

Günther Maier, Udo Heep, Manfred Wießler und Michael Straßer

## Valenzisomerisierungen bei 3.4-Diaza-bicyclo[4.2.0]octadienen und -trienen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität (Techn. Hochschule) Karlsruhe (Eingegangen am 30. November 1968)

Es wird über die Darstellung und das thermische Verhalten von Verbindungen mit dem 3.4-Diaza-bicyclooctadien- und -trien-Ringerüst berichtet. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß valenztautomere Gleichgewichte der Art  $1 \rightleftharpoons 2$  und  $3 \rightleftharpoons 4$  vorliegen, die Konzentration der monocyclischen Tautomeren aber so klein ist, daß diese nicht direkt nachgewiesen werden können.

Das klassische Beispiel einer Valenztautomerie zwischen einem mono- und bicyclischen Ringsystem stammt von Cope und Mitarbb.<sup>2)</sup> und bezieht sich auf Cyclooctatrien-(1.3.5) und Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4). Eine analoge Beziehung wurde in jüngster Zeit auch für das System Cyclooctatetraen/Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) nachgewiesen<sup>3)</sup>. In beiden Fällen ist das monocyclische Tautomere im Gleichgewicht bei weitem bevorzugt. Werden dagegen in den Stellungen 3 und 4 Stickstoffatome eingebaut, dann wird nur die bicyclische Form gefunden<sup>4)</sup>. Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu prüfen, ob auch in den stickstoffhaltigen Systemen valenztautomere Gleichgewichte des Typs  $1 \rightleftharpoons 2$  und  $3 \rightleftharpoons 4$  ausgebildet werden können.



### System Diaza-bicyclooctadien/Diaza-cyclooctatrien

Obwohl eine der beiden Formen nicht direkt nachweisbar ist, sollte sich — wie im Falle der Diaza-norcaradiene aufgezeigt<sup>5)</sup> — ein Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  durch Untersuchung des thermischen Verhaltens der Verbindung **5**<sup>4b)</sup> nachweisen lassen.

<sup>1)</sup> Zur Valenztautomerie der Heterocyclen, 11. Mitteil.; 10. Mitteil.: G. Maier und U. Heep, Chem. Ber. **101**, 1371 (1968).

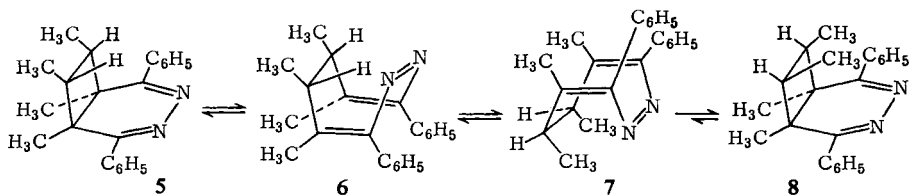
<sup>2)</sup> A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp und E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 (1952).

<sup>3)</sup> E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, Angew. Chem. **76**, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 442 (1964); R. Huisgen und F. Mietzsch, Angew. Chem. **76**, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 83 (1964).

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> G. Maier, Chem. Ber. **99**, 1232 (1966); <sup>4b)</sup> G. Maier und F. Seidler, Chem. Ber. **99**, 1236 (1966).

<sup>5)</sup> s. 10. Mitteil., 1. c.<sup>1)</sup>.

Auf Grund der Herstellung müssen in **5** alle vier Methylgruppen *cis*-ständig am Vierring angeordnet sein. Beim Erwärmen in Chinolin auf 120–150° verändert sich das NMR-Spektrum. Die Intensität des Singulett für die Methylgruppen an den Kondensationsstellen wird geringer, ein neues Singulett erscheint bei einem um 0.23 ppm höheren  $\tau$ -Wert. Die chemischen und spektralen Befunde sprechen dafür, daß das neu entstehende Singulett der zu **5** isomeren Verbindung **8** zuzuordnen ist, in welcher die Methylgruppen paarweise *trans*-ständig sind.



