

THERMOLYSE VON 1.6-DIMETHYL-2.5-DIPHENYL-3.4-DIAZA-BICYCLO [4.4.0] DECATETRAEN-(2.4.7.9) - EINE UNGEWÖHNLICH LEICHT VERLAUFENDE 1.5-KOHLENSTOFFVERSCHIEBUNG ¹⁾

Von G. Maier, I. Fuß und M. Schneider

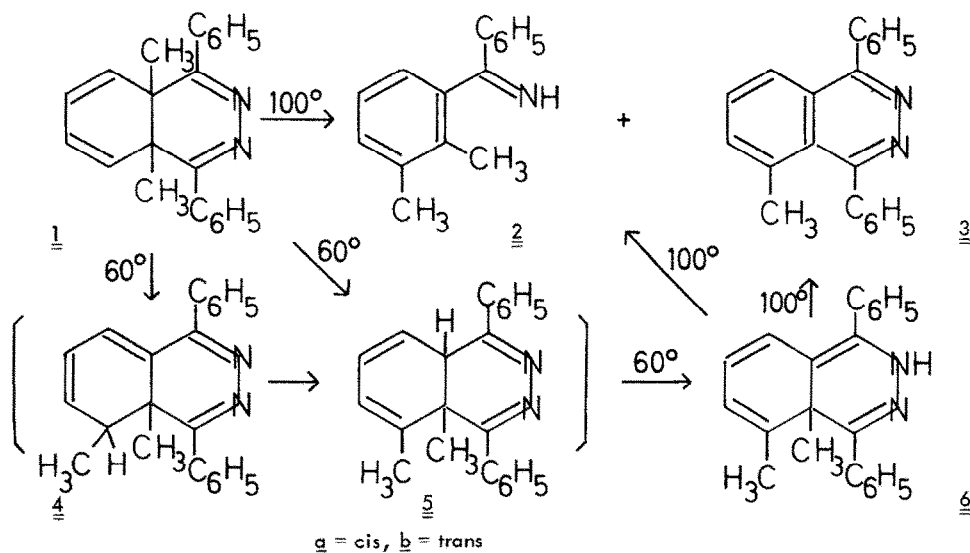
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 3 February 1970; received in UK for publication 12 February 1970)

Wird der Bicyclus 1 [gelbe Kristalle, Fp = 121°C; IR (KBr): 1520 und 1550 cm⁻¹; UV (CH₃OH) λ_{\max} = 270 m μ (ϵ = 15000); NMR (CCl₄): τ = 2.5 - 2.9 (M, 10 H), 8.82 (S, 6H), 4.27 (br.S, 4H)] , welcher in vier Stufen aus 1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-phthal säure-anhydrid dargestellt werden kann, in Toluol oder o-Dichlorbenzol 5 Stdn. auf 100°C erhitzt, dann kann man 83 % 2.3-Dimethyl-benzophenon-imin 2 [Fp = 65°C; identifiziert durch Vergleich mit einer aus 2.3-Dimethyl-benzonitril synthetisierten Probe und Hydrolyse zu authentischem 2.3-Dimethyl-benzophenon ²⁾] , die äquimolare Menge Benzonitril und 14 % 5-Methyl-1.4-diphenyl-phthalazin 3 isolieren. Die Stellung der Methylgruppe in 3, Fp = 206°C, ist durch eine unabhängige Synthese ³⁾ dieser Verbindung aus 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin und 3-Methyl-dehydrobenzol (dargestellt aus 3-Methyl-anthranilsäure) sichergestellt.

Wird die Thermolyse bei 60°C durchgeführt, dann ist nach 10 Stdn. kein Ausgangsprodukt mehr - aber auch noch kein (2) oder (3) - vorhanden und es läßt sich ein gelbgefärbtes Zwischenprodukt nachweisen. Dieses ist zu instabil, um analysenrein in Substanz erhalten werden zu können. Die Spektren [IR (CCl₄): NH-Banden bei 3290 und 3430 cm⁻¹; NMR (Pyridin): zwei Methylgruppen-Signale, eines als scharfes Singulett bei einem um 0.06 ppm höheren, das andere als schwach verbreiterte Bande bei einem um 0.26 tieferen τ -Wert als das entsprechende Signal im Spektrum von 1] deuten darauf hin, daß das Zwischenprodukt isomer zu 1 ist und Struktur 6 besitzt.

Für die Bildung von 6 gibt es zwei Alternativen: 1 kann entweder unter 1.5-Wanderung des stickstoffhaltigen Rings direkt in 5 übergehen, oder das Ausgangsprodukt unterliegt primär einer 1.5-Methylgruppen-Verschiebung zu 4, gefolgt von einer 1.5-Wasserstoff-Verschiebung zu 5. Unter der Voraussetzung eines suprafacialen, mit Retention am wandernden Kohlenstoffatom verbundenen Verlaufs müßte im ersten Fall 5a mit cis-verknüpften Ringen, im zweiten das trans-Isomere 5b entstehen. Eine Entscheidung ist leider nicht möglich, da 5 offenbar sofort zu dem



Zwischenprodukt 6 tautomerisiert, welches seinerseits unter Abspaltung von Benzonitril in 2 oder unter formalem Verlust von "Methan" in 3 übergehen kann. Letztere Reaktion verläuft wahrscheinlich über das Anion von 6⁴; bei Zugabe von K-tert.-butylat wird fast ausschließlich dieser Weg eingeschlagen. Eine Verschiebung der Methylgruppe bei 60° C wäre sehr ungewöhnlich⁵). Wir geben der Umlagerung des Ringgerüsts den Vorzug. Diese läuft der Ringöffnung von 1 zu einem Diaza-cyclodecapentaen den Rang ab und erinnert an die Skelettumlagerungen bei den Methyl-7.7-dicyan-norcaradienen⁶).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Literatur:

- 1) Valenzisomerisierungen bei Heterocyclen, 14. Mitteilung;
13. Mitteilung: G. Maier und M. Wießler, *Tetrahedron Letters* 1969, 4987.
- 2) R.F. Rekker und W. Th. Nauta, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 80, 747 (1961).
- 3) Nach der Methode von J. Sauer und G. Heinrichs, *Tetrahedron Letters* 1966, 4979.
- 4) Bezüglich einer analogen Eliminierung vergl.: D.G. Farnum, R.J. Alaimo und J.M. Dunston, *J. org. Chem.* 32, 1130 (1967).
- 5) V. Boekelheide und E. Sturm, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 902 (1969); bei methylsubstituierten Cyclopentadienen werden Temperaturen von 320 - 500° C benötigt:
J.W. De Haan und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 87, 298 (1968);
W.C. Herndon und J.M. Manion, *J. org. Chem.* 33, 4504 (1968);
V.A. Mironov, A.P. Ivanov, Y.M. Kimelfeld und A.A. Akhrem, *Tetrahedron Letters* 1969, 3985.
- 6) J.A. Berson, P.W. Grubb, R.A. Clark, D.R. Hartter und M.R. Willcott, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 4076 (1967).