

GÜNTHER MAIER

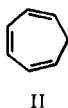
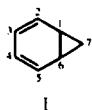
Über das Diaza-norcaradien-Ringsystem¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 10. Februar 1965)

Synthese und Eigenschaften von 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (XV) und 1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (XI) werden beschrieben.

Die Entdeckung, daß bei der Photolyse von Diazomethan in Benzol²⁾ nicht Norcaradien (I) entsteht, wie in Analogie zu den Ergebnissen mit Diazoessigester³⁾ zu erwarten gewesen wäre, sondern Cycloheptatrien (II), gab den Anstoß für eine sehr intensive Bearbeitung des „Norcaradien-Problems“ in den letzten Jahren. Ziel dieser Untersuchungen ist es, einen genaueren Einblick in die strukturellen Beziehungen zwischen dem Norcaradien- und dem Cycloheptatrien-Ringsystem zu gewinnen. Dabei ist zu entscheiden, ob tatsächlich die ältere Vorstellung richtig ist, nach der neben



einer Verbindung mit der Norcaradien- eine zweite mit der valenzisomeren Cycloheptatrien-Struktur existenzfähig sein soll und beide keine Tendenz zeigen sollen, spontan ineinander überzugehen; oder ob vielleicht ein valenztautomerer Gleichgewicht zwischen der mono- und bicyclischen Form vorliegt, wie es im Falle von Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)/Cyclooctatrien-(1.3.5) schon länger bekannt ist⁴⁾; oder ob das Norcaradien als ein Resonanzhybrid aufgefaßt werden muß und am besten durch das Formelbild III beschrieben wird, wobei I und II lediglich als Grenzstrukturen zu betrachten sind⁵⁾.

Die bis heute erzielten Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß das Cycloheptatrien und seine einfach substituierten Derivate wahrscheinlich ausschließlich in einer wannenförmigen Cycloheptatrien-Struktur vorliegen⁶⁾. Verbin-

¹⁾ Ein Beitrag zum Norcaradien-Problem, 3. Mitteil.; 2. Mitteil.: G. MAIER, *Angew. Chem.* **75**, 920 [1963].

²⁾ a) H. VAN DE VLOED, Dissertat. Marburg 1946; b) H. MEERWEIN, H. DISSELNKÖTTER, F. RAPPEN, H. V. RINTELEN und H. VAN DE VLOED, *Liebigs Ann. Chem.* **604**, 151 [1957]; c) W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 2305 [1950].

³⁾ a) E. BUCHNER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 2241 [1898]; b) W. BRAREN und E. BUCHNER, ebenda **34**, 982 [1901]; c) G. O. SCHENCK und H. ZIEGLER, *Liebigs Ann. Chem.* **584**, 221 [1953].

⁴⁾ A. C. COPE, A. C. HAVEN, F. L. RAMP und E. R. TRUMBULL, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4867 [1952].

⁵⁾ a) W. v. E. DOERING, G. LABER, R. VONDERWAHL, N. F. CHAMBERLAIN und R. B. WILLIAMS, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5448 [1956]; vgl. auch b) S. WINSTEIN, ebenda **81**, 6524 [1959].

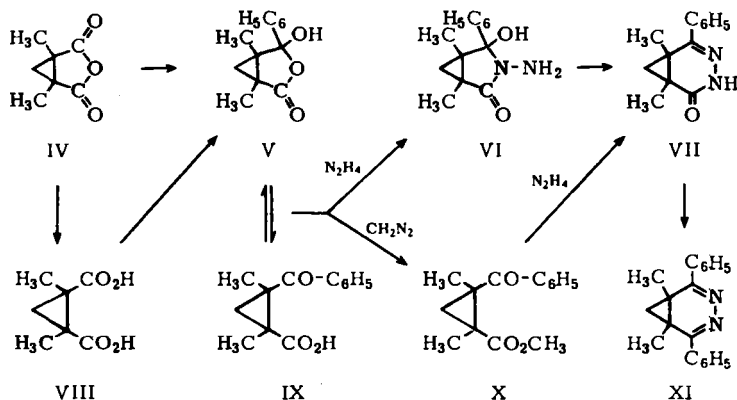
⁶⁾ a) R. E. DAVIS und A. TULINSKY, *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 839; b) K. CONROW, M. E. H. HOWDEN und D. DAVIS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1929 [1963]; c) C. LA LAU und H. DE RUYTER, *Spectrochim. Acta* [London] **19**, 1959 [1963]; d) F. A. L. ANET, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 458 [1964]; e) F. R. JENSEN und L. A. SMITH, ebenda **86**, 956 [1964].

