

ZUM MECHANISMUS DER SEMIBULLVALEN-BILDUNG
AUS 1,2,4,5-TETRAZINEN UND BIFUNKTIONELLEN CYCLOPROPENEN

H. Schuster, H. Sichert und J. Sauer*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West Germany)

Abstract: A mechanism is proposed for the multi-step reaction of 1,2,4,5-tetrazines 1 and the bifunctional cyclopropene 2a to form substituted semibullvalenes 8.

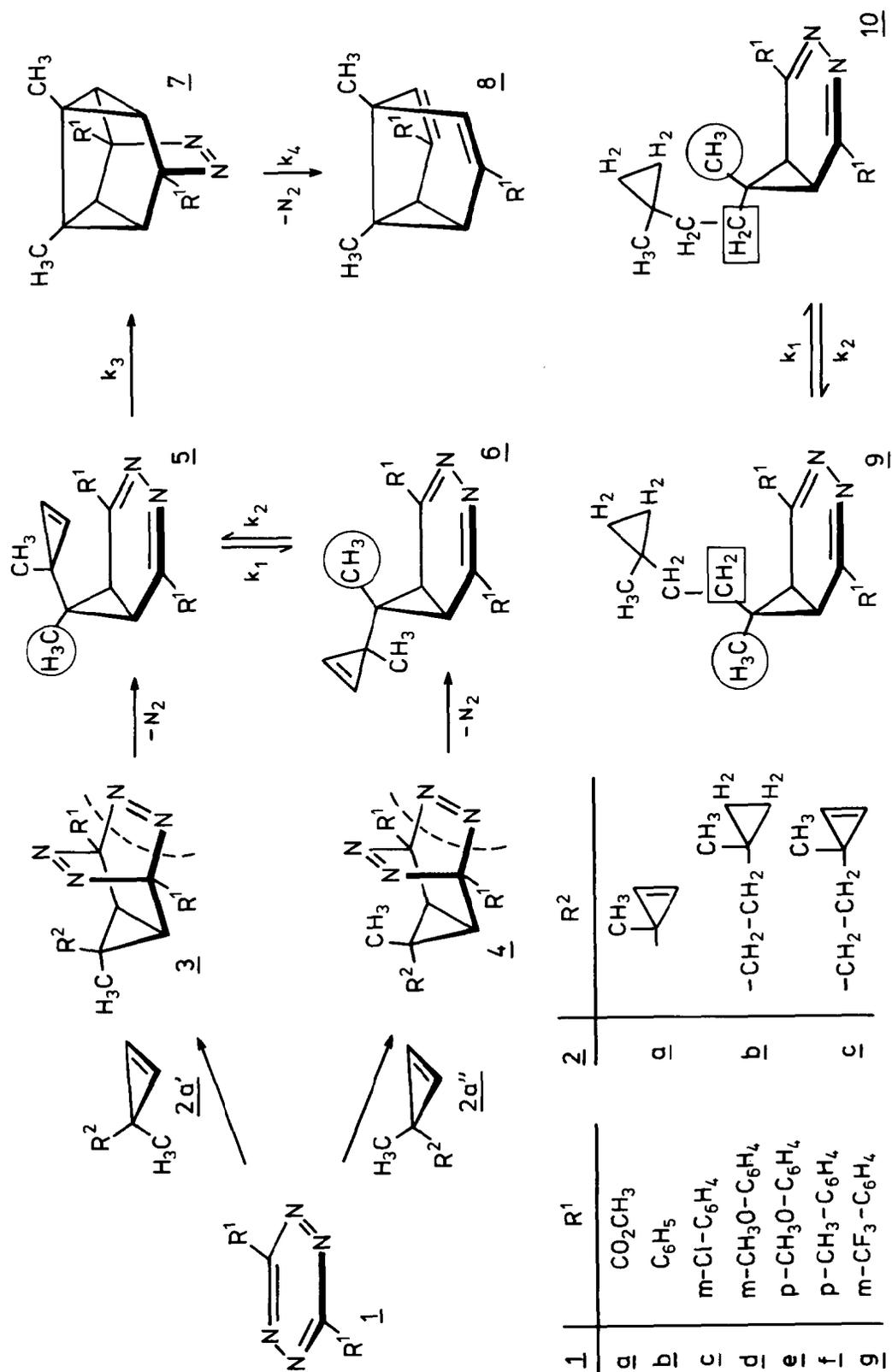
Die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrazinen 1a und 1b mit dem bifunktionellen Cyclopropen 2a lieferte in mittleren Ausbeuten in einer Eintopfsynthese spezifisch substituierte Semibullvalene 8a und 8b. In Anbetracht des in der Literatur dokumentierten Interesses an dieser Verbindungsklasse ² haben wir diese Reaktion hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite und des Mechanismus genauer untersucht.

Die substituierten Semibullvalene 8c - 8g wurden nach dem bereits beschriebenen ¹ Verfahren in 32-84% Ausbeute gewonnen ³. Unterbricht man jedoch die Umsetzung von 1b - 1g mit 2a in siedendem CH₂Cl₂ nach geeigneten Zeiten, so kann man in 30-75% Ausbeute Verbindungen fassen, denen wir aufgrund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten die Struktur von Diazanorcaradienen 5 oder 6 zuschreiben, ohne vorerst die Konfiguration klären zu können ³. Diese Verbindungen zeigen den für Diazanorcaradiene typischen UV-Chromophor ⁴.

