

Günther Maier und Udo Heep

Zur Valenztautomerie im System Diaza-norcaradien/Diaza-cycloheptatrien¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität (Techn. Hochschule) Karlsruhe
(Eingegangen am 5. Oktober 1967)

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren zeigt, daß die 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradiene **1** bzw. **3** in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit den entsprechenden 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-cycloheptatrienen **2** stehen, das aber — selbst bei hohen Temperaturen — ganz auf der Seite der bicyclischen Tautomeren liegt. Im Falle des 2.5-Diphenyl-7-benzoyl- und des 2.5-Di-tert.-butyl-7-pivaloyl-3.4-diaza-norcaradiens versagt diese Methode, weil hier das *trans*-konfigurierte Diaza-norcaradien wesentlich stabiler ist als das *cis*-Isomere. Phenyl- haben gegenüber Alkyl-Gruppen einen beschleunigenden Einfluß auf die Valenztautomerisierung. Einige Reaktionen der Diaza-norcaradiene, insbesondere Umsetzungen mit Dienophilen, werden beschrieben.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von *Battiste* und *Barton*²⁾ veranlaßt uns, über eigene Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von Verbindungen mit dem Diaza-norcaradien-Ringerüst zu berichten. Die Autoren erwähnen, daß das 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien (**1a**) in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit dem 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-cycloheptatrien (**2a**) steht, welches bei Raumtemperatur ganz auf der Seite der bicyclischen Form, bei 180° nahezu vollständig auf der Seite des Monocyclus liegen soll. Wir haben vor einiger Zeit gezeigt³⁾, daß das *cis*-7-Methyl-Derivat **1b** bei Raumtemperatur über das entsprechende Diaza-cycloheptatrien **2b** ein Gleichgewicht mit dem *trans*-7-Methyl-Isomeren **3b** ausbildet, die Konzentration des monocyclischen Tautomeren aber so gering ist, daß es mit den üblichen chemischen und spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden kann.

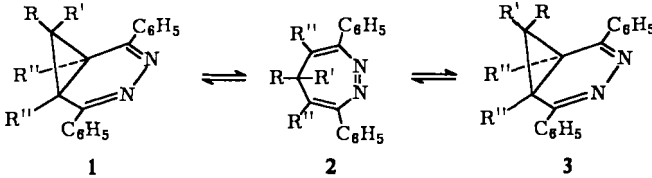
Das valenztautomere Gleichgewicht **1b** \rightleftharpoons **2b** \rightleftharpoons **3b** sollte sich durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums nachweisen lassen. Falls die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung genügend groß und die Konzentration des monocyclischen Tautomeren **2** auch bei hohen Temperaturen vernachlässigbar klein ist, sollte man bei hoher Temperatur eine Mittelung der Signale von **1** und **3** finden. Bei tiefer Temperatur sollte sich das Spektrum additiv aus denen der beiden bicyclischen Tautomeren **1** und **3** zusammensetzen. In der Reihe **b** sollte man an Hand der aus den typischen Änderungen des NMR-Spektrums bei Temperaturer-

¹⁾ Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 10. Mittel.; 9. Mittel.: *G. Maier* und *T. Sayrac*, Chem. Ber. **101**, 1354 (1968), vorstehend.

²⁾ *M. A. Battiste* und *T. J. Barton*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1227.

³⁾ *G. Maier*, Chem. Ber. **98**, 2446 (1965).

höhung und andererseits der aus der Kinetik der Umwandlung $1b \rightleftharpoons 3b$ bei tiefen Temperaturen bestimmten Aktivierungsenergie entscheiden können, ob beide Prozesse nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Der von den genannten Autoren bei hoher Temperatur vermutete Monocyclus sollte sich durch charakteristische Veränderungen im NMR-Spektrum infolge Mischung seiner Protonensignale mit denen des Bicyclus bemerkbar machen.



