

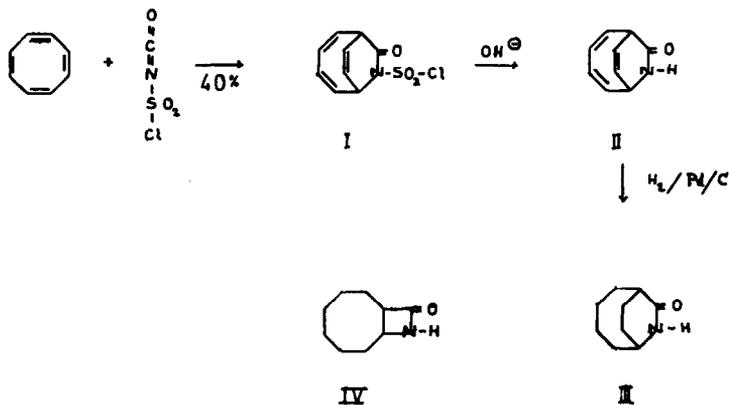
DAS AZABULLVALENSYSTEM

P. Wegener

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

(Received in Germany 24 August 1967)

Cyclooctatetraen und Chlorsulfonylisocyanat ¹⁾ 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 μ 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 μ . Die Verbindung (III) ist verschieden vom β -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:

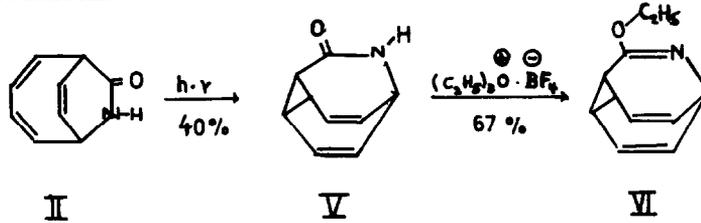


III / III a

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 ⁴⁾ 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 μ und 6.10 μ , im UV eine Schulter bei 275 $m\mu$ ($\epsilon = 22$). Katalytische Hydrierung ergibt unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff ein Amid $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$, Fp. 153° ⁵⁾. 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^{2.8}) 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 ⁶⁾ 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 CDCl₃
 - 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 CCl₄.
Ich danke Herrn Dr. J. Friedrich für die Aufnahme des NMR-Spektrums.