

## Zur Photochemie heteroanaloger 3-Diazo-2-oxoindane

Erika Voigt und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

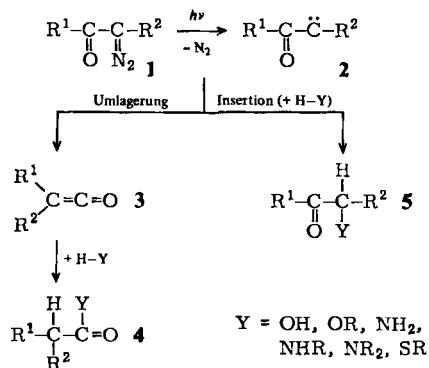
Eingegangen am 15. September 1976

Die Umlagerungsfähigkeit der heterocyclischen Diazocarbonylverbindungen **6a–d** wird in Konkurrenz zur Insertion der intermediären Carbene untersucht. Die Wanderungstendenz sinkt dabei vom Schwefel über den Sauerstoff zu den nicht mehr umlagerungsfähigen Stickstoff-Funktionen ab. Erstmals wird dabei ein Benzothiet-System **9d** dargestellt.

### Photochemistry of Heteroanalogous 3-Diazo-2-oxoindanes

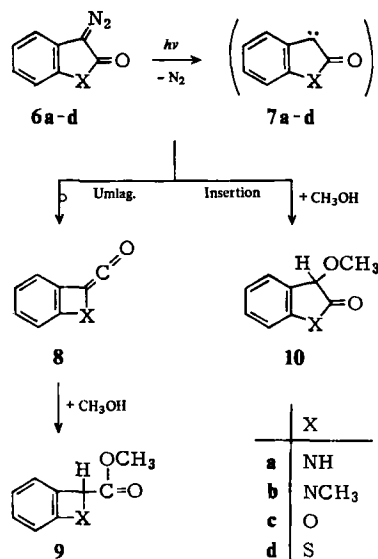
The possible rearrangement of the heterocyclic diazocarbonyl compounds **6a–d** and the competing insertion reaction of the intermediate carbenes are investigated. The migration ability diminishes from sulfur to oxygen and further to the nitrogen functions, which are unable to rearrange. From the preparative view the first synthesis of a benzothiete system **9d** should be pointed out.

Bei der direkten Photolyse von  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen (**1**) entstehen im Primärschritt durch Stickstoffabspaltung Ketocarbene (**2**), deren Verhalten wesentlich von den Eigenschaften des Restes  $R^1$  abhängt. Ist dieser wanderungsfähig, so isomerisiert sich **2** in einer Wolff-Umlagerung zum Keten **3**, das mit einem anwesenden Nucleophil  $H-Y$  die Carbonsäurederivate **4** bildet. Ist eine Umlagerung nicht oder nur in untergeordnetem Maß möglich, so beobachtet man häufig als Alternative die Insertion des Carbens **2** in die  $H-Y$ -Bindung.



Als gut wandernde Reste gelten Alkyl- und Arylreste. Acylreste wandern schlecht. Eine Mittelstellung in bezug auf die Wanderungsfähigkeit nehmen Reste ein, in denen das wandernde Zentrum ein Heteroatom ist: Alkoxy-, Aryloxy-, Amino- und Mercapto-

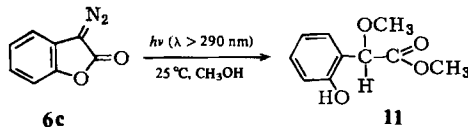
reste<sup>1)</sup>. Die Umlagerungstendenz wird auch durch sterische Faktoren beeinflusst. Sie nimmt ab, wenn die Spannungsenergie im Umlagerungsschritt stark zunimmt<sup>2)</sup>. Dies kann sich vor allem bei cyclischen  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen auswirken, da bei ihnen mit der Umlagerung eine Ringverengung verbunden ist. Unter diesen Voraussetzungen bietet eine Untersuchung der heteroanalogen 3-Diazo-2-oxoindane (**6a–d**) zwei wichtige Aspekte. Von theoretischem Interesse ist ein Vergleich der Umlagerungsfähigkeit bei verschiedenen Heteroatomen  $X = N, O, S$ ; von synthetischer Bedeutung ist der einfache Zugang zu den Hetero-Benzocyclobutenen (**8**) bzw. (**9**).



