

ZUR UMWANDLUNG VON 2,3-DIAZABICYCLO[3.1.0]HEX-2-ENEN IN 1,3-BUTADIENE

W. Welter und M. Regitz *

Fachbereich Chemie der Universität, Pfaffenbergstrasse, 6750 Kaiserslautern (Deutschland)

(Received in Germany 27 February 1976; received in UK for publication 22 March 1976)

Photolyse und Thermolyse von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen (2,3,4), die unter N_2 -Verlust bis zu 1,3-Butadienen führen können, verdienen vor allem Interesse im Hinblick auf die für diesen Prozeß möglichen Diazoalkan-, Carben- und Bicyclo[1.1.0]butan-Zwischenstufen, wobei sich naturgemäß die zwei-bindigen Kohlenstoffabkömmlinge einem direkten Nachweis entziehen. Die vorliegende Arbeit geht auf diese Fragen für die aus den 1-Cyclopropenylphosphonsäure-dimethylestern 1a und b (5) und Diazodiphenylmethan erhaltenen Cycloaddukte 2a und b ein, deren Konstitution analytisch und spektroskopisch abgesichert ist.

2a: 81%; Schmp. 118°C; IR(KBr): 1262 cm^{-1} (PO); 1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.41(s, CH_3 -endo); 1.58(s, CH_3 -exo); 2.64(d, $^3J_{P,H}$ =8.5Hz, CH-5 Ring); 3.58(d, $^3J_{P,H}$ =11.0Hz, OCH_3); 3.93(d, $^3J_{P,H}$ =11.0Hz, OCH_3); 7.00-7.80(m, CH-aromat.).

2b: 84%; Schmp. 128°C; IR(KBr): 1254, 1262 cm^{-1} (PO); 1H -NMR($CDCl_3$): δ =0.32(d, $^4J_{P,H}$ =1.5Hz, CH_3 -endo); 1.20(s, CH_3 -t-Butyl); 3.02(d, $^3J_{P,H}$ =10.5Hz, CH-5 Ring); 3.45(d, $^3J_{P,H}$ =11.0Hz, OCH_3); 3.97(d, $^3J_{P,H}$ =11.0Hz, OCH_3); 7.10-7.85(m, CH-aromat.).

A. Photolyse der Diazabicyclohexene 2a und b

Die Bestrahlung der Diazabicyclohexene 2a und b in Benzol mit Licht der Wellenlänge 350 nm führt zunächst zu den Allyl-phosphoryl-diazoalkanen 3a und b, ohne daß sich deren partielle Zersetzung zu den Bicyclo[1.1.0]butanen 5a und b unterdrücken läßt; der Bildung der winkelgespannten Kohlenwasserstoffe gehen zweifellos die Carben-Zwischenstufen 4a und b voraus (7). Das Produktverhältnis 3:5 ist erwartungsgemäß sehr stark zeitabhängig; bei genügend langer Bestrahlungsdauer verschiebt es sich völlig zugunsten von 5. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt in diesen sowie in allen weiteren Fällen durch Säulenchromatographie an Kieselgel Woelm, 0.05-0.2mm mit Essigsäure-äthylester als Fließmittel. IR- und 1H -NMR-Spektren sowohl der Diazoalkane als auch der Bicyclo[1.1.0]butane harmonieren mit den vorgesehenen Strukturen.