	R	R'	R''
a	H	H	H
b	H	CH ₃	H
c	H	H	CH ₃
d	H	CO-C ₆ H ₅	H

Da Verbindung **1c** von allen Norcaradien-Derivaten das einfachste NMR-Spektrum besitzt, wurde dessen Temperaturabhängigkeit zuerst untersucht. Als Lösungsmittel diente α -Picolin, einmal um säurekatalysierte Isomerisierungen zu vermeiden, zum anderen, weil darin in dem in Frage kommenden Temperaturbereich relativ scharfe Signale erhalten werden. Das NMR-Spektrum verändert sich beim Erhitzen in sehr charakteristischer Weise. Bei Raumtemperatur findet man außer dem Singulett für die beiden Methylgruppen zwei bezüglich dieses Signals nahezu gleich weit nach niedrigerer (23.2 Hz) bzw. höherer (28.1 Hz) Feldstärke verschobene AB-Dubletts ($|J| = 4.1$ Hz; Cyclopropanprotonen). Bei 58° ist die Feinstruktur der Dubletts aufgehoben, es sind nur noch zwei breite Signale zu erkennen. Bei 85° sind diese völlig im Untergrund verschwunden, das scharfe Methylsignal bleibt dagegen unverändert. Ab etwa 103° taucht in der Mitte zwischen den ursprünglich vorhandenen Dubletts ein neues Signal auf, welches bei weiterem Erwärmen zusehends schärfer wird. Als Koaleszenztemperatur werden $104 \pm 5^\circ$ abgeschätzt. Diese Veränderungen des NMR-Spektrums sind reversibel und sprechen für ein Gleichgewicht zwischen den beiden identischen Bicyclen **1c** und **3c** mit dem Monocyclus **2c**, welches aber ganz auf der Seite der Bicyclen liegt. Die freie Enthalpie der Aktivierung für die Valenztautomisierung beträgt $\Delta G_C^\ddagger = 18.5 \pm 1.0$ kcal/Mol^{4a)}.

Auch das NMR-Spektrum des 7-Methyl-Derivats zeigt analoge reversible Änderungen. Das Gemisch von **1b** und **3b** weist in Chinolin bei Raumtemperatur für die Methylgruppe 2 Dubletts auf, wobei das höherliegende Signal der Methylgruppe der *cis*-Verbindung **1b** zuzuordnen ist. Das Spektrum bleibt bis 125° unverändert, bei 155° geht die Feinstruktur verloren, ab 170° beginnen die nun nicht mehr auf-

4) 4a) Methode nach H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. chem. Physics **25**, 1228 (1956); A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967); 4b) A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann und R. Ohme, Chem. Ber. **100**, 1778 (1967).

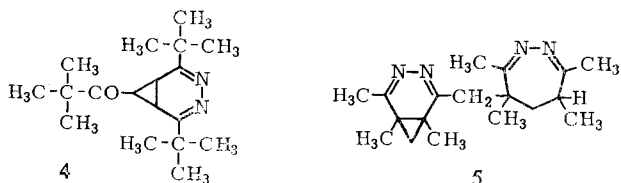
gespaltenen Signale zusammenzuwandern, bei $183 \pm 1^\circ$ tritt Koaleszenz ein, bei noch höherer Temperatur verschmälert sich die neu entstandene Bande. Einen ähnlichen Gang zeigen die Signale der drei Cyclopropanprotonen. Für diese Umwandlung findet man $\Delta G_C^\ddagger = 23.1 \pm 0.7$ kcal/Mol^{4a}). Auch hier ist ein Gleichgewicht $\mathbf{1b} \rightleftharpoons \mathbf{2b} \rightleftharpoons \mathbf{3b}$ mit zu vernachlässigender Konzentration an $\mathbf{2b}$ anzunehmen. Bei Temperaturen oberhalb 195° tritt als Konkurrenzreaktion die Aromatisierung zu 4-Äthyl-3,6-diphenyl-pyridazin ein.

Unabhängig hiervon wurde durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der früher beschriebenen³⁾ Isomerisierung von $\mathbf{1b}$ in $\mathbf{3b}$ bei Temperaturen zwischen 17.5° und 42° die Arrheniussche Aktivierungsenergie bestimmt. Die gefundenen Werte ($E_{A \mathbf{1b} \rightarrow \mathbf{3b}} = 22.4 \pm 2.5$ kcal/Mol; $E_{A \mathbf{3b} \rightarrow \mathbf{1b}} = 22.5 \pm 2.5$ kcal/Mol) stimmen sehr gut mit dem oben angegebenen Wert überein und zeigen, daß in beiden Fällen ein valenztautomerer Gleichgewicht der angegebenen Art zu diskutieren ist. Dieser Vergleich ist statthaft, da die Aktivierungsentropie dieser Reaktion ($\Delta S^\ddagger \approx -4$ cal · grad⁻¹ · Mol⁻¹) sehr klein ist.

