

GÜNTHER MAIER

Nachweis eines valenztautomeren Gleichgewichts zwischen dem Diaza-norcaradien- und dem Diaza-cycloheptatrien-Ringsystem¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 10. Februar 1965)

Darstellung und Eigenschaften von 7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (VI) werden beschrieben. Das Norcaradien-Derivat steht im Gleichgewicht mit der monocyclischen Trien-Form VII. Die Konzentration des Diaza-cycloheptatriens ist aber so gering, daß es mit den üblichen chemischen und spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden kann.

2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien und dessen Derivate sind bei Raumtemperatur stabil und zeigen, im Gegensatz zum stickstofffreien Norcaradien und seinen einfach substituierten Derivaten, keine Tendenz, spontan in die entsprechende valenzisomere Trien-Form überzugehen. Gelänge es, zwei *cis-trans*-isomere, in 7-Stellung substituierte Norcaradiene vom Typ VIa/VIb nachzuweisen und ineinander überzuführen, so wäre dies nicht nur ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen einer Norcaradien-Struktur (da in der Cycloheptatrien-Form, z. B. in VII, das Ringerüst sicher nicht starr genug ist, um bei Raumtemperatur den Nachweis zweier Isomere möglich zu machen²⁾), sondern auch ein starker Hinweis auf die Existenz eines valenztautomeren Gleichgewichts zwischen den beiden *cis-trans*-isomeren Norcaradienen und dem monocyclischen Valenztautomeren im Sinne von VIa \rightleftharpoons VII \rightleftharpoons VIb. Aus diesem Grunde wurde versucht, die beiden 7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradiene VIa und VIb auf dem schon mehrfach bewährten Wege darzustellen.

Von den erforderlichen Anhydriden ist *trans*-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (Ib) beschrieben³⁾, das *cis*-Isomere Ia kann leicht durch Hydrierung von *cis*-Feistsäure-anhydrid⁴⁾ erhalten werden. Ia und Ib zeigen im IR-Spektrum die typischen Anhydridbanden. Absolut beweisend sind die NMR-Spektren (in CH₂Cl₂). Die drei Cyclopropanprotonen in Ia erscheinen als AX₂-Spektrum ($\tau_A = 7.93$, $\tau_X = 7.15$, $J_{AX} = 8.5$ Hz), wobei das Signal von H_A durch die Methylgruppe zusätzlich aufgespalten ist, welche ihrerseits als Dublett ($J = 6$ Hz) bei 8.69 τ auftritt. Das Spektrum von Ib hat dasselbe Aussehen ($\tau_A = 8.04$, $\tau_X = 7.42$, $J_{AX} = 3$ Hz, Methylgruppe bei 8.73 τ). Die Kopplungskonstanten von 8.5 bzw. 3 Hz stimmen gut damit überein, daß bei Dreiring-Verbindungen *cis*-ständige Protonen größere Kopplungskonstanten aufweisen als *trans*-ständige⁵⁾.

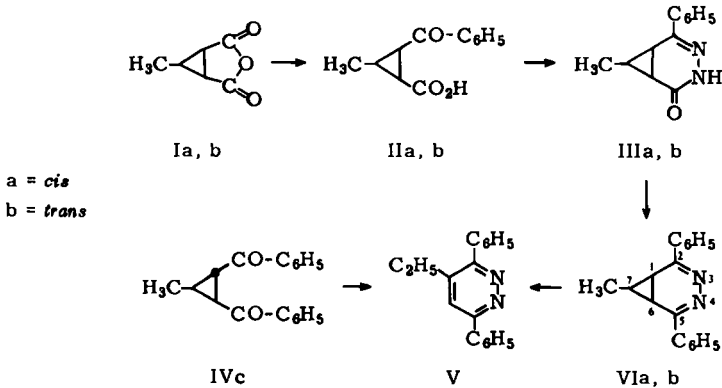
¹⁾ Ein Beitrag zum Norcaradien-Problem, 4. Mitteil.; 3. Mitteil.: G. MAIER, Chem. Ber. **98**, 2438 [1965], vorstehend.

²⁾ a) F. A. L. ANET, J. Amer. chem. Soc. **86**, 458 [1964]; b) F. R. JENSEN und L. A. SMITH, ebenda **86**, 956 [1964].