Über die Photochemie von 3-Diazo-2-oxoindolin (**6a**) und 3-Diazo-1-methyl-2-oxoindolin (**6b**) haben wir bereits ausführlich berichtet<sup>3,4)</sup>. Durch Insertion der Ketocarbene **7a, b** in die O–H-Bindung des Methanols entstehen 3-Methoxyoxindol (**10a**) bzw. 3-Methoxy-1-methyloxindol (**10b**). Die Umlagerungsprodukte **9a, b** wurden nicht gefunden.

Besonders charakteristisch für die Photochemie von **6a, b** ist die thermisch vollständig reversible Valenzisomerisierung zu den entsprechenden Spirodiazirinen<sup>3,4)</sup>.

Bei der Belichtung von 3-Diazo-2-oxo-2,3-dihydrobenzofuran (**6c**) entsteht durch Anregung des längstwelligsten erlaubten Übergangs  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\lambda_{\max}$  300 nm,  $\lg \epsilon = 4.05$ ) als Hauptprodukt (unter doppelter Methanol-Addition) der 2-(2-Hydroxyphenyl)-2-methoxyessigsäure-methylester (**11**).



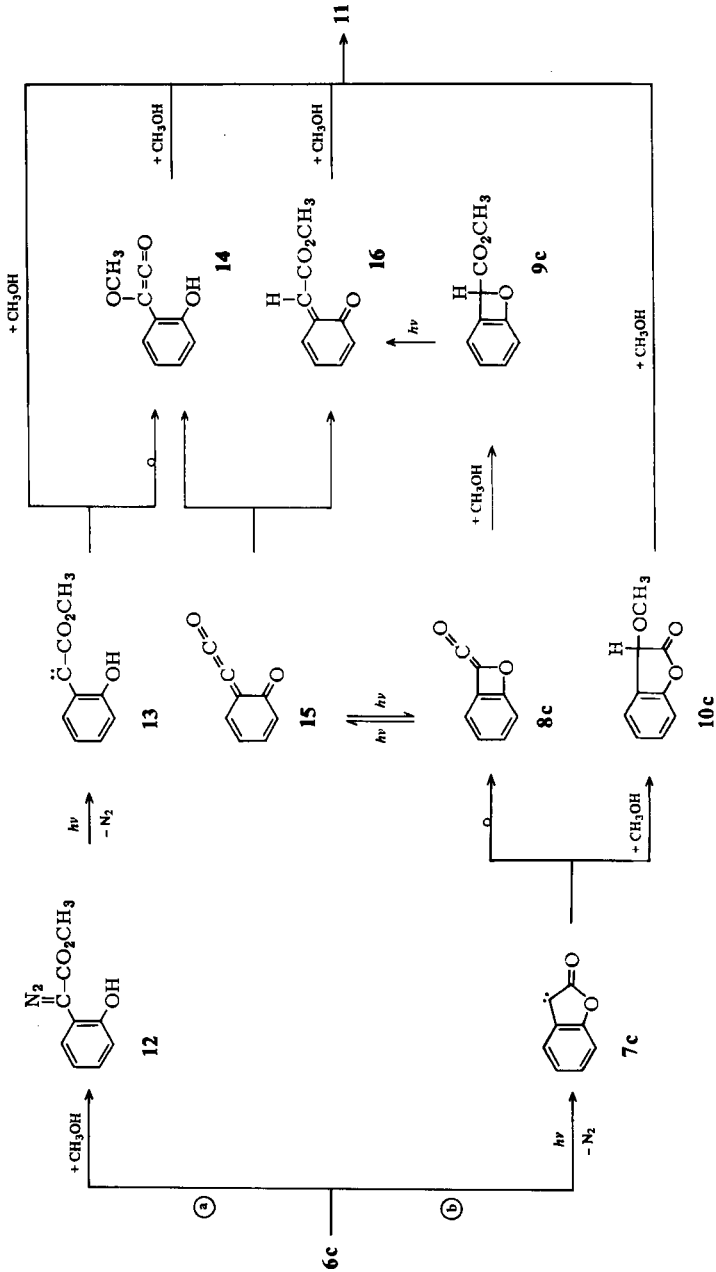
<sup>1)</sup> H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **87**, 52 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 32 (1975); und dort zit. Lit.

<sup>2)</sup> B. M. Trost und P. L. Kinson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2675; *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2591 (1970).

<sup>3)</sup> E. Voigt und H. Meier, *Angew. Chem.* **87**, 109 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 103 (1975).

<sup>4)</sup> E. Voigt und H. Meier, *Chem. Ber.* **108**, 3326 (1975).

