

Kleine Ringe, 35¹⁾

Versuche zur Darstellung von Tetramethyltetrahedran aus heterocyclischen Vorstufen

Günther Maier*, Manfred Schneider, Gerda Kreiling und Wolfram Mayer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 2. April 1981

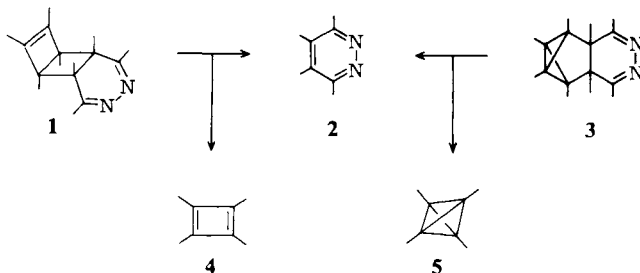
Durch Vergleich des photochemischen Verhaltens der Heterocyclen **1** und **3** unter Matrixbedingungen wird versucht, die Existenz von Tetramethyltetrahedran (**5**) zu beweisen. Während Belichtung von **1** glatt zum Charge-transfer-Komplex **32** führt, gilt dies für **3** nicht, obwohl nach dem Auftauen die Produkte, nämlich Dimeres **31** von Tetramethylcyclobutadien (**4**) und Tetramethylpyridazin (**2**), dieselben sind. Intermediäres Auftreten von Tetramethyltetrahedran ist ein, aber nicht der einzige, Weg zur mechanistischen Deutung der experimentellen Befunde.

Small Rings, 35¹⁾

Attempts to Synthesize Tetramethyltetrahedrane from Heterocyclic Precursors

By comparison of the photochemical behaviour of heterocycles **1** and **3** under matrix conditions it should be possible to prove the existence of tetramethyltetrahedrane (**5**). Whereas irradiation of **1** leads to the charge-transfer complex **32**, the same is not true for **3** in spite of the fact that after warm-up the products, namely dimer **31** of tetramethylcyclobutadiene (**4**) and tetramethylpyridazine (**2**), are identical in both series. Intermediate formation of tetramethyltetrahedrane is one but not the only way for mechanistic interpretation of the experimental findings.

Vor etwa zehn Jahren²⁾ ist es erstmals gelungen, durch Photofragmentierung von Heterocyclen **1** einen direkten spektroskopischen Nachweis der Existenzfähigkeit eines alkylsubstituierten Cyclobutadiens zu führen. In der zitierten Kurzmitteilung wird beschrieben, daß Tricyclus **1** bei Bestrahlung in einer organischen Matrix glatt in Tetramethylpyridazin (**2**) und Tetramethylcyclobutadien (**4**) spaltet. Die Fragmente bilden in



dem organischen Glas einen durch ein UV-Maximum bei 375 nm gekennzeichneten Charge-transfer-Komplex³⁾, der erst beim Auftauen dissoziiert. Gelänge es, den zu 1 valenzisomeren Heterocyclus **3** herzustellen, müßte ein bei photochemischer Anregung des Bicyclobutan-derivats entstehendes Tetramethyltetrahedran (**5**)⁴⁾ leicht erkennbar sein, da dieses keinen Donor-Acceptor-Komplex geben dürfte. Beim Aufwärmen sollten jedoch die gleichen Folgeprodukte wie aus **1** entstehen.

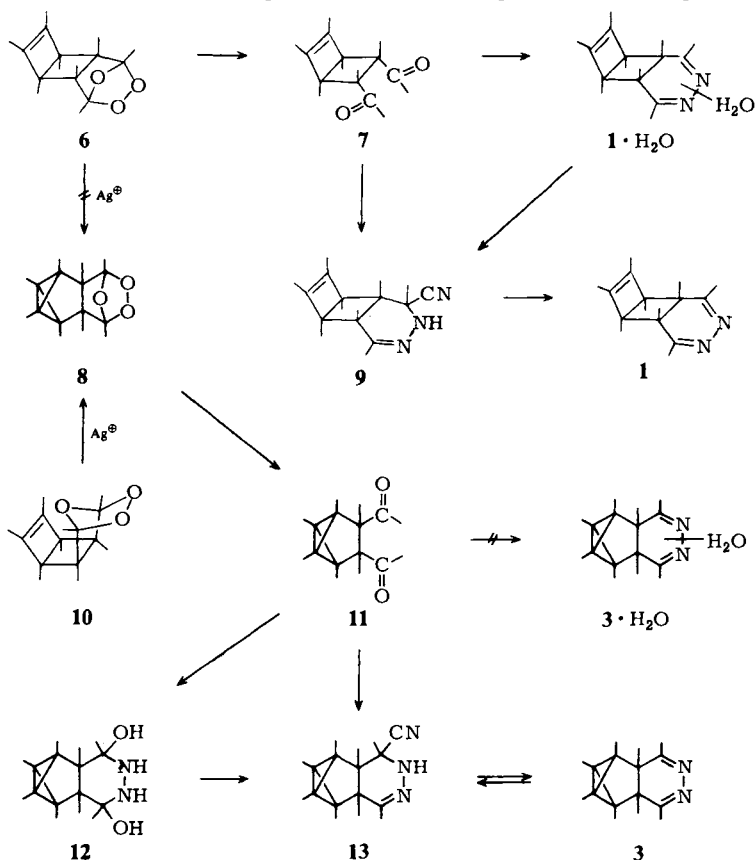
A. Darstellung der Dihydropyridazin-Derivate

Das aus dem Ozonid **6**⁵⁾ zugängliche Diketon **7**⁶⁾ liefert mit einem Überschuß Hydrazinhydrat in Methanol bei Raumtemperatur in guter Ausbeute das Hydrat des *anti*-konfigurierten tricyclischen Dihydropyridazins \ddot{U} . Das IR-Spektrum weist ein von der Azin-Gruppierung herrührendes Dublett bei 1575 und 1600 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum besteht aus vier scharfen Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 0.89, 1.11, 1.67$ und 1.97 für je zwei Methylgruppen. Damit ist bewiesen, daß das Wasser nicht kovalent gebunden sein kann. Das UV-Spektrum hat mit einem Maximum bei 240 nm ($\epsilon = 5320$) das erwartete Aussehen. Wegen der schlechten Löslichkeit des Hydrats haben wir uns bemüht, auch die wasserfreie Cyclobutenverbindung **1** selbst in die Hände zu bekommen. Sowohl die Reaktion von **7** mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Cyanidionen, als auch die des Hydrats **1** · H₂O mit NaCN in Methylenchlorid führt zu einer farblosen Verbindung, der aufgrund der Elementaranalyse und der Spektren die Struktur eines Mono-HCN-Addukts **9** zuzuweisen ist. Daraus entsteht mit Kalium-*tert*-butylat der wasserfreie Heterocyclus **1**. Dessen Spektren decken sich weitgehend mit denen des Hydrats. Bezüglich der Löslichkeit besteht jedoch ein deutlicher Unterschied: Im Gegensatz zum Hydrat – dieses ist selbst in Methanol nur wenig löslich – ist die wasserfreie Form sogar in Tetrachlormethan gut zu lösen. Andererseits ist damit ein großer Nachteil verbunden. Das nicht hydratisierte Derivat zersetzt sich wesentlich schneller als die durch das Hydratwasser stabilisierte Verbindung **1** · H₂O.

