

Notizen / Notes

Kronenether aus *o*-Chinondiaziden und Oxetan

Wolfgang Kirmse* und Rudolf Lelgemann

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1

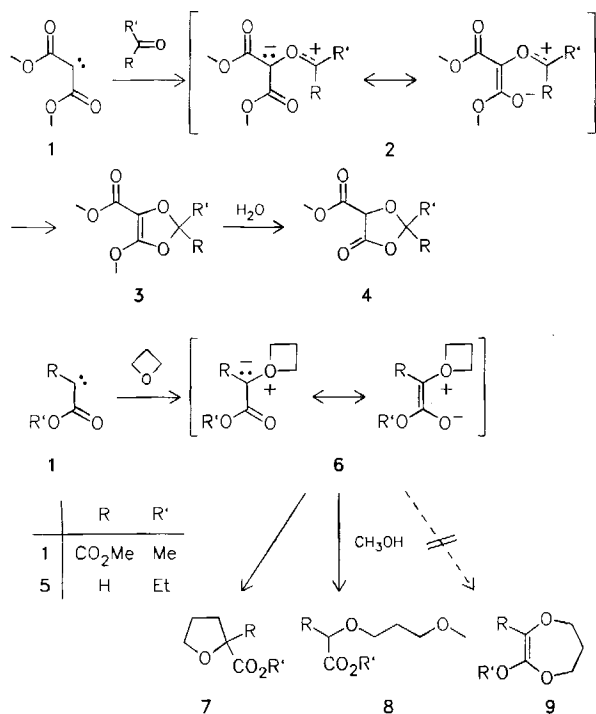
Eingegangen am 25. Januar 1991

Key Words: Carbonyl carbenes / Oxygen ylides / Displacement, nucleophilic, intramolecular / Carbenes / YlidesCrown Ethers from *o*-Quinone Diazides and Oxetane

The carbenes **11**, generated by photolysis of the di- and tetrachloro-*o*-quinone diazides **10**, react with oxetane in a 1:3 ratio to give the 15-membered crown ethers **19**. In the presence of methanol, the oxonium ions **12** are trapped with formation

of 1-(aryloxy)-3-methoxypropanes (**13**). In the absence of additional nucleophiles, **12** reacts with oxetane until the chain length is appropriate for inverting intramolecular attack of the aryl oxide at the α -carbon atom of the oxonium ion (**18** \rightarrow **19**).

Bei Belichtung von Diazomalonsäure-dimethylester in Gegenwart von Carbonyl-Verbindungen beobachteten Jones et al.¹⁾ die Bildung von 1,3-Dioxolan-4-onen (**4**). Aus dem Carben **1** entsteht primär ein Carbonylylid **2**, das zu **3** cyclisiert; **4** bildet sich durch Hydrolyse von **3**. Die aus Carbonylcarbenen **1**, **5** und Oxetan erzeugten Oxonium-Ylide **6** konnten wir durch Stevens-Umlagerung (**6** \rightarrow **7**) nachweisen und mit Methanol abfangen (**6** \rightarrow **7**); intramolekulare nucleophile Substitution zu **9** (oder einem Folgeprodukt) fanden wir jedoch nicht²⁾. Die unterschiedliche Reaktionsweise von **2** und **6** ist verständlich: der nucleophile Angriff in α -Position zum Oxonium-Sauerstoff-Atom von **6** erfolgt im Sinne einer S_N2 -Reaktion unter Inversion (von der Rückseite) und gelingt daher nur intermolekular. Dagegen kann die Umwandlung **2** \rightarrow **3** als S_N1 -Substitution oder als Electrocyclisierung angesehen werden.