³⁾ M. G. ETLINGER, S. H. HARPER und F. KENNEDY, J. chem. Soc. [London] **1957**, 922.

⁴⁾ M. G. ETLINGER und F. KENNEDY, Chem. and Ind. **1957**, 891.

⁵⁾ Siehe l. c.¹⁾, Fußnote 17).



Umsetzung von Ia und Ib mit Benzol und Aluminiumchlorid gibt in guter Ausbeute die beiden Benzoyl-carbonsäuren IIa und IIb (Benzoylgruppe *cis*-ständig zur Carboxylgruppe). Bei der Aufarbeitung sind lediglich hohe Temperaturen zu vermeiden, weil sonst Isomerisierung zu den entsprechenden Derivaten mit *trans*-ständigen Benzoyl- und Carboxylgruppen eintritt.

Die *cis*-Stellung dieser beiden Reste in IIa und IIb folgt aus den IR-Spektren. Lösungen von IIa und IIb zeigen nämlich keine Bande bei etwa 1670/cm, wie sie für eine an einem Dreiring stehende Benzoylgruppe zu erwarten wäre, dagegen eine Bande bei 1640/cm. Dies deutet auf eine Wasserstoffbrücke hin⁶⁾, die aber nur möglich ist, wenn Benzoyl- und Carboxylgruppe auf derselben Seite des Ringes stehen. Im UV-Spektrum haben IIa und IIb Maxima bei 245 m μ , log ϵ = 4.20 (IIa) bzw. 4.12 (IIb).

Kondensation mit Hydrazin liefert die Pyridazinon-Derivate IIIa und IIIb. Gestützt werden die angegebenen Strukturen außer durch den übersichtlichen Weg zu ihrer Darstellung und die Elementaranalyse durch die IR-Spektren, die sehr ähnlich, aber nicht identisch (in Chloroform NH-Bande bei 3450/cm, C=O-Bande bei 1680/cm) sind, und die UV-Spektren (Maxima bei 289 m μ , log ϵ = 4.19).

Das *cis*-Pyridazinon IIIa setzt sich mit Phenyllithium in relativ guter Ausbeute zu einer Verbindung vom Schmp. 195–198° (Zers.) um, die nach ihren Eigenschaften die Konstitution VI besitzen muß.

So entsteht aus VI mit Säure 4-Äthyl-3,6-diphenyl-pyridazin (V), gesichert durch das UV-Spektrum, welches das erwartete Aussehen⁷⁾ (λ_{max} = 260.5 m μ , log ϵ = 4.44) hat, und das NMR-Spektrum (in symm. Tetrachloräthan, elf aromatische Protonen, typisches Spektrum für eine Äthylgruppe mit einem Quartett bei 7.25 (2 Protonen) und einem Triplet bei 8.83 τ (3 Protonen), J = 7.0 Hz). Dieselbe Verbindung entsteht übrigens auch beim Erhitzen von 3-Methyl-*trans*-1,2-dibenzoyl-cyclopropan (IVc) mit Hydrazin in Eisessig⁸⁾.

⁶⁾ K. HAFNER, H. E. A. KRAMER, H. MUSSO, G. PLOSS und G. SCHULZ, Chem. Ber. 97, 2066 [1964].

⁷⁾ a) R. A. CARBONI und R. V. LINDSEY, J. Amer. chem. Soc. 81, 4342 [1959]; b) P. YATES, D. G. FARNUM und G. H. STOUT, ebenda 80, 196 [1958].

⁸⁾ Neben V wird bei dieser Reaktion auch 3,5-Diphenyl-pyridazin gebildet. Der Mechanismus dieser überraschenden Spaltung ist noch unklar.

