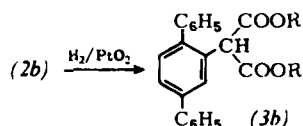
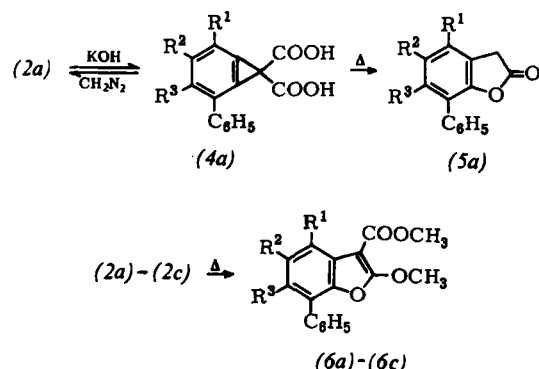


plett der aromatischen Protonen (20 H) (in CDCl₃, TMS als interner Standard).

Die Hydrierung von (2b) in Essigester mit PtO₂ als Katalysator lieferte den Terphenyl-malonester (3b) [δ = 3.37 ppm (6H, s); 4.98 ppm (1H, s); 7.2–7.8 (12H, m); 7.94 (1H, d)]. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Vogel et al.^[5], die Benzol-Derivate neben Cycloheptanen bei der katalytischen Hydrierung von Benzo-cyclopropen erhielten.



Der Diester (2a) läßt sich ohne Umlagerung zur Dicarbonsäure (4a) verseifen, die mit Diazomethan zu (2a) verestert werden kann. In Chinolin wird (4a) unter Decarboxylierung zu Tetraphenyl-cumaronon (5a) (IR: $\nu(\text{CO})$ 1820 cm⁻¹) umgelagert.



Erhitzt man (2a)–(2c) über den Schmelzpunkt, so isomerisieren sie zu den substituierten Benzofuranen (6a)–(6c) (vgl. [6]). Alle diese Reaktionen sind typisch für Benzo-cyclopropene.

Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylbenzocyclopropen-1,1-dicarboxylat (2a) und *Methyl-2-methoxy-4,5,6,7-tetraphenylbenzo[b]-furan-3-carboxylat* (6a)^[7]

1.40 g (2.6 mmol) (1a) wurden in 150 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Es wurde 15 min lang N₂ eingeleitet und dann die Lösung 90 min bestrahlt (Philips HPK 125 W, $\lambda \leq 280$ nm, Pyrex-Filter). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rötliches Öl, das in Methylenchlorid aufgenommen und mit Methanol versetzt wurde, wobei sich 1.13 g (85%) farblose Nadeln von (2a) vom Fp $\leq 175^\circ\text{C}$ abschieden [$\nu(\text{CO}) = 1755$ cm⁻¹; M⁺ = 510, m/e = 479 (M–OCH₃), 451 (M–COOCH₃)].

Erhitzte man 1.00 g (2a) wenig über den Schmelzpunkt, so erstarrte die Schmelze nach kurzer Zeit. Aus Methylenchlorid/Methanol wurden 0.92 g (92%) farblose Nadeln von (6a) (Fp = 227°C) erhalten.

Eingegangen am 10. April 1969

[Z 980]

[*] Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. L. Schrader
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] 15. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. – 14. Mitteilung: H. Dürr u. L. Schrader, Angew. Chem. 81, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 6 (1969).

[2] L. Schrader, Dissertation, Universität Saarbrücken 1969.

[3] H. Dürr u. L. Schrader, Z. Naturforsch., im Druck.

[4] G. Ege, Tetrahedron Letters 1963, 1667.

[5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

[6] G. L. Closs, Advances in alicyclic Chem. 1, 69 (1966).

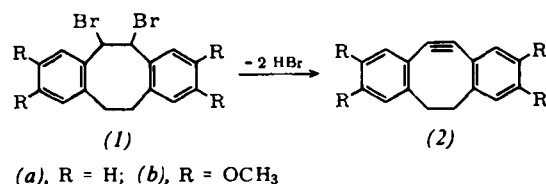
[7] Alle Verbindungen ergaben richtige Analysenwerte.

