

DARSTELLUNG UND THERMOLYSE DER HEXAMETHYLDEWARBENZOL-CYCLOADDUKTE

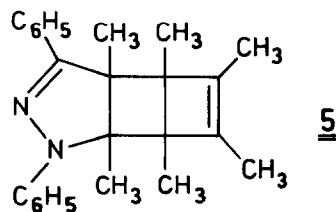
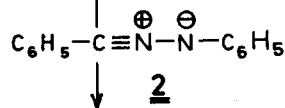
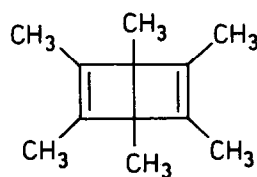
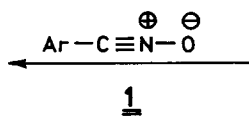
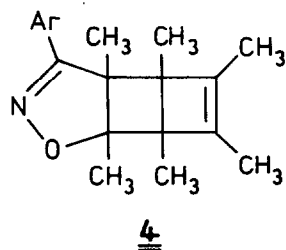
AROMATISCHER NITRILOXIDE UND DES DIPHENYLNITRILIMINS

Gisela Brüntrup und Manfred Christl*

Institut für Organische Chemie der Universität, 8 München 2, Karlstr. 23

(Received in Germany 17 May 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Kürzlich wurde das Phenylazid-Cycloaddukt an Hexamethyldewarbenzol beschrieben (1). Das vergleichbare Ansprechen von Phenylazid und Benzonitriloxid auf die Ringspannung in Cycloalkenen (2) veranlaßte uns, aromatische Nitriloxide (1) und auch das nahe verwandte Diphenylnitrilimin (2) mit Hexamethyldewarbenzol (3) umzusetzen. Wie im Schema angegeben, bildeten sich dabei die tricyclischen 1:1-Addukte (4) bzw. (5) (3). Die Reaktionsträgheit von 3 findet in den bescheidenen Adduktausbeuten ihren Ausdruck.



	Ar	Ausb. %	Fp. °C
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	17	103 - 104
<u>4b</u>	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	16	199 - 201
<u>4c</u>	2.4.6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	11	Öl
<u>5</u>		6	152 - 154

Die Charakterisierung der Verbindungen 4 und 5 stützt sich auf die Massen- und die ¹H-NMR-Spektren. In den Massenspektren aller Verbindungen findet man neben den Molekülpeaks (M⁺) und denen der (M-CH₃)-Ionen die weitaus intensivste Linie bei m/e 108, dem Tetramethylcyclobutadienkation (C₈H₁₂⁺)

entsprechend. Offenbar wird der Cyclobutanring in den Tricyclen 4 und 5 gespalten, weil so die Heteroaromaten 4,5-Dimethyl-3-aryl-isoxazol bzw. -1,3-diphenyl-pyrazol entstehen, deren (M+1)-Ionen ebenfalls auftreten.

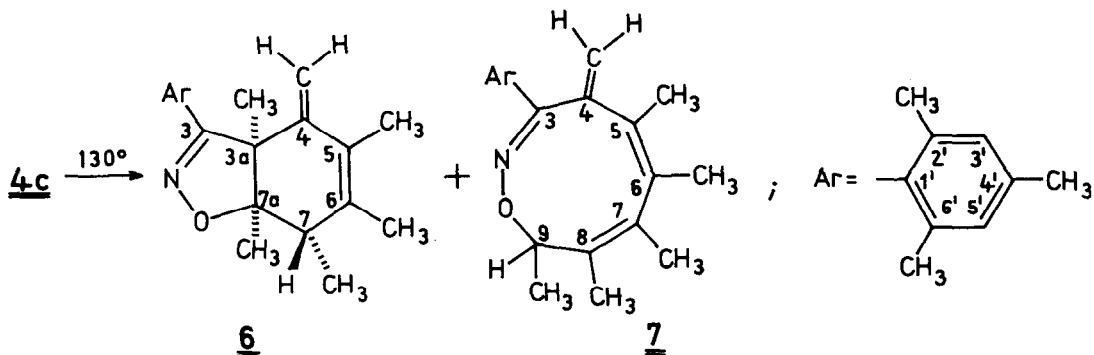
Im Gegensatz zu den Azid-Addukten an 3 (1) haben die Protonen der beiden olefinischen Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen des Typs 4 nicht die gleiche chemische Verschiebung, so daß die Homoallylkopplung (4) A_3B_3 -Multipletts verursacht. Die Größenordnung dieser Kopplung entspricht derjenigen im Hexamethyldewarbenzol, die wir ohne Lösungsmittel anhand der ^{13}C -Satelliten zu 1.3 Hz bestimmt haben.

