

PHOTOLYSEN VON TETRACYCLISCHEN AZOVERBINDUNGEN
(*exo,exo*-9,10-DIAZATETRACYCLO[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]DEC-9-ENE)
EIN LEICHTER ZUGANG ZU SUBSTITUIERTEN HOMOTROPILIDENEN

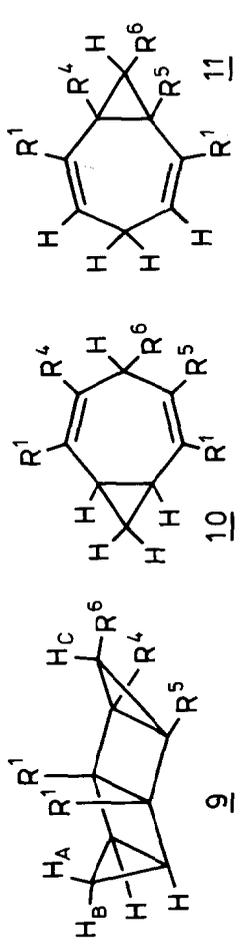
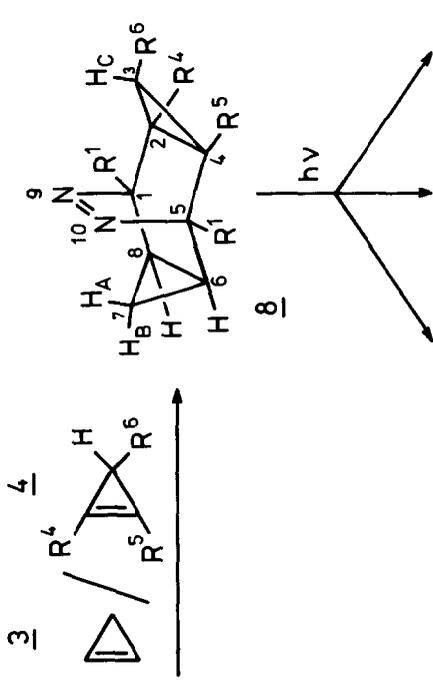
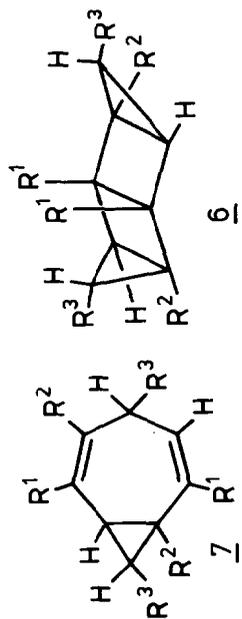
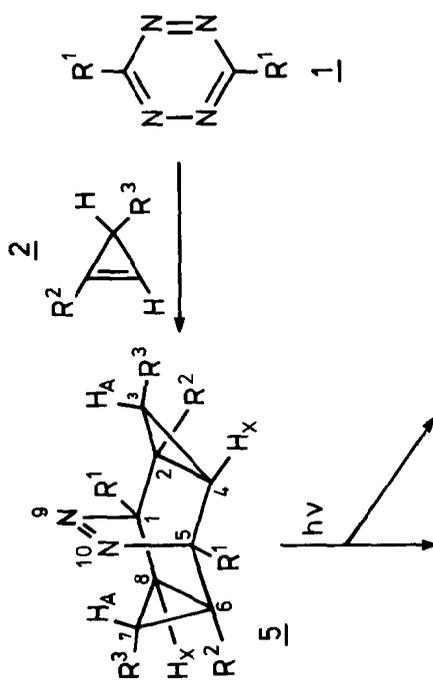
H. D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer*

Institut für Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, D-84 Regensburg

Seit ihrer Entdeckung hat die COPE-Umlagerung präparatives und mechanistisches Interesse beansprucht¹. Insbesondere degenerierte COPE-Systeme wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht². Die (4+2)-Cycloadditionen symmetrischer Tetrazine bieten, wie erste Versuche gezeigt haben³, über tetracyclische Azoverbindungen und deren Thermolyse oder Photolyse einen neuen Weg zu Homotropilidenen. In dieser Mitteilung berichten wir über Anwendungsbreite und Grenzen dieses Reaktionsweges, in der nachstehenden⁹ über die Valenzisomerisierung ausgewählter Homotropilidene.

