

1,2,3-Tricarbonylverbindungen, X¹⁾**Zur Umsetzung von Diaryldiazomethanen mit cyclischen 1,2-Di- und 1,2,3-Tricarbonylverbindungen**

Alexander Schönberg*, Erich Singer, Heidemarie Schulze-Pannier
und Helmut Schwarz

Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

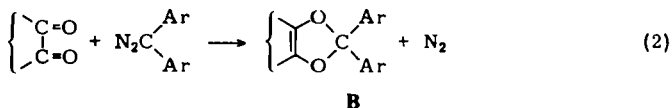
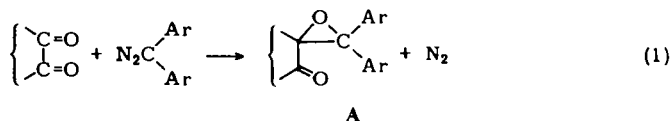
Eingegangen am 25. Juli 1974

Bei der Einwirkung unsymmetrisch substituierter Diaryldiazomethane auf *o*-Chinone und cyclische 1,2,3-Tricarbonylverbindungen entstehen nach Schema (2) 1,3-Dioxole des Typs B. Die Frage der Valenzisomerisierung von α -Ketoepoxiden des Typs A und 1,3-Dioxolen des Typs B sowie die Fragmentierungsunterschiede beider Verbindungstypen im Massenspektrometer werden diskutiert.

1,2,3-Tricarbonyl Compounds, X¹⁾**The Action of Diaryldiazomethanes on Cyclic 1,2-Di- and 1,2,3-Tricarbonyl Compounds**

The action of asymmetrically substituted diaryldiazomethanes on *o*-quinones and cyclic 1,2,3-tricarbonyl compounds yields 1,3-dioxoles of type B (schema (2)). Attention is drawn to the problem of valency isomerism and to the difference in mass spectra of α -ketoepoxides of type A and of 1,3-dioxoles of type B.

Cyclische 1,2-Di- und 1,2,3-Tricarbonylverbindungen reagieren mit Diaryldiazomethanen entweder nach Schema (1) unter Bildung von α -Ketoepoxiden des Typs A oder nach Schema (2) unter Bildung von 1,3-Dioxolen des Typs B.

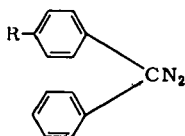


Über Reaktionen dieser Art hat unser Arbeitskreis mehrfach berichtet²⁻⁹⁾. Bei den in diesen Fällen eingesetzten Diaryldiazomethanen handelte es sich ausschließlich um symmetrisch substituierte. Nach unseren Literaturkenntnissen ist auch von anderer

¹⁾ IX. Mittel.: A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, Chem. Ber. 106, 2672 (1973).

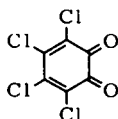
Seite nur in einer Arbeit über Reaktionen nach (2) mit unsymmetrisch substituierten Diaryldiazomethanen berichtet worden¹⁰⁾. So erhielten die Autoren¹⁰⁾ das 1,3-Dioxol **8** aus *p*-Nitrodiphenyldiazomethan (**1**) und Tetrachlor-*o*-benzochinon (**3**).

Wir haben jetzt die Einwirkung¹⁾ von *p*-Nitrodiphenyldiazomethan (**1**) [−M-Effekt] und *p*-Methoxydiphenyldiazomethan (**2**) [+M-Effekt] auf die *o*-Chinone **3–5** und die 1,2,3-Tricarbonylverbindungen **6** und **7** untersucht. Nach Schema (2) entstanden dabei die 1,3-Dioxole **9–17**, von denen **9, 10** und **12–17** analysenrein isoliert werden konnten.

