren²³⁾

²²⁾ Die Versuche zur Anhydrid-Bildung aus **56** sind ebenfalls erfolglos geblieben [13]. Eine rein carbocyclische Verbindung dieser Art, d.h. Bicyclo[3.2.0]hepten-1(5) ist jedoch bekannt [36].

²³⁾ Die isomeren Cycloaddukte sind wegen gleicher R_F -Werte chromatographisch nicht trennbar. Das Verhältnis (**60**+**61**):**62** wird nach der 5 Std. dauernden, chromatographischen Abtrennung von dimerem und polymerem Cyclopentadien als Verhältnis der integrierten Intensitäten der Multiplette bei $\delta = 5,9\text{--}6,4$ und $5,4\text{--}5,75$ ppm in dem rohen Isomerengemisch bestimmt. Nach der *Cope*-Umlagerung werden die gleichen Multiplette für die Bestimmung des Verhältnisses **61**:**62** benutzt. Da sich dieses Verhältnis bei längerem Erhitzen nicht ändert und die *Cope*-Umlagerung **60** → **62** irreversibel verläuft, findet offensichtlich keine thermische Isomerisierung **61** → **62** statt. Als Indikator zur Unterscheidung des **60**-Teiles des Multiplettes bei $\delta = 5,9\text{--}6,4$ ppm dienen zwei Singulette der *endo*-Vinylprotonen bei $\delta = 6,03$ und $6,06$ ppm. Diese Singulette verschwinden nach beendeter *Cope*-Umlagerung, und es bleibt nur ein Multiplett mit zwei Singulettten der *exo*-Vinylprotonen bei $\delta = 6,17$ und $6,21$ ppm.

ermittelte Verhältnis 66:18:16 der kinetisch-kontrollierten Zusammensetzung der Produkte sehr nahe kommt, da diese vor der NMR.-Aufnahme sich nur 5 Stunden bei Raumtemperatur befanden und die Halbwertszeit der sigmatropen [3+3]-Umlagerung (*Cope*-Umlagerung) **60** → **62** 32 Tage bei 25° beträgt. Somit verhält sich **32** bei der Reaktion mit Cyclopentadien, das ein reaktiveres Dien wie Furan ist, sowohl als Dien (→ **62**) wie auch als Dienophil (→ **60–61**). Die *Cope*-Umlagerung **60** → **62** verläuft quantitativ und irreversibel, wie sich beim Erhitzen des reinen 3,4-Dicyanobicyclo[4.3.0]nona-3,7-diens (**62**) zeigt. Die Struktur von **62** wird neben den spektroskopischen Daten auch durch seine glatt verlaufende Hydrierung (PtO_2) zu **37** bestätigt.

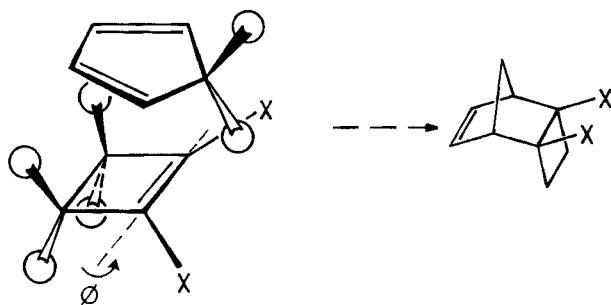
6. Diskussion der Resultate. – 6.1. $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloadditionen von **3**. Eine grosse Zahl von winkelgespannten cyclischen Olefinen fanden in den letzten Jahren als Dienophile Verwendung. Die Adduktbildung ist bereits im Übergangszustand mit einem Nachlassen der Winkeldeformation verbunden, und der hierbei auftretende Energiegewinn ist die treibende Kraft dieser pericyclischen [4+2]-Cycloadditionen (*Diels-Alder*-Reaktionen). Cyclopropene [37], Cyclobutene [38] und Cyclopentene [39] addieren sich in hoher Stereospezifität an cyclische Diene, die ein oder mehrere sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome im Ring enthalten, unter Bildung von *endo*-Cycloaddukten, z.B.:



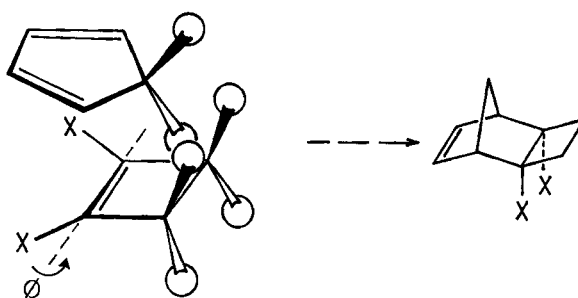
Da alle bis jetzt untersuchten gespannten Cycloolefine keine stark polaren Substituenten an der Doppelbindung tragen und daher eine Beeinflussung der Stereochemie bei den Cycloadditionen durch sekundäre Wechselwirkungen zwischen den π -Orbitalen [40] der Komponenten nicht stattfinden kann, wird der stereochemische Ablauf weitgehend durch sterische Faktoren diktiert. Dies ist an Hand der schematischen Darstellung²⁴⁾ der sandwichartigen Übergangszustände **67** und **68** für den

²⁴⁾ Diese Darstellungen der Übergangszustände **67** und **68** mit streng parallelliegenden Reaktionskomponenten ($\Phi = 0$) dienen nur zur Veranschaulichung. Die wirkliche Geometrie der energetisch günstigsten Lagen der Reaktanden in **67** und **68** hängt entscheidend von der Entfernung der reagierenden Molekeln ab. Für die Cycloaddition zwischen Cyclopentadien und Cyclobuten sind weder bezüglich der Geometrie noch Energie der Übergangszustände **67** und **68** quantitative Daten vorhanden. Die Situation dürfte aber jener der Cycloaddition

Cycloadditionstyp der Reaktion von Cyclobuten (X = H) mit Cyclopentadien veranschaulicht:



67 endo-Übergangszustand



68 exo-Übergangszustand

Durch die sterisch bedingte, nicht bindende Wechselwirkung zwischen den Methylen-Wasserstoffen der beiden Komponenten ist der *exo*-Übergangszustand **68** destabilisiert²⁵⁾. Bei Volumen-Aktivierungsmessungen wurde gefunden, dass bei [4+2]-Cycloadditionen die Volumen der Übergangszustände kleiner sind als die der Endprodukte [41]. Es ist anzunehmen, dass sich der Energieunterschied zwischen den *endo*- und *exo*-Annäherungen der beiden Komponenten beim Ablauf der Reaktion in Richtung der Übergangszustände ständig vergrößern wird. Es überrascht deshalb nicht, dass sich wegen der sterischen Bevorzugung der *endo*-Übergangszustände ausschliesslich die *endo*-Addukte bilden.

Die Kräfte, welche den sterischen Ablauf der Cycloadditionen bestimmen, sind jedoch relativ klein²⁶⁾. In Anbetracht der vielen zusätzlichen Faktoren, die auf die

von Cyclopentadien und Cyclopropan vergleichbar sein. In diesem Falle berechneten *Sustmann & Binsch* [37 g], dass bei einem Abstand der beiden Reaktionspartner von 3 Å der energetisch niederste Übergangszustand bei $\Phi = 20^\circ$ für die *endo*- und bei $\Phi = -40^\circ$ für die *exo*-Anordnung liegt (Störungsrechnung auf modifizierter MINDO/1-Basis).

²⁵⁾ Bei den analogen Übergangszuständen in der Reaktion von Cyclopentadien und Cyclopropan (siehe Fussnote ²⁴⁾) ist die dem *endo*-Übergangszustand entsprechende Energie bei einem Abstand (r) von 4 Å und einem Winkel (Φ) von 0° um 1,65 kcal/mol niedriger als die des *exo*-Übergangszustandes. Für $r = 3$ Å und die beste sterische Anordnung ist der *endo*-Zustand immer noch um 0,5 kcal/mol stabiler. Zudem sind im *endo*-Zustand die π -Elektronen des Cyclopropens für die Bindungsbildung wesentlich günstiger orientiert (kleineres Φ) [37 g].

²⁶⁾ Selbst der Vorzug eines Isomeren im Verhältnis 99:1, also ein praktisch stereoselektiver Verlauf, entspricht nur einer Differenz in den Aktivierungsenergien von weniger als 3 kcal/mol für die beiden konkurrierenden Additionswege.

Bildung der beiden Stereoisomeren Einfluss nehmen können, ist eine exakte Voraussage für ein neues Dienophil wie 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**) an Hand der sterischen Überlegungen allein nicht möglich. Der sterische Ablauf der Reaktion von **3** mit Cycloidiene, die sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome enthalten, ist praktisch unempfindlich²⁷⁾ gegen Temperatur- und Lösungsmitteländerungen sowie gegen $AlCl_3$ -Katalyse²⁸⁾.

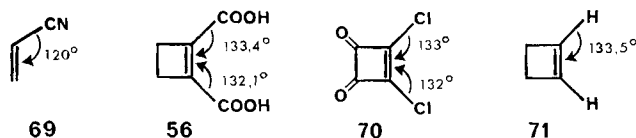
Zwei Faktoren jedoch, die den oben erwähnten, *endo*-orientierenden Abstossungskräften zwischen den Methylenwasserstoffen entgegenwirken, können den sterischen Verlauf erheblich in die *exo*-Richtung lenken²⁹⁾:

1. die sekundäre Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Cycloidiene und den beiden Nitrilgruppen des 1,2-Dicyanocyclobutens (**3**) und

2. die sterische Abstossung zwischen den Nitrilgruppen von **3** und den Wasserstoffatomen der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome der verwendeten Cycloidiene.

Die Resultate (Tab. 1) der Cycloadditionen von **3** an Cyclopentadien, Cyclohexadien und Cycloheptatrien zeigen, dass der *exo*-dirigierende Einfluss der beiden oben erwähnten (für **3** spezifischen) Faktoren trotzdem die überwiegende Bildung der *endo*-Addukte nicht zu verhindern vermag. Das Verhältnis der Addukte von *endo*- zu *exo*-ständigem Cyclobutanring beträgt mindestens 15:1. Ganz im Gegensatz zu der ausschliesslichen Bevorzugung der *endo*-Addukte **63** und **64** bei der Reaktion von Cyclopropen [37a] und Cyclobuten [38a] mit Cyclopentadien werden nun bei der Verwendung von **3** doch auch *exo*-Addukte (**10** und **13**) gebildet. Ob in früheren Arbeiten [37] [38] sich neben den isolierten *endo*-Produkten auch noch Spuren von *exo*-Isomeren befanden³⁰⁾ oder ob die beiden Cyanogruppen in **3** für das Auftreten von 4–7% der *exo*-Isomeren verantwortlich sind, sei vorläufig dahingestellt.

Bezüglich Faktor 1 gelten die folgenden Überlegungen: Die Überlappung zwischen dem konjugierten π -System des Cycloidiens und den π -Elektronen der Cyanogruppen von **3** ist im *exo*-Übergangszustand **68** ($X = CN$) unvollkommener wie die



²⁷⁾ Abweichungen bis $\pm 8\%$ im Verhältnis **9**:**10** wurden in orientierenden Versuchen (-20° – $+40^\circ$; Lösungsmittel Hexan, Benzol, 1,2-Dimethoxyäthan, Chloroform, Methanol; für $AlCl_3$ -Katalyse vgl. auch Tab. 1) gefunden, die aber keine klaren Abhängigkeiten ergaben.

²⁸⁾ Mehrere Übersichtsartikel bieten ausgezeichnete Diskussionen über stereochemischen Orientierungsphänomene der *Diels-Alder*-Reaktion bei variablen Temperaturen, Lösungsmitteln und Zugabe von *Lewis*-Säuren [10].

²⁹⁾ Dasselbe gilt auch für die $[\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition mit Cycloheptatrien, welche in grober Vereinfachung für die oben geschilderte stereochemische Diskussion als eine $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition des intermediären Bicyclo[4.1.0]-hepta-2,4-diens (Norcaradiens) betrachtet werden kann, ohne auf das Problem der Valenzisomerisierung Cycloheptatrien/Norcaradien eingehender einzugehen [42].

³⁰⁾ In zwei Fällen wurden die *exo*-Isomeren isoliert. Das Äthylenacetal des 3-Acetyl-3-methylcyclopropens reagiert mit Cyclopentadien bei 145° einheitlich zum *exo*-Addukt [43]. 1,2-Bis(trifluormethyl)-3,3-difluorocyclopropen bildet mit Cyclopentadien bei -78° zwar neben dem *endo*-Addukt (31%) auch das *exo*-Addukt (69%), dieses lagert sich jedoch bei 65° vollständig in das thermodynamisch stabilere *endo*-Addukt um [44].

mit anderen elektrophilen Dienophilen, wie z.B. mit Acrylonitril **69**. Während in diesem der C(2)–C(1)–CN-Bindungswinkel *ca.* 120° beträgt, können die Bindungswinkel C(1)–C(2)–CN bzw. C(2)–C(1)–CN von **3** auf *ca.* 132–134° geschätzt werden (in Analogie mit gemessenen Werten für Cyclobutene **56** [12], **70** [45] und **71** [46]).

Somit können sich die π -Systeme eines Cyclodienes und Dienophiles wie **69** in ihrem Übergangszustand besser überlappen als im entsprechenden *exo*-Übergangszustand **68** (X = CN), in dem sich die π -Systeme des Dienes und des cyclischen Dinitriles **3** fast senkrecht und weiter entfernt voneinander befinden. Die *exo*-orientierenden sekundären Wechselwirkungen kommen damit in **68** kaum zur Geltung.

