

RAINER ASKANI

## Zur Reaktion von Cyclohexadien-(1.3) mit Azodicarbonsäure-diäthylester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 17. Februar 1965)

Während Cyclohexadien-(1.3) thermisch mit Azodicarbonsäure-diäthylester überwiegend unter „indirekt substituierender Addition“ reagiert, erfolgt bei Belichtung glatt die Diels-Alder-Reaktion. Die Dehydrierung der bicyclischen Hydrazoverbindung VII führt selbst unter den mildesten Bedingungen nur zu Cyclohexadien-(1.3) zurück. Tetrahydrofuran lagert sich bei Belichtung an Azodicarbonsäureester an.

Wie von mehreren Autoren gezeigt<sup>1-4)</sup>, liefert die thermische Reaktion von Cyclohexadien-(1.3) mit Azodicarbonsäure-diäthylester nur in geringer Ausbeute das von PIRSCH und JÖRGL<sup>5)</sup> beschriebene Diels-Alder-Addukt I, als Hauptprodukt dagegen unter „indirekt substituierender Addition“ das Cyclohexadien-(1.4)-Derivat II.

Die cyclischen Diacylazoverbindungen<sup>6,7)</sup>, z. B. das *N*-Phenyl-imid der Azodicarbonsäure (III), bei welchen nur eine *cis*-Konfiguration der N=N-Bindung möglich ist, sind im Vergleich zu den normalerweise *trans*-konfigurierten Azodicarbonsäureestern wesentlich bessere Dienophile. So reagiert z. B. Cycloheptatrien-(1.3.5) mit Azodicarbonsäureestern nach Untersuchungen von CINNAMON und WEISS<sup>8)</sup> sowie SCHENCK und Mitarbb.<sup>9)</sup> unter substituierender Addition, während es mit III über das valenzisomere Norcaradien glatt ein Diels-Alder-Addukt bildet<sup>7)</sup>.

Unter der Annahme, daß sich beim Bestrahlen von Azodicarbonsäureestern analog dem Azobenzol<sup>10)</sup> ein photodynamisches Gleichgewicht zwischen der *trans*- und der für die 1.4-Cycloaddition reaktiveren *cis*-Form einstellt (eine Isolierung stereoisomerer Azodicarbonsäureester gelang bisher nicht), wurde Cyclohexadien mit Azodicarbonsäure-diäthylester unter Belichtung zur Reaktion gebracht. In Cyclohexan als Lösungsmittel entstand hierbei in 87-proz. Ausbeute das Produkt I der Diels-Alder-Reaktion, nach IR- und NMR-Spektrum\*) identisch mit dem früher<sup>4)</sup> erhaltenen Produkt. II ließ sich auch als Nebenprodukt nicht nachweisen. *Die Belichtung bewirkt also eine grundlegende Änderung der Reaktionsrichtung.*

1) S. G. COHEN und R. ZAND, J. Amer. chem. Soc. **84**, 586 [1962].

2) B. T. GILLIS und P. E. BECK, J. org. Chemistry **27**, 1947 [1962].

3) B. FRANZUS und J. H. SURRIDGE, J. org. Chemistry **27**, 1951 [1962].

4) B. FRANZUS, J. org. Chemistry **28**, 2954 [1963].

5) J. PIRSCH und J. JÖRGL, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1324 [1935].

6) R. A. CLEMENT, J. org. Chemistry **25**, 1724 [1960]; **27**, 1115 [1962].

7) R. C. COOKSON, S. S. H. GILANI und I. D. R. STEVENS, Tetrahedron Letters [London] **14**, 615 [1962].

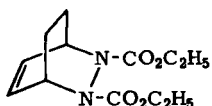
8) J. M. CINNAMON und K. WEISS, J. org. Chemistry **26**, 2644 [1961].

9) G. O. SCHENCK, E. K. v. GUSTDORF, B. KIM, G. v. BÜNAU und G. PFUNDT, Angew. Chem. **74**, 510 [1962] (Vortragsber.); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 516 [1962].

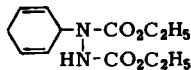
10) G. S. HARTLEY, Nature [London] **140**, 281 [1937].

\*) Dem Autor muß bei der Zuordnung der Protonensignale ein Fehler unterlaufen sein. So kommt er an Stelle der vorhandenen 18 Protonen nur zu einer Gesamtzahl von 16.

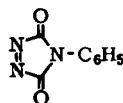
Bei der katalytischen Hydrierung von I wurde die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen; dabei entstand in 83-proz. Ausbeute der Hydrazoester IV. Die alkalische Verseifung und Decarboxylierung von IV führte zur Hydrazoverbindung V, welche durch ihr Dibenzoylderivat charakterisiert wurde. Die Dehydrierung von V ergab in 81-proz. Ausbeute die bereits beschriebene<sup>1,5)</sup> Azoverbindung VI.