Als Ausgangsverbindung für das gewünschte Bicyclobutan-Derivat **3** bietet sich das aus dem Ozonid **8**⁷⁾ darstellbare Diketon **11** an. **8** wurde auf unkonventionellem Wege, nämlich durch Einwirkung von Silberperchlorat auf das *syn*-konfigurierte Ozonid **10**, erhalten⁷⁾. Das Ozonid **6** aus der *anti*-Reihe geht diese Umlagerung nicht ein, vermutlich ist der nach innen stehende Sauerstoff in Verbindung **10** der Grund dafür, daß erstens eine Gerüstumwandlung eintritt und zweitens das Bicyclobutan-Isomere **8** thermodynamisch stabiler wird als die Cyclobutenvorstufe **10**.

Für die Überführung von **8** in **11** ist die katalytische Hydrierung mit Palladium/CaCO₃ nicht geeignet, da unter diesen Bedingungen nicht nur die Ozonidfunktion, sondern auch der Bicyclobutanring gespalten wird. Verwendet man jedoch Triphenylphosphan in Gegenwart von Pyridin (um Umlagerungen von **8** durch Säurespuren zu verhindern), erhält man Diketon **11** in guter Ausbeute. Bei dessen Kondensation mit Hydrazin stößt man jedoch auf die für Diacetylverbindungen typischen Schwierigkeiten⁸⁾. Unter den bei **7** angewandten Bedingungen (Überschuß von Hydrazinhydrat in Methanol) liefert **11** keine definierten Produkte. In unpolaren Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Tetrachlormethan entsteht jedoch eine Substanz, die nur in Anwesenheit von überschüssigem Hydrazinhydrat stabil ist. Ihr NMR-Spektrum

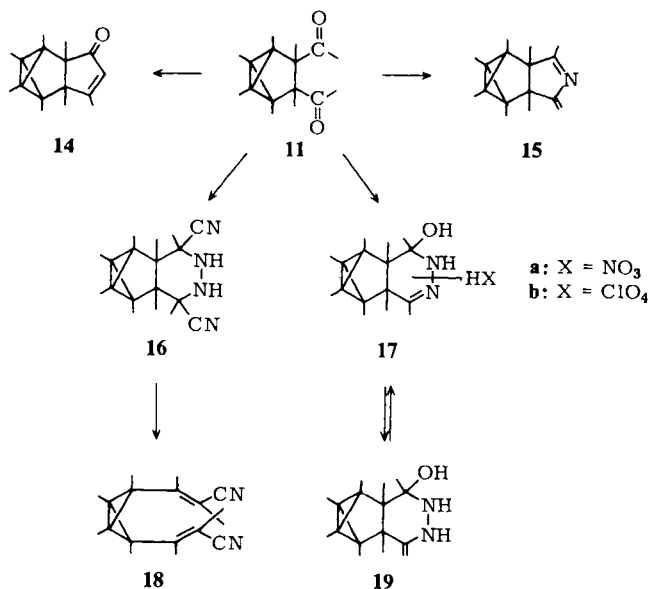
zeigt Signale für drei gleiche Paare von Methylgruppen bei $\delta = 0.70, 0.86$ und 1.08 sowie zwei zusätzliche Singulets für je drei Protonen bei 1.23 und 1.33 . Dieses Muster paßt nicht auf das Hydrat $3 \cdot H_2O$, sondern auf das zweifache Wasseradditionsprodukt **12**. Diese strukturelle Zuordnung wird dadurch bestätigt, daß Umsetzung dieser Ver-



bindung mit Natriumcyanid – wiederum in Tetrachlormethan oder Methylenechlorid – eine neue, farblose, kristalline Verbindung gibt, die nach den Spektren als das Mono-HCN-Addukt **13** aufzufassen ist. Direkte Einwirkung von Hydrazinhydrat in Gegenwart von NaCN auf Keton **11** führt gleichfalls zu **13**. Mit Kalium-*tert*-butylat läßt sich daraus HCN abspalten.

Aus der verbliebenen Lösung isoliert man eine instabile, nur in Gegenwart von überschüssigem Kalium-*tert*-butylat beständige Verbindung, die aufgrund ihrer Eigenschaften als der lange gesuchte Heterocyclus **3** anzusehen ist. Das NMR-Spektrum zeigt drei Singulets bei $\delta = 0.86, 1.13$ und 2.03 für je zwei Methylgruppen sowie je ein Singulett bei 1.20 und 1.33 für die beiden anderen an der Bicyclobutanbrücke. Im IR-Spektrum ist wiederum die Doppelbande bei 1575 und 1600 cm^{-1} erkenntlich. Bei der Umsetzung von **3** mit Cyanid-Ionen in Gegenwart von Hydrazinhydrat wird das Addukt **13** zurückgebildet, was als ein weiterer Strukturbeweis für **3** gewertet werden kann.