Im Formelschema der nächsten Seite sind die von uns durchgeführten Reaktionen⁴ zusammengefaßt; 3,6-Bis-[methoxycarbonyl]-1,2,4,5-tetrazin (1, R¹ = CO₂CH₃) wurde in allen Fällen wegen seiner hohen Reaktivität und der Abwandelbarkeit der Esterfunktion als Tetrazin-Komponente eingesetzt. Die Umsetzung mit einem Überschuß des Cyclopropens 2 (Cyclopropen, 1-Methylcyclopropen, 3-Methylcyclopropen) in Benzol, Ether oder Methylenchlorid lieferte in sehr guten Ausbeuten die symmetrischen "Bisaddukte" 5a, 5j und 5n. Führt man dagegen die Reaktion mit zwei verschiedenen Cyclopropenen stufenweise durch (Cyclopropen, 1,2-Diphenylcyclopropen, 1-Methylcyclopropen, 3-Methylcyclopropen), so gelangt man zu den unsymmetrisch substituierten Bisaddukten 8a, 8e und 8h; in diesen Fällen empfiehlt es sich, die intermediär faßbaren 3,4-Diazanorcaradiene zu isolieren und rein in die Folgereaktion einzusetzen.

Die Konstitution und Konfiguration der Bisaddukte 5a, 5j und 5n bzw. 8a, 8e und 8h geht eindeutig aus den ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und UV-Spektren hervor⁴. Die vom Verbindungstyp 5 abgeleiteten Derivate zeigen für die indizierten Protonen chemische Verschiebungen im Bereich $\delta_A = -0.25$ bis $+0.53$, $\delta_{R^3=H} = +0.37$ bis $+0.83$ und $\delta_X = 1.33$ - 2.25 mit Kopplungskonstanten $J_{AR^3=H} = 6$ - 8 Hz, $J_{AX} = 2.9$ - 4 Hz und $J_{XR^3=H} = 7.2$ - 8.0 Hz. Die hohe thermische Stabilität dieser Bisaddukte legt in Verbindung mit der Symmetrie der NMR-Spektren die *syn*-Anordnung beider Cyclopropan-Ringe relativ zur Azobrücke nahe. Für die Cycloaddukte des 3-Methylcyclopropens läßt sich aus den Spektren die *exo*-Anordnung der Methylfunktion (R³ = CH₃) ableiten; diese Konfiguration resultiert unter der Annahme, daß das Cyclopropen sich in gewohnter *endo*-Addition von der freiesten Seite an das 3,4-Diazanorcaradien anlagert, welches die Methylgruppe *anti*-ständig trägt. Die UV-Spektren weisen den typischen Azochromophor im Bereich um 370 nm mit geringen Molextinktionen ($\epsilon < 150$) auf. Mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektren und deren Symmetrie lassen sich andere



Schlüssel für Verbindungen 5, 6, 7

	R ¹	R ²	R ³
a	CO ₂ CH ₃	H	H
b	CO ₂ H	H	H
c	CONH ₂	H	H
d	CN	H	H
e	CH ₂ OH	H	H
f	Br	H	H
g	H	H	H
h	NHCO ₂ Et	H	H
i	NHCO ₂ CH ₂ Ph	H	H
j	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H
k	CN	CH ₃	H
l	Cl	CH ₃	H
m	CO ₃ -t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
n	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃
o	CN	H	CH ₃

Schlüssel für Verbindungen 8, 9, 10, 11

	R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H
b	CO ₂ H	CH ₃	H	H
c	CONH ₂	CH ₃	H	H
d	CN	CH ₃	H	H
e	CO ₂ CH ₃	Ph	Ph	H
f	CN	Ph	Ph	H
g	CO ₃ -t-C ₄ H ₉	Ph	Ph	H
h	CO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
i	CN	H	H	CH ₃

symmetrische Strukturen für die aufgeführten Bisaddukte 5 (Vertauschung der Substituenten R² und H_X an den Positionen 2 und 4 in 5) ausschließen. In analoger Weise läßt sich die Struktur der Bisaddukte 8a, 8e und 8h aus den spektroskopischen Daten ableiten.

