

Günther Maier

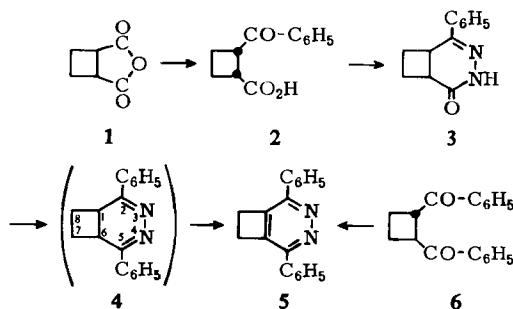
Versuche zur Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 11. Oktober 1965)

Versuche zur Synthese von 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (**4**) werden beschrieben. Diese Verbindung kann nicht isoliert werden. Sie geht spontan unter Dehydrierung in das Cyclobutenopyridazin **5** über.

Zwei Gründe veranlaßten uns, die in der Überschrift genannte Verbindung zu untersuchen. Einerseits wollten wir prüfen, ob der Einbau von zwei Stickstoffatomen in 3.4-Stellung, der nach unseren bisherigen Untersuchungen im System Diazanorcaradien/Diazacycloheptatrien die Norcaradienform außerordentlich stark begünstigt, ein allgemein gültiges Prinzip zur Stabilisierung bicyclischer Valenztautomerer darstellt. Andererseits hatten wir in den Diazanorcaradien-Derivaten einen überraschend großen Einfluß des Dreirings auf die UV-Absorption dieser Verbindungen festgestellt. Wir interessierten uns deshalb für die UV-Spektren der entsprechenden homologen Vierring-Derivate.



Cyclobutan-dicarbonylsäure-(1.2)-anhydrid (**1**) gibt bei der Reaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid die *cis*-2-Benzoyl-cyclobutan-carbonsäure (**2**) vom Schmp. 127°²⁾. Die *cis*-Stellung von Benzoyl- und Carboxyl-Gruppe folgt aus dem leicht eintretenden Ringschluß zum Pyridazinon-Derivat **3**. Die Spektren dieser Verbindung entsprechen völlig denen der früher von uns beschriebenen mit einem Dreiring kondensierten Pyridazinone.

¹⁾ Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 5. Mitteil.; 4. Mitteil.: G. Maier, Chem. Ber. **98**, 2446 (1965).

²⁾ Bisher ist der Verbindung fälschlicherweise die *trans*-Konfiguration zugeordnet worden; E. Ellingboe und R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1774/1777 (1934).

Umsetzung von **3** mit Phenyllithium liefert ein farbloses, hochschmelzendes Produkt, das im UV-Spektrum ein Maximum bei $286 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.64$) zeigt und sich darin deutlich von den diphenylierten Diazanorcaradienen unterscheidet. Daß die isolierte Verbindung nicht Struktur **4** besitzt, sondern unter Dehydrierung sofort 3,6-Diphenyl-4,5-cyclobuteno-pyridazin (**5**) entstanden ist, wird durch das NMR-Spektrum bewiesen, das außer dem Multipllett für zehn aromatische Protonen nur noch ein scharfes, vier Protonen entsprechendes Signal bei 6.49τ (in Deuteriochloroform) aufweist. Dieselbe Verbindung **5** entsteht aus *trans*-1,2-Dibenzoyl-cyclobutan und Hydrazin beim Kochen in Eisessig.

Das Verhalten von **4** erinnert an die bekannte Instabilität des 3,6-Diphenyl-4,5-dihydro-pyridazins, das ebenfalls nicht isoliert werden kann, weil es spontan zu dem aromatischen Grundkörper dehydriert wird³). Daß dagegen Derivate des Diazanorcaradiens stabil sind (vgl. 1.—4. Mittel.), liegt offenbar daran, daß hier bei der Abspaltung von Wasserstoff ein sehr energiereiches Diaza-benzocyclopropen gebildet werden müßte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Methanol aufgenommen.

cis-2-Benzoyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) (**2**): 5.00 g Cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (**1**), dargestellt aus 1,2-Dicyan-cyclobutan⁴), wurden mit Benzol und Aluminiumchlorid umgesetzt, wie beschrieben²). Farblose Kristalle (nach Umfällen aus Natriumcarbonatlösung/verd. Salzsäure bzw. Chloroform/Petroläther). Schmp. 127° . Ausb. 3.00 g (37%).

IR (KBr): Für eine Benzoyl- und eine Carboxyl-Gruppe zu erwartende Banden. Kein Hinweis auf das Vorliegen einer starken Wasserstoffbrücke wie bei den *cis*-2-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäuren (siehe frühere Mitteil.).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 243 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.10$).

5-Oxo-2-phenyl-3,4-diaza-bicyclo[4.2.0]octen-(2) (**3**): 2.00 g Benzoylcarbonsäure **2** wurden in 100 ccm Äthanol gelöst und 6 ccm Hydrazinhydrat zugefügt. Nach 2 Tagen wurde das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser digeriert und auf Ton getrocknet. Spröde, farblose Kristalle (aus Äthanol). Schmp. 164° . Ausb. 925 mg (47%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 Gef. C 71.75 H 6.08

IR (KBr): Carbonylbande bei $1650/\text{cm}$, starke NH-Bande.

UV: $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.20$).

3,6-Diphenyl-4,5-cyclobuteno-pyridazin (**5**)

a) Aus dem Pyridazinon **3**: Zu einer Lösung von 1.00 g **3** in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur 5 Moläquivv. einer Phenyllithium-Lösung (Äther als Lösungsmittel) unter Rühren getropft. Beim Eingießen in Wasser fiel ein farbloses, kristallines Produkt aus, das durch Filtration über eine Al_2O_3 -Säule (in Äther) gereinigt wurde. Flaumige Nadeln (aus Essigester). Schmp. 194° . Ausb. 770 mg (60%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (258.3) Ber. C 83.69 H 5.46 Gef. C 83.61 H 5.66

³) S. G. Cohen, S. H. Hsiao, E. Saklad und C. H. Wang, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4400 (1957); vgl. auch J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. **98**, 1435 (1965).

⁴) E. Vogel, O. Roos und K.-H. Disch, Liebigs Ann. Chem. **653**, 55 (1962).

IR: Keine Bande bei 1540–1550/cm, die zu erwarten wäre, wenn das nicht dehydrierte Primärprodukt 4 vorläge.

b) Aus *trans*-1.2-Dibenzoyl-cyclobutan (6): 6.24 g ⁶⁵⁾ wurden in 600 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm *Hydrazinhydrat* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde bis auf 100 ccm eingengt. Anschließend wurde in 500 ccm Wasser eingegossen, wobei 5 als feinnadeliger Niederschlag ausfiel. Umkristallisation aus Essigester lieferte 3.50 g (55%) reines Produkt, das nach den Spektren und dem Misch.-Schmp. mit einer nach a) dargestellten Probe identisch war.

⁵⁾ T. Y. Kao und R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. 54, 1120 (1932).