Bezüglich Faktor 2 gilt: Die sterisch bedingte Abstossung zwischen den Cyanogruppen und Methylenwasserstoffatomen des Cyclodienes im *endo*-Übergangszustand **67** sollte erheblich von der Struktur des Cyclodienes abhängen. Im Falle des Cyclopentadiens bedeuten die beiden Cyanogruppen in **3** wegen der grösseren Bindungswinkel C(1)–C(2)–CN bzw. C(2)–C(1)–CN und wegen seiner kleinen räumlichen Ausdehnung nach den Seiten³¹⁾ kein ernstes Hindernis für eine Ausbildung des *endo*-Übergangszustandes **67**.

Die ausschliessliche Bildung des *endo*-Cycloadduktes bei der Reaktion von **3** mit Cyclohexadien (die abstossenden Wechselwirkungen zwischen zwei Cyclohexadien-Methylgruppen und den Cyanogruppen von **3** müssten im entsprechenden *endo*-Übergangszustand noch grösser sein als in **67**) weist auf die geringe Bedeutung des zweiten oben erwähnten Faktors für den stereochemischen Verlauf der [4+2]-Cycloadditionen von **3** mit Cyclodienen hin³²⁾.

In vollem Einklang mit den oben geschilderten stereochemischen Betrachtungen ist die [4+2]-Cycloaddition von **3** mit Furan, das keine sp³-hybridisierten Kohlenstoffe enthält, nicht mehr durch sterische Faktoren *endo*-dirigiert. Das *endo:exo*-Verhältnis der Cycloaddukte von **3** mit Furan beträgt 1:14, was eine Umkehrung der Stereoselektivität im Vergleich mit der Cyclopentadien-Cycloaddition bedeutet³³⁾.

³¹⁾ Die N≡C–C-Gruppierung weist eine nahezu linear gestreckte Gestalt [47] auf, deren Raumbeanspruchung senkrecht zur Bindungsachse gering ist.

³²⁾ Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass diese Situation ausschliesslich für die Cycloadditionen von **3** zutrifft. Durch Austausch der Cyanogruppe in 1,2-substituierten Cyclobutenen gegen andere, räumlich grössere elektronegative Gruppen, gewinnen die beiden oben erwähnten Faktoren eine entscheidende Bedeutung. So beträgt bei der [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien mit **50** das *endo:exo*-Verhältnis der Addukte sogar 24:1, vermindert sich bei **72**



50 X = CO₂CH₃

72 X = CO₂CH(CN)CH₃

52 X = COCl

56 X = COOH

auf 14:1, bei **52** auf 5,5:1 und erreicht bei **56** den Wert 0,135:1, was praktisch eine totale Umkehrung des stereochemischen Verlaufes im Vergleich zu **3** bedeutet. Dieses überraschende Verhalten von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure (**56**) wird durch die Existenz einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke [48], die eine Ausbildung von *endo*-Übergangszuständen erschwert, erklärt [12]. Die Existenz dieser Wasserstoffbrücke wurde durch Röntgenstrukturuntersuchungen an **56** bestätigt [12].

³³⁾ Kürzlich wurden auch einige andere Beispiele der *exo*-Additionen von Cyclopropenen [49] und Cyclobutenen [50] mit Dienen wie Furan und Cyclopentadienon beschrieben, bei denen die nichtbindenden Wechselwirkungen in den *exo*-Übergangszuständen beträchtlich kleiner sind als bei Cyclopentadien.

6.2. *Die thermische Ringöffnung der Cyclobutene 3 und 50–52 zu den Butadienen 32 und 53–55.* Die thermische Ringöffnung dieser elektrophilen Cyclobutene ist ein weiteres Beispiel der symmetrie-erlaubten, konrotatorischen Ringöffnung von Cyclobutenen zu 1,3-Dienen [51]. Die Isolierbarkeit der in dieser Weise gebildeten Diene hängt im allgemeinen von deren Stabilität ab. Man durfte aus den Versuchen zur Herstellung des 2,3-Dicarbomethoxybuta-1,3-dienes (**53**) *via* thermische Ringöffnung von 1,2-Dicarbomethoxycyclobuten (**50**), die nur polymere Substanzen lieferten [13] [52], wohl annehmen, dass auch 2,3-Dicyanobutadien (**32**) in Lösung unbeständig ist³⁴). So lässt sich auch beim Erhitzen einer Lösung von **3** auf 110° kein monomeres **32** isolieren, da sofort ein [4+2]-Dimer **49** aus intermediär gebildetem **32** entsteht. Dies ist das einzige isolierbare niedermolekulare Produkt [1].

Die Herstellung von **32** durch Pyrolyse von 2,3-Diacetoxy-2,3-dicyanobutan bei 400–500° in 10% Ausbeute ist in zwei Patenten erwähnt [55]. **53** wurde in 10% Ausbeute bei der thermischen [4+2]-Spaltung von Dimethylester der Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure bei 750° [56] und bei der Pyrolyse von Dimethylester der 1,2-Dimethyl-1,2-diacetoxybernsteinsäure (23% Rohausbeute) [57] im Reaktionsgemisch gefunden. Im Vergleich zu diesen Hochtemperatur-Pyrolysen bietet die ringöffnende Thermolyse der Cyclobutene **3** und **50–52** in der Gas-Phase eindeutig präparative Vorteile: niedrigere Temperaturen bei der Pyrolyse, Ausbeuten von 80 bis 95% und hohe Reinheit der entstehenden Butadiene (> 98%, durch NMR.). Es ist wohl anzunehmen, dass diese glatt verlaufende thermische Ringöffnung sich auch auf andere Derivate der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure ausdehnen lässt und somit eine allgemeine, einfache synthetische Methode zur Herstellung von verschiedenen Derivaten der Butadien-2,3-dicarbonsäure darstellen könnte.

6.3. *Die [$\pi 4_s + \pi 2_s$]-Cycloadditionen von 2,3-Dicyanobutadien-1,3 (**32**).* Es wurde verschiedentlich beobachtet, dass Cyclobutene als potentielle Diene in *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt werden können [58]. Ähnlich verhält sich auch **3**. Die Isolierung von **16** bei der Reaktion von **3** mit Cycloheptatrien zeigt, dass bei Temperaturen über ca. 100° neben der langsamen Cycloaddition auch eine konkurrierende thermische Ringöffnung von **3** zu 2,3-Dicyanobutadien (**32**) erfolgt und dieses dann *in situ*, *via* eine [4+2]-Cycloaddition an die Doppelbindung eines Cycloienes, abgefangen wird. Die Reaktionsweise von **3** im jeweiligen System hängt von den Geschwindigkeiten der konkurrierenden Reaktionen ab. **3** reagiert mit Bicyclo[2.2.1]-heptadien bei 160° nicht im Sinne einer *Homo-Diels-Alder*-Reaktion, sondern das hierbei gebildete **32** reagiert in einer [4+2]-Cycloaddition mit einer Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]heptadiens. Aus sterischen Gründen überwiegt dabei im Reaktionsgemisch das Produkt der *exo*-Addition **35** (*exo:endo*-Verhältnis ca. 3:1).

In einer Eigenschaft unterscheiden sich die *in situ*-Reaktionen von **3** deutlich von den bisher beschriebenen *in situ* verlaufenden Ringöffnungsreaktionen anderer Cyclobutene. Das *in situ* entstehende **32** reagiert in guten Ausbeuten mit ringgespannten

³⁴) 3,4-Disubstituierte 1,2-Dicarbalkoxycyclobutene sind leicht zugänglich durch [2+2]-Cycloadditionen der Acetylendicarbonsäureester an Enamine [53] oder durch ihre [2+2]-Photocycloadditionen an Doppelbindungen [54]. Die durch die Ringöffnung entstehenden 1,4-disubstituierten 2,3-Dicarbalkoxybuta-1,3-diene sind wesentlich stabilere Verbindungen als ihre unsubstituierten Analogen **53** besonders dann, wenn die Butadien-Struktureinheit Teil einer polykonjugierten, cyclischen Molekel ist.

Cycloolefinen und in mässigen bis guten Ausbeuten mit elektronenreichen und nicht-aktivierten Olefinen (Tab. 2). Mit typischen elektrophilen Dienophilen wie mit Maleinsäureanhydrid, mit Fumarsäuredinitril oder mit **3** selbst können keine [4+2]-Cycloaddukte isoliert werden. Die Gründe dafür muss man wohl in der Tatsache suchen, dass **32** ein elektronenarmes Dien ist und daher mit elektronenarmen Olefinen keine Reaktion eingeht³⁵⁾. Beim Vergleich der [$\pi^4_s + \pi^2_s$]-Cycloadditionen von **32** mit Umsetzungen anderer elektronenarmer Diene [10b] ist die Parallelität der Dienophil-Aktivitätsskala augenfällig. So kann man sagen, dass *die Cycloadditionen des 2,3-Dicyano-butadiens-1,3 (32) dem Prinzip der seltenen Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf gehorchen.*

Herrn Dr. H. Ackermann danken wir besonders für anregende Diskussionen und sein stetiges Interesse im Verlaufe dieser Arbeit. Für wertvolle Ratschläge zu NMR.-Problemen sind wir Herrn Dr. H. Fritz zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir unseren physikalischen Abteilungen.

Allgemeines. Die Smp. sind nicht korrigiert. UV-, IR-, NMR- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: Beckmann ACTA V oder DK-2 A; IR.: Perkin Elmer IR 157 oder IR457; NMR.: ^1H : Varian A 60 D oder HA 100, ^{13}C : Varian XL 100. MS.: CH-5 Varian MAT oder CEC Typ 21-110 B. Beschreibung der spektroskopischen Daten: UV. (Lösungsmittel): Maximum oder Schulter (Sch) mit Wellenlänge in nm (Extinktion ϵ). IR. (Aufnahmetechnik): Wellenzahl in cm^{-1} , ^1H -NMR. (Lösungsmittel): δ -Wert in ppm (TMS intern = 0 ppm)/Multiplizität s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = nicht interpretierbares Multiplett, b = breit (Kopplungskonstanten in Hz), Interpretation. Entkopplungsexperimente sind frei beschrieben. MS.: Masse des Ions m/e (Interpretation). Weitere Abkürzungen: Bzl = Benzol, Ee = Essigsäure-äthylester, Hex = *n*-Hexan. Für die Dünnschichtchromatographie dienten DC.-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ (Merck); für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck) verwendet.

Die Präfixe *exo* und *endo* vor der IUPAC-Nomenklatur der Verbindungen **9–15** und deren Derivate zeigen die Stellung des Cyclobutanringes an.

1,2-Dicyanocyclobuten (3). – Die 1,2-Dichlorierung von 1,2-Dicyanocyclobutan (**1** → **2**). Eine Lösung von 106 g (1 mol) *cis*,*trans*-1,2-Dicyanocyclobutan (**1**)⁶⁾ in 500 ml CCl_4 wurde in eine Suspension von 458 g (2,2 mol) PCl_5 in 750 ml siedendem CCl_4 eingetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die homogene Lösung noch 48 Std. gekocht. Nach Entfernung des Lösungsmittels ergab die Destillation des Rückstandes bei 83–95°/0,02 Torr (135 g, 77%) ein Gemisch von *cis*- und *trans*-**2** im Verhältnis 2:5 (GC.)³⁶⁾ als wachsartige Substanz.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$	Ber.	C 41,19	H 2,30	Cl 40,49	N 16,00%
(175,02)	Gef.	„ 41,41	„ 2,38	„ 40,20	„ 16,10%

Dechlorierung von 1,2-Dichlor-1,2-dicyanocyclobutan (2 → 3). Eine Lösung von 88 g (0,5 mol) 2-Isomeren in 150 ml Äthanol wurde in eine stark gerührte Suspension von 100 g Raney-Cobalt³⁷⁾

³⁵⁾ Bezeichnend für die unterschiedliche Elektronegativität der Nitrilgruppen und der Carbo-methoxygruppen ist, dass im Unterschied zu **32** das *in situ* gebildete **53** mit Maleinsäureanhydrid ein [4+2]-Cycloaddukt in 80%iger Ausbeute bildet [52].

³⁶⁾ Diese beiden Isomere können gas-chromatographisch an einer 20% SE-52 Kolonne bei 155° getrennt werden (Retentionszeiten: *trans*-**2** < *cis*-**2**). Die Hydrolyse der auf diese Weise isolierten, sterisch reinen Isomeren von **2** erfolgte bei 90–95° mit 50proz. H_2SO_4 während 24 Std. (vgl. Fussnote ⁵⁾).

