

Notizen

Neuartige Bildung einer Azoverbindung mit dem C-Gerüst eines Secopentaprismans

Rainer Askani* und Wilfried Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 7. Oktober 1982

New Kind of Formation of an Azo Compound with a Secopentaprismane C-Skeleton

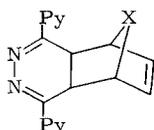
Decarboxylating hydrolysis of **5a**, which is generated by the reaction of **4** with tetrazine **2**, followed by oxidation yields the hexacyclic azo compound **7a**. Thermal denitrogenation of **7a** leads to azo compound **14**, while irradiation of both **7a** and **14a** yields the hexacyclic compound **15**, which could not be transformed into the pentaprismane **16**.

Dihydropyridazine vom Typ **1**, die aus dem Tetrazin **2** und entsprechenden Olefinen in inverser Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Stickstoff-Eliminierung zugänglich sind, unterliegen oft bereits bei Raumtemperatur einer [4 + 2]-Cycloreversion zu dem Pyridazin **3** und einem konjugierten Dien¹⁾. Zur Darstellung des 2,3-Diazabarrelen-Systems²⁾ versuchten wir die Abspaltung von **3** aus **5a** in einer [2 + 2]-Cycloreversion. Jedoch lieferte weder die Thermolyse noch die Photolyse des aus **4** und dem Tetrazin **2** in 89proz. Ausbeute erhaltenen Adduktes **5a** definierte Produkte. Bemerkenswert ist der Reaktionsverlauf bei der alkalischen Hydrolyse von **5a**. Oxidiert man nämlich das nach der decarboxylierenden Verseifung von **5a** anfallende Produkt³⁾ mit Mangandioxid, so wird in 21proz. Ausbeute eine Verbindung isoliert, der aufgrund der analytischen Daten die Struktur **7a** zukommt.

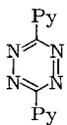
Der Hexacyclus **7a** entspricht formal dem Produkt einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Olefin- und dem 2,3-Diazabutadien-Teil der Azoverbindung **6**. Für **8** ist eine ähnliche Cycloaddition schon beschrieben⁴⁾. Da **6** jedoch bereits unter den Oxidationsbedingungen sofort in einer [4 + 2]-Cycloreversion Stickstoff eliminieren sollte⁵⁾, muß die Bildung des **7a** zugrundeliegenden hexacyclischen Systems bereits vor der Oxidation stattfinden. Die intramolekulare Cycloaddition ist nur bei *endo*-Stellung der Dihydropyridazin-Gruppierung möglich. Zwar lassen die zur Verfügung stehenden Daten keine Aussagen über die Konfiguration von **5a** zu, jedoch dürfte der Angriff von **2** auf **4** in Analogie zur Reaktion von vergleichbaren Verbindungen von der weniger gehinderten *exo*-Seite erfolgen⁶⁾. Die für die Bildung des Hexacyclus dann notwendige *exo-endo*-Isomerisierung der Dihydropyridazin-Einheit kann – wie auch für **8** angenommen⁴⁾ – über eine electrocyclische „Cyclohexadien \rightleftharpoons Hexatrien“-Reaktion erklärt werden. Im Gegensatz zu **8** findet man aber nach dem Erhitzen von **5a** kein **7a** entsprechendes hexacyclisches Produkt. Die Tatsache, daß der Hexacyclus erst nach der alkalischen Hydrolyse von **5a** anfällt, wäre mit einer basenkatalysierten *exo-endo*-Isomerisierung über ein 1,4-Dihydropyridazin wie **9** zu vereinbaren⁷⁾. Alle bisher beschriebenen Darstellungen für Azoverbindungen vom Typ **7** beinhalten eine intramolekulare photochemische [2 + 2]-Cycloaddition^{9,10)}; auf diesem Wege ist auch die Stammverbindung **7b** über die Belichtung von **10a** zugänglich⁹⁾.

Chem. Ber. **116**, 2366 – 2370 (1983)

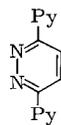
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983
0009 – 2940/83/0606 – 2366 \$ 02.50/0