dungen mit intakter Norcaradien-Struktur wurden bisher nur erhalten, wenn die Kohlenstoffatome 1 und 6 durch Überbrücken mit einem zusätzlichen dreigliedrigen Ring zusammengehalten⁷⁾ oder eine der beiden Doppelbindungen durch Einbeziehen in einen aromatischen Ring fixiert wurden^{8)*)}.

Bei der Umsetzung von *trans*-1.2.3-Tribenzoyl-cyclopropan mit Hydrazin entsteht eine Verbindung, der die Struktur eines 2.5-Diphenyl-7-benzoyl-3.4-diaza-norcaradiens zugeordnet wurde⁹⁾. Damit ist ein dritter Weg aufgezeigt, auf dem es möglich ist, zu Verbindungen mit einem Norcaradien-Ringgerüst zu gelangen. In der Hoffnung, mit Hilfe dieser Verbindungsklasse einen Beitrag zum Norcaradien-Problem liefern zu können, haben wir die Diaza-norcaradiene näher untersucht.

1.6-DIMETHYL-2.5-DIPHENYL-3.4-DIAZA-NORCARADIEN (XI)

Ausgehend von *cis*-1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbon säure-(1.2)-anhydrid (IV) wurde durch Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid die Pseudosäure V¹⁰⁾ dargestellt. Die gleiche Verbindung wurde aus der Dicarbonsäure VIII mit Phenyllithium erhalten. Im kristallisierten Zustand liegt ausschließlich die Pseudosäure V vor, in Lösung steht sie dagegen im Gleichgewicht mit der offenen Form IX,



denn das IR-Spektrum in Chloroform zeigt im Gegensatz zu dem Spektrum in Kaliumbromid neben einer Lactonbande bei 1760 und einer Hydroxybande bei 3330/cm

7) a) J. SCHREIBER, W. LEIMGRUBER, M. PESARO, P. SCHUDEL, T. THRELFALL und A. ESCHENMOSER, *Helv. chim. Acta* **44**, 540 [1961]; b) E. VOGEL, W. WIEDEMANN, H. KIEFER und W. F. HARRISON, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 673; c) R. DARMS, T. THRELFALL, M. PESARO und A. ESCHENMOSER, *Helv. chim. Acta* **46**, 2893 [1963].

8) a) E. BUCHNER und S. HEDIGER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **36**, 3502 [1903]; b) W. v. E. DOERING und M. J. GOLDSTEIN, *Tetrahedron* [London] **5**, 53 [1959]; c) R. HUISGEN und G. JUPPE, *Chem. Ber.* **94**, 2332 [1961].

*) *Anm. b. d. Korr.*: Inzwischen ist es E. CIGANEK, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 652, 1149 [1965], gelungen, das 7.7-Dicyan-norcaradien in Substanz zu fassen und ein valenztautomeres Gleichgewicht zwischen 7-Cyan-7-trifluormethyl-norcaradien und 7-Cyan-7-trifluormethyl-cycloheptatrien nachzuweisen.

9) G. MAIER, *Chem. Ber.* **95**, 611 [1962].