³⁷⁾ Raney-Cobalt ist, unserer Erfahrung nach, das vorteilhafteste Reagenz für die milde 1,2-Eliminierung **2** → **3**. Obwohl die Dechlorierung mit Raney-Nickel in Äthanol oder mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Tetrahydrofuran schneller abläuft, vermindert die Benützung von Raney-Cobalt wesentlich die Feuergefahr bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

in 500 ml siedendem Äthanol eingetropft und noch weiter 4 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen und Abfiltrieren des überschüssigen Raney-Cobalts wurde das Äthanol abdestilliert und der Rückstand mit siedendem Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden 3mal mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Äthers ergab die Destillation des Rückstandes bei 55–60°/0,06 Torr, 41,2 g (79%) von **3** mit einer GC.-Reinheit über 99%; $d_{20}^{25} = 1,033$. – IR. (fl.): u.a. 3002, 2957, 2230, 1612, 1422, 1431, 1251, 1169, 1003, 623. – UV. (CH_3OH): 235 (11500), 247 (Sch) (8050). – NMR. (CDCl_3): 2,19/s. – MS.: u.a. 104 (M^+ , Basis-Pik), 77, 64, 52.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ (104,11) Ber. C 69,28 H 3,89 N 26,91% Gef. C 69,31 H 3,90 N 26,99%

Die Monochlorierung von 1,2-Dicyanocyclobutan (1 → 6). In eine intensiv gerührte Suspension von 562 g (2,7 mol) PCl_5 in 750 ml siedendem CCl_4 wurde während 40 Min. eine Lösung von 159,0 g (1,5 mol) *cis,trans*-1,2-Dicyanocyclobutan (**1**) in 120 ml CHCl_3 zutropft. Nach 2–3 Min. setzte eine sehr starke HCl-Entwicklung ein. (Intensivkühler ist erforderlich). Sofort nach beendetem Zutropfen der Lösung von **1** wurden das Lösungsmittel und PCl_5 während 40–60 Min. abdestilliert (Badtemp. 80°), was in den letzten 20 Min. durch schwaches Vakuum unterstützt wurde. Der Rückstand, ein Gemisch von **6** mit überschüssigem PCl_5 , wurde abgekühlt und in 400 ml abs. Äther gelöst. Die ätherische Lösung wurde zu einer stark gerührten und gekühlten Suspension von 1,76 kg (12 mol) NaHCO_3 und 500 g Eis in 500 ml Wasser langsam getropft und die Temp. durch äussere Kühlung bei –5–0° gehalten. Das entstandene NaCl wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das wässrige Filtrat wurde 4mal mit 500 ml Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, eingeeengt und ohne weitere Reinigung direkt zur Dehydrochlorierung **6** → **3** eingesetzt. Die gas-chromatographische (GC.) Analyse (20% SE-52, 155°) dieses Rohproduktes (172 g; 81,7%) zeigte folgende Zusammensetzung: kein **1**, 96% **6**-Isomeren und 3,5% **2**-Isomeren.³⁸⁾

Dehydrochlorierung 6 → 3. Eine Lösung von 168,5 g (1,2 mol) rohes **6** in 200 ml Benzol wurde langsam zu einer siedenden Lösung von 131 g (1,3 mol) Triäthylamin in 400 ml Benzol gegeben und 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Ammoniumsalzes und Entfernung des Benzols ergab die Destillation des Rückstandes 109 g rohes **3** (60–67°/0,3 Torr) mit 3,5% **2**-Isomeren. Rohes **3** wurde 4 Std. mit 10 g Raney-Cobalt bei 70° gerührt und durch anschliessende Destillation (55–60°/0,06 Torr) ohne vorherige Abtrennung des Raney-Cobalt wurden 97,4 g (78%) **3** mit GC.-Reinheit 99,3% gewonnen. IR. und NMR. waren identisch mit dem aus **2** hergestellten **3**.

1,6-Dicyanobicyclo[4.2.0]oct-3-en (7). 10,4 g (0,1 mol) **3**, 81 g (1,5 mol) Butadien, 0,5 g Hydrochinon und 100 ml Benzol wurden 48 Std. bei 95° unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen gab man 500 ml Methanol hinzu und filtrierte das ausgefallene Polymere ab. Der Rückstand wurde nach dem Einengen mit Bzl/Ee 9:1 an einer Säule chromatographiert. Das Rohprodukt **7** wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 6,6 g (42%), Smp. 95–96°. – IR. (KBr): u.a. 3058, 2238, 1650, 1437, 1250, 995, 873, 697, 616. – NMR. (CDCl_3): 2,34/2 × *m* (AA'BB') mit $\Delta\delta$ ca. 0,52 ppm, $\text{CH}_2(7)$ und $\text{CH}_2(8)$; 2,48/*m*, $\text{CH}_2(2)$ und $\text{CH}_2(5)$; 6,04/*m*, 2 olef. H. – MS.: u.a. 158 (M^+), 157, 129, 104, 92 (Basis-Pik).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (158,20) Ber. C 75,93 H 6,37 N 17,70% Gef. C 75,91 H 6,17 N 17,92%

7-Aza[4.3.2]propell-3-en-6,8-dion (17). Eine Mischung von 7,9 g (50 mmol) **7**, 20 ml Dioxan und 70 ml 60proz. H_2SO_4 wurde 3 Std. bei 100° gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde in 600 ml eiskaltes Wasser gegossen und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Nach Einengen der ätherischen Phase wurde der Rückstand an einer Säule mit Bzl/Ee 1:1 chromatographiert. Das rohe **17** wurde dann sublimiert. Ausbeute: 4,5 g (51%) Smp. 99–102°. – IR. (KBr): u.a. 3130, 3062, 1764, 1715, 1350, 1131, 1085, 856, 652. – NMR. (CDCl_3): 1,7–2,5/*m*, 8 H; 5,94/*m*, 2 olef. H; 9,22/bs, NH. – MS.: u.a. 177 (M^+), 149, 106, 91, 78.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177,20) Ber. C 67,79 H 6,25 N 7,90% Gef. C 67,53 H 6,14 N 7,80%

7-Aza[4.3.2]propell-3-en (18). Eine Lösung von 1,77 g (10 mmol) **17** in 30 ml abs. Tetrahydrofuran wurde in eine Suspension von 1,2 g (25 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Tetrahydrofuran eingetropft

³⁸⁾ Angegeben sind die optimalisierten Versuchsbedingungen, da die Menge an gebildetem Dichlorid **2** sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig ist.

und 24 Std. zum Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei **74** (siehe dort). Ausbeute 1,7 g (92%) des **18**-Hydrochlorids; Smp. 235–237° (Zers.). Freies Amin **18**: Smp. 78–82°. – IR. (Nujol): u.a. 3275, 1641, 1428, 1062. – MS.: u.a. 149 (M^+), 121.

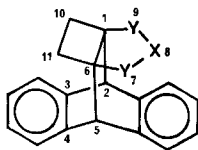
$C_{10}H_{15}N$ (149,24) Ber. C 80,48 H 10,13 N 9,38% Gef. C 80,74 H 10,29 N 9,12%

2,5-Dicyano-7,8,9,10-dibenzo-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan (**8**). Methode A: 5,2 g (0,05 mol) 1,2-Dicyanocyclobuten (**3**), 8,9 g (0,05 mol) Anthracen und 0,1 g Hydrochinon wurden in 350 ml Xylol unter Stickstoff 3 Std. zum Rückfluss erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden aus Dioxan umkristallisiert und 2 Std. bei 90°/15 Torr getrocknet (**8** kristallisiert mit einer Molekel Dioxan), 11,4 g (81%); Smp. 288–289°. – IR. (KBr): u.a. 2238, 1463, 1178, 768, 750. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,84/2 $\times m$ ($AA'BB'$) mit $\Delta\delta$ ca. 0,99 ppm, $CH_2(3)$ und $CH_2(4)$; 4,73/s, $CH(1)$ und $CH(6)$; 7,28/m, 8 arom. H. – MS.: u.a. 282 (M^+), 227, 203, 178 ($M^+ - 3$; Basis-Pik)

$C_{20}H_{14}N_2$ (282,35) Ber. C 85,07 H 5,00 N 9,92% Gef. C 84,88 H 5,13 N 9,98%

Methode B: Eine Mischung von 6,7 g (50 mmol) Aluminiumchlorid, 5,2 g (50 mmol) **3** und 8,9 g (50 mmol) Anthracen in 60 ml Methylenchlorid wurde 3 Std. bei 35° gerührt. Die homogen gewordene Lösung wurde in 500 ml eiskalte 5proz. Salzsäure eingetropft und 4mal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, eingedampft und der Rückstand (12,0 g; 65%) wurde wie oben aus Dioxan umkristallisiert, Smp. 288–289°. – IR. und NMR. identisch mit dem nach Methode A hergestellten **8**.

8-Aza-2,5-o-benzeno-3,4-benzo[4.3.2]propella-7,9-dion (**73**). Eine Suspension von 28,2 g **8** (0,1 mol) in 570 ml Dioxan und 275 ml 60proz. H_2SO_4 wurde 4 Std. bei 100° gerührt. Die homogene Lösung wurde in 3 l kaltes Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag von **73**, 24,7 g (82%), wurde aus CCl_4 umkristallisiert, Smp. 253,5–4°.



73 Y = C=O, X = NH

74 Y = CH_2 , X = NH

IR. ($CHCl_3$): u.a. 1775, 1710, 1333, 1157. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,63/2 $\times m$ ($AA'BB'$) mit $\Delta\delta$ ca. 0,57 ppm, $CH_2(10)$ und $CH_2(11)$; 4,47/s, NH; 7,1+7,37/2 $\times m$, 6 arom. H + 2H. – MS.: u.a. 301 (M^+), 178 (Basis-Pik).

$C_{20}H_{15}NO_2$ (301,35) Ber. C 79,71 H 5,02 N 4,65% Gef. C 79,60 H 5,14 N 4,81%

8-Aza-2,5-o-benzeno-3,4-benzo[4.3.2]propellan (**74**). Eine Lösung von 3,01 g (10 mmol) **73** und 1,2 g (25 mmol) $LiAlH_4$ in 50 ml abs. Tetrahydrofuran wurde 48 Std. zum Sieden erhitzt. In die abgekühlte Lösung wurden nacheinander 1,2 ml H_2O , 1,2 ml 15proz. NaOH und 3,6 ml H_2O eingetropft und anschliessend filtriert. Das Filtrat wurde eingengt, der Rückstand in abs. Äther gelöst, die Lösung über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. In das Filtrat wurde trockenes HCl eingeleitet. Es bildete sich ein weisser Niederschlag des **74**-Hydrochlorids. Ausbeute 2,28 g (74%; Smp. 230° (Zers.). Ein Teil des **74**-Hydrochlorids wurde in Wasser gelöst und mit 1N NaOH das Amin **74** freigesetzt. Smp. 167–168° (aus Äthanol). – IR. (KBr): u.a. 3380, 1464, 1093, 890, 827, 765, 753, 711. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,28/2 $\times m$ ($AA'BB'$) mit $\Delta\delta$ ca. 0,23 ppm, $CH_2(10)$ und $CH_2(11)$; 1,97+2,53/2 $\times d$ ($J = 11$), *exo*- und *endo*-Protonen von $CH_2(7)$ und $CH_2(9)$; 2,64/s, NH; 3,98/s, $CH(2)$ und $CH(5)$; 6,85–7,26/m 8 arom. H. – MS.: u.a. 273 (M^+), 178 (Basis-Pik), 96, 94.

$C_{20}H_{19}N$ (273,38) Ber. C 87,81 H 7,03 N 5,13% Gef. C 87,61 H 6,90 N 5,07%

endo-2,5-Dicyanotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (**9**) und exo-2,5-Dicyano-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (**10**). Methode A: In eine Lösung von 198 g (3 mol) Cyclopentadien in 200 ml Diäthyläther wurde unter starkem Rühren 104 g (1 mol) **3** so zugegeben, dass die Temperatur 30° nicht überstieg. Während 1 Std. bildeten sich 166 g Kristalle (96,5%), die nach NMR.-Spektrum ein Gemisch der zwei Stereoisomeren **9** und **10** im Verhältnis 15:1 darstellen. Durch wiederholte säulen-

chromatographische Trennung mit Bzl/Ee 9:1 (DC.: Rf **9** = 0,70; Rf **10** = 0,63) wurden die Stereoisomeren rein isoliert. **9**: Smp. 211–212°. – IR. (KBr): u.a. 3082, 2239, 1436, 1429, 1334, 884, 780, 754. – NMR. (CDCl₃): 1,76 und 1,97/2 × *m* (*J*_{gem} = 9,9), CH₂(9); 3,38/*m*, CH(1) und CH(6); 6,55/*m*, CH(7) und CH(8); für CH₂(3) und CH₂(4) vgl. Tab. 2.

C₁₁H₁₀N₂ (170,22) Ber. C 77,61 H 5,92 N 16,47% Gef. C 77,39 H 6,09 N 16,44%

10: Smp. 187°. IR. (KBr): u.a. 3077, 2239, 1432, 1323, 778, 752, 740. – NMR. (CDCl₃): 1,72 und 1,97/2 × *m* (*J*_{gem} = 10,8), CH₂(9); 3,18/*m*, CH(1) und CH(6); 6,40/*m*, CH(7) und CH(8); für CH₂(3) und CH₂(4) vgl. Tab. 2.

C₁₁H₁₀N₂ (170,22) Ber. C 77,61 H 5,92 N 16,47% Gef. C 77,40 H 5,77 N 16,69%

Methode B: Zu einem Gemisch von 6,7 g (50 mmol) Aluminiumchlorid, 5,02 g (50 mmol) **3** in 80 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren bei –70° 3,65 g (55 mmol) Cyclopentadien getropft. Nach 30 Min. wurde die Mischung mit 500 ml eiskalter 5proz. Salzsäure zersetzt und die Suspension 4mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit MgSO₄ getrocknet, mit Aktivkohle behandelt und eingengt. Das Verhältnis **9**:**10** im Rückstand betrug ca. 16:1, wie aus den integrierten NMR.-Spektren folgte (für die Analyse wurden die Signale bei 3,38; bzw. bei 3,18 ppm benützt). Aus Aceton/Hexan erhält man 6,1 g (72%) der Isomeren mit einem Verhältnis **9**:**10** ca. 17:1 (NMR.). Wenn man dieses Experiment bei 20° durchführte, sank die Ausbeute auf 45% (**9**:**10** ca. 14:1).

endo-2,5-Dicyanotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (**9h**). Eine Lösung von 1,0 g (5,9 mmol) **9** in 30 ml Tetrahydrofuran wurde in Gegenwart von 20 mg PtO₂ bei 22° in 20 Min. hydriert. Umkristallisieren des Rückstandes aus CH₂Cl₂/Hexan ergab 0,92 g (91%) **9h**, Smp. 185–186°. – IR. (KBr): u.a. 2236, 1462, 1280, 1170, 1047, 882, 768. – NMR.: siehe Tab. 2.