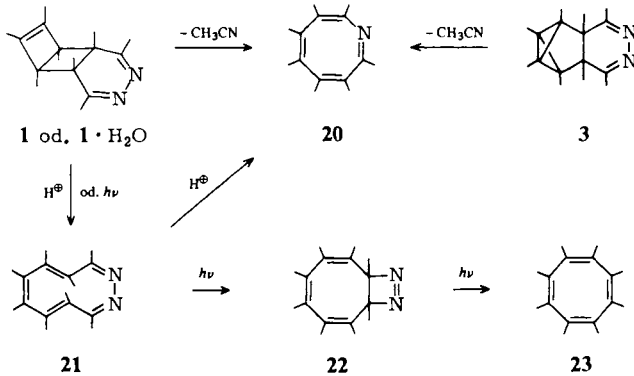
Nach der Methode von *Overberger et al.*⁹⁾, d. h. bei der Einwirkung von Hydraziniumsulfat auf **11** in Gegenwart von NaCN, entsteht nicht das Monoaddukt **13**, sondern das zweifache Adduktionsprodukt **16**. Diese Substanz ist gegenüber tertiären Stickstoffbasen stabil. Mit Kalium-*tert*-butylat, Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid werden salzartige Produkte gebildet, aus denen aber kein **3** freigesetzt werden kann. Lediglich die Anwendung von Silbernitrat resultiert in der Fällung von zwei Moläquivalenten AgCN. Beim Aufarbeiten wird eine farblose, kristalline, recht instabile Verbindung isoliert, der aufgrund der Spektren Struktur **17a** zukommen dürfte. Eine Dehydratisierung von **17a** gelingt nicht. Bei der Anwendung von Nitron erhält man lediglich die Methylenverbindung **19**, die mit Perchlorsäure eine Rückreaktion zum Salz **17b** eingeht. Versuche, aus **16** über die entsprechende Azoverbindung zu **3** zu kommen, sind daran gescheitert, daß Oxidation von **16** mit MnO₂ Anlaß zu einer Stickstoff-Eliminierung unter Ausbildung von **18** gibt. Auch bei einer doppelten Ylidreaktion von **11** mit Triphenylphosphazanin¹⁰⁾ isoliert man anstatt **3** das Produkt **14** einer Aldolkondensation. Bei der Anwendung von Persäure in Gegenwart von Ammoniak¹¹⁾ auf **11** tritt keine Azinbildung, sondern eine intramolekulare Kondensation zu **15** ein.



B. Thermische Beständigkeit der Dihydropyridazin-Derivate

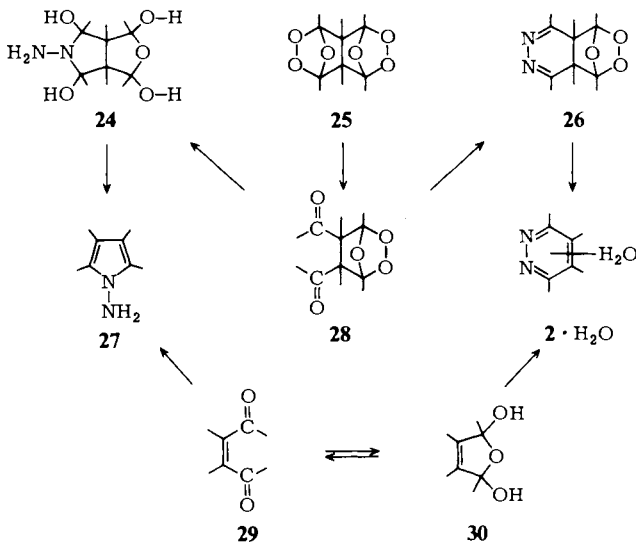
Wenn **1** kein Hydratwasser gebunden hat oder bei **3** kein Kalium-*tert*-butylat zugegen ist, verändern sich beide Substanzen schon in Lösung bei Raumtemperatur. Über NMR-spektroskopisch erkennbare Zwischenstufen wird letztlich Acetonitril eliminiert, und es verbleibt eine ebenfalls nicht sehr beständige Verbindung, die nach den spektroskopischen Daten als Heptamethylazacyclooctatetraen (**20**) anzusehen ist. Unter Säurekatalyse unterliegt auch das Hydrat **1** · H₂O diesem Schicksal.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die nachstehend diskutierten Photospaltungen von **1** und **3** durch Konkurrenzreaktionen beeinträchtigt sein können. Belichtet man Hydrat **1** · H₂O als Suspension in Methylenchlorid in Gegenwart von Benzophenon als Sensibi-



lisor oder gelöst in Aceton bei Raumtemperatur, so tritt Octamethylcyclooctatetraen (**23**) als Reaktionsprodukt auf. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die mit Benzophenon sensibilisierte Belichtung von $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ bei -78°C durchgeführt wird. In Aceton ist **1** unter diesen Bedingungen jedoch völlig photostabil. Diese verwirrenden Befunde lassen sich auf einen Nenner bringen, wenn man annimmt, daß **1** oder **3** unter Säurekatalyse eine Ringöffnung zu einem Diaza[10]annulen (Formel **21** soll nur eine der möglichen Konfigurationen darstellen) eingehen und dieses bei Belichtung via **22** Stickstoff unter Bildung von **23** eliminiert oder, wenn nicht unter Belichtungsbedingungen gearbeitet wird, einer sekundären, ebenfalls säurekatalysierten Spaltung in Acetonitril und Azacyclooctatetraen **20** unterliegt.

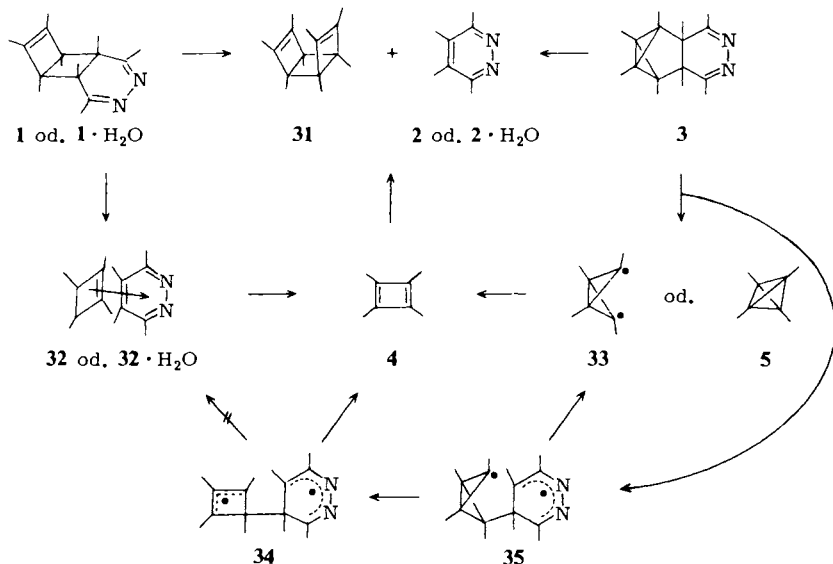
Die Unbeständigkeit permethylierter cyclischer Azine findet sich sogar bei Tetramethylpyridazin (**2**) wieder. Auch diese Verbindung bildet sehr leicht ein Hydrat. Dieses läßt sich in Form blaßgelber Nadeln vom Schmp. $68-69^\circ\text{C}$ (Zers.) bei der Einwirkung von Hydrazin in Eisessig auf das aus dem Diozonid **25**^{12,13} mit Triphenylphosphan darstellbare Diketoozonid **28** isolieren. Es ist



