

PHOTOCHEMIE VON AZOVERBINDUNGEN
ZUM MECHANISMUS DER BENZOCYCLOPROPENBILDUNG ¹⁾

Heribert Schmitz, A.C. Ranade und Heinz Dürr*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes
D 6600 Saarbrücken - Germany

(Received in Germany 28 September 1976; received in UK for publication 11 October 1976)

Diaza-spiro[4.4]tetraene oder Diaza[2.2]spirene vom Typ 1 gehören zur Klasse der cis-Azoverbindungen, die nach photochemischer Eliminierung von N₂ zu verschiedenen Produkten führen. Deshalb sind die Diaza[2.2]spirene 1 sowohl in präparativer wie auch in mechanistischer Hinsicht faszinierende Moleküle.

In Abhängigkeit von den Substituenten sowohl am Cyclopentadienring als auch im Pyrazolring können folgende Reaktionen ablaufen:

- 1) Photofragmentierung a) zu den Spirocyclopropenen oder [1.2] Spirenen 2 ⁴⁾
b) zu Benzocyclopropenen 4 ²⁾
c) zu Fulvenyl-cyclopropanen 5 ⁴⁾
- 2) Photoumlagerung zu den Indazolen 6.

In dieser Arbeit beschreiben wir a) den Einfluß der Substituenten auf die Reaktion 1 → 2 bzw. 1 → 4, d.h. das Struktur-Reaktivitätsverhalten von 1, b) die Isolierung der Schlüsselzwischenstufe 3 für die Bildung der Benzocyclopropene 4, c) die Auswirkung der Multiplizität auf die verschiedenen Reaktionstypen.

Die Belichtung von 1 (≥ 290 nm) ist extrem substituentenabhängig:

- a) Estergruppen ($R^5=R^6=CO_2CH_3$) am Pyrazolring führen stets zu Benzo- bzw. Naphthocyclopropenen 4a, f ²⁾.
- b) Alkylreste ($R^5=R^6=-(CH_2)_6-$ im Pyrazolring liefern die neuen Spiro-benzocyclopropene 4b, e, wohingegen eine Benzannelland im Cyclopentadienring das Spirocyclopropen 2d ergibt.
- c) der Einbau eines Elektronenakzeptors ($R^2=4-Cl-Ph$) liefert auch bei dem Diester 1f das entsprechende Spirocyclopropen 2e.

Die kinetische Verfolgung der Benzocyclopropenbildung mit Hilfe der ED-, EDQ-Technik ⁵⁾ weist im Falle von 1b,c auf das Auftreten einer Zwischenstufe hin.

Beim Bestrahlen von 1c mit $\lambda = 313 \text{ nm}$ (Bausch and Lomb-Monochromator) wurde nach sorgfältiger Chromatographie an Kieselgel, dann an Al_2O_3 etwa 10% des Tetraphenyl-spiroindazols 3c vom Schmp. $160-162^\circ$ (unter Zersetzung erhalten). ^1H : $\delta = 7.1-7.4$ und $6.8-7.0$ (m, 20 H), $1.0-2.2$ (m, 12 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 25$ (2C); 29 (2C); 35 (2C); 53 (1C)ppm; MS: 504 (M^+); 476 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$).

Die spektroskopischen Daten von 3c sind eindeutig verschieden von 1c. Allerdings gibt es eine auffallend gute Übereinstimmung der ^{13}C -NMR-Spektren von 4c. Die Belichtung von 3c liefert in glatter Reaktion das Spirobenzocyclopropen 4c. Damit kann 3c eindeutig als die lang postulierte Schlüssel-Zwischenstufe bei der Benzocyclopropensynthese angesehen werden.