Das Diphenyl-diaza-norcaradien $\mathbf{1a}$ wurde in Pentadeuteropyridin ($100-160^\circ$, abgeschmolzenes Rohr) und in Chinolin ($160-200^\circ$) untersucht. Das Verhältnis der aromatischen Protonen zu den Cyclopropanprotonen ändert sich hierbei nicht. Auch hier sind die Änderungen des Spektrums reversibel. Das bei Raumtemperatur auftretende Spektrum vom AB₂X-Typ bleibt bis 100° erhalten. Bei weiterer Temperatursteigerung verschmieren die Signale des A- und X-Protons, bei 170° sind diese im Untergrund verschwunden. Bei 190° erscheint eine nur schwach ausgeprägte breite Bande in der Mitte zwischen den ursprünglichen Positionen A und X. Gleichzeitig geht der B₂-Teil in ein Triplett über, wobei die Lage praktisch unverändert bleibt. Die Untersuchung bei hohen Temperaturen ist wieder durch die Isomerisierung zu 4-Methyl-3,6-diphenyl-pyridazin ab 185° erschwert. Das Spektrum bei etwa 170° (2 Protonen als Triplett) kann nicht mit der monocyclischen Form $\mathbf{2a}$ erklärt werden. Es müßten nämlich zwei zusätzliche olefinische Protonen gefunden werden. Wir nehmen deshalb an, daß auch beim unsubstituierten Diphenyl-diaza-norcaradien ein Gleichgewicht $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{2a} \rightleftharpoons \mathbf{3a}$ mit minimaler Konzentration an $\mathbf{2a}$ auftritt und beim Erwärmen eine Mischung zwischen den beiden identischen Verbindungen $\mathbf{1a}$ und $\mathbf{3a}$ stattfindet. Die freie Aktivierungsenthalpie läßt sich nicht genau angeben, da die Koaleszenztemperatur in einen Bereich fällt, in welchem die Aromatisierung zu einer wesentlichen Konkurrenzreaktion wird. Für eine Temperatur unterhalb der Koaleszenztemperatur $T_n < T_c$, $T_n = 159^\circ$, ergibt sich eine „Minimalaktivierungsenthalpie“^{4b)} und daraus $\Delta G_C^\ddagger > 20.9 \pm 0.3$ kcal/Mol.

Im Gegensatz zu den Spektren der bisher behandelten Verbindungen ist das NMR-Spektrum des 2,5-Diphenyl-7-benzoyl-diaza-norcaradiens $\mathbf{1d}$ temperaturunabhängig. Wahrscheinlich ist in diesem Falle das *trans*-Isomere $\mathbf{3d}$ soviel stabiler als das *cis*-Isomere $\mathbf{1d}$ und als der Monocyclus $\mathbf{2d}$, daß trotz eines vielleicht vorhandenen valenztautomerer Gleichgewichts wegen der geringen Konzentration der beiden letztgenannten Verbindungen nur das Spektrum von $\mathbf{3d}$ beobachtet wird. Gleiches gilt auch für das 2,5-Di-tert.-butyl-7-pivaloyl-diaza-norcaradien $\mathbf{4}^5)$, dessen NMR-Spektrum in Chino-

⁵⁾ s. 9. Mitteil. I. c. 1).



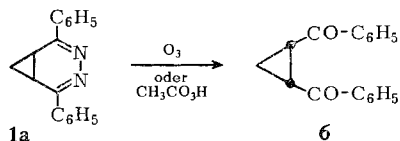
lin bis 200° unverändert bleibt, als auch für das Dimere **5** des Tetramethyl-diaza-norcaradiens⁵⁾, dessen Spektrum in Pyridin bis 150° gemessen wurde. Daraus kann man schließen, daß Phenylreste das Diaza-norcaradien-System nicht — wie man wegen des konjugativen Einflusses der Phenylreste im Grundzustand vielleicht erwarten könnte — stärker stabilisieren als Alkylreste. Das Umgekehrte ist der Fall.

Reaktionen der Diaza-norcaradiene

Die bisher^{3,6)} durchgeführten chemischen Reaktionen mit Diaza-norcaradienen interessierten hauptsächlich im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen. Sie beschränkten sich deshalb auf die thermisch oder mit Säure durchgeführte Aromatisierung zu den entsprechenden Pyridazin-Derivaten und auf die Hydrolyse zu den zugehörigen Dibenzoyl-cyclopropanen, wofür sich die MnO₂-Methode (s. frühere Mitteilungen) besonders bewährte.

