

## AZACYCLOBUTADIENE [1]

Günther Maier\* und Ulrich Schäfer

Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg

(Received in Germany 24 January 1977; received in UK for publication 14 February 1977)

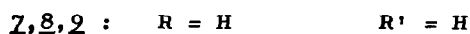
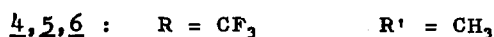
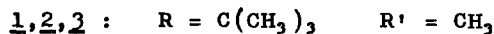
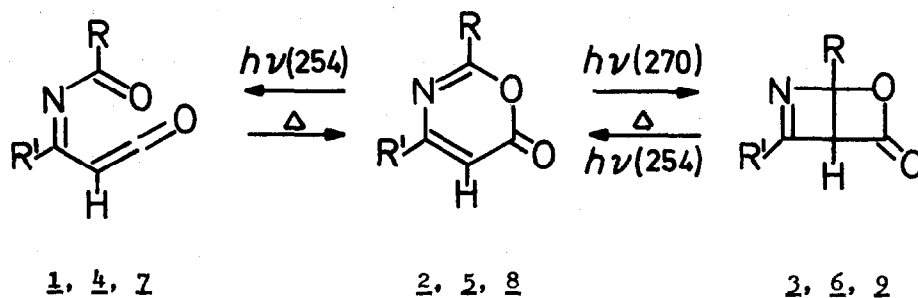
Es ist fast zehn Jahre her, daß es durch Anwendung der Matrix-Isolier-Technik erstmals gelang, einfach substituierte Cyclobutadiene als Monomere in Matrices einzufrieren [2]. Für Azacyclobutadien und seine alkylsubstituierten Derivate gilt heute das gleiche wie damals für die reinen Carbocyclen: Zwar sind durch die Arbeiten von REES [3] und GOMPPER [4] Azete bekannt, die entweder durch Kondensation mit einem aromatischen System oder durch Donorgruppen stabilisiert sind, es fehlen aber Informationen über das unsubstituierte Azet oder elektronisch unverfälschte Abkömmlinge davon.

Frühere Berichte über die erfolgreiche Darstellung von Heterocyclobutadienen [5] sind zu revidieren, wie übrigens auch die Angaben über ein jüngst beschriebenes Azet-Derivat [6].

Die Theorie [7 - 9] sagt eine stabilisierende Wirkung des Stickstoffatoms voraus, die negative Delokalisierungsenergie von Azacyclobutadien soll um 2.5 kcal/mol niedriger sein als die von Cyclobutadien [7]. Vorausgesetzt, daß geeignete Photovorstufen zur Verfügung stehen, müßte es eigentlich gelingen, Azacyclobutadiene in Matrices bei tiefen Temperaturen zu fassen und spektroskopisch zu identifizieren. Über entsprechende Versuche wird in dieser Mitteilung berichtet.

Als ideale Ausgangsverbindungen bieten sich die von STEGLICH [10] synthetisierten alkylsubstituierten 1,3-Oxazin-6-one 2 und 5 an. Durch geschickte Wahl von Temperatur, Matrixmaterial und Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes lassen sich Bedingungen schaffen, unter denen sich ausschließlich die bicyclischen Valenzisomeren 3 und 6 bilden. Photoanregung (254 nm) von 2 in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs liefert Bicyclus 3 und wenig Keten 1 (IR: 2130 cm<sup>-1</sup>), das schon bei

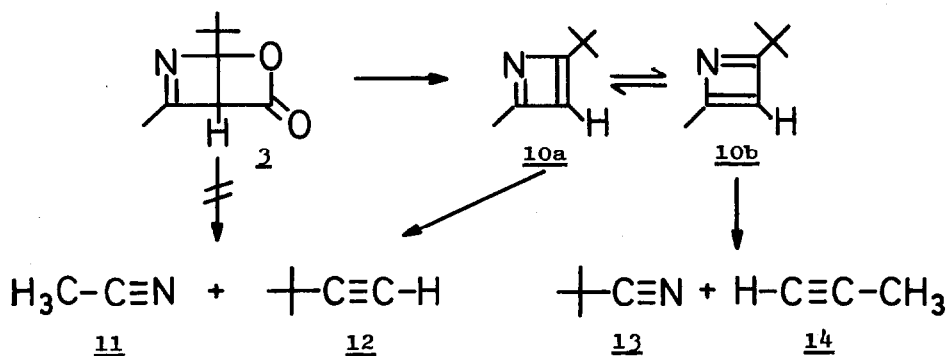
-170°C eine thermische Rückreaktion zu 2 eingeht. Bestrahlt man dagegen 2 ( $\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5800$ ) bei -70°C mit 270 nm -Licht, so entsteht nur  $\beta$ -Lacton 3 [UV: Endabsorption ab 240 nm; NMR (THF-d<sub>8</sub>, -70°C [11]) :  $\tau = 8.87$  (s, 9H), 7.74 (d, 3H, 0.5 Hz), 5.26 (q, 1H, 0.5 Hz)]. Auch dieses geht thermisch leicht [ $t_{1/2}$  (-30°C)  $\approx 1 \text{ min}$ ] wieder in das Ausgangsoxazinon 2 über. Bestrahlung von 3 mit Licht der Wellenlänge 254 nm führt zu einem Photogleichgewicht 2  $\rightleftharpoons$  3. Entsprechende Beziehungen herrschen zwischen den Valenzisomeren 4 (IR: 2140 cm<sup>-1</sup>), 5 und 6 [IR: 1865, 1603 cm<sup>-1</sup>; NMR:  $\tau = 4.51$  (s, 1H), 7.62 (s, 3H)].