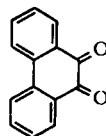


1: R = NO₂

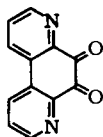
2: R = OCH₃



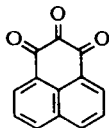
3



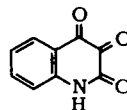
4



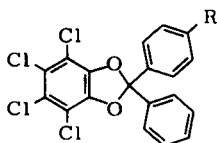
5



6

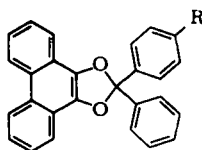


7



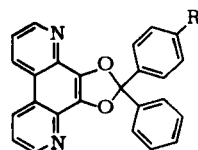
R = NO₂: **8**

R = OCH₃: **9**



10

11^{10a)}

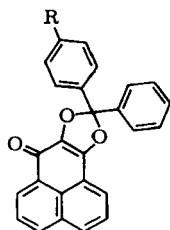


12

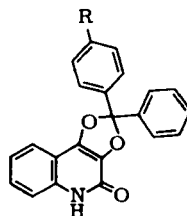
13

- ²⁾ A. Schönberg und A. Mustafa, J. Chem. Soc. 1946, 746.
³⁾ A. Schönberg, W. I. Awad und N. Latif, J. Chem. Soc. 1951, 1368.
⁴⁾ A. Schönberg und G. Schütz, Chem. Ber. 95, 2386 (1962).
⁵⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 96, 1256 (1963).
⁶⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 96, 3328 (1963).
⁷⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 97, 2539 (1964).
⁸⁾ A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. 99, 1241 (1966).
⁹⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 105, 2246 (1972).
¹⁰⁾ N. Latif, I. Fathy und N. Mishriki, J. Org. Chem. 24, 1883 (1959).

^{10a)} Im Falle von **11** konnte das 1,3-Dioxol nicht analysenrein isoliert werden, da das Chinon **4** vermutlich die Zersetzung von **2** in den angewandten Lösungsmitteln (Toluol, 1,2-Dimethoxyäthan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid) katalysiert. Die Reaktionsprodukte enthielten nach dem Massenspektrum neben **11** große Mengen von **4**. Arbeitet man mit einem großen Überschuß an **2**, so erhält man aus dem Reaktionsgemisch das Zersetzungsprodukt von **2**, ein 1,2-Bis(*p*-methoxyphenyl)-1,2-diphenyläthylen.



R = NO₂: **14**
 R = OCH₃: **15**



16
17

Unsere Strukturvorschläge für die Reaktionsprodukte **9**, **10** und **12–17** stützen sich auf die ermittelten Analysenwerte, die IR- und die Massenspektren.

*IR-Spektren*¹¹⁾: Die 1,3-Dioxole **8**, **10**, **12**, **14** und **16** zeigen in den Bereichen 1520–1560 und 1340–1360 cm⁻¹ zwei Banden, die nach Lage und Intensität der *p*-ständigen Nitrogruppe zugeordnet werden können. Im Falle der methoxysubstituierten 1,3-Dioxole **9**, **13**, **15** und **17** findet sich im Bereich 2820–2840 cm⁻¹ eine Bande, die durch die C–H-Valenzschwingung der Methoxygruppe verursacht wird¹²⁾.

Die Verbindungen **8** und **9** zeigen *keine* Bande im Carbonylgruppen-Bereich, wodurch eine isomere Struktur des Typs A ausgeschlossen wird. In den Spektren von **10**, **12** und **13** findet man dagegen eine Bande mittlerer Intensität bei 1680 cm⁻¹ (**10**) bzw. 1650 cm⁻¹ (**12**; **13**), die wir der Enoläther-Gruppierung im 1,3-Dioxolring zuordnen. Vgl. dazu l. c.⁴⁾, dort wird diese Bande diskutiert.

Die aufgespaltene Carbonylbande bei 1645 und 1660–1665 cm⁻¹ der Verbindungen **14** und **15** sowie die breite Bande mit drei Maxima bei 1610–1620, 1650 und 1685 cm⁻¹ von **16** und **17** entsprechen in Lage, Form und Intensität den Banden der analogen unsubstituierten 2,2-Diphenyl-1,3-dioxole. Vgl. dazu l. c.⁹⁾, dort wird auch die Frage der Zuordnung der Reaktionsprodukte, A oder B, ausführlich diskutiert.

