

Günther Maier

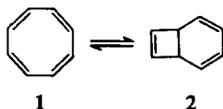
Über ein Derivat des 3.4-Diaza-bicyclo[4.2.0]octatriens-(2.4.7)¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 11. Oktober 1965)

Synthese und Eigenschaften von 7.8-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) (**6**) werden beschrieben.

Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, das bicyclische Valenzautomere des Cyclo-octatetraens zu fassen²⁾ und nachzuweisen, daß bei 100° in Dioxan das Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren **1** und **2** zu 99,99% auf seiten der monocyclischen Form liegt³⁾.



In Fortsetzung unserer Arbeiten über das Diazanorcaradien-Ringsystem interessierte es uns, ob durch Einbau von zwei Stickstoffatomen in 3.4-Stellung von **2** das valenzautomere Gleichgewicht in gleicher Weise zugunsten des Bicyclus verschoben werden kann, wie es für die Diazanorcaradiene typisch ist.

Die Cyclobuten-dicarbonsäure **3** gibt bei der Reaktion mit Phenyllithium in guter Ausbeute die *cis*-Dibenzoyl-Verbindung **4**. Die angegebene Struktur stützt sich auf das IR-Spektrum, das die typischen Benzoylbanden zeigt, das UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 244 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.35$), welches das Vorhandensein von zwei Benzoylgruppen beweist und das NMR-Spektrum (in Deuteriochloroform), das außer dem Signal für zehn aromatische Protonen zwei Singulets bei 8.28τ (6 Protonen) und 5.27τ (2 Protonen) besitzt und nur mit den Strukturen **4** oder **5** zu vereinbaren ist. Die *cis*-Stellung der Benzoylgruppen wird dadurch bewiesen, daß die Verbindung bei der Filtration über Aluminiumoxyd in die *trans*-Dibenzoyl-Verbindung **5** umgewandelt wird. Das Isomere **5** hat ein ähnliches IR- und UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 245.5 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.46$) wie **4** und unterscheidet sich auch im NMR-Spektrum lediglich durch eine unwesentlich verschobene Lage der Signale (10 aromatische Protonen, 6 Protonen bei 8.37τ und 2 Protonen bei 5.56τ).

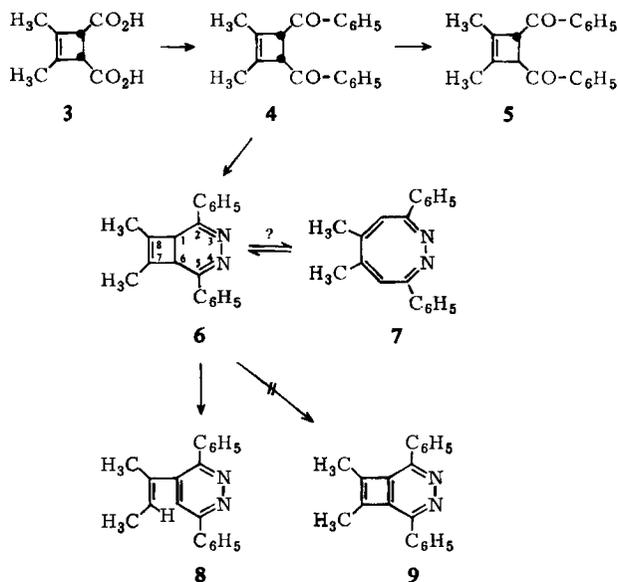
Kondensation von **4** mit Hydrazin in Eisessig bei Raumtemperatur gibt eine gelbe, kristalline, relativ unbeständige Verbindung, der Struktur **6** zukommen muß. Das

¹⁾ Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 6. Mittel.; 5. Mittel.: G. Maier, Chem. Ber. 99, 1229 (1966), vorstehend.

²⁾ E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 442 (1964).

