

gnalen für die Nitril-C-Atome und die zum Piperidin-N  $\alpha$ -ständigen C-Atome in **4a** weist auf eine Rotationshinderung und damit auf eine hohe Bindungsordnung der entsprechenden Bindungen an *beiden* Dreiringen hin.

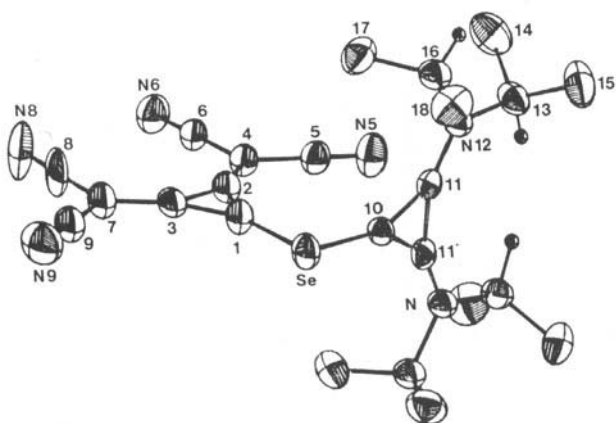


Abb. 1. Struktur von **4c** im Kristall.  $Pnma$ ,  $a = 15.919(3)$ ,  $b = 13.050(3)$ ,  $c = 11.927(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.334 \text{ g cm}^{-3}$  (mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in der Elementarzelle), 2014 Reflexe,  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.075$ . Die Methylwasserstoffatome (alle in Staffelform) wurden nicht gezeichnet. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Se, C1–10 und N5, 6, 8, 9 sowie zwischen C11–C11' etc. Die Schwingungsellipsoide (außer für H) entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 I. Gegenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51666, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

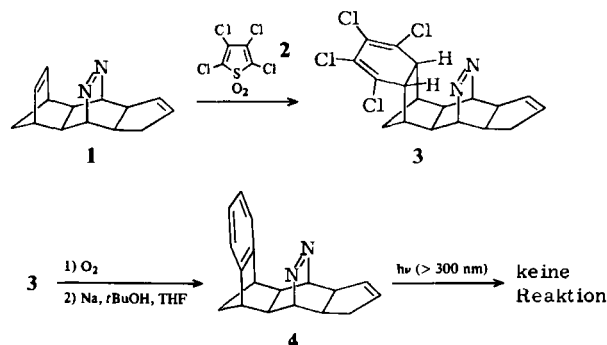
Die Struktur von **4c** wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1). Danach liegt der planare anionische Terminus in einer Spiegelebene. Der nahezu ebene kationische Terminus ist senkrecht dazu angeordnet und wird von der Spiegelebene halbiert. Beide Dreiringe enthalten eine lange und zwei kurze Bindungen<sup>[11]</sup>; die Bindungen zu den Ringsubstituenten sind durch einen hohen Doppelbindungsanteil ( $n \approx 1.5$ ) charakterisiert. Der CSeC-Bindungswinkel beträgt  $92.8^\circ$ , die beiden C–Se-Bindungen differieren mit 1.88 und 1.90 Å nur geringfügig. Dem entspricht eine  $C_{\text{sp}}\text{–Se}$ -Bindungsordnung von  $n \approx 1.0$ .

Eingegangen am 25. September 1985 [Z 14'0]