Während beim 7-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradien<sup>5)</sup> die *syn*- und *anti*-Form nahezu energiegleich sind, ist die Umwandlung von **5** in **8** praktisch irreversibel. Wahrscheinlich ist das *trans*-Isomere **8** aus sterischen Gründen thermodynamisch stabiler als das *cis*-Isomere **5**.

Die Umwandlung von **5** in **8** ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, daß **5** in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit dem Diaza-cyclooctatrien **6** steht, dieses einer Ringinversion zu **7** unterliegt und unter erneutem Ringschluß das *trans*-Isomere **8** gebildet wird. Die Umwandlung erfolgt nach dem Reaktionsgesetz erster Ordnung, die *Arrhenius*sche Aktivierungsenergie beträgt  $35.0 \pm 4.2$  kcal/Mol. Wir vermuten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ringöffnung **5**  $\rightarrow$  **6** ist.

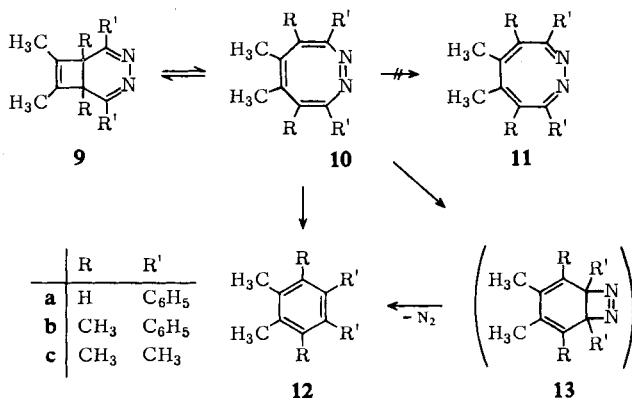
Bei Temperaturen über 150° tritt als weiteres Reaktionsprodukt 4.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyridazin auf, das durch Spaltung des 4gliedrigen Ringes entstanden sein muß. Eine analoge Spaltung wird im Falle des Hexamethyl-diaza-bicyclooctadiens (Phenylreste in **8** durch Methylreste ersetzt) beobachtet. Ähnliche Reaktionen sind in der Literatur bereits beschrieben<sup>6)</sup>.

### System Diaza-bicyclooctatrien/Diaza-cyclooctatetraen

Verbindungen mit dem 3.4-Diaza-bicyclooctatrien-Ringgerüst **9** können prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen eine Ringöffnung erfahren, entweder unter Beteiligung der C=C-Doppelbindung im Vierring oder der beiden C=N-Doppelbindungen im Sechsering. Da die Valenzisomerisierung zum Cyclooctatetraen-Derivat nur disrotatorisch ablaufen kann, muß die thermische Valenzisomerisierung im heterosubstituierten Cyclohexadien-Ring stattfinden. Öffnung des Vierringes unter Ausbildung des zu **10** valenzisomeren Diaza-cyclooctatetraens **11** ist orbitalsymmetrie-verboden. Es wäre jedoch nicht überraschend, wenn das primäre Valenzisomere **10**, welches

<sup>6)</sup> H. A. Staab und H.-A. Kurmeier, Chem. Ber. **101**, 2697 (1968); G. W. Griffin, R. B. Hager und D. F. Veber, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1008 (1962).

infolge der Azogruppierung relativ energiereich sein sollte, durch Verschiebung der Doppelbindungen in das thermodynamisch stabilere Valenzisomere **11** mit einer Azingruppierung überginge.



Erhitzen der Verbindungen **9a** – **c** liefert jedoch keine Verbindungen mit dem Ringgerüst **11**. Unter Stickstoffentwicklung entstehen nahezu quantitativ die Benzolabkömmlinge **12a** – **c**. Vermutlich tritt analog wie beim Diaza-bicyclooctadien eine Valenzisomerisierung zum Monocyclus **10** ein. Dessen Ringinversion macht sich aber nicht bemerkbar, weil die beiden Konformeren identisch sind. Eine direkte Abspaltung von Stickstoff aus **10** unter so glatter Bildung der Aromaten **12** ist unwahrscheinlich. Wir nehmen deshalb an, daß **10** eine erneute Valenzisomerisierung, jetzt unter Beteiligung der drei C=C-Doppelbindungen, eingeht. Die dabei entstehenden Diaza-bicyclooctatriene **13** sind für eine Stickstoffabspaltung geradezu prädestiniert, wobei dahingestellt sei, ob diese nach einem symmetrie-verbotenen Synchronprozeß<sup>7)</sup> oder stufenweise erfolgt.

