

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 11. Mitt.:

Die Reaktion mit Diazocyclopentadien

Von

A. Eitel und F. Wessely

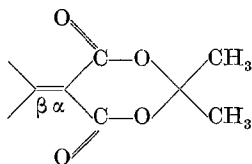
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 30. April 1964)

Die *Lewis*-Säuren I und II gehen ebenso wie Tetracyanäthylen mit einem geeigneten aromatischen System elektrophile Substitution ein. Diazocyclopentadien (III) unterscheidet sich in seinem reaktiven Verhalten grundsätzlich von den aliphatischen Diazoverbindungen.

The *Lewis* acids I and II undergo — just as tetracyanoethylene — electrophilic substitution reactions with suitable aromatic systems. Diazocyclopentadiene (III) fundamentally differs in reactivity from aliphatic diazo compounds.

Im Zusammenhang mit der Reaktivität substituierter 5-Methylen-„Meldrumsäuren“ (I) mit Diazoalkanen wurde auch die Reaktion mit Diazocyclopentadien untersucht.



I

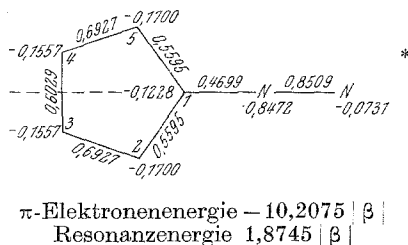
Wie in früheren Arbeiten mitgeteilt wurde, reagieren Diazoalkane mit Verbindungen des obigen Typs unter Stickstoffentwicklung zu Cyclopropanen¹. Für diese Reaktion ist der nucleophile Angriff des C-1-

¹ a) G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **93**, 1453 (1962);

b) G. Adametz, G. Billek, A. Eitel, O. E. Polansky, O. Saiko, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **94**, 334 (1963).

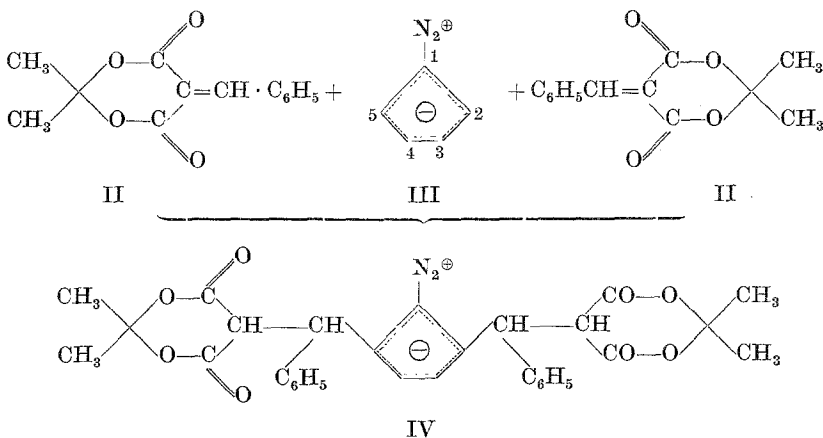
c) G. Swoboda-Adametz, A. Eitel, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 1355 (1964).

Atoms der Diazoverbindung maßgeblich. Da aber beim Diazocyclopentadien die negative Partialladung am C-1-Atom durch Konjugation mit dem Ring verringert ist, war zu erwarten, daß es eine geringe Neigung für einen nucleophilen Angriff mit seinem C-1-Atom auf das β -C-Atom der Substanz I zeigen sollte. Ein mittels der *Hückel*-Methode berechnetes Moleküldiagramm² zeigt, daß die Positionen 2 und 5 die größten negativen π -Elektronen-Nettoladungen aufweisen.



Aus diesem Grund sollte das β -C-Atom der Verbindung I bevorzugt mit diesen beiden Zentren reagieren. Die Rechnung zeigt ferner, daß Diazocyclopentadien aromatischen Charakter hat, wie auch kürzlich *Cram*³ durch einige elektrophile Substitutionsreaktionen am Diazocyclopentadien zeigte, bei welchen die Diazogruppe erhalten blieb.

Auch wir fanden nun, daß bei der Einwirkung auf die Benzal-Melndrumsäure (II) die Diazogruppe erhalten bleibt. Es haben nach der Analyse 2 Mol II mit einem Mol Diazocyclopentadien (III) reagiert.



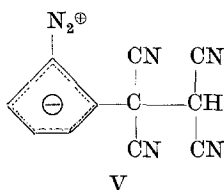
* Unter Weglassung des orthogonalen π -Elektronenpaares der $N \equiv N$ -Bindung.