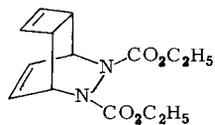
1



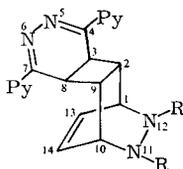
2



3

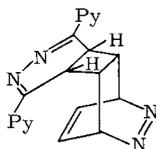


4

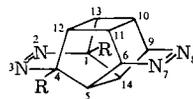


5a: R = CO₂C₂H₅

b: R = H

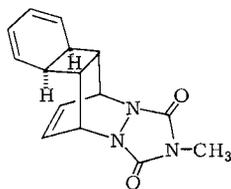


6

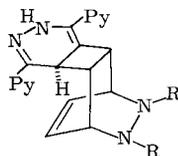


7a: R = 2-Pyridyl

b: R = H

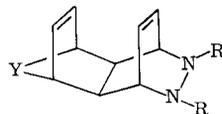


8



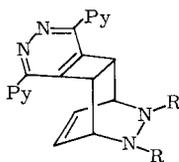
9a: R = CO₂C₂H₅

b: R = H

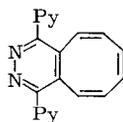


10a: Y = $\begin{matrix} R \\ | \\ N \\ | \\ R \end{matrix}$, R = CO₂C₂H₅

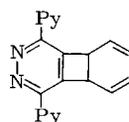
b: Y = [CH₂]₁₀, R = CO₂CH₃



11a, b



12

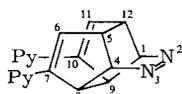


13

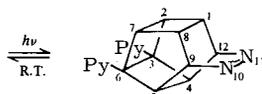
a: R = CO₂C₂H₅

b: $\begin{matrix} R \\ | \\ -CO \\ | \\ -CO \\ | \\ N-C_6H_5 \end{matrix}$

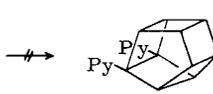
Py = 2-Pyridyl



14



15



16

Beim Umgang mit 5a ist auf Sauerstoffausschluß zu achten, um eine Dehydrierung zu 11a zu vermeiden. Zur gezielten Darstellung von 11a aus 5a ist *p*-Chloranil geeignet. Nach der Oxidation des aus 11a bei der alkalischen Hydrolyse gebildeten Produktes erfolgt sofort Stickstoff-Eliminierung⁵⁾. Beim Aufarbeiten bei Raumtemperatur isoliert man dann in 16proz. Ausbeute das

Cyclooctatetraen **12**. Wie die Umsetzung von **12** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD) zu **11b** zeigt, steht **12** im Gleichgewicht mit dem valenztautomeren Bicyclooctatrien **13**, wobei dessen Anteil jedoch nicht ausreichend für einen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Nachweis ist.

Die Bisazoverbindung **7a** läßt sich weder thermisch noch photochemisch zum Pentaprisman-Gerüst denitrogenieren. Während die unsubstituierte Verbindung **7b** erst um 250°C sogleich 2 Moläquivalente Stickstoff verliert unter Bildung von 9,10-Dihydrofulvalen⁹⁾, erfolgt aus **7a** schon bei 190°C die Eliminierung des zu den Pyridylresten α -ständigen Stickstoffs zur Azoverbindung **14** (Ausb. 61%). Beim Erhitzen von **7a** bzw. **14** auf über 200°C tritt unspezifische Zersetzung ein. Die Bestrahlung von **7a** wie auch von **14** liefert die hexacyclische Azoverbindung **15**, die bereits bei Raumtemperatur mit $\tau_{1/2}^{27^\circ\text{C}}$ 4.75 h zu **14** isomerisiert. Auch längeres Belichten von **14** führt nicht zum Pentaprisman **16**¹¹⁾. Ähnlich konnte auch die Stammverbindung von **15**, die über eine [2+2]-Photocycloaddition aus **10b** hergestellt wurde¹²⁾, nicht in das mittlerweile auf anderem Wege erhaltene Pentaprisman¹³⁾ übergeführt werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Apparat Tottoli (Büchi). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitter 225. – UV-Spektren: Unicam SP 800 D. – NMR-Spektren: Jeol-Minimar 100, Varian XL 100, Varian CFT 20, sofern nicht anders angegeben innerer Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel CDCl_3 , Kopplungskonstanten bei Multipletts aus Doppelresonanzexperimenten.

4,7-Di-2-pyridyl-5,6,11,12-tetraazatetracyclo[8.2.2.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-4,6,13-trien-11,12-dicarbonsäure-diethylester (**5a**): Die Lösung von 4.35 g (15.6 mmol) **4**⁵⁾ in 50 ml Chloroform wurde mit 3.68 g (15.6 mmol) **2**¹⁴⁾, gelöst in wenig Chloroform, versetzt. Nach Entfärbung entfernte man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisierte den Rückstand aus Essigester/Petrolether (3:1) um. Ausb. 6.50 g (89%), gelbe Nadeln, Schmp. 191°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (bei 55°C): $\delta = 1.0\text{--}1.4$ (m; 6H), 3.06 (m; 2H), 3.3–3.8 (m; 2H), 3.9–4.4 (m; 4H), 5.28 (m; 2H), 6.8–7.1 (m; 2H), 7.2–8.7 (m; 8H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$ (486.5) Ber. C 64.18 H 5.39 N 17.27 Gef. C 63.65 H 5.30 N 16.97

Versuche zur Spaltung von **5a**

a) 0.5 g **5a** wurden im Sublimator bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr 2 h auf 180°C erhitzt. Es sublimierten wenige mg **5a**. Der Rückstand bestand aus undefinierbarem Material.

b) **5a** wurde in CDCl_3 im NMR-Rohr 10 h mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) bestrahlt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nun schwarzen Lösung zeigte nur die Signale von **5a**.