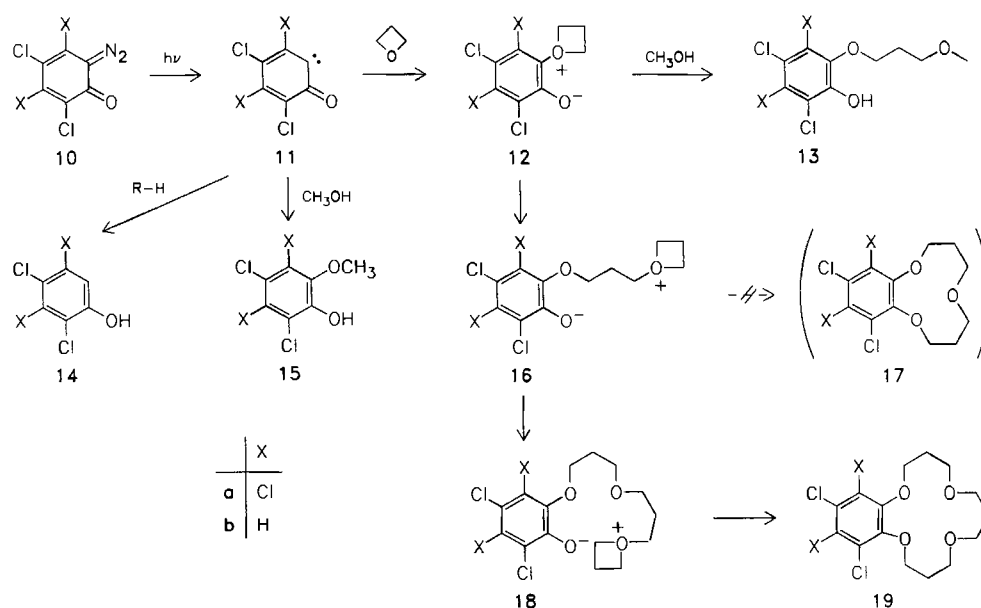


Auf eine ungewöhnliche Variante der intramolekularen nucleophilen Substitution stießen wir bei der Belichtung von *o*-Chinondiaziden in Oxetan. Im Gegensatz zu ihren Chlor-freien Verwandten zeigen **10a,b** keine Wolff-Umlagerung; die hieraus erzeugten Carbene **11** reagieren intermolekular, meist unter 1,3-dipolarer Addition an Mehrfachbindungen³⁾. Die Photolyse von **10a** in Oxetan ergab 2,3,4,5-Tetrachlorphenol (**14a**, 11%) und 2,3-(Tetrachlorbenzo)-1,4,8,12-tetraoxapentadecen (**19a**, 16% isoliert). Die Symmetrie dieses Moleküls folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das für 10-H und 6-,14-H sowie für 9-,11-H, 7-,13-H und 5-,15-H zunehmende, durch den Aromaten bedingte Tieffeldverschiebungen zeigt. Die Molmasse wird durch das Massenspektrum bestätigt, das im Bereich $m/z = 402 - 410$ Molekülpeaks mit charakteristischem Intensitätsmuster der Chlor-Isotopen aufweist. Ether anderer Ringgröße, z.B. **17a**, waren weder durch HPLC noch durch Massenspektrometrie nachweisbar. Erst nach Anlagerung von drei Oxetan-Einheiten wird eine Kettenlänge erreicht, die den ungehinderten Rückseitenangriff des Phenolats am α -C-Atom des Oxonium-Ions **18** ermöglicht.

Tab. 1. Produkte (%) aus Belichtungen der *o*-Chinondiazine **10** in Oxetan/Methanol

Edukt	Methanol ^{a)} Oxetan	13	14	15	19	Ausb. ^{b)}
10a	0	—	37.6	—	62.4	27
	0.16	13.4	58.8	14.1	13.7	29
	0.32	18.3	51.3	18.7	11.7	35
	1.08	22.2	46.1	31.7	Spur	39
	3.2	11.0	46.5	42.5	—	49
	∞	—	44.1	55.9	—	61
10b	0	—	80.7	—	19.3	4
	0.32	23.6	50.1	26.3	Spur	15
	1.08	23.2	45.9	30.7	Spur	19
	3.2	13.5	42.0	44.5	—	23
	∞	—	47.8	52.2	—	29

^{a)} Molverhältnis. — ^{b)} GC mit innerem Standard.

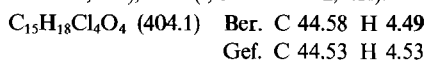


Bei Zusatz von Methanol wird die Bildung von **19a** zurückge­drängt. Ein wachsender Anteil von **12a** reagiert mit Methanol zu **13a**, statt mit Oxetan über **16a** und **18a** zu **19a**. Die bereits in Oxetan deutliche Hydrid-Abstraktion zu **14a** nimmt zu, außerdem wird das Carben **11a** unter Bildung des Methylethers **15a** abgefangen (Tab. 1). In reinem Methanol entstehen **14a** und **15a** im Verhältnis 44:56. Reduktionsprodukte (hier **14a**) entstehen aus vielen Akzeptor-substituierten Carbenen (z.B. bei Belichtung von Diazomalonestern⁴⁾), doch ist häufig unklar, ob sie durch Hydrid-Übertragung auf das Singulett oder durch Wasserstoff-Abstraktionen des Triplettts gebildet werden.

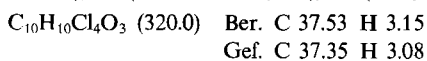
Ähnliche Resultate erhielten wir bei Belichtung von **10b** (Tab. 1), jedoch waren Anteil und Ausbeute von **19b** bereits in reinem Oxetan sehr gering. Wir identifizierten **19b** durch sein ¹H-NMR-Spektrum; zwar fehlt die Symmetrie von **19a**, doch stimmen die chemischen Verschiebungen weitgehend überein.