## Laticyclische 1,5-Konjugation zwischen parallel angeordneten, benachbarten Azo- und Phenylengruppen\*\*

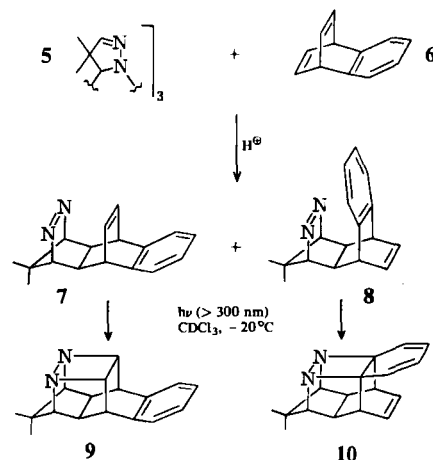
Von Karin Beck und Siegfried Hünig\*

Seit Auffinden des ersten Systems **1** mit parallel angeordneten, benachbarten  $\text{C}=\text{C}/\text{N}=\text{N}$ -Bindungen<sup>[1]</sup> mit analysierter<sup>[2]</sup> laticyclischer 1,5-Konjugation<sup>[3]</sup> wurden allgemeine Synthesen entwickelt, um mit cyclischen Azinen als elektronenarmen Dienen durch  $[4+2]$ -Cycloadditionen verwandte Systeme aufzubauen<sup>[4]</sup>. Dabei zeigte sich, daß die Größe des Ringes (Fünfring (5), Sechsring (6)), über den die  $\pi$ -Brücken gespannt sind, keinen Einfluß auf die glatte  $[2+2]$ -Photocyclisierung zu Diazetidinen mit Käfigstruktur hat<sup>[1a,5]</sup>. Dies gilt für  $\text{C}=\text{C}(5)/\text{N}=\text{N}(6)$  (z. B. **1**),  $\text{C}=\text{C}(6)/\text{N}=\text{N}(6)$ ,  $\text{C}=\text{C}(5)/\text{N}=\text{N}(5)$  und, wie **7** zeigt, auch für  $\text{C}=\text{C}(6)/\text{N}=\text{N}(5)$  (weitere Beispiele<sup>[6]</sup>). Wir prüften nun, ob bei Ersatz der Etheno- durch eine *o*-Phenylenbrücke in diesen Systemen eine bisher nicht bekannte  $[6+2]$ -Photocyclisierung unter Beteiligung der Azobrücke stattfindet.



Wir teilen hier das erste positive Ergebnis mit<sup>[7]</sup>. Die gewünschte *o*-Phenylenbrücke kann mit einem der Cycloaddenden (hier Benzobarrelen **6**) oder durch nachträgliche Umwandlung der Doppelbindung in einen Benzolring eingeführt werden.

Das trimere 4,4-Dimethyl-4*H*-pyrazol **5** reagiert unter Protonenkatalyse<sup>[4]</sup> mit **6** zu einem 4:1-Gemisch der Ad-



[1] E. P. Janulis, Jr., A. J. Arduengo, III, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5979, zit. Lit.

[2] Zusammenfassungen: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89** (1977) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 572; K. N. Houk, N. G. Rondan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gandour, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1504.

[3] Zusammenfassung: F. Duus in N. Jones (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 406.

[4] A. G. Schultz, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3466, diskutiert ein Selenocarbonyl-ylid als Zwischenstufe einer Organoselen-Photoreaktion; M. P. Cava, L. E. Saris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 617, formulieren ein Selenazolone mit einer Selenocarbonyl-ylid-Grenzformel.

[5] Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 359.

[6] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 610.

[7] B. Gerecht, G. Offermann, G. Seitz, *Synthesis* **1982**, 726.

[8] G. Seitz, F.-J. Kaiser, unveröffentlicht.

[9] Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2573; vgl. auch R. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3295.

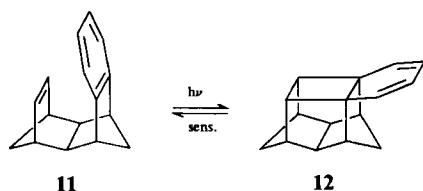
[10] Selenverbrückte Dikationen vgl. G. Maas, B. Singer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3659.

[11] Vgl. G. Maas, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3038.

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. K. Beck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.