10) L. L. MCCOY, *J. org. Chemistry* **25**, 2078 [1960].

auch die für eine Benzoylgruppe typischen Banden bei 1680, 1600 und 1580/cm. Dasselbe folgt aus dem UV-Spektrum, das wie der Ester X ein Maximum bei 245 m μ besitzt, wobei die Extinktion ($\log \epsilon = 3.87$) jedoch kleiner ist als bei X ($\log \epsilon = 4.14$).

Bei der Reaktion der Pseudosäure mit Diazomethan entsteht ein Ester, dem nach seinen spektralen Eigenschaften (im IR-Spektrum für eine Benzoylgruppe zu erwartende Banden, Esterbande bei 1730/cm) die Struktur X zukommt.

Die Pseudosäure V reagiert mit Hydrazin, aber nicht zum Pyridazinon-Derivat VII, sondern zu einem Produkt, das nach der Elementaranalyse noch ein zusätzliches Molekül Wasser enthält. Das IR-Spektrum dieser Verbindung in Kaliumbromid zeigt außer einer Carbonylbande bei 1680/cm eine starke Bande bei 3350/cm, welche OH- oder NH-Gruppen zugeordnet werden muß. Die Verbindung hat im Gegensatz zu dem entwässerten Produkt VII kein ausgeprägtes Absorptionsmaximum im UV-Gebiet, entwickelt bei der Zugabe von salpetriger Säure Stickstoff und gibt mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung. Alle diese Befunde sprechen dafür, daß bei der Reaktion der Pseudosäure mit Hydrazin ein Additionsprodukt der Konstitution VI entstanden ist.

Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder in Substanz auf 140° wandelt sich VI in das Pyridazinon-Derivat VII um, dessen IR-Spektrum ganz dem des Pyridazinons XIV entspricht, das nachfolgend beschrieben wird. Hinzu kommt, daß in jüngster Zeit eine analoge Umwandlung eines γ -Lactons über eine *N*-Amino-Verbindung in das entsprechende Pyridazinon beschrieben wurde¹¹⁾. Verbindung VII wird direkt erhalten, wenn der Ester X mit Hydrazin umgesetzt wird.

Einwirkung von Phenyllithium auf VII¹²⁾ gibt das gewünschte 1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (XI). Es tritt in zwei Kristallmodifikationen auf. Diese geben in Kaliumbromid ähnliche, aber nicht identische IR-Spektren, während in Chloroform deckungsgleiche Spektren erhalten werden. Der beste Beweis für Struktur XI ist das NMR-Spektrum (in Methylenchlorid), das außer den Signalen für die aromatischen Protonen ein den beiden Methylgruppen zugehörendes Singulett bei 8.72 τ und zwei Dubletts bei 8.32 und 9.13 τ ($J = 4.0$ Hz), letztere mit der je einem Proton zukommenden Intensität, besitzt. Es entspricht ganz dem Spektrum des Anhydrids IV, das ein Singulett bei 8.53 τ (6 Protonen) und zwei Dubletts bei 8.18 (1 Proton) und 8.70 τ (1 Proton, $J = 5.0$ Hz) aufweist.

Das IR-Spektrum hat das erwartete Aussehen und zeigt die C=N-Doppelbindungsbande⁹⁾ bei 1550/cm (KBr-Pille). Im UV-Spektrum treten zwei Maxima bei 255 m μ ($\log \epsilon = 3.94$) und 290 m μ ($\log \epsilon = 4.07$) auf. In Analogie zu dem UV-Spektrum des 2.5-Diphenyl-7-benzoyl-3.4-diaza-norcaradiens⁹⁾ sollte die längerwellige Bande bei 315–320 m μ liegen. Die hypsochrome Verschiebung im Spektrum von XI ist vielleicht dadurch bedingt, daß die Methylgruppen die koplanare Einstellung der Azingruppierung und der beiden Phenylreste verhindern. Damit steht im Einklang, daß das Pyridazinon VII ($\lambda_{\max} = 273$ m μ , $\log \epsilon = 3.89$) ebenfalls kürzerwellig absorbiert als die nicht methylierte Verbindung XIV ($\lambda_{\max} = 287$ m μ , $\log \epsilon = 4.29$), welche im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird.