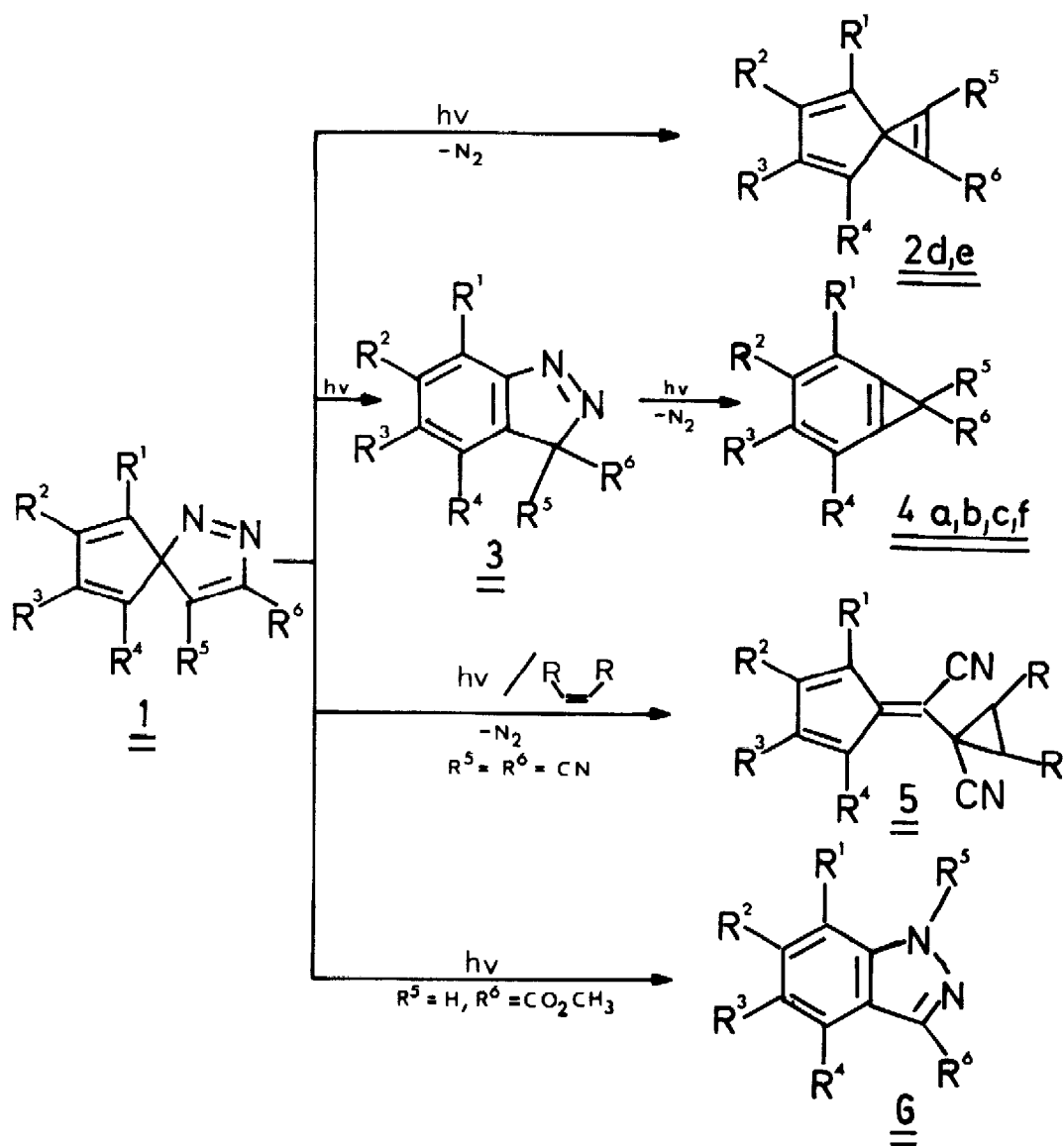
Quantenausbeutebestimmungen ergaben, daß die Effektivität der Reaktion 1 \rightarrow 2 etwa 4-5 mal größer ist als die von 1 \rightarrow 4. ($\Phi_{-1d} = 0.105$; $\Phi_{-1a,b} = 0.01-0.03$).

Aus emissionsspektroskopischen Untersuchungen errechnet man für den angeregten Singulettzustand von 1 eine Energie $E_{S_1} = 69-75 \text{ kcal/Mol}$ je nach Substituent. Phosphoreszenz wurde nur im Falle von 1a gefunden. Die Energie des angeregten Triplettzustandes betrug $E_{T_1} = 58.5 \text{ kcal/Mol}$.