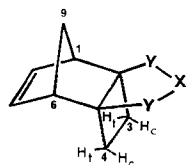
C₁₁H₁₂N₂ (172,23) Ber. C 76,80 H 6,96 N 16,25% Gef. C 76,94 H 6,94 N 16,27%

exo-2,5-Dicyanotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (**10h**). Eine Lösung von 170 mg (1 mmol) **10** in 25 ml Tetrahydrofuran wurde in Gegenwart von 10 mg PtO₂ bei 22° in 55 Min. hydriert. Umkristallisieren des Rückstandes (aus CH₂Cl₂/Hexan) ergab 145 mg (87%) **10h**, Smp. 195–196°. – IR. (KBr): u.a. 2236, 1495, 1470, 1300, 1053, 937, 882, 858, 814, 774. – NMR.: siehe Tab. 2.

C₁₁H₁₂N₂ (172,23) Ber. C 76,80 H 6,96 N 16,25% Gef. C 76,94 H 6,94 N 16,27%

endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-2,5-dicarbonensäure (**25**). In einer Lösung von 5,6 g (0,1 mol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser und 20 ml Äthylenglykol wurden 3,45 g (20 mmol) **9** suspendiert. Beim Erwärmen der Suspension auf 120° ging **9** allmählich in Lösung. Nach 3 Std. wurde abgekühlt, mit 25 ml Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure auf ca. pH 2 eingestellt. Die ausgefallenen Kristalle von **25** wurden aus wässrigem Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 2,95 g (71%). Smp. 236–238°. – IR. (KBr): u.a. 1690, 1411, 1305, 1270, 950, 940, 767, 746, 738, 463. – NMR. (CD₃SOCD₃): 1,08–1,32 und 2,10–2,35/2 × *m*, CH₂(3) und CH₂(4); 1,52 und 2,0/2 × *d* (*J* = 8), CH₂(9); 2,93/*m*, CH(1) und CH(6); 6,43/*m*, CH(7) und CH(8); 12,04/*bs*, –COOH.

C₁₁H₁₂O₄ (208,22) Ber. C 63,45 H 5,81% Gef. C 63,49 H 5,80%



75 Y = CO	X = O
76 Y = CO	X = NH
77 Y = CH ₂	X = NH

endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-2,5-dicarbonensäureanhydrid (**75**). Eine Lösung von 2,08 g (10 mmol) **25** in 50 ml Essigsäureanhydrid wurde 6 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methyläthylketon umkristallisiert. Ausbeute 1,78 g (93,5%), Smp. 203–204°. – IR. (KBr): u.a. 1842, 1796, 1232, 1145, 914, 903, 811, 751, 708. – NMR. (CDCl₃): 1,35 und 1,88/2 × *m* (*J*_{gem} = 10,5), CH₂(9); 1,78/*m*, CH(3) und CH(4); 2,27/*m*, CH(3) und CH(4); 3,30/*m*, CH(1) und CH(6); 6,60/*m*, CH(7) und CH(8).

C₁₁H₁₀O₃ (190,20) Ber. C 69,49 H 5,29% Gef. C 69,29 H 5,42%

endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-2,5-dicarboximid (**76**). 1,43 g (7,5 mmol) **75** wurde in 40 ml 25proz. Ammoniumhydroxid gelöst, dann wurden flüchtige Produkte bei einer Temp. von 180° während 30 Min. entfernt. Der dunkle Rückstand wurde in Gegenwart von Aktivkohle in siedendem Acetonitril gelöst. Nach Filtration kristallisierte 1,04 g (73%) **76** aus, das durch Sublimation gereinigt wurde, Smp. 196–198° – IR. (KBr): u.a. 1760, 1718, 1327, 1298, 1074, 933, 811, 749. – NMR. (CDCl₃): 1,39 und 1,74/2 × *m* (*J*_{gem} = 10,0), CH₂(9); 1,72/*m*, CH(3)_i und CH(4)_i; 2,15/*m*, CH(3)_e und CH(4)_e; 3,20/*m*, CH(1) und CH(6); 6,56/*m*, CH(7) und CH(8).

C₁₁H₁₁NO₂ (189,23) Ber. C 69,82 H 5,79 N 7,32% Gef. C 69,70 H 5,85 N 7,40%

2,5-Methano-8-aza[4.3.2]propell-3-en (**77**). Eine Lösung von 950 mg (5 mmol) **76** in 15 ml abs. Tetrahydrofuran wurde in eine Suspension von 0,7 g (15 mmol) LiAlH₄ in 13 ml Tetrahydrofuran eingetropft und 24 Std. gekocht. Die weitere Aufarbeitung war analog wie bei **74** (siehe oben). Ausbeute 870 mg (88%) **77**-Hydrochlorid, Smp. 160–162° (Zers.). Das freie Amin **77** ist eine viskose Flüssigkeit. – IR. (CHCl₃): u.a. 3310, 1412, 1328, 1042, 890. – NMR. (CDCl₃): 1,41/*m*, CH₂(10) und CH₂(11); 1,52/*m*, CH₂-methano; 2,45 und 2,82/2 × *d* (*J*_{gem} = 11,2), CH₂(7) und CH₂(9); 2,50/*m*, CH(2) und CH(5); 2,80/*s*, NH; 6,32/*m*, CH(3) und CH(4).

C₁₁H₁₅N (161,25) Ber. C 81,92 H 9,38 N 8,69% Gef. C 81,60 H 9,60 N 8,48%

endo-2,5-Dicyanotricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-en (**11**). Eine Lösung von 19,9 g (0,25 mol) Cyclohexadien-1,3 und 25,1 g (0,25 mol) **3** in 30 ml Äther liess man 3 Monate bei 25° stehen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden sublimiert und aus Hexan/Methylenchlorid umkristallisiert. Ausbeute: 2,9 g (11%), Smp. 268–269°. – IR. (KBr): 3068, 2960, 2878, 2236, 1461, 1436, 842, 732. – NMR. (CDCl₃): 1,38 und 1,92/2 × *m* (*J*_{gem} = 10), CH₂(9) und CH₂(10), 2,90/*m*, CH(1) und CH(6); 6,52/*m*, CH(7) und CH(8); für CH₂(3) und CH₂(4) vgl. Tab. 2. – MS.: u.a. 184 (*M*⁺), 183, 156, 128, 105, 80 (*M*⁺ – 3, Basis-Pik).

C₁₂H₁₂N₂ (184,24) Ber. C 78,22 H 6,57 N 15,21% Gef. C 78,04 H 6,60 N 15,10%

endo-2,5-(**12**) und exo-2,5-Dicyanotetracyclo[4.3.2.0^{2,5}.0^{7,9}]undec-10-ene (**13**) und 9,10-Dicyanobicyclo[5.4.0]undeca-2,4,9-triene (**16**). Eine Lösung von 50,2 g (0,5 mol) **3** in 138 g (1,5 mol) Cycloheptatrien wurde 3 Tage unter Stickstoff zum Rückfluss erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich 29,9 g Kristalle von **12** ab, Smp. 211–212° (aus Äthanol). Aus dem flüssigen Reaktionsanteil wurde durch Vakuumdestillation Cycloheptatrien und 15,2 g (30,2%) **3** zurückerhalten. Der Destillationsrückstand wurde an einer Säule mit Benzol als Fließmittel getrennt. Es wurden nacheinander drei isomere 1:1-Cycloaddukte isoliert: **16** (DC.: Rf = 0,74), Smp. 104–105° (aus Hexan/Methylenchlorid), 1,4 g (1,4%). – IR. (KBr): 3026, 2939, 2901, 2830, 2221, 1616, 1447, 1428, 1418, 1201, 680, 632, 495. – UV. (CH₃OH): 241–243 (10000), 260 (Sch) (4700). – NMR. (CDCl₃): 2,2–2,7/*m*, CH₂(6), CH₂(8) und CH₂(11), CH(7); 2,92/*m*, CH(1); 5,35, 5,75 und 5,82/3 × *m* im Verhältnis 1:2:1, CH(2), CH(3), CH(4) und CH(5). – MS.: u.a. 196 (*M*⁺), 181, 168, 154, 142, 92 (Basis-Pik).

C₁₃H₁₂N₂ (196,25) Ber. C 79,57 H 6,16 N 14,27% Gef. C 79,32 H 6,10 N 14,27%

12 (DC.: Rf = 0,42), 14,1 g (Gesamtausbeute von **12**: 45%). – IR. (KBr): 2233, 1440, 1055, 849, 762, 731. – NMR. (CDCl₃): 0,17 und 0,40/2 × *m*, CH₂-Cyclopropyl; 1,35/*m*, CH(7) und CH(9); 3,23/*m*, CH(1) und CH(6); 6,04/*m*, CH(10) und CH(11); für CH₂(3) und CH₂(4) vgl. Tab. 2. – MS.: u.a. 196 (*M*⁺), 195 (ca. 2 × intensiver als *M*⁺), 168, 154, 140, 128, 115, 92 (Basis-Pik).

C₁₆H₁₂N₂ (196,25) Ber. C 79,57 H 6,16 N 14,27% Gef. C 79,39 H 6,06 N 14,02%

und **13** (DC.: Rf = 0,32), 2,9 g (3%), Smp. 182,5–183° (aus Hexan/Methylenchlorid). – IR. (KBr): 2234, 1435, 1368, 1264, 1048, 857, 725. – NMR. (CDCl₃): 0,22 und 0,35/2 × *m*, CH₂(8); 1,35/*m*, CH(7) und CH(9); 3,24/*m*, CH(1) und CH(6); 6,14/*m*, CH(10) und CH(11); für CH₂(3) und CH(4) vgl. Tab. 2. – MS.: u.a. 196 (*M*⁺), 195 (ca. 5 × intensiver als *M*⁺), 168, 154, 140, 128, 115, 92 (Basis-Pik).

C₁₃H₁₂N₂ (196,25) Ber. C 79,57 H 6,16 N 14,27% Gef. C 79,32 H 6,26 N 14,13%

endo-2,5-Dicyano-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (**14**) und exo-2,5-Dicyano-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (**15**). Eine Lösung von 34 g (0,5 mol) Furan und 25,1 g (0,25 mol) **3** in 50 ml Äther liess man 14 Tage bei 25° stehen. Das abgeschiedene kristalline Gemisch der Stereoisomeren (15:1, NMR.), 26,6 g, 62%, wurde an einer Säule chromatographisch mit Bz/Ee 2:1 (DC.: Rf **14** = 0,55; Rf **15** = 0,82) in die reinen Stereoisomeren getrennt.

15: Smp. 166–168° (aus Benzol/Hexan). – IR. (KBr): 3094, 2978, 2964/d, 2237, 1566, 1307, 1032, 901, 788, 751, 730. – NMR. (CDCl_3): 5,10/t, CH(1); 6,70/t, CH(7) und CH(8); für CH_2 (3) und CH_2 (4) vgl. Tab. 2, für die Experimente mit $\text{Eu}(\text{dpm})_2$ vgl. Tab. 3. – MS.: u.a. 143, 129, 120, 116, 104, 99, 76, 68 ($M^+ - 3$, Basis-Pik).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (172,19) Ber. C 69,75 H 4,68 N 16,27% Gef. C 69,71 H 4,64 N 16,09%

14: Smp. 146–147° (aus Benzol/Aceton). – IR. (KBr): 3100, 3038, 2974, 2237, 1576, 1318, 1021, 877, 745. – NMR. (CDCl_3): 5,58/t, CH(1) und CH(6); 6,77/t, CH(7) und CH(8); für CH_2 (3) und CH_2 (4) vgl. Tab. 2; für die Experimente mit $\text{Eu}(\text{dpm})_2$ vgl. Tab. 3. – MS.: u.a. 173 ($M^+ + 1$), 143, 120, 116, 104, 68, ($M^+ - 3$, Basis-Pik).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (172,19) Ber. C 69,75 H 4,68 N 16,27% Gef. C 69,61 H 4,79 N 16,41%

exo-2,5-Dicyano-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (**14h**). Eine Lösung von 172 mg (1 mmol) **14** in 25 ml Tetrahydrofuran wurde bei 20° in Gegenwart von 10 mg PtO_2 25 Min. hydriert. Der Rückstand wurde aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert, 160 mg (92%) **14h**, Smp. 213,5–214°. – IR. (KBr): u.a. 2235, 1301, 1012, 930, 884, 797. – NMR.: vgl. Tab. 2.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (174,2) Ber. C 68,95 H 5,78 N 16,06% Gef. C 68,74 H 5,74 N 16,05%

endo-2,5-Dicyano-9-oxatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (**15h**). Eine Lösung von 1,0 g (5,8 mmol) **15** in 30 ml Tetrahydrofuran wurde bei 20° in Gegenwart von 20 mg PtO_2 30 Min. hydriert. Der Rückstand wurde aus Aceton/Hexan umkristallisiert, 160 mg (92%) **15h**, Smp. 213–214°. – IR. (KBr): u.a. 2235, 1301, 1012, 930, 884, 797. – NMR.: vgl. Tab. 2.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (174,2) Ber. C 68,95 H 5,78 N 16,06% Gef. C 68,74 H 5,74 N 16,05%

endo-Bromlacton **26**. Zu einer Suspension von 2,08 g (10 mmol) **25** in 30 ml Methylenchlorid wurde unter starkem Rühren bei 20° während 1 Std. eine Lösung von 1,75 g (11 mmol) Brom in 20 ml Methylenchlorid gegeben. Anschliessend wurde noch 18 Std. bei 20° gerührt. Der unlösliche Anteil (0,9 g) wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 2,27 g (79%) **26**, Smp. 238° (Zers.). – IR. (KBr): u.a. 1794, 1704, 1320, 1042, 803. – NMR. (CD_3SOCD_3) (für die Bezeichnung der C-Atome siehe die Formel von **31** weiter im exp. Teil): 1,59/bd ($J_{\text{gem}} = 15,0$), CH(7)^{endo}; 1,75–2,50/m, CH_2 (3) und CH_2 (4), CH(7)^{exo}; 2,56/m, CH(6); 3,27/d $\times$ d ($J_{1,9} = 1,5$, $J_{1,8} = 5,0$), CH(1); 4,79/d $\times$ d mit schwacher Aufspaltung, ($J_{7\text{exo},8} = 8,0$, $J_{7\text{endo},8} < 1$); CH(8); 5,20/bd, CH(9). Einstrahlung bei 4,79 ppm entkoppelt die Signale bei 3,27 ppm zu einem breiten Singulett, änderte aber das Signal bei 1,59 ppm nicht.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (288,14) Ber. C 45,92 H 3,85 Br 27,70% Gef. C 45,74 H 3,74 Br 27,45%