Für dieses zunächst überraschende Ergebnis sind folgende Reaktionswege zu diskutieren (s. Schema):



Nach Weg @ wird in einer Dunkelreaktion der Lactonring durch Alkoholyse gespalten. Der  $\alpha$ -Diazoester **12** könnte dann photolytisch über die Carbenstufe **13** teils durch Insertion, teils durch Umlagerung mit anschließender Methanol-Addition in **11** übergehen<sup>1,5</sup>). Dieser Weg läßt sich experimentell ausschließen, da **6c** unter den gegebenen Bedingungen noch keine Ringöffnung zeigt. Die Reaktion beginnt also nach Weg ⓑ mit einem photochemischen Schritt. Für das Carben **7c** kommt dann wiederum Insertion und/oder Umlagerung in Frage.

In Analogie zu der entsprechenden Schwefelverbindung **10d** sollte das Insertionsprodukt **10c** gegenüber Methanol labil sein und in **11** übergehen. Nach der von Chapman et al.<sup>6</sup>) in einer inerten Matrix durchgeführten Tieftemperaturphotolyse ist allerdings die Bildung eines wellenlängenabhängigen Gleichgewichts zwischen dem Umlagerungsprodukt **8c** und seinem Valenzisomeren **15** wahrscheinlicher. Die photochemische Valenzisomerisierung ist auch auf der Stufe des Methanoladdukts **9c** denkbar. In jedem Fall gelangt man aus **8c** über einen zweiten photochemischen Schritt und zwei thermische Additionen von Methanol zu **11**. Die Belichtung von 3-Diazo-2-oxo-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophen (**6d**) führt unter gleichen Bedingungen zum Umlagerungsprodukt **9d**, dem ersten bekannten Benzothiet-System<sup>7</sup>). Zur eindeutigen Sicherung der Konstitution haben wir das Insertionsprodukt **10d** durch säurekatalysierte Zersetzung von **6d** in Methanol hergestellt.

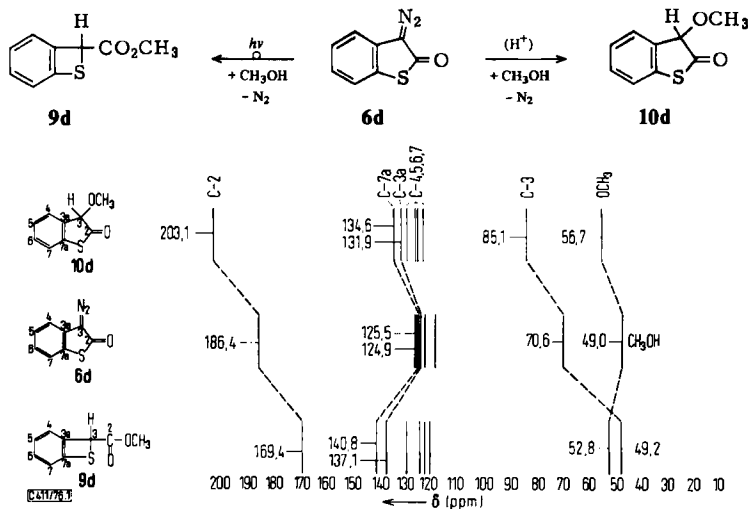


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Absorptionen von **6d**, **9d** und **10d** in CDCl<sub>3</sub> (TMS als innerer Standard)

Zum Vergleich von **6d**, **9d** und **10d** eignen sich besonders die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Der Carbonylkohlenstoff C-2 und das benachbarte Atom C-3 zeigen beim Gang von **10d** über **6d** nach **9d** die aus Abbildung 2 erkennbare Hochfeldverschiebung. Der Methylkohlenstoff liegt, wie zu erwarten, im Ester **9d** höher als im Ether **10d**, aber bei nicht

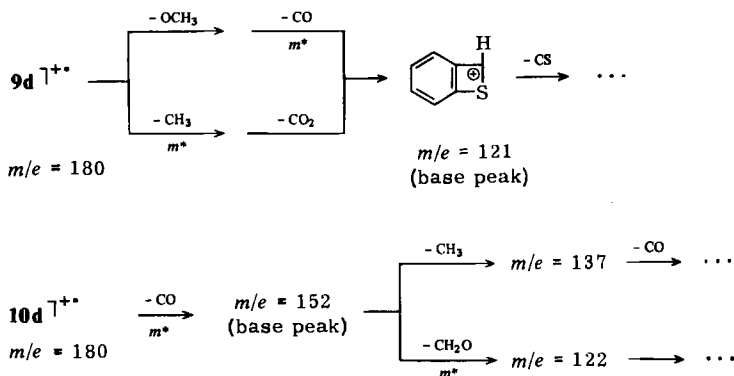
<sup>5</sup>) K.-P. Zeller, Chem. Ztg. **97**, 37 (1973).