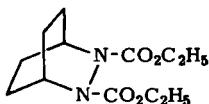
I



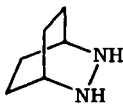
II



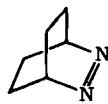
III



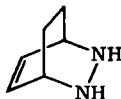
IV



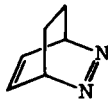
V



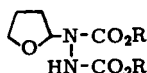
VI



VII



VIII



IXa: R = CH<sub>3</sub>  
 b: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 c: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

Die bei der alkalischen Verseifung und Decarboxylierung von I gebildete ungesättigte Hydrazoverbindung VII lieferte mit Benzoylchlorid das Dibenzoat, welches bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff das Dibenzoat der Hydrazoverbindung V ergab. VII ließ sich mit Sauerstoff oder Quecksilberoxid dehydrieren. Auch bei  $-5$  bis  $-10^\circ$  (bei tieferen Temperaturen war die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering) konnte bei Verwendung von Quecksilberoxid als Dehydrierungsmittel die Azoverbindung VIII nicht gefaßt werden, da sie sofort in Stickstoff und Cyclohexadien-(1.3) zerfiel. Eine ähnlich instabile cyclische Azoverbindung mit einer Doppelbindung in 4-Stellung zur N=N-Bindung beschrieben GILLIS und BECK<sup>11)</sup>.

Bei dem Versuch, zur Photoreaktion von Cyclohexadien mit Azodicarbonsäureestern Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu verwenden, reagierte dieses mit den Azoestern unter Bildung der Addukte IXa–c. Die Reaktion verlief wohl radikalisch, da man zu IX ebenfalls gelangte, wenn man Azoester mit Tetrahydrofuran in Gegenwart von Dibenzoylperoxid erhitze. Die Konstitution von IXa–c ergab sich aus den Analysen und Spektren. Analoge photochemische Additionen von Tetrahydro-

<sup>11)</sup> B. T. GILLIS und P. E. BECK, J. org. Chemistry 28, 3177 [1963].

furan sind für Tetracyanäthylen<sup>12)</sup> und fluorierte Olefine<sup>13)</sup> beschrieben. Die unter Bestrahlung erfolgende Addition von Dibenzyläther an Azodicarbonsäureester wurde von SCHENCK und FORMANEK<sup>14)</sup> untersucht.

Herrn Prof. Dr. R. CRIEGEE danke ich sehr herzlich für die zahlreichen Hinweise, welche diese Arbeit erst ermöglicht haben. Dank sage ich auch der FRITZ THYSSEN-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums sowie Herrn Dr. H. A. BRUNE für die Aufnahme der NMR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen. Stets diente TMS als innerer Standard; die Angabe der Lage der Signale erfolgt in  $\tau$ -Werten.

**2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (I):** Die Lösung von 6.0 g (75 mMol) Cyclohexadien-(1.3)<sup>15)</sup> und 12.0 g (69 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester<sup>16)</sup> in 500 ccm Cyclohexan wurde in einer Apparatur aus Jenaer Glas G 20 mit Wasserkühlung und Magnetührung mit einem Quecksilberbrenner (Philips HOQ 400 W) unter Stickstoff 48 Stdn. bestrahlt, wobei die Lösung völlig farblos wurde. An den Wänden des Belichtungsgefäßes hatte sich ein Film von Hydrazodicarbonsäure-diäthylester gebildet, Schmp. 132 bis 133°. Nach Abdestillieren des Cyclohexans unter vermindertem Druck wurde der Rückstand fraktioniert. Ausb. 15.2 g (87%), Sdp.<sub>0.05</sub> 111–112°,  $n_D^{20}$  1.4862.

IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{C-H}}$  3070,  $\nu_{\text{Estercarbonyl}}$  1750 und 1710/cm.

NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): Triplett bei 8.78 ppm ( $J = 7$  Hz) der Methylgruppen, Multipl. von 8.60–7.76 ppm der Brückenmethylenprotonen, Quartett bei 5.88 ppm ( $J = 7$  Hz) für  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ , Multipl. bei 5.21 ppm für tertiäre Protonen, Aufspaltung höherer Ordnung bei 3.42 ppm für olefinische Protonen. Verhältnis 6 : 4 : 4 : 2 : 2.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (254.2) Ber. C 56.68 H 7.13 N 11.02 O 25.17  
Gef. C 56.40 H 7.08 N 11.04 O 25.10

**2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (IV):** 10.0 g I wurden in 150 ccm absol. Äthanol über 500 mg Pd/C (5-proz.) bei Raumtemperatur bis zur Sättigung hydriert. Es wurden 1.04 Mol H<sub>2</sub>/Mol aufgenommen. Die Destillation lieferte 8.4 g (83%) IV vom Sdp.<sub>0.01</sub> 103°,  $n_D^{20}$  1.4801.

IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{\text{Estercarbonyl}}$  1780 und 1740/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (256.3) Ber. C 56.23 H 7.87 Gef. C 56.08 H 8.14

**2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (V):** 8.0 g IV wurden mit 10 g Kaliumhydroxid in 75 ccm 96-proz. Äthanol 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Kaliumcarbonats und Abdestillieren des Alkohols gab man zum Rückstand 10–15 ccm Wasser und extrahierte mehrmals mit insgesamt 200 ccm Äther. Der nach Entfernen des Äthers verbleibende Rückstand lieferte bei der Sublimation (4 Torr/60–65° Badtemp.) 2.4 g (69%) V in farblosen Kristallen. Sämtliche Operationen wurden unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Schmp. (aus Äther/Pentan 1 : 1) 67–70°.

12) J. DIEKMANN und C. J. PEDERSON, J. org. Chemistry **28**, 2879 [1963].

13) H. MURAMATSU, K. INUKAI und T. UEDA, J. org. Chemistry **29**, 2220 [1964].

14) G. O. SCHENCK und H. FORMANEK, Angew. Chem. **70**, 505 [1958].

15) F. HOFMANN und P. DAMM, C. **1926** I, 2342.

16) N. RAJJOHN, Org. Syntheses, Coll. Vol. **III**, 375.

*Dibenzoat von V*: Zu der Mischung von 1.1 g *V* und 20 ccm 10-proz. Natronlauge ließ man bei 0° 8 ccm *Benzoylchlorid* tropfen. Nachdem man noch 2 Stdn. bei 0° gehalten hatte, konnten mit Chloroform 1.8 g (56%) *Dibenzoat* extrahiert werden. Schmp. (aus Essigester/Hexan 1 : 1) 171.5–172.5°.

$C_{20}H_{20}N_2O_2$  (320.4) Ber. C 74.98 H 6.29 N 8.74 O 9.99  
Gef. C 75.15 H 6.25 N 8.87 O 10.03

*2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(2) (VI)*: Zur Suspension von 2.0 g *V* in 75 ccm Cyclohexan gab man in kleinen Portionen insgesamt 10 g *Quecksilberoxid*. Nach Abfiltrieren und Abddestillieren des Lösungsmittels wurden 1.6 g (81%) *VI* sublimiert (20 Torr/70–75° Badtemp.). Schmp. (aus n-Hexan) 142° (Lit.: 141.5°<sup>5</sup>), 146–147°<sup>11</sup>).

*2.3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(5) (VII)*: 8.0 g *I* wurden mit 10 g *Kaliumhydroxid* in 75 ccm 96-proz. Äthanol 15 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei *V* konnten aus dem erhaltenen öligen Rückstand bei 4 Torr und 60–65° Badtemp. 2.1 g (61%) *VII* sublimiert werden. Schmp. 55–60°.

*Dibenzoat von VII*: Es wurde, wie für *V* beschrieben, in 54-proz. Ausb. dargestellt. Schmp. (aus Äthanol/Wasser 1 : 1) 151–152°.

$C_{20}H_{18}N_2O_2$  (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.20 H 5.86 N 8.56

*Hydrierung des Dibenzoats von VII*: 69.4 mg *Dibenzoat* wurden in Essigester über Pd/C (5-proz.) bei Raumtemperatur bis zur Sättigung hydriert, wobei 1.06 Mol  $H_2$ /Mol aufgenommen wurden. Ausb. 58.2 mg (83%) *Dibenzoat von V*, Identifizierung durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

#### *Dehydrierung von VII*

a) *Stickstoffbestimmung*: 59.1 mg *VII* wurden mit einer *Kupfer(II)-chlorid*-Lösung dehydriert und der entwickelte *Stickstoff* volumetrisch bestimmt. Es entstanden 1.01 Mol  $N_2$ /Mol.

b) *Bestimmung von Cyclohexadien-(1.3)*: Eine Probe von *VII* wurde mehrere Stdn. mit *Sauerstoff* bespült. Das Destillat dieser Umsetzung war in  $n_D^{20}$ , IR-Spektrum und UV-Spektrum identisch mit den Werten von *Cyclohexadien-(1.3)*.