Zur massenspektrometrischen Fragmentierung von 1,3-Dioxolen des Typs B und α -Ketoepoxiden des Typs A

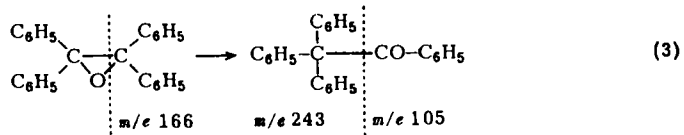
Die Verbindungstypen A und B können formal als Valenzisomere aufgefaßt werden, worauf wir bereits früher hingewiesen haben⁹⁾. Allerdings ist unseres Wissens bisher weder die Entstehung beider Verbindungstypen in einer Reaktion nebeneinander noch eine Umlagerung A \rightarrow B bzw. B \rightarrow A beobachtet worden. Andererseits verlaufen chemische Reaktionen der beiden Strukturtypen oftmals ähnlich¹³⁾. Um weitere Anhaltspunkte für die Zuordnung der Reaktionsprodukte, A oder B, zu gewinnen, haben wir die Massenspektren beider Verbindungstypen miteinander verglichen. Die massenspektrometrische Fragmentierung von Epoxiden ist mehrfach untersucht

¹¹⁾ In KBr mit unterschiedlichen Geräten gemessen.

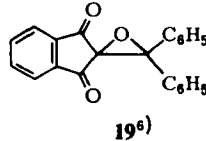
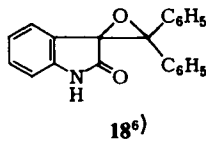
¹²⁾ D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 72, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

¹³⁾ Als Beispiel sei hier auf die saure Hydrolyse von **19** hingewiesen, die Benzophenon und Hydrindantin als Folgeprodukte (Oxidation) des primär entstandenen 2-Hydroxy-1,3-indandions liefert, Reaktionsprodukte, die man auch erwarten sollte, wenn **19** die Struktur B hätte, l. c.⁶⁾.

worden, z. B. beim Tetraphenyläthylen-oxid¹⁴). Die wichtigsten Abbauschritte in dessen Massenspektrum sowie die auftretenden Signale sind im Schema (3) zusammengefaßt.



Die α -Ketoepoxide **18** und **19** werden, wie wir jetzt fanden, in analoger Weise fragmentiert. Zusätzlich tritt in ihren Massenspektren, wenn auch in geringer Intensität, ein Signal für das Ion $[\text{M} - \text{CO}]^+$ auf.



Die in dieser Arbeit beschriebenen 1,3-Dioxole und die bereits früher publizierten Grundkörper (**8**, **10**, **12**, **14** und **16** — man setze in diesen Formeln $\text{R} = \text{H}$!) werden im Massenspektrometer in ähnlicher Weise abgebaut. Dabei konnte eine neue Umlagerung beobachtet werden, die ebenfalls unter Arylwanderung abläuft. Über diese Befunde berichten wir ausführlich an anderer Stelle¹⁵). In *keinem* Fall, auch wenn das 1,3-Dioxol in 4- bzw. 5-Stellung durch eine Carbonylgruppe substituiert war (vgl. **14** bis **17**), konnten wir die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus dem Molekül-Ion in nennenswerten Intensitäten beobachten.

Wir schließen aus diesem Befund, daß eine Isomerisierung $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ auch unter massenspektrometrischen Bedingungen eine sehr geringe oder keine Bedeutung hat. Anderenfalls sollten die Dioxole vom Typ **B** ebenfalls eine Kohlenmonoxid-Abspaltung aus dem Molekül-Ion in ähnlicher Intensität wie die α -Ketoepoxide vom Typ **A** zeigen.

Die Massenspektren der Verbindungen des Typs **A** und des Typs **B** unterscheiden sich also durch das Auftreten eines Signals für $[\text{M} - \text{CO}]^+$ im Falle von **A**. Wegen der relativ geringen Intensität dieses Signals ist seine Verwendung als Kriterium für die Zuordnung von Reaktionsprodukten der Titelreaktion, **A** oder **B**, allerdings nur bedingt möglich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁴) H. E. Audier, J. F. Dupin, M. Fétizon und Y. Hapillard, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2077.