Erwärmt man die Verbindungen 5 bzw. 6b - g in Dioxan auf 40-85⁰ C, so werden in glatter Reaktion die Semibullvalene 8b - 8g gebildet, die Ausbeuten sind quantitativ. Die isolierten Diazanorcaradiene 5 bzw. 6 sind somit Zwischenprodukte der Semibullvalen-Eintopfreaktion. Die kinetische Verfolgung dieser Reaktion in Dioxan lieferte bei nur relativ geringen Unterschieden in den Absolutgeschwindigkeiten bei der Auftragung nach HAMMETT einen ρ-Wert von + 0.93 (60⁰ C); die Temperaturabhängigkeit der k₁-Werte ergab ΔH[‡] = 24.6 - 26.7 [kcal/mol] und ΔS[‡] = +1 bis -1 [Clausius] für die untersuchte Serie 5 bzw. 6b - g.

Mechanistisch bieten sich für die Semibullvalen-Bildung zwei Möglichkeiten an, die im Formelschema beschrieben sind; die beiden Reaktionswege unterscheiden sich durch die sterische Anordnung des Dienophils 2a im Übergangszustand der einleitenden Cycloaddition an 1:

1. Nähert sich das Dienophil in der Anordnung 2a', so entsteht die Bisazoverbindung 3, welche in bekannter Weise den zum Cyclopropanring anti-ständigen Stickstoff verliert und unmittelbar Diazanorcaradien 5 liefert. 5 enthält den Cyclopropenring syn-ständig zum Diazadien-System, also optimal für eine intramolekulare Cycloaddition zu 7; 7 verliert sehr rasch Stickstoff zu 8 (k₃ << k₄). Die von uns gemessenen k-Werte würden somit k₃ repräsentieren; der gefundene kleine ρ-Wert wäre den Erwartungen ebenso entsprechend, wie der ΔS[‡]-Wert von ≈ 0.



2. Liegt jedoch im Übergangszustand der einleitenden Cycloaddition die räumliche Anordnung 2a'' vor, so entsteht die Bisazoverbindung 4 und daraus das Diazanorcaradien 6, das nicht unmittelbar zur intramolekularen Cycloaddition befähigt ist. Die bei 2,5-Diaryl-3,4-diazanorcaradienen langsame syn-anti-Isomerisierung von Substituenten an der Dreiringsspitze ⁴ würde bei der Isomerisierung 6 → 5 als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Semibullvalenumwandlung einleiten, die Umwandlungen 5 → 7 → 8 wären rasche Folgereaktionen ($k_2 \ll k_3, k_4$). Die von uns gemessenen k-Werte würden somit k_2 entsprechen ⁵.

Eine Entscheidung zwischen den beiden mechanistischen Alternativen bieten die Ergebnisse der Umsetzung von 1b - 1e mit 2b. Hier ließen sich zwei isomere Diazanorcaradiene 9 und 10 rein isolieren und charakterisieren ³; die konfigurative Zuordnung gelang hier relativ einfach, da z.B. die syn-Methylgruppe in 10 im ¹H-NMR Spektrum bei höherem Feld (ca. 0.65 - 0.75 ppm) absorbiert als die antiständige Methylfunktion in 9 (ca. 1.5 - 1.6 ppm). Zur gleichen konfigurativen Zuordnung gelangt man auch über die ¹³C-Signale der in 9 und 10 markierten CH₃- und CH₂-Funktionen. Die zum Diazadien-System syn-ständige Alkylgruppe erfährt jeweils eine Hochfeldverschiebung von ca. 10 ppm. Da die Methylfunktion in den als Zwischenprodukten (s. oben) der Eintopfreaktion erhaltenen Diazanorcaradien gleichfalls bei ca. 0.7 ppm absorbiert, bzw. im ¹³C-NMR-Spektrum die charakteristisch hochfeldverschobene CH₃-Funktion aufweist, ordnen wir diesen Verbindungen die Konfiguration 6 zu; die Bildung dieser Verbindungen ist also auf dem auch sterisch günstigeren Weg 1 + 2a'' → 4 → 6 abgelaufen.

Die an den beiden reinen Isomeren 9/10b - e verfolgte Gleichgewichtseinstellung 9 ⇌ 10 lieferte bei 40-60° C die Diastereomeren im Verhältnis von ca. 10 : 9 ≈ 65 : 35. Die kinetische Verfolgung dieser Gleichgewichtseinstellung ergab bei Auftragung nach Hammett einen ρ-Wert von +1 (bei 45° C) sowie für 9/10c $\Delta H^\ddagger \approx 25$ [kcal] und $\Delta S^\ddagger \approx 0$; diese Werte entsprechen völlig denen der Umwandlung von 6 in das Semibullvalen 8. Wir schlagen daher vor, daß die Eintopf-Semibullvalen-Synthese auf dem Weg 1 + 2a'' → 4 → 6 → 5 → 7 → 8 abläuft.