anzunehmen, daß hierbei zunächst das Kondensationsprodukt **26** entsteht und dieses eine Fragmentierung zum aromatischen Pyridazin und Acetanhydrid im Sinne der zumindest bei photochemischer Induktion von Ozoniden bekannten *Storv*-Eliminierung¹⁴⁾ erfährt. Im NMR-Spektrum von $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erscheinen lediglich zwei Singulets bei $\delta = 2.13$ und 2.48 . Im UV-Spektrum tritt ein Maximum bei 258.5 nm auf. Diese Daten stimmen mit denen von wasserfreiem **2** überein, das bei der Pyrolyse von Hexamethyldiazabicyclo[4.2.0]octadien entsteht^{13,15)}. Wählt man dagegen Methanol als Lösungsmittel, reagiert **28** mit Hydrazin zu dem Aminopyrrol **27**. Benzoylierung dieser Verbindung führt zu einem Monobenzoylderivat, in welchem die Methylgruppen laut NMR-Spektrum paarweise identisch sind. Damit scheidet eine Dihydropyridazinstruktur aus. Es ist anzunehmen, daß Hydrazin in Methanol zunächst zu einer Reduktion der Ozonideinheit in **28** führt, anschließend eine Kondensation zu **24** stattfindet und daraus das Endprodukt **27** entsteht. Ein ähnlicher Dualismus ist festzustellen, wenn Diacetylbuten **29**, das wiederum nur als Hydrat **30** vorliegt¹⁶⁾, mit Hydrazin in Wasser umgesetzt wird. Verwendet man einen Überschuß an Hydrazin, entsteht **27**, bei einem Unterschuß – neben anderen Produkten – Pyridazin $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁷⁾.

C. Belichtung der Dihydropyridazin-Derivate

Bestrahlung einer Suspension von Hydrat $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methylenechlorid bei Raumtemperatur mit einer Hg-Niederdrucklampe verläuft praktisch quantitativ im Sinne einer Spaltung des Cyclobutanringes. Die vier NMR-Signale des Ausgangsproduktes sind nach 2.5 Stunden völlig verschwunden. Dafür treten vier neue Singulets gleicher Höhe auf, wovon zwei von Tetramethylpyridazin ($2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und zwei vom Tricyclus **31** stammen. Photochemische Anregung von wasserfreiem **1** in Dioxan unter analogen Bedingungen zeitigt genau das gleiche Ergebnis. Dagegen verläuft die Raumtemperatur-Photospaltung der Tetrahedran-Vorstufe **3** komplexer. Chromatographie des Rohphotolysats an SiO_2 liefert ein Gemisch von *syn*- und *anti*-Octamethyltricyclooctadien, Octamethylcyclooctatetraen (**23**) und dem Peroxid von Octamethylsemibullvalen. Diese Produktpalette erinnert an das Ergebnis der Raumtemperaturbelichtung von Tetramethylcyclobutendicarbonsäureanhydrid¹⁸⁾.



Ein sehr viel klareres Bild gibt die Bestrahlung von **3** in einer Rigosolve-Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Nach dem Auftauen stellt man als einzige Photoprodukte Pyridazin **2** und Tricyclus **31** fest. Dasselbe gilt für wasserfreies **1**, das in Rigosolve genügend löslich ist, wie auch für das Hydrat $1 \cdot H_2O$, dessen Matrixbestrahlung jedoch in einem EPA-Glas (Ether/Petrolether/Alkohol) durchgeführt werden muß. Auf dieser Basis müßte es möglich sein, Auskünfte über den primären Photoschritt bei der Belichtung von **1** und **3** in einer organischen Matrix zu erhalten. Gleichgültig, ob **1** in Rigosolve oder $1 \cdot H_2O$ in EPA bei $-196^\circ C$ bestrahlt wird, in beiden Fällen tritt ein breites UV-Maximum bei 378 nm auf, welches eine gelbe Farbe der Matrix bewirkt und dem Charge-transfer-Komplex **32** zuzuschreiben ist. Die Farbe verschwindet beim Auftauen, da beim Erweichen des Glases der Komplex dissoziiert und das Cyclobutadien **4** sofort zum Tricyclus **31** dimerisiert. Verfolgt man in gleicher Weise UV-spektrometrisch die Photolyse der Tetrahedran-Vorstufe **3**, so ist im Spektrum kein Maximum zu registrieren, und die Matrix bleibt farblos. Diese Beobachtung mag zu dem Schluß verleiten, daß im Falle von **3** keine direkte Spaltung zum Cyclobutadien erfolgt, sondern eine andere Spezies entsteht, die erst beim Aufwärmen in **4** übergeht. Es ist verlockend, dieses Zwischenprodukt als das Tetramethyltetrahedran (**5**) anzusehen. Das Problem ist jedoch, daß sich leicht Fehlinterpretationen dadurch einschleichen können, daß die Extinktion der Charge-transfer-Bande von Komplex **32** sehr gering ist und die räumliche Nähe der Partner von der Stereochemie des Ausgangsprodukts determiniert wird. Diese Vorbedingung mag in **1** günstiger sein als in **3**. Hinzu kommt, daß UV-spektroskopisch zwischen dem Tetrahedran **5** und dem zugehörigen Bicyclobutandiyldiradikal **33** nicht entschieden werden kann. Schließlich muß man darauf hinweisen, daß die in nachstehender Arbeit beschriebenen Ergebnisse bei ähnlich gebauten Vorläufern vermuten lassen, daß **3** einer stufenweisen Spaltung unter Umgehung von Tetrahedran unterliegen könnte. Wenn jedoch das Cyclobutadien **4** tatsächlich via **35** \rightarrow **34** entsteht, ist nur schwer zu verstehen, warum dann bei der Bestrahlung von Vorstufe **3** kein Komplex **32** beobachtet wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Dihydropyridazin-Derivate

anti-5r,6c-Diacetyl-1,2,3,4,5,6-hexamethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (**7**): 5.60 g (21.2 mmol) *anti*-Ozonid (**6**⁵) wurden in 150 ml Methanol in Gegenwart von 400 mg Pd/CaCO₃ hydriert. Nach Aufnahme (1 h) der berechneten Menge Wasserstoff wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Farblose Blättchen, 4.50 g (85.5%), Schmp. 90°C. – ¹H-NMR (CCl₄): s bei $\delta = 0.98, 1.19, 1.59, 1.90$. – IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹ (C=O). – UV (Hexan): $\lambda_{max}(\epsilon) = 282$ nm (90).

