

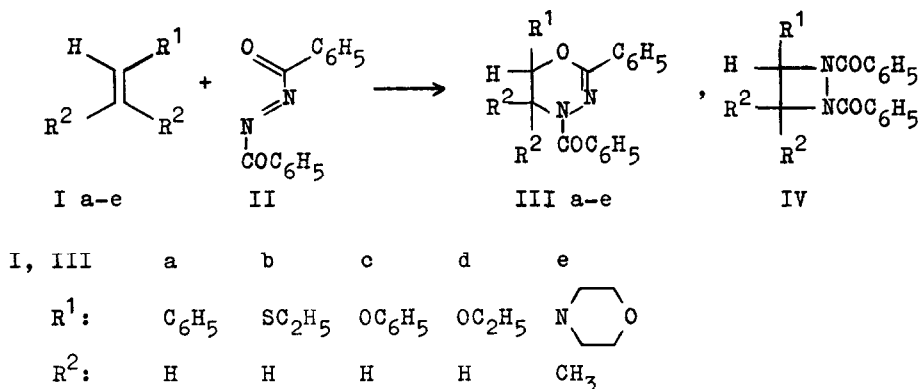
ADDITION VON AZODIBENZOYL AN MONOOLEFINE

J. Firl und S. Sommer

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Received in Germany 25 September 1971; received in UK for publication 4 October 1971)

Azodicarbonsäureester können mit Monoolefinen sowohl unter 1.2- als auch unter 1.4-Addition zu 1.2-Diazetidinen bzw. 5.6-Dihydro-4H-1.3.4-oxadiazinen zusammenzutreten<sup>1)2)3)</sup>. Wir haben an verschiedenen Vinylverbindungen R-CH=CH<sub>2</sub> gezeigt und durch kinetische Messungen<sup>4)</sup> gesichert, daß unter anderem die polaren Eigenschaften des Substituenten R das Produktverhältnis bestimmen: je besser der Olefinsubstituent eine positive Ladung zu stabilisieren vermag, desto eher entsteht das Diazetidin<sup>2)</sup>. Andererseits hängt die Art der eintretenden Cycloaddition<sup>2)</sup> auch von der Struktur der Azokomponente ab. So wurde bereits angedeutet<sup>2)</sup>, daß Azodibenzoyl mehr zur Bildung von Oxadiazinen neigt als Azoester. Um dies zu überprüfen, wurde Azodibenzoyl mit einer Reihe von Olefinen steigender Nucleophilie umgesetzt.



II reagiert in Benzol mit den Olefinen Ia-d bei Zimmertemperatur im Verlauf von Tagen oder Wochen, bei dem Enamin Ie ist die Umsetzung dagegen in wenigen Augenblicken beendet. Neben geringen Mengen Polymerprodukten wird jeweils nur ein 1:1-Addukt isoliert, dessen cyclische Struktur sich aus dem Fehlen einer NH-Valenzschwingung ergibt. Die Struktur der Addukte geht aus den spektroskopischen Daten und der unabhängigen Synthese hervor.

**Tabelle 1:** Schmelzpunkte und Analysenwerte der Addukte III

	Ausb. %	Schmp.	Summenformel	Berechnet			Gefunden		
				C	H	N	C	H	N
IIIa	67	134° a)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77.17	5.30	8.18	77.05	5.52	8.32
IIIb	78	114° b)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	66.24	5.26	8.58	65.96	5.51	8.36
IIIc	64	112° c)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73.73	5.06	7.82	73.55	5.29	7.88
IIIe	81	159° c)	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	69.64	6.64	11.07	69.50	6.77	11.34
VII	78	103° a)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.91	5.44	9.45	69.02	5.50	9.63
XI	66	105° b)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65.38	5.16	8.97	65.42	4.98	8.86

a) Äthanol b) Petroläther/Benzol c) Essigester

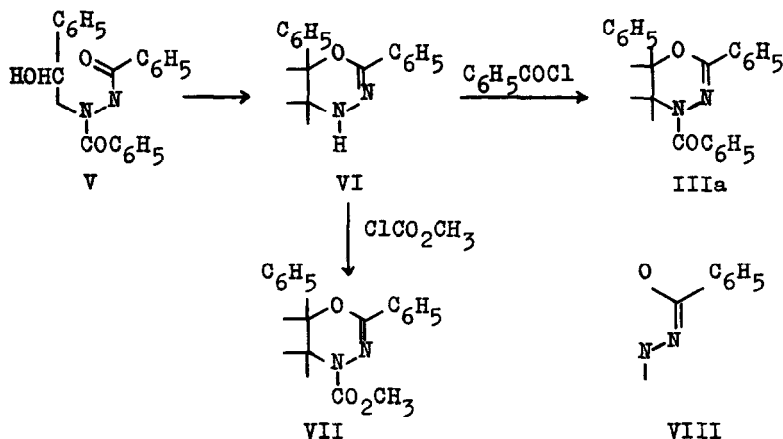
**Tabelle 2:** Spektroskopische Daten der Addukte

