

SUBSTITUENTEN-KONTROLLIERTE PHOTOFRAGMENTIERUNG VON DIAZA-[2.2]-SPIRENE

Heinz Dürr*, Arvind C. Ranade und Inge Halberstadt

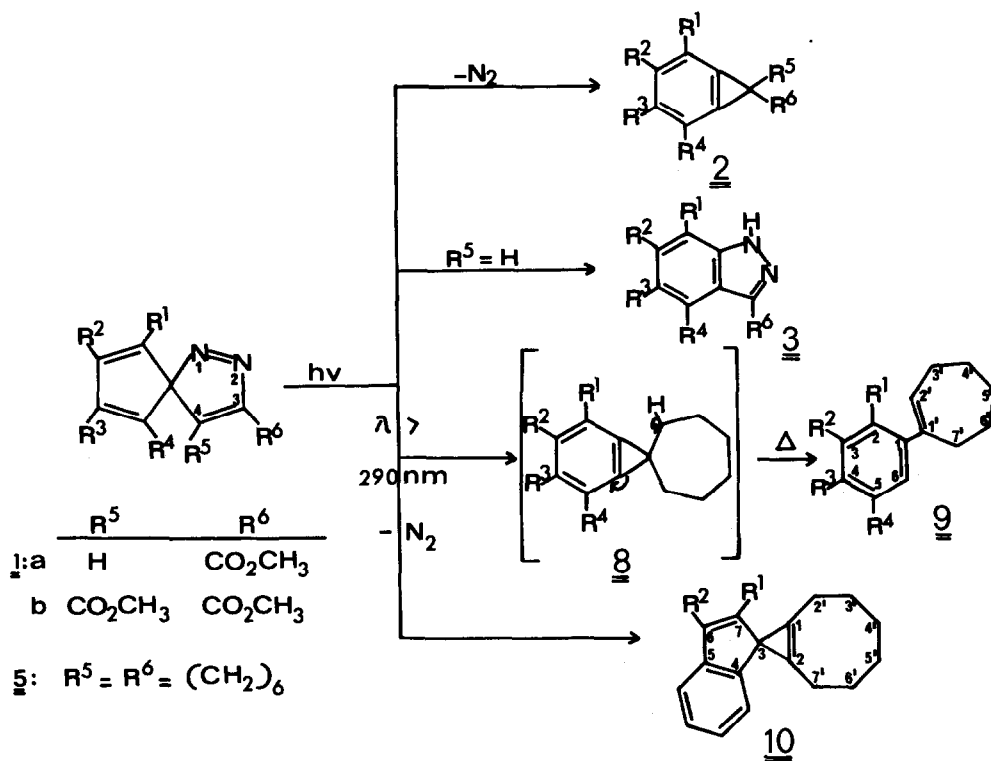
Fachbereich 14, Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität des Saarlandes, D 66 Saarbrücken, Germany

(Received in Germany 27 June 1974; received in UK for publication 12 July 1974)

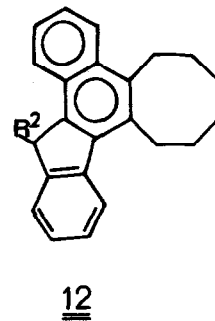
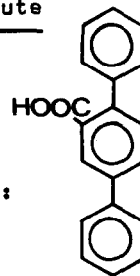
Die Photofragmentierung von Diaza-[2.2]-spirenen 1 liefert - im Fall von $R^5=R^6=$ Alkoxy-carbonyl - in einer neuen Synthesereaktion Benzocyclopropene in sehr guten Ausbeuten ¹⁾. Diese elegante Methode ist jedoch auf 3.4-disubstituierte Diaza-[2.2]-spirene beschränkt. Das Mono-alkoxy-carbonyl-Derivat von 1 ergab bei der Belichtung das Azaindol 3 ²⁾. Dibenzo-diaza-[2.2]-spirene werden in einer anderen Reaktion zu [1.2]-Spirenen 4 photofragmentiert ³⁾. Eine Verallgemeinerung der Reaktion 1 → 2 wäre, in Anbetracht des grossen Interesses des Benzocyclopropene in theoretischer wie auch praktischer Hinsicht zur Zeit finden ⁴⁾, äusserst wertvoll. Derartige Untersuchungen sowie eine Studie des Substituenteneinflusses auf die Photofragmentierung von 1 scheiterten bis jetzt an der breiteren Zugänglichkeit der Spirene vom Typ 1 ²⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Photofragmentierung der neuartigen bicyclischen Diaza-[2.2]-spirene vom Typ 5 berichtet werden. Die Spirene 5 stellen die ersten Vertreter dieser Reihe dar. Sie tragen in 3.4-Stellung keine Substituenten, die π -Elektronen enthalten, sondern nur Alkylsubstituenten und können in einfacher Weise durch 1.3-dipolare Cycloaddition aus substituierten Diazocyclopentadienen (6) und Cyclooctin (7) synthetisiert werden ⁵⁾.