Bei der Thermolyse des 3-Addukts von Phenylazid erhielten Paquette und Haluska (5) bei 118° als Hauptprodukt einen 10π -Elektronen-Neunring, nämlich das 4.5.6.7.8.9-Hexamethyl-1-phenyl-1.2.3-triazonin, dem theoretisches Interesse zukommt.

4a, 4b und 5 blieben nach 24 Stunden bei 130° in Xylol unverändert. Erst 6-stündiges Erhitzen auf 200° in Decalin verursachte teilweisen Zerfall, der zu Hexamethylbenzol führte. Einen völlig anderen Verlauf nahm die Thermolyse von 4c. Nach 20 Stunden bei 130° in Xylol hatten sich mit einer Ausbeute von 86% zwei Verbindungen im Verhältnis 20:1 gebildet, die Isomere zu 4c sind. Durch Dickschichtchromatographie wurden beide Substanzen rein erhalten (3). Ein Kontrollversuch lehrte, daß unter den Thermolysebedingungen eine Verbindung nicht Folgeprodukt der anderen ist. Für das Hauptprodukt [farblose Kristalle, Schmp. $58-60^\circ$, Sdp. $140-150^\circ$ (Bad)/0.001 Torr] schlagen wir die bicyclische Struktur 6 und für das Nebenprodukt [farbloses Öl mit Sdp. $140-150^\circ$ (Bad)/0.001 Torr] die monocyclische Struktur 7 vor. Die folgenden spektroskopischen Daten legen dies nahe.

6: ^{13}C -NMR-Spektrum (6) (CDCl_3 ; in ppm feldabwärts von internem TMS): 11 Signale von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffen: δ 10.2, 11.2, 12.4, 14.3, 19.4, 19.7, 21.1, 25.0 (Methylkohlenstoffe); 41.2 (C-7); 51.8 (C-3a); 91.9 (C-7a). 10 Signale von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen: 107.8 (CH_2); 124.9 (C-1'); 128.4 (C-3', C-5'); 137.6, 137.9, 138.5, 139.3, 140.8 (C-5, C-6, C-2', C-4', C-6'); 153.4 (C-3); 158.3 (C-4). Die Zahl der Absorptionen zeigt an, daß die freie Rotation des Mesitylrestes eingeschränkt sein muß, wodurch seine spie-

gelsymmetrischen Hälften in chemisch verschiedenen Umgebungen lokalisiert werden.



Massenspektrum: m/e 323 (M^+ , relative Intensität 33%), 308 ($M^+ - CH_3$, 29%), 215 (4,5-Dimethyl-3-mesityl-isoxazolokation, 37%) 109.1036 (ber. für $C_8H_{13}^+$ 109.1014, 100%).

