

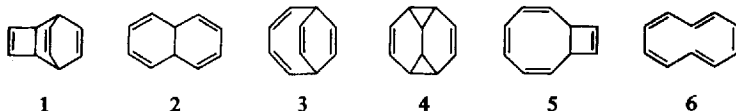
Günther Maier

Thermolyse des Addukts von Azodicarbonsäureester an Cyclooctatetraen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität (Techn. Hochschule) Karlsruhe
(Eingegangen am 17. April 1969)

Beim Erhitzen des Addukts **7** entsteht 1,2-Diäthoxycarbonyl-1.2.4a.8a-tetrahydro-1.2-diazaphthalin (**8**). Der Mechanismus dieser Umlagerung wird diskutiert.

Die C₁₀H₁₀-Kohlenwasserstoffe Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decatrien-(3.7.9) (**1**, „*Nenitzescu*-scher Kohlenwasserstoff“), 4a.8a-Dihydro-naphthalin (**2**), Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9) (**3**), Tetracyclo[4.4.0.0.2.1^{005.7}]decadien-(3.8) (**4**), Bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9) (**5**) und Cyclodecapentaen (**6**) lassen sich leicht thermisch oder



photolytisch ineinander überführen²⁾. So entsteht beim Erhitzen des *Nenitzescu*-schen Kohlenwasserstoffs **1** auf 301° neben anderen Produkten *cis*-4a.8a-Dihydro-naphthalin (**2**)³⁾.

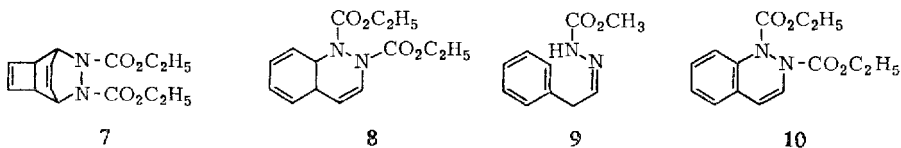
Wir fanden, daß das Addukt **7**⁴⁾ bei der Pyrolyse (555°) eine analoge Umlagerung zu **8** erfährt. Die Strukturzuordnung von Verbindung **8** stützt sich vor allem auf deren Spektren. Nach der Elementaranalyse muß sie isomer zu dem Ausgangsprodukt **7** sein. Sie kann keine Symmetrieebene mehr besitzen, denn das NMR-Spektrum zeigt — auch bei höheren Temperaturen — zwei verschiedene Estergruppen an. Damit scheidet z. B. Struktur **13** aus. Nach dem IR-Spektrum liegt keine NH-Gruppe vor, das UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 259.5 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.46$) deutet auf konjugierte Doppelbindungen hin.

¹⁾ Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 12. Mitteil.; 11. Mitteil.: G. Maier, U. Heep, M. Wiefler und M. Srafer, Chem. Ber. 102, 1928 (1969).

²⁾ ^{2a)} M. Jones und B. Fairless, Tetrahedron Letters [London] 1968, 4881; ^{2b)} M. Jones, S. D. Reich, L. T. Scott und L. E. Sullivan, Angew. Chem. 80, 631 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 644 (1968); ^{2c)} S. Masamune, Angew. Chem. 80, 632 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 645 (1968); ^{2d)} S. Masamune, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka und G. Bigam, J. Amer. chem. Soc. 90, 2727 (1968); ^{2e)} W. Grimme, H. J. Riebel und E. Vogel, Angew. Chem. 80, 803 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 823 (1968); ^{2f)} E. Babad, D. Ginsburg und M. B. Rubin, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2361; frühere Literatur in diesen Veröffentlichungen.

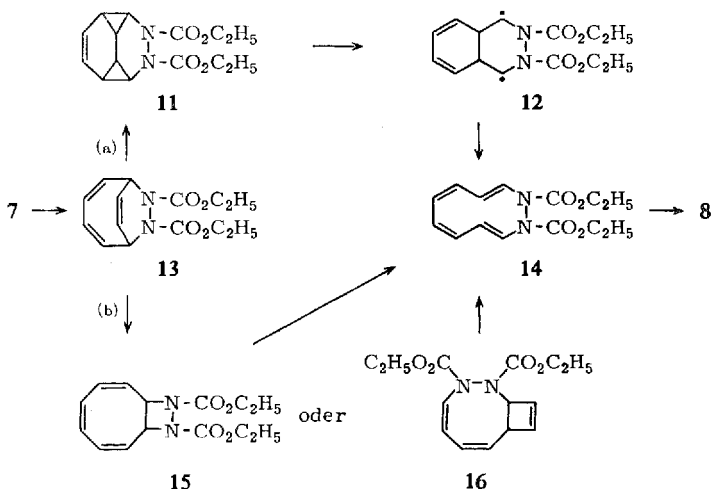
³⁾ W. v. E. Doering und J. W. Rosenthal, J. Amer. chem. Soc. 88, 2078 (1966).