Die Arrheniusschen Aktivierungsenergien, vermutlich die Energiebarrieren der primären Ringöffnungen, betragen für **9a**  $32.8 \pm 3.1$ , für **9b**  $29.8 \pm 3.5$  und für **9c**  $28.2 \pm 3$  kcal/Mol. Analog zu den Verhältnissen im System Diaza-norcaradien/Diaza-cycloheptatrien erleichtern Methylgruppen an den Kondensationsstellen die Ringöffnung.

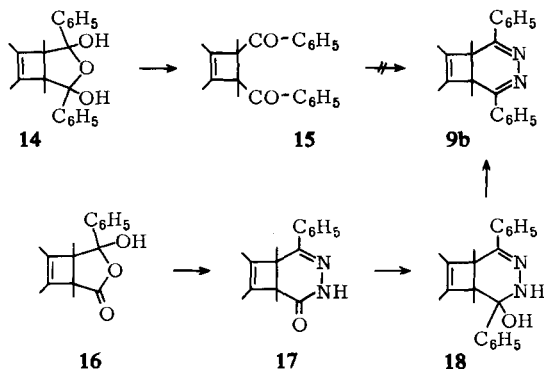
### Darstellung der Verbindungen **9**

Der Versuch, das Derivat **9b** entsprechend **9a**<sup>4a)</sup> durch Kondensation von Tetramethyl-dibenzoyl-cyclobuten **15** mit Hydrazin darzustellen, führt zu einem Addukt, das wahrscheinlich ähnlich dem Hydrat **14** gebaut ist. Erhitzen dieser Additionsverbindung gibt nicht **9b**, sondern unter Abspaltung von Hydrazin die *cis.trans*-Verbindung des Ausgangsketons **15**. Man muß deshalb den Umweg über das Pyridazinon **17** einschlagen. Nach der Reaktion von **17** mit Phenyllithium wird eine Substanz isoliert, die nach chemischen und spektralen Eigenschaften das Carbinol **18** sein muß.

<sup>7)</sup> R. Hoffmann und R. B. Woodward, Accounts chem. Res. **1**, 17 (1968).

Beim Versuch, Wasser bei 100° im Hochvakuum abzuspalten, sublimiert **18** unverändert. Wird es jedoch mit Acetanhydrid behandelt und bei der Aufarbeitung Feuchtigkeit ausgeschlossen, dann läßt sich das gewünschte **9b** gewinnen.

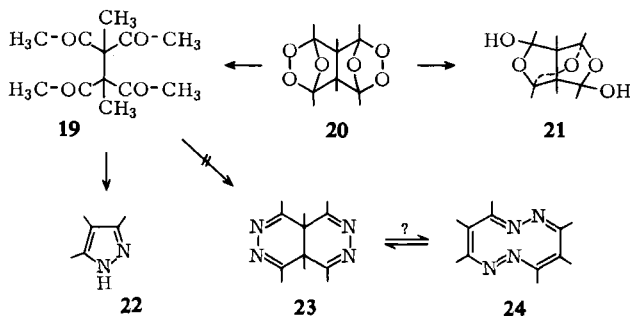
Ein ähnlich stabiles Hydrat, nämlich **14**, bildet übrigens auch die Dibenzoylverbindung **15**. Auch hier führt die thermische Wasserabspaltung nicht zum Ziel, da sie erst unter Bedingungen eintritt, unter welchen **15** bereits einer Valenzisomerisierung zu *cis.trans*-1.2.3.4-Tetramethyl-1.4-dibenzoyl-butadien-(1.3) unterliegt. Filtration einer ätherischen Lösung des Hydrats **14** über eine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Säule liefert dagegen das Cyclobuten-Derivat **15**.