¹¹⁾ P. YATES und D. G. FARNUM, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2967 [1963].

¹²⁾ Die Umsetzung von Pyridazinonen mit C₆H₅MgBr wurde inzwischen auch von A. MUSTAFA, W. ASKER, A. H. HARHASH, K. M. FODA, H. H. JAHINE und N. A. KASSAB, Tetrahedron [London] **20**, 531 [1964], beschrieben.

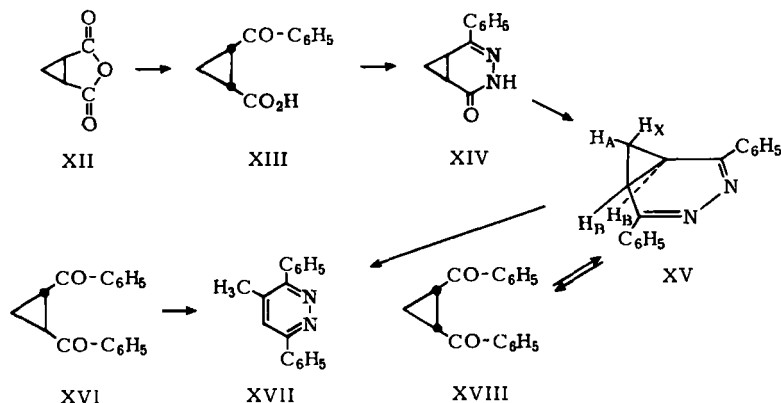
2.5-DIPHENYL-3.4-DIAZA-NORCARADIEN (XV)

Da bei der Strukturaufklärung des 2.5-Diphenyl-7-benzoyl-3.4-diaza-norcaradiens⁹⁾ das ungewöhnliche UV-Spektrum noch Zweifel an der Richtigkeit der zugeordneten Norcaradien-Struktur hegen ließ, die 1.6-dimethylierte Verbindung infolge sterischer Mesomeriehemmung aber nicht unbedingt zum Vergleich herangezogen werden konnte, wurde das unmethylierte Norcaradien-Derivat XV mit dem in der Dimethylreihe angewandten Verfahren synthetisiert.

Aus Cyclopropan-dicarbonsäure-anhydrid (XII) entsteht mit Benzol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid die *cis*-2-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (XIII), Schmp. 146°. Die *cis*-Stellung von Benzoyl- und Carboxylgruppe wird durch das IR-Spektrum (in Chloroform) bewiesen. Entsprechend den Spektren der 3-Methyl-*cis*-2-benzoyl-cyclopropan-carbonsäuren-(1)¹³⁾ deutet eine Bande bei 1640/cm auf eine Wasserstoffbrücke zwischen der Benzoyl- und der Carboxyl-Gruppe hin, was eine *cis*-Stellung voraussetzt¹⁴⁾.

Mit Hydrazin gibt XIII, im Gegensatz zu der Dimethyl-Verbindung V, direkt das Pyridazinon-Derivat XIV.

Die Umsetzung von XIV mit Phenyllithium liefert in glatter Reaktion das gewünschte 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (XV).



XV zersetzt sich bei 196° und kann mit Säure zum 4-Methyl-3.6-diphenyl-pyridazin (XVII) isomerisiert werden, das seinerseits auch aus *trans*-1.2-Dibenzoyl-cyclopropan-carbonsäure (XVI)¹⁵⁾ durch Kondensation mit Hydrazin in siedendem Eisessig erhalten werden kann.