Inzwischen haben wir folgende zusätzliche Reaktionen studiert:

Der Austausch des Stickstoffs gegen Sauerstoff in den Diaza-norcaradienen läßt sich besonders leicht mit Ozon erreichen. So gelingt es, die Diphenyl-diaza-norcaradiene **1a**–**1c**, **3b** und **3d** durch Ozonolyse in guter Ausbeute in die Dibenzoylcyclopropane des Typs **6** überzuführen.

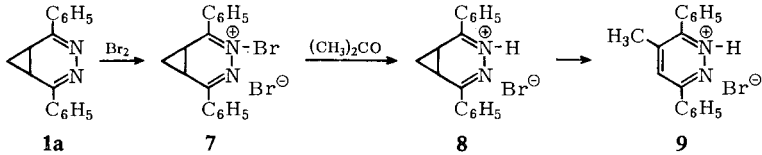


Verbindung **4** gibt das Tris-pivaloyl-cyclopropan zurück. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß, da keine basischen oder sauren Reagenzien vorhanden sind, bei den Reaktionsprodukten keine *cis-trans*-Isomerisierungen oder Ringöffnungen vorkommen. Die Spaltung mit Peressigsäure⁷⁾, die zu den gleichen Produkten führt, verläuft mit schlechterer Ausbeute.

Die Diaza-norcaradiene verbrauchen Brom. Läßt man auf **1a** in Benzol die äquimolekulare Menge Brom einwirken, kristallisiert eine Verbindung aus, die nach ihren Eigenschaften das *N*-Brom-bromid **7** sein könnte. Dieses ist relativ zersetzlich und wirkt stark oxydierend und bromierend. Löst man **7** in Aceton, so fällt nach wenigen Sekunden das Hydrobromid **8** des Diaza-norcaradiens aus, welches sich bei längerem Stehenlassen in Aceton in das Hydrobromid **9** des 4-Methyl-3,6-diphenyl-pyridazins umwandelt.

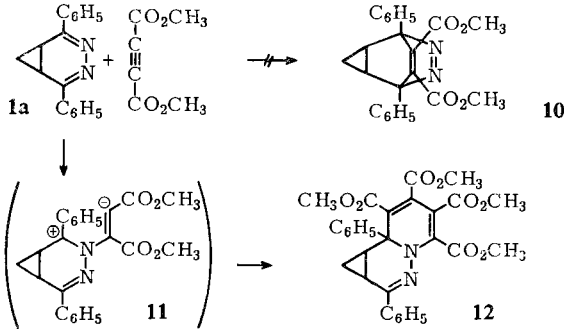
⁶⁾ G. Maier, Chem. Ber. **98**, 2438 (1965).

⁷⁾ L. Horner, W. Kirmse und H. Fernekess, Chem. Ber. **94**, 279 (1961).



Aus diesen Salzen lassen sich mit Basen die zugrundeliegenden Heterocyclen gewinnen, die ihrerseits mit HBr die entsprechenden Hydrobromide zurückbilden. Das Brom-bromid des Diphenyl-7-benzoyl-diaza-norcaradiens **3d** vermag auf sich selbst bromierend zu wirken; man isoliert 3.6-Diphenyl-4-[ω -brom-phenacyl]-pyridazin.

Wir setzten die Diaza-norcaradiene mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester um, in der Hoffnung, auf diesem Wege über Addukte des Typs **10** zu stickstofffreien Norcaradienen zu kommen.

