

SYNTHESE VON 1,5-DIAZA-BICYCLO[3.3.0]OCTA-2,6-DIENEN UND DEREN  
VALENZISOMEREN 5,6-DIAZA-DECA-2,4,6,8-TETRAENEN<sup>1)</sup>

Klaus Burger\*, Helmut Schickaneder und Willy Thenn

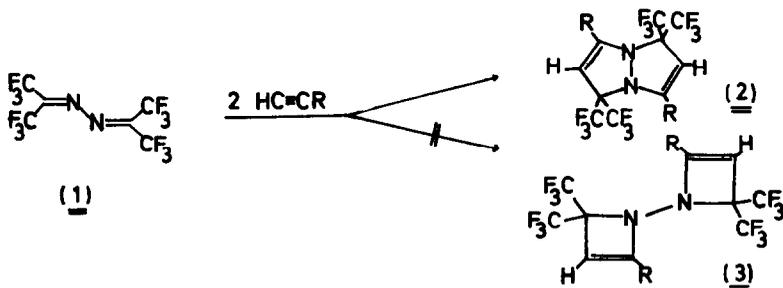
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

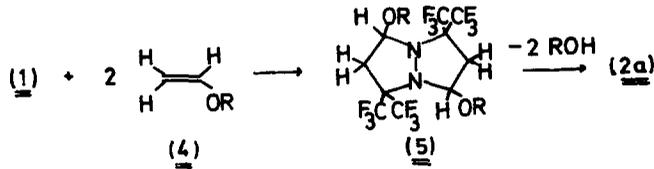
8 München 2, Arcisstraße 21

(Received in Germany 27 January 1975; received in UK for publication 19 February 1975)

Hexafluoracetonazin (1)<sup>2,3)</sup> reagiert mit terminalen Olefinen im Mol-  
verhältnis 1:2 unter Bildung von 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]octanen<sup>4,5)</sup>. Dieser  
Reaktionstyp (1,3-2,4 Cycloaddition) wird als "criss-cross"-Cycloaddition be-  
zeichnet<sup>6)</sup>. Die dabei durchlaufene 1:1 Zwischenstufe ist ein Azomethinimin<sup>7,8)</sup>.  
Die Isolierbarkeit der 1,3-dipolaren Spezies macht die gemischte "criss-cross"-  
Cycloaddition<sup>5,9)</sup> und damit u.a. einen einfachen Zugang zu 1,5-Diaza-bicyclo-  
[3.3.0]oct-2-enen möglich. Die Synthese von 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]octa-2,6-  
dienen nach diesem Reaktionsprinzip gelang unseres Wissens bisher noch nicht.  
Die kürzlich einem, aus Hexafluoracetonazin (1) und Acetylen bei 170°C erhal-  
tenen, 1:2 Addukt<sup>4)</sup> zugeschriebene Struktur (2) erwies sich als nicht korrekt.

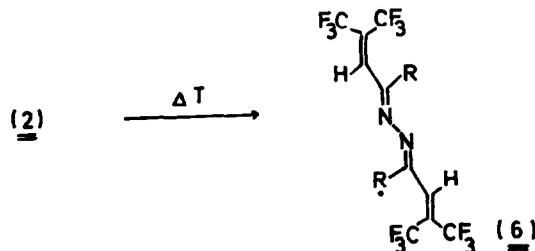
Hexafluoracetonazin (1) nimmt bei mehrwöchigem Schütteln im Einschluß-  
rohr bereits bei Raumtemperatur zwei Äquivalente Acetylen bzw. Phenylacetylen  
auf und liefert die Verbindungen (2a) bzw. (2b). Zum gleichen Produkt (2a) ge-  
langt man auch durch Umsetzung von (1) mit Enolathern vom Typ (4) bei 0°C und  
nachfolgender Abspaltung von 2 Mol Alkohol.





Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{TMS-O}$ ) weist für (2a) lediglich zwei Signale für Vinylprotonen bei 4.92 und 6.70 ppm auf. Die Kopplungskonstante ( $^3J = 4.2$  Hz) liegt in einem Bereich, der auf eine in einem Fünfring befindliche  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung schließen läßt<sup>10</sup>). Die chemische Verschiebung wie auch die Kopplungskonstante sind nahezu identisch mit den Werten, die für ein [3+2]-Cycloaddukt aus 2-[3,3-Bis(trifluormethyl)-1H<sup>+</sup>-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid<sup>8</sup>) und Acetylen erhalten werden<sup>11</sup>) [ 4.88 (d, 4.2 Hz) 2H und 6.72 ppm (d, 4.2 Hz) 2H]. Für (2b) ist neben den Aromatenprotonen bei 7.30-7.60 ppm nur ein Singulett bei 4.91 ppm vorhanden. Die  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren zeigen für die Verbindungen (2) jeweils nur ein Signal und beweisen die magnetische Äquivalenz der vier im System befindlichen Trifluormethylgruppen. Diese Befunde sprechen für die Konstitution eines "criss-cross"-Cycloadduktes im Sinne von Formel (2) für die bei tiefen Temperaturen erhaltenen 1:2 Addukte, zumal das Fehlen eines Fragmentions  $m/e = [M/2]^+$  in den Massenspektren eine Struktur wie (3) sehr unwahrscheinlich macht.