Die Konstitution von XVII ergibt sich aus dem IR-Spektrum, dem UV-Spektrum (λ_{\max} 262.5 m μ , $\log \epsilon = 4.42$) und dem NMR-Spektrum (in CH₂Cl₂), das außer elf aromatischen Protonen ein drei Protonen entsprechendes Dublett ($J = 1$ Hz) bei 7.67 τ zeigt.

¹³⁾ G. MAIER, Chem. Ber. **98**, 2446 [1965], nachstehend.

¹⁴⁾ Schon früher, C. F. H. ALLEN und H. W. J. CRESSMAN, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2953 [1933], waren auf anderem Wege zwei isomere 2-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäuren mit den Schmp. 145° und 120° erhalten worden. Eine sterische Zuordnung war damals nicht getroffen worden.

¹⁵⁾ G. W. GRIFFIN, E. J. O'CONNELL und H. A. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1001 [1963].

Die Struktur des Norcaradien-Derivates XV folgt ebenfalls eindeutig aus den spektralen Eigenschaften. Das IR-Spektrum zeigt keine NH-Bande, jedoch die typische C=N-Bande bei 1545/cm. Das UV-Spektrum besitzt zwei Maxima bei 249.5 m μ ($\log \epsilon = 3.97$) und 316 m μ ($\log \epsilon = 4.32$). Die gelbe Farbe von XV scheint durch Endabsorption im sichtbaren Bereich bedingt zu werden. Subtrahiert man im Spektrum von 2.5-Diphenyl-7-benzoyl-3.4-diaza-norcaradien⁹⁾ die der Benzoylgruppe zukommende Absorption, dann erhält man ein Spektrum (λ_{\max_1} 252 m μ , $\log \epsilon = 4.02$; λ_{\max_2} 319.5 m μ , $\log \epsilon = 4.28$), das fast mit dem von XV übereinstimmt. Dies bedeutet, daß das diphenylierte Diaza-norcaradien-Ringsystem tatsächlich durch ein sehr charakteristisches UV-Spektrum ausgezeichnet ist. Hierfür ist offenbar der Dreiring verantwortlich.

Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit von Struktur XV liefert das NMR-Spektrum. Danach enthält die Verbindung zehn aromatische und vier aliphatische Protonen. Letztere lassen sich einem Spektrum vom AB₂X-Typ mit den Konstanten (in CDCl₃) $\tau_A = 7.91$, $\tau_B = 7.38$, $\tau_X = 9.77$; $J_{AB} = 9.0$, $J_{BX} = 4.8$ und $|J_{AX}| = 3.5$ Hz zuordnen¹⁶⁾.

Die Lage der Signale schließt offene Siebenringstrukturen, welche Vinylprotonen enthalten müßten, aus. Die Aufspaltung einer Methylengruppe in zwei Protonen mit sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, wobei ein Proton bei einem extrem hohen τ -Wert liegt, ist charakteristisch für Dreiringverbindungen, bei welchen der Dreiring mit einem zusätzlichen ungesättigten Ring kondensiert ist. Die Frage, ob das Proton bei 9.77 τ das *endo*- oder das *exo*-ständige ist, kann an Hand des oben angegebenen Spektrums ebenfalls entschieden werden. J_{AB} stimmt sehr gut mit dem für *cis*-, J_{BX} mit dem für *trans*-ständige Cyclopropanprotonen zu erwartenden Wert¹⁷⁾ überein. Das heißt aber, daß H_X das *endo*-Wasserstoffatom sein muß. Das über dem Azin-System liegende Proton wird demnach besonders stark abgeschirmt.

Beim Versuch, XV mit MnO₂ zu dem entsprechenden Diaza-benzocyclopropan zu dehydrieren, entstand überraschenderweise *cis*-1.2-Dibenzoyl-cyclopropan (XVIII), das sich als identisch mit einer durch Belichtung des *trans*-Isomeren XVI erhaltenen authentischen Probe¹⁵⁾ erwies.