Bei der in CH_2Cl_2 unlöslichen Substanz handelt es sich wahrscheinlich um ein rohes Gemisch der stellungsisomeren Dibromide (Br: Ber. 43,5, Gef. 39,8%). Wenn man dieses Gemisch bei 40° in 5proz. NaOH-Lösung löst und nach 1 Std. auf ca. pH 2 stellt, so fallen Kristalle aus, aus denen man nach dem Umkristallisieren aus Chloroform weitere 0,31 g (11%) **26** erhält.

endo-Lacton **27**. Eine Lösung von 0,72 g (2,5 g (2,5 mmol)) **26** in 5 ml 2N äthanolischer NaOH-Lösung wurde mit 1,8 g frischem Raney-Nickel 18 Std. bei 20° gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Raney-Nickels wurde das Filtrat mit konz. Salzsäure auf ca. pH 2 gestellt. Die ausgefallenen Kristalle ergaben 0,41 g (78%) **27**, Smp. 251–254° (Hexan/Aceton). – IR. (KBr): u.a. 1764, 1735, 1360, 1218, 771. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,4–2,7/m, CH_2 (3), CH_2 (4), CH_2 (7) und CH_2 (9), CH(6); 3,05/bd ($J_{1,8} = 5$), CH(1); 4,65/d $\times$ d $\times$ d ($J_{7\text{exo},8} = 7,5$, $J_{7\text{endo},8} \approx 1,5$), CH(8). – MS.: u.a. 208 (M^+), 190, 162, 136, 119, 105.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (208,22) Ber. C 63,42 H 5,80% Gef. C 63,39 H 5,72%

exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-2,5-dicarbonensäure (**28**). In einer Lösung von 11,2 g KOH in 8 ml Wasser und 15 ml Äthylenglykol wurde 5,8 g (34 mmol) **10** suspendiert. Die Suspension wurde 24 Std. unter Stickstoff auf 170° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 20 ml Wasser verdünnt, mit konz. Salzsäure auf ca. pH 2 angesäuert und bei 0° Kristalle abfiltriert. Diese sind nach den analytischen Daten ein Gemisch von Hydrolyse-Produkten. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen brachte keine Verbesserung der Ausbeute von **28**. Das rohe Kristallgemisch wurde mit 80 ml Essigsäureanhydrid 20 Std. zum Sieden erhitzt. Die flüchtigen Anteile wurden abdestilliert und der Rückstand an einer Säule getrennt. Die Elution mit Benzol/Äthylacetat 9:1 ergab 525 mg (8,3%) **28**-Anhydrid, Smp. 212–213°. – IR. (KBr): u.a. 1839, 1785, 1275, 1236,

1122, 934, 922, 891, 725. – NMR. (CDCl_3): 1,89 und 2,21/*m* ($J_{\text{gem}} = 10,3$), $\text{CH}_2(9)$; 2,09/*m*, $\text{CH}(3)_t$ und $\text{CH}(4)_t$; 3,18/*m*, $\text{CH}(1)$ und $\text{CH}(6)$; 6,27/*m*, $\text{CH}(7)$ und $\text{CH}(8)$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190,20) Ber. C 69,49 N 5,29% Gef. C 69,66 N 5,26%

190 mg (1 mmol) **28**-Anhydrid wurden in 4 ml einer 20proz. methanolischen NaOH-Lösung 2 Std. bei 30° gerührt. Das Methanol wurde entfernt und die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert; 160 mg **28** kristallisierten aus, Smp. 215–217°. – IR. (KBr): u.a. 1690, 1411, 1300, 1249, 1241, 910, 867, 772, 747, 720, 698. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,52–1,76 und 2,32–2,55/2 $\times$ *m*, $\text{CH}_2(3)$ und $\text{CH}_2(4)$; 1,32 (fein gespalten) und 1,94/2 $\times$ *d* ($J = 9$), $\text{CH}_2(9)$; 2,75/*m*, $\text{CH}(1)$ und $\text{CH}(6)$; 6,02/*m*, $\text{CH}(7)$ und $\text{CH}(8)$; 11,8/*bs*, $-\text{COOH}$.

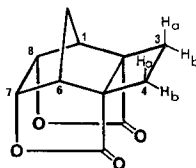
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (208,22) Ber. C 63,45 H 5,81% Gef. C 63,33 H 5,98%

endo-*Bromlacton* **29**. Zu einer Suspension von 208 mg (1 mmol) **28** in 5 ml CH_2Cl_2 wurde 175 mg (1,1 mmol) Brom bei 20° gegeben und 18 Std. gerührt. Die Kristalle (247 mg, 86%), die unlöslich blieben, waren reines **29**, Smp. 225° (Zers.). – IR. (KBr): u.a. 1794, 1708, 1318, 1051, 996, 833, 780, 679. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,6–2,6/*m*, $\text{CH}_2(3)$, $\text{CH}_2(4)$ und $\text{CH}_2(9)$; 2,68/*bs*, $\text{CH}(6)$; 3,22/*bd* ($J_{1,8} = 5,0$), $\text{CH}(1)$; 4,06/*d* ($J_{6,7\text{endo}} = 2$, $J_{7\text{endo},8} \approx 0$), $\text{CH}(7)_{\text{endo}}$; 4,82/*d*, $\text{CH}(8)$. Einstrahlen bei 4,82 ppm ändert das Dublett bei 3,22 ppm zu einem breiten Singulett, hat aber keinen Einfluss auf das Dublett bei 4,06 ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (288,14) Ber. C 45,92 H 3,82 Br 27,70% Gef. C 45,81 H 3,94 Br 27,50%

endo-*Jodlacton* **30**. Zu einer Suspension von 208 mg (1 mmol) **28** in 4 ml Wasser gibt man tropfenweise eine ges. Lösung von NaHCO_3 , bis alles **28** gelöst ist. Dann tropft man eine Lösung von 5 g J_2 und 10 g KJ in 30 ml H_2O zu, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt. Man säuert mit verd. HCl an (pH 2), filtriert die ausgefallenen Kristalle von **30** (273 mg, 82%) ab und wäscht gut mit 5proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung aus, Smp. 222–224°.

Bis-endo-*lacton* **31**. 58 mg (0,2 mmol) **29** wurden in 3 ml 2*N* NaOH gelöst und die Lösung 10 Min. bei 80° gerührt. Nach der Abkühlung gab man konz. HCl hinzu und filtrierte nach 24 Std.

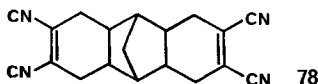


31

36,5 mg (89%) Kristalle von **31** ab. Smp. 318–319°. – IR. (KBr): u.a. 1798, 1780, 1334, 1160, 1082, 1010, 868, 810. – NMR. (CD_3SOCD_3): 1,94/*m* ($J_{3a,3b} = 13,9$, $J_{3a,4b} = 11,7$, $J_{3a,4b} = 6,5$), $\text{CH}(3)_a$ und $\text{CH}(4)_a$; 2,06 und 2,30/2 $\times$ *d* $\times$ *t* ($J_{\text{gem}} = 13,0$, $J_{1,9} = J_{6,9} = 1,4$), $\text{CH}_2(9)$; 2,38/*m* ($J_{3b,4b} = 10,3$), $\text{CH}(3)_b$ und $\text{CH}(4)_b$; 3,27/*m*, $\text{CH}(1)$ und $\text{CH}(6)$; 4,65/*m*, $\text{CH}(7)$ und $\text{CH}(8)$. Einstrahlen bei 4,65 ppm entkoppelt das quasi-Sextett bei 3,27 ppm zu einem quasi-Triplett. – MS.: u.a. 206(M^+), 177, 149, 121, 93, 91, 77. Die analoge Behandlung von **30** mit Base ergab **31** in einer Ausbeute von 77%.

endo-4,5- (**34**) und exo-4,5-Dicyanotricyclo[6.2.1.0^{3,7}]undeca-4,9-dien (**35**). Eine Lösung von 26 g (0,25 mol) **3**, 69 g (0,75 mol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 2 g Hydrochinon in 200 ml Benzol wurde im Rührautoklaven 12 Std. auf 150° erhitzt. Das Benzol wurde abdestilliert, der dunkle Rückstand in 600 ml Äther gelöst und 1,8 g einer unlöslichen kristallinen Verbindung³⁹⁾

³⁹⁾ Diese Substanz konnte aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ umkristallisiert werden. Smp. 255° (Zers.), Ausbeute 2,4%. Nach IR. (2220 cm^{-1} , ungesätt. CN), UV. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} = 237 \text{ nm}$, $\epsilon = 22000$), NMR. (keine olefinischen Protonen) und MS. ($M^+ = 300$) handelt es sich um 4,5,11,12-Tetracyanotetra-



78

cyclo[6.6.1.0^{2,7}.0^{9,14}]pentadeca-4,11-dien (**78**), d.h. ein 2:1-Cycloaddukt des Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens mit **32**. Die Konfiguration dieser Verbindung wurde nicht näher untersucht.

abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde 3mal mit 200 ml ges. Na_2CO_3 -Lösung, 2mal mit 100 ml Wasser extrahiert, mit MgSO_4 getrocknet und destilliert. Fraktion mit Sdp. 110–130° bei 0,04 Torr ergab 38,7 g (79%) eines Gemisches von 1:1-Cycloaddukten **34** und **35** vom Smp. 76–83°. Die Stereoisomeren **34** und **35** sind mit den üblichen Methoden nicht trennbar, eine schwache Trennung ($\Delta\text{Rf} = 0,06$) konnte an Kieselgel-Dünnschichtplatten mit AgNO_3 -Zusatz⁴⁰) beobachtet werden. Das Verhältnis von **34**:**35** ca. 24:76 wurde aus den Resultaten der UV.-Bestrahlung (siehe weiter) ermittelt.

UV.-Bestrahlung. Eine Lösung von 9,0 g **34**+**35** in 1,7 l Aceton wurde unter Stickstoff in einem zylindrischen Gefäß mit magnetischem Rührer und einem zentral angeordneten Brenner bestrahlt⁴¹), bis kein **34** mehr im DC.⁴⁰) nachgewiesen werden konnte (ca. 18 Std.). Die Lösung wurde dann im Vakuum eingengt und der Rückstand an einer Säule chromatographisch mit Hex/Ee 9:1 getrennt. Die Aufarbeitung der Eluate ergab 6,1 g (68%) reines **35** (DC.: Rf = 0,85); Smp. 84–85° (aus Hexan/ CH_2Cl_2). – IR. (KBr): u.a. 3062, 2980, 2953, 2220, 1618, 1465, 1433, 1324 und 703. – UV. (CH_3OH): 234 (8960). – NMR. (CDCl_3): 1,4–2,2/bm, 6H; 2,55–2,8/m, CH_2 (3) + CH_2 (6); 6,04/ab, 2 olef. H. – MS.: u.a. 196 (M^+), 105, 91, 66 (Basis-Pik).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (196,25) Ber. C 79,57 H 6,16 N 14,27% Gef. C 79,39 H 6,28 N 14,30% und 2,1 g (26%) 4,5-Dicyanopentacyclo-[6.2.1.0^{2,7}.0^{4,10}.0^{5,9}]undecan (**36**) (DC.: Rf = 0,55), Smp. 130,5–131° (aus Hexan/Aceton). – IR. (KBr): u.a. 2994, 2962, 2882, 2238, 1440 und 1283. – UV. (CH_3OH): keine Absorption bis 215 nm. – NMR. (C_6D_6): 0,71 + 1,16/2 $\times$ bd ($J = 11$), CH_2 (11); 1,13–1,43/2 $\times$ d ($J = 12,5$), CH_2 (3) + CH_2 (6); 1,73/m, CH (2) + CH (7); 1,87/m, CH (1) + CH (8); 2,57/m, CH (9) + CH (10). Bestrahlung bei 1,87 ppm machte $\text{W}^{1/2}$ der Dublett-Signale bei 0,71 + 1,16 deutlich schmaler. – MS.: u.a. 196 (M^+), 92, 66 (Basis-Pik).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (196,25) Ber. C 79,57 H 6,16 N 14,27% Gef. C 79,71 H 6,11 N 14,03%