<sup>6</sup>) O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kole, N. R. Rosenquist und H. Tomioka, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6586 (1975) u. dort zit. Literatur.

<sup>7</sup>) E. Voigt und H. Meier, Angew. Chem. **88**, 94 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 117 (1976).

ganz so hohem Feld wie die Methanol-Resonanz. Von den aromatischen C-Atomen sind besonders die quartären interessant. Während C-7a und C-3a in **9d** und **10d** jeweils den tiefsten Aromatensignalen zuzuordnen sind, fallen sie in **6d** unter die H-tragenden C-Atome. Die besonders große Abschirmung in **6d** ist mit der Delokalisierung der negativen Ladung des Diazokohlenstoffs zu erklären.

Sehr charakteristisch sind auch die Unterschiede im massenspektroskopischen Zerfall der Isomeren **9d** und **10d**. Während das bicyclische Grundgerüst in **9d** bemerkenswert stabil ist, und der base peak durch Fragmentierung der Seitenkette entsteht, spaltet der Thiolactonring in **10d** leicht CO ab:



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die unter Ringverengung ablaufende photochemische *Wolff*-Umlagerung von 3-Diazo-2-oxoindan<sup>6)</sup> bei den hier untersuchten heteroanalogen Systemen **6a–d** wenig begünstigt ist. Sie tritt mit Sicherheit bei der Schwefelverbindung **6d** auf und läßt sich für die Stickstoffverbindungen **6a, b** ausschließen. Diese zeigen als Alternative die Insertion des intermediär gebildeten Carbens in die O–H-Bindung des Methanols. Bei der Sauerstoffverbindung **6c** wird unter Öffnung des Heterocyclus ein zweites Molekül Methanol addiert. Das Reaktionsprodukt **11** kann durch Umlagerung oder Insertion oder beide Prozesse entstehen, wenngleich – wie oben ausgeführt – die Umlagerung wahrscheinlich ist. Die gefundene Wanderungstendenz  $S > O > NR$  entspricht der heterolytischen Spaltbarkeit der CO–X-Bindung bei der anionotropen Umlagerung. Obwohl die Elektronenübergänge der Verbindungen **6a–d** in Lage und Intensität sehr ähnlich sind und im langwelligen Teil dem gemeinsamen Diazocarbonyl-Chromophor entsprechen, zeigen die angeregten Singulettzustände doch eine ganz individuelle Photochemie.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer 221. UV-Spektren: Beckman-Spektrophograph DK 2. 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: A-60-A und EM-360 der Firma Varian. 22.63-MHz-PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: HFX-90 der Firma Bruker. 15.08-MHz-PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WP-60 der Firma Bruker. 70-eV-Massenspektren: MS-9 der Firma AEI.

Die  $R_F$ -Werte wurden an Dünnschichtplatten (Merck, Kieselgel 60 F-254, Schichtdicke 0.25 mm) bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Für die Photolysen wurde eine Hanovia-450-Watt-Quecksilbermitteldrucklampe mit Pyrexfilter verwendet.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: **6a**, **b**<sup>8,9)</sup>, **6c**<sup>10)</sup>, **6d**<sup>11)</sup>.

*Belichtung von 3-Diazo-2-oxo-2,3-dihydrobenzofuran (6c):* Eine Lösung von 900 mg **6c** in ca. 100 ml absol. Methanol wird 50 min unter Stickstoffspülung belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer Kieselgelsäule (150 g) chromatographiert. Beim Eluieren mit absol. Benzol erhält man 12 mg einer tiefgelben kristallinen Verbindung (Schmp. 271 °C), bei der es sich wahrscheinlich um den bisher unbekanntenen Iso-oxo-indigo handelt.

