

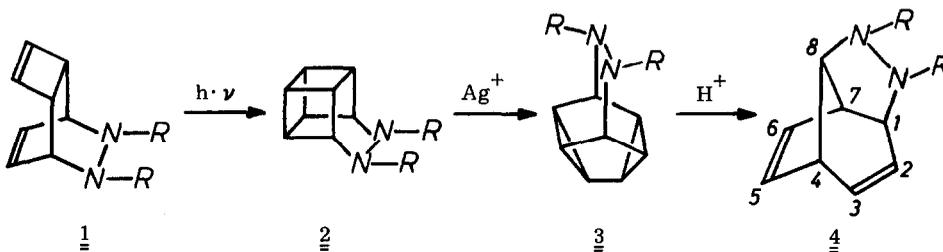
SÄUREKATALYSIERTE UMLAGERUNG
 VON 9.10-DIAZA-SNOUTAN-9.10-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER

R. Askani[†], I. Gurang und W. Schwertfeger

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe
 Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie, Justus Liebig-Universität
 D-6300 Giessen, Ludwigstr. 21*

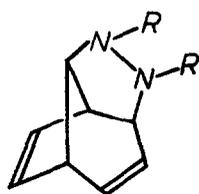
(Received in Germany 28 February 1975; received in UK for publication 11 March 1975)

Der in Analogie zu dem entsprechenden Diäthylester ^{1,2} aus 1 (Schmp. 71-72°) über das Diazabasketan 2 (Schmp. 133-135°) leicht zugängliche Diaza-snoutanester 3 (Schmp. 156-158°) ³ wird mit Trifluoressigsäure in 89%iger Ausbeute zu 9.10-Diazatricyclo[5.3.0.0^{4.8}]deca-di-2.5-en-9.10-dicarbon säuredimethylester (4) (Schmp. 61-62°) umgelagert.

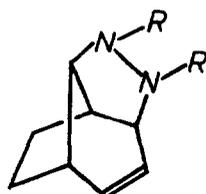


R = COOCH₃

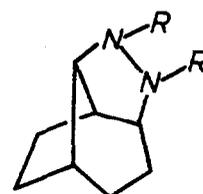
Neben dem NMR-Spektrum ⁴ (3.47 und 4.29 (H⁵ und H⁶, dd, J_{5,6} = 6 Hz, J = 3 Hz); 3.67 und 4.49 (H² und H³, m, J_{2,3} = 9 Hz, J_{3,4} = 5 Hz); 5.33 (H¹ und H⁸, m); 6.21 und 6.26 (CH₃, s); 6.88 (H⁴ und H⁷, m)) ergibt sich die Konstitution des Umlagerungsproduktes 4 aus dessen weiteren Umsetzungen. So wird bei der katalytischen Hydrierung von 4 mit Palladium/Calciumcarbonat ⁵ in Essigester selektiv ein Moläquivalent Wasserstoff unter Bildung der einfach ungesättigten Verbindung 5 aufgenommen (92%; Schmp. 95°; NMR: 4.21 (2H, =C-H, m); 5.61 (1 H, N-C-H, m); 5.80 (1 H, N-C-H, m); 6.30 (6 H, CH₃, s); 7.07 (1 H, m); 7.46 (1 H, m); 8.25 (4 H, m)). Mit Palladium/Aktivkohle als Katalysator führt die Hydrierung in Essigester zur gesättigten Verbindung 6 (81%; NMR: 5.71 (2 H,