	NMR $\delta$ (ppm) <sup>a)</sup>			(Hz)			IR(cm <sup>-1</sup> )(KBr)		UV <sup>d)</sup> ( $\lambda_{\max}$ )	
	H <sub>X</sub>	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	J <sub>AB</sub>	J <sub>AX</sub>	J <sub>BX</sub>	$\nu$ -C=O	$\nu$ -C=N	$\mu$	$\epsilon \cdot 10^4$
IIIa	5.32	4.85	3.50	13.7	3.0	8.9	1645	1626	282	2.88
IIIb	5.61	4.19	4.19	c)	8.1 <sup>b)</sup>		1649	1635	288	1.74
IIIc	6.08	4.56	3.93	13.5	3.2	2.6	1650	1530	c)	c)
IIId	5.50	4.23	3.88	13.2	6.2 <sup>b)</sup>		c)	c)	c)	c)
IIIe	4.52	-	-	-	-	-	1664	1638	294	1.5
VI	5.32	4.85	3.50	13.2	3.0	8.9	-	1630	278	0.93
VII	5.23	4.47	3.35	13.2	3.0	8.7	1713 1725	1628	274	1.56
XI	6.00	4.22	3.84	13.1	3.4	2.6	1713 1728	1630	274	1.71

a) in CDCl<sub>3</sub> b) J<sub>AX</sub>+J<sub>BX</sub> c) nicht bestimmt d) in CHCl<sub>3</sub>

Bei den Addukten aus Ia,c,d und II wird im NMR-Spektrum das für das Strukturelement  $\text{>CH-CH}_2\text{-}$  charakteristische ABX-System beobachtet. Die geminale Kopplung  $J_{AB}$  beträgt hier 13.2-13.7 Hz, ein Wert, der sich nach früheren Arbeiten<sup>2)</sup> mit der Diazetidinstruktur IV kaum vereinbaren läßt. Um die Oxadiazinstruktur dieser Addukte zu sichern, wurde IIIa auf unabhängigem Wege synthetisiert.

2-Benzoyl-1-(2-hydroxyalkyl)-hydrazine cyclisieren nach Trepanier<sup>5)</sup> zu 5,6-Dihydro-2-phenyl-4H-1,3,4-oxadiazinen. Behandelt man das Dibenzoylhydrazin V mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so erhält man unter Abspaltung eines Benzoylrestes<sup>6)</sup> das Oxadiazin VI, das nach erneuter Benzoylierung mit dem durch Cycloaddition von Styrol (Ia) an II erhaltenen Produkt IIIa identisch ist.



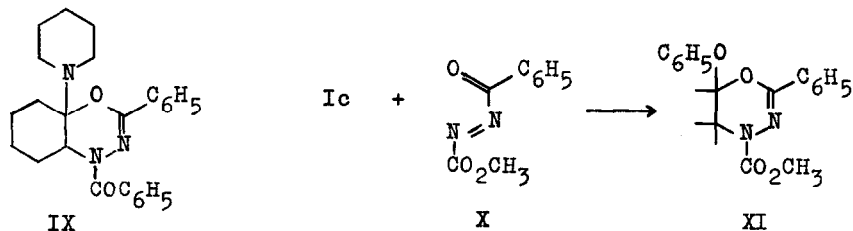
Literaturbekannte Oxadiazine vom Typ III zeigen im IR-Spektrum Banden zwischen 1620 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  <sup>5)7)</sup>. Im Einklang damit werden auch bei den Addukten IIIa-e zwei Absorptionen in diesem Bereich beobachtet. Die zwischen 1626 und 1638  $\text{cm}^{-1}$  auftretende Bande muß dabei der C=N-Valenzschwingung des Iminoätherfragments VIII zugeordnet werden, denn sie wird auch bei der Verbindung VI beobachtet, die sonst kein Strukturelement enthält, was in diesem Bereich absorbieren könnte. Für die  $\nu$ -CO-Schwingung scheint der Bereich zwischen 1640 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  charakteristisch (vgl. Tab. 2). Bei IIIe ist diese Bande kürzerwellig verschoben. Dies ist vermutlich auf eine Störung der Amidmesomerie durch die starke sterische Wechselwirkung des N-Benzoylrestes mit der benachbarten äquatorialen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zurückzuführen.

