

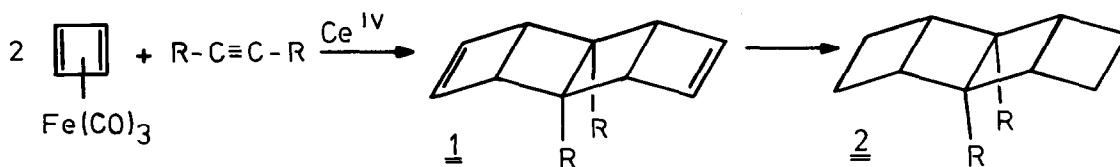
NEUE SYNTHESE VON PTERODACTYLANEN DURCH PHOTOLYSE CYCLISCHER
AZOVERBINDUNGEN. ¹⁾

Hans-Dieter Martin * und Mirko Hekman

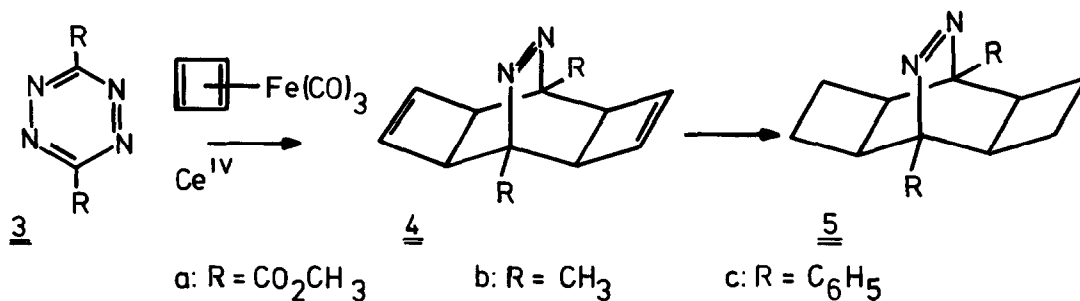
Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-87 Würzburg

(Received in Germany 30 January 1978; received in UK for publication 13 February 1978)

Das aus vier linear anellierten Cyclobutanringen bestehende Pterodactylansystem 1 ²⁾ ist bislang nur durch Diensynthese aus Acetylenen bzw. Dewar-Benzolen und Cyclobutadien zugänglich gewesen. Wir berichten hier über einen photochemischen Bildungsweg, der es gestattet, auch solche Derivate herzustellen, die aus den entsprechenden Acetylenen wegen unzureichender Reaktivität nicht gebildet werden.



Da sowohl das Bicyclo[2.2.0]hexan- als auch das Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan-System durch Photolyse entsprechender cyclischer Azoverbindungen erhalten werden können, lag die photochemische Untersuchung der Azoverbindungen 4 bzw. 5 mit dem 1 zugrunde liegenden Kohlenstoffskelett nahe. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Umsetzung von Cyclobutadien (oder in wenigen Fällen auch Cyclobuten) mit entsprechend substituierten 1,2,4,5-Tetrazinen 3 ^{2,3)}.