2.0 g *VII* wurden in 30 ccm Hexan suspendiert und bei –5° 10 g *Quecksilberoxid* hinzugegeben. UV-spektroskopisch wurde die Ausb. an *Cyclohexadien-(1.3)* zu 45–50% bestimmt. Das Gaschromatogramm an einer Polyglykolsäule bei 65° zeigte neben dem Lösungsmittel nur noch die Anwesenheit einer weiteren Substanz, welche im Retentionsvolumen mit dem von *Cyclohexadien-(1.3)* übereinstimmte.

*1-[Tetrahydrofuranyl-(2)]-hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (IXa)*: Die Lösung von 6.0 g *Azodicarbonsäure-dimethylester*<sup>17)</sup> in 250 ccm absol. *Tetrahydrofuran* wurde in einer Apparatur aus Jenaer Glas G20 mit Wasserkühlung und Magnetrührung 48 Stdn. mit einem *Quecksilberbrenner* (Philips HPK 125 W) bestrahlt. Nach Abddestillieren von THF blieb *IXa* kristallin zurück. Ausb. 8.4 g (94%), Schmp. (aus Äther/Äthanol 1 : 1) 99–100°.

IR-Spektrum (in KBr):  $\nu_{N-H}$  3300,  $\nu_{\text{Ester-carbonyl}}$  1730 und 1750/cm.

NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ): Multiplett bei 8.00 ppm für  $-\text{CH}_2-$ , Singulett bei 6.20 ppm (Estermethyl) mit darunterliegendem Multiplett für  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ , Multiplett bei 3.97 ppm für  $-\text{O}-\text{CH}-\text{N}-$ , Singulett bei 2.75 ppm für  $-\text{NH}$  im Verhältnis 4 : 8 : 1 : 1.

$C_8H_{14}N_2O_5$  (218.2) Ber. C 44.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 43.90 H 6.42 N 12.71

*IXa* entstand auch in 91-proz. Ausb., wenn man die Lösung von 3.0 g *Azodicarbonsäure-dimethylester* und 0.5 g *Dibenzoylperoxid* in 150 ccm *Tetrahydrofuran* 12 Stdn. unter Rückfluß kochte.

<sup>17)</sup> O. DIELS und M. PAQUIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2007 [1913].

*1-[Tetrahydrofuranyl-(2)]-hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (IXb)*: 7.0 g *Azodicarbonsäure-diäthylester* wurden 48 Std. in 250 ccm absol. *Tetrahydrofuran* bestrahlt. Es konnten 8.5 g (86%) *IXb* als farbloses Öl destilliert werden. Sdp.<sub>0.01</sub> 110°,  $n_D^{20}$  1.4632.

IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{N-H}$  3250,  $\nu_{\text{Estercarbonyl}}$  1730 und 1760/cm.

NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): Triplet bei 8.75 ppm ( $J = 7$  Hz) der Methylgruppen, Multiplett bei 8.00 ppm für  $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ , Quartett bei 5.85 ppm ( $J = 7$  Hz) der Estermethylengruppen mit darunterliegendem Multiplett für  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ , Multiplett bei 4.18 ppm für  $-\text{O}-\text{CH}-\text{N}-$ , Singulett bei 2.40 ppm für  $-\text{NH}$  im Verhältnis 6 : 4 : 6 : 1 : 1.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (246.3) Ber. C 48.77 H 7.37 N 11.38 Gef. C 48.88 H 7.56 N 11.33

*1-[Tetrahydrofuranyl-(2)]-hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-dibenzylester (IXc)*: 12.0 g *Azodicarbonsäure-dibenzylester*<sup>18)</sup> wurden 48 Std. in 250 ccm absol. *Tetrahydrofuran* bestrahlt. Ausb. 13.5 g (91%) *IXc*. Schmp. (aus Essigester/Hexan 1 : 1) 94–95°.

IR-Spektrum (in KBr):  $\nu_{N-H}$  3300,  $\nu_{\text{Estercarbonyl}}$  1750 und 1700/cm.

NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): Multiplett bei 8.00 ppm für  $-\text{[CH}_2\text{]}_2-$ , Multiplett bei 6.15 ppm für  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  im Ring, Multiplett bei 4.85 ppm der Estermethylengruppen, Multiplett bei 3.95 ppm für  $-\text{O}-\text{CH}-\text{N}-$ , Singulett bei 2.65 ppm der aromatischen Protonen und darunter Signal für  $-\text{NH}$  im Verhältnis 4 : 2 : 4 : 1 : 11.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (370.4) Ber. C 64.86 H 5.98 N 7.56 Gef. C 65.00 H 6.13 N 7.56

<sup>18)</sup> G. W. KENNER und R. J. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] 1952, 2089.