C₁₆H₂₄O₂ (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.12 H 9.70

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diaza-anti-tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien-Hydrat (1 · H₂O): 2.00 g (8.05 mmol) **7** wurden mit 12 ml 99proz. Hydrazinhydrat versetzt. Unter Rühren wurde soviel Methanol zugesetzt, daß eine klare Lösung entstand. Nach 20 h hatte sich ein farbloser Niederschlag gebildet. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser, Ether und schließlich Petrolether verblieb das Hydrat als schwerlösliches Pulver, 1.50 g (71%), Schmp. 172°C (Zers.). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): s bei δ = 0.89, 1.11, 1.67, 1.97. – IR (CHCl₃): 3500, 3100 (OH), 1675 (C=C), 1600, 1575 cm⁻¹ (C=N). – UV (Dioxan): λ_{max} (ε) = 257 (Sch), 240 nm (5320).

C₁₆H₂₄N₂ · H₂O (262.4) Ber. C 73.24 H 9.99 Gef. C 73.59 H 9.84

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diaza-anti-tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7-carbonitril (9): Die gesättigte Lösung von 1.00 g (4.03 mmol) **7** in Methanol wurde mit 10 ml Hydrazinhydrat (99%) sowie einer gesättigten wäßrigen Lösung von 600 mg (12.25 mmol) NaCN versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Beim Abziehen des Methanols im Hochvak. fiel ein farbloses Festprodukt aus. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Pentan sowie Umkristallisieren aus Pentan/Ether Ausb. 200 mg (18%), Schmp. 119°C. – ¹H-NMR (CCl₄): s bei δ = 0.80 (3H), 1.16 (3H), 1.22 (6H), 1.56 (3H), 1.60 (6H), 2.00 (3H). – IR (CCl₄): 3320 (NH), 2210 cm⁻¹ (C≡N).

C₁₇H₂₅N₃ · $\frac{1}{2}$ H₂O (280.4) Ber. C 72.81 H 9.35 N 14.99 Gef. C 72.91 H 9.16 N 14.45

9 entstand auch, wenn man 500 mg (1.91 mmol) **1** · H₂O in Methylchlorid suspendierte und mit einer wäßrigen Lösung von 500 mg (10.20 mmol) NaCN und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzte. Die Reaktion war beendet, sobald alles Ausgangsprodukt in Lösung gegangen war (15 min). Die CH₂Cl₂-Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Schicht noch dreimal mit Methylchlorid extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 500 mg (96%) **9** vom Schmp. 119°C (aus Pentan/Ether).

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diaza-anti-tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (1): Man löste 1.00 g (3.57 mmol) **9** in Dioxan, versetzte mit einer gesättigten methanolischen Lösung von 1.00 g Kalium-*tert*-butylat, ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen, filtrierte vom ausgefallenen KCN ab, engte i. Vak. zur Trockne ein, digerierte mit Pentan und zog das Lösungsmittel ab. Es verblieben 850 mg (94%) des wasserfreien Heterocyclus **1**. Seine spektroskopischen Daten stimmten mit denen des wasserhaltigen Derivates **1** · H₂O überein.

cis-3,4-Diacetyl-1,2,3,4,5,6-hexamethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (11): 2.00 g (7.57 mmol) **8**⁷⁾ wurden in einem Gemisch von 170 ml wasserfreiem Benzol und 30 ml absol. Pyridin gelöst und zusammen mit der moläquivalenten Menge (1.98 g) Triphenylphosphan unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Digerieren mit Ether blieb der größte Teil des Triphenylphosphanoxids zurück. Chromatographie (Petrolether/Ether = 4:1) des nach Einengen des Filtrats verbliebenen Rückstands lieferte **11**, welches nach Sublimation (60°C; 10⁻² Torr) bei 178–179°C schmolz. Ausb. 1.20 g (64%). – ¹H-NMR (CCl₄): s bei δ = 0.92 (6H), 1.00 (6H), 1.24 (3H), 1.25 (3H), 1.74 (6H). – IR (CCl₄): 1700 cm⁻¹ (C=O).

C₁₆H₂₄O₂ (248.3) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.32 H 9.74

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]decane-7,10-diol (12): 500 mg (2.01 mmol) **11** wurden in CCl₄ gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Hydrazinhydrat (99proz.) und Rühren bei Raumtemp. über Nacht wurde die wäßrige Phase abgetrennt und noch zweimal mit CCl₄ ausgeschüttelt. Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels lieferte ein farbloses Festprodukt (320 mg; 57%), das in Abwesenheit eines Überschusses von Hydrazinhydrat aber zu unbeständig war, um eine Schmp.-Bestimmung und Elementaranalyse zuzulassen. – ¹H-NMR (CCl₄): s bei δ = 0.70 (6H), 0.86 (6H), 1.08 (6H), 1.23 (3H), 1.33 (3H).

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]dec-9-en-7-carbonitril (13): 2.00 g (8.05 mmol) **11** wurden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 1.2 g (24.5 mmol) NaCN in 20 ml Hydrazinhydrat (99proz.) rührte man solange bei Raumtemp., bis im NMR-Spektrum kein Ausgangsprodukt mehr festzustellen war. Aufarbeitung wie bei **12** ergab 1.80 g (80%) **13**. Farblose Nadeln, Schmp. 109–110 °C (aus Pentan/Ether).

Dasselbe Produkt entstand, wenn zunächst – wie oben beschrieben – das Dihydrat dargestellt und anschließend zu der CCl₄-Lösung von **12** eine wäßrige NaCN-Lösung gegeben wurde. – ¹H-NMR (CCl₄): s bei δ = 0.94 (3H), 0.97 (3H), 1.05 (6H), 1.23 (3H), 1.27 (3H), 1.50 (3H), 1.93 (3H). – IR (CHCl₃): 3350 (NH), 2220 cm⁻¹ (C≡N).