- 3a: gelbes Öl; IR(Film): 2080(CN₂), 1264cm⁻¹(PO); ¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.20(s,CH₃); 3.63(d,³J_{P,H}=11.5 Hz,OCH₃); 6.11(s,CH-olefin.); 7.15-7.45(m,CH-aromat.).
- 3b: gelbes Öl; IR(Film): 2080(CN₂), 1273cm⁻¹(PO); ¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.10(s,CH₃); 3.52(d,³J_{P,H}=11.5 Hz,OCH₃); 3.63(d,³J_{P,H}=11.5Hz,OCH₃); 6.40(s,CH-olefin.); 7.15-7.40(m,CH-aromat.).
- 5a Schmp.76°C; IR(KBr): 1256cm⁻¹(PO); ¹H-NMR(CDCl₃): δ=0.60(d,⁴J_{P,H}=1.5Hz,CH₃-trans zu PO); 1.38 (s,CH₃-cis zu PO); 3.30(d,³J_{P,H}=25.0Hz,CH-Bicyclobutan); 3.22(d,³J_{P,H}=11.0Hz,OCH₃); 3.63(d,³J_{P,H}=11.0Hz,OCH₃); 7.00-7.70(m,CH-aromat.).
- 5b: Schmp.125°C; IR(KBr): 1244cm⁻¹(PO); ¹H-NMR(CDCl₃): δ=0.63(d,⁴J_{P,H}=2.0Hz,CH₃); 1.15(s,CH₃-t-Butyl); 3.75(d,³J_{P,H}=23.0Hz,CH-Bicyclobutan); 3.05(d,³J_{P,H}=11.0Hz,OCH₃); 3.67(d,³J_{P,H}=11.0 Hz,OCH₃); 7.00-7.50(m,CH-aromat.).

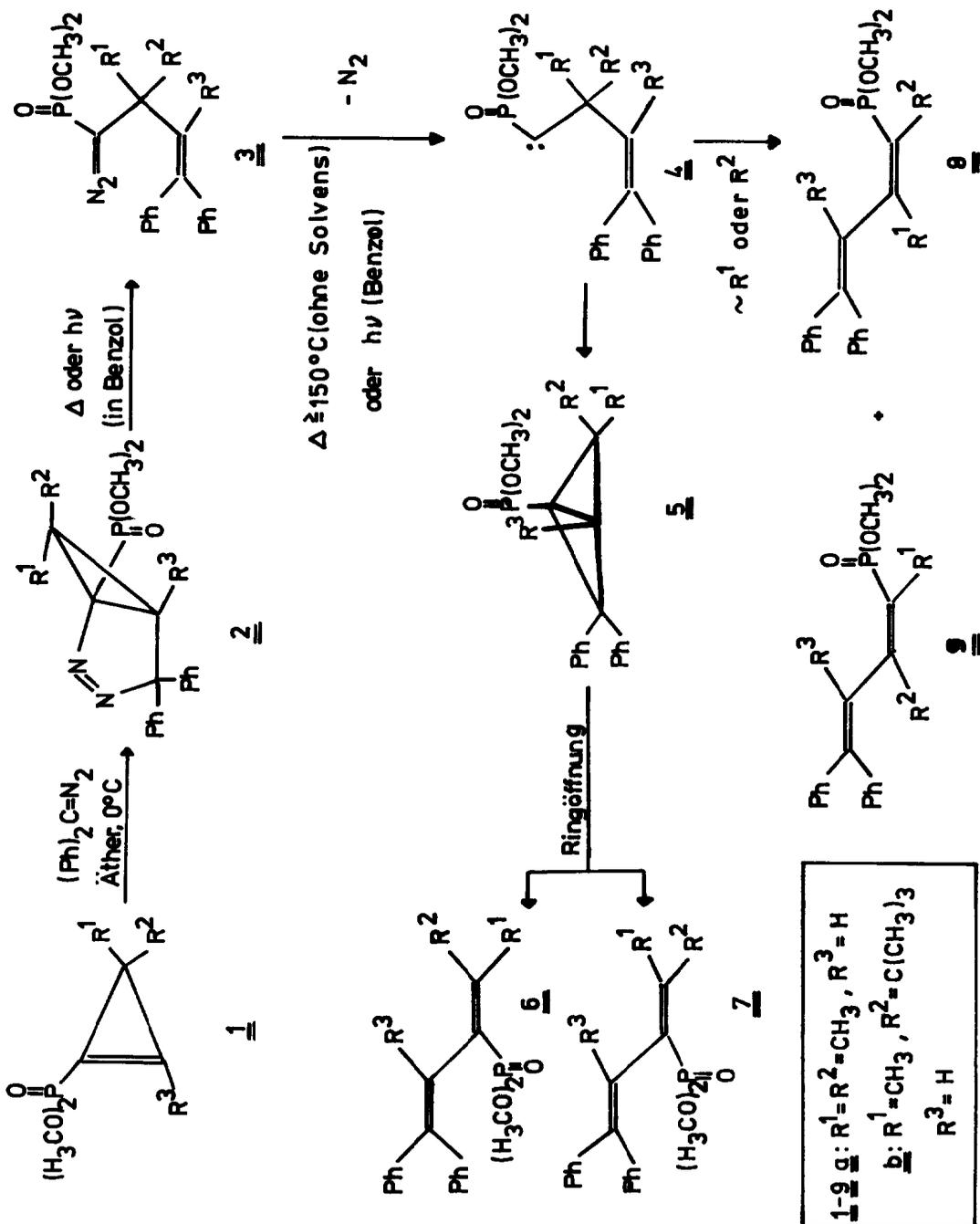
Bemerkenswert ist die hohe photochemische und thermische Resistenz der Bicyclen 5a und b, die selbst bei der Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips, HPK 125W, Duran-50-Filter) oder beim Erhitzen bis zum Schmelzen die Isomerisierung zu 1.3-Butadienen (6-9) verweigern [im Gegensatz hierzu s. Lit.(2)]. Hingewiesen sei auf die erwartet große cis-Kopplung der brückenständigen Substituenten in 5a und b (6).