³⁾ R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

IR-Spektrum (in Kaliumbromid) zeigt keine NH-Bande, dafür eine Bande bei 1550/cm, die uns in allen bisher dargestellten Verbindungen, welche die cyclische, zweifach phenyl-substituierte Azingruppierung enthalten, begegnete. Das UV-Spektrum weist ein Maximum bei 289 m μ ($\log \epsilon = 4.03$) auf. Der endgültige Beweis für die bicyclische Konstitution wird durch das NMR-Spektrum erbracht. Dieses zeigt außer dem Multi-



plett für die zehn aromatischen Protonen in den beiden Methylgruppen zuzuordnendes Signal bei 8.54 τ . Die zwei restlichen Protonen geben ein Singulett bei 6.13 τ . Dieser τ -Wert ist unseres Erachtens für olefinische Protonen, wie sie in dem monocyclischen Valenztautomeren 7 vorlägen, zu hoch, stimmt aber, wie ein Vergleich mit den Spektren der Dibenzoyl-cyclobutene 4 und 5 zeigt, gut mit der für die Wasserstoffatome in Struktur 6 zu erwartenden Lage überein.

Beim Erwärmen in Eisessig geht 6 in das isomere Pyridazin-Derivat 8 über. Diese Verbindung wird direkt erhalten, wenn man die Kondensation von 4 mit Hydrazin bei höheren Temperaturen ausführt. Im UV-Spektrum besitzt 8 ein Maximum bei 266.5 m μ ($\log \epsilon = 4.44$) und entspricht darin den in den früheren Mitteilungen beschriebenen substituierten 3,6-Diphenyl-pyridazinen. Das NMR-Spektrum (11 aromatische Protonen, eine Methylgruppe als Singulett bei 8.35 τ , die andere als Dublett bei 8.17 τ , $J = 7.0$ Hz, das olefinische Proton als Quadruplett bei 4.27 τ ; in Tetra-chlorkohlenstoff) bestätigt die angenommene Struktur.

Verbindung 6 wird nicht, wie in Analogie zu entsprechenden Verbindungen mit einem gesättigten Vierring⁴⁾ erwartet werden könnte, zu dem Pyridazin-Abkömmling 9 dehydriert. Offenbar ist hierfür die geringe Tendenz zur Ausbildung eines Cyclobutadien-Rings verantwortlich.

4) l. c.¹⁾.

Noch bemerkenswerter erscheint uns, daß der Einbau der beiden Stickstoffatome in das Bicyclooctatrien die bicyclische Form so sehr begünstigt. Konnte man bei den Diazanorcaradien und bei dem in der nachstehenden Mitteilung beschriebenen Derivat des Diazabicyclooctadiens die bevorzugte Bildung des Bicyclus dadurch erklären, daß beim Übergang in den entsprechenden Monocyclus die thermodynamisch stabilere Azingruppe in eine Azogruppe überführt werden muß, so kann diese Deutung für Verbindung **6** nicht gelten, denn beim Übergang von **6** nach **7** würde die Azingruppierung erhalten bleiben.

Ob zwischen den beiden Isomeren **6** und **7** ein valenztautomerer Gleichgewicht besteht, kann aus den bisher erhaltenen Ergebnissen nicht entschieden werden. In Analogie zum System Diazanorcaradien-Diazacycloheptatrien⁵⁾ nehmen wir an, daß dies der Fall ist, daß aber die Konzentration an **7** für einen direkten Nachweis zu gering ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle UV-Spektren wurden in Methanol aufgenommen.

1.2-Dimethyl-cis-3.4-dibenzoyl-cyclobuten-(1) (**4**): Zu 1.00 g Dicarbonsäure **3**⁶⁾ in 50 ccm absol. Äther wurden 4 Moläquivv. Phenyllithium gegeben. Man rührte die Suspension 18 Stdn. bei Raumtemperatur, goß auf Eis, trennte die ätherische Phase ab und schüttelte die wäbr. Phase nochmals mit Äther aus. Nach Waschen und Trocknen der vereinigten Ätherphasen wurde bis auf 10 ccm i. Vak. eingengt. Beim Abkühlen schied sich **4** in langen, farblosen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge konnte durch Versetzen mit der fünffachen Menge Petroläther weiteres Diketon gewonnen werden. Schmp. 118°. Ausb. 770 mg (45%).

