

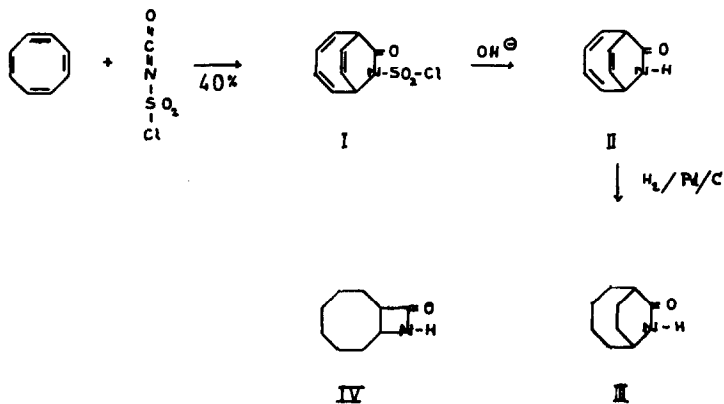
DAS AZABULLVALENSYSTEM

P. Wegener

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt (Main) - Deutschland -

(Received in Germany 24 August 1967)

Cyclooctatetraen und Chlorsulfonylisocyanat <sup>1)</sup> reagieren ohne Lösungsmittel im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur zu dem kristallinen 1,4-Cycloaddukt (I), Fp. 86°, Ausbeute 40 % d. Th. (aus Aethylacetat umkristallisiert)



(I) verbraucht bei Hydrolyse 3 Mol Lauge/Mol Substanz und ergibt die Verbindung (II),  $C_9H_9ON$ , MG 147, Fp. 143° (aus Aethylacetat) +).

(II) zeigt im IR eine Carbonylbande bei 6,0  $\mu$  und im UV- ein Maximum bei 265  $m\mu$  ( $\epsilon = 3500$ ), mit Schultern bei 275  $m\mu$  ( $\epsilon = 2500$ ) und 257  $m\mu$  ( $\epsilon = 3200$ ) (in Methanol).

Bei Hydrierung von (II) mit Pd auf Kohle in Methanol erhält man unter Aufnahme von 3 Mol  $H_2$  ein gesättigtes Lactam (III),  $C_9H_{15}ON$ , Fp. 73°, mit unveränderter Carbonylbande bei 6.0  $\mu$ . Die Verbindung (III) ist verschieden vom  $\beta$ -Lactam (IV), dargestellt aus Cycloocten und Chlorsulfonylisocyanat. 2)

Beim Erhitzen auf 100° lagert sich (III) irreversibel in ein isomeres Lactam (IIIa) vom Schmelzpunkt 168° um; offenbar handelt es sich bei (III) und (IIIa) um zwei Konformationsisomere folgender Art, wobei die Struktur jedoch nicht zugeordnet werden konnte:

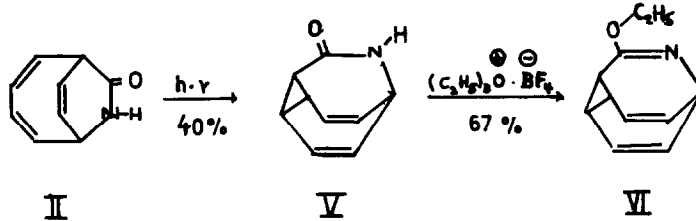


III / III a

Das NMR-Spektrum 3) von (II) zeigt ein Signal mit  $\tau = 2.0$  (Intensität 1), eine unaufgelöste Bandengruppe zentriert um  $\tau = 4.0$  (Intensität 6), ein Multiplett mit  $\tau = 5.9$  und ein Multiplett bei  $\tau = 6.3$  (Intensität je 1). Diese Signale werden der N-H-Gruppe, den olefinischen Protonen, der N-C-H und der O=C-C-H-Gruppe zugeordnet.

+ ) Alle Verbindungen geben korrekte Analysenwerte und Molgewichte

Belichtung von (II) in Methanol <sup>4)</sup> ergibt mit 40 % Ausbeute ein kristallines, unschmelzbares Hauptprodukt (V) neben einer noch nicht untersuchten öligen Mischung mehrerer anderer Komponenten.



(V) ist isomer mit (II), zeigt im IR Banden bei 6.03  $\mu$  und 6.10  $\mu$ , im UV eine Schulter bei 275  $m\mu$  ( $\epsilon = 22$ ). Katalytische Hydrierung ergibt unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff ein Amid  $C_9H_{15}NO$ , Fp. 153° <sup>5)</sup>. Sowohl Verbindung (II) wie (V) sind weder sauer noch basisch hydrolysierbar.

Das NMR-Spektrum von (V), aufgenommen in Trifluoressigsäure, zeigt 4 Gruppen von Protonen mit  $\tau = 1.3$  (Intensität 1),  $\tau = 3.4 - 4.6$  (Int. 4),  $\tau = 6.2 - 6.7$  (Int. 1) und  $\tau = 7.3 - 7.6$  (Int. 3), die der NH-Gruppe, den olefinischen Protonen, dem Proton am tertiären C-Atom und den Dreiring-Protonen zugeordnet werden. Diese Strukturelemente sind im Einklang mit Formeln (V), einem Tricyclo (3.3.2.0<sup>2.8</sup>) deca-9-oxo-10-aza-3.6-dien.

Aus (V) läßt sich mittels Triäthylxoniumfluoroborat in Methylenchlorid der entsprechende Lactimäther (VI) gewinnen, Ausbeute 67 % d. Th., Fp. 58°. Spinentkoppelung <sup>6)</sup> in (VI) liefert vereinfachte Spektren, die die Struktur bestätigen.

Das Hochtemperatur-NMR von (VI) in der Schmelze zeigt mit steigender Temperatur eine Bandenverbreiterung und Konversion sämtlicher Ring-Protonen. Bei + 180° sind die Signale verschmolzen zu einer breiten Kurve. Offenbar liegt hier eine Fluktuation des Homotropyliden-Systems vor, wobei die Position der Lactimäther-Gruppe unberührt bleibt.

Versuche zur Darstellung des unsubstituierten Azabullvalens sind im Gange.

- 
- 1) R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956)
  - 2) H. Biener, Belg. Pat. 662 258, Farbwerke Hoechst AG
  - 3) Varian A-60, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>
  - 4) Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampenges. Hanau
  - 5) Der Dreiring wird hydrierend gespalten, vergleiche Hydrierung von Bullvalen: G. Schröder, Angew. Chem. 77, 782 (1965)
  - 6) Aufgenommen auf Varian A-100 in CCl<sub>4</sub>.  
Ich danke Herrn Dr. J. Friedrich für die Aufnahme des NMR-Spektrums.