Experimenteller Teil

Belichtung von Tetrachlor-1,2-benzochinondiazid (10a): Jeweils 335 mg (1.3 mmol) **10a**⁵⁾ in 6 ml Oxetan wurden in einem Quarz-Ringgefäß mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) bei 20°C belichtet (Kontrolle des Umsatzes durch IR). Die Produkte aus drei Ansätzen wurden an einer kurzen Kieselgel-Säule vorgereinigt und mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (2:1)] aufgetrennt. Man isolierte 95 mg (11%) **2,3,4,5-Tetrachlorphenol (14a)**⁶⁾ (Schmp. 115°C) und 250 mg (16%) **19a** (Schmp. 120°C). — **19a:** IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2880, 1500, 1470, 1430, 1370, 1270, 1210, 1140, 1070. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5 (quint, *J* = 5.5 Hz, 2H), 2.05 (quint, *J* = 5.5 Hz, 4H), 3.65 (t, *J* = 5.5 Hz, 4H), 3.72 (dd, *J* = 5.5 und 4.5 Hz, 4H), 4.15 (t, *J* = 5.5 Hz, 4H).



Belichtung von **10a** in Methanol ergab **14a** und **2,3,4,5-Tetrachlor-6-methoxyphenol (15a)**³⁾ (Schmp. 121°C). Ein Vergleichspräparat von **2,3,4,5-Tetrachlor-6-(3-methoxypropoxy)phenol (13a)** erhielten wir durch Belichtung von **10a** in 3-Methoxypropanol gefolgt von HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (2:1)]. — **13a:** IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3150 cm⁻¹, 2950, 1610, 1550, 1450, 1420, 1100, 1070, 830. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (quint, *J* = 5.4 Hz, 2H), 3.55 (s, 3H), 3.78 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 4.2 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H), 9.3 (br. s, 1H).



Belichtung von 4,6-Dichlor-1,2-benzochinon-2-diazid (10b): Aus Belichtungen von 0.50 g (2.6 mmol) **10b**⁷⁾ in Oxetan (wie oben) isolierten wir mittels HPLC [(Kieselgel, Hexan/Ether (1:1))] 15 mg (3.5%) **2,4-Dichlorphenol** und 7.5 mg (0.8%) **19b**. — **19b:** IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2900, 1600, 1590, 1490, 1470, 1420, 1270, 1070. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (quint, *J* = 5.7 Hz, 2H), 2.0 und 2.05 (quint, *J* = 5.7 Hz, je 2H), 3.6 (m, 8H), 4.07 und 4.18 (t, *J* = 5.7 Hz, je 2H), 6.78 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H).

Belichtung von **10b** in Methanol ergab **14b** und **2,4-Dichlor-6-methoxyphenol (15b)**⁸⁾. Ein Vergleichspräparat von **2,4-Dichlor-6-(3-methoxypropoxy)phenol (13b)** erhielten wir durch Belichtung von **10b** in 3-Methoxypropanol. — **13b:** IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3550 cm⁻¹, 2990, 1610, 1500, 1270, 1240, 1110, 1050, 1020, 820. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (quint, *J* = 5.9 Hz), 3.4 (s, 3H), 3.6 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 4.14 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 6.74 (br. s, 1H), 6.82 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H).

CAS-Registry-Nummern

10a: 31680-14-5 / **10b:** 63969-35-7 / **13a:** 133752-75-7 / **13b:** 133752-77-9 / **14a:** 4901-51-3 / **14b:** 120-83-2 / **15a:** 2539-17-5 / **15b:** 16766-31-7 / **19a:** 133752-76-8 / **19b:** 133752-78-0 / Oxetan: 503-30-0

¹⁾ R. P. L'Esperance, T. M. Ford, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 209.

²⁾ W. Kirmse, R. Lelgemann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1853, voranstehend.

³⁾ R. Huisgen, G. Binsch, H. König, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2868, 2884.

⁴⁾ ^{4a)} M. Jones, Jr., W. Ando, A. Kulczycki, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1391. — ^{4b)} M. Jones, Jr., W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki, Jr., P. M. Howley, K. F. Hummel, D. S. Malament, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7469. — ^{4c)} W. Ando, T. Hagiwara, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 1951.

⁵⁾ ^{5a)} R. Huisgen, R. Fleischmann, *Liebigs Ann. Chem.* **623** (1959) 47. — ^{5b)} W. Ried, M. Butz, *Liebigs Ann. Chem.* **716** (1968) 190.

⁶⁾ G. J. Tiessens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **50** (1931) 112.

⁷⁾ G. A. Kraus, J. O. Nagy, I. Delano, *Tetrahedron* **41** (1985) 2337.

⁸⁾ ^{8a)} J. P. Brown, E. B. McCall, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3681. — ^{8b)} E. Kohlemainen, J. Knuutinen, *Org. Magn. Reson.* **21** (1983) 388.