C₁₇H₂₅N₃ (271.4) Ber. C 75.23 H 9.28 N 15.48 Gef. C 75.15 H 9.08 N 15.31

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (3): 1.00 g (3.68 mmol) **13** gab bei der Behandlung mit Kalium-*tert*-butylat (analog zur Darstellung von **1**) 800 mg (89%) **3** als farbloses Festprodukt. Die Verbindung war nicht stabil genug, um analysiert werden zu können. Mit Hydrazinsulfat und NaCN in wäßrigem Dioxan lieferte sie das HCN-Addukt **13** (86%) zurück. – ¹H-NMR (CCl₄): s bei δ = 0.86 (6H), 1.13 (6H), 1.20 (3H), 1.33 (3H), 2.03 (6H). – IR (CCl₄): 1600, 1575 cm⁻¹ (C=N). – UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 228 (4800), 247.5 nm (3700).

1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]decan-7,10-dicarbonitril (16): Zu 1.72 g (6.93 mmol) **11**, gelöst in einem Gemisch von 20 ml Wasser und 5 ml Dioxan, wurde eine wäßrige Lösung von 900 mg (6.93 mmol) Hydrazinsulfat, 690 mg (14 mmol) NaCN und anschließend gerade so viel Dioxan gegeben, daß eine klare Lösung entstand. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. hatte sich ein Niederschlag gebildet, nach Absaugen, Waschen und Trocknen Ausb. 2.03 g (98%), farbloses Pulver, Schmp. 224–226 °C. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): s bei δ = 0.83 (6H), 1.10 (6H), 1.33 (3H), 1.44 (6H), 1.56 (3H). – IR (CHCl₃): 3380 (NH), 2210 cm⁻¹ (C≡N).

C₁₈H₂₆N₄ (298.4) Ber. C 72.44 H 8.78 N 18.78 Gef. C 72.63 H 8.90 N 18.76

Salze von 1,2,3,4,5,6,7,10-Octamethyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]dec-9-en-7-ol (17a und b): Eine Lösung von 200 mg (0.67 mmol) **16** in 10 ml Methanol wurde mit einer wäßrigen Lösung von 237 mg (1.54 mmol) AgNO₃ 10 min bei Raumtemp. behandelt, danach mit einer Spatelspitze NaHCO₃ versetzt und die Lösung vom ausgefallenen AgCN abfiltriert. Nach Abziehen des Methanols i. Vak., Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Methylenchlorid und Eindampfen der Lösung verblieben 197 mg (91%) des Nitrats **17a** vom Schmp. 119–121 °C. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): s bei δ = 1.07 (3H), 1.16 (3H), 1.19 (6H), 1.32 (3H), 1.35 (3H), 1.90 (3H), 2.53 (3H). – IR (KBr): 3460 (OH), 3230 (NH), 1670 (C=N), 1370 cm⁻¹ (NO₃[⊖]).

C₁₆H₂₇N₃O₄ (325.4) Ber. C 59.05 H 8.36 N 12.91 Gef. C 59.10 H 8.14 N 12.91

Zur Herstellung des Perchlorats **17b** wurden 50 mg (0.19 mmol) **19** in Methylenchlorid gelöst und mit einer 6proz. wäßrigen Lösung von HClO₄ versetzt. Beim Abtrennen und Einengen der organischen Phase fielen 45 mg (80%) Perchlorat in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 149–151 °C aus. Dieses wies das gleiche NMR-Spektrum wie **17a** auf; im IR-Spektrum war eine Bande bei 1100 cm⁻¹ (ClO₄[⊖]) zu registrieren.

1,2,3,4,5,6,7-Heptamethyl-10-methylentetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]decan-7-ol (19): 160 mg (0.49 mmol) Nitrat **17a** wurden in 5 ml Wasser gelöst und mit 0.1 N NaOH neutralisiert (gegen Phenolphthalein). Nach Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Methylenchlorid und Abziehen des Lösungsmittels isolierte man 89 mg (69%) farblose Kristalle, Schmp. 107–109 °C (aus Pentan/Ether). – ¹H-NMR (CCl₄): s bei δ = 0.86 (3H), 0.93 (3H), 1.03 (3H), 1.06 (3H), 1.26 (6H), 1.36 (3H), 3.16 (1H, br. s), 3.83 (2H). – IR (CCl₄): 3360 (NH), 1640 cm⁻¹ (C=C).

2,4-Bis(2-cyan-1-methyl-1-propenyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[1.1.0]butan (18): Oxidation und Stickstoff-Eliminierung waren nach eintägigem Rühren einer CH_2Cl_2 -Lösung von **16** mit aktivem Mangandioxid quantitativ abgelaufen. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): s bei $\delta = 1.00$ (6H), 1.47 (6H), 1.73 (12H; in Benzol 2 s für je 6H). – IR (CCl_4): 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1625 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

1,2,3,4,5,6,9-Heptamethyltetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-8-en-7-on (14): Man gab 300 mg **11** in Petrolether/Ether (1 : 1) auf eine Al_2O_3 -Säule und wartete 2 d, dann eluierte man 255 mg (92%) **14**. Farblose Blättchen, Schmp. 122–123 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\delta = 0.82$ (3H), 0.95 (3H), 0.97 (3H), 1.03 (3H), 1.18 (3H), 1.26 (3H), d bei 2.00 (3H, $J = 1$ Hz), q bei 5.40 (1H, $J = 1$ Hz). – IR (CCl_4): 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

1,2,3,4,5,6,7-Heptamethyl-9-methylen-8-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-7-en (15): 200 mg (0.81 mmol) **11** wurden in 3 ml Ethanol mit der moläquivalenten Menge Monoperphthalsäure und bei 0 °C mit 2 Moläquivalenten flüssigem Ammoniak versetzt. Nach 6 h Rühren wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach den spektroskopischen Daten kam dem ölig anfallenden Produkt Struktur **15** zu. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\delta = 0.87$ (3H), 0.90 (3H), 0.93 (3H), 1.05 (3H), 1.16 (3H), 1.27 (3H), 1.96 (3H), 4.38 (1H), 4.97 (1H).

