

EIN NEUER WEG ZU BIS- σ -HOMOBENZOLEN^{x)}

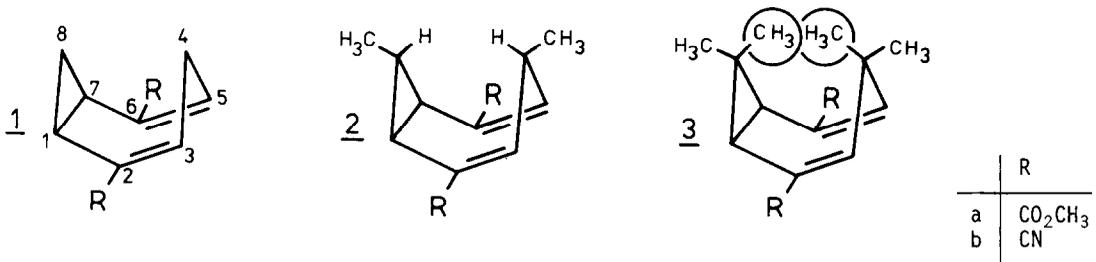
H.D. Fühlhuber¹, C. Gousetis² und J. Sauer^{*}

Institut für Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

H.J. Lindner^{*3}

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

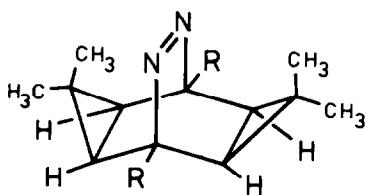
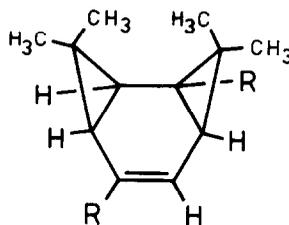
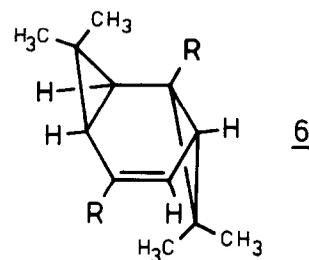
Unlängst berichteten wir über die photochemisch ausgelöste Stickstoffabspaltung aus tetra-cyclischen Azoverbindungen unter Bildung von Homotropiliden⁴. Die gezielte Synthese spezifisch substituierter Homotropilidene erlaubte über DNMR-Messungen das Studium von Substituenteneffekten; der Einfluß auf die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung sowie die Gleichgewichtslage unsymmetrisch substituierter Homotropilidene konnte untersucht werden⁵. So beschleunigten beispielsweise zwei Methylgruppen in 4,8-Position der Verbindung 2 die Valenzisomerisierung ver-



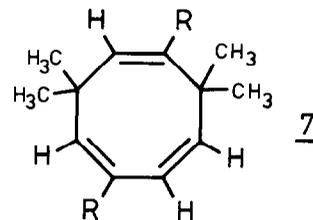
glichen mit 1. Neben elektronischen Einflüssen der Methylfunktion wurde auch deren sterischer diskutiert; Modellbetrachtungen zeigten, daß möglicherweise die cisoid Konformation 2 auf Kosten des transoiden Konformeren, das keine Valenzisomerisierung eingehen kann, begünstigt wird. Es erschien uns von Interesse, auch das Homotropiliden 3 zu synthetisieren, in welchem die mit Kreisen markierten Methylgruppen die für die Valenzisomerisierung notwendige cisoid Konformation 3 im Konformationsgleichgewicht cisoid \rightleftharpoons transoid extrem benachteiligen sollten.

Die Reaktion von 3,3-Dimethylcyclopropen mit 3,6-Bis-[methoxycarbonyl]-1,2,4,5-tetrazin lieferte über das zu erwartende Diazanorcaradien das "Bisaddukt" 4a in 63-proz. Reinausbeute⁶ (75 Stdn. Rückflußkochen in abs. Acetonitril). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren⁷ zeigen eine hochsymmetrische Verbindung an (*Cyclopropan-H*: $\delta = 1.80$ ppm; *CH₃-Gruppen*: $\delta = 1.00$ bzw. 0.97 ppm). Wegen der hohen Thermostabilität von 4a scheidet das Konfigurationsisomere mit anti-anti-Anordnung der beiden Dreiringe relativ zur Azobrücke aus. 4a ließ sich in gewohnter Weise⁴ über 4b \rightarrow 4c \rightarrow 4d in den angegebenen Ausbeuten in das Dinitril 4e überführen. Eine Veränderung

des Kohlenstoff-Skeletts trat hierbei nicht auf, wie aus den spektroskopischen Daten geschlossen werden konnte (Symmetrie laut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren).