Das Hexamethyl-3.4-diaza-bicyclooctatrien **9c** wird dagegen durch Kondensation von Tetramethyl-diacetyl-cyclobuten mit Hydrazin erhalten. Auch **9c** bildet sehr leicht ein Monohydrat und ist nur als solches beständig. In diesem Falle scheint das Wasser jedoch lediglich als Kristallwasser vorzuliegen, da die Methylgruppen paarweise gleich sind (drei Singulets im NMR-Spektrum).

### Tetraacetylbutan und Hydrazin

Die geschilderten Ergebnisse veranlaßten uns zu versuchen, durch Reaktion von 2.2.3.3-Tetraacetylbutan (**19**) mit Hydrazin das 3.4.8.9-Tetraaza-1.2.5.6.7.10-hexamethyl-bicyclo[4.4.0]decatetraen-(2.4.7.9) (**23**) zu synthetisieren. Bei dessen Ringöffnung müßte ein Tetraaza[10]annulen entstehen, in welchem durch das Fehlen von innen stehenden Wasserstoffatomen (zumindest in der in Formel **24** angegebenen Anordnung) eine Einebnung des Ringes möglich sein sollte.



Das Tetraacetylbutan **19** entsteht bei der Behandlung des Diozonids **20** mit Triphenylphosphin glatt, die Hydrierung von **20** mit Pd/C liefert dagegen eine Verbindung, der wir aufgrund der Elementaranalyse und der Spektren Struktur **21** zuordnen.

Die Tetraacetylverbindung **19** reagiert zwar mit Hydrazin; anstatt des Bicyclus **23** entsteht jedoch das Trimethylpyrazol **22**. Offenbar werden bei der Kondensation mit Hydrazin zwei 5gliedrige Ringe geschlossen; das dabei entstehende Molekül zerfällt unter Spaltung der zentralen Bindung, und unter Aufnahme von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel und anschließender Tautomerisierung werden zwei Moleküle Trimethylpyrazol gebildet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für finanzielle Unterstützung, Fräulein I. Fuß für geschickte experimentelle Mitarbeit zu danken.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind nicht korrigiert. Die Temperaturkalibrierung der NMR-Spektren wurde mit Äthylenglykol durchgeführt.

*Kinetik der Isomerisierung 5* → **8**: Die Bildung des *trans*- aus dem *cis*-Isomeren<sup>4b</sup>) wurde durch Integration (Mittelwert aus mehreren Integrationskurven) der Singulett-Signale der tertiären Methylgruppen in **5** im NMR-Spektrum (Chinolin) relativ zu einem Referenzsignal (Anisol) verfolgt. Meßwerte siehe Seite 1933.

*trans-1.6.7.8-Tetramethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)* (**8**): Zur Isolierung von **8** wurden 300 mg *all-cis*-Isomeres **5** in Pyridin erhitzt (Badtemp. 120–125°). Nach 15 Tagen war nach dem NMR-Spektrum kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Abdestillieren des Pyridins i. Vak. gab ein dunkelbraunes Harz. Nach Filtrieren in Äther über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule wurde das Rohprodukt (225 mg, 75%) 2mal aus Petroläther unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert: Gelbe Kristalle, Schmp. 147–149°.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (316.4) Ber. C 83.51 H 7.64 N 8.85 Gef. C 83.38 H 7.65 N 8.98

IR (CCl<sub>4</sub>): 1530 und 1560/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 268.5 mμ, log ε = 4.05.

NMR (CCl<sub>4</sub>): m τ 2.3–2.9 (10H), m 6.7–7.0 (2H), m (für ein AA'X<sub>3</sub>X'<sub>3</sub>-System typische Signalgruppe, 6H) 8.82, s (6H) ebenfalls 8.82 (in Chinolin erscheinen die Signale getrennt).

Die Spektren sind ähnlich denen des *cis*-Isomeren<sup>4b</sup>). Die Verschiebung des Maximums im UV-Spektrum von **8** deutet an, daß die über dem Sechsring stehenden Methylgruppen eine planare Einstellung der Phenylreste mit dem Azinsystem verhindern.

