

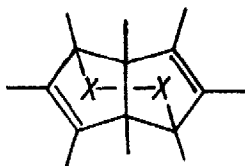
CYCLOADDITIONEN VON N-PHENYLTRIAZOLINDION AN  
1,5-DIALKYLSUBSTITUIERTE SEMIBULLVALENE

R. Askani<sup>†</sup>, R. Kirsten und B. Dugall

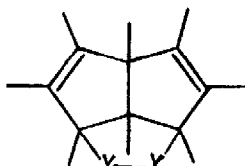
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14, Justus Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

(Received in Germany 26 August 1976; received in UK for publication 13 September 1976)

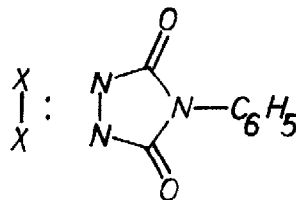
Bei der Reaktion von N-Phenyltriazolindion (NPTD) mit Octamethylsemibullvalen erhielten W.T. Borden und Mitarbeiter<sup>1</sup> sowohl das einer "symmetrie-erlaubten" Cycloaddition entsprechende Dihydrodiazalumibullvalen 1 als auch das Dihydrodiazatriquinacen 2, dessen einstufige Bildung aus den Komponenten "symmetrie-verboten" ist.



1

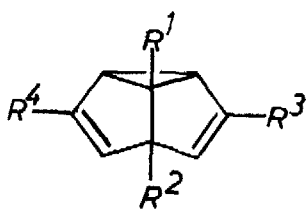
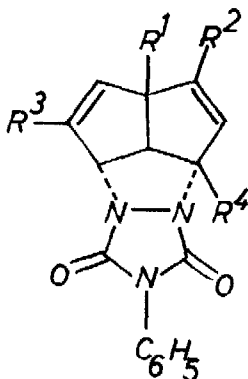


2

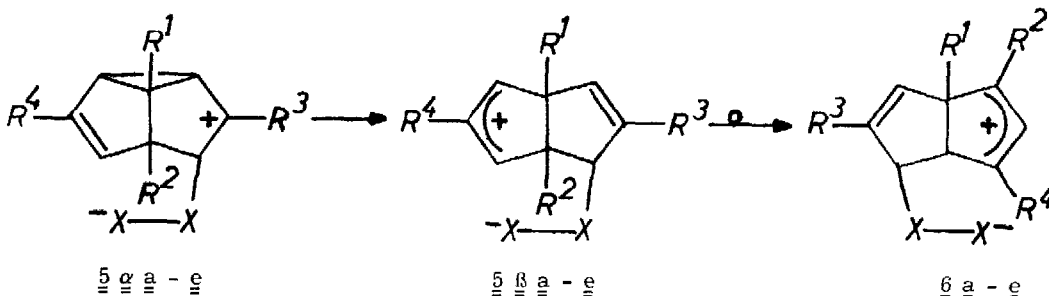
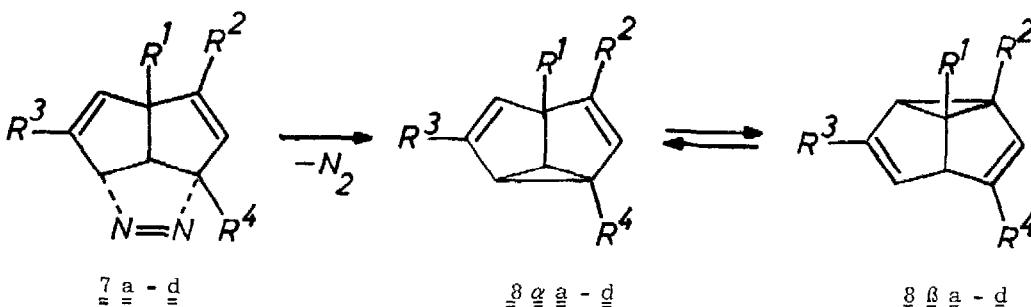


Im Gegensatz hierzu liefern die Semibullvalene 3 a - d<sup>2</sup> mit NPTD in jeweils einheitlicher Reaktion nur Addukte, welche sich von Dihydrodiazatriquinacen ableiten. Diesen kommen die Strukturen 4 a - d zu, d. h. die Cycloaddition ist von einer Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts begleitet. Dieser Befund spricht für einen mehrstufigen Reaktionsverlauf mit den Zwitterionen 5 - 6 als Zwischenprodukte<sup>3</sup>, wie er bereits für die Bildung von 1 und 2 angenommen wurde.<sup>1</sup> Als treibende Kraft für die Umlagerung hat man die im Vergleich zu 5 größere Stabilität der Zwitterionen 6 anzusehen (bedingt durch R<sup>2</sup>). Im Einklang mit diesem Mechanismus ist die Reaktion von 3 b, welche nur zu 4 b und nicht zu 4 e führt (5 a b stabiler als 5 c e).