456

	R
a	CO_2CH_3
b	CO_2H : 97 %
c	COCl
d	CONH_2 } 93 %
e	CN : 86 %

7

Die Photolyse von 4a in abs. Benzol lieferte nach sehr schonender Aufarbeitung in 48-proz. Reinausbeute nicht das erwartete Homotropiliden 3a, sondern eine isomere, unsymmetrische Verbindung, der wir die Konstitution und Konfiguration 5a zuschreiben (^1H -NMR: $\delta = 7.17$ ppm, d, 1H, $J = 3.8$ Hz; $\delta = 3.77$ ppm, s, 3H; $\delta = 3.74$ ppm, s, 3H; $\delta = 1.87$ ppm, d, 1H, $J = 3.8$ Hz; $\delta = 1.49$ ppm, s, 2H, nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$, AB, $J = 8.0$ Hz; $\delta = 1.25, 1.19, 1.01$ und 0.99 ppm, s, je 3H. ^{13}C -NMR: C=O: $\delta = 174.7$ und 167.4 ppm; C=C: $\delta = 136.9$ (d) und 132.1 (s) ppm. Außer den 4 verschiedenen Methylkohlenstoffen erscheinen noch drei Singulettssignale bei 34.4, 31.8 und 26.4 ppm sowie drei Dublettsignale bei 25.9, 20.4 und 19.7 ppm im aliphatischen Bereich). 5a erweist sich als thermolabil und geht in C_6D_6 mit $\Delta H^\ddagger = 24.4$ [kcal/mol] und $\Delta S^\ddagger = 3$ [Clausius] in das Cyclooctatrien 7a über (^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta = 6.73$ ppm, s, 1H; $\delta = 6.33$ und 5.37 ppm, AB-System, $J = 11$ Hz, 2H; $\delta = 5.8$ ppm, s, 1H; $\delta = 3.43$ und 3.37 ppm, s, je 3H; $\delta = 1.40$ und 1.06 ppm, s, je 6H. ^{13}C -NMR: C=O: $\delta = 171.6$ und 167.3 ppm; C=C: $\delta = 148.9, 141.8, 141.6$ und 126.1 ppm, d; $\delta = 140.4$ und 132.7 ppm, s; CH_3 : $\delta = 30.5$ und 29.5 ppm, q).

Die sensibilisierte Photolyse von 4a in Aceton lieferte zu 23 % ein Stereoisomeres von 5a, dem wir die Konfiguration 6a zuweisen (^1H -NMR: $\delta = 6.86$ ppm, d, 1H, $J = 5.5$ Hz; $\delta = 3.73$ und 3.74 ppm, s, je 3H; $\delta = 1.90$ ppm, d, 1H, $J = 5.5$ Hz; $\delta = 1.45$ ppm, s, 2H, nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$, AB, $J = 8.9$ Hz; $\delta = 0.86, 1.16, 1.19$ und 1.21 ppm, je 3H. ^{13}C -NMR: C=O: $\delta = 173.7$ und 167.4 ppm; C=C: $\delta = 134.2$ ppm, d und 127.5 ppm, s. Außer den Methylgruppen bei 15.1, 17.2, 21.8 und 27.4 ppm finden sich noch Signale für aliphatische C-Atome bei 24.8, 24.9 und 30.6 ppm als d sowie 25.2, 35.0 und 36.1 ppm als s). 6a bildet sich auch bei der Bestrahlung von 5a und 7a jeweils in Aceton bei 280 nm (HPLC-Nachweis). Die Thermolyse von 4a ergibt bei etwa 200°C in sauberer Reaktion fast quantitativ 7a (NMR-Nachweis).

Bei der direkten Photolyse von 4e erhielt man laut HPLC ein komplexes Gemisch mit einem Hauptprodukt und nur sehr geringem Anteil an 7e; bereits nach 3 Stdn. bei 20°C hatte sich der

Hauptpeak des HPLC in den von 7e umgewandelt. Wir nehmen daher an, daß wie bei der Photolyse von 4a intermediär das syn-Bis- σ -homobenzol 5e auftritt, das allerdings für eine Isolierung zu thermolabil war. 7e ließ sich aus 4e durch Thermolyse in Substanz (10 min, 250°C) zu 52 % roh und 30 % rein gewinnen. Die spektroskopischen Daten von 7e entsprechen völlig denen von 7a. Die sensibilisierte Photolyse von 7e oder 4e ergab in Aceton zu 77 % (HPLC) bzw. 52 % (isoliert) eine thermostabile Verbindung, die in allen spektroskopischen Daten 6e entspricht. Die Röntgenstrukturanalyse³ bewies die angenommene Konstitution und Konfiguration von 6e (Abb.).