1H -NMR-Spektrum (CCl_4): 3'-H, 5'-H s (breit) δ 6.84; 2'- CH_3 , 6'- CH_3 s 2.10; 4'- CH_3 s 2.27; 4- CH_2 s 4.75 und s 4.96; 5- CH_3 , 6- CH_3 s (breit) 1.54; 3a- CH_3 , 7a- CH_3 s 1.35 und s 1.07; 7-H m 2.62 und 7- CH_3 d 0.97 mit $J=7.0$ Hz. Entkopplern von 7-H verwandelt die 7- CH_3 -Resonanz in ein Singulett. Aus der fehlenden Kopplung der Methylenprotonen zum Allylproton leiten wir die Anordnung der Substituenten im Cyclohexenring ab. Sie wird bestätigt durch einen positiven Overhauser-Effekt (7) von 10%, den das Methylen-singulett bei δ 4.75 zeigt, wenn man die Resonanz der olefinischen Methylgruppen bei 1.54 sättigt. Eine wechselseitige Signalverstärkung von 37% eines Methylenprotons bei der Entkopplung des zweiten beweist deren geminale Anordnung. Auf die relative Orientierung der Isoxazolineinheit sowie die endo-Position des 7-H schließen wir aus Pseudokontaktverschiebungen, die in Gegenwart von Europium-(III) gemessen wurden.

$\underline{7}$: ^{13}C -NMR-Spektrum (6) ($CDCl_3$): 9 Signale von sp^3 -Kohlenstoffen: δ 13.3, 15.1, 18.1, 19.8, 19.9, 20.3, 21.1, 28.5 (Methylkohlenstoffe); 90.1 (C-9). 12 Signale von sp^2 -Kohlenstoffen: 107.6 (CH_2); 128.5 (C-3', C-5'); 119.9, 124.7, 127.4, 137.6, 137.9, 138.8, 140.3, 141.6 (C-5, C-6, C-7, C-8, C-1',

C-2', C-4', C-6'); 154.1 (C-3); 157.9 (C-4).

Massenspektrum: m/e 323 (M^+ , 25%); 308 ($M^+ - CH_3$, 100%); 280 (67%); 264 (100%).

1H -NMR-Spektrum (CCl_4): 3'-H, 5'-H s (breit) δ 6.87; 2'- CH_3 , 6'- CH_3 s 2.16; 4'- CH_3 s 2.30; 4- CH_2 s 4.78 und s 4.94. Die Signale aller 5 weiteren Methylgruppen erscheinen bei tieferem Feld als jene in 6, nämlich als Multiplett zwischen δ 1.57 und 1.87. 9-H erscheint als verbreitertes Quadruplett mit $J \approx 6$ Hz bei δ 5.14, das bei Entkopplung aller nichtaromatischen Methylprotonen in ein scharfes Singulett übergeht. Die Tieffeldverschiebung zeigt seine zum elektronegativen Sauerstoff benachbarte 9-Position an, während die fehlende Allylkopplung zu den vinylischen Protonen die 8-Stellung für die Methylengruppe ausschließt. Die Verschiebungsdifferenz von 0.16 ppm zwischen den beiden Vinylprotonenresonanzen ist am besten mit der Methylengruppe in 4-Stellung vereinbar, da sie hier mit dem unterschiedlichen Mesityl-Ringstromeinfluß auf das cis- und trans-ständige Proton erklärt werden kann.

Die verschiedenen Thermolyseprodukte der Verbindungen 4a, 4b sowie 5 einerseits und 4c andererseits legen voneinander abweichende Reaktionsverläufe nahe. Wir vermuten, daß die ortho-Methylgruppen des Mesitylrestes im Falle von 4c aufgrund ihres Raumbedarfs eine bedeutsame Rolle spielen. Die Mechanismen dieser Thermolysen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) L.A. Paquette, R.J. Haluska, M.R. Short, L.K. Read und J. Clardy, J.Amer.chem.Soc. 94, 529 (1972).
- (2) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem.Ber., im Druck.
- (3) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysenwerte.
- (4) Übersicht: M. Barfield und S. Sternhell, J.Amer.chem.Soc. 94, 1905 (1972).
- (5) L.A. Paquette und R.J. Haluska, J.Amer.chem.Soc. 94, 534 (1972).
- (6) Den Herren Priv.-Doz. Dr. J. Firl, Technische Universität München, und Dr. B.L. Hawkins, California Institute of Technology, Pasadena, danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.
- (7) Übersicht: J.H. Noggle und R.E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect: Chemical Applications, Academic Press, New York 1971.