

UNTERSUCHUNGEN ZUM THERMISCHEN UND PHOTOCHEMISCHEN VERHALTEN VON
8,9-DIAZA-4,5-BENZOTRICYCLO[4.3.0.^{3,7}]OCTA-4,8-DIEN^[1]

Ihsan Erden

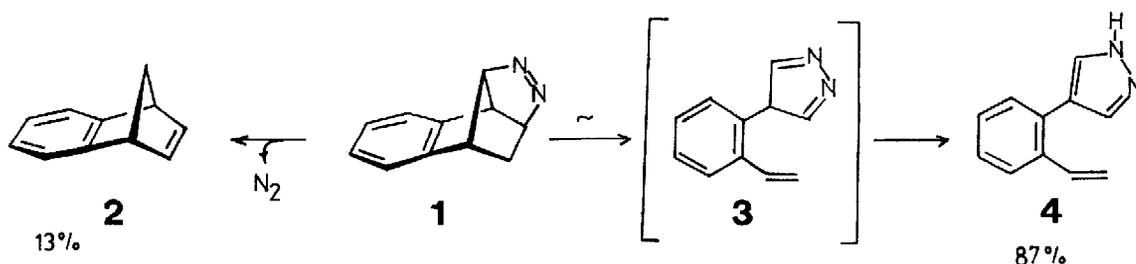
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Metin Balci

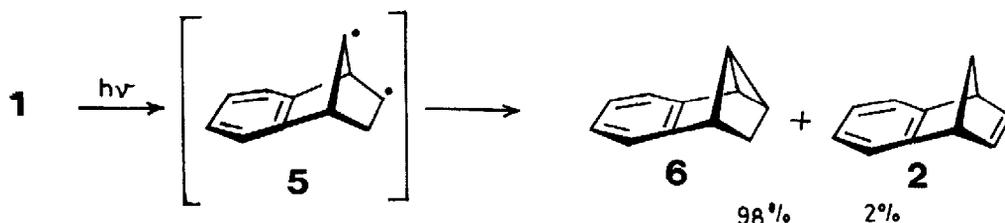
University of Florida, Department of Chemistry, Gainesville, Fla 32611, USA

Die direkte Photolyse der Titelverbindung 1 verläuft erwartungsgemäß unter Stickstoff-
abspaltung zu 6. Dagegen führt ihre Thermolyse und ihre sensibilisierte Bestrahlung zu
den überraschenden Produkten 4 bzw. 8, deren spektroskopische Charakterisierung und
mögliche Bildungsmechanismen diskutiert werden.

Vor kurzem wurde ein bequemer Syntheseweg für polycyclische Azoalkane durch
dipolare Cycloadditionen von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an gespannte Olefine
beschrieben ^[2]. Das so leicht zugängliche 1,2-Pyrazolin 1 ist von besonderem Interesse,
weil es als unabhängiger Vorläufer der vielfach postulierten 1,3-Diradikal-Zwischenstufe
der Di- π -methan-Umlagerung ^[3] von Benzonorbornadien (2) dienen kann. Bekanntlich
führt diese unter sensibilisierter Bestrahlung ablaufende Umlagerung von 2 zu dem
Tetracyclus 6 ^[4].



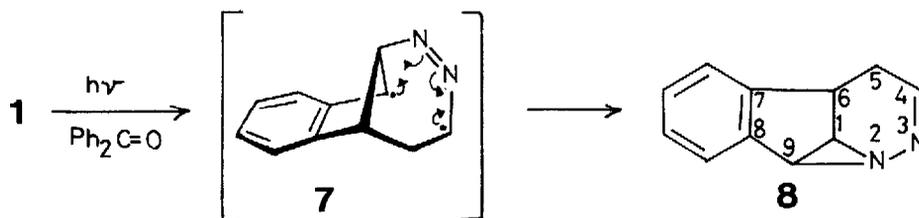
Die Thermolyse einer gründlich entgasteten Lösung von 1 in d_8 -Toluol in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 200 °C lieferte ein Produktgemisch, das zunächst $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auf seine Zusammensetzung untersucht wurde. Danach war neben dem erwarteten Benzonorbornadien (13%) mit 87% Anteil ein zweites Produkt entstanden, das chromatographisch (SiO_2 , 70% Ether/n-Hexan) rein isoliert werden konnte. Aufgrund seiner spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) kam ihm eindeutig die Konstitution 4 zu. Dieses ungewöhnliche thermische Verhalten von 1 ist eines der wenigen Beispiele [6] dafür, daß ein 1,2-Pyrazolin bei thermischer Anregung bevorzugt eine Retro-Diels-Alder-Reaktion eingeht. Das so entstehende Pyrazol 3 erleidet eine Wasserstoffverschiebung zu dem stabileren 1,2-Pyrazolderivat 4. Da Pyrazolderivate des Typs 4 als Tautomerengemische [5] existieren, deren Gleichgewichtseinstellung bezüglich der NMR-Zeitskala schnell erfolgt, sind die ^1H - und ^{13}C -Spektren von 4 einfacher als für die Konstitution 4 zu erwarten.