Die Photolyse der Diaza-[2.2]-spirene 5a-g wurde mit Hg-Hochdrucklampen (Pyrex-Filter) in Benzol vorgenommen. Chromatographie oder fraktionierte Kristallisation des Photolysates ergab schliesslich bei 5a das Cycloheptenyl-terphenyl 9a. 9a: Fp = 100-102°C, IR: 2970, 2800, 1590, 1470, 1445, 855, 835, 755,



	R^1	R^2	R^3	R^4	% Ausbeute
					an $\underline{9}$:
a	C_6H_5	H	H	C_6H_5	70
b	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	*)
					an $\underline{10}$:
c	C_6H_5	C_6H_5	Benzo-anneland		59
d	C_6H_5	p-Cl- C_6H_4	Benzo-anneland		71
e	C_6H_5	p- CH_3 - C_6H_4	Benzo-anneland		57



*) Das NMR-Spektrum des Rohgemisches deutet auf eine symmetrische Struktur vom Typ $\underline{9}$ hin, die bei Aufarbeitung ein nichttrennbares Produktgemisch ergab.

700 cm^{-1} , konnte vorwiegend mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert werden. Im ^1H -NMR tritt bei τ 4.00 ein Triplett ($^3J = 6\text{ Hz}$) für das 2'H auf, [$\tau = 1.9\text{--}2.8$ (C_6H_5), $7.6\text{--}9.0$ (CH_2) ppm]. Das Protonenverhältnis ist in

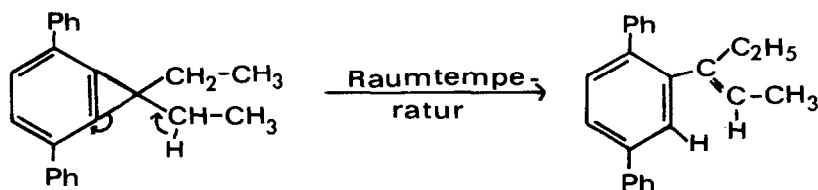
Übereinstimmung mit der Strukturformel. Im CMR-Spektrum sprechen die 5 verschiedenen Resonanzen für aliphatische C-Atome eindeutig für die Struktur 9a. CMR: δ = 26.4 (C-6'), 26.8 (C-5'), 29.1 (C-4'), 32.3 (C-3'), 35.0 (C-7'); 125.2 (C-2'), 146.4 (C-1'). MS: m/e = 324 (90%, M⁺), 267 (100%, M⁺-C₄H₉). Die Struktur von 9a wurde durch Chromsäure-abbau zu der bekannten p-Terphenyl-2'-carbonsäure 11 gestützt ⁴⁾.