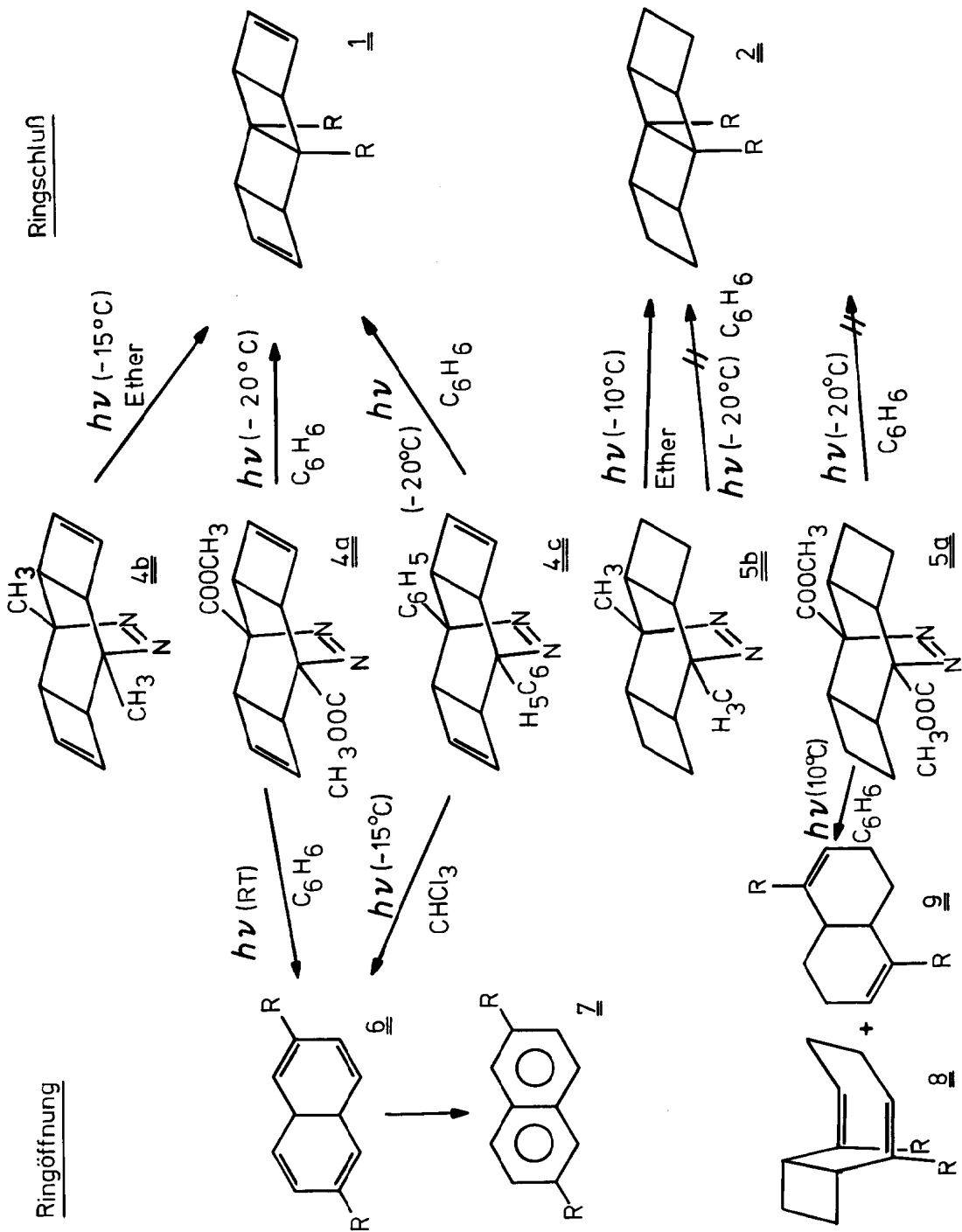
Die Photolyseexperimente sollten auch eine Antwort auf die Frage geben, ob intermediäre stickstofffreie Fragmente von vermutlich ausgeprägt diradikaloider Natur, die bei der Thermolyse von $\underline{1/2}$ und $\underline{4/5}$ zu entstehen scheinen, durch Lichtanregung von $\underline{4}$ bzw. $\underline{5}$ ebenfalls gebildet werden können. Die Photolyse ⁴⁾ von $\underline{4a}$ (RT, C_6H_6) und $\underline{5a}$ (10°C , C_6H_6) führt zu den Produkten $\underline{6a}$ und $\underline{7a}$ bzw. $\underline{8}$ und $\underline{9}$, die auch bei der Thermolyse beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen dominiert also die Ringöffnung des aus der Azoverbindung primär entstehenden Diradikaloids. Auch das Phenylderivat $\underline{4c}$ ³⁾ schlägt diesen Weg unter vergleichbaren Bedingungen in Lösung ein (-15°C , CHCl_3) ⁵⁾. Ausschließlich Ringschluß wird jedoch bei den Methylderivaten $\underline{4b}$ ³⁾ und $\underline{5b}$ beobachtet (-15°C , Ether), womit sich ein photosynthetischer Weg zu den Pterodactylanen eröffnete. Überraschend und präparativ wertvoll war der Befund, daß auch die methoxycarbonyl- und phenylsubstituierten Diene $\underline{4a}$ und $\underline{4c}$ bei Bestrahlung in festem Benzol (-20°C) Ringschluß zu den Pterodactyladienen erleiden. Die konjugationsfähigen Gruppen C_6H_5 und CO_2CH_3 fördern möglicherweise durch Verminderung der Aktivierungsenergie der σ -Spaltung die Ringöffnung aus einer syn-Boot-Konformation des stickstofffreien diradikaloiden Fragments; diese Konformation könnte in der festen Phase vielleicht nicht zugänglich sein. Die hydrierten Azoverbindungen $\underline{5a}$ und $\underline{5b}$ sind in fester Benzolphase nicht photoreaktiv.