Die direkte Photolyse von 1 (366 nm, Ether) bei 0°C lieferte neben 2% 2 wie erwartet das Benzotricyclo[4.1.0.0^{3,7}]hept-4-en (6). Bekanntlich verlieren cyclische Azoverbindungen bei Anregung in den Singulett-Zustand unter doppeltem C-N-Bindungsbruch Stickstoff [7]. Im Falle von 1 führt das dabei intermediär auftretende Diradikal 5 wie bei der Di- π -methan-Umlagerung von 2 unter C-C-Bindungsbildung zum Tetracyclus (6); dementsprechend dürfte die Entstehung von (2) als Reversion der Di- π -methan-Umlagerung aufzufassen sein.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Thermolyse- und Photolyseprodukte von 1
(Chemische Verschiebungen in δ_{TMS}).

Produkt	Ausbeute	$^1\text{H-NMR}$ (270-MHz, CDCl_3)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	IR(KBr) cm^{-1}
4	87 %	5.25(dd, 1H), 5.69(dd, 1H), 6.93(dd, 1H), 7.30(m, 2H), 7.33(m, 1H), 7.50(m, 1H), 7.67(s, 2H), 11.22(br. s, 1H)	115.34 120.80 126.38 127.08 127.81 129.52 131.33 133.56 136.22	3120 3075 2960 1627 1600 1373 1262 1144 1083 995 950 921
F.p. 116 °C		$^3J_{\text{trans}}=17.5$ Hz, $^3J_{\text{cis}}=11.0$ Hz $^2J=1.3$ Hz		
8	98 %	2.20(ddd, 5' -H), 2.66(ddd, 5 -H) 3.39(m, 6-H), 3.60(dd, 1-H), 3.95(d, 9-H), 7.03, 7.20, 7.34 (m, Ph-H), 7.80(m, 4-H)	156.84 147.00 137.29 127.85 127.34 125.91	3050 3025 2956 2920 1600 1483
F.p. 142 °C (Zers.)		$J_{55'}=16.8$ Hz, $J_{5,6}=5.6$ Hz $J_{15'}=2.8$ Hz, $J_{56}=4.0$ Hz $J_{15}=1.6$ Hz, $J_{19}=3.8$ Hz $J_{16}=6.0$ Hz	123.07 51.51 46.98 33.39 27.31	1462 1445 1346 1332 1230 1203 937



Die mit Benzophenon triplettsensibilisierte Bestrahlung (Vycor-Filter) von 1 lieferte dagegen überraschenderweise mit 98% Ausbeute ein Produkt (Schmp. 142 °C, Zers., aus Benzol), dessen Elementaranalyse und Massenspektrum [m/e 170 (M^+)] zeigten, daß der Stickstoff noch im Molekül enthalten war. Anhand seiner ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, unterstützt durch Doppelresonanzaufnahmen, konnte ihm die Konstitution des 2,3-Diaza-7,8-benzotricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nona-3,7-diens (8) zugeordnet werden. Durch die Analyse der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante [8] wurde die Anwesenheit eines Aziridinringes eindeutig bestätigt.

Im Gegensatz zu der direkten Photolyse führt offenbar die Triplett-Anregung selektiv zu einem C-C-Bindungsbruch. Das gebildete Diradikal (7) cyclisiert dann zu dem Aziridin-derivat (8). Ein ähnlich ungewöhnliches photochemisches Verhalten bei der Singulett- und Triplett-Anregung wurde auch im Falle des 7,8-Diazatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]oct-7-ens von Trost, Turro, Katz et al. beobachtet [9]. Ein alternativer Mechanismus mit einfachem C-N-Bindungsbruch und anschließender Gerüstumlagerung ist nicht auszuschließen. Untersuchungen zur Aufklärung dieser interessanten Frage sind im Gange.

Die Autoren danken Prof. Dr. A. de Meijere, Universität Hamburg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturzitate und Anmerkungen

- [1] Neue Anschrift: Department of Chemistry, University of Nevada, Reno, Nevada 89 557, USA.
- [2] W. Adam, O. De Lucchi und I. Erden, Angew. Chem., 91, 512 (1979);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 468 (1979).
- [3] S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmermann, Chem. Rev., 73, 531 (1973).
- [4] J. R. Edman, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7103 (1969).
- [5] L. A. Paquette, "Principles of Modern Heterocyclic Chemistry" W. A. Benjamin, Reading, Mass. 1968.
- [6] Eine ähnliche thermische Cycloreversion einer gespannten polycyclischen Azo-Verbindung unter 1,2-Pyrazolbildung wurde von L. A. Paquette, M. J. Wyvrat, H. C. Berk, R. E. Moerck, J. Amer. Chem. Soc., 100, 8545 (1978) beobachtet.
- [7] a) P. S. Engel, C. Steel, Acc. Chem. Res., 6, 275 (1973);
b) H. Dürr, B. Ruge, Topics in Current Chemistry, 66, 53 (1976);
c) J. A. Berson, Acc. Chem. Res., 11, 466 (1978).
- [8] Eine ausführliche Analyse der Spektren wird zu einem späteren Zeitpunkt mitgeteilt.
- [9] a) N. J. Turro, C. A. Renner, W. H. Waddell, T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4320 (1976).
b) B. M. Trost, P. H. Scudder, R. M. Cory, N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, J. Org. Chem., 44, 1264 (1979).

(Received in Germany 14 January 1980)