Bei den synthetisch gewonnenen Oxadiazinen IIIa, VI und VII wird im UV-Spektrum eine Bande ( $\epsilon \approx 2 \cdot 10^4$ ) beobachtet, die in dem für den Chromophor VIII charakteristischen Bereich <sup>5)6)7)</sup> zwischen 275 und 300  $\text{m}\mu$  liegt. Sie fehlt in Dibenzoylhydrazinen <sup>7)</sup> und ist infolgedessen ein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen der Oxadiazin- und der Diazetidinstruktur (IV). Nachdem diese Bande auch bei den Addukten aus dem Thioenoläther Ib und dem Enamin Ie und II beobachtet wird, kann die Oxadiazinstruktur auch hier als sicher angesehen werden.

Dies steht im Gegensatz zu einer kürzlich erschienenen Mitteilung <sup>8)</sup>, wonach die Addukte aus den cyclischen Enaminen 1-(1-Morpholino)-, 1-(1-Piperidino)- sowie 1-(1-Pyrrolidino)-cyclohexen und Azodibenzoyl Diazetidinstruktur besitzen sollen. Das Hauptargument für diese Struktur ist ein 4-Protonen-Multiplett bei  $\tau = 2.25-2.15$  ppm, das als Signal der vier o-Protonen zweier Benzoylreste gedeutet wurde. Ein 4-Protonen entsprechendes Multiplett in den Spektren der Addukte IIIa-e und ein 2-Protonen-Signal bei den Verbindungen VI und VII im Bereich von  $\tau = 2.15-2.30$  zeigt jedoch, daß die o-Protonen des 2-Phenylkerns in den Oxadiazinen ähnlich entschirmt werden können wie die eines Benzoylrestes. Auch die angegebenen <sup>8)</sup> IR-Daten (Banden zwischen 1625 und 1644  $\text{cm}^{-1}$ ) stimmen

mit denen der Oxadiazine IIIa-e, VI und VII gut überein (vgl. Tab. 2). Schließlich zeigt das Addukt aus 1-(1-Piperidino)-cyclohexen (Schmp. 154-155°, lit. Schmp. 156°<sup>8)</sup>) im UV-Spektrum eine Bande bei 298 m $\mu$  ( $\epsilon=1,68 \cdot 10^4$ , CHCl<sub>3</sub>), woraus hervorgeht, daß es sich hier nicht um ein Diazetidin sondern um das Oxadiazin IX handelt. Es ist daher anzunehmen, daß auch die Struktur der anderen zitierten Addukte revidiert werden muß.

Im Gegensatz zu den Azoestern, die mit den Olefinen Ib,c überwiegend<sup>2)</sup> oder ausschließlich (Id,e)<sup>3)</sup> 2+2-Cycloaddukte liefern, reagiert Azodibenzoyl auch mit den nucleophilsten der bisher untersuchten Olefinen zu 2+4-Cycloaddukten. Daraus geht hervor, daß der Substituent am Carbonyl-C-Atom einer Azodicarbonylverbindung den Cycloadditionstyp entscheidend bestimmt. Substitution von OR gegen einen C-Substituenten erhöht offenbar den Diencharakter des O=C-N=N-Fragments und damit dessen Fähigkeit zur 2+4-Addition. Dies zeigt sich besonders deutlich an der unsymmetrischen Azoverbindung X, die mit Ib ausschließlich unter 1.4-Addition an das Azoketonfragment unter Bildung von XI reagiert.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur:

- 1) E. Koerner v. Gustorf, D.V. White, B. Kim, D. Hess und J. Leitich, J. Org. Chem. 35, 1155 (1970) und dort zitierte frühere Arbeiten.
- 2) J. Firl und S. Sommer, Tetrahedron Letters 1970, 1925, 1929.
- 3) J. Firl und S. Sommer, Tetrahedron Letters 1969, 1133, 1136.
- 4) J. Firl und S. Sommer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) D.L. Trepanier, V. Sprancmanis und K.G. Wiggs, J. Org. Chem. 29, 668, 673, 2151 (1964).
- 6) D. Mackay, J.A. Campbell und C.P.R. Jenison, Canad. J. Chem. 48, 81 (1970).
- 7) J.J. Tufariello, Th.F. Mich und P.S. Miller, Tetrahedron Letters 1966, 2293.
- 8) L. Marchetti und G. Tosi, Tetrahedron Letters 1971, 3071.