Bei der Bestrahlung von 5c-e waren überraschenderweise die bicyclischen [1.2]-Spirene 10c-e entstanden. Charakteristisch für 10 sind vor allem die Cyclopropenbanden im IR, bei 10c: 1885, 10d: 1905, 10e: 1887 cm⁻¹; 10c: m/e = 374 (100%). Die ¹H-NMR-Spektren deuten auf eine symmetrische Struktur hin, die im Einklang mit 10 steht. 10c: τ 2.3-3.1 (C₆H₅), 7.60 und 8.30 (br. s, CH₂) im Verhältnis 14 : 4 : 8. Auch das CMR-Spektrum spiegelt die hohe Symmetrie von 10c wieder; hervorzuheben ist ausserdem das Signal des Spiro-C-Atoms (C-3) bei δ = 46.9 ppm [δ = 25.4 (C-4', 5'), 25.6 (C-3', 6'), 27.4 (C-2', 7') und 119.4 (C-1,2)]. Eine weitere Stütze für die Konstitutionsermittlung stellt die Thermolyse von 10c, d zu den entsprechenden Benzindenen 12 dar ⁶⁾.

Die Bildung von 9 bzw. 10 weist auf einen drastischen Einfluss der Substituenten auf den Verlauf der Photofragmentierung von 5 hin.

Ist der Cyclopentadienring nur phenylsubstituiert wie in 5a, b dann erfolgt - wie im Fall der Alkoxy-carbonylsubstituenten - 1.5-sigmatrope Umlagerung und anschliessende Photofragmentierung zu den Benzocyclopropenen 7 bzw. 8. (Der genaue Mechanismus der photochemischen Benzocyclopropen-Bildung ist in l.c. ¹⁾ wiedergegeben). Der Cycloheptanring, oder mit anderen Worten, zwei Alkylsubstituenten stabilisieren das intermediär auftretende 8 nicht mehr in ausreichender Weise. Dass 8 als Zwischenstufe überhaupt gebildet wird, kann durch das ¹H-NMR-Spektrum des Rohgemisches nachgewiesen werden. Nach Filtration des Photolysates von 5a über Kieselgel war das Verhältnis 2'H (τ = 4.00 ppm) in 9a zu CH₂ (τ = 1.9-2.8 ppm) 0.59 : 10; nach 2 Tagen bei Raumtemperatur: 0.75 : 10; nach 3 Tagen bei Raumtemperatur: 0.84 : 10. Diese Zunahme des 2'-Methinprotons führen wir auf das thermisch labile Spiro-benzo-cyclopropen 8 zurück, das sich schon bei Raumtemperatur unter α -H-Transfer in 9a umlagert. Analoge Umlagerungen wurden bei Alkyl-benzocyclopropenen beobachtet ^{4,7)}. Arbeiten zur Synthe-

se von stabilen Spiro-benzocyclopropenen die zur interessanten Klasse hochgespannter Moleküle gehören, sind bei uns zur Zeit im Gange.



Wird in den Cyclopentadienring jedoch eine Benzogruppe eingebaut (5c-e), dann unterbleibt die [1.5]-sigmatrope Umlagerung und es findet eine direkte Photofragmentierung des Pyrazolrings statt ³⁾, wobei die bicyclischen [1.2]-Spirene 10 entstehen.

Durch geeignete Wahl der Substituenten bei der Photofragmentierung von Diaza-[2.2]-spirenen im Cyclopentadien- wie auch im Pyrazolring ist es möglich, in gezielter Weise eine Reihe interessanter Produkte zu synthetisieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung. A.C. Ranade ist der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1) H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber., **103**, 1334 (1970), Angew. Chem., **81**, 426 (1969), Angew. Chem. Int. Ed., **8**, 446 (1969).
- 2) H. Dürr und R. Sergio, Chem. Ber., **107**, 2027 (1974).
- 3) H. Dürr und W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 4) B. Halton, Chem. Rev., **73**, 113 (1973); B. Halton und I.P. Milson, Chem. Commun., **1971**, 814.
- 5) H. Dürr, A.C. Ranade und I. Halberstadt, Synthese, im Druck.
- 6) H. Dürr, L. Schrader und H. Seidl, Chem. Ber., **104**, 391 (1971).
- 7) vgl. hierzu: G.L. Closs, L.R. Kaplan und V.I. Bendall, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 3376 (1967).