4
R = COOCH₃



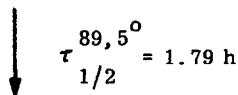
5



6



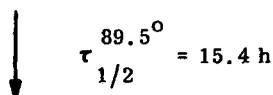
7



10



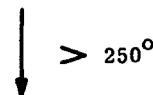
8



11



9



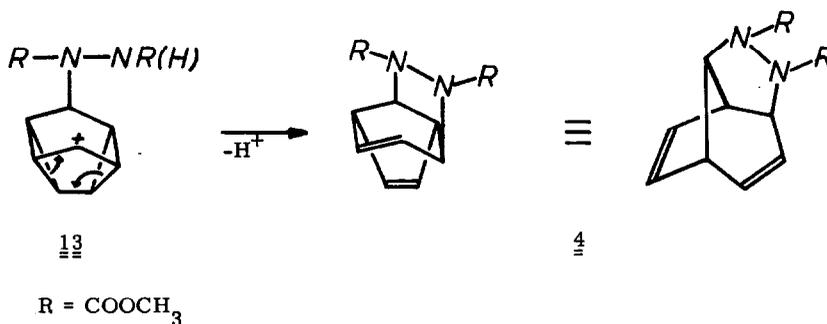
12

N-C-H, m); 6.23 und 6.27 (6 H, CH₃, s); 7.50 (2 H, m); 8.00 - 8.80 (8 H, m)).

Beweisend für die Strukturen 4 - 6 ist neben den spektralen Daten das thermische Verhalten der aus diesen auf dem Wege der decarboxylierenden Verseifung und anschließenden Oxydation (Kupfer-II-chlorid) erhaltenen Azoverbindungen 7 - 9. So liefert die doppelt ungesättigte Azoverbindung 7 (52% bezogen auf 4; NMR: 3.62 (H⁵ oder H⁶, dd, $J_{5,6} = 6 \text{ Hz}$, $J = 3 \text{ Hz}$); 3.91 (H² oder H³, m); 4.03 - 4.53 (3 H, =C-H und H⁸, m); 4.92 (H¹, td,

$J_{1,2} = J_{1,7} = 5 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$); 6.81 (H^7 , m); 7.06 (H^4 , m); UV(n-Heptan) $\epsilon_{352} = 119$) beim Erhitzen auf etwa 100° unter Stickstoffabspaltung ($k^{89.5}$ in Pyridin: $10.78 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) als einzig nachweisbares Produkt Semibullvalen 10⁶. Unter analogen Bedingungen entsteht aus dem einfach ungesättigten Azoderivat 8 (38% bezogen auf 5; NMR: 3.94 (H^2 , dd, $J_{2,3} = 9 \text{ Hz}$, $J_{1,2} = 6 \text{ Hz}$); 4.35 (1 H, m); 4.65 (1 H, m); 5.22 (H^1 , td, $J_{1,2} = J_{1,7} = 6 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$); 7.33 (2 H, m); 8.00 (4 H, m); UV (n-Heptan) $\epsilon_{352} = 247$) einheitlich der ungesättigte Kohlenwasserstoff 11⁷, während die gesättigte Azoverbindung 9 (38% bezogen auf 6; NMR: 5.14 (2 H, N-C-H, m); 7.4 - 9.0 (10 H, m); UV (n-Heptan) $\epsilon_{348} = 276$) in diesem Temperaturbereich stabil ist und erst ab etwa 250° mit zu 7 bzw. 8 vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit in den gesättigten Kohlenwasserstoff 12 übergeht⁸.

Die Umlagerung des Diaza-snoutanderivates 3 läßt sich über das Bis-cyclopropylkation 13 erklären. Mit der Übertragung dieser Umlagerung auf carbocyclische Snoutanderivate sind wir beschäftigt. Außerdem ist neben der Anwendung der Umlagerung zur Synthese



substituierter Semibullvalene der Mechanismus der Stickstoffabspaltung aus den Azoverbindungen 7 - 9 Gegenstand unserer derzeitigen Untersuchungen.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

* Gegenwärtige Adresse.

- 1 R. Askani, Chem. Ber. **102**, 3304 (1969).
- 2 R. Askani, Tetrahedron Letters **1970**, 3349.
- 3 Die Dimethylester sind wegen ihrer besseren Kristallisationsneigung den früher beschriebenen ^{1,2} Diäthylestern vorzuziehen. Vgl. R.M. Moriarty, Ch.-L. Yeh und N. Ishibi, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3085 (1971).
- 4 τ -Werte in ppm in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard. H^6 : H an C-6; $J_{5,6}$: Kopplung H an C-6 mit H an C-5.
- 5 M. Busch und H. Stöve, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1063 (1916).
- 6 H.E. Zimmermann und G.L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. **88**, 183 (1966).
- 7 W.R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. **685**, 56 (1965).
- 8 M. Schwarz, A. Besold und E.R. Nelson, J. Org. Chem. **30**, 2425 (1965).