Im Gegensatz hierzu liefert die Benzophenon-sensibilisierte Photolyse (Philips, HPK 125W, Duran-50-Filter) von 2a und b ausschließlich und quantitativ die 1.3-Butadiene 6a bzw. 6b (spektroskopische Daten s. unter B) wobei die Bicyclo[1.1.0]butane 5a und b nach Unterbrechung der Reaktion durch ¹H-NMR-Spektroskopie sicher als Intermediate nachgewiesen werden können. Die doppelte photochemische Ringöffnung 5 → 6 kann als symmetrieerlaubter Synchronprozeß aufgefaßt werden (8).

B. Thermolyse der Diazabicyclohexene 2a und b

In siedendem Benzol beobachtet man nahezu quantitativ elektrocyclische Ringöffnung der Diazabicyclohexene 2a und b zu den bereits erwähnten Diazoisomeren 3a und b. Erst bei Temperaturen $\geq 150^\circ\text{C}$ tritt Stickstoffentwicklung und als deren Folge die Bildung der 1.3-Butadiene 6a, 6b, 9a, 9b ein. Für deren überwiegend durch ¹H-NMR-Spektroskopie getroffene Strukturzuordnung ist vor allem die sich aus der Stellung der CH₃-Gruppen zum PO(OCH₃)₂-Rest ergebende Größe der P/H-Kopplung entscheidend. Der Übergang von der cis- zur trans-Anordnung beider Gruppen ist zudem mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Methylsignale verbunden.

- 6a: (= 7a); 71%; farbloses Öl; ¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.52(dd,⁴J_{P,H}=2.5Hz,⁵J_{H,H}=1.5Hz,CH₃-olefin.); 1.97 (dd,⁴J_{P,H}=3.5Hz,⁵J_{H,H}=2.0Hz,CH₃-olefin.); 3.65(d,³J_{P,H}=11.0Hz,OCH₃); 6.35(m,CH-olefin.); 7.22(m,CH-aromat.).
- 6b: 75%; Schmp.84°C; ¹H-NMR(CDCl₃): δ=1.03(s,CH₃-t-Butyl); 2.07(dd,⁴J_{P,H}=3.5Hz,⁵J_{H,H}=2.0Hz,CH₃-olefin.); 3.5(d,³J_{P,H}=11.0Hz,OCH₃); 6.48(dq,³J_{P,H}=8.5Hz,⁵J_{H,H}=2.0Hz,CH-olefin.); 7.15-7.45 (m,CH-aromat.).
- 7b: 5%; farbloses Öl; ¹H-NMR(CDCl₃): δ=0.83(s,CH₃-t-Butyl); 1.38(dd,⁴J_{P,H}=3.0Hz,⁵J_{H,H}=1.0Hz,CH₃-olefin.); 3.43(d,³J_{P,H}=11.0Hz,OCH₃); 5.95(dq,³J_{P,H}=4.5Hz,⁵J_{H,H}=1.0Hz,CH-olefin.); 7.00-7.40 (m,CH-aromat.).



