

INTRAMOLEKULARE (4+2)-CYCLOADDITIONEN
MIT INVERSEM ELEKTRONENBEDARF

H. Schuster¹ und J. Sauer^{*}

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

Abstract: 1,2,4,5-Tetrazines, 1,2,4-triazines, α -pyrones and cyclopentadienones are reacted with bifunctional dienophiles 6 - 9 to yield semibullvalenes, snoutenes, azasnoutenes and polycyclic azo compounds or carbocycles in few steps.

Die von uns kürzlich publizierte Semibullvalen-Eintopfsynthese liefert dieses interessante Ring-system in guten Ausbeuten; der Mechanismus der Umsetzung konnte in einigen Fällen geklärt werden²⁻⁴. Es lag nun nahe, einerseits die Reaktionen des bifunktionellen Dienophils 6 auf andere Diene zu übertragen und an besonders reaktiven elektronenarmen Dienen eine Variation des bifunktionellen Dienophils zu studieren. Über einen Ausschnitt unserer Untersuchungen sei nachfolgend berichtet⁵.

Im Prinzip lassen sich auch monosubstituierte Tetrazine, z.B. das 3-Phenyl-Derivat 2, mit 6 umsetzen, man isoliert das Semibullvalen 10 in 62-proz. Ausbeute. Bei Raumtemperatur beobachtet man wiederum die Mittelwertspektren im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum [¹H-NMR: δ = 1.13 (s, 6H), 4.16 (m, 2H), 4.36 (m, 2H), 5.19 (t, 1H), 7.1 - 7.4 (m, 5H). ¹³C-NMR: δ = 15.66 (q), 58.92 (s), 89.06 (d), 91.99 (d), 119.59 (d), 137.39 (s); Phenylsignale nicht aufgeführt].

Die 1,2,4-Triazine 3a - 3c reagieren mit 6 in siedendem CH₂Cl₂ oder CCl₄ bei 60° C innerhalb 8 Stunden bis 2 Tagen zu 11a - 11c. 11a: 54%; ¹H-NMR: δ 1.40 (s, 6H), 2.01 und 2.16 (AB-System, J = 9.0, 4H), 3.83 (s, 6H), 3.90 (3H). 11b: 75%, ¹H-NMR: δ = 1.36 (s, 6H), 1.61 und 2.0 (AB, J = 9.6, 4H), 4.11 (t, 1H), 3.91 (s, 3H), 7.2 - 7.8 (m, 5H); ¹³C-NMR: δ = 14.59 (q), 38.83 (d), 41.66 (d), 43.81 (s), 45.73 (d), 52.49 (q), 72.79 (s), 174.01 (s), 176.21 (s); Phenylsignal nicht aufgeführt. 11c: 38%, ¹H-NMR völlig analog 11b].

Während die Umsetzungen der 1,2,4-Triazine 3 das Azasnouten-Gerüst 11 lieferten, führt die analoge Reaktion von α -Pyrone 4b und der Cyclopentadienone 5 (5c als Dimeres eingesetzt) zu Snouten-Abkömmlingen 12 bzw. 13, deren höhere Symmetrie sich in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dokumentiert [12: 7-8%; ¹H-NMR: δ = 1.46 (s, 6H), 2.16 (s, 4H); ¹³C-NMR: δ = 14.23 (q), 46.55 (s), 52.54 (d), 71.78 (s), 133.2 (s). 13a: 37%, das ¹H-NMR-Spektrum ähnelt dem von 13b und 13c sehr stark. 13b: 60%; ¹H-NMR: 1.33 (s, 6H), 2.30 (s, 4H), 3.23 (s, 6H); ¹³C-NMR: δ = 14.77 (q), 42.87 (s), 45.73 (d), 51.58 (q), 59.57 (s), 143.19 (s), 174.09 (s); Phenylsignale jeweils nicht aufgeführt. 13c: 37%; ¹H-NMR: δ = 1.18 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.48 (s, 4H); ¹³C-NMR: δ = 15.50 (q),

23.38 (q), 42.41 (s), 45.99 (s), 51.64 (d), 147.70 (s); Phenylsignal jeweils nicht aufgeführt]. 4a konnte nicht zur Reaktion gebracht werden. Bei der Umsetzung von 4b und 5a isoliert man neben den bereits erwähnten Produkten 12 und 13a die primär entstehenden DIELS-ALDER-Addukte in vergleichbaren Ausbeuten; wir nehmen an, daß sich in diesen Addukten der Cyclopropanring syn-ständig zur CO-bzw. CO₂-Brücke befindet, während die Addukte mit anti-ständigem Dreiring rasch CO bzw. CO₂ verlieren und dann weiter zu 12 und 13a reagieren.