Verbindung, Schmp. $^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (δ , 60 MHz) (Lösungsmittel). - UV (λ_{max} (nm) (ϵ), CH_3OH). - MS (m/e):

$\underline{1b}$: $\delta = 0.98$ (s, 6 H), 2.96 (m, 4 H), 6.32 (m, 4 H) (C_4Cl_6). - m/e = 158 (M^+), 143, 128.

Ringöffnung

Ringschluß



1c: 99 - 101, δ = 3.58 (m, 4 H), 6.22 (m, 4 H), 6.90 - 7.75 (m, 10 H) (CDCl_3). -
 λ_{max} = 272 (670), 267 (910), 261 (1195), 254 (1220). - m/e = 282 (M^+), 205, 191.

2b: δ = 1.05 (s, 6 H), 1.95 - 2.32 (m, 8 H), 2.32 - 2.70 (m, 4 H) (C_4Cl_6). -
 m/e = 162 (M^+), 147, 132.

4a: 103 - 105, δ = 3.25 (s, 4 H), 3.90 (s, 6 H), 5.95 (s, 4 H) (CDCl_3). -
 λ_{max} = 366 (76). - m/e = 274 (M^+), 246, 128.

5a: 160 - 162, δ = 1.50 - 2.32 (m, 8 H), 2.60 - 3.18 (m, 4 H), 3.95 (s, 6 H) (CDCl_3). -
 λ_{max} = 379 (72). - m/e = 278 (M^+), 250, 163.

5b: 104 - 107, δ = 1.30 - 2.10 (m, 8 H), 1.73 (s, 6 H), 2.25 (m, 4 H) (CDCl_3). -
 λ_{max} = 393 (60). - m/e = 190 (M^+), 162, 106.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

1) 25. Mitteil. in der Reihe: Kleine Ringe; 24. Mitteil.: H.-D. Martin, H.-J. Schiwiek, J. Spanget-Larsen u. R. Gleiter, Chem. Ber., im Druck.

2) H.-D. Martin u. M. Hekman, Angew. Chem. 85, 615 (1973); Angew. Chem. 88, 447 (1976);
 Chimia 28, 12 (1974);
J. Meinwald u. J. Mioduski, Tetrahedron Lett. 1974, 3839.

3) L.A. Paquette, M.R. Short u. J.F. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 93, 7179 (1971).

4) Duran 50 - Filter bei allen Bestrahlungen.

5) Im Gegensatz zu 6a konnte 6c bei der Photolyse von 4c bislang nicht beobachtet werden. Für das intermediäre Auftreten von 6c jedoch sprechen 1. die Analogie zu 4a und 2. die Tatsache, daß bei der Thermolyse von 1c \rightarrow 7c intermediär eine Verbindung beobachtet wird, deren NMR-Signale (δ = 3.15, 6.30) die Zuordnung als Dihydronaphthalin 6c erlauben. Vgl. auch die Thermolyse- und Photolyseexperimente in Lit. ³⁾.