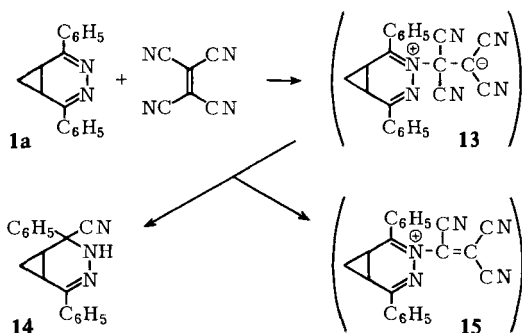


Erhitzen der Diaza-norcaradiene **1a**–**1c**, **3b**, **3d** und **4** mit Acetylendicarbonsäure-ester im Bombenrohr gibt kristalline, gelbe 1:2-Addukte, denen wir die Grobstruktur des Typs **12** zuschreiben. Additionen dieser Art sind schon länger bekannt und neuerdings von *Huisgen*⁸⁾ eingehend studiert worden. Wahrscheinlich bildet sich aus dem Diaza-norcaradien zunächst der 1.4-Dipol **11**, welcher dann durch nochmalige Addition von Acetylendicarbonsäureester zum Endprodukt **12** weiterreagiert. Verbindung **12** und deren Substitutionsprodukte zeigen im IR-Spektrum keine NH-Bande, die UV-Spektren besitzen mehrere Maxima, von denen das langwelligste bei etwa 390 $\text{m}\mu$ liegt. Die Ester-Methylgruppen erscheinen in den NMR-Spektren als vier Singulets. Eine Ausnahme bildet das Spektrum des Addukts aus 7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien, welches acht Singulets aufweist. Wir nehmen an, daß dieses Produkt ein Gemisch von zwei Stereoisomeren ist, das sich auf der Dünnschichtplatte jedoch nicht trennen läßt. Vermutlich ist hierfür die Stellung der Methylgruppe relativ zu der Lage des neu ankondensierten Ringes verantwortlich. Eine Temperaturerhöhung bis 200° bringt keine Vereinfachung des NMR-Spektrums.

Ergänzend setzten wir die Diaza-norcaradiene mit Tetracyanäthylen in Benzol um. Dabei tritt sofort eine tiefrote Farbe auf, im Verlauf von einigen Tagen scheidet sich ein brauner Niederschlag (manchmal auch ein Öl) ab. Filtration und Abdampfen

⁸⁾ R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig und E. Brunn, Chem. Ber. **100**, 1094 (1967); R. Huisgen und K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. **688**, 98 (1965).

des Lösungsmittels liefert farblose, kristalline Substanzen, die als HCN-Additionsprodukte des Typs **14** aufzufassen sind. Basen bilden die Ausgangs-Norcaradiene zurück. Die IR-Spektren (KBr) zeigen NH-Banden bei etwa 3300/cm und schwache C≡N-Banden bei 2230/cm.



Bei den sich aus der Reaktionsmischung abscheidenden Substanzen handelt es sich wahrscheinlich um die als Primärprodukte anzunehmenden Betaine des Typs **13**. Im Falle des Grundkörpers **1a** gelingt es, eine kristalline Verbindung zu fassen. Sie ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, zeigt im IR-Spektrum (KBr) keine NH-Bande, dagegen eine starke C≡N-Bande bei 2197/cm und stellt nach der Elementaranalyse ein 1:1-Addukt dar, das zusätzlich ein Molekül HCN enthält. Chromatographie an Aluminiumoxid gibt **1a** zurück.

Das Betain **13** entspricht dem bei der Addition von Acetylendicarbonsäureester als Primärprodukt angenommenen 1.4-Dipol **11**. Seit kurzem ist bekannt, daß es in seltenen Ausnahmefällen gelingt, stabile 1.4-Dipole zu isolieren⁹⁾. Vermutlich spalten die Betaine der Struktur **13** leicht ein Cyanid-Ion unter Ausbildung der Tricyan-vinyl-Derivate **15** ab, welche sich aber der Isolierung meistens entziehen. Bei der Umsetzung von **1c** mit Tetracyanäthylen kann jedoch aus dem Rückstand ein dunkelblaues Produkt gewonnen werden, welches nach Eigenschaften und Elementaranalyse ein Tricyan-vinyl-Abkömmling von **1c** oder **2c** sein muß. Das abgespaltene Cyanid-Ion kann sich an die C=N-Doppelbindung eines Diaza-norcaradiens addieren. Diese Anschauung wird dadurch gestützt, daß Verbindung **1a** mit Kaliumcyanid in saurem Medium ebenfalls **14** gibt. Bei allen Norcaradienen werden HCN-Addukte des Typs **14** gefunden.

