

KONKURRENZ ZWISCHEN 2+2- UND 2+4-CYCLOADDITION BEI DER UMSETZUNG VON PHENYL-VINYLÄTHER MIT AZODICARBONYLVERBINDUNGEN

Joachim Firl und Sven Sommer

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 25 March 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Eine Reihe von donatorsubstituierten Monoolefinen addieren sich an Azodicarbonylverbindungen unter Bildung von Cycloaddukten. Dabei entstehen entweder 1,2-Diazetidine (1,2,3) durch 2+2- oder aber 5,6-Dihydro-1,3,4-oxadiazine (4,5) durch 2+4-Cycloaddition.

Anders als in den bisher bekannten Fällen erhält man bei der Reaktion von Arylvinylläthern mit Azodicarbonylverbindungen oft beide Cycloaddukte nebeneinander. Wir haben daher an diesem System untersucht, ob und inwieweit der Additionstyp von der Struktur der Olefin- bzw. der Azokomponente bestimmt wird.

Phenylvinyläther I reagiert mit den Azoverbindungen IIa-d in Substanz bei Raumtemperatur langsam zu zwei verschiedenen 1:1-Addukten (6) III und IV, deren relativer Anteil am Reaktionsprodukt von der Azokomponente abhängt: es entstehen aus I und IIb bzw. IIc Gemische der isomeren Addukte IIIb/IVb bzw. IIIc/IVc, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können. Bei IIa und II d lässt sich dagegen jeweils nur ein Addukt, IIIa bzw. IVd, nachweisen (vgl. Tab.II). Die Additionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge IIc, IIb, IIa zu.

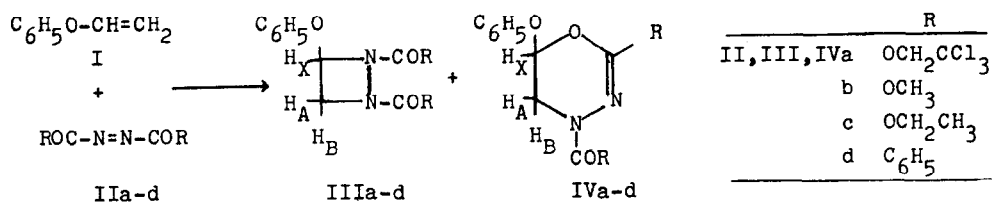
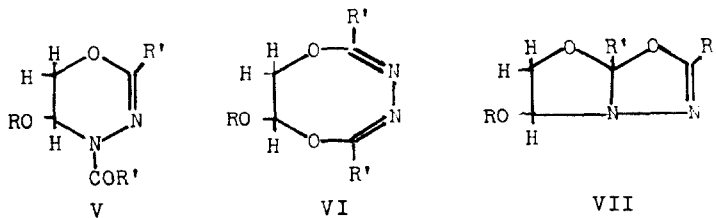


Tabelle I

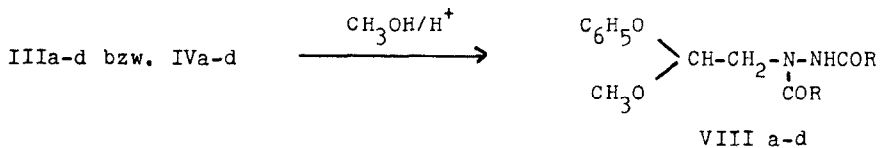
Nr.	Schmp. ^o	Ausb.%	δ_{H_X} (ppm)	δ_{H_A} (in CDCl ₃)	δ_{H_B} (in CDCl ₃)	J_{AB}	J_{AX} (Hz)	J_{BX}	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm ⁻¹)
IIIa	73	85	6.04	4.75	4.38	9.7	5.6	3.7	1776, 1742	----(CCl ₄)
IIIb	Ö1	73 ^{a)}	5.91	4.61	4.20	9.8	5.7	3.7	1751, 1715	----(CCl ₄)
IVb	104		5.96	4.18	3.72	13.5	3.3	2.6	1698	1667(KBr)
IIIc	54	84 ^{a)}	5.91	4.59	4.23	9.6	5.6	3.8	1757, 1721	----(CCl ₄)
IVc	101		5.97	4.14	3.73	13.8	3.5	2.6	1701	1675(KBr)
IVd	112	66	6.08	4.56	3.93	13.5	3.2	2.6	1643	1623 ^{b)} (KBr)
IX	134		5.32	4.85	3.50	13.7	3.0	8.9	1645	1626 ^{b)} (KBr)
X	Ö1		5.23	4.47	3.35	13.2	3.0	8.7	1704	1627(CCl ₄)

a) Gesamtausbeute bestimmt über das gemeinsame Hydrolyseprodukt V. b) Schulter

Für 1:1-Addukte aus Azodicarbonylverbindungen und Monoolefinen gibt es eine Reihe von Strukturmöglichkeiten. Neben verschiedenen Substitutionsprodukten (7) und den Cycloaddukten III, IV und V wurden von E.K.v.Gustorf die cyclischen Strukturen VI und VII diskutiert (5).

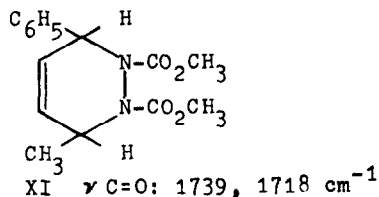
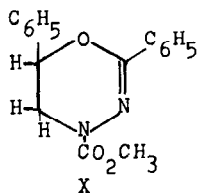
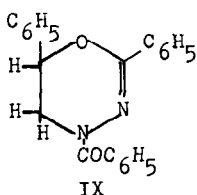


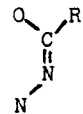
Da die Addukte III und IV keine N-H-Valenzschwingung im IR zeigen und im NMR-Spektrum beider Addukte das ABX-System des Strukturelements CH₂-CH- auftritt, kann es sich nicht um Substitutionsprodukte handeln. Ferner entstehen bei der sauren Methanolyse isomerer Addukte III und IV die gleichen gemischten Acetale VIII. Damit scheidet die Strukturen V und VI aus. Schliesslich kann auch VII nicht zutreffen, da die Verbindungen III und IV im IR (vgl.Tab.I) mehr als eine Bande zwischen 1600 und 1800 cm⁻¹ aufweisen, während für VII nur eine



Absorption zu erwarten ist.