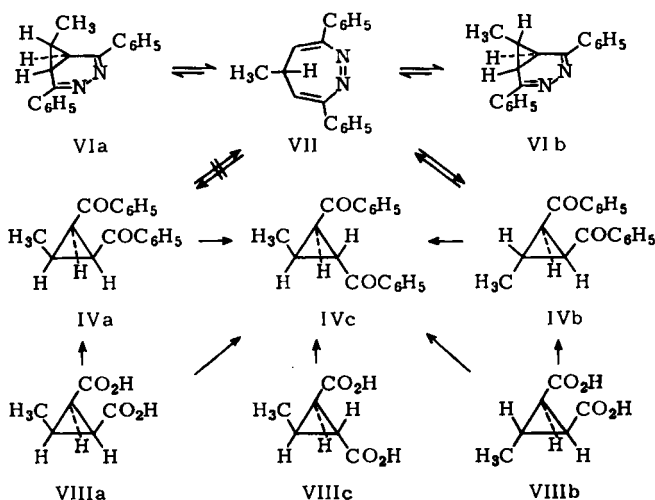
Mehr noch als die Isomerisierung zu V sprechen die Spektren dafür, daß dem Produkt aus IIIa und Phenyllithium die Norcaradienstruktur VI zugeordnet werden muß. Das IR-Spektrum zeigt keine NH-Bande, sondern eine Bande bei 1540/cm, die wahrscheinlich der cyclischen Azingruppierung entstammt. Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) beweist, daß die Verbindung außer zehn aromatischen Protonen bei 1.8 bis 2.6 τ keine weiteren Vinylprotonen enthält. Struktur VII ist damit ausgeschlossen. Die drei Dreiringprotonen erscheinen als AB_2 -Spektrum zwischen 7.2 und 7.8 τ , die Methylgruppe als Dublett bei 9.4 τ . Das UV-Spektrum zeigt wiederum (vgl. 3. Mitteil.¹⁾) die zwei typischen Banden bei 254.5 ($\log \epsilon = 4.05$) und 317 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.27$).

Es liegt nahe, anzunehmen, daß bei der Umsetzung von IIIa mit Phenyllithium die Konfiguration erhalten bleibt und somit dem erhaltenen Norcaradien-Derivat die *cis*-Struktur VIa zuzuordnen ist. Das wird bestätigt durch die hohe Lage der Signale der Methylprotonen bei 9.40 (sofern die Methylgruppe über dem Pyridazin-Ring liegt, sollte die Abschirmung besonders stark sein, vgl. 3. Mitteil.¹⁾). Zudem läßt sich abschätzen, daß die Kopplungskonstante J_{AB} 8–9 Hz beträgt, was dafür spricht, daß die drei Cyclopropanprotonen *cis*-ständig sind⁵⁾.

Man sollte nun erwarten, daß aus dem *trans*-Pyridazinon IIIb mit Phenyllithium das *trans*-konfigurierte Norcaradien VIb entsteht. Das ist aber nicht der Fall. Mischschmp. und der Vergleich der IR-, UV- und NMR-Spektren zeigen, daß die beiden *cis-trans*-isomeren Pyridazinone IIIa und IIIb die gleiche Verbindung liefern.

Wir neigen dazu, diesen überraschenden Befund als Beweis für das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den beiden *cis-trans*-isomeren Diaza-norcaradienen VIa und VIb und der entsprechenden, wenn auch nur in einer nicht direkt nachweisbaren Menge vorhandenen Diaza-cycloheptatrien-Form VII zu werten.

Die Isomerisierung erfolgt nicht über die Anionen von IIIa bzw. IIIb, welche in erster Stufe aus den Pyridazinonen durch Abstraktion des Amidwasserstoffs entstehen, denn Umsetzung mit nur einem Moläquivalent Phenyllithium gibt die Pyridazinon-Derivate IIIa bzw. IIIb unverändert zurück.



Schwer verständlich ist, warum bei der Reaktion von IIIb mit Phenyllithium das *cis*-Isomere VIa isoliert wird, obwohl die *trans*-Verbindung VIb aus sterischen Gründen thermodynamisch stabiler sein sollte. Noch undurchsichtiger wird die Sache dadurch, daß bei der Behandlung von VIa mit Mangandioxyd in Benzol nicht die Dibenzoylverbindung IVa, sondern IVb gebildet wird, und daß nach der Umsetzung von IVb mit Hydrazin wieder VIa isoliert werden kann, während IVa unter den gleichen Bedingungen nicht mit Hydrazin reagiert.