5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten

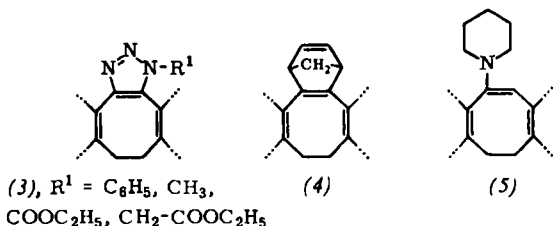
Von G. Seitz, L. Pohl und R. Pohlke^[*]

Es war zu erwarten, daß 5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten (2a) wegen seiner größeren klassischen Ringspannung weniger stabil als Cyclooctin^[1] und sehr reaktionsfähig sein sollte.

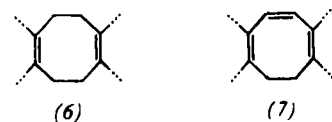
Wir haben (2a) und auch sein 2,3,8,9-Tetramethoxyderivat (2b) hergestellt und gefunden, daß insbesondere (2b) sehr beständig ist. Während sich (2a) bei Zimmertemperatur in einigen Tagen zersetzt, ist (2b) auch noch heute, drei Jahre nach seiner Herstellung, völlig unverändert. Die Verbindung ist zum Unterschied von dem nur kurze Zeit haltbaren Cyclooctin nicht ungewöhnlich reaktionsfreudig. Zwar werden erwartungsgemäß Azide, Cyclopentadien und auch Piperidin zu (3), (4) bzw. (5) addiert, doch ist im allgemeinen für diese Reaktionen Erwärmen erforderlich, während Cyclooctin mit Phenylazid spontan reagiert. Auch (2a) setzt sich bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit Phenylazid um.



Zur Herstellung von (2a) und (2b) wurden die 5,6-Dibromderivate (1a) bzw. (1b) mit einem Gemisch von Kaliumtert.-butanolat und N-Methylpiperazin dehydrobromiert.



Bei der katalytischen Hydrierung von (2b) mit Palladiumkatalysator werden zwei mol Wasserstoff unter Bildung des bekannten 5,6,11,12-Tetrahydro-2,3,8,9-tetramethoxydibenzo[a,e]cyclooctens (6)^[2] aufgenommen. Bricht man die Reaktion nach Aufnahme von einem mol Wasserstoff ab, so erhält man das ebenfalls beschriebene 5,6-Dihydro-2,3,8,9-tetramethoxydibenzo[a,e]cycloocten (7)^[2].



Die Dreifachbindung in (2) hat von 180° abweichende Bindungswinkel, die eine starke Ringspannung bewirken. Infolgedessen wird das aus Symmetriegründen strenge Übergangsverbot für die C≡C-Valenzschwingung im IR-Bereich aufgehoben, so daß z.B. (2b) eine schwache Bande bei 2155 cm⁻¹ zeigt. Daß es sich hierbei tatsächlich um die Schwingung der Dreifachbindung handelt, beweist das Ramanspektrum mit einer sehr starken Bande bei 2153 cm⁻¹. Sie ist verhältnismäßig breit und liegt langwelliger als beim Tolan (2220 cm⁻¹) – ebenfalls ein Hinweis auf erhöhte Ringspannungen infolge abgewinkelter Substituenten^[*1].

Auch das sehr langwellig verschobene UV-Spektrum vom Typ der Diphenylacetylenen^[3] [(2b): $\lambda_{\text{max}} = 332$ nm; $\epsilon = 28000$] kann nur in gleicher Weise gedeutet werden.

Weitere Beweise für die Struktur von (2) liefern NMR-(Varian HA-100) und Massenspektrum (LKB 9000). In (6)

und (7) zeigen die Methylenprotonen ein Singulett bei $\delta = 2.95$ bzw. 3.09 ppm, sind also magnetisch äquivalent, in (2b) dagegen zwei Multipletts bei $\delta = 2.35$ und 3.20 ppm mit $j_{\text{gem}} = 11$ Hz. Der Grund für die große chemische Verschiebung zwischen den geminalen Methylenprotonen ist in der starken Molekülverdrillung beim Übergang von (7) nach (2b) zu sehen, wodurch jeweils ein Proton in die Molekülebene des benachbarten Benzolringes zu liegen kommt, das andere dagegen in den Bereich oberhalb der $-C \equiv C$ -Bindung. Das Massenspektrum von (2b), bei 70 eV aufgenommen, deutet, analog zu den chemischen Befunden, auf eine ungewöhnliche Stabilität dieser Verbindung hin, da es im wesentlichen aus nur drei Liniengruppen besteht: M^+ bei $m/e = 324$ mit $\% \sum_{30} = 57$, $(M-15)$ mit $\% \sum_{30} = 10$ und M^{2+} mit $\% \sum_{30} = 7$. Molmasse und Bruchstückbildung untermauern erneut die vorgeschlagene Struktur.