dukte **7** und **8** (Phenylen(6)/N=N(5)), das sich chromatographisch trennen läßt<sup>[8]</sup>. Bei unsensibilisierter Bestrahlung ( $\lambda > 300$  nm,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ) bilden sich die erwarteten Cycloaddukte **9** bzw. **10** nahezu quantitativ (keine Nebenprodukte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung erkennbar). **9** und **10** zeigen erwartungsgemäß keine UV-Absorption der Azogruppe. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte) wandern beim Übergang **7**  $\rightarrow$  **9** die Signale der Ethenobrücke (5.93 (dd)) in den für Diazetidine typischen Bereich (4.08 (mc)), während die des Arens erhalten bleiben (7.06  $\rightarrow$  7.25). Umgekehrt treten bei der Reaktion **8**  $\rightarrow$  **10** anstelle der Arensignale (7.08) von **8** die der olefinischen Protonen von **10** auf (5.64, 5.88), während die der zusätzlichen Doppelbindung erhalten bleiben (6.65 (dd)  $\rightarrow$  6.23 (dd)). Außerdem erfahren die Signale der Protonen an den Brückenköpfen der Azobrücke beim Diazetidinringschluß eine typische Hochfeldverschiebung von  $\approx 1.2$  ppm: **7** (4.64 (bs))  $\rightarrow$  **9** (3.42 (bs)); **8** (4.45 (bs))  $\rightarrow$  **10** (3.19 (bs)). Bei  $n\text{-}\pi^*$ - und/oder  $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung der Azogruppe wird also die Wechselwirkung sowohl mit der Ethenobrücke (vgl. <sup>[2]</sup>) als auch mit dem Phenylenrest so stark, daß die außerordentlich effiziente Photoextrusion aus dem in **7** und **8** vorhandenen 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hepten ( $\phi_{N_2} = 1.00^{[9]}$ ) völlig überspielt wird<sup>[10]</sup>. Interessanterweise wird **4**, in dem die Brücken gleichsam vertauscht sind (Phenylen(5)/N=N(6)), unter den gleichen Belichtungsbedingungen nicht cyclisiert<sup>[10]</sup>. Es bleibt unverändert, da es das photostabile 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octengerüst enthält<sup>[2,9]</sup>. Dem Unterschied im photochemischen Verhalten entspricht die verschiedene, im UV-Spektrum (jeweils in *n*-Hexan) erkennbare Wechselwirkung zwischen den parallelen  $\pi$ -Systemen. Die bathochrome Verschiebung in **1** ( $\lambda_{\text{max}} = 396$  nm ( $\epsilon = 155$ ))<sup>[11]</sup> gegenüber dem gleichen System mit Ethenobrücke **1**[2H] ( $\lambda_{\text{max}} = 381$  nm ( $\epsilon = 155$ ))<sup>[4b]</sup> von 15 nm beträgt beim Benzoderivat **4** ( $\lambda_{\text{max}} = 387$  nm ( $\epsilon = 185$ )) nur 6 nm. Dagegen bleibt der bathochrome Effekt beim Übergang von **7**[2H] (hydrierte Ethenobrücke,  $\lambda_{\text{max}} = 354$  nm ( $\epsilon = 366$ )) zu **7** ( $\lambda_{\text{max}} = 363$  nm ( $\epsilon = 370$ )) von 9 nm beim Benzoderivat **8** ( $\lambda_{\text{max}} = 364$  nm ( $\epsilon = 641$ )) erhalten, wobei sich die Intensität fast verdoppelt. – **4**<sup>[11]</sup> entsteht durch Addition von Tetrachlorthiophen-dioxid **2**<sup>[12]</sup> an **1** über die gut faßbare Zwischenstufe **3**, welche nach glatter Dehydrierung<sup>[13]</sup> auf bekannte Weise<sup>[14]</sup> zu **4** dehalogeniert wird<sup>[15]</sup>.



Von den noch zu prüfenden Systemen mit laticyclischer 1,5-Konjugation, *o*-Phenylen(6)/N=N(6), an dem inzwischen auch von anderer Seite Interesse besteht<sup>[16]</sup>, und *o*-

Phenylen(5)/N=N(5), ist zumindest für das letztere Photocyclisierung bei direkter Anregung zu erwarten: Vom *o*-Phenylen(5)/C=C(5)-Analogon **11** ist ein Photogleichgewicht mit dem [6+2]-Cycloaddukt **12** bekannt, allerdings nur bei sensibilisierter Anregung<sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 17. Oktober 1985 [Z 1500]