C₂₀H₁₈O₂ (290.3) Ber. C 82.74 H 6.24 Gef. C 82.40 H 6.30

IR (KBr): Intensivste Banden bei 1665, 1590, 1570, 1445, 1330, 1225, 718 und 678/cm.

1.2-Dimethyl-trans-3.4-dibenzoyl-cyclobuten-(1) (**5**): 300 mg *cis*-Dibenzoyl-Verbindung **4** wurden in Äther gelöst. Nach der Filtration über eine 10 cm hohe Al₂O₃-Säule und Verdampfen des Lösungsmittels wurden 50 mg (17%) *trans*-Isomeres **5** isoliert. Farblose, kubische Kristalle (aus Petroläther). Schmp. 102°.

C₂₀H₁₈O₂ (290.3) Ber. C 82.74 H 6.24 Gef. C 82.54 H 6.14

IR (KBr): Charakteristische Banden bei 1695, 1680, 1670, 1450, 1290, 1222, 1207, 1018, 875, 803, 782, 734, 703, 588 und 582/cm.

7.8-Dimethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) (**6**): 300 mg *cis*-Diketon **4** in 60 ccm Eisessig wurden mit 1.5 ccm Hydrazinhydrat versetzt. Nach 2 Tagen wurde die gelbe Lösung in Wasser eingegossen und die Essigsäure mit KOH neutralisiert. Dabei fiel **6** als gelber Niederschlag aus. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Ausb. nahezu quantitativ. Umkristallisation war mit großen Verlusten verbunden. Chromatographische Reinigung an Al₂O₃ führte auch nicht zum Erfolg. Offenbar wird **6** unter diesen Bedingungen verändert. Dagegen ist die Substanz in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur stabil. Schmp. 178° (Zers.). Gelbe Nadeln (aus Essigester). Ausb. 180 mg (61%).

C₂₀H₁₈N₂ (286.4) Ber. C 83.87 H 6.34 N 9.79 Gef. C 83.65 H 6.48 N 9.94

⁵⁾ G. Maier, Chem. Ber. **98**, 2446 (1965).

⁶⁾ R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Chem. Ber. **97**, 2942 (1964).

4-[1-Methyl-propenyl]-3.6-diphenyl-pyridazin (8)

a) *Aus 6*: 200 mg **6** wurden in 25 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung goß man in verd. Natronlauge ein. Anschließend wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase gewaschen, getrocknet und eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes gab 80 mg (40 %) *Pyridazin-Derivat 8*, nach Misch.-Schmp. und Spektren identisch mit einem nach b) dargestellten Präparat.

b) *Aus der Dibenzoyl-Verbindung 4*: 300 mg *Diketon 4* wurden in 35 ccm Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 1 Moläquiv. *Hydrazinhydrat* wurde 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann arbeitete man auf, wie oben beschrieben. Der ölige, rote Rückstand wurde auf eine Al_2O_3 -Säule gegeben. Elution mit Äther/Petroläther (1 : 1) lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein farbloses, blättriges Produkt, das sich an der Luft langsam unter Zersetzung rot färbte. Farblose Kristalle (aus Petroläther). Schmp. 137°. Ausb. 57 mg (19%)

$C_{20}H_{18}N_2$ (286.4) Ber. C 83.87 H 6.34 N 9.79 Gef. C 83.79 H 6.57 N 9.98

IR (KBr): Schwache C=C-Bande bei 1650/cm. Ungeklärt ist, ob die beiden Methylgruppen in der Seitenkette *cis*- oder *trans*-ständig sind.

[484/65]