*4.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyridazin*: Nach 2stdg. Erhitzen von **5** in Diphenyläther auf 180° kristallisierte beim Abkühlen und Verdünnen mit Petroläther das Pyridazinderivat aus: 45% farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Petroläther, Schmp. 210°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (216.3) Ber. C 83.04 H 6.20 N 10.76 Gef. C 83.08 H 6.27 N 10.93

*1.2.5.6.7.8-Hexamethyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)*: 500 mg *1.2.3.4-Tetramethyl-1.2-diacetyl-cyclobutan*<sup>8</sup>) wurden in 100 ccm Äthanol mit 10 ccm *Hydrazinhydrat* versetzt. Einwöchiges Kochen unter Rückfluß und Abdestillieren des Lösungsmittels ergab ein gelbes Öl, das im Kugelofen kurzwegedestilliert wurde: 450 mg (90%) farbloses Öl.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (192.3) Ber. C 74.95 H 10.48 N 14.57 Gef. C 74.66 H 10.48 N 14.21

<sup>8</sup>) W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 518 (1967).

IR (CHCl<sub>3</sub>): 1600 und 1570/cm.

UV (Äther):  $\lambda_{\max}$  243 m $\mu$ ,  $\epsilon = 3140$ , Schulter bei 236 m $\mu$ .

NMR (Benzol):  $s \tau$  8.1 (6H) und 9.18 (6H), 2 Cyclobutanprotonen als m 7.7–8.2; charakteristisches AA'X<sub>3</sub>X'<sub>3</sub>-Multipllett für 2 *cis*-Methylgruppen am Cyclobutanring zentriert um 9.14.

*Pikrat*: Darstellung analog zu Pikrat von **9c**. Gelbe Nadeln, Zers.-P. 188°.

C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (421.4) Ber. C 51.34 H 5.50 N 16.62 Gef. C 51.14 H 5.64 N 16.95

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $s \tau$  7.72 (6H) und 8.54 (6H), 2 H m 7.3, 6H m 8.9 (AA'X<sub>3</sub>X'<sub>3</sub>-Multipllett).

*Kinetik der Reaktionen 9 → 12 (in Pyridin, abgeschmolzenes Rohr)*: Im Falle von **9a**<sup>4a</sup>) wurde dessen Abnahme durch Integration des Singulets für die Methylgruppen in **9a** und des neuentstehenden Singulets für die Methylgruppen in **12a** verfolgt. Bei **9b** und **9c** wurde die Konzentrationsabnahme gegen Anisol als Referenzsignal gemessen.

Temp.	$k_{9a \rightarrow 12a} \cdot 10^5$ [sec <sup>-1</sup> ]	Temp.	$k_{9b \rightarrow 12b} \cdot 10^5$ [sec <sup>-1</sup> ]
135°	3.45	70°	0.275
140°	5.71	74°	0.416
145°	9.70	76.5°	0.590
150°	15.10	80°	0.959

Temp.	$k_{9c \rightarrow 12c} \cdot 10^5$ [sec <sup>-1</sup> ]	Temp.	$k_{5 \rightarrow 8} \cdot 10^5$ [sec <sup>-1</sup> ]
114°	4.34	120°	0.280
120°	15.4	130°	0.793
128°	20.9	140°	2.22
138°	49.2	150°	6.14

*1.2-Dimethyl-4.5-diphenyl-benzol (12a)*: Das Pyridin wurde abdestilliert und der Rückstand in Petroläther über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule filtriert: 95% farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 100°.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub> (258.3) Ber. C 92.98 H 7.02 Gef. C 93.10 H 6.84

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  235.5 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4.49$ .

NMR (CDCl<sub>3</sub>): schwach aufgespaltenes  $s \tau$  2.83 (12H),  $s$  7.68 (6H).