⁴⁾ R. Askani, Chem. Ber. 102, 3304 (1969), vorstehend.



Behandlung von **8** mit methanolischer Kalilauge führt zu Verbindung **9**, die unabhängig aus Phenylacetaldehyd und Hydrazincarbonsäure-methylester⁵⁾ dargestellt werden kann. Mit Tetrachlor-*o*-chinon wird **8** zu **10** dehydriert, das seinerseits bei der Hydrolyse in Gegenwart von MnO₂ Cinnolin (1,2-Diaza-naphthalin) gibt. Damit ist Konstitution **8** bewiesen, ungeklärt ist jedoch, ob die beiden Sechsringe *cis*- oder *trans*-verknüpft sind.

Für den Mechanismus **7** → **8** sind vor allem zwei Möglichkeiten zu diskutieren. Nach Weg (a) geht **7** unter Ringöffnung in **13**, dieses durch 4+2-Cycloaddition in **11** über. Eine erneute Isomerisierung unter Ausbildung eines Cyclohexadien-Ringes kann entweder zu **13** zurückführen oder das Diradikal **12** ergeben. Letzteres könnte sich zu dem cyclisch konjugierten Polyolefin **14** stabilisieren, das elektronisch einem [12]Annulen gleichzusetzen ist. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß **14** eine neue Valenzisomerisierung unter Beteiligung von drei C=C-Doppelbindungen zu dem Endprodukt **8** eingeht.



Weg (b): Der Bicyclus **13** erleidet eine suprafaciale sigmatrope 1,5-Verschiebung zu **15** oder **16**. Beide Bicyclen können dann direkt zum Monocyclus **14** valenzisomerisieren (Formel **14** repräsentiert nur eine der vielen möglichen Konfigurationen). Die Tatsache, daß bei der Isomerisierung **7** → **8** keine Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, erklärt sich daraus, daß die primäre Ringöffnung zu **13** (die zwangsläufig disrotatorisch ablaufen muß) orbitalsymmetrie-verbotten⁶⁾ ist und deshalb durch Temperaturen erzwungen werden muß, bei welchen die Folgeschritte schnell

⁵⁾ N. Rabjohn und H. D. Barnstorff, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2259 (1953).

⁶⁾ R. Hoffmann und R. B. Woodward, Accounts chem. Res. **1**, 17 (1968).

sind. Das energiereichste der hier diskutierten Zwischenprodukte ist sicher das Diradikal **12**. Wir bevorzugen deshalb den zweiten Weg. Hierfür sprechen auch Pyrolyseversuche bei einem Azaderivat von **3**⁷⁾. Die genannten Befunde können als Hinweis dafür gelten, daß auch die Isomerisierung **1** → **2** über **3**, **5** und **6** als Zwischenstufen verläuft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie habe ich für finanzielle Unterstützung, Fräulein I. Fuß für tüchtige Mitarbeit zu danken.

Beschreibung der Versuche

1,2-Diäthoxycarbonyl-1,2,4a,8a-tetrahydro-1,2-diaza-naphthalin (8): 5.00 g *Addukt 7* wurden in 100 ccm absol. Toluol gelöst und langsam (1 Tropfen/3 Sek.) im Stickstoffstrom (3 Gasblasen/Sek.) bei 350° durch ein mit Raschigringen gefülltes Pyrolyserohr geschickt. Das in einer Kühlfalle (−78°) aufgefangene Pyrolysat gab nach Abdestillieren des Toluols 4.08 g rohes **8**. Anschließend wurde an SiO₂ (Äther/Petroläther 1 : 4) chromatographiert und die nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlichen Fraktionen in einem Kugelrohrföfen (150°/0.3 Torr) destilliert: 3.65 g (73%) farbloses Öl.