Die 3-Methyl-1.2-dibenzoyl-cyclopropane IVa–IVc können aus den drei theoretisch möglichen isomeren 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2) VIIIa bis VIIIc³⁾ synthetisiert werden. Die *trans*-Dicarbonsäure VIIIc läßt sich durch Darstellung des Säurechlorids und anschließende Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol leicht in IVc überführen. Im Falle der beiden *cis*-Dicarbonsäuren VIIIa und VIIIb mißlingt diese Reaktion. Unter drastischeren Reaktionsbedingungen entsteht infolge teilweiser Isomerisierung in geringer Ausbeute die *trans*-Dibenzoylverbindung IVc. Dagegen ist es möglich, die Dibenzoylcyclopropane IVa und IVb zu erhalten, wenn die Dicarbonsäuren VIIIa und VIIIb mit Phenyllithium umgesetzt werden. IVa und IVb lassen sich sehr leicht, zum Beispiel schon durch Filtration über basisches Aluminiumoxyd, in das *trans*-Diketon IVc überführen.

Die Struktur der drei isomeren 3-Methyl-1.2-dibenzoyl-cyclopropane kann an Hand der Spektren eindeutig festgelegt werden. Die IR-Spektren zeigen die für Benzoylgruppen typischen Banden, die UV-Spektren haben die erwarteten Maxima (IVa: λ_{\max} 247 m μ , $\log \epsilon = 4.40$; IVb: 247 m μ , 4.42; IVc: 248.5 m μ , 4.48), und die NMR-Spektren lassen durch die verschiedenen Kopplungskonstanten wiederum eine Entscheidung zwischen IVa und IVb treffen. Die Spektren (in CDCl₃, aromatische Protonen nicht berücksichtigt) entsprechen in ihrem Charakter ganz denen der Anhydride Ia und Ib (IVa: $\tau_A = 7.92$, $\tau_X = 6.96$, $J_{AX} = 9.0$ Hz, Methylgruppe als Dublett bei 8.62 τ , $J = 6.0$ Hz; IVb: $\tau_A = 7.58$, $\tau_X = 7.12$, $J_{AX} = 6.0$ Hz, $\tau_{CH_3} = 8.63$, $J = 5.5$ Hz).

Läßt man eine Lösung von VIa in Deuteriochloroform bei Raumtemperatur stehen, so ändert sich das NMR-Spektrum in sehr charakteristischer Weise. Die Intensität der dieser Verbindung zukommenden Signale nimmt allmählich ab, und es entstehen zwei neue Dubletts bei 8.41 τ ($J = 5.6$ Hz) und 7.53 τ ($J = 4.2$ Hz). Diese Signale lassen sich gut mit der Struktur des *trans*-Isomeren VIb vereinbaren. In VIb sollte die diamagnetische Abschirmung, die für die relativ hohe Lage des Signals der Methylgruppe in VIa verantwortlich gemacht wurde, wegfallen. Wir ordnen deshalb das neue Dublett bei 8.41 τ der Methylgruppe in VIb zu. Umgekehrt sollte bei VIb das zur Methylgruppe α -ständige Proton bei relativ hohem τ -Wert erscheinen. Es ist deshalb mit einem AX₂-Spektrum für die drei Cyclopropanprotonen zu rechnen. Wir glauben daher, daß das neu erscheinende Dublett bei 7.53 τ den beiden 1.6-ständigen Protonen in VIb zuzuordnen ist.

Die Umwandlung der *cis*-Form VIa in die *trans*-Form VIb⁹⁾ ist am einfachsten über das monocyclische Valenzisomere VII zu formulieren und stellt einen weiteren Beweis für das Vorliegen eines Gleichgewichts VIa \rightleftharpoons VII \rightleftharpoons VIb dar.

⁹⁾ Eine quantitative Untersuchung dieser Umwandlung ist im Gange.

Die oben erwähnten Widersprüche werden nun verständlich. Wegen der geringeren Löslichkeit des *cis*-Isomeren wird dieses bei der Umsetzung des *cis*-Pyridazinons IIIa und des *trans*-Pyridazinons IIIb mit Phenyllithium isoliert. Bei der Reaktion des Norcaradien-Derivates mit Mangandioxyd wird dagegen, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, bevorzugt das *trans*-Isomere VIb gespalten.