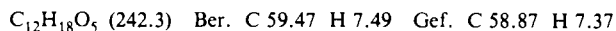
B. Beständigkeit der Dihydropyridazin-Derivate

Heptamethylazocin (20): 100 mg (0.41 mmol) **3** ließ man in Tetrachlormethan 12 h bei Raumtemp. stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kurzwegdestillation (60 °C; 10^{-3} Torr) isolierte man 40 mg (66%) eines hellgelben Öls, das laut NMR-Spektrum **20** darstellte. Die Substanz war nicht beständig genug, um eine CH-Analyse zu erlauben. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\delta = 1.60$ (18H), 1.86 (3H); NMR (Benzol): s bei $\delta = 1.50$ und 1.53 (zus. 15H), 1.64 (3H), 1.84 (3H).

Die Heterocyclen **1** und **12** zeigten dasselbe Ergebnis. Durch Integration konnte festgestellt werden, daß bei der Bildung von **20** eine äquivalente Menge Acetonitril abgespalten wurde. Auch das Hydrat $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gab beim Stehenlassen in CDCl_3 innerhalb von 24 h Azocin **20**, bei Zugabe von Trichloressigsäure lief diese Umwandlung in einer Stunde ab.

Octamethylcyclooctatetraen (23): 230 mg (0.88 mmol) $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und nach Zugabe von etwas Benzophenon 1 h mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Chromatographie des Belichtungsprodukts lieferte 100 mg (53%) **23**.

5,6-Diacetyl-1,4,5,6-tetramethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (28): 2.00 g (7.73 mmol) **25**¹²⁾ wurden unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß mit 2.50 g (9.54 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml absol. Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Digerieren des Rückstandes mit 50 ml Ether, Filtrieren und Verdampfen des Ethers verblieb ein öliges Produkt. Schnelles Filtrieren in Petrolether/Ether (3 : 1) über eine kurze SiO_2 -Säule und Umkristallisieren aus Ether ergab 630 mg (35%) derbe Kristalle vom Schmp. 114–115 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\delta = 1.37$ (6H), 1.57 (6H), 1.98 (6H). – IR (CCl_4): 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).



Wurde die Substanz an Aluminiumoxid chromatographiert, trat analog zur Reaktion $\mathbf{11} \rightarrow \mathbf{14}$ eine Kondensation zum entsprechenden Fünfring-Keton ein.

Tetramethylpyridazin-Hydrat (2 · H₂O): 1.30 g (5.37 mmol) **28** ließ man in 45 ml Eisessig 10 h bei Raumtemp. mit 0.60 g (12.00 mmol) Hydrazinhydrat stehen. Die Reaktionsmischung wurde unter Kühlung zu einer Lösung von 100 g NaOH in 250 ml Wasser gegeben, dann mit Ether extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und das verbliebene gelbe Öl mit Petrolether/Ether angerieben, wobei blaßgelbe Nadeln auskristallisierten, Ausb. 0.53 g (65%), Schmp. 68–69 °C (Zers.).

– $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\delta = 2.13$ (6H), 2.48 (6H). – UV (Ether): λ_{max} (lg ϵ) = 258.5 (4.20); schwache Absorption bei 321 nm.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (154.2) Ber. C 62.30 H 9.15 N 18.35 Gef. C 62.31 H 9.00 N 18.04

Das Pikrolonol von $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadeln, entstand bei 5min Erwärmen von $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit einem Überschuß Pikrolonsäure in Benzol auf 50°C und schmolz bei $205 - 208^\circ\text{C}$ (Zers.).

2,3,4,5-Tetramethyl-1-pyrrolamin (27): 640 mg (2.42 mmol) **28** wurden in 25 ml absol. Methanol mit 2.5 ml 85proz. Hydrazinhydrat versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf 500 ml Wasser gegossen. Extraktion mit Ether und Verdampfen des Lösungsmittels lieferte ein gelbes Öl; nach Aufnahme in Petrolether kristallisierten im Kühlschrank farblose Kristalle vom Schmp. $122 - 123^\circ\text{C}$ aus. Ausb. 154 mg (42%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\delta = 1.82$ (6H), 2.02 (6H), 3.77 (2H; br.). – IR (CCl_4): 3340 cm^{-1} (NH).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$ (138.2) Ber. C 69.56 H 10.21 N 20.27 Gef. C 69.37 H 10.28 N 20.54

Reaktion mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann gab glänzende Blättchen des Monobenzoyl-Derivats.

C. Belichtung der Dihydropyridazin-Derivate

Photofragmentierung der Cyclobutadien-Vorstufen 1 und 1 · H₂O: 600 mg (2.29 mmol) **1 · H₂O** wurden in 60 ml Methylenchlorid (Uvasol) suspendiert und in einem linsenförmigen (große Oberfläche) Belichtungsgefäß aus Quarz mit 2 Hg-Niederdruck-Spirallampen (je 80 W, Fa. Grüntzel, Karlsruhe) durch Vycor-Filter bestrahlt. Dabei ging **1 · H₂O** allmählich in Lösung. Sobald die Fragmentierung beendet war (laut NMR-Kontrolle nach etwa 3.5 h), wurde die Photolyse mit 50 ml 0.5 N HCl ausgeschüttelt, die organische Phase säurefrei gewaschen und eingedampft. Der farblose kristalline Rückstand war *Octamethyl-syn-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien* (**31**). Ausb. 230 mg (94%), Schmp. $198 - 200^\circ\text{C}$.

Die saure wäßrige Phase wurde mit kalter verd. Natronlauge alkalisch gemacht, danach mit Ether extrahiert und das nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene blaßgelbe Öl mit wenig Petrolether/Ether digeriert. Dabei kristallisierten blaßgelbe Nadeln des *Hydrats von Tetramethylpyridazin* ($2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) aus. Ausb. 200 mg (85%).

Die wasserfreie Verbindung **1** zeigte das gleiche photochemische Verhalten. Nach einer Belichtungsdauer von 30 min in einem Quarz-NMR-Rohr unter den oben genannten Bedingungen hatten sich 20 mg **1** (0.08 mmol) – gelöst in [D_8]Dioxan und stabilisiert durch Zugabe einer Lösung von etwas Kalium-*tert*-butylat in [D_4]Methanol – quantitativ in den *syn*-Tricyclus **31** und *Tetramethylpyridazin* (**2**) (Verhältnis 1:1) umgesetzt.