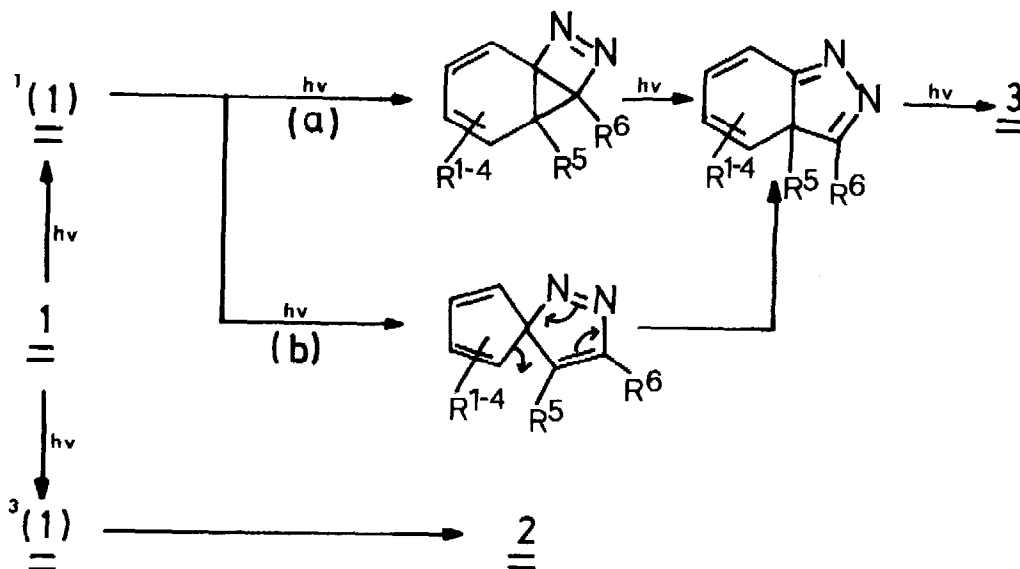
Die Multiplizitätsbestimmungen durch Sensibilisierungs- (Xanthon: $E_T = 74 \text{ kcal}$, Benzophenon: $E_T = 69 \text{ kcal}$) und Quench-Studien (cis-Piperylen: $E_T = 58.3 \text{ kcal}$, Anthracen: $E_T = 42.0 \text{ kcal}$) zeigten, daß die Benzocyclopropenbildung in allen Teilschritten (1 \rightarrow 3 \rightarrow 4) weder durch Sensibilisatoren noch durch Quencher beeinflusst wird. Diese Photofragmentierung scheint also eine reine Singulettreaktion zu sein.

Im Gegensatz dazu kann die Spiro-cyclopropenbildung (1 \rightarrow 2) sowohl sensibilisiert als auch gelöscht werden. Wir postulieren für diese Reaktion also einen Triplett-Anregungs-Zustand.

Die Bildung der Spirocyclopropene 2 erfolgt über Vinylcarbene als Zwischenstufe (vgl. a.l.c. ⁶⁾). Die Entstehung der Benzocyclopropene 4 kann sowohl über einen Di- π -Methan-Mechanismus (Weg a) ⁷⁾ als auch über eine [1.5]-sigmatrope Verschiebung (Weg b) -mit dem Indazol 3 als Schlüsselzwischenstufe- formuliert werden. 3 fragmentiert in bekannter Weise zu 4.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅ =R ₆	Φ_{-1}	Φ_{-3}
a	Ph	Ph	Ph	Ph	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	0.01	-
b	Ph	H	H	Ph	$-(\text{CH}_2)_6-$	0.03	-
c	Ph	Ph	Ph	Ph	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	0.04
d	Ph	Ph	Benzo	Ph	$-(\text{CH}_2)_6-$	0.105	-
e	Ph	4-Cl-Ph	Benzo	Ph	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	-
f	Ph	Ph	Benzo	Ph	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	-	-



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft des Saarlandes sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- 1) Photochemie Kleiner Ringe 35.; 34. Mitteilung: K.-H. Pauly und H. Dürr Tetrahedron Lett., im Druck.
- 2) Vortrag auf dem VI. IUPAC-Symposium on Photochemistry, 1976, Aix-en-Provence.
- 3) H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber., **103**, 1334 (1970); H. Dürr und H. Schmitz, Angew. Chem., **87**, 674 (1975).
- 4) H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio, Liebigs Ann. Chem., **1974**, 1132.
- 5) H. Dürr, R. Sergio und W. Gombler, Angew. Chem., **84**, 215 (1972).
- 6) H. Mauser, Z. Naturforsch., **23b**, 1025 (1968).
- 6) D.F. Eaton, R.G. Bergman, G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1351 (1972).
- 7) S.S. Hixson, P.S. Mariano und H.E. Zimmerman, Chem. Rev., **73**, 531 (1973).