Unsere bisherigen Untersuchungen über das Diaza-norcaradien-Ringsystem zeigen, daß, im Gegensatz zum Norcaradien selbst, einfach substituierte Derivate des 3.4-Diaza-norcaradiens existenzfähig sind. In keinem Fall konnte ein Hinweis auf eine Delokalisierung der 1.6-Bindung gefunden werden. Dagegen konnte auf indirektem Wege das Vorliegen eines valenztautomeren Gleichgewichts zwischen dem Diaza-norcaradien- und dem Diaza-cycloheptatrien-Ringsystems wahrscheinlich gemacht werden. Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien und dessen Derivate besitzen sehr charakteristische UV-Spektren¹⁰⁾, welche darauf hinweisen, daß der Dreiring einen großen Einfluß auf den Anregungszustand dieser Verbindungen ausübt.

Herrn Dr. H. A. BRUNE danke ich für die NMR-Messungen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden in Methanol aufgenommen.

cis-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (1a): 6.2 g *cis*-Feistsäure-anhydrid⁴⁾ wurden in 100 ccm Essigester mit Pd/C bei Raumtemperatur hydriert. Es wurde 1 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer strahligen Kristallmasse, die aus Äther/Petroläther umkristallisiert und anschließend bei 110°/20 Torr sublimiert wurde. Derbe, farblose Nadeln. Schmp. 91°. Ausb. 4.40 g (70%).

C₆H₆O₃ (126.1) Ber. C 57.14 H 4.79 Gef. C 57.00 H 4.81

trans-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (1b): Die beste Methode zur Darstellung dieser Verbindung soll die Addition von Diazoessigester an Crotonsäureester und anschließende thermische Zersetzung des gebildeten Addukts sein³⁾; es fehlen jedoch experimentelle Angaben zur Durchführung dieser Reaktion.

50 g Diazoessigsäure-äthylester wurden zusammen mit der gleichen Gewichtsmenge *trans*-Crotonsäure-äthylester 10 Stdn. auf 100°, dann bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (10–20 Stdn.) auf 190° erhitzt. Der rohe 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester wurde bei der Vakuumdestillation als farbloses Öl erhalten. Sdp.₂₂ 127–139°. Ausb. 51 g (57%).

Der Rohester wurde in eine Lösung von 50 g KOH in 500 ccm Äthanol eingegossen. Nach 1 Tag hatte sich das Dikaliumsalz zum großen Teil abgeschieden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die wäbr. Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther eine Woche kontinuierlich extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers verblieb ein halbkristalliner Rückstand. Dieser wurde 2 Stdn. mit 200 ccm Acetanhydrid unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. Acetanhydrid und die gebildete Essigsäure wurden abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes im Säbelkolben ergab das *Anhydrid* 1b in langen Nadeln, Sdp._{0.5} 100°. Die Reinigung wie beim *cis*-Anhydrid erbrachte 5.5 g (10%, bez. auf eingesetzten Crotonsäureester) vom Schmp. 81°.

¹⁰⁾ Siehe auch G. MAIER, Chem. Ber. 95, 611 [1962], sowie l. c. 1).

cis-3-Methyl-cis-2-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (IIa): In die Lösung von 5.0 g *Anhydrid Ia* in 100 ccm absol. Benzol wurden unter Rühren 13 g Aluminiumchlorid in Portionen eingetragen. Es entwickelte sich sofort Salzsäure, und eine braune Flüssigkeit schied sich ab. Das Gemisch wurde 1 Stde. intensiv bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ein Gemisch von 50 ccm 2*n* HCl und 200 g Eis gegossen. Das Benzol wurde i. Vak. abgezogen, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, das so erhaltene Rohprodukt in 50 ccm 2*n* Na₂CO₃ gelöst, das eventuell ungelöst gebliebene Aluminiumhydroxyd abfiltriert und das Filtrat in überschüss. 2*n* HCl eingetropft. Die gewünschte Carbonsäure fiel allmählich in farblosen Flocken aus. Ausb. 6.3 g (78%). Feine Nadelchen (aus Chlf.), Schmp. 195°.

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.43 H 6.14

trans-3-Methyl-cis-2-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (IIb) wurde, ausgehend von 5.0 g *Anhydrid Ib*, analog dargestellt. Beim Eintragen des Aluminiumchlorids fiel ein gelbes, festes Produkt aus. Ausb. 7.1 g (89%) Nadeln (aus Chlf./Petroläther). Schmp. 135°.