C₁₄H₁₈N₂O₄ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.46 H 6.73 N 10.55

IR (CCl₄): CO₂R-Banden bei 1745 und 1720, C=C-Doppelbindungsbande bei 1640/cm. NMR (CCl₄): aufgespaltenes d τ 3.05 (1 H), 3 m zwischen 4.0 und 4.8 (5 H), d eines d 5.4 (1 H), aufgespaltenes q 5.8 (4 H), m 6.95 (1 H), 2 t 8.23 und 8.27 (je 3 H).

Methoxycarbonylhydrazon (9) von Phenylacetaldehyd

a) *Aus 8*: 2-tägiges Stehenlassen von 5.5 g **8** in 100 ccm 10proz. *methanol. Kalilauge*, Aufgießen auf Wasser, Extraktion mit Chloroform und Umkristallisieren aus Äther lieferte 2.5 g (66%) **9**: Farblose Nadeln, Schmp. 165–166°.

C₁₀H₁₂N₂O₂ (192.2) Ber. C 62.48 H 6.29 N 14.58 Gef. C 62.31 H 6.35 N 14.17

IR (CHCl₃): NH-Banden bei 3260 und 3370, CO₂CH₃-Bande bei 1750, schwache Banden bei 1605 und 1630/cm.

NMR (CDCl₃): d (*J* = 6.0 Hz) τ 6.42 (2 H), s 6.23 (3 H), schwach aufgesp. m 2.76 (5 H), t 2.71 (*J* = 6.0 Hz, 1 H, CH=N), br. s 1.26 (1 H, NH).

b) *Aus Phenylacetaldehyd*: Eine wäßr. Lösung von 1 g *Hydrazincarbon säure-methylesterhydrochlorid* und 1 g *Natriumacetat* wurde mit 2 ccm *Phenylacetaldehyd* und soviel Methanol versetzt, daß die Lösung homogen war. Nach 2 Tagen wurde der Niederschlag abfiltriert und durch Einengen der Mutterlauge weiteres Produkt gewonnen: 780 mg (51%) farblose Nadeln, Schmp. 168°. Nach Spektren und Misch-Schmp. waren die auf beiden Wegen dargestellten Produkte identisch.

1,2-Diäthoxycarbonyl-1,2-dihydro-1,2-diaza-naphthalin (10): 15 stdg. Kochen von 4.00 g *Tetrahydroverbindung 8* mit der äquimol. Menge *Tetrachlor-o-chinon* in 50 ccm absol. Benzol unter Rückfluß gab nach Abziehen des Lösungsmittels ein rotes Öl. Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit 2*n* KOH und Filtrieren des nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukts über eine SiO₂-Säule (Äther/Petroläther = 30 : 70) lieferte 2.30 g (57%) farbloses Öl. Ein Teil wurde zur weiteren Reinigung im Kugelrohrföfen analog zu **8** destilliert. Umkristallisieren aus Petroläther lieferte nach längerer Zeit farblose Kristalle, Schmp. 60–61°.

C₁₄H₁₆N₂O₄ (276.3) Ber. C 60.86 H 5.84 N 10.14 Gef. C 60.70 H 5.89 N 10.10

⁷⁾ L. A. Paquette, G. R. Krow, J. R. Malpass und T. J. Barton, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3600 (1968).

IR (CCl₄): breite C=O-Bande bei 1730, C=C-Bande bei 1620/cm.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 283.5 μ , $\log \varepsilon = 2.87$.

NMR (CCl₄): m τ 2.5–3.0 (5 H), d ($J = 7.5$ Hz) 3.93 (1 H), 2 q 5.78 und 5.83 (je 2 H), 2 t ($J = 7$ Hz) 8.76 und 8.82 (je 3 H).

Cinnolin: 1.46 g **10** wurden mit 2 g aktivem *Mangandioxid* 12 Stdn. in 20 ccm 15proz. *methanol*. *Kalilauge* unter Rückfluß gekocht. Nach Absaugen, Abziehen des Methanols, Aufgießen auf Wasser, Extraktion mit Äther und Verdunsten des Lösungsmittels verblieben 500 mg (73%) *Cinnolin* als hellbraunes Öl. Ein Teil wurde in Äther über eine Al₂O₃-Säule filtriert und ergab ein blaßgelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisierte. Der Rest wurde in Methanol als *Pikrat* gefällt: Schmp. 195–197° (Äthanol/Benzol). Die Substanzen wurden durch Vergleich mit authent. Proben identifiziert.

[153/69]