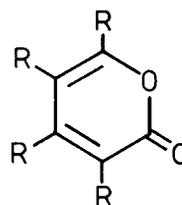
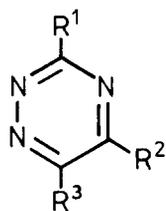
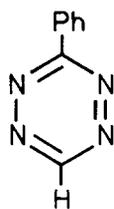
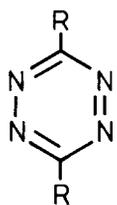
1,5-Cyclooctadien (7)⁶ vereinigt sich bereits bei 20⁰ C in CH₂Cl₂ mit Tetrazin 1a zu 41% des 1.4-Dihydropyridazins 14 und 37% der polycyclischen Azoverbindung 15, ein Produkt der intramolekularen (4+2)-Cycloaddition des primär gebildeten 4,5-Dihydropyridazins. Für die Konstitution von 15 sind der typische langweilige Azochromophor zwischen 350-380 nm und die hochsymmetrischen NMR-Spektren beweisend [¹H-NMR: δ = 1.70/1.98 (zwei m, jeweils 4H), 2.26 (m, 4H), 3.95 (s, 6H); ¹³C-NMR: δ = 23.17 (m), 40.33 (d), 52.91 (q), 83.26 (s), 172.90 (s)]. Bei Bestrahlung von 15 verschwindet der Azochromophor im UV, wir konnten jedoch aus dem komplexen Gemisch noch keine definierten Produkte isolieren.

Das bereits in der Literatur ⁷⁾ verwendete bifunktionelle Dienophil 9 ergab zuerst nur enttäuschende Ergebnisse. Bei Umsetzung mit 1a erhielt man in 55-proz. Ausbeute das unsymmetrische 1.4-Dihydropyridazin 16 neben dem durch Dehydrierung gebildeten symmetrischen Pyridazin-Abkömmling 17a (ca. 10%); 17b war bei Umsetzung von 9 mit 1b mit nur spärlicher Ausbeute (9%) das einzige isolierbare Reaktionsprodukt.

Interessanterweise ließ sich 16 beim Erwärmen in CF₃-CO₂H (80⁰, 3 h, 77%) in eine hochsymmetrische Verbindung überführen, der wir Struktur 18 zuordnen. Man kann annehmen, daß im sauren Medium das 4.5-Dihydropyridazin im Gleichgewicht gebildet wird (möglicherweise in protonierter Form), das einer intramolekularen (4+2)-Cycloaddition zu 18 unterliegt. Die hohe Symmetrie von 18 spiegelt sich in den NMR-Spektren wieder [¹H-NMR: δ = 1.70 und 1.77 (AB, J = 13.5, jeweils 4H), 3.30 (breites s, 4H), 3.70 (s, 6H); ¹³C-NMR: δ = 24.60 (t), 28.51 (s), 32.97 (d), 53.01 (q), 70.87 (s), 78.28 (s), 171.81 (s)]. Bei Bestrahlung mit λ > 345 nm verliert 18 rasch Stickstoff und liefert zu 72% den symmetrischen Käfig 19, der bei geringen Hochfeldverschiebungen einiger Signale den gleichen NMR-Typus aufweist [¹H-NMR: δ = 1.61/1.64 (AB, J ~ 15, jeweils 4H), 2.41 (breites s, 4H), 3.98 (s, 6H); ¹³C-NMR: δ = 26.83 (t, J¹³C-H = 132 Hz), 28.62 (s), 34.40 (d, J¹³C-H = 143 Hz), 47.44 (s), 51.95 (q), 73.10 (s), 172.69 (s)]. Die ¹³CH-Kopplungskonstanten zeigen für den Käfig 19 keine übermäßige Winkelspannung an.

Wir beabsichtigen, die intramolekularen (4+2)-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf auf breiterer Basis zu studieren; entsprechende Versuche sind bereits im Gange. Triazin 3c reagiert beispielsweise mit 7 glatt zu einer 15 analog gebauten Verbindung.

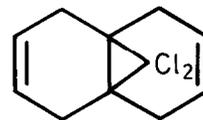
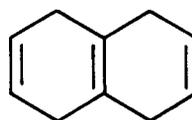
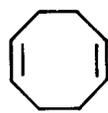
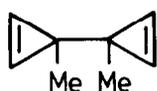
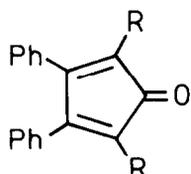
Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-AG sei für wertvolle Sachbeihilfen und Chemikalienspenden bestens gedankt.