Längere Bestrahlung (270 nm, -70°C) von Bicyclus 3 bewirkt quantitative Eliminierung von CO<sub>2</sub>. Ein direkter spektroskopischer Nachweis des Azacyclobutadiens 10 ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Die massenspektrometrische Analyse [m/e = 246 (Dimer) - 41 (Acetonitril) / bzw. - 40 (Propin)] der gaschromatographisch getrennten Komponenten des bei präparativen Bestrahlungsansätzen erhaltenen Produktgemischs zeigt jedoch, daß das Azet zwischenzeitlich gebildet wird, dieses aber sofort thermischen Dimerisierungen unterliegt.

Aus diesem Grunde haben wir die Untersuchungen in Edelgasmatrices wiederholt. Wird die Bestrahlung (> 270 nm, HBO-500 W-Lampe, Schott-Filter WG 280, 1 Stunde) von 2 in Argon bei 7 K durchgeführt, cyclisiert der Monocyclus

(1783, 1630, 1583  $\text{cm}^{-1}$ ) glatt zu 2 (1876, 1830, 1609  $\text{cm}^{-1}$ ). Nach zwölfstündiger Belichtungsdauer ist das  $\beta$ -Lacton völlig verschwunden und das dann zu beobachtende IR-Spektrum läßt sich durch Addition der von  $\text{CO}_2$  und den Verbindungen 11 - 14 herrührenden Banden simulieren. Eine gaschromatographische Prüfung (Marlophen 87, Carbowax 1500) des vom Kühlfinger abgedampften Produktgemischs hat die Identität der Fragmente 11 - 14 bestätigt. Bemerkenswert ist, daß mehr Propin 14 als Tert.-butyl-acetylen 12 (Verh. 6:5) und mehr Pivalonitril 13 als Acetonitril 11 gefunden wird. Daraus ist zu schließen, daß der Bicyclus 2 nicht



oder nur teilweise simultan in die Bruchstücke  $\text{CO}_2$ , 11 und 12 zerfällt und die Photofragmentierung über das Azacyclobutadien 10 verläuft.

Diese Ergebnisse finden ihre Ergänzung in der Reihe der unsubstituierten Grundkörper 7, 8 und 9. Wir haben 1.3-Oxazin-6-on 8 durch Addition des Natriumsalzes von Formamid an Propiolsäureester und anschließende Pyrolyse des Adduktes bei  $470^\circ\text{C}$  dargestellt. Die gegenseitigen Umwandlungen zwischen den verschiedenen valenzisomeren Formen sind dieselben wie bei den substituierten Analoga. Auch das unsubstituierte Azacyclobutadien entzieht sich - wie schon von KRANTZ [12] gezeigt - der Beobachtung [13]. Die Photoanregung von 1.2.4-Triazin zeitigt dasselbe Resultat.

Fazit: Azacyclobutadiene können durch Photospaltung geeigneter Vorstufen erzeugt werden. In Lösung verhindern thermische Folgereaktionen, in Matrices photochemisch induzierte Fragmentierungen den direkten spektroskopischen Nachweis dieser hochreaktiven Spezies.

## LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 21. Mitteilung. - 20. Mitteilung: G. Maier u. W. Sauer, *Angew.Chem.*, im Druck. Vorliegende Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. U.S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.
- [2] G. Maier, *Angew.Chem.* 86, 491 (1974); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 13, 425 (1974).
- [3] a) B.M. Adger, M. Keating, C.W. Rees u. R.C. Storr, *J.Chem.Soc.Chem. Commun.* 1973, 19; b) B.M. Adger, M. Keating, C.W. Rees u. R.S. Storr, *J.Chem.Soc. Perkin I* 1975, 41; c) B.M. Adger, C.W. Rees u. R.C. Storr, *ibid.* 1976, 45; d) C.W. Rees, R.C. Storr u. P.J. Whittle, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4647.
- [4] G. Seybold, U. Jersalz u. R. Gompper, *Angew.Chem.* 85, 918 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 12, 847 (1973).
- [5] a) R. Gompper u. G. Seybold, *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. II, im Druck, John Wiley, New York; b) S.A. Ballard u. D.S. Melstrom, *Heterocyclic Compounds*, Ed. R.C. Elderfield, Vol. I, S. 78, John Wiley, 1950, New York.
- [6] T. Kurikara u. M. Mori, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1825; Berichtigung: C.W. Rees, R.C. Storr u. P.J. Whittle, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3931.
- [7] M.J.S. Dewar u. N. Trinajstić, *Theor.Chim.Acta* 17, 235 (1970).
- [8] L.A. Paquette, T. Kakihana u. J.F. Kelly, *J.Org.Chem.* 36, 435 (1971).
- [9] H.U. Wagner, *Angew.Chem.* 85, 920 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 12, 848 (1973).
- [10] W. Steglich, E. Buschmann u. O. Hollitzer, *Angew.Chem.* 86, 596 (1974); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 13, 533 (1974). Herrn Prof. Steglich, der uns diese Substanzklasse zur Untersuchung der Tieftemperatur-Photochemie überlassen hat, sind wir zu großem Dank verpflichtet.
- [11] Herrn Dr. Matusch, Fachbereich Pharmazie der Universität Marburg, danken wir für seine Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.
- [12] A. Krantz u. B. Hoppe, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 6590 (1975).
- [13] Wahrscheinlich tritt sofort eine Photospaltung in Acetylen und Blausäure ein. Für eine endgültige Klärung bedarf es aber zusätzlicher Experimente, die wir gemeinsam mit Herrn Prof. Krantz durchführen wollen.