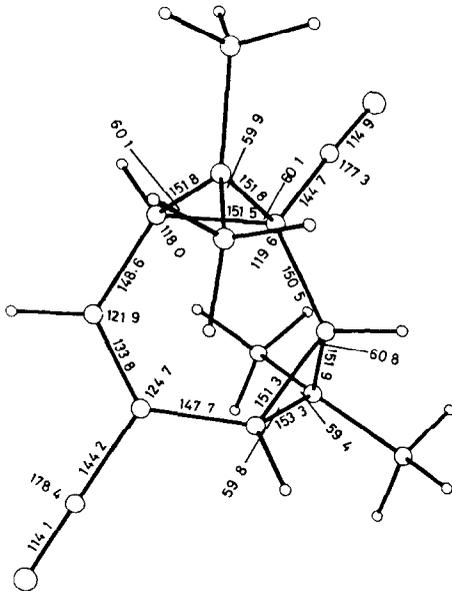
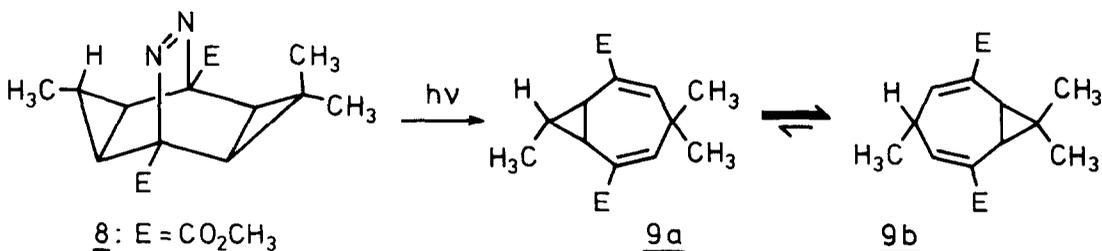


Abb.: Molekülstruktur von 6e mit Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad; Standardabweichungen: $\sigma_r = 0.4$ pm, $\sigma_\alpha = 0.4^\circ$.

Wir deuten die unerwartete Bildung der syn-Bis- σ -homobenzole 5a und 5e bei direkter Bestrahlung der Azoverbindungen 4a und 4e über eine intermediäre Bildung eines 1,4-Biradikals⁸, das zu 5a und 5e umlagert. Für die Umwandlung in das anti-Isomere ist die Öffnung des Dreirings in 5 notwendig.

Für die Photolyse tetracyclischer Azoverbindungen vom Typ 4 stehen somit mindestens drei verschiedene Reaktionswege offen: Bildung von Bishomodewarbenzolen und Homotropilidenen⁴ sowie syn-Bis- σ -homobenzolen. Den Einfluß struktureller Faktoren auf das Gewicht der drei Reaktionswege können wir noch nicht angeben. Eine geminale Substitution der Dreiringsspitzen in 4 scheint für die Umwandlung zu den Bis- σ -homobenzolen wesentlich zu sein. Erste Vorversuche⁹ zeigen bei-



spielsweise, daß das Trimethylderivat 8 bei Bestrahlung als Hauptreaktion wiederum die "normale" Umwandlung zum Homotropiliden 9a \rightleftharpoons 9b eingeht.

Wir setzen die Untersuchungen zur Synthese dieser hochinteressanten Verbindungsklassen¹⁰ fort. Die ausführliche Publikation, insbesondere auch der interessanten Kopplungsphänomene in 5 und 6, erfolgt an anderer Stelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft herzlich für stets großzügig gewährte Unterstützung.

LITERATUR

- (x) Herrn Professor Dr. H. Pommer mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.
- (1) Dissertation H.D. Fühlhuber, Universität Regensburg 1977.
- (2) Dissertation C. Gousetis, Universität Regensburg 1978.
- (3) Die Röntgenstrukturanalyse wurde im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt angefertigt.
Daten zur Röntgenstrukturanalyse: Raumgruppe $P2_1/n$ $a = 1370.3(5)$, $b = 664.7(5)$, $c = 1483(1)$ pm, $\beta = 112.36(5)^\circ$, $Z = 4$; 1286 symmetrieunabhängige Reflexe wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung auf einem WEISSENBERG-Diffraktometer gemessen; Strukturaufklärung und Verfeinerung bis 0.075 mit Programm SHELX-76 (G.S. SHELDRICK, unveröffentlicht).
- (4) H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1978, 3903.
- (5) R. Dyllick-Brenzinger, J.F.M. Oth, H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1978, 3907.
- (6) Alle in dieser Mitteilung beschriebenen isolierten Verbindungen zeigten korrekte Werte bei der Elementaranalyse. Die IR-, UV-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowie die Massenspektren stehen im Einklang mit den Strukturvorschlägen. Nur einige strukturbeweisende Daten werden in dieser Kurzmitteilung zitiert. Die angegebenen Ausbeuten sind zum Teil noch nicht optimiert.
- (7) Sofern nicht anders vermerkt in CDCl_3 , δ -Werte auf TMS bezogen.
- (8) C. Gousetis und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1978, vorstehend.
- (9) G. Chrisam, C. Gousetis und J. Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- (10) Literatur für Bis- und Tris- σ -homobenzole sowie von Heteroderivaten bei H. Prinzbach et al, Tetrahedron Letters 1978, 1243 und frühere Arbeiten.

(Received in Germany 22 January 1979)