*1.2.3.4-Tetramethyl-5.6-diphenyl-benzol (12b)*: Aufarbeitung analog zu **12a**: 73% farblose Kristalle (aus Methanol), Schmp. 128°.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub> (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.08 H 7.90

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  225.5 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4.38$ .

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $m \tau$  2.99 (10H),  $s$  7.65 (6H) und 7.97 (6H).

*1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-benzol (12c)* wurde durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert.

*Darstellung der 3.4-Diaza-bicyclooctatriene 9b und 9c*

*2.4-Dihydroxy-1.5.6.7-tetramethyl-2.4-diphenyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (14)*: 3.0 g *Tetramethyl-cyclobuten-dicarbon säure*<sup>9)</sup> wurden in 100 ccm absol. Äther mit 83 ccm einer

<sup>9)</sup> R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Chem. Ber. **97**, 2942 (1964).

0.85 m *Phenyllithium*-Lösung umgesetzt. Während des Kochens unter Rückfluß (20 Stdn.) färbte sich die Lösung zunächst rot, später schied sich ein farbloser Niederschlag ab. Nach Aufgießen auf Eis, Abtrennen, Waschen der Ätherphase und Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein gelbrotes Öl, das nach Versetzen mit Äther/Petroläther (1 : 2) 1.3–1.5 g (26–30%) *Hydrat 14* in großen, rautenförmigen Kristallen lieferte. Nach Reinigung über eine  $\text{SiO}_2$ -Säule (Petroläther/Äther = 5 : 1) farblose Kristalle, Zers.-P. 141–143°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (336.4) Ber. C 78.54 H 7.19 Gef. C 78.84 H 7.46

IR ( $\text{CCl}_4$ ): OH-Bande bei 3450, C=C-Bande bei 1700, starke Absorptionen bei 1080 und 950/cm.

*1.2.3.4-Tetramethyl-3r.4c-dibenzoyl-cyclobuten-(1) (15)*: 1.50 g *Hydrat 14* wurden in absol. Äther gelöst und unter schwachem Vakuum durch eine  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Säule (10 × 1.5 cm) gesaugt. Nach Abziehen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das langsam kristallisierte. Schnelles Umlösen aus Petroläther gab 820 mg (57%) **15**, farblose Kristalle, Schmp. 87–88°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (318.4) Ber. C 82.98 H 6.97 Gef. C 82.78 H 6.82

IR ( $\text{CCl}_4$ ): C=C-Absorption bei 1705, Benzoylbanden bei 1665, 1605 und 1580/cm.

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  244 m $\mu$ ,  $\epsilon = 14900$ .

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): m  $\tau$  2.20–3.00 (10H), s 8.25 (6H) und 8.45 (6H).

Bei Zugabe eines Tropfens *Hydrazinhydrat* zur Lösung von 105 mg *Dibenzoylverbindung 15* in 30 ccm Petroläther schied sich schon nach wenigen Min. ein farbloser Niederschlag ab, der abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurde: 95 mg (85%) farblose, flaumige Nadeln (aus Äther), Zers.-P. 110–112°, deren Analyse für eine Zusammensetzung  $\text{15} \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  stimmte.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (359.5) Ber. C 73.51 H 7.57 Gef. C 73.79 H 7.69

Erhitzen zum Schmp. führte zu *cis.trans-1.2.3.4-Tetramethyl-1.4-dibenzoyl-butadien*, das durch Valenzisomerisierung von primär gebildetem **15** entstanden sein muß.

*2-Hydroxy-4-oxo-1.5.6.7-tetramethyl-2-phenyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (16)*: 3.0 g *Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäure*<sup>9)</sup> wurden, wie bei der Darstellung von **14** beschrieben, mit 3 Moläquivv. einer äther. *Phenyllithium*-Lösung versetzt und die blaßgelbe Lösung 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufgießen auf Eis wurde die wäbr.-alkalische Phase angesäuert. Nach einem Tag wurde die ausgefallene *Pseudosäure* abfiltriert: 1.9 g (48%), farblose Nadeln (aus Chloroform/Petroläther), Schmp. 142–143°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (258.3) Ber. C 74.63 H 7.02 Gef. C 74.85 H 7.16

IR (KBr): OH-Bande bei 3380, Lactonbande bei 1745/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  236.4 m $\mu$ ,  $\epsilon = 2000$ .