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.20 H 5.91

5-Oxo-cis-7-methyl-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.1.0]hepten-(2) (IIIa): 2.0 g Benzoyl-carbonsäure *IIa* wurden in 500 ccm Äthanol gelöst, 6 ccm Hydrazinhydrat zugefügt und die Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Wasserstrahlvak. verdampft, der feuchte, kristalline Rückstand mit wenig Wasser digeriert und anschließend auf einem Tonteller getrocknet. Rohausb. praktisch quantitativ. Roh-Schmp. 180–185°. Aus Methanol farblose Kristalle. Schmp. 191°. Ausb. 1.5 g (75%).

C₁₂H₁₂N₂O (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 71.60 H 6.07 N 14.37

5-Oxo-trans-7-methyl-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.1.0]hepten-(2) (IIIb) wurde aus 2.0 g Benzoyl-carbonsäure *IIb* in 100 ccm Äthanol analog dargestellt. Rohausb. praktisch quantitativ, Schmp. 171–172°. Aus Methanol glitzernde Blättchen. Schmp. 174°. Ausb. 1.5 g (75%).

C₁₂H₁₂N₂O (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 71.50 H 6.27 N 14.27

cis-7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (VIa): Zur Lösung von 1.00 g Pyridazinon-Derivat *IIIa* oder *IIIb* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur 5 Moläquiv. einer Phenyllithium-Lösung (Äther als Lösungsmittel) unter Rühren zugetropft. Es wurde 30 Min. nachgerührt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegeben, der gebildete Niederschlag mit 200 ccm Äther extrahiert, die gelbe Ätherlösung getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde an einer Al₂O₃-Säule chromatographiert. Elution mit Methylenchlorid/Äther (1:4) lieferte nach Verdunsten des Lösungsmittels ein kristallines Produkt, das durch Umfällen aus Chloroform/Petroläther oder Umkristallisation aus Essigester weiter gereinigt werden konnte. Blaßgelbe Nadeln. Schmp. 195–198° (Zers. unter Braunfärbung). Ausb. 650 mg (50%).

C₁₈H₁₆N₂ (260.3) Ber. C 83.05 H 6.19 N 10.76 Gef. C 82.64 H 6.37 N 10.70

Bei der Umsetzung mit nur einem Moläquiv. Phenyllithium wurde in derselben Weise verfahren. Nach dem Aufgießen auf Wasser wurde angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und umkristallisiert. *IIIa* bzw. *IIIb* wurden unverändert zurückgewonnen.

4-Äthyl-3.6-diphenyl-pyridazin (V)

a) Aus 3-Methyl-trans-1.2-dibenzoyl-cyclopropan (*IVc*): Ausgehend von Feistsäure, wurde durch Hydrierung mit Pd/C in Wasser die 3-Methyl-trans-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) *VIIIc*¹¹⁾ dargestellt. 1.50 g Dicarbonsäure *VIIIc* wurden in 20 ccm Thionylchlorid 2 Stdn.

¹¹⁾ F. R. GROSS, C. K. INGOLD und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] 123, 327 [1923].

unter Rückfluß gekocht. Das Säurechlorid wurde als farbloses Öl, Sdp.₁ 54°, erhalten. Ausb. 1.40 g (74%).

Das IR-Spektrum zeigte eine intensive Bande bei 1775/cm.

Der Lösung des Säurechlorids in 20 ccm absol. *Benzol* wurden unter Rühren 2.5 g *Aluminiumchlorid* zugefügt. Die rote Lösung wurde 1 Stde. bei 60° gerührt. Dann wurde auf 2*n* HCl gegossen, die Benzolschicht abgetrennt, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther über eine Al₂O₃-Säule filtriert. Rohausb. fast quantitativ. Nach Umkristallisation aus Petroläther betrug die Ausb. 1.33 g (65%). Schmp. 72°.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.40 H 6.24

NMR-Spektrum (in CCl₄): Zehn aromatische Protonen; Methylgruppe als Dublett ($J = 6$ Hz) bei 8.78 τ , Cyclopropanprotonen bei 7.8 τ (1 Proton) und 6.58 τ (2 Protonen).