Additionen von nucleophilen Agentien an eine cyclische Azin-Gruppierung sind ungewöhnlich. Wir konnten aber schon früher zeigen, daß unter bestimmten Voraussetzungen¹⁰⁾ entsprechende Addukte von Wasser an die C=N-Doppelbindung stabil sind. Auch die Addition von Alkohol ist möglich. So erhält man bei der Darstellung des 2.5-Diphenyl-7-benzoyl-diaza-norcaradiens (**3d**) aus Tribenzoyl-cyclopropan mit Hydrazin in Methanol oder Äthanol zunächst die farblosen Addukte **16**, die in überschüssigem Alkohol stabil sind, jedoch beim Erwärmen oder bei der Ein-

⁹⁾ R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller, *Angew. Chem.* **79**, 473 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 453 (1967).

¹⁰⁾ G. Maier und F. Seidler, *Chem. Ber.* **99**, 1236 (1966).

wirkung von Basen in das Norcaradien-Derivat **3d** übergehen. In trockenem Zustand geben die Addukte den Alkohol bereits bei Raumtemperatur ab. Charakteristisch für diese Addukte ist eine starke NH-Bande im IR-Spektrum. Das Methanol-Addukt ist stabiler als das Äthanol-Addukt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt für die gewährte Unterstützung unser besonderer Dank.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind nicht korrigiert. NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Temperaturkalibrierung bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wurde mit Äthylenglykol durchgeführt.

Kinetik der Isomerisierung 1b \rightleftharpoons 3b: Die Bildung des *trans*- aus dem *cis*-Isomeren wurde durch Integration (Mittelwert aus je 10 Integrationskurven) der den Methylgruppen in **1b** bzw. **3b** zukommenden Dublett-Signale³⁾ im NMR-Spektrum (CDCl₃) bis zur Einstellung des Gleichgewichts verfolgt.

Temp. ($\pm 1^\circ$)	$(k_{1b \rightarrow 3b} + k_{3b \rightarrow 1b}) \cdot 10^5$ [sec ⁻¹] ($\pm 5\%$)	$K = \frac{[3b]}{[1b]}$
17.5°	1.55	1.06
24.0°	3.74	0.98
31.5°	8.25	0.99
34.5°	12.70	0.99
42.0°	46.00	0.99

Ozonolyse der Diaza-norcaradiene: Etwa 1.5–3 mMol des *Diaza-norcaradiens* (**1a–1c**, **3b**, **3d** oder **4**) wurden in 150 ccm Essigester in der Hitze gelöst. Nach Abkühlen wurde zunächst unter Eiskühlung, dann bei Raumtemperatur *Ozon* bis zur Entfärbung eingeleitet. Der Überschuß an *Ozon* wurde mit Stickstoff ausgeblasen, der Essigester am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende schwach gefärbte Öl kristallisierte beim Anreiben mit Äther/Petroläther in der Kälte. Rohausb. fast quantitativ. Die *Dibenzoylcyclopropane* wurden aus Äther/Petroläther umkristallisiert. *Tris-pivaloyl-cyclopropan* und *cis-1.2-Dimethyl-1.2-dibenzoyl-cyclopropan* wurden chromatographisch (Silicagel; Petroläther/Äther = 7:1) gereinigt.

Oxydation mit Peressigsäure: 1 mMol *Diaza-norcaradien* (**1a–1c**, **3b**, **3d** oder **4**) wurde in der nötigen Menge Chloroform gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wurde ein Überschuß an handelsüblicher *Peressigsäure* (40proz.) zugetropft. Es trat Rotfärbung (intermediär gebildete Diazoverbindung) und Gasentwicklung ein. Bei Raumtemp. wurde 5 Stdn. nachgerührt, anschließend mit Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben die *Dibenzoylcyclopropane* als Öle zurück. Weitere Aufarbeitung wie oben angegeben (*cis-1.2-Dimethyl-1.2-dibenzoyl-cyclopropan* konnte nicht rein erhalten werden).

Tab. 1. Oxydation der Diaza-norcaradiene mit Ozon bzw. Peressigsäure

Umgesetzte Verbindung	Ausbeute an 6	
	Ozon	Peressigsäure
1a	63%	24%
1b + 3b	75%*)	27%
1c	62%	30%
3d	70%	95%
4	9%	10%

*) Gemisch aus *cis*-3-Methyl- und *trans*-3-Methyl-1,2-*cis*-dibenzoyl-cyclopropan.

Die Substanzen (außer **6c**) wurden durch Vergleich der IR-Spektren und der Schmp. mit denen authentischer ^{3,5,6)} Proben identifiziert.

cis-1,2-Dimethyl-1,2-dibenzoyl-cyclopropan: Schmp. 85°.