² O. E. Polansky und P. Schuster, Privatmitt.

³ D. Cram und R. Partos, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1273 (1963).

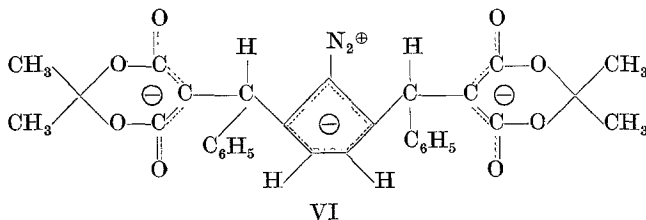
IV ist eine gelbe kristalline Substanz, die nur in NaOH gut löslich ist, wie das einer monosubstituierten Meldrumsäure entspricht. Sie zeigt im IR (KBr) die für das Acylal-System charakteristischen⁴ ω -CO-Frequenzen bei 1790 und 1755 cm^{-1} , ferner die Doppelbande der $> \text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung bei 1380 und 1400 cm^{-1} . Die Diazobande ist bei 2090 cm^{-1} festzustellen. Die UV-Absorption (in Acetonitril) mit Maxima bei 337, 301 und 262 $\text{m}\mu$ stützt ebenfalls obige Struktur (IV).

Unsere Reaktion zeigt große Ähnlichkeit zur Reaktion von Tetra-cyanäthylen mit Diazocyclopentadien, bei welcher V entsteht.³



V absorbiert bei 301 und 340 $\text{m}\mu$; Diazocyclopentadien selbst bei 298 und 340 $\text{m}\mu$.³

Ausschlaggebend für den Strukturbeweis von IV war das kernmagnetische Resonanzspektrum, das in NaOD aufgenommen wurde*. Dabei werden zwei Protonen abgelöst und es entsteht das Anion VI:



Dies wird bewiesen durch Signale für 10 Phenylprotonen bei 2,80 τ , 2 Protonen bei 4,57 τ , 2 Protonen bei 4,84 τ und 12 Protonen bei 8,41 τ . Alle Signale sind Singulett. Die zwölf Protonen gehören den beiden Isopropylidengruppen an. Diazocyclopentadien besitzt zwei Multipletts bei 3,3 und 4,2 τ . Das Multiplett bei 4,2 τ entspricht den Protonen in den Stellungen 3 und 4, die Wirkung der Diazogruppe ist dort geringer und die Protonen in diesen Stellungen sind stärker abgeschirmt. Das Signal bei 4,57 τ im NMR-Spektrum von VI ist daher zweifelsfrei den Protonen in Stellung 3 und 4 zuzuordnen. Das Auftreten eines Singulett ist mit einem isolierten A_2 -System für diese Protonen zu erklären. Die Abschirmung der beiden β -Protonen wird durch die Phenylgruppe und

* Wir verdanken es Herrn Dr. *Simon* (ETH-Zürich).

⁴ *J. Svoboda, J. Derkosh und F. Wessely, Mh. Chem. 91, 188 (1960).*

durch die beiden negativ geladenen Ringe sehr stark verringert, wodurch das Auftreten des Signals bei $4,84 \tau$ erklärbar ist; dafür werden jedoch nicht induktive Effekte, sondern die diamagnetische Anisotropie verantwortlich sein. Im Triphenylmethan, das zum Vergleich herangezogen werden kann, liegt das entsprechende Protonensignal bei $4,538 \pm 0,028 \tau$.⁵

Experimenteller Teil

In 65 ml Tetrahydrofuran (absolut) werden 1,75 g Diazocyclopentadien⁶ (0,019 Mol) und 4,4 g I (0,019 Mol) gelöst. Beim Stehen im Eiskasten scheiden sich nach 4 Tagen gelbe Kristalle aus der roten Lösung ab (0,55 g). Nach einigen weiteren Tagen kann man noch weitere 0,3 g Produkt erhalten. Die Verbindung IV wurde abfiltriert und zur Reinigung mit Aceton geschüttelt und abgesaugt oder zentrifugiert. Schmp. $184-186^\circ$ (Zers.), Ausb. 0,85 g (16%). Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; sehr wenig löslich in Dimethylsulfoxyd und Acetonitril; in NaOH sehr gut löslich.

$C_{31}H_{28}N_2O_8$. Ber. C 66,90, H 5,07, N 5,03.
Gef. C 66,92, H 5,67, N 5,23.

⁵ *D. E. Webster*, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 5132.

⁶ *W. von E. Doering* und *C. H. De Puy*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953).