2.0 g *Dibenzoylverbindung IVc* wurden zusammen mit 3 ccm *Hydrazin* 1 Stde. in 50 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht. Dann wurde auf 300 ccm Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisiert, mit 300 ccm Äther extrahiert, die Ätherlösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das mit 20 ccm Äther verrieben wurde. Dabei blieben 125 mg eines farblosen Festkörpers ungelöst, welcher sich als *3.6-Diphenylpyridazin* erwies. Schmp. 220° (aus Pyridin/Äther). Keine Schmp.-Depression mit einer authent. Probe. Die äther. Lösung wurde auf eine Al₂O₃-Säule gegeben und das *4-Äthyl-3.6-diphenylpyridazin (V)* mit Äther eluiert. Farblose Kristalle. Schmp. 80° (aus Petroläther). Ausb. 470 mg (24%).

C₁₈H₁₆N₂ (260.3) Ber. C 83.05 H 6.19 N 10.76 Gef. C 83.06 H 6.40 N 10.70

Zur Darstellung des *Pikrats* wurden 570 mg *V* in 20 ccm Äthanol mit einer gesätt. äthanol. *Pikrinsäurelösung* versetzt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fiel das *Pikrat* in gelben Blättchen aus. Schmp. 147°. Ausb. 860 mg (80%).

C₁₈H₁₇N₂C₆H₂N₃O₇ (489.4) Ber. N 14.31 Gef. N 14.12

b) *Aus cis-7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (VIa)*: 63 mg *VIa* wurden in einem Gemisch von 7 ccm Eisessig und 3.5 ccm konz. Salzsäure gelöst. Die gelbe Lösung wurde 1 Stde. bei 100° gerührt, wobei die Farbe allmählich nach Grün umschlug. Nach dem Erkalten wurden 50 ccm Wasser zugegeben, dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und anschließend zweimal mit 50 ccm Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde auf eine Al₂O₃-Säule gegeben. Elution mit Äther/Methylenchlorid (1:1) lieferte ein farbloses Öl, das im Verlauf einiger Tage kristallisierte. Schmp. 79–80°. Ausb. 43 mg (68%).

trans-3-Methyl-cis-1.2-dibenzoyl-cyclopropan (IVb)

a) *Aus cis-7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (VIa)*: 248 mg *Diazanorcaradien VIa* wurden in 50 ccm *Benzol* 1 Woche mit 2.8 g *Mangandioxyd* (Merck, aktiv) intensiv gerührt. Es wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (mit Säure gewaschenes Al₂O₃, Elution mit Äther/Petroläther (1:1)) gereinigt. Farblose Nadeln (aus Methylenchlorid/Petroläther). Schmp. 136–137°. Ausb. 244 mg (85%). Die Substanz scheint in zwei Modifikationen auftreten zu können, von denen die eine im IR-Spektrum in KBr zwei Carbonylbanden bei 1660 und 1690/cm zeigt, die andere nur eine bei 1665/cm. In Lösung sind die Spektren gleich.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.83 H 6.22

b) *Aus trans-3-Methyl-cis-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2) (VIIIb)*: 353 mg *Dicarbonensäure VIIIb* in 30 ccm absol. Äther wurden mit der fünffachen molaren Menge *Phenyllithium-Lösung* versetzt. Die farblose Suspension wurde 12 Stdn. gerührt, dann auf 1*n* HCl gegossen.

Die äther. Phase wurde abgetrennt, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde, wie oben angegeben, gereinigt. Ausb. 65 mg (10%). Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren zeigten die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte.

cis-7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (VIa) aus IVb: Zu 167 mg *Diketon IVb* in 50 ccm Äthanol wurde 1 ccm *Hydrazinhydrat* gegeben. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Nach 2 Tagen wurde in Wasser eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Methylenchlorid/Petroläther umgefällt. Gelbe Nadeln. Zers.-P. 196°. Ausb. 70 mg (42%).

Die Substanz war nach dem IR-Spektrum identisch mit dem aus den Pyridazinonen IIIa und IIIb isolierten Produkt.

cis-3-Methyl-cis-1.2-dibenzoyl-cyclopropan (IVa): 400 mg *cis-3-Methyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)* (VIIIa) wurden, wie oben beim *trans*-Isomeren beschrieben, mit *Phenyl-lithium* umgesetzt. Farblose Kristalle. Schmp. 164°. Ausb. 68 mg (9%).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.60 H 6.15

Wurde eine kleine Probe des Isomeren IVa oder IVb in Äther über eine Säule mit basischem Al_2O_3 filtriert, so enthielt das Filtrat ausschließlich die *trans*-Dibenzoyl-Verbindung IVc.

[58/65]