3,4-Dicyanobicyclo[4.3.0]non-3-en (37). Eine Lösung von 5,2 g (0,05 mol) **3**, 6,8 g (0,1 mol) Cyclopenten und 0,3 g Hydrochinon in 30 ml Benzol wurde im Autoklaven 16 Std. bei 135° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde 3mal mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und mit 20 ml Wasser extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Aus dem rohen Reaktionsgemisch wurde das Hauptprodukt durch Säulenchromatographie mit Bzl/Ee 9:1 (DC.: Rf = 0,8) gewonnen und anschliessend im Kugelrohr bei 130–140° und 0,05 Torr destilliert. Die Ausbeute betrug 5,6 g (65%) **37**. – IR. (fl.): 2221, 1620 und 1426. – UV. (CH_3OH): 234 (9900), 245 (Sch) (6550). – NMR. (CDCl_3): 1,2–2,8/bm, alle H. – MS.: u.a. 172 (M^+), 87 (Basis-Pik), 68, 52.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (172,23) Ber. C 76,72 H 7,02 N 16,27% Gef. C 76,50 H 7,00 N 16,41%

2,3-Dicyano-1,4,4a,8b-tetrahydrofluoren (38). Eine Lösung von 31,2 g (0,3 mol) **3** in 116 g (1 mol) Inden wurde unter Stickstoff 4 Std. zum Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Inden wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 101–102°; 36,9 g (56%) **38**. – IR. (KBr): 2222, 1608, 1479, 1440, 773, 742. – UV. (CH_3OH): 216 (12600), 234 (9950), 261 (1460), 267 (1300), 274 (1170). – NMR. (CDCl_3): 2,0–3,5/m, alle cycloalif. Protonen; 7,20/m, arom. Protonen. – MS.: u.a. 220 (M^+), 116 (M^+ – **32**, Basis-Pik).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (220,28) Ber. C 81,78 H 5,49 N 12,71% Gef. C 81,57 H 5,60 N 12,69%

8,9-Dicyano-6b,7,10,10a-tetrahydrofluoranthren (39). Eine Lösung von 20,8 g (0,2 mol) **3** und 30,5 g (0,2 mol) Acenaphtylen in 60 ml *p*-Xylol wurde unter Stickstoff 48 Std. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle von **39** ab. Smp. 219–220° (aus Aceton); 34,3 g (77%). – IR. (KBr): 2220, 1620, 1598, 826, 809, 781. – UV. (CH_3CN): 224 (12200), 245 (6850), 252 (Sch) (6000), 288 (6550). – NMR. ($\text{DMSO}-d_6$): 2,83/m, CH_2 (7) + CH_2 (10), 4H; 4,03/m, CH (6b) + CH (10a), 2H; 7,25–7,65/m, 6 arom. Protonen. – MS.: u.a. 256 (M^+), 227, 203, 165, 152 (M^+ – **32**, Basis-Pik).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (256,31) Ber. C 84,35 H 4,72 N 10,93% Gef. C 84,30 H 4,98 N 10,67%

1,2-Dicyanocyclohexen (40). 5,2 g (0,05 mol) **3**, 14 g (0,5 mol) Äthylen, 0,3 g Hydrochinon und 50 ml Benzol wurden im Autoklaven 16 Std. bei 135° gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum

⁴⁰) Für die DC. dienten Platten mit einer Schicht, die aus 30 g Kieselgel H Merck, 80 ml 1% AgNO_3 in H_2O und 3 g Leuchtpigment hergestellt wurde. Als Fließmittel wurde ein Gemisch von 40% Benzol, 40% Ligroin, 16% Dioxan, 2% Essigsäure und 2% Methanol benutzt.

⁴¹) Die Bestrahlung wurde bei 15° ausgeführt. Die Lichtquelle war ein Hg-Hochdruckbrenner Q 81, 70 W (Quarzlampen GmbH., Hanau) in einem doppelwandigen Quarzfinger.

eingengt und aus dem Rückstand wurden durch Säulenchromatographie mit Bzl/Ee 9:1 3,85 g (58%) **40** (DC.: Rf = 0,78), Smp. 96,5–98° (Lit. [59]: 96°). – IR. (KBr): u.a. 2218 (ungesätt. CN); und 1,06 g (20,5%) von **32**-Dimer **49** (DC.: Rf = 0,50) isoliert.

1,2-Dicyano-4,5-trans-dichlorcyclohexen (41). 5,2 g (0,05 mol) **3**, 48,5 g (0,05 mol) *trans*-1,2-Dichloräthylen, 0,3 g Hydrochinon und 20 ml Benzol wurden 16 Std. bei 135° im Autoklaven gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingengt und das Reaktionsgemisch wurde an einer Säule mit Bzl/Ee 9:1 chromatographisch getrennt. Es wurden nacheinander folgende Substanzen isoliert: a) 0,73 g (8%) **41** (DC.: Rf = 0,88), Smp. 154–155°. – IR. (KBr): u.a. 2221, 1633, 1416, 1246, 909, 763, 709 cm⁻¹. – UV. (CH₃OH): 231 (11200), 241 (Sch) (7400). – NMR. (CF₃COOH): 3,12/*q* (*AB*) × *m* (*J*_{gem} = 17,2), CH₂(3) + CH₂(6); 4,36/*m* (*ABX*). Auch die Spektren in Aceton-d₆ und DMSO-d₆ enthalten 3 Paare äquivalente Protonen. – MS.: u.a. 200/202 (*M*⁺), 129 (*M*⁺ – HCl, – Cl; Basis-Pik).

C₈H₆Cl₂N₂ Ber. C 47,79 H 3,01 Cl 35,27 N 13,94%
(201,06) Gef. „ 47,58 „ 2,93 „ 35,14 „ 14,07%

b) 0,32 g (3,5%) Phthalonitril (IR. und Mischsmp. mit authentischer Verbindung); und c) 0,9 g (17,3%) von **32**-Dimer **49** (DC.: Rf = 0,50).

1,2-Dicyano-4-*n*-butyloxy-cyclohexen (42). 5,2 g (0,05 mol) **3**, 12 g (0,12 mol) Butylvinyläther, 0,3 g Hydrochinon und 50 ml Benzol wurden 16 Std. bei 155° in Autoklaven gerührt. Die säulenchromatographische Trennung mit Benzol als Fließmittel und anschliessende Kugelrohr-Destillation der Hauptfraktion bei 120°/0,01 Torr ergab 2,90 g (28%) von **42** (DC.: Rf = 0,67). – IR. (fl.): 2224, 1423, 1096. – UV. (CH₃OH): 235 (11000). – NMR. (CDCl₃): 0,90/*t* (*J* = 6,5), CH₃; 1,2–2,1/*m*, CH₂(5) und CH₂ in *n*-Butylgruppe; 2,50/*m*, CH₂(3) und CH₂(6); 3,41/*t*, CH₂–O–; 3,68/*m*, CH(4). – MS.: u.a. 204 (*M*⁺), 148, 131, 105, 104, 78, 63.

C₁₂H₁₆N₂O (204,28) Ber. C 70,55 H 7,90 N 13,71% Gef. C 70,40 H 8,09 N 13,68%

1,2-Dicyano-4,5-diphenylcyclohexen (43). Eine Lösung von 5,2 g (0,05 mol) **3** und 9 g *trans*-Stilben in 25 ml *p*-Xylol wurden 24 Std. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte 1,8 g Stilben aus. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Benzol als Fließmittel getrennt. Die Hauptfraktion ergab 4,44 g **43** (32,2%), Smp. 189–190° (aus Äthanol) von **43** (DC.: Rf = 0,80). – IR. (KBr): 2220, 1620, 1605, 1494, 1456, 1427, 760, 696. – UV. (CH₃OH): 214 (17100), 231–232 (13000). – NMR. (CDCl₃): 2,6–2,9/*m*, CH₂(3) und CH₂(6); 2,95–3,3/*m*, CH(4) und CH(5); 6,85–7,3/*m*, 10 arom. H. – MS.: u.a. 284 (*M*⁺), 180 (*M*⁺ – **32**), 104, 91 (Basis-Pik).

C₂₀H₁₆N₂ (284,36) Ber. C 84,48 H 5,68 N 9,85% Gef. C 84,39 H 5,77 N 9,82%

1,2-Dicyano-4-(2'-pyridyl)-cyclohexen (44). Eine Lösung von 5,2 g (0,05 mol) **3**, 5,78 g (0,055 mol) 2-Vinylpyridin und 0,3 g Hydrochinon in 20 ml *p*-Xylol wurde unter Stickstoff 48 Std. bei 135° gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels fielen ölige, dunkle Kristalle aus, die durch mehrmalige Kristallisation aus Äther mit Aktivkohle gereinigt wurden. Weisse Nadeln, Smp. 109–110°; 0,52 g (5%). – IR. (KBr): 2221, 1596, 1436, 1148, 994, 791, 759. – UV. (CH₃OH): 233 (14900), 262 (5040), 268 (3640). – NMR. (CDCl₃): 1,7–2,1/*m*, CH₂(5); 2,5–2,9/*m*, CH₂(3), CH₂(6) und CH(4); 7,0/*m*, H(3') + H(5'); 7,5/*m*, H(4'); 8,38/*m*, H(6'). – MS.: u.a. 209 (*M*⁺), 194, 181, 169, 79.

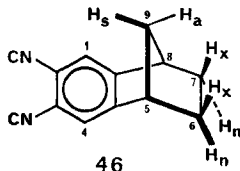
C₁₃H₁₁N₃ (209,25) Ber. C 74,62 H 5,30 N 20,08% Gef. C 74,58 H 5,40 N 19,77%

4,5-Dicyanotricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-en (45). Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) des Stereoisomeren-Gemisches **34** + **35** (Smp. 76–83°) wurde in 600 ml Äthanol in Gegenwart von 2,0 g 5% Pd/C bei 1 Atm. bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden 19,2 g (97%) weisse Blättchen (aus Äthanol) von **45** (Stereoisomeren-Gemisch) isoliert. Smp. 102–110° – IR. (KBr): 2220, 1604, 1460, 1328, 1305, 1190, 688, 639. – UV. (CH₃OH): 238 (11100). – MS.: u.a. 198 (*M*⁺), 94, 68, 66 (Basis-Pik).

C₁₃H₁₄N₂ (198,26) Ber. C 78,75 H 7,12 N 14,13% Gef. C 78,59 H 7,00 N 14,15%

2,3-Dicyano-5,8-methano-6,7-dihydronaphtalen (46). Eine Suspension von 9,9 g (0,05 mol) **45** und 2,5 g 10% Pd/C in 80 ml Dimethylmaleinat wurde 16 Std. unter Stickstoff bei 200° gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und eingengt. Umkristallisieren des Rückstandes aus Hexan/CH₂Cl₂ ergab 8,2 g (83%) **46**, Smp. 139–140°. – IR. (KBr): 2231, 1608, 1291, 1111, 900, 518. – UV. (CH₃OH): 257 (8600), 283 (1580), 289 (1000), 295

(1000). – NMR. (CDCl_3): 1,31/*m*, $\text{CH}(6)_n$ und $\text{CH}(7)_n$; 1,78/*d* $\times t$ ($J_{5(8)}$, $9_a = 1,4$; $J_{9_a, 9_s} = 9,5$), $\text{CH}(9)_a$; 1,98/*m* ($J_{5(8)}$, $9_s = 1,8$), $\text{CH}(9)_s$; 2,20/*m*, $\text{CH}(6)_x$ und $\text{CH}(7)_x$; 3,58/*m*, $\text{CH}(5)$ und $\text{CH}(8)$;



7,66/*s*, $\text{CH}(1)$ und $\text{CH}(4)$. Einstrahlen bei 3,58 ppm entkoppelt das Dublett von Tripletten bei 1,78 ppm zu einem Dublett und das Multiplett bei 1,98 ppm zu einem Dublett von Tripletten mit einer «Zick-zack» W-Kopplungsbeziehung über vier Einfachbindungen $^4J_{9s, 6(7)n} = 2,2$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (194,23) Ber. C 80,42 H 5,19 N 14,42% Gef. C 80,22 H 5,30 N 14,30%

2,3-Dicyanofluoren (47). Eine Suspension von 22,0 g (0,1 mol) **38** und 6 g 10% Pd/C in 100 ml Dimethylmaleinat wurde 7 Std. unter Stickstoff bei 200° gerührt. Aufarbeitung wie bei **46** ergab 12,15 g (56%) **47**, Smp. 232–233° (aus Aceton). – IR. (KBr): u.a. 2227, 1608, 1455, 1396, 770, 732 cm^{-1} . – UV. (CH_3OH): 223 (28200), Schulter 241 (24000), 247 (27400), 298 (22000). – NMR. (CDCl_3): 4,08/*s*, CH_2 ; 7,3–7,6/*m*, H(5), H(6), H(7), H(8); 8,0+8,2/2 $\times$ *s*, H(1) und H(4). – MS.: u.a. 216 (M^+ , Basis-Pik), 189, 188, 108.

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2$ (216,24) Ber. C 83,31 H 3,73 N 12,95% Gef. C 83,14 H 3,90 N 12,69%

8,9-Dicyanofluoroanthren (48). Eine Lösung von 12,3 g (0,05 mol) **39** und 23,9 g (0,105 mol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon in 150 ml Benzol wurde 48 Std. unter Stickstoff beim Sieden gehalten. Darauf wurde 300 ml Benzol zugegeben, filtriert, mit Aktivkohle behandelt und eingengt. Umkristallisation des Rückstandes aus Chloroform gab 7,7 g (61%) gelbliche Nadeln von **48**, Smp. 289–290°. – IR. (KBr): 2223, 1608, 1460, 1421, 896, 823, 785, 534. – UV. (CH_3CN): 215 (27600), 234 (40400), 242 (40400), 260 (20300), 288 (19200), 299 (36300) 312 (5900), 321 (Sch) (4730), 327 (9300), 366 (12440), 382 (14600). – MS.: u.a. 252 (M^+ , Basis-Pik), 225, 126.