*2-(2-Hydroxyphenyl)-2-methoxyessigsäure-methylester (11)* wird mit Benzol/Aceton (100:5) als farblose kristalline Verbindung (Ausb. 190 mg  $\pm$  20%) isoliert. Schmp. 83 °C (Benzol/Cyclohexan).  $R_F$  in Benzol/Aceton (10:2) = 0.475. – Charakteristische IR-Banden: 3330 (scharfes, intensives Singulett, phenolisches OH), 1725 (C=O), 1210/1255  $\text{cm}^{-1}$  (intensives Dublett, Ester-C–O). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (196.2) Ber. C 61.22 H 6.12 O 32.66 Gef. C 61.47 H 6.32 O 32.21

*Belichtung von 3-Diazo-2-oxo-2,3-dihydrobenzo[b]thiophen (6d):* Eine Lösung von 2.0 g **6d** in ca. 150 ml absol. Methanol wird 1 h unter Stickstoffspülung belichtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand mit absol. Benzol an einer Kieselgelsäule (200 g).

Als 1. Fraktion werden 60 mg einer kristallinen, violetten Verbindung (Schmp. 210–220 °C) isoliert, bei der es sich wahrscheinlich um Isothioindigo handelt. Als 2. Fraktion ( $R_F$  in absol. Benzol 0.40) läßt sich *2H-Benzothiet-2-carbonsäure-methylester (9d)* als violett gefärbtes Öl eluieren. Es wird durch Destillation bei 0.06 Torr gereinigt (Sdp. 73 °C, farbloses Öl). Reinausb. 610 mg (30%).

Charakteristische IR-Bande (in reiner Phase): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 285 (lg  $\epsilon$  = 3.48); 241.5 nm (4.09).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$  (180.2) Ber. C 59.99 H 4.48 O 17.75 S 17.78  
Gef. C 60.28 H 4.63 O 17.44 S 17.65

*Darstellung von 3-Methoxy-2-oxo-2,3-dihydrobenzo[b]thiophen (10d):* Eine Lösung von 1.5 g **6d** in 75 ml absol. Methanol wird bei Raumtemp. mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 20 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend entfernt man *sofort* das Methanol. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Hochvak. bei 0.01 Torr destilliert. Bei 76 °C geht ein gelbes Öl (900 mg) über, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1) 54% **10d** und ca. 41% einer Verbindung enthält, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1) 2-(2-Mercaptophenyl)-2-methoxyessigsäure-methylester (**17**) sein könnte. Zu ihrer Abtrennung wird das Gemisch in ca. 150 ml absol. Benzol gelöst und 30 min mit pyrexgefiltertem UV-Licht bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Photolyseprodukte an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Durch Eluieren mit absol. Benzol kann **10d** als farblose,

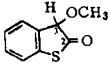
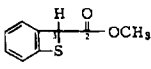
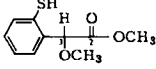
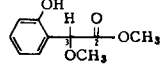
<sup>8)</sup> M. P. Cava, R. L. Litle und P. R. Napier, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2257 (1958).

<sup>9)</sup> Vgl. E. J. Moriconi und J. J. Murray, J. Org. Chem. **29**, 3577 (1964).

<sup>10)</sup> W. M. Horspool und G. D. Khandelwal, J. Chem. Soc. C **1971**, 3328.

<sup>11)</sup> W. Ried und R. Dietrich, Chem. Ber. **94**, 390 (1961).

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta$ -Werte in ppm) von **9d**, **10d**, **11** und **17** in  $\text{CDCl}_3$ ,  
 TMS als interner Standard

				
	<b>10d</b>	<b>9d</b>	<b>17</b>	<b>11</b>
3-H	5.0 (s, 1 H)	5.2 (s, 1 H)	5.2 (s, 1 H)	4.9 (s, 1 H)
3-OCH <sub>3</sub>	3.5 (s, 3 H)	—	3.4 (s, 3 H)	3.5 (s, 3 H)
2-OCH <sub>3</sub>	—	3.8 (s, 3 H)	3.7 (s, 3 H)	3.7 (s, 3 H)
Aryl-OH	—	—	—	7.3 (s, 1 H)
Aryl-SH	—	—	3.9 (s, 1 H)	—
Aryl-H	7.3 (breit, 4 H)	6.7–7.6 (m, 4 H)	7.1–7.6 (m, 4 H)	6.7–7.3 (m, 4 H)

kristalline Verbindung gewonnen werden. Schmp. 47–50°C (Petrolether/Benzol).  $R_F$  in absol. Benzol 0.35.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 296 ( $\lg \epsilon = 2.95$ ); 260.5 (3.65); 220 nm (4.38). — Charakteristische IR-Bande (in KBr): 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$  (180.2) Ber. C 59.99 H 4.48 O 17.75 S 17.78  
 Gef. C 59.76 H 4.51 O 18.06 S 17.67

[411/76]