- [1] a) Vorläufige Mitteilung: W. Berning, S. Hünig, *Angew. Chem.* **89** (1977) 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 777; b) W. Berning, S. Hünig, F. Proksch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1455.
- [2] B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig, H.-D. Martin, F. Proksch, *Chem. Ber.* **114** (1981) 423.
- [3] Vgl. Übersicht: H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283.
- [4] a) K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Proksch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 517; b) S. Hünig, F. Proksch, *ibid.* **117** (1984) 534.
- [5] B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig, F. Proksch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1465.
- [6] K. Beck, *Dissertation*, Universität Würzburg, voraussichtlich 1986.
- [7] Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind in Einklang mit ihren Elementaranalysen, UV-, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Letztere entsprechen weitgehend denen der bereits ausführlich diskutierten verwandten Systeme [1b, 4, 5].
- [8] 500 mg (1.74 mmol) **5**, 1.20 mL (15.5 mmol) Trifluoressigsäure und 802 mg (5.20 mmol) **6** werden 1 d bei RT gerührt. Das mit Wasser/ $\text{CHCl}_3$ / $\text{K}_2\text{CO}_3$  isolierte Rohprodukt wird nach Kugelrohrdestillation ( $25^\circ\text{C}/0.01$  Torr) mehrfach verlustreich durch Mitteldruckchromatographie (Petroether/Essigester 9:1) getrennt; die Produkte werden bei  $60^\circ\text{C}/0.01$  Torr sublimiert. Ausbeute: 63 mg (5%) **7**,  $\text{Fp} = 147\text{--}148^\circ\text{C}$ , und 16 mg (1%) **8**,  $\text{Fp} = 158\text{--}159^\circ\text{C}$ .
- [9] Vgl. auch P. S. Engel, D. W. Horsey, D. E. Keys, C. J. Nalepa, L. R. Soltero, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7108, zit. Lit.
- [10] Ein NMR-Rohr mit **4**, **7** oder **8** in  $\text{CDCl}_3$  wird an einem auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Tauchschaft befestigt und mit einem 150 Watt-Hg-Hochdruckbrenner (Pyrexfilter) bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion ( $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle) wird das Solvens entfernt. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule vorgereinigt und im Vakuum sublimiert. 30 mg (0.12 mmol) **7** liefern 20 mg (67%) **9** vom  $\text{Fp} = 177\text{--}178^\circ\text{C}$ . 15 mg (0.06 mmol) **8** ergeben 8.6 mg (57%) **10** vom  $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$  (Zers.).
- [11] **4** wurde auf der Vortragsstagung der Arbeitsgemeinschaft Organische Chemie, Bad Nauheim, 4.–6. Oktober 1984, vorgestellt.
- [12] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 856.
- [13] Da die Dehydrierung bereits mit Luftsauerstoff in siedendem Benzol stattfindet, könnte ein dyotroper Endgruppentransfer von Wasserstoff auf die Azogruppe vorliegen. Mit einer Ethanogruppe als Nachbar ist diese Übertragung an einem verwandten System bei  $200^\circ\text{C}$  nachgewiesen (D. Ginsburg, M. Korat, *Tetrahedron* **29** (1973) 2373).
- [14] N. J. Hales, H. Heaney, J. H. Hollinshead, *Synthesis* **1975**, 707.
- [15] 1.01 g (3.96 mmol) **1** und 841 mg (3.96 mmol) **2** in 10 mL Chloroform liefern nach 7 d bei RT 1.61 g (101%) **3**,  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch rein. Extraktion des Feststoffes ergibt 1.40 g (88%) **3** vom  $\text{Fp} = 166\text{--}168^\circ\text{C}$ . Durch eine Lösung von 1.40 g (3.48 mmol) **3** in 50 mL siedendem Benzol wird 2 d ein schwacher Luftstrom geleitet. Das nach Eindampfen erhaltene Produkt wird mit Essigester extraktiv gereinigt; es verbleiben 1.10 g (79%) **4**[ $\text{Cl}_4$ ] vom  $\text{Fp} = 274\text{--}276^\circ\text{C}$ . Das aus 100 mg (0.250 mmol) **4**[ $\text{Cl}_4$ ], 100 mg Na und 0.30 mL *t*BuOH in 4.00 mL Tetrahydrofuran (THF) nach [14] erhaltene Rohprodukt liefert nach Chromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester und anschließender Sublimation 43 mg (66%) **4** vom  $\text{Fp} = 197\text{--}199^\circ\text{C}$ .
- [16] Von dem nach unserer Methode zugänglichen Homologen von **4** sowie dessen Azoxyderivat wurden kürzlich  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der C-Atome an der Stickstoffbrücke mitgeteilt: H. Fritz, G. Fischer, W. Marterer, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4427.
- [17] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90** (1978) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 271.