5,6-Didehydro-11,12-dihydrodibenzo[a,e]cycloocten (2b)

Zu 32.6 g (0.1 mol) 5,6-Dihydro-2,3,8,9-tetramethoxydibenzo[a,e]cycloocten (7)^[2] in 325 ml Benzol tropft man unter Rühren 16 g (0.1 mol) Brom. Nach kurzer Zeit ist die Lösung praktisch farblos. Man destilliert das Benzol im Vakuum ab, löst den Rückstand in 800 ml Essigester und filtriert von einer geringen Menge eines roten Zersetzungsprodukts ab. Durch Kristallisieren in der Kälte werden 42.7 g (88%) (1b) vom $F_p = 173^\circ\text{C}$ erhalten.

Die Lösung von 15.6 g (0.4 mol) Kalium in 400 ml tert.-Butanol wird mit 150 g *N*-Methylpiperazin versetzt und mit 250 ml wasserfreiem Äther verdünnt. Dazu gibt man 48.6 g (0.1 mol) (1b) und rührt 3 Tage bei Zimmertemperatur. Das Reaktionsgemisch wird ohne Entfernung des Niederschlags im Vakuum völlig eingedampft und der Rückstand durch mehrmaliges Verreiben mit Wasser und Absaugen von Kaliumbromid befreit. Der im Vakuum getrocknete Rückstand ergibt nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril 21.2 g (65%) farblose Kristalle von (2b), $F_p = 221^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 21. März 1969 [Z 979]

[*] Dr. G. Seitz, Dr. L. Pohl und Dr. R. Pohlke
Chemische Forschung der E. Merck AG
61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250

[**] Dr. B. Schrader, Dortmund, danken wir für die Aufnahme des Ramanspektrums mit dem He-Ne-Laser-Ramanspektrographen Moritz.

[1] N. A. Domnin, Ž. obšč. Chim. 8, 851 (1938); Chem. Abstr. 33, 1282 (1939); A. T. Blomquist u. L. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 75, 2153 (1953); N. A. Domnin u. T. D. Malysheva, J. gen. Chem. (USSR) (engl. Übers. von Ž. obšč. Chim.) 25, 311 (1953); Chem. Abstr. 50, 1626 (1956); G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. H. L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968).

[2] A. R. Battersby u. R. Binks, J. chem. Soc. (London) 1955, 2880.

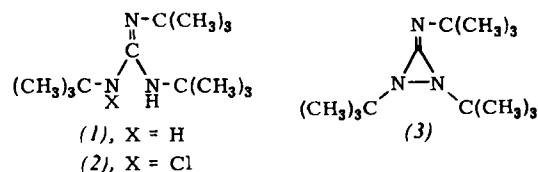
[3] F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 (1951).

Ein Diaziridinimin

Von H. Quast und Edeltraud Schmitt[*]

Während Aziridinone und Diaziridinone seit dem ersten Nachweis eines α -Lactams^[1] steigende Beachtung fanden^[2,3], blieben entsprechende Imine bisher unbekannt^[4]. Derartige Verbindungen interessieren im Hinblick auf das Verhalten bei der Thermolyse^[2,5] sowie als mögliche Zwischenstufen bei der Umlagerung von *N*-Halogenguanidinen in Semicarbazidderivate^[6,6a]. Wir teilen hier die erste Synthese eines Diaziridinimins und einige seiner Eigenschaften mit.

Die Einwirkung von Hypochlorit auf *N,N',N''*-trisubstituierte Guanidine lieferte in den wenigen untersuchten Fällen nur sehr instabile *N*-Halogenguanidine^[7]. Dagegen erhielten wir aus zwei mol *N,N',N''*-Tri-tert.-butylguanidin (1)^[8] in Tetrachlorkohlenstoff oder *n*-Pentan und einem mol tert.-Butylhypochlorit glatt das Diaziridinimin (3) (Ausbeute 80 – 85%) neben einem mol (1) \cdot HCl.