Kondensation von XVIII mit Hydrazin gibt 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien zurück und stellt einen zusätzlichen Strukturbeweis für diese Verbindung dar.

¹⁶⁾ Die Kopplungskonstanten für geminale Cyclopropanprotonen haben negatives Vorzeichen; siehe l. c. ^{17 b-d}).

¹⁷⁾ a) J. D. GRAHAM und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2249 [1962]; b) K. B. WIERBERG und B. J. NIST, ebenda **85**, 2788 [1963]; c) D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, ebenda **85**, 3218 [1963]; d) H. WEITKAMP und F. KORTE, Tetrahedron [London] **20**, 2125 [1964]; e) T. SHONO, T. MORIKAWA, A. OKU und R. ODA, Tetrahedron Letters [London] **14**, 791 [1964].

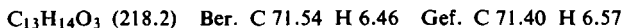
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind nicht korrigiert. Alle UV-Spektren wurden in Methanol aufgenommen.

1.2-Dimethyl-cis-2-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (IX)

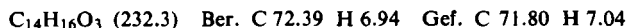
a) Zu einer Suspension von 12.5 g *Aluminiumchlorid* in 120 ccm absol. *Benzol* wurden 5.0 g *cis-1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (IV)*¹⁰ in 80 ccm *Benzol* bei 50° unter Rühren zugetropft. Es wurde 2 Stdn. bei 50°, dann über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Umfällen aus Natriumcarbonatlösung/verd. Salzsäure genügte, um ein schmelzpunktrees Produkt zu erhalten. Schmp. 127°.

Zu Häufchen vereinigte Nadelchen (aus Chloroform/Petroläther). Schmp. 107°. Ausb. 5.2 g (67%).

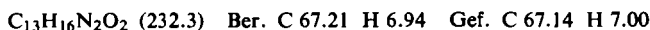


b) 1.30 g *cis-1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)*¹⁸ (VIII) wurden in 50 ccm absol. Äther mit 5 Moläquiv. *Phenyllithium* umgesetzt. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag ging beim Rühren über Nacht (Raumtemperatur) in Lösung. Es wurde auf Wasser gegossen. Die alkalische wäbr. Phase wurde mit Äther ausgeschüttelt und anschließend angesäuert. Extraktion mit Äther lieferte 1.20 g (72%) *Pseudosäure V*, wie aus dem seltenen Verhalten beim Schmelzen (zwei Schmp.: 107° und 127°)¹⁰ folgte.

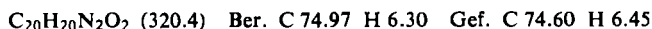
1.2-Dimethyl-cis-2-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (X): 2.0 g *Pseudosäure V* in Äther wurden mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach einer Stde. wurde das überschüss. Diazomethan i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Es hinterblieb ein farbloses Öl, das nach dem IR-Spektrum schon ziemlich reiner *Ester X* war. Ausb. praktisch quantitativ. Dieses Rohprodukt konnte direkt für die Umsetzung mit Hydrazin verwandt werden. Sdp._{0.7} 126–128°, Ausb. an dest. Produkt 1.85 g (87%), Schmp. 62°.



3-Amino-2-hydroxy-4-oxo-1.5-dimethyl-2-phenyl-3-aza-bicyclo[3.1.0]hexan (VI): 2.0 g *Pseudosäure V* wurden in 100 ccm Äthanol gelöst und 6 ccm *Hydrazinhydrat* zugegeben. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft. Digerieren mit wenig Äther gab 2.10 g Rohprodukt (quantitat.). Farblose Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 138°, Ausb. 1.60 g (78%).



Zur Darstellung des *Benzyliden-Derivats* wurden 250 mg *VI* mit 1 ccm *Benzaldehyd* in Gegenwart von Natriumacetat 15 Min. in 50 ccm Äthanol unter Rückfluß gekocht. Feine Nadelchen (aus Benzol/Petroläther). Schmp. 211°. Ausb. 95 mg (25%).