C₁₉H₁₈O₂ (278.3) Ber. C 81.98 H 6.52 Gef. C 81.40 H 6.55

UV (CH₃OH): λ_{max} = 246 mμ, log ε = 4.40.

NMR: Singulett bei τ 8.50, AB-Dubletts bei 7.60 und 9.03 (*J* = 4.8 Hz), Verhältnis 6 : 1 : 1.

Die Verbindung gab mit *Hydrazinhydrat* in Äthanol quantitativ **1c** zurück.

N-Brom-bromid des 2,5-Diphenyl-3,4-diaza-norcaradiens (**7**): 909 mg *Diaza-norcaradien 1a* wurden in möglichst wenig trockenem Benzol in der Wärme gelöst. Der abgekühlten Lösung wurden unter Umschütteln langsam 589 mg *Brom* in Benzol zugetropft. An der Eintropfstelle bildete sich sofort ein Niederschlag, der beim Umrühren sich wieder auflöste. Nach vollendeter Zugabe des Broms wurde mit Äther/Petroläther (40 : 60) bis zur Trübung versetzt. Nach 30 Min. im Kühlschrank war **7** in gelborangefarbenen Nadeln ausgefallen. Beim Versuch, die Substanz umzukristallisieren, trat Zersetzung ein. Aus saurer KJ-Lösung wurde **J₂** freigesetzt. Schmp. 87°. Ausb. 943 mg (63%).

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 276.5, 340.5 mμ; log ε = 4.06, 4.21.

Ein Vergleich der UV-Spektren von **7** und **8** zeigt, daß in beiden Verbindungen das gleiche Ringerüst vorliegt.

3,6-Diphenyl-4-[*ω*-brom-phenacyl]-pyridazin: 90 mg **3d** wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und 42 mg *Brom* in CHCl₃ zugetropft. Nach 5 Stdn. wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Äther angerieben: 83 mg (76%) farblose verfilzende Nadelchen (aus Äthanol), Schmp. 190–191°.

C₂₄H₁₇BrN₂O (429.3) Ber. C 67.13 H 3.99 N 6.53 Gef. C 66.83 H 4.14 N 6.20

UV (CH₃OH): λ_{max} = 260.5 mμ, log ε = 4.43.

Hydrobromide des 2,5-Diphenyl-3,4-diaza-norcaradiens (**8**) und 4-Methyl-3,6-diphenyl-pyridazins (**9**): Das *Brom-bromid 7* wurde in *Aceton* gelöst. Nach wenigen Sekunden fiel ein blaßgelber Niederschlag aus. Ein Teil wurde abfiltriert, getrocknet und als **8** identifiziert. Der Rest blieb weitere 3 Tage unter Aceton stehen. Dabei wandelte sich **8** in **9** um.

8: Schmp. 133–135° (dabei Umwandlung in **9**).

C₁₇H₁₅N₂]Br (327.2) Ber. C 62.39 H 4.62 Gef. C 62.57 H 4.57

9: Schmp. 222–223°.

C₁₇H₁₅N₂]Br (327.2) Ber. C 62.39 H 4.62 Gef. C 61.84 H 4.77

UV (CH₂Cl₂): **8**: λ_{max} = 272, 342 mμ, log ε = 4.22, 4.11.

9: λ_{max} = 276 mμ, log ε = 4.34.

1: 2-Addukte mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (Typ 12): 2–3 mMol Diaza-norcaradien **1a**–**1c**, **3b**, **3d** oder **4** wurden in einer Glasampulle mit einem Überschuß an Acetylendicarbonsäureester 12–14 Std. auf 90° erhitzt. Der überschüss. Ester wurde i. Vak. abdestilliert. Der braunrote ölige Rückstand wurde chromatographiert (neutrales Al₂O₃; Äther/Methylenchlorid = 70 : 30). Zunächst fielen gelbe Öle an. Mehrmaliges Umfällen aus Äther/Methylenchlorid (3 : 1) und Petroläther oder Umkristallisation aus wenig Methanol lieferte die analysenreinen gelben Substanzen.