Die Konstitution der Addukte 4 a - d<sup>4,5</sup> ergibt sich sowohl aus deren spektralen Daten, insbesondere den NMR-Werten, als auch aus deren weiteren Umsetzungen. So liefern diese nach der alkalischen decarboxylierenden Verseifung und Oxidation<sup>6</sup> die Diazatriquinacene 7 a - d, welche neben den spektroskopischen Daten durch ihre Thermolyseprodukte charak-

3 a - d4 a - e

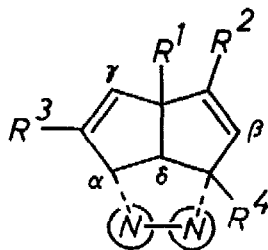
- a:  $R^1, R^2 = \text{CH}_3$ ;  $R^3, R^4 = \text{H}$   
 b:  $R^1, R^2, R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^4 = \text{H}$   
 c:  $R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{CH}_3$   
 d:  $R^1-R^2 = (\text{CH}_2)_4$ ;  $R^3, R^4 = \text{H}$   
 e:  $R^1, R^2, R^4 = \text{CH}_3$ ;  $R^3 = \text{H}$

5 a - e5 b a - e5 c a - e7 a - d8 a a - d8 b a - d

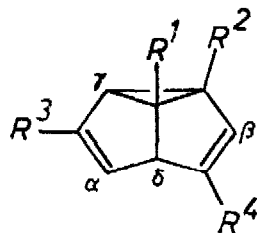
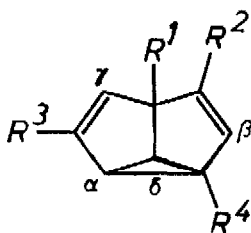
terisiert wurden. Da eine thermische einstufige Stickstoffeliminierung von 7 zu Semibullvalenen eine "symmetrie-verbotene" Cycloreversion darstellt, sind die Azoverbindungen 7 a - d relativ stabil<sup>7</sup> und verlieren den Stickstoff mit meßbarer Geschwindigkeit erst bei Temperaturen ab ca. +80°C unter ausschließlicher Bildung von 8 a - d.<sup>5</sup> Einen weiteren Beweis für die Struktur der Cycloaddukte 4 a - d stellt in diesem Zusammenhang das aus 7 d dargestellte Semibullvalen 8 d dar. Dieses erwies sich als identisch mit einer von L. A. Paquette und Mitarbeitern auf einem unabhängigen Wege erhaltenen Verbindung, welcher

NMR-Daten ( $\tau$ -Werte, TMS innerer Standard)

in Deuteriochloroform



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	H <sup><math>\alpha</math></sup>	H <sup><math>\beta</math></sup>	H <sup><math>\gamma</math></sup>	H <sup><math>\delta</math></sup>
<u>4</u> <u>a</u>	8.75 s	8.28 t 1.5 Hz	4.20 d d 6; 1.5 Hz		4.90 br t 9 Hz (2 H)	4.57 m	3.97 br d 6 Hz	6.32 t 9 Hz
<u>4</u> <u>b</u>	8.73 s	8.25 t 1.5 Hz	8.17 m		4.93 br d 9 Hz	4.62 m	4.40 m	6.25 t 9 Hz
<u>4</u> <u>c</u>	8.73 s	8.28 d 1.5 Hz	8.06 t 1 Hz		4.97 br d 9 Hz	4.52 q 1.5 Hz	4.34 m	6.62 d 9 Hz
<u>4</u> <u>d</u>	7.30 - 8.80 m (8 H)		4.17 dd 5.5; 2 Hz		4.96 br t 9 Hz (2 H)	4.60 m	3.67 br d 5.5 Hz	6.32 t 9 Hz
<u>7</u> <u>a</u>	8.71 s	8.38 br s	4.05 dd 5; 3 Hz		4.46 m (3 H)		4.30 dd 5; 1.5 Hz	7.06 t 8.5 Hz
<u>7</u> <u>b</u>	8.77 s	8.41 d 1 Hz	8.00 m		4.54 br d 8.5 Hz (2 H)	4.46 m	4.76 m	7.01 t 8.5 Hz
<u>7</u> <u>c</u>	8.79 s	8.40 d 1.5 Hz	8.03 m	8.05 s	4.51 br d 8 Hz	4.60 m	4.76 m	7.46 d 8 Hz
<u>7</u> <u>d</u>	7.47 - 9.13 m (8 H)		(R <sup>3</sup> , $\gamma$ : 4.02 br s (2 H); R <sup>4</sup> , $\alpha$ , $\beta$ : 4.50 (3 H))					7.07 t 9 Hz