*5-Oxo-1.6-dimethyl-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.1.0]hepten-(2) (VII)*

a) Aus *VI* durch Wasserabspaltung: 1.00 g *VI* wurde in *Benzol* 2 Stdn. mit *Phosphorperoxyd* gekocht. Die Benzollösung wurde dekantiert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Spröde, farblose Kristalle. Schmp. 157°.

Wurde eine kleine Probe der *N-Aminoverbindung VI* 3 Stdn. auf 140° erhitzt, so stimmt das IR-Spektrum mit dem des *Pyridazinons VII* überein.

b) Aus dem *Ester X*: 2.0 g *Ester X* in 100 ccm Äthanol wurden zusammen mit 6 ccm *Hydrazinhydrat* einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. ab-

¹⁸ L. L. McCoy, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6568 [1958].

gezogen, der Rückstand mit Wasser digeriert, getrocknet (Rohausb. 1.60 g; Schmp. 153 bis 155°) und aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 159°. Ausb. 1.20 g (65%).

$C_{13}H_{14}N_2O$ (214.3) Ber. C 72.86 H 6.58 Gef. C 73.01 H 6.83

IR-Spektrum (in KBr): C=O-Bande bei 1655/cm.

1.6-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (XI): 1.00 g *Pyridazinon-Derivat VII* wurde in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst. Dann wurden bei Raumtemperatur 5 Moläquivv. einer ätherischen *Phenyllithium*-Lösung unter Rühren zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 30 Min. gerührt. Nach dem Eingießen in Wasser und Abdunsten des Äthers und Tetrahydrofurans verblieb auf der Wasseroberfläche eine blättrige Kristallkruste. Bei der anschließenden chromatographischen Reinigung an Al_2O_3 wurde das gewünschte Produkt mit Methylenechlorid/Äther (1:1) eluiert. Umkristallisation aus Methylenechlorid/Petroläther (1:5) lieferte als erste Fraktion blaßgelbe, lange Nadeln; nach längerer Zeit kristallisierte eine zweite Fraktion in Form goldgelber, viereckiger Kristalle aus. Der Zers.-P. der beiden so erhaltenen Produkte variierte sehr stark. Schmp. 158–162° (Zers. unter Braunfärbung; viereckige Kristalle aus Essigester; die nadelige Form schmolz um 3–4° niedriger). Ausb. 500 mg (39%).

$C_{19}H_{18}N_2$ (274.4) Ber. C 83.17 H 6.62 N 10.21 Gef. C 83.01 H 6.71 N 10.60

366 mg *Norcaradien-Derivat XI* wurden mit 20 ccm konz. *Salzsäure* in 40 ccm Eisessig erhitzt. Bei der chromatographischen Reinigung wurden 100 mg Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Der Rest war ein schmieriges Produkt, das nicht zur Kristallisation zu bringen war und nach dem IR-Spektrum Benzoylgruppen enthalten mußte.

cis-2-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (XIII): Zu einer Suspension von 12.5 g *Aluminiumchlorid* in 120 ccm absol. *Benzol* wurden 5.0 g *cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XII)*¹⁹⁾ in 80 ccm *Benzol* bei Raumtemperatur unter Rühren getropft. Noch während des Zutropfens begann ein gelber Niederschlag auszufallen. Es wurde über Nacht nachgerührt, dann wurde wie bei IX aufgearbeitet.

Zur Verbesserung der Ausbeute war es vorteilhaft, nach dem Umfällen aus Natriumcarbonatlösung/verd. *Salzsäure* das wäbr. Filtrat mit Chloroform zu extrahieren. Farblose, derbe Nadeln (aus Chloroform/Petroläther). Schmp. 146°. Ausb. 4.24 g (50%).

$C_{11}H_{10}O_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.31 Gef. C 69.23 H 5.52

UV-Spektrum: λ_{max} 245.5 m μ , log ϵ = 4.18.