Versuche, die Verbindung 2c zur Synthese von Dihydrobullvalenen einzusetzen, führten noch nicht zum Erfolg. Präparative und mechanistische Aspekte dieser und anderer intramolekularer Cycloadditionen an elektronenarme Diene werden zur Zeit intensiv untersucht.

Dem Fond der Chemischen Industrie und der BASF AG sei für Sachspenden bestens gedankt.

LITERATUR

Herrn Professor Dr. H. Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet.

(1) D. Paske, R. Ringshandl, J. Sellner, H. Sichert und J. Sauer, Angew. Chem. 92, 464 [1980].

(2) a) Criegee, R., Askani, R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1968, 7, 537.

b) Liu, R.S.H. J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 215.

c) Liu, R.S.H., Krespan, C.G: J. Org. Chem. 1969, 34, 1271.

d) Anet, F.A.L., Schenck, G.E. Tetrahedron Lett. 1970, 4237.

e) Zimmerman, H.E., Iwamura, H. J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 2015.

f) Askani, R. Tetrahedron Lett. 1971, 447. Askani R., Kalinowski, H.-O., Weuste, B. Org. Magn. Reson. 1982, 18, 176.

- g) James, D.R., Birnberg, G.H., Paquette, L.A. J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 7465.
- h) Saito, K., Mukai, T. Bull. Chem. Soc. Jap. 1975, 48, 2334.
- i) Askani, R., Kirsten, R., Dugall, B. Tetrahedron Lett. 1976, 3891.
- j) Paske, D., Ringshandl, R., Sellner, J., Sichert, J., Sauer, J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 464.
- k) Miller, L.S., Grohmann, K., Dannenberg, J.J., Todaro, L. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 6249.
- l) Kobayashi, Y., Ando, A., Kawada, K., Kumadaki, I. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 3958.
- m) H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. v. d. Saal, Tetrahedron Letters 1982, 3653.
- n) H. Quast, Y. Görlach, G. Meichsner, K. Peters, E.M. Peters und H.G. v. Schnering, Tetrahedron Letters 1982, eingereicht.
- o) R. Askani und M. Littmann, Tetrahedron Letters 1982, 365; P.M. Schuster, J. Sauer und H. Nöth, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- p) R. Gompper und M.L. Schwarzensteiner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 438 [1982].
- (3) Alle isolierten Verbindungen gaben korrekte Werte bei der CHN-Analyse; die spektroskopischen Daten sind mit den Strukturvorschlägen im Einklang.
Stellvertretend für die gesamte Serie 6/ 9/ 10b - g seien die spektroskopischen Daten für 6b, 9b und 10b aufgeführt, die repräsentativ für die gesamte Serie sind; die substituierten Diarylsemibullvalene 8c - g schließen sich eng an 8b¹ an. Alle NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen.
- 6b: UV (Dioxan): λ_{Max} (log ϵ) = 325 (4.18), 259 (4.02). ⁻¹H-NMR: δ = 0.76 (s;3H), 1.55 (s;3H), 2.29 (s;2H), um 7.4 (m; 8H), um 7.9 (m;4H). ⁻¹³C-NMR: δ = 11.0 (q), 24.7 (q), 25.3 (s), 26.8 (s), 31.0 (m), 118.3 (d), 127.7 - 137.4 (Aromaten-C), 157.4 (s).-
- 9b: UV (Dioxan): λ_{Max} (log ϵ) = 329 (4.22), 260 (4.08). ⁻¹H-NMR: δ = -0.05 bis 0.05 (m, 4H), 0.66 (s,3H), 0.93 (s,4H) 1.53 (s,3H), 2.46 (s,2H), 7.3 - 8.3 (m, 10H). ⁻¹³C-NMR: δ = 12.9 (m), 15.2 (s), 18.8 (s), 22.2 (q), 23,4 (q), 26.2 (m), 32.1 (m), 36.2 (m), 126.5 - 137.1 (Aromaten-C), 157.1 (s).-
- 10b: UV (Dioxan): λ_{Max} (log ϵ) = 329 (4.22), 260 (4.07). ⁻¹H-NMR: δ = 0.34 (s,4H), 0.66 (s,3H), 1.11 (s,3H), 1.76 (m,4H), 2.49 (s, 2H), 7.3 - 8.3 (m, 10H). ⁻¹³C-NMR: δ = 12.2 (q), 13.3 (m), 15,4 (s), 18.1 (s), 22.6 (q), 31.3 (m), 36.9 (m), 37.9 (m), 127 - 137 (Aromaten-C), 157.1 (s).-
- (4) G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters, 1970, 1617; dort findet sich frühere Literatur.
- (5) Vereinfachend ist in der Diskussion für die Umlagerung 6 \rightarrow 5 nur eine Geschwindigkeitskonstante angegeben; die Reaktion setzt sich aus mehreren Schritten zusammen⁶.
- (6) A. Steigel, J. Sauer, D.A. Kleier und G. Binsch, J. Am. Chem. Soc. 94, 2770 [1972].

(Received in Germany 17 January 1983)