Tab. 2. 1:2-Addukte vom Typ 12

Umge- setzte Verb.	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			UV (CH ₃ OH)	
				C	H	N	λ _{max} (mμ)	log ε
1a	200–202°	27	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ O ₈ (530.5)	Ber. 65.66 Gef. 65.40	4.94 5.14	5.28 4.91	275 390	4.27 4.13
1b + 3b	173–176°	39	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₈ (544.5)	Ber. 66.17 Gef. 65.88	5.19 5.40	5.14 4.89	276 390	4.26 4.11
1c	98–103°	39	C ₃₁ H ₃₀ N ₂ O ₈ (558.5)	Ber. 66.66 Gef. 66.54	5.42 5.67	5.03 4.92	257.5 328 358	3.82 3.91 3.81
3d	219–220°	34	C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₉ (634.6)	Ber. 68.15 Gef. 68.00	4.77 5.00	4.41 4.41	250.2 276 340 404	4.42 4.19 4.25 3.77
4	180–182°	20	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₉ (556.5)	Ber. 62.70 Gef. 62.33	7.37 7.45		257.5 286 395	4.19 4.07 3.88

Addukt aus **1b** + **3b**: Molekulargewicht: Ber. 544.5, gef. 552 (osmometr.).

NMR: 8 s bei τ 5.88, 5.92, 6.04, 6.12, 6.18, 6.22, 6.36 und 6.38 (CO₂CH₃); 2 d (Methylgruppen am Dreiring) bei 8.92 und 9.74 (*J* = 6.6 Hz).

Addukte mit Tetracyanäthylen

Monoaddukt **13**·HCN: Zu 150 mg Diaza-norcaradien **1a** wurden in Benzol 90 mg Tetracyanäthylen gegeben. Nach 3 Tagen wurde der ausgefallene braune Niederschlag abfiltriert und aus Methylenchlorid/Petroläther unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 181–182°, Ausb. 51 mg (22%).

C₂₃H₁₄N₆·HCN (401.4) Ber. C 71.81 H 3.77 N 24.43 Gef. C 72.14 H 4.00 N 23.98

UV (CH₃OH): λ_{max} = 250.3, 331.2, 392.5, 413 mμ, log ε = 4.05, 4.39, 4.60, 4.26.

HCN-Addukte **14**: 1.5 mMol Diaza-norcaradien (**1a**–**1c**, **3b**, **3d** oder **4**) wurden in trockenem Benzol mit 2 mMol Tetracyanäthylen versetzt. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur wurde von dem gebildeten Niederschlag oder Öl dekantiert, das Benzol abgedampft und der Rückstand chromatographiert (SiO₂; Äther/Petroläther = 30 : 70 bis 40 : 60). Verdunsten der Eluate ergab farblose Nadeln (Tab. 3). Beim Erhitzen, schneller beim Erwärmen mit Basen wie Pyridin oder Natriummethylat in Methanol, spalteten die Addukte HCN ab. Chromatographie an Al₂O₃ gab ebenfalls die Diaza-norcaradiene zurück.

Alkohol-Additionsprodukte **16**: 1.00 g Tribenzoylcyclopropan wurde in wenig Methanol oder Äthanol (ca. 30 cm) aufgeschlämmt. Ein Überschuß an Hydrazinhydrat wurde unter Rühren zugegeben. Nach 12stdg. Rühren wurden die farblosen Addukte abfiltriert. Die Mutterlauge hatte die gelbe Farbe des Diaza-norcaradiens angenommen. Ausb. Methanol-Addukt 870 mg (80%), Äthanol-Addukt 225 mg (20%).

Wegen der großen Zersetzlichkeit konnten keine genauen Analysen erhalten werden. Das- selbe gilt für Verbindung 7.

Tab. 3. HCN-Addukte vom Typ 14

Umge- setzte Verb.	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			UV (Äther)	
				C	H	N	λ_{\max} (m μ)	log ϵ
1a	150--151°	47	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273.3)	Ber. 79.10 Gef. 78.97	5.54 5.75	15.37 15.60	280.5	4.05
1b + 3b	169--170°	17	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ (287.3)	Ber. 79.41 Gef. 79.09	5.96 5.96		280.5	4.04
1c	148--149°	15	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ (301.4)	Ber. 79.70 Gef. 80.01	6.35 6.27		260	3.64
3d	173--174°	30	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377.5)	Ber. 79.54 Gef. 79.24	5.08 5.32	11.14 11.18	247.5 273	4.53 4.01
4	195--196°	42	C ₁₉ H ₃₁ N ₃ O (317.5)	Ber. 71.88 Gef. 71.97	9.85 10.01		259	3.44

[462/67]