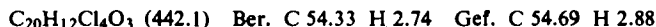
¹⁵) H. Schwarz, A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 660 (1974).

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. — Die in dieser Arbeit diskutierten Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 7, dem MS 9 der Firma AEI und dem MAT 711/Datensystem 100 MS der Firma Varian MAT bei unterschiedlichen Temperaturen und eV gemessen.

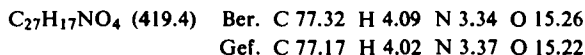
Versuch mit Tetrachlor-*o*-benzochinon (3)

4,5,6,7-Tetrachlor-2-(*p*-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,3-benzodioxol (9): Die Lösung von 2.46 g (0.01 mol) Tetrachlor-*o*-benzochinon (3)¹⁶⁾ in 40 ml Benzol wurde mit 2.24 g (0.01 mol) *p*-Methoxydiphenyldiazomethan (2)¹⁷⁾ portionsweise versetzt. Heftige exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Man ließ danach 3 d im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehen. Es kristallisierten 2.10 g 9; aus der Mutterlauge ließen sich durch Einengen weitere 1.45 g isolieren. Gesamtausb. 3.55 g (80%), farblose Kristalle vom Schmp. 198–200°C (aus Toluol).



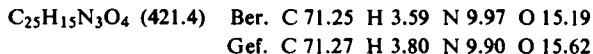
Versuche mit Phenanthrenchinon (4)

2-(*p*-Nitrophenyl)-2-phenylphenanthro[9,10-*d*]-1,3-dioxol (10): Zu 1.04 g (5 mmol) 4¹⁶⁾, in 40 ml Dimethylsulfoxid in der Wärme gelöst, wurden bei Raumtemp. portionsweise 1.20 g (5 mmol) *p*-Nitrodiphenyldiazomethan (1)¹⁷⁾ gefügt. Exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Im Laufe mehrerer Wochen kristallisierten bei Raumtemp. 0.88 g (42%) gelbe Kristalle vom Schmp. 218–219°C (aus Toluol).

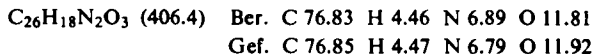


Versuche mit 4,7-Phenanthrolin-5,6-dion (5)

2-(*p*-Nitrophenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolo[4,5-*f*][4,7]phenanthrolin (12): 1.05 g (5 mmol) 5¹⁸⁾, in 40 ml Dimethylsulfoxid in der Wärme gelöst, wurden bei Raumtemp. portionsweise mit 1.20 g (5 mmol) *p*-Nitrodiphenyldiazomethan (1)¹⁷⁾ versetzt. Exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Nach 5 d trug man in Wasser ein; der entstandene Niederschlag lieferte aus Toluol 1.08 g (51%) gelbe Kristalle vom Schmp. 211–212°C.



2-(*p*-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolo[4,5-*f*][4,7]phenanthrolin (13): 1.05 g (5 mmol) 5¹⁸⁾, in 40 ml Dimethylsulfoxid in der Wärme gelöst, wurden bei Raumtemp. portionsweise mit 1.12 g (5 mmol) *p*-Methoxydiphenyldiazomethan (2)¹⁷⁾ versetzt. Heftige exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Nach 5 d trug man in Wasser ein und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab; aus Benzol 0.89 g (44%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 208 bis 209°C.



¹⁶⁾ Produkt der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

¹⁷⁾ Die Diaryldiazomethane 1 und 2 wurden in Anlehnung an ein beschriebenes Verfahren (A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. 95, 2810 (1962)) aus den entsprechenden Hydrazonen hergestellt. Vgl. dazu auch D. Schumann, E. Frese und A. Schönberg, Chem. Ber. 102, 3192 (1969).

¹⁸⁾ Produkt der Ciba AG, Basel.