*1.2.3.4-Tetramethyl-3c-benzoyl-cyclobuten-(1)-carbonsäure-(4r)-methylester*: Nach der Einwirkung überschüss. *Diazomethans* (24 Stdn.) auf 4.0 g *Pseudosäure 16*, Abziehen des Lösungsmittels und Reinigung des Rohprodukts durch Filtration über eine  $\text{SiO}_2$ -Säule wurden 3.2 g (76%) *Ester* erhalten. Farblose Kristalle (aus Äther/Petroläther), Schmp. 119–120°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (272.3) Ber. C 74.97 H 7.40 Gef. C 74.97 H 7.45

IR (KBr): Estercarbonylbande bei 1720, Benzoylbanden bei 1670, 1600 und 1580/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  242.2 m $\mu$ ,  $\epsilon = 10900$ .

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): m  $\tau$  2.10–2.80 (5H), s 6.90 (3H), 8.48 (3H) und 8.55 (3H), q 8.15 (3H,  $J = 1.0$  Hz) und 8.45 (3H).

*5-Oxo-1.6.7.8-tetramethyl-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.7)* (**17**): 4.10 g des *Benzylesters* wurden mit 750 mg *Hydrazinhydrat* in 100 ccm Methanol über Nacht gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Chromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Äther) gereinigt: 2.15 g (60%) farblose Kristalle (aus Äther/Petroläther), Schmp. 163–164°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (254.3) Ber. C 75.55 H 7.11 N 11.01 Gef. C 75.34 H 7.42 N 10.70

IR (KBr): Banden bei 3230, 3100, 2980 und 2940, Carbonylabsorption bei 1650/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  275 m $\mu$ ,  $\epsilon = 9200$ .

*5-Hydroxy-1.6.7.8-tetramethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.7)* (**18**): Man versetzte 510 mg *Pyridazinon 17* mit 7 Moläquivv. einer *Phenyllithium*-Lösung und rührte 12 Stdn. bei Raumtemp. Die Aufarbeitung in der üblichen Weise ergab 760 mg eines gelben Öls, das beim Anreiben mit Äther/Petroläther kristallisierte: 390 mg (59%) farblose Kristalle, Zers.-P. 115–116°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  (332.4) Ber. C 79.48 H 7.28 Gef. C 79.25 H 7.40

IR (KBr): Breite OH-Bande bei 3200, Doppelbindungsbanden bei 1620 und 1600/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): Maxima bei 258 und 264 m $\mu$ , jeweils  $\epsilon = 6600$ .

*1.6.7.8-Tetramethyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7)* (**9b**): 100 mg des *Hydrats 18* wurden bei Raumtemp. 2 Stdn. mit 8 ccm *Acetanhydrid* stengelassen; hierbei färbte sich die Lösung intensiv gelb. Nach Abziehen der Essigsäure und des überschüss. Anhydrids verblieben gelbe Kristalle, die an der Luft Feuchtigkeit unter Rückbildung des Hydrats aufnahmen. Die Substanz war zu feuchtigkeitsempfindlich, um eine exakte Elementaranalyse ausführen zu können.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): Keine OH- oder NH-Banden.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Außer Signalen für 10 aromatische Protonen s bei  $\tau$  8.23 (6H) und 8.62 (6H).

*1.2.5.6.7.8-Hexamethyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7)* (**9c**): 2.2 g *1.2.3.4-Tetra-methyl-3r.4c-diacetyl-cyclobuten-(1)*<sup>8)</sup> in 80 ccm Eisessig wurden mit 520 mg *Hydrazinhydrat* in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach 12 Stdn. wurden unter Kühlen 600 ccm 30proz. Natron-lauge zugegeben. Ausschütteln mit Äther, Trocknen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Verdampfen des Lösungsmittels gab ein blaßgelbes Öl, das im Kühlschrank fest wurde. Rohausb. 2.0 g (85%), Schmp. 65–78°. Es war nicht möglich, durch Umkristallisieren ein Produkt mit scharfem Schmp. zu erhalten. Die Verbindung ist unter Stickstoff im Kühlschrank einige Tage haltbar.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (208.3) Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45 Gef. C 69.12 H 9.35 N 13.27

IR (KBr): 3340, 1680 und 1640/cm.