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2$ (252,28) Ber. C 85,69 H 3,20 N 11,10% Gef. C 85,72 H 3,14 N 11,09%

1,2,4-Tricyano-4-(1'-cyanovinyl)-cyclohexen (49). 4,14 g (0,04 mol) **3** wurden in 20 ml Mesitylen (Sdp. 165°) in Gegenwart von 0,15 g Hydrochinon 5 Std. bei 165° unter Stickstoff gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an einer Säule mit Bz/Ee 4:1 chromatographiert. Es wurden 2,65 g (64%) von **49** isoliert. Smp. 124,5–125° (aus Hexan/ CH_2Cl_2). – IR. (KBr): 3112, 2242, 2234, 1625, 1448, 1430, 1411, 971, 840. – UV. (CH_3OH): 229–230 (12800). – NMR. (CDCl_3): 1,90, 2,5 und 2,75/3 $\times$ *m*, 6 Cyclohexen-Protonen; 6,38/*s*, Vinyl- CH_2 . – MS. 208 (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4$ (208,23) Ber. C 69,28 H 3,89 N 26,91% Gef. C 69,31 H 3,90 N 26,99%

Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (50). Hergestellt aus **52** mit Methanol in Gegenwart von Triäthylamin in 93% Ausbeute. Sdp. 70–74°/0,06 Torr, Smp. 43,5–44° (Lit. [13]: 43,5–45°). – IR. (CHCl_3): 3030, 2958, 1724, 1640, 1439, 1304, 1136. – UV. (CH_3OH): 233 (10600). – NMR. (CDCl_3): 2,73/*s*, $\text{CH}_2(3)$ und $\text{CH}_2(4)$; 3,85/*s*, CH_3 ; (C_6D_6): 2,32/*s*; 3,48/*s*. – MS.: u.a. 170 (M^+), 139, 111, 83.

Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dialkylester (51). Hergestellt aus **52** mit Allylalkohol in Gegenwart von Triäthylamin in 94% Ausbeute. Sdp. 88–96°/0,12 Torr. – IR. (fl.): 1726, 1638. – UV. (CH_3OH): 233 (9500). – NMR. (CDCl_3): 2,68/*s*, CH_2 in Cyclobutenring; 4,71/*d*, $-\text{O}-\text{CH}_2$; 5,1–5,6/*m*, $-\text{CH}=\text{CH}_2$. – MS.: u.a. 181 (M^+ -Allyl), 165, 125, 69, 52.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222,24) Ber. C 64,85 H 6,35% Gef. C 64,67 H 6,19%

Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dichlorid (52). Eine Lösung von 28,4 g **56** in 150 ml Thionylchlorid wurde 4 Std. zum Sieden erhitzt. Destillation ergab 32,8 g (87%) **52**, Sdp. 61–63°/0,12 Torr (Lit. [13]: 65°/1 Torr). – IR. (fl.): 1778, 1613, 1159, 1052, 917, 852, 792. – UV. (CH_3CN): 258 (9700). – NMR. (CDCl_3): 2,87/*s*, $\text{CH}_2(3)$ und $\text{CH}_2(4)$. – MS.: u.a. 178/180 (M^+), 143/145, 115/117, 87/89, 51.

2,3-Dicyanobutadien-1,3 (32). 52 g (0,5 mol) **3** wurde während 150 Min. bei 0,02 Torr durch ein Glasrohr (Länge 25 cm, innerer Durchmesser 2,4 cm), das mit zylindrischen Glasspiralen (3 × 6 mm) gefüllt und auf 385–395° geheizt war, destilliert. In einer gekühlten Vorlage sammelten sich 46,7 g weisse Kristalle. Sie wurden in sauerstofffreiem CH_2Cl_2 gelöst. Nach Filtration (0,64 g unlösliche Produkte) und Zugabe von Hexan zum Filtrat schieden sich 42,4 g (81,6%) weisse Nadeln von **32** mit Smp. 118–120° ab. – IR. (KBr): 3114, 2231, 1592, 1406, 1388, 1165, 960, 882. – UV. (CH_3OH): 226 (16800). – NMR. (CDCl_3): 6,28 + 6,40/2 × bs, 2 × 2H. – MS.: u.a. 104 (M^+), 77 ($M^+ - \text{HCN}$), 52.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ (104,11) Ber. C 69,28 H 3,89 N 26,91% Gef. C 69,30 H 4,07 N 26,64%

2,3-Dicarbomethoxybutadien-1,3 (53). 34,0 g (0,2 mol) **50** wurde während 80 Min. bei 0,05–0,07 Torr durch eine auf 380° geheizte Kolonne (vgl. Herstellung von **32**) destilliert. In der gekühlten Vorlage schied sich 29,2 g (86%) eines weissen Öles ab, das nach NMR.-Spektrum mehr als 99% **53** enthielt. – IR. (fl.): 3126, 1748, 1638, 1588, 1190, 1124. – UV. (CH_3OH): Endabsorption 215 (5800). – NMR. (CDCl_3): 3,77/s, CH_3 ; 5,85 + 6,30/2 × d ($J_{\text{gem}} = 1,2$), 2 × CH_2 . – MS.: 170 (M^+).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (170,17) Ber. C 56,47 H 5,92 O 37,61% Gef. C 56,28 H 6,00 O 37,41%

2,3-Dicarballyloxybutadien-1,3 (54). 13,3 g (0,06 mol) **51** wurde während 120 Min. bei 0,06–0,07 Torr durch eine Kolonne (vgl. Herstellung von **32**) destilliert, die mit Porzellan-Satteln (ca. 5 × 5 mm) gefüllt und auf 390° geheizt war. In der gekühlten Vorlage schieden sich 11,6 g (87%) gelbliche Flüssigkeit ab, die nach NMR.-Spektrum mehr als 98% **54** enthielt. – IR. (fl.): 1757, 1669, 1642, 1462, 1280, 1131. – UV. (CH_3OH): Endabsorption 218 (2520). – NMR. (CDCl_3): 4,62/d × t, $-\text{O}-\text{CH}_2$; 5,0–5,5/m, Vinyl- CH_2 ; 5,6–6,2/m, CH; 5,80 + 6,29/2 × d ($J_{\text{gem}} = 1,4$), Butadien- CH_2 . – MS.: u.a. 181 ($M^+ - \text{Allyl}$), 91 (Basis-Pik).

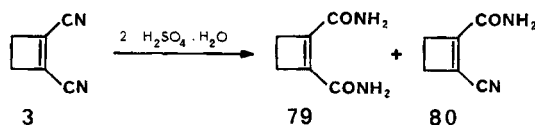
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222,24) Ber. C 64,85 H 6,35 O 28,79% Gef. C 64,63 H 6,24 O 28,64%

2,3-Dichlorformylbutadien-1,3 (55). 17,9 g (0,1 mol) **52** wurde während 2 Std. bei 0,8–1,0 Torr durch eine auf 380–400° geheizte Kolonne (vgl. Herstellung von **32**) destilliert. In der gekühlten Vorlage kondensierten 15,1 g (84%) **55** als gelbliche Flüssigkeit. – IR. (CHCl_3): u.a. 1750, 1611, 1415, 1389, 1280, 1193, 953, 862. – NMR. (CDCl_3): 6,28/s, 2H; 6,72/s, 2H.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ (179,0) Ber. C 40,23 H 2,25 Cl 39,60% Gef. C 39,98 H 2,30 Cl 39,90%

Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure (56) und **2-Cyanocyclobuten-1-carbonsäure (57)**. Eine Lösung von 104 g (1 mol) **3** und 240 ml 50proz. Schwefelsäure⁴²⁾ in 450 ml Dioxan wurde unter Stickstoff bei 90–95° so lange gerührt, bis kein **3** mehr durch DC. nachweisbar war (40 Std.). Darauf wurde auf 0° abgekühlt, das ausgefallene Salz abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat wurde mehrfach mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte über MgSO_4 getrocknet und der Äther dann abdestilliert. Der ölige, halbkristalline Rückstand wurde 3 Std. mit 500 ml siedendem Methylencchlorid extrahiert. Die in CH_2Cl_2 ungelöste Substanz wurde in siedendem Wasser gelöst und Aktivkohle zugesetzt. Nach dem Filtrieren und Abkühlen fielen 31,8 g (22,4%) weisse Kristalle

⁴²⁾ Die Hydrolyse **3** → **56** + **57** wurde im Detail studiert. Keine isolierbaren Produkte lieferten die Versuche mit H_3PO_4 und KOH. Die Hydrolyse in 37proz. HCl bei 100° ergab 19% **56** neben nicht identifizierten, öligen Substanzen. Die Hydrolyse mit Schwefelsäure-monohydrat ergab das Diamid der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **79** (42% Ausbeute), Smp. 250–252° aus



Äthanol (Lit. [7]: 240–250°, IR. und NMR. vgl. dort); MS.: u.a. 140 (M^+), 97; und das Amid der 2-Cyanocyclobuten-1-carbonsäure **80** (19% Ausbeute), Smp. 192–193° (aus Äthanol). – IR. (KBr): 2222, 1670, 1641, 1374, 1258, 694. – UV. (CH_3OH): 234 (13600). – NMR. ($\text{DMSO}-d_6$): 2,68/s, 2 × CH_2 ; 7,58/bs, NH_2 . – MS.: u.a. 122 (M^+), 104, 78, 52.

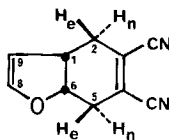
$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (122,13) Ber. C 59,02 H 4,96 N 22,94% Gef. C 58,79 H 4,99 N 23,02%

von **56** aus, Smp. 183–185° (Zers.) (Lit. [13]: 178–178,5°, IR. und UV. vgl. dort). – NMR. (DMSO- d_6): 2,56/s, CH_2 ; 12,4/bs, COOH .

Der CH_2Cl_2 -Extrakt wurde mit Aktivkohle behandelt, auf 100 ml eingengt und mit Hexan versetzt, worauf **57** (37,2 g, 38,5%) auskristallisierte. Smp. 123–124°. – IR. (KBr): 2220, 1691, 1639, 1623, 1238, 766. – UV. (CH_3OH): 235 (10850). – NMR. (DMSO- d_6): 2,68/s, CH_2 . – MS.: u.a. 123 (M^+), 78, 65, 52.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (123,11) Ber. C 58,54 H 4,10 N 11,38% Gef. C 58,70 H 4,27 N 11,41%

3,4-Dicyano-7-oxabicyclo[4.3.0]nona-3,8-dien (58). Eine Lösung von 5,2 g (0,05 mol) **32** und 0,3 g Hydrochinon in 70 ml frisch destilliertem Furan wurde unter Stickstoff 16 Std. bei 120° im Autoklaven gerührt. Nach Behandlung mit Aktivkohle und Entfernung des überschüssigen Furans wurden die abgeschiedenen Kristalle im Hochvakuum sublimiert und aus Hexan/ CH_2Cl_2 umkristallisiert. 4,2 g (49%), Smp. 74,5–75°. – IR. (KBr): 2221, 1632, 1444, 1425, 1247, 1150, 1053, 828, 726. – UV. (CH_3OH): 236 (9450), 239 (9250), 247 (7050). – NMR. (CDCl_3): 2,44/d



58

($J_{1,2n} = J_{1,2e} = 4,4$), $\text{CH}_2(2)$; 2,53/d $\times m$ ($J_{5e,5n} = 16,0$), $\text{CH}_e(5)$; 2,93/d $\times d$ ($J_{5n,6} = 3,2$), $\text{CH}_n(5)$; 3,48/m, $\text{CH}(1)$; 4,82/d $\times d$ ($J_{8,9} = 3,0$; $J_{1,9} = 2,5$), $\text{CH}(9)$; 5,03/d $\times d \times d$ ($J_{1,6} = 10,0$, $J_{5e,6} = 0,4$), $\text{CH}(6)$; 6,31/d $\times d$ ($J_{1,8} = 2,2$), $\text{CH}(8)$. Alle Kopplungsbeziehungen wurden durch Doppelresonanzexperimente bestätigt. – MS.: u.a. 172 (M^+), 68 ($M^+ - 32$, Basis-Pik).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (172,19) Ber. C 69,76 H 4,68 N 16,27% Gef. C 69,73 H 4,79 N 16,31%

5-exo-Cyano-5-endo-(1'-cyanovinyl)-(60) und **5-endo-Cyano-5-exo-(1'-cyanovinyl)-bicyclo[2.2.1]hept-7-en (61)** und **3,4-Dicyano-bicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (62)**. Eine Lösung von 5,2 g (0,05 mol) **32** und 6,6 g (0,1 mol) Cyclopentadien in 40 ml Methylenchlorid wurde 20 Std. bei 0° gerührt. Im DC. wurde nur eine neue Spur beobachtet, mit schwacher Andeutung einer Trennung. Das Rohprodukt wurde schnell an einer Säule mit Bzl/Ae 9:1 von dimeren und polymeren Cyclopentadienen befreit und als dickflüssiges Öl der relativen Zusammensetzung von ca. 66% **60**, 18% **61** und 16% **62**²³ isoliert (7,8 g; 91%). Die ersten Substanz-Eluate waren angereichert an **60** (Verunreinigungen nach NMR.: ca. 5% **61** und 8% **62**). – NMR. (CDCl_3) von **60**: 1,5–1,95/m, $\text{CH}_2(7)$ und $\text{CH}(6)_{\text{endo}}$; 2,42/d $\times d$ ($J_{\text{gem}} = 13$, $J_{1,6\text{exo}} = 3,5$), $\text{CH}(6)_{\text{exo}}$; 3,08 und 3,38/2 $\times m$, $\text{CH}(1)$ und $\text{CH}(4)$; 5,95 und 6,30/2 $\times m$, $\text{CH}(2)$ und $\text{CH}(3)$; 6,03 und 6,07/2 $\times s$, >C=CH_2 .