Als Zwischenstufe muß das *N*-Chlorguanidin (2) angenommen werden, das unter dem Einfluß des zweiten mols der starken Base (1) in einer intramolekularen S_N -Reaktion den Ring schließt^[9]. Ein entsprechender Reaktionsverlauf ist für die Bildung des 1,2-Di-tert.-butyl-diaziridinons gesichert^[3]. Noch bequemer gelingt die Darstellung von (3) aus *N,N',N''*-Tri-tert.-butylguanidinium-perchlorat (1) \cdot HClO₄ mit tert.-Butylhypochlorit in tert.-Butanol/Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart eines Überschusses Kalium-tert.-butanolat.

Beweisend für die Struktur von (3) sind außer Elementaranalyse und Molekulargewicht (ber. 225.4 , gef. 229 osmotrisch in Benzol) das IR- und NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum (CCl₄) fehlen NH-Banden völlig [(1): 3465 cm^{-1} (NH)]. Die C=N-Schwingung [(1): 1650 cm^{-1}] liegt erwartungsgemäß^[2,3] sehr kurzwellig (1790 cm^{-1}). Das UV-Spektrum hat kein Maximum oberhalb 200 nm , sondern nur eine wenig ausgeprägte Schulter bei 226 nm ($\log \epsilon = 2.95$, *n*-Hexan).

Das NMR-Spektrum zeigt drei intensitätsgleiche Singulets ($+10^\circ\text{C}$, CCl₄, $\delta = 1.09, 1.17, 1.25$ ppm). Die beiden Signale bei höherem Feld sind temperaturabhängig. Sie verbreitern sich beim Erwärmen und fallen bei 50°C zusammen ($\Delta\nu = 5.0\text{ Hz}$, $\Delta G_c^\ddagger = 17.4\text{ kcal/mol}$). Bei 100°C liegen zwei scharfe Singulets im Intensitätsverhältnis $2:1$ vor. Dieses Verhalten läßt sich auf Inversion am Iminostickstoff zurückführen^[10].

(3) ist thermisch weniger beständig als die entsprechende Carbonylverbindung. Während diese selbst 2 Std. bei 175°C überlebt^[3], zerfällt (3) bereits bei 150°C in einer Stunde vollständig in 2,2'-Azoisobutan und tert.-Butylisocyanid, die in über 80% Ausbeute isoliert werden können. Diese Reaktion ist eine starke Stütze für die Struktur (3). Sie hat Parallelen im Zerfall von Imino- α -lactonen in Carbonylverbindungen und Isocyanide^[2] und in der Thermolyse einer Reihe dreigliedriger Ringe^[11], bei der ein Olefin und CO, N₂, N₂O oder SO₂ entstehen.

N-(1,2-Di-tert.-butyl-diaziridin-3-yliden)tert.-butylamin (3)

Unter Stickstoff werden zu einer Lösung von 4.1 g (0.105 mol) Kalium und 11.5 g (35 mmol) (1) \cdot HClO₄ in 240 ml tert.-Butanol/CCl₄ (1:1) bei -30°C 7.6 g (70 mmol) tert.-Butylhypochlorit gegeben. Nach 4 Std. Rühren bei -30 bis -8°C unter Lichtausschluß wird mit Eiswasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und nach Eindampfen im Vakuum destilliert; Ausbeute 6.07 – 6.24 g (3) (77 – 79%), farbloses Öl vom $K_p = 29$ – $31^\circ\text{C}/0.005\text{ Torr}$.

Eingegangen am 10. August 1968,
in veränderter Form am 2. April 1969 [Z 981a]

[*] Dr. H. Quast und Edeltraud Schmitt
Institut für organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. E. Baumgarten, R. L. Zey u. U. Krolls, J. Amer. chem. Soc. 83, 4469 (1961).

[2] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, Angew. Chem. 80, 27 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 25 (1968); K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 (1967); 80, 970 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 (1967); 7, 894 (1968); Tetrahedron Letters 1968, 3323; E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. u. A. E. Cancienne jr., J. heterocyclic. Chem. 4, 657 (1967); E. R. Talaty u. A. E. Dupuy jr., Chem. Commun. 1968, 790; E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr. u. T. H. Golson, ibid. 1969, 49; I. Lengyel u. D. B. Ulliss, ibid. 1968, 1621.

[3] F. D. Greene u. J. C. Stowell, J. Amer. chem. Soc. 86, 3569 (1964).

[4] Ein Aziridinimin wurde als instabile Zwischenstufe angenommen: D. Seyferth u. R. Damrauer, Tetrahedron Letters 1966, 189.