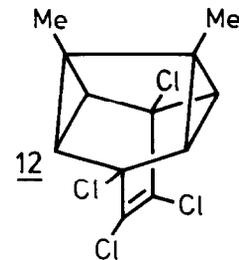
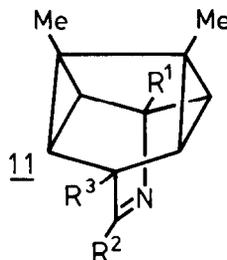
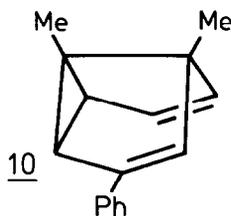
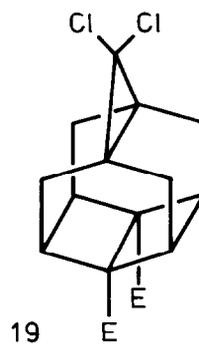
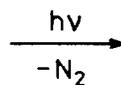
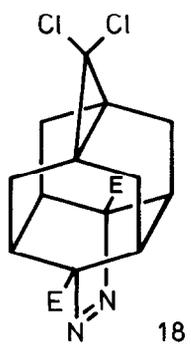
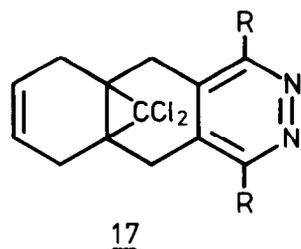
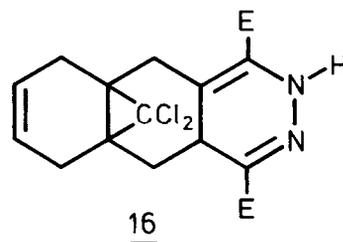
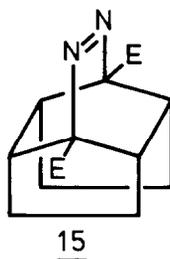
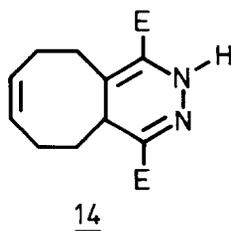
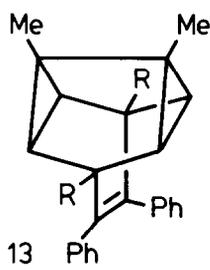
<u>1</u>	R
<u>a</u>	E ($\equiv \text{CO}_2\text{CH}_3$)
<u>b</u>	Ph

<u>3</u>	R ¹	R ²	R ³
<u>a</u>	E	E	E
<u>b</u>	E	Ph	H
<u>c</u>	E	p-Tol	H

<u>4</u>	R
<u>a</u>	Ph
<u>b</u>	Cl



<u>5</u>	R
<u>a</u>	Ph
<u>b</u>	E
<u>c</u>	Me

(Schlüssel wie bei 3)(Schlüssel wie bei 1)

L I T E R A T U R

- (1) Aus der geplanten Dissertation H. Schuster, Universität Regensburg, 1983.
- (2) D. Paske, R. Ringshandl, J. Sellner, H. Sichert und J. Sauer, Angew. Chem. 92, 464 [1980].
- (3) H. Schuster, H. Sichert und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1983, 1485.
- (4) J. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer und H. Nöth, Chem. Ber. 116, im Druck [1983].
- (5) Alle isolierten Verbindungen ergaben bei CHN-Analyse bzw. hochauflösender Massenspektrometrie korrekte Werte entsprechend den Summenformeln. Die NMR-Spektren wurden zumeist in CDCl_3 aufgenommen.
- (6) Ähnliche intramolekulare Cycloadditionen mit 1,5-Cyclooctadien beschreiben auch z.B. J.A. Akhtar, G.I. Fray und J.M. Yarrow, J. Chem. Soc. C, 1968, 812; J.A. Akhtar und I. Fray, ebenda 1971, 2800, 2802; M.S. Raasch, J. Org. Chem. 45, 856 [1980].
- (7) D.P.G. Hamon und P.R. Spurr, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 372, setzten die 9 entsprechende Dibromverbindung mit Tetrachlorthiophendioxid um.

(Received in Germany 27 June 1983)