8a: (=9a); 21%; farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=1.47(\text{m}, \text{CH}_3\text{-olefin.})$; $1.85(\text{ddd}, ^4\text{J}_{\text{P,H}}=14.0\text{Hz}, ^5\text{J}_{\text{H,H}}=1.5\text{Hz}, ^5\text{J}_{\text{H,H}}=1.5\text{Hz}, \text{CH}_3\text{-olefin.})$; $3.65(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{P,H}}=11.0\text{Hz}, \text{OCH}_3)$; $7.10\text{--}7.50(\text{m}, \text{CH-arat.})$.

8b: 11%; Schmp. 110°C ; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=1.13(\text{s}, \text{CH-t-Butyl})$; $1.67(\text{dd}, ^4\text{J}_{\text{P,H}}=2.5\text{Hz}, ^5\text{J}_{\text{H,H}}=1.0\text{Hz}, \text{CH}_3\text{-olefin.})$; $3.68(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{P,H}}=11.0\text{Hz}, \text{OCH}_3)$; $6.48(\text{dq}, ^4\text{J}_{\text{P,H}}=5.0\text{Hz}, ^5\text{J}_{\text{H,H}}=1.0\text{Hz}, \text{CH-olefin.})$; $7.15\text{--}7.45(\text{m}, \text{CH-arat.})$.

9b: 5%; farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=1.03(\text{s}, \text{CH}_3\text{-t-Butyl})$; $2.03(\text{dd}, ^3\text{J}_{\text{P,H}}=16.0\text{Hz}, ^5\text{J}_{\text{H,H}}=2.5\text{Hz}, \text{CH}_3\text{-olefin.})$; $2.58(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{P,H}}=11.0\text{Hz}, \text{OCH}_3)$; $6.70(\text{m}, \text{CH-olefin.})$; $7.00\text{--}7.50(\text{m}, \text{CH-arat.})$.

Verzweigungspunkt der Reaktion sollten die Carbene 4a und b sein. Zum einen darf man annehmen, daß sie intramolekulare Cyclopropanierung zu den Bicyclen 5a und b eingehen, die dann thermisch zu den 1.3-Butadienen 6a (=7a), 6b und 7b isomerisieren. Die Bicyclobutane lassen sich bei der Unterbrechung der Reaktion wie zuvor $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Zum anderen dürften sich 4a und 4b durch naheliegende 1,2-Verschiebung der Reste R^1 oder R^2 in die Butadiene 8a (=9a), 8b und 9b umwandeln. Das differenzierte Verhalten der Carbene 4 bei Photolyse und Thermolyse könnte auf deren unterschiedlicher Multiplizität beruhen und bedarf weiterer Klärung.

Die zuvor beschriebene, von den Cyclopropenen 1 bzw. den Bicyclo[3.1.0]hex-2-enen 3 ausgehende und bei den 1.3-Butadienen endende Reaktionsfolge ist bezüglich der Diazo- und Bicyclobutan-Zwischenstufen (3 bzw. 5) gesichert; gegen das intermediäre Auftreten von Carbenen (4) gibt es keine plausiblen Einwände. Die Annahme weiterer Zwischenstufen ist nach dem derzeitigen Wissensstand nicht notwendig.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

L i t e r a t u r

- (1) 12. Mitteilung über Carbene; 11. Mitteilung: W. Illger, G. Maas und M. Regitz, J. C. S. Chem. Commun. 1976, im Druck.
- (2) M. Franck-Neumann und D. Martina und C. Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. 1975, 1763.
- (3) D. F. Eaton, R. G. Bergman und G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1351 (1972).
- (4) P. G. Gassmann und W. G. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc. 95, 980 (1973).
- (5) A. Hartmann, W. Welter und M. Regitz, Tetrahedron Lett. 1974, 1825.
- (6) H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. 105, 3357 (1972).
- (7) W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 332, Academic Press, New York 1971.
- (8) N. Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, 1. Aufl., S. 225, Verlag Chemie, Weinheim 1972.