Die Verbindungen (2) sind nicht thermisch stabil. (2a) erfährt ab  $100^\circ\text{C}$ , (2b) im Schmelzbereich eine Ringöffnung zu den gelb gefärbten Polymeren (6a bzw. 6b). Die Struktur ergibt sich eindeutig aus den spektralen Daten.



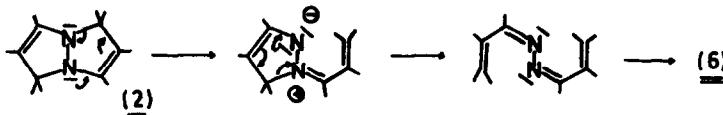
Die IR-Absorptionen liegen bei 1660 und 1595  $\text{cm}^{-1}$  (6a) sowie bei 1680, 1597 und 1568  $\text{cm}^{-1}$  (6b). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Signale der Vinylprotonen für (6a) bei 7.30 und 8.42 ppm auf, die Kopplungskonstante  $^3J_{\text{HH}}$  liegt mit 10.0 Hz in einem für das Strukturelement  typischen Bereich<sup>12)</sup>. Bei (6b) wird das Signal des Vinylprotons durch das der Aromatenprotonen (7.30–7.90 ppm) überlagert. Das Auftreten des Fragmentions  $m/e = 163$  im massenspektrometrischen Zerfall sowie die  $^{19}\text{F-NMR}$ -Daten, es sind jeweils zwei Quartetts [bei -12.45 ( $^4J_{\text{FF}} = 6.5$  Hz) und -19.70 ( $^4J_{\text{FF}} = 6.5$  Hz)] für (6a) sowie [bei -14.65 ( $^4J_{\text{FF}} = 6.5$  Hz) und -16.80 ppm ( $^4J_{\text{FF}} = 6.5$  Hz)<sup>13)</sup>] für (6b) zu beobachten, sprechen für das Vorliegen der Funktion  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ -<sup>14,15)</sup> im Molekül (6). Für einen symmetrischen Aufbau des Polyens spricht das stets auftretende Bruchstück  $m/e = [M/2]^+$ . Die Umwandlung (2)  $\rightarrow$  (6) gelingt auch photochemisch.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2) und (6)

Verb.	R	Schmp. bzw. Sdp./Torr	Ausb. (%)	IR <sup>x)</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
( <u>2a</u> )	H	54°C	83	1612 <sup>a)</sup>
( <u>2b</u> )	$\text{C}_6\text{H}_5$	142°C	46	1647 <sup>a)</sup>
( <u>6a</u> )	H	76°C/12	91	1660, 1595 <sup>b)</sup>
( <u>6b</u> )	$\text{C}_6\text{H}_5$	133°C	98	1680, 1597, 1568 <sup>a)</sup>

x) Aufnahmen mit dem Perkin-Elmer-Gerat Infracord in  $\text{KBr}^{\text{a)}}$  bzw. als Film<sup>b)</sup>.

Die Reaktion kann man formal in zwei pericyclische Prozesse zerlegen. Eine Folge zweier elektrocyclischer Ringöffnungen von Funfringheterocyclen<sup>16-18)</sup> wäre eine mögliche mechanistische Deutung. Das carbobicyclische Analogon zu (2) ist bis 450°C stabil<sup>19)</sup>.



Die vorliegenden Ergebnisse beweisen, daß die Autoren<sup>4)</sup> bei der Umsetzung von (1) mit Acetylen bei 170°C niemals Verbindung (2a), sondern, entsprechend der hohen angewandten Reaktionstemperatur, nur das Valenzisomere (6a) hergestellt haben konnten.

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- 1) Reaktionen mit Hexafluoracetonazin, 8. Mitteilung.- 7. Mitteilung:  
K. Burger, W. Thenn und H. Schickaneder, J. Fluorine Chem. im Druck.
- 2) W.J. Middleton und C.G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).
- 3) K. Burger, J. Fehn und W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 502 (1973).
- 4) T.P. Forshaw und A.E. Tipping, J. Chem. Soc. C 1971, 2404.
- 5) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. im Druck.
- 6) J.R. Bailey und N.H. Moore, J. Amer. Chem. Soc. 39, 279 (1917); J.R. Bailey und A.T. McPherson, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1322 (1917).
- 7) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).
- 8) A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, Angew. Chem. 86, 482 (1974), Angew. Chem. internat. Edit. 13, 475 (1974).
- 9) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh und H. Schickaneder, Angew. Chem. 86, 484 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 477 (1974).
- 10) H. Gunther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 116.
- 11) K. Burger und H. Schickaneder, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12) R.T. Hobgood jr. und J.H. Goldstein, J. molec. Spectr. 12, 76 (1964).
- 13) Aufgenommen mit dem Gerät Jeol C 60 HL, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , Trifluoressigsäure = 0.
- 14) V.A. Pattison, J. Org. Chem. 35, 2096 (1970).
- 15) W.J. Middleton, J. Org. Chem. 30, 1307 (1965).
- 16) J. Elguero, Bull. Soc. chim. France 1971, 1925.
- 17) R. Huisgen, E. Funke, F.C. Schaefer und R. Knorr, Angew. Chem. 79, 321 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 367 (1967).
- 18) R.M. Moriarty und R. Mukherjee, Tetrahedron Lett. 1969, 4627.
- 19) J.E. Baldwin und M.S. Kaplan, Chem. Commun. 1969, 1354.