1,4-Di-2-pyridyl-2,3,7,8-tetraazahexacyclo[7.4.1.0^{4,12}.0^{5,14}.0^{6,11}.0^{10,13}]tetradeca-2,7-dien (**7a**): 8.41 g (17.3 mmol) **5a** wurden in 100 ml Ethanol (96proz.) mit 15 g Kaliumhydroxid 8 h unter Argon und Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Kaliumcarbonats entfernte man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, versetzte den Rückstand mit 20 ml Wasser und extrahierte mehrmals mit insgesamt 400 ml Ether. Die Ether-Phase wurde nach Trocknen über Na_2SO_4 30 min mit 5 g Mangandioxid gerührt. Nach Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile kristallisierten beim Einengen auf 50 ml 1.22 g (21%) **7a**, Schmp. 190°C (Petrolether). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 261 (8760), 357 (440), 384 nm (210). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.90$ (bs; 2H, 5-, 14-H), 2.59 (m; 2H, 12-, 13-H), 3.08 (m; 2H, 10-, 11-H), 5.65 (m; 2H, 6-, 9-H), 7.3 (m; 2H), 7.9 (m; 4H), 8.6 (m; 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.54$ (CH), 39.59 (CH), 42.76 (CH), 65.24 (CH), 79.04, 122.98 (CH), 123.16 (CH), 136.96 (CH), 148.96 (CH), 161.08.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6$ (340.4) Ber. C 70.57 H 4.74 N 24.69 Gef. C 70.42 H 4.82 N 24.92

4,7-Di-2-pyridyl-5,6,11,12-tetraazatetracyclo[8.2.2.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-3,5,7,13-tetraen-11,12-dicarbonsäure-diethylester (**11a**): 12.0 g (24.7 mmol) **5a** und 6.1 g (24.8 mmol) *p*-Chloranil wurden in 250 ml *p*-Xylol 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand lieferte bei der Chromatographie an Al₂O₃ (neutral; Aktivität III; Säule 30 × 2.2 cm) mit Essigsäure-ethylester 10.2 g (85%) hellgelbes **11a**, Schmp. 209°C. – ¹H-NMR (bei 55°C): δ = 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 6H), 4.1–4.6 (m; 6H), 5.47 (m; 2H), 5.9–6.2 (m; 2H), 7.2–7.4 (m; 2H), 7.7–7.9 (m; 2H), 8.5–8.8 (m; 4H).

C₂₆H₂₄N₆O₄ (484.5) Ber. C 64.45 H 4.99 N 17.35 Gef. C 64.52 H 5.11 N 17.75

1,4-Di-2-pyridylecycloocta[d]pyridazin (**12**): 2.0 g (4.1 mmol) **11a** wurden in 50 ml Ethanol (96proz.) mit 5 g Kaliumhydroxid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie für **7a** beschrieben. Ausb. 0.20 g (16%), Schmp. 151°C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 6.00 (s; 2H), 6.12 (d, *J* = 11 Hz; 2H), 6.75 (d, *J* = 11 Hz; 2H), 7.2–7.4 (m; 2H), 7.7–8.0 (m; 4H), 8.6–8.8 (m; 2H).

C₂₀H₁₄N₄ (310.4) Ber. C 77.40 H 4.55 N 18.05 Gef. C 76.79 H 4.77 N 18.16

13-Phenyl-4,7-di-2-pyridyl-5,6,11,13,15-pentaazapentacyclo[8.5.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,15}]heptadeca-3,5,7,16-tetraen-12,14-dion (**11b**): 0.40 g (0.13 mmol) **12** in 50 ml siedendem Benzol wurden bis zum Bleiben der roten Farbe mit PTD versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten 0.55 g (88%) hellgelbes **11b**, Schmp. 303°C. – ¹H-NMR (bei 55°C): δ = 3.7–3.8 (m; 2H), 4.9–5.5 (m; 4H), 6.5–7.4 (m; 9H), 7.7–8.1 (m; 4H).