Versuche mit 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalen (6)

9-(*p*-Nitrophenyl)-7-oxo-9-phenyl-7*H*-phenaleno[1,2-*d*][1,3]dioxol (14): 1.14 g (5 mmol) 2,2-Dihydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydrophenalen¹⁹⁾ in 30 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurden mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å²⁰⁾ versetzt. Die Lösung färbte sich durch das entstehende 1,2,3-Triketon 6 rot. Nach 2 d gab man 1.20 g (5 mmol) *p*-Nitrodiphenyldiazomethan (1)¹⁷⁾ portionsweise hinzu. Heftige exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Nach weiteren 5 d wurde vom Molekularsieb abfiltriert, i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Aceton verrieben. Ausb. 1.65 g (78%) rote Kristalle vom Schmp. 170°C (aus Toluol).

C₂₆H₁₅NO₅ (421.4) Ber. C 74.11 H 3.59 N 3.32 O 18.98

Gef. C 73.99 H 3.54 N 3.24 O 19.03

9-(*p*-Methoxyphenyl)-7-oxo-9-phenyl-7*H*-phenaleno[1,2-*d*][1,3]dioxol (15): 1.14 g (5 mmol) 2,2-Dihydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydrophenalen¹⁹⁾ in 30 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurden mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å²⁰⁾ versetzt. Die Lösung färbte sich durch das entstehende 1,2,3-Triketon 6 rot. Nach 2 d gab man 1.12 g (5 mmol) *p*-Methoxydiphenyldiazomethan (2)¹⁷⁾ portionsweise hinzu. Heftige exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Im Laufe mehrerer Tage bei Raumtemp. erschienen 1.31 g (64%) rote Kristalle vom Schmp. 167 bis 169°C (aus Toluol).

C₂₇H₁₈O₄ (406.4) Ber. C 79.79 H 4.46 O 15.75 Gef. C 79.78 H 4.48 O 15.64

*Versuche mit 2,3,4(1*H*)-Chinollntrion (Chinisatin, 7)*

2-(*p*-Nitrophenyl)-4-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-dioxolo[4,5-*c*]chinolin (16): 0.97 g (5 mmol) Chinisatinhydrat²¹⁾ in 30 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurden mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å²⁰⁾ versetzt. Nach 2 d bei Raumtemp. gab man 1.20 g (5 mmol) *p*-Nitrodiphenyldiazomethan (1)¹⁷⁾ portionsweise hinzu. Exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Im Laufe mehrerer Tage kristallisierten 0.85 g, aus der Mutterlauge nach Einengen weitere 0.82 g. Gesamtausb. 1.67 g (86%). Farblose Kristalle vom Schmp. 265–268°C (aus Toluol).

C₂₂H₁₄N₂O₅ (386.4) Ber. C 68.39 H 3.65 N 7.25 O 20.71

Gef. C 68.44 H 3.73 N 7.13 O 20.61

2-(*p*-Methoxyphenyl)-4-oxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-dioxolo[4,5-*c*]chinolin (17): 0.97 g (5 mmol) Chinisatinhydrat²¹⁾ in 30 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan wurden mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å²⁰⁾ versetzt. Nach 2 d bei Raumtemp. gab man 1.12 g (5 mmol) *p*-Methoxydiphenyldiazomethan (2)¹⁷⁾ portionsweise hinzu. Exotherme Reaktion unter Gasentwicklung! Der farblose flockige Niederschlag wurde nach 1 d abfiltriert und lieferte aus viel Toluol 1.46 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 263–265°C.

C₂₃H₁₇NO₄ (371.4) Ber. C 74.38 H 4.61 N 3.77 O 17.24

Gef. C 74.24 H 4.79 N 3.79 O 16.93

¹⁹⁾ Für die Darstellung des Hydrats von 6 hat sich das in der Dissertation, *W. Eiffer*, Univ. Saarbrücken 1964, S. 111, beschriebene Verfahren besonders bewährt.

²⁰⁾ Molekularsieb 3 Å, Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt. Zur Anwendung vgl. Firmenschrift „Molekularsiebe Merck zum Trocknen von organischen Lösungsmitteln“.

²¹⁾ *Th. Kappe, E. Lender und E. Ziegler*, Monatsh. Chem. **99**, 2157 (1968).