UV (Äther):  $\lambda_{\text{max}}$  243, 231 m $\mu$ ,  $\epsilon = 2520, 2440$ .

NMR: 3 s gleicher Intensität bei  $\tau$  7.85, 8.56 und 8.96.

*Pikrat von 9c*: Nach 5 min. Erwärmen von 200 mg **9c** und einem Überschuß *Pikrinsäure* in Benzol auf 70° kristallisierte quantitativ das *Pikrat* aus. Gelbe Nadeln, Zers.-P. 174°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$  (419.4) Ber. C 51.55 H 5.05 N 16.70

Gef. C 51.44 H 5.00 N 17.17

NMR (Pyridin): s bei  $\tau$  7.85, 8.65 und 8.95.

*2.2.3.3-Tetraacetyl-butan* (**19**): 2.0 g *Diozonid 20*<sup>10)</sup> wurden unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff 7 Stdn. mit 5.0 g *Triphenylphosphin* in 250 ccm absol. Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Triphenylphosphinoxids, Verdampfen des

<sup>10)</sup> H. N. Junker, W. Schäfer und H. Nidenbrück, Chem. Ber. **100**, 2508 (1967).



Lösungsmittels i. Vak. und Sublimation (120°, 0.2 Torr) des Rohproduktes kristallisierte *Tetraacetylbutan* am Kühlfinger: 1.1 g (62%), Schmp. 80°.

$C_{12}H_{18}O_4$  (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.69 H 8.10

IR (CCl<sub>4</sub>): Breite C=O-Bande bei 1690 mit Schultern bei 1700, 1710 und 1720/cm.

UV (Äther):  $\lambda_{max}$  280 m $\mu$ ,  $\epsilon = 176$ .

NMR (Benzol): s bei  $\tau$  7.95 (12H) und 8.66 (6H).

*4.8-Dihydroxy-1.2.4.5.6.8-hexamethyl-2.6-oxido-3.7-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (21)*: Bei der Hydrierung von 5.0 g *Diozonid 20* mit Pd/C in Essigester wurden 2 Moläquivv. *Wasserstoff* aufgenommen. Filtrieren und Abkühlung auf  $-78^\circ$  lieferte einen farblosen Niederschlag, der durch Sublimation gereinigt wurde: 4.0 g (80%), Schmp. 172°.

$C_{12}H_{20}O_5$  (242.3) Ber. C 59.00 H 8.25 Gef. C 59.07 H 8.25

IR (KBr): OH-Bande bei 3440, intensive Absorptionen bei 1450, 1410, 1390 und 830/cm.

NMR (Pyridin): 2 s im Verhältnis 2 : 1 bei  $\tau$  8.45 und 8.52. Bei der Aufnahme mit einem 100-MHz-Gerät spaltete die erstgenannte Bande in 2 Signale gleicher Intensität auf.

Bei der Behandlung mit *Natriummethylat* in Methanol wurde aus **21** *meso-2.3-Diacetylbutan* erhalten.

*3.4.5-Trimethyl-pyrazol (22)*: 550 mg *Tetraacetylbutan 19* wurden 1 Woche mit 240 mg *Hydrazinhydrat* in 100 ccm Eisessig behandelt. Es wurde mit NaOH bis pH 8 alkalisiert. Extraktion mit Äther, Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Abziehen des Lösungsmittels lieferte ein dunkles Öl, das im Kühlschrank teilweise kristallisierte. Der kristalline Anteil wurde in ein Pikrat (730 mg, 44% bez. auf **19**) übergeführt. Die Substanzen wurden durch Vergleich mit authent. Proben als *Trimethylpyrazol* und dessen Pikrat identifiziert.

[547/68]