5-Oxo-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.1.0]hepten-(2) (XIV): 2.0 g *XIII* wurden in 100 ccm Äthanol mit 6 ccm *Hydrazinhydrat* versetzt. Nach zwei Tagen wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, der feuchte, kristalline Rückstand mit wenig Wasser digeriert und anschließend auf einem Tonteller getrocknet. Rohausb. nahezu quantitativ, Schmp. 160–162°. Aus Äthanol farblose, glitzernde Kristalle. Schmp. 165°. Ausb. 1.70 g (78%).

$C_{11}H_{10}N_2O$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.42 Gef. C 70.80 H 5.55

IR-Spektrum (in KBr): Carbonylbande bei 1655/cm.

2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (XV): 1.00 g *Pyridazinon XIV* wurde in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und, wie bei der Darstellung von XI beschrieben, mit *Phenyllithium* umgesetzt. Bei der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts wurden nach Elution mit Methylenechlorid/Äther (1:1) und Verdunsten des Lösungsmittels 945 mg *Norcaradien-Derivat XV* in gelben Blättchen erhalten. Nach Umfällen aus Methylenechlorid/Petroläther betrug die Ausb. 880 mg (69%). Schmp. 196° (Zers. unter Braunfärbung).

$C_{17}H_{14}N_2$ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.37 Gef. C 82.61 H 5.80 N 11.61

¹⁹⁾ M. CONRAD und M. GUTHZEIT, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1185 [1884].

4-Methyl-3,6-diphenyl-pyridazin (XVII)

a) Aus *2,5-Diphenyl-3,4-diaza-norcaradien (XV)*: 280 mg *Diaza-norcaradien XV* wurden durch 1 stdg. Erhitzen auf 100° in einem Gemisch von 30 ccm *Eisessig* und 15 ccm *konz. Salzsäure* isomerisiert. Die blaßgrüne Lösung wurde auf Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisiert und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Ausb. 266 mg (95%). Aus Petroläther Schmp. 135°.

b) Aus *trans-1,2-Dibenzoyl-cyclopropan (XVI)*: 5.0 g *XVI*¹⁵⁾ in 500 ccm *Eisessig* wurden mit 25 ccm *Hydrazinhydrat* versetzt. Nach 1 stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 400 ccm *Eisessig* abdestilliert. Die Restlauge wurde auf 500 ccm Wasser gegossen, danach wurde alkalisiert. Nach einem Tag wurde der braune Niederschlag abfiltriert, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über eine Al₂O₃-Säule filtriert. Das Produkt wurde mehrmals aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Farblose, derbe Nadeln. Schmp. 135°. Ausb. 565 mg (11%).

C₁₇H₁₄N₂ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 Gef. C 82.80 H 5.95

cis-1,2-Dibenzoyl-cyclopropan (XVIII): 100 mg *XV* wurden in 25 ccm Benzol eine Woche mit 500 mg *Mangandioxyd* (Merck, aktiv) intensiv gerührt. Die Lösung wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das gebildete *cis-Dibenzoyl-cyclopropan* chromatographisch (mit Säure gewaschenes Al₂O₃; Äther/Hexan 1:1) von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt abgetrennt. Schmp. 124°. Ausb. 20 mg (20%). Das Produkt war nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einer authent. Probe¹⁵⁾.

2,5-Diphenyl-3,4-diaza-norcaradien (XV) aus XVIII: 96 mg *XVIII* wurden in 30 ccm Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 0.5 ccm *Hydrazinhydrat* färbte sich die Lösung goldgelb. Nach 2 Tagen wurde auf Wasser gegossen. Allmählich fiel ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Spektrenvergleich zeigte Identität mit dem aus dem Pyridazinon XIV erhaltenen *Norcaradien-Derivat XV*. Ausb. 90 mg (95%). Schmp. 196–198° (Zers.).

[57/65]