Photofragmentierung der Tetraederan-Vorstufe 3: Eine Lösung von **3**, bereitet aus 1.00 g (3.85 mmol) **13** mit Kalium-*tert*-butylat, in 250 ml Dioxan wurde in einem Photoreaktor (254 nm, 400 W, Vycor-Filter, Fa. Grüntzel, Karlsruhe) 20 h bestrahlt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Belichtungsprodukt über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Mit reinem Pentan wurden eluiert: 21.7 mg (5.5%) eines Gemischs von *syn*-Tricyclus **31**, *Octamethyl-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien* und *Octamethylcyclooctatetraen* (**23**), 27.7 mg (9.3%) *Hexamethylbenzol* und 41.6 mg (9.2%) des *Peroxids von Octamethylsemibullvalen* (Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben).

Eine Kontrollbelichtung von **23** unter den gleichen Bedingungen führte hauptsächlich zu *Octamethylsemibullvalen*, welches in Gegenwart von Sauerstoff sofort in das zugehörige Peroxid überging¹⁹).

Matrixbestrahlung der Cyclobutadien-Vorstufen 1 und 1 · H₂O: Eine gesättigte Lösung von **1 · H₂O** (50 mg, 0.19 mmol) in 30 ml Ether/Isopentan/Ethanol (20:20:60) wurde in einer Batterie

von 6 Quarzröhrchen verteilt und nach zweimaligem Entgasen in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Quarz-Dewar mittels eines Photoreaktors (siehe oben, Vycor-Filter) 4 h belichtet. Das organische Glas nahm sehr schnell eine gelbe Farbe an, die sofort verschwand, sobald die Rohre aus dem flüssigen Stickstoff herausgenommen wurden und die Matrix auftaute. Nach Abziehen des Lösungsmittels zeigte die NMR-spektroskopische Kontrolle einen Umsatz von etwa 95% an, die Produkte waren praktisch ausschließlich wiederum der Kohlenwasserstoff **31** und Pyridazin $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Der UV-spektroskopische Nachweis des Charge-transfer-Komplexes **32** erfolgte in einer vakuumdicht verschlossenen UV-Durchfluß-Küvette der Fa. Hellma mit 0.12 cm Schichtdicke, die in einem Helium-Dewargefäß der Fa. Cary mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt war. Das so gebildete dünne EPA-Glas wurde 1 h mit zwei Spirallampen (siehe oben) bestrahlt, wobei es sich deutlich gelb färbte. Das Dewargefäß wurde in den Strahlengang eines Cary-UV-Spektrometers (Typ 14) eingepaßt und das Absorptionsspektrum registriert. Dieses zeigte eine breite Bande mit einem Maximum bei 375 nm.

Die Matrix-Belichtung des wasserfreien Heterocyclus **1** verlief analog. So ergaben 20 mg (0.08 mmol) **1**, gelöst in 12 ml Rigosolve (Fa. Merck), bei Bestrahlung in einem Quarzrohr bei -196°C mittels des bereits erwähnten Photoreaktors nach 6 h Belichtung und Aufarbeitung wie oben nur den Tricyclus **31** und Pyridazin **2**.

Die UV-spektroskopische Identifizierung des Donor-Akzeptor-Komplexes **32** erfolgte analog zu oben durch Bestrahlung einer 5×10^{-3} M Lösung von **1** in EPA im Helium-Dewargefäß. Die intensiv gelbgefärbte Matrix wies ein UV-Maximum bei 378 nm auf, das sofort verschwand, wenn beim Aufwärmen die Matrix begann, weich zu werden.

Matrixbestrahlung der Tetrahedran-Vorstufe 3: Eine Lösung von 15 mg (0.06 mmol) **3** in 80 ml Rigosolve wurde auf 6 Quarzrohre verteilt und im Photoreaktor – wie oben beschrieben – bei -196°C bestrahlt, nach einer Belichtungszeit von 6 h die Matrix aufgetaut und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Neben wenig Ausgangsprodukt waren im NMR-Spektrum lediglich der Tricyclus **31** und Tetramethylpyridazin (**2**) zu erkennen.

Die UV-spektroskopische Verfolgung der Photofragmentierung erfolgte wie bei **1**. Aber auch nach 3 h Bestrahlung einer 2×10^{-3} M Lösung von **3** in EPA blieb das Glas völlig farblos, und im Tieftemperatur-UV-Spektrum trat kein langwelliges Maximum auf.

- 1) 34. Mittel.: G. Maier und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **114**, 3916 (1981), vorstehend.
- 2) G. Maier und M. Schneider, Angew. Chem. **83**, 885 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 809 (1971).
- 3) G. Maier, W. Mayer, C. Haacke und R. Askani, Angew. Chem. **85**, 1057 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1016 (1973).
- 4) Die neulich (N. S. Zefirov, V. N. Kirin, N. M. Yur'eva, A. S. Koz'min, N. S. Kulikov und Yu. N. Luzikov, Tetrahedron Lett. **1979**, 1925) beschriebene Synthese von Tetramethyltetrahedran ist zu revidieren (Privatmittel. Prof. Zefirov).
- 5) R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H.-G. Fischer, Chem. Ber. **93**, 1553 (1960).
- 6) H.-G. Fischer, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1962.
- 7) G. Maier und M. Schneider, Angew. Chem. **85**, 174 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 162 (1973).

- 8) G. Maier und T. Sayrac, Chem. Ber. **101**, 1354 (1968).
- 9) C. G. Overberger, T. B. Gibb jr., S. Chibnik, P.-T. Huang und J. J. Monagle, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3290 (1952).
- 10) R. Appel und G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 183 (1969).
- 11) H. Mathais, J.-P. Schirmann, P. Tellier und F. Weiss, Tetrahedron Lett. **1972**, 529.
- 12) H. N. Junker, W. Schäfer und H. Niedenbrück, Chem. Ber. **100**, 2508 (1967).
- 13) G. Maier, U. Heep, M. Wießler und M. Straßer, Chem. Ber. **102**, 1928 (1969).
- 14) P. R. Story, W. H. Morrison III und J. M. Butler, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2398 (1969); bezüglich thermischer Varianten dieser Spaltung siehe R. Criegee, Chimia **22**, 392 (1968).
- 15) J. Levisalles gibt für Tetramethylpyridazin (wasserfrei) den Schmp. 95 °C an: Bull. Soc. Chim. Fr. **1957**, 1009.
- 16) R. Criegee und D. Seebach, Chem. Ber. **96**, 2704 (1963).
- 17) R. Criegee und C. Jahn, unveröffentlicht.
- 18) G. Maier und U. Mende, Angew. Chem. **80**, 532 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 537 (1968).
- 19) R. Criegee und R. Askani, Angew. Chem. **80**, 531 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 537 (1968).

[126/81]