Es verbleiben somit die Strukturen III und IV. Die über III und IV getroffene Zuordnung lässt sich spektroskopisch bestätigen. So zeigen die Oxadiazine IVb-d im NMR die gleiche geminale Kopplung J_{AB} wie die auf unabhängigem Wege (8) dargestellten, strukturell ähnlichen Oxadiazine IX und X (vgl.Tab.II). Bei den Diazetidinen IIIa-c wird dagegen erwartungsgemäss (9) ein kleinerer Wert gefunden. Aehnlich wie beim 1-Benzoyl-3-methyl-3-chlor-azetidin (10) beträgt J_{AB} hier nur 9.7 Hz.



In Übereinstimmung damit wird nur in den IR-Spektren von IV b-d die für das Strukturelement  charakteristische C=N-Valenzschwingung zwischen 1660 und 1680 cm^{-1} (11,5)(R=OR) bzw. 1620 - 1630 cm^{-1} (R = C_6H_5) (8) beobachtet. Die nahezu identische Lage der C=O- und C=N-Valenzschwingung bei IVd und IX ist eine weitere Bestätigung der Zuordnung. Die Vierringe IIIa-c zeigen dagegen wie andere cyclische N,N'-Dialkoxycarbonylhydrazine, z.B. XI, zwei Banden zwischen 1710 und 1760 cm^{-1} .

Bemerkenswert sind die Unterschiede in den vicinalen Kopplungen J_{AX} und J_{BX} zwischen den Oxadiazinen IV b-d und den Vergleichspräparaten IX und X (vgl. Tab.I). Die Werte von etwa 9 bzw. 3 Hz bei IX und X zeigen, dass diese in der Konformation mit äquatorialem Phenylkern vorliegen: aus sterischen Gründen scheint auch an diesem System die äquatoriale Stellung für einen 6-ständigen Substituenten energetisch günstiger. Trotzdem bevorzugen IVb-d, wie an den kleinen Beträgen von J_{AX} und J_{BX} zu erkennen ist, die Konformation mit axialem Phenoxyrest. Dies ist verständlich, da das äquatoriale Konformere hier, ähnlich wie bei 2-Alkoxy-tetrahydropyranen (12), durch den anomeren Effekt stark destabilisiert werden sollte.

Der Anteil der Addukte III und IV lässt sich im Rohprodukt NMR-spektroskopisch aus der relativen Intensität der in C_6D_6 etwa 0.3 ppm getrennten Signale von $\text{H}_{X(\text{III})}$ und $\text{H}_{X(\text{IV})}$ bestimmen.

Tabelle II

I + RCO-N=N-COR (IIa-d)		% III	% IV
R =	OCH ₂ CCl ₃	> 95	< 5
	OCH ₃	77 ± 3	23 ± 3
	OCH ₂ CH ₃	65	35
	C ₆ H ₅	< 5	> 95

Das Produktverhältnis ist kinetisch kontrolliert: künstliche Gemische von IIIc und IVc ändern weder bei längerem Stehen noch bei achtstündigem Erhitzen auf 130° ihre Zusammensetzung.

Vergleicht man das Produktverhältnis III/IV bei der Reaktion von I mit den Azoestern IIa-c, so verschiebt sich das Isomerenverhältnis mit zunehmendem induktiven Elektronenabzug vom Estersauerstoff (O-CH₂-CH₃ < O-CH₂-H < O-CH₂-CCl₃) zugunsten des 2+2-Cycloadduktes III. Da in gleicher Richtung auch die Gesamtgeschwindigkeit steigt, scheint die 2+2-Cycloaddition relativ mehr von erhöhtem Akzeptorcharakter des Substituenten an der Azokomponente zu profitieren als die 2+4-Cycloaddition.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. G. Kresze für fruchtbare Diskussion und wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

L i t e r a t u r

- (1) E. Koerner v. Gustorf, Angew. Chem. 76, 592 (1964)
- (2) J. Firl und S. Sommer, Tetrahedron Letters 1969, 1133
- (3) J. Firl und S. Sommer, Tetrahedron Letters 1969, 1137
- (4) J. J. Tufariello, T. F. Mich und P. S. Miller, Tetrahedron Letters 1966, 2293
- (5) E. Koerner v. Gustorf, D. V. White und J. Leitich, Tetrahedron Letters 1969 3109
- (6) Elementaranalysen und Massenspektren der Addukte stimmen mit der Summenformel überein.
- (7) E. Fahr und H. Lind, Angew. Chem. 78, 376 (1966)
- (8) D. L. Trepanier, V. Sprancmanis und K. G. Wiggs, J. Org. Chem. 29, 668 (1964)
- (9) R. Cahill, R. C. Cookson und T. A. Crabb, Tetrahedron 25, 4681 (1969)
- (10) W. Funke, Chem. Ber. 102, 3148 (1969)
- (11) E. Fahr, K. Döppert und F. Scheckenbach, Liebigs Ann. Chem. 696, 136 (1966)
- (12) A. J. de Hoog, H. R. Buys, C. Altona und E. Havinga, Tetrahedron 25, 3365 (1969)