Eine Variation der Substituenten an den Cyclopropan-Ringen in 5 bzw. 8 ist begrenzt durch die Zugänglichkeit und Reaktivität der Cyclopropene 2, 3 und 4; mit 1,2,3-Trimethyl- oder -Triphenylcyclopropan lassen sich beispielsweise keine Bisaddukte mehr erhalten, hier bleibt die Reaktion auf der Stufe des 3,4-Diazanorcaradiens stehen. Lediglich mit 3,3-Dimethylcyclopropan gelangen uns analoge Reaktionen zu Bisaddukten⁵; da jedoch deren Thermolysen und Photolysen nicht zu Homotropilidenen führen, sei an anderer Stelle darüber berichtet.

Die Esterfunktion R¹ in den erhaltenen Bisaddukten ließ sich zu einer Reihe anderer funktioneller Gruppen umwandeln, wie im Formelschema nur für 5a und 8a ausführlicher dargestellt. Die alkalische Esterhydrolyse verläuft sehr langsam zu den Carbonsäuren 5b/8b wie auch die Reduktion mit LiAlH₄ zu 5e (neopentylartige Anordnung). Glatt lassen sich die Carbonsäuren über die Säurechloride in die Säureamide 5c/8c und die Nitrile 5d/8d überführen. Auf den analogen Reaktionswegen waren die Dicarbonsäuredinitrile 5k, 5o, 8f und 8i zugänglich. Alle Versuche, über eine Decarboxylierung der gut zugänglichen Brückenkopferester (z.B. 5m, 8g) diese Carboxylfunktion zu entfernen, mißlingen bis jetzt; wir erhielten nur spurenweise die gewünschten carboxylfreien Verbindungen. Es hat den Anschein, als ob es im Zuge der radikalischen Decarboxylierung auch zur N₂-Abspaltung kommt. Mit nur mäßigen bis schlechten Ausbeuten verlief eine Halodecarboxylierung zu 5f (60 %) ^{6a} und 5l (10 %) ^{6b}. Dagegen konnte der zweifache CURTIUS-Abbau des Dicarbonsäurediazids in guten Ausbeuten ausgehend von der Carbonsäure 5b erreicht werden; das entstehende Diisocyanat wurde als stabiles Urethan 5h bzw. 5i abgefangen. Eine Umwandlung der Urethane in die Brückenkopfamine durch Hydrolyse (5h) oder Reduktion (5i) gelang jedoch noch nicht.

Die Photolyse⁷ der Bisaddukte 5 bzw. 8 lieferte in Abhängigkeit von deren Konstitution entweder Homotropilidene 7 bzw. 10/11 oder die Bis-homodewarbenzole 6 bzw. 9. Da noch keine photochemischen Untersuchungen durchgeführt wurden, können wir noch keine Aussagen machen, welche Multiplizität die zur Reaktion benötigten Anregungszustände der Verbindungen 5 und 8 besitzen. Auch die Frage, ob bei der Photolyse in allen Fällen direkt Homotropilidene entstehen, oder diese thermisch aus den zum Teil sehr thermolabilen Tetracyclen 6/9 hervorgehen, kann noch nicht eindeutig beantwortet werden. Berechnungen zeigen, daß Substituenten entscheidenden Einfluß auf die alternative Bildung von Homotropilidenen (7,10,11) bzw. Bis-homodewarbenzolen (6,9) haben können⁸.

So lieferte die Photolyse von 5a, 5d, 5k, 5n und 5o in 75-95 proz. Rohausbeute die Homotropilidene 7a, 7d, 7k, 7n und 7o; 5j ergibt dagegen als Hauptprodukt den Tetracyclus 6j, der allerdings thermisch sehr leicht in 7j übergeht. Bei der Photolyse von 5h, 5i und 5l erhält man dagegen die sehr themostabilen Tetracyclen 6h, 6i und 6l.