C₂₈H₁₉N₇O₂ (485.5) Ber. C 69.27 H 3.94 N 20.20 Gef. C 69.76 H 3.95 N 19.99

7,10-Di-2-pyridyl-2,3-diazatetracyclo[7.3.0.0^{4,8}.0^{5,12}]dodeca-2,6,10-trien (**14**): 100 mg (0.29 mmol) **7a** in 10 ml 1,2,3,4-Tetralin wurden unter Schutzgas 3 h auf 190°C erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand lieferte bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 25 × 1.5 cm) mit Essigsäure-ethylester 56 mg (61%) **14**, Schmp. 183°C (Essigsäure-ethylester). – ¹H-NMR: δ = 2.40 (m; 2H), 3.03 (m; 2H), 6.20 (t, *J* = 1.5 Hz; 2H), 6.80 (m; 2H), 6.85–7.40 (m; 6H), 8.20 (m; 2H). – ¹³C-NMR: δ = 43.60 (CH), 43.89 (CH), 80.66 (CH), 120.50 (CH), 121.73 (CH), 135.08 (CH), 135.38 (CH), 148.76 (CH), 151.89, 153.27.

C₂₀H₁₆N₄ (312.4) Ber. C 76.90 H 5.16 N 17.94 Gef. C 77.33 H 5.13 N 17.59

3,6-Di-2-pyridyl-10,11-diazahexacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{3,6}.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-10-en (**15**)

a) 20 mg **7a** wurden in CDCl₃ im NMR-Rohr mit einer Hanovia Mitteldrucklampe (450 W) durch Duran-Glas bei 0°C belichtet. Nach 15 min waren im ¹H-NMR-Spektrum die Signale von **7a** verschwunden. Das Spektrum zeigte dann nur die folgenden, **15** zukommenden Signale: ¹H-NMR: δ = 2.90 (m; 2H, 1-, 8-H), 3.27 (m; 2H, 4-, 5-H), 3.82 (t, *J* = 4 Hz; 2H, 2-, 7-H), 6.03 (m; 2H, 9-, 12-H), 6.7–7.5 (m; 6H), 8.4–8.6 (m; 2H). Bei der Belichtung von **7a** in [D₆]Aceton unter obigen Bedingungen entstand ebenfalls nur **15**.

b) 20 mg **14** in CDCl₃ wurden, wie für **7a** beschrieben, bei +10°C belichtet. Nach 30 min konnte ¹H-NMR-spektroskopisch neben Spuren von **14** nur **15** nachgewiesen werden. Bei längerem Belichten nahm die Intensität der für **15** charakteristischen Signale wieder ab, ohne daß neue Signale auftraten.

Thermische Isomerisierung von 15: Die Lösung von **15** in CDCl₃, erhalten durch Belichtung von **7a**, wurde 5 h auf 27°C erhitzt. Dabei wurden anfangs im Abstand von 10 min, später von 20 min und dann von 30 min ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Es erfolgte in einheitlicher Reaktion die Isomerisierung von **15** zu **14** nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung mit τ_{1/2}²⁷ = 4.75 h.

- 1) R. N. Warrener, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2346 (1971); R. A. Russell, D. E. Marsden, M. Sterns und R. N. Warrener, Aust. J. Chem. **34**, 1223 (1981).
- 2) R. Askani und W. Schneider, Chem. Ber. **116**, 2355 (1983), vorstehend.
- 3) Die leichte Oxidation der Hydrazoverbindung **5b** erschwert eine Charakterisierung auf dieser Stufe.
- 4) J. A. Berson und R. F. Davis, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3658 (1972).
- 5) R. Askani, Chem. Ber. **102**, 3304 (1969).
- 6) ^{6a)} R. N. Warrener, J. A. Elix und W. S. Wilson, Aust. J. Chem. **26**, 389 (1973). – ^{6b)} W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg und W. T. Zimmerman, J. Org. Chem. **41**, 887 (1976). – ^{6c)} R. N. Warrener, C. M. Anderson, I. W. McCay und M. N. Paddon-Row, Aust. J. Chem. **30**, 1481 (1977).
- 7) Auch nach Behandlung von **5a** mit Natriummethylat oder Kalium-*tert*-butylat ließ sich kein **7a** entsprechender hexacyclischer Ester isolieren; jedoch deuten neu auftretende Banden wie z. B. bei 3320 cm^{-1} im IR-Spektrum und bei $\delta = 9.2$ (H/D-Austausch) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf eine partielle Isomerisierung zum 1,4-Dihydropyridazin **9a** hin^{6a, 8)}.
- 8) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. **98**, 1435 (1965); R. G. F. Giles und I. R. Green, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 228.
- 9) K. Shen, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3064 (1971).
- 10) Z. Bernstein und D. Ginsburg, Heterocycles **5**, 25 (1976).
- 11) Die Photolyse von **14** in der Gasphase bei erhöhter Temperatur wurde nicht untersucht; vgl. N. J. Turro, K.-Ch. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu und B. Jacobson, Tetrahedron Lett. **1978**, 555.
- 12) E. L. Allred und B. R. Beck, Tetrahedron Lett. **1974**, 437.
- 13) P. E. Eaton, Y. S. Or und S. J. Branca, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2134 (1981).
- 14) J. F. Geldard und F. Lions, J. Org. Chem. **30**, 318 (1965).

[303/82]