Das rohe Produktgemisch wurde 40 Min. auf 105° unter Stickstoff erwärmt, wobei eine quantitative Cope-Umlagerung **60** $\rightarrow$ **62** stattfand. Längeres Erhitzen änderte nichts an dem ca. 18:82 Verhältnis von **61** zu **62**. Nach dem Abkühlen kristallin ausgefallenes **62** wurde bei –70° aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. 5,4 g (63,5%), Smp. 48–48,5°. – IR. (CHCl_3): u.a. 3058, 3020, 2940, 2900, 2830, 2222, 1626, 1608, 1445, 1430, 1358, 1002, 708, 659. – UV. (CH_3OH): 234 (10400). – NMR. (CDCl_3): 1,9–3,4/m, alle gesät. H; 5,6–5,8/2 $\times m$, $\text{CH}(7)$ und $\text{CH}(8)$. – MS.: u.a. 170 (M^+), 155, 142, 129, 115, 102, 89, 79, 77, 66 (Basis-Pik).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (170,22) Ber. C 77,61 H 5,92 N 16,47% Gef. C 77,77 H 6,05 N 16,63%

Der flüssige Rückstand wurde nach dem Abfiltrieren von **62** an einem grossen Überschuss von Kieselgel (1:200) mit Bzl/Ee 9:1 chromatographiert. Die letzten Substanz-Eluate enthielten **61** (verunreinigt mit 12% **62**). – NMR.: 1,4–2,0/m, $\text{CH}_2(7)$ und $\text{CH}(6)_{\text{endo}}$; 2,27/d $\times d$ ($J_{\text{gem}} = 13$, $J_{1,6\text{exo}} = 3,5$), $\text{CH}(6)_{\text{exo}}$; 2,95 und 3,28/2 $\times m$, $\text{CH}(1)$ und $\text{CH}(4)$; 6,05 und 6,45/m, $\text{CH}(2)$ und $\text{CH}(3)$; 6,21 und 6,28/2 $\times d$ ($J_{\text{gem}} \sim 1,5$), >C=CH_2 .

Hydrierung 62 $\rightarrow$ 37. Eine Lösung von 0,65 g **62** in 30 ml Äthanol wurde in Gegenwart von 60 mg 5proz. Pd/C bei 25° in 21 Min. hydriert. IR.- und NMR.-Spektren des isolierten Öles waren identisch mit denen von **37**.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Belluš & C. D. Weis, *Tetrahedron Letters* 1973, 999.
- [2] a) E. C. Coyner & W. S. Hillman, *J. Am. chem. Soc.* 71, 324 (1949); b) Y. M. Slobodin & A. P. Khitrov, *Ž. obšč. Chim.* 33, 2819 (1963); c) Brit. Pat. 897 275 (1962), Du Pont; d) U.S. Pat. 3 265 723 (1966), Du Pont; e) U.S. Pat. 3 202 697 (1965); 3 275 675 (1966); 3 314 910 (1967) Standard Oil Co.; f) Deutsch. Pat. 1 081 008 (1960); 1 089 754 (1961); 1 103 330 (1961) Knapsack-Griesheim AG; g) Fr. Pat. 1 397 085 (1965) Knapsack-Griesheim AG; h) Holl. P. Anm. 651 6357 (1965) BASF.
- [3] a) S. Hosaka & S. Wakamatsu, *Tetrahedron Letters* 1968, 219; b) Fr. Pat. 1 511 660 (1967) Toyo Rayon Co.; c) Brit. Pat. 1 068 230 (1967) VEB Chem. Werke Buna; d) U.S. Pat. 3 623 966 (1971) Phillips Petroleum Co.; e) J. A. Barltrop & H. A. J. Carless, *J. Am. chem. Soc.* 94, 1951 (1972).
- [4] a) U.S. Pat. 3 202 696 (1965) Standard Oil Co.; b) Holl. P. Anm. 640 7317 (1964), Knapsack-Griesheim AG.
- [5] U.S. Pat. 3 275 676 (1966) Standard Oil Co.
- [6] a) U.S. Pat. 3 314 910 (1967); b) U.S. Pat. 3 361 722 (1968) Standard Oil Co.
- [7] H. Prinzbach und H.-D. Martin, *Chimia* 23, 37 (1969).
- [8] E. Lustig, *J. chem. Physics* 37, 2725 (1962).
- [9] H.-D. Scharf & F. Korte, *Ber.* 98, 764 (1965).
- [10] a) J. G. Martin & R. K. Hill, *Chem. Rev.* 61, 537 (1961); b) J. Sauer, *Angew. Chem.* 79, 76 (1967); c) S. Seltzer, *Adv. Alicyclic Chemistry* 2, 1 (1968); d) H. Wollweber, «Diels-Alder Reaktion», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, S. 8.
- [11] E. Vogel, O. Roos & K.-H. Disch, *Liebigs Ann. Chem.* 653, 55 (1962).
- [12] D. Belluš, H.-C. Mez & G. Rihs, Publikation in Vorbereitung.
- [13] F. B. Kipping & J. J. Wren, *J. chem. Soc.* 1957, 1733.
- [14] D. Belluš, G. Helferich & C. D. Weis, *Helv.* 54, 463 (1971).
- [15] a) J. Sauer & J. Kredel, *Tetrahedron Letters* 1966, 731; b) cf. [10 d], S. 118.
- [16] a) D. Ginsburg, *Accounts Chem. Res.* 2, 121 (1969); b) D. Ginsburg, *ibid.* 5, 249 (1972).
- [17] a) R. R. Fraser, *Canad. J. Chemistry* 40, 78 (1962); b) R. R. Sauers & P. E. Sonnet, *Chemistry and Ind. (London)*, 1963, 786; c) Y. E. Rhodes, P. E. Schueler & V. G. Difate, *Tetrahedron Letters* 1970, 2073; d) Y. Kobuke, T. Fueno & J. Furukawa, *J. Am. chem. Soc.* 92, 6548 (1970); L. A. Paquette & R. W. Houser, *ibid.* 93, 4522 (1971); f) R. M. Magid & S. E. Wilson, *J. org. Chemistry* 36, 1775 (1971).
- [18] J. A. Pople, *J. chem. Physics* 37, 60 (1962).
- [19] a) R. Noyori, private Mitteilung, 1973; b) R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi & H. Takaya, *J. Am. chem. Soc.* 95, 1674 (1973).
- [20] a) M. A. Battiste, *Tetrahedron Letters* 1964, 3795; b) J. E. Baldwin & R. K. Pinschmidt, Jr., *J. Am. chem. Soc.* 92, 5247 (1970).
- [21] J. Bordner & G. H. Wahl, Jr., *J. org. Chemistry* 36, 3630 (1971).
- [22] a) C. D. Poulter, R. S. Boikess, J. I. Brauman & S. Winstein, *J. Am. chem. Soc.* 94, 2291 (1972) und dort zitierte Referenzen; b) G. E. Voecks, P. W. Jennings, G. D. Smith & C. N. Caughlan, *J. org. Chemistry* 37, 1460 (1972); c) J. Haywood-Farmer, H. Malkus & M. A. Battiste, *J. Am. chem. Soc.* 94, 2209 (1972).
- [23] K. Tori & M. Ohtsuru, *Chem. Comm.* 1966, 886.
- [24] R. M. Coates & J. L. Kirkpatrick, *J. Am. chem. Soc.* 90, 4162 (1968).
- [25] K. C. Ramey & J. Messick, *Tetrahedron Letters* 1965, 4423.
- [26] a) R. U. Lemieux & J. D. Stevens, *Canad. J. Chemistry* 43, 2059 (1965); b) N. S. Bhacca, D. Horton & H. Paulsen, *J. org. Chemistry* 33, 2484 (1968).
- [27] C. H. Adams & K. MacKenzie, *J. chem. Soc. (C)*, 1969, 480.
- [28] a) C. C. Hinckley, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5160 (1969); b) J. K. M. Saunders & D. H. Williams, *Chem. Comm.* 1970, 422.
- [29] D. R. Eaton, *J. Am. chem. Soc.* 87, 3197 (1965).
- [30] H. L. Ammon, P. H. Mazzocchi, W. J. Kopecky, Jr., H. J. Tamburin & P. H. Watts, Jr., *J. Am. chem. Soc.* 95, 1968 (1973).
- [31] J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith & J. D. Roberts, *ibid.* 92, 7107 (1970).

- [32] *H. Stockmann*, J. org. Chemistry 26, 2025 (1961).
- [33] a) *R. C. Cookson & J. Dance*, Tetrahedron Letters 1962, 879; b) *E. Ciganek*, Tetrahedron Letters 1967, 3321; c) *R. C. Cookson, J. Dance & M. Godfrey*, Tetrahedron 24, 1529 (1968).
- [34] *D. Belluš*, Publikation in Vorbereitung.
- [35] *K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt & C. A. Kelly*, J. org. Chemistry 29, 801 (1964).
- [36] *W. Kirmse & K. H. Pook*, Angew. Chem. 78, 603 (1966).
- [37] a) *K. B. Wiberg & W. J. Bartley*, J. Am. chem. Soc. 82, 3796 (1963); b) *G. L. Closs, L. E. Closs & W. A. Böll*, J. Am. chem. Soc. 85, 3796 (1963); c) *M. A. Battiste*, Tetrahedron Letters 1964, 3795; d) *H. Lind & A. J. Deutschmann*, J. org. Chemistry 32, 326 (1967); e) *H. Monti & M. Bertrand*, Tetrahedron Letters 1970, 2591; f) *R. M. Magid & S. E. Wilson*, J. org. Chemistry 36, 1775 (1971); g) *R. Sustmann & G. Binsch*, Mol. Phys. 20, 9 (1971).
- [38] a) *M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Matiescu & C. D. Nenitzescu*, Rev. Roumaine Chim. 13, 505 (1968); b) *C. M. Anderson, J. B. Brenner, I. W. McCay & R. N. Warrenner*, Tetrahedron Letters 1968, 1585.
- [39] *S. J. Cristol, W. K. Seifert & S. B. Soloway*, J. Am. chem. Soc. 82, 2351 (1960).
- [40] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, Angew. Chem., Int. Ed. 8, 781 (1969).
- [41] a) *R. A. Grieger & C. A. Eckert*, J. Am. chem. Soc. 92, 7149 (1970); b) *K. Seguchi, A. Sera & K. Murayama*, Tetrahedron Letters 1973, 1585.
- [42] *H. Dürr & H. Kober*, Ber. 106, 1565 (1973) und dort zitierte Referenzen.
- [43] *H. Monti & M. Bertrand*, Tetrahedron Letters 1970, 2587.
- [44] *P. B. Sargeant*, J. Am. chem. Soc. 91, 3061 (1969).
- [45] *R. Mattes & S. Schroeblner*, Ber. 105, 3761 (1972).
- [46] *B. Bak, J. J. Led, L. Nygaard, J. Rastrup-Andersen & G. O. Sorensen*, J. Mol. Structure 3, 369 (1969).
- [47] a) *E. O. Schlemper & D. Britton*, Acta Cryst. (Copenhagen) 18, 419 (1965); b) *V. B. Carter & D. Britton*, *ibid.* B28, 945 (1972).
- [48] a) *L. L. McCoy*, J. Am. chem. Soc. 89, 1673 (1967); b) *E. M. Eyring, L. D. Rich, L. L. McCoy, R. C. Graham & N. Taylor*, Adv. Chem. Phys. 21, 237 (1971).
- [49] a) *R. Brescow, G. Ryan & J. T. Groves*, J. Am. chem. Soc. 92, 988 (1970); b) *M. A. Battiste & C. T. Sprouse*, Tetrahedron Letters 1969, 3165; c) *D. T. Longone & D. M. Stehouwer*, *ibid.* 1970, 1017; d) *M. A. Battiste & C. T. Sprouse*, *ibid.* 1970, 4661; e) *R. W. La Rochelle & B. M. Trost*, J. chem. Soc. D, 1970, 1353.
- [50] *C. M. Anderson, I. W. McCay & R. N. Warrenner*, Tetrahedron Letters 1970, 2735.
- [51] *R. Criegee*, Angew. Chem., Int. Ed. 7, 559 (1968).
- [52] *E. Vogel*, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958).
- [53] a) *R. M. Acheson, D. N. Wright & P. A. Tasker*, J. C. S. Perkin I, 1972, 2918 und dort zitierte Referenzen; b) *J. A. Hirsch & F. J. Cross*, J. org. Chemistry 36, 955 (1971); c) *D. N. Reinhoudt & C. G. Kouwenhoven*, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1232 und 1233; d) *G. Markl & H. Baier*, Tetrahedron Letters 1972, 4439; e) *D. N. Reinhoudt & C. G. Kouwenhoven*, *ibid.* 1972, 5203.
- [54] *K. Hafner & R. Fleischner*, Angew. Chem. 82, 217 (1970).
- [55] U.S. Pat. 2444882 (1948) und 2480961 (1949), U.S. Rubber Co.
- [56] U.S. Pat. 2870196 (1959), Du Pont.
- [57] *W. J. Bailey, R. L. Hudson & E. T. Yates*, J. org. Chemistry 28, 828 (1963).
- [58] cf. [10d], S. 77.
- [59] *G. E. Ficken & R. P. Linstead*, J. chem. Soc. 1952, 4846.
-