Bei der Photolyse der Bisaddukte 8 können prinzipiell zwei strukturisomere Homotropilidene 10 bzw. 11 entstehen. Aus 8a erhält man 11a, 8d dagegen liefert 10d; die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren läßt auf das Vorliegen von mehr als 90 % dieser Strukturisomeren schließen⁹. Die Photolyse von 8e liefert nur den Tetracyclus 9e, der sich thermisch in 11e

umwandeln läßt. Dagegen erhält man wiederum bei der analogen Folge mit dem Dinitril aus 8f über 9f das Homotropiliden 10f. In beiden Fällen bewirkt somit ein Austausch der CO_2CH_3 - gegen die CN-Funktion das Auftreten des strukturisomeren Homotropilidens; dies läßt sich auf sterische Ursachen zurückführen^{8,2a}. Die Photolyse von 8h und 8i schließlich liefert die Homotropilidene 11h und 11i. In der Reihe der cyansubstituierten Homotropilidene findet man im Gegensatz zu den entsprechenden Esterderivaten die theoretisch geforderte Stabilitätsreihe $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C} > \text{CH}_3\text{-}\triangle > \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ -^{2a}; die Abweichungen in der Esterreihe haben sterische Gründe⁹. Die in den Tetracyclen 9e und 9f gefundene ⁶J-Kopplung $\text{H}_\beta\text{R}^6 = \text{H}$ beweist deren Konfiguration und damit indirekt auch die der Azoverbindungen 8.

Über die Valenzisomerisierung der von uns synthetisierten Homotropilidene wird in der nachstehenden Mitteilung berichtet⁹.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BASF Aktiengesellschaft sei für wertvolle Sachbeihilfen bestens gedankt.

LITERATUR

- (1) Literaturübersicht bei H. Schmid, *Helv.Chim.Acta* 30, 416 [1976].
- (2) (a) Homotropiliden, Literaturübersicht bei H. Kessler und W. Ott, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 5014 [1976]; R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel und W.D. Stohrer, *Chem.Ber.* 108, 2708 [1975].
 (b) Semibullvalen, Literaturübersicht bei L.A. Paquette und W.E. Volz, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 2910 [1976].
 (c) Bullvalen, Literaturübersicht bei G. Schröder, *Angew.Chem* 75, 722 [1963]
- (3) W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, *Tetrahedron Letters*, 1970, 1623. Dissertation A. Steigel 1971, Dissertation T. Troll 1971, Dissertation H.D. Fühlhuber 1977, geplante Dissertation C. Gousetis 1978, alle Universität Regensburg.
- (4) Alle isolierten Verbindungen zeigten korrekte Molmassen und Werte bei der CHN-Analyse. IR-, UV-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sind im Einklang mit den Strukturvorschlägen; nur strukturbeweisende Daten werden in dieser Kurzmitteilung beschrieben. ¹H-NMR-Spektren in CDCl_3 , Werte der chemischen Verschiebung in ppm bezogen auf TMS. In fast allen Fällen lagen die Ausbeuten deutlich über 50-60 %.
- (5) Dissertation H.D. Fühlhuber, Universität Regensburg, 1977.
- (6) (a) K.B. Wiberg, W.E. Pratt, W.F. Bailey, *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 2297 [1977].
 (b) R. Sheldon und J. Kochi, *Org. Reactions* 19, 279 [1972].
- (7) Hg-Hochdrucklampe HPK 125, Firma Philips, Pyrexapparatur, Benzol oder Methanol als Solvens.
- (8) W.D. Stohrer, unveröffentlichte Ergebnisse; wir danken für Informationen vor der Veröffentlichung.
- (9) J.F.M. Oth, R. Dyllick-Brenzinger, H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, *Tetrahedron Letters*, nachstehend.

(Received in Germany 3 August 1978; received in UK for publication 17 August 1978)