in Pyridin-d<sub>5</sub>

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	H <sup><math>\alpha</math></sup>	H <sup><math>\beta</math></sup>	H <sup><math>\gamma</math></sup>	H <sup><math>\delta</math></sup>
8 <u>a</u>	8.89 s	8.29 d 1 Hz	4.70 dd 4.5; 2.5 Hz		6.69 m (2 H)	5.03 m	5.17 br d 4.5 Hz	7.37 t 5 Hz
8 <u>b</u>	8.89 s	8.31 d 1 Hz	8.36 d 1 Hz		6.90 m (2 H)	4.93 m	5.53 m	7.40 t 5 Hz
8 <u>c</u>	8.99 s	8.53 s	8.32 br s (6H)		5.73 m	5.17 m	7.15 m	7.40 br d 3 Hz

ebenfalls die Struktur  $\underline{\underline{8}} \underline{\underline{d}}$  zugeordnet worden war.<sup>8</sup>

Die NMR-Werte zeigen, daß das Gleichgewicht  $\underline{\underline{8}} \underline{\underline{a}} \rightleftharpoons \underline{\underline{8}} \underline{\underline{b}}$  bei  $\underline{\underline{8}} \underline{\underline{a}}$  und  $\underline{\underline{8}} \underline{\underline{b}}$  vom Isomeren  $\alpha$  bestimmt wird, während bei  $\underline{\underline{8}} \underline{\underline{c}}$  das Isomere  $\beta$  überwiegt. Die Einflüsse der Methylgruppen sind somit qualitativ additiv, wenn man den Befund an den monomethylierten Semibullvalenen zugrunde legt, bei welchen von der Methylgruppe die Doppelbindungsposition gegenüber der Dreiringposition ( $\sim 85\%/36^\circ\text{C}$ ) bevorzugt wird und die Dreiringposition wiederum gegenüber der aliphatischen Brückenkopfposition ( $75\%/36^\circ\text{C}$ ).<sup>9</sup>

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

- 1 Y.C. Toong, W.T. Borden und A. Gold, Tetrahedron Letters 1975, 1549; vgl. R. Askani und M. Wieduwilt, Chem. Ber. 109, 1887 (1976).
- 2 R. Askani, Tetrahedron Letters 1971, 447. Die Darstellung von  $\underline{\underline{3}} \underline{\underline{d}}$  erfolgte analog unter Verwendung von Cyclohexan-1.2-dion. NMR( $\tau$ -Werte,  $\text{CCl}_4$ ): 8.4-8.6 m (8 H), 5.95 m (4 H), 5.02 m (2 H).
- 3 Derzeit läßt sich nicht unterscheiden zwischen einem elektrophilen Angriff des NPTD von der exo-Seite (vgl. Bromierung von Semibullvalenen; L. A. Paquette, G. H. Birnberg, J. Clardy und B. Parkinson, Chem. Commun. 1973, 129; R. Askani und H. Sönmez, Tetrahedron Letters 1973, 1751) und 1.4-Verschiebung unter Retention oder endo-Angriff und einer "symmetrie-erlaubten" 1.4-sigmatropen Reaktion unter Inversion am wandernden Kohlenstoff.
- 4 Darstellung in Aceton bei  $25^\circ\text{C}$ :  $\underline{\underline{4}} \underline{\underline{a}}$  (12%) Schmp.  $165^\circ\text{C}$ ;  $\underline{\underline{4}} \underline{\underline{b}}$  (21%) Schmp.  $179^\circ\text{C}$ ;  $\underline{\underline{4}} \underline{\underline{c}}$  (55%) Schmp. 155-156;  $\underline{\underline{4}} \underline{\underline{d}}$  (12%) Schmp. 134 -  $136^\circ\text{C}$ .
- 5 Die C,H-Analysen bzw. relativen Molekülmassen aus hochaufgelösten Massenspektren stehen in guter Ubereinstimmung mit den theoretischen Werten,  $\underline{\underline{8}} \underline{\underline{c}}$  konnte nur zu etwa 85% rein erhalten werden, da es sich bereits bei  $80^\circ\text{C}$  zu Isomeren mit exo-Methylengruppen umlagert.
- 6 Kupfer(II)chlorid.
- 7 "Orbitalsymmetrie-kontrollierte" Stickstoffeliminierungen unter Beteiligung von C-C-Doppelbindungen treten i. a. bereits  $< 0^\circ\text{C}$  ein. J. A. Berson, Tetrahedron 30, 1639 (1974).
- 8 R. K. Russell, R. E. Wingard und L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7484 (1974).
- 9 D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7465 (1974).