

DIHYDRODIAZATROPONE AUS CYCLOBUTENONEN UND DIAZOALKANEN¹⁾

Hans-Dieter Martin*, Rüdiger Iden, Franz-Josef Mais, Gerd Kleefeld, Alois Steigel, Beate Fuhr, Ottmar Rümmele, Alfred Oftring und Evelyn Schwichtenberg

Institut für Organische Chemie I der Universität,
 Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

The cycloaddition of diazoalkanes to cyclobutenones proves to be a useful access to diazatropone derivatives.

Die durch induktive und mesomere Effekte aktivierte Doppelbindung von Cyclobutenonen erwies sich in Diels-Alder-Reaktionen als hoch reaktiv²⁾. Es war zu erwarten, daß Diazoalkane ähnlich reagieren und potentielle Vorstufen von Diazatroponen bilden würden. Wir berichten hier über die bei der Addition von Diazoalkanen an die Cyclobutenone 1 - 4³⁾ primär gebildeten bicyclischen Pyrazoline und die daraus entstehenden Siebenringe. Die verwendeten Diazoalkane lassen sich hinsichtlich ihrer Reaktivität in drei Gruppen einteilen: a) Diazoessigester und Diazoketone, b) Monoalkyl- und Monoaryldiazomethane und c) Diaryldiazomethane. Diazoverbindungen der Gruppe a addieren zu instabilen, nicht isolierbaren Pyrazolinen, die in der Regel spontan zu Dihydrodiazatroponen ringöffnen. In der Gruppe b bilden die Alkyl- und Aryldiazomethane 6d, 6f, 6g - 6i gut charakterisierbare Δ^1 -Pyrazoline, die zu Dihydrodiazatroponen 7 isomerisieren. 7e wird unter Entfernung der Si(CH₃)₃-Gruppe aus 6i mit CH₃OH gebildet. Die Pyrazoline der Gruppe c erweisen sich als stabil, eine Ringaufweitung wurde bislang nicht beobachtet. Interessant ist die Regioselektivität: 2 bildet mit Diphenyldiazomethan das Addukt 9 (R¹=R²=CH₃, R³=H, R⁵=C₆H₅, Schmp. 147°C), hingegen entsteht aus 4 das Addukt 8 (R¹, R²=(CH₃)₂C=, R³=H, R⁵=C₆H₅, Schmp. 105°C).

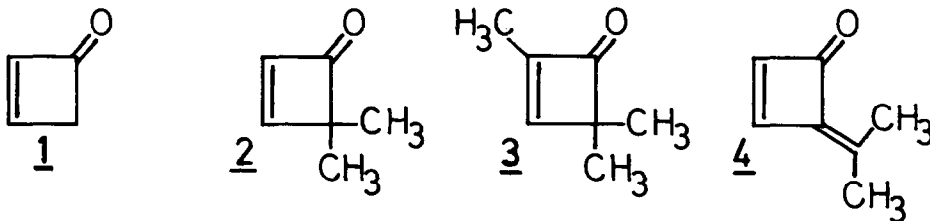
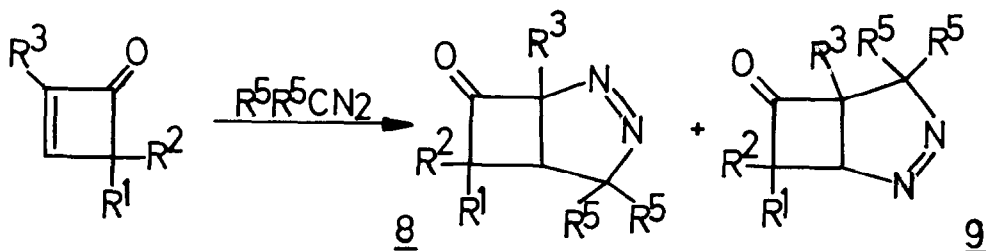
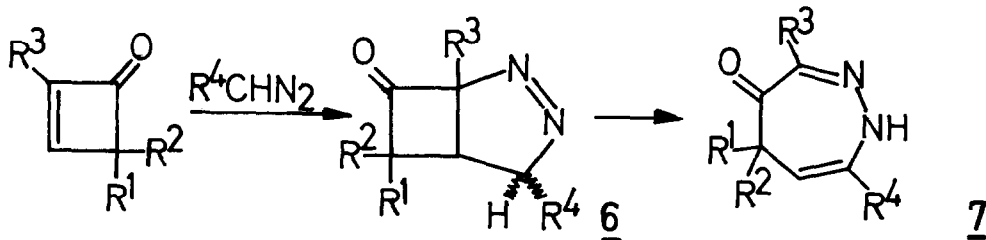
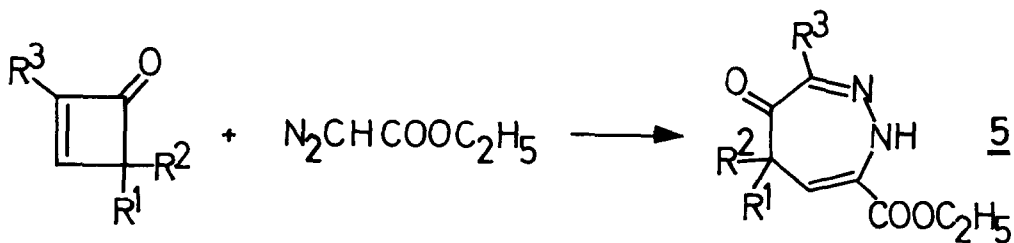


Tabelle 1. ¹H-NMR von 6, 8 und 9. δ (ppm) CDCl₃/TMS. Ohne R⁴- und R⁵-H. pNPh=C₆H₄-p-NO₂
 a:Et₂O, b:C₆H₁₂, c:CHCl₃, d:Essigester, e:CCL₄, f:NEt₃, g:CH₂Cl₂, h:MeOH

Pyrazoline	CH=N	CHR ⁴	-CH<	(CH ₃) ₂ C=C< (CH ₃) ₂ C<	Solv, t°C, Zeit	Ausb %	Bemerkungen
<u>6a</u> (R ¹ =R ² =CH ₃ , R ³ =R ⁴ =H)	6.30	4.53 4.98	2.57	0.92 1.28	a -78 48h	26	Schmp. 57°C, instabil, bildet Dimer
<u>6b</u> (R ¹ =R ² =R ⁴ =CH ₃ , R ³ =H)	6.23	5.00	2.22	0.92 1.27	a 0 2h	60	exo-CH ₃
<u>6c</u> (R ¹ =R ² =CH ₃ , R ³ =H, R ⁴ =C ₆ H ₅)	6.48	5.99	2.57	1.09 1.31	b 0 4h	56	exo-C ₆ H ₅ , Schmp. 80°C
<u>6d</u> (R ¹ =R ² =CH ₃ , R ³ =H, R ⁴ =pNPh)	6.58	6.09	2.59	1.12 1.35	b/c 4 6d	38	exo-pNPh, Schmp. 100°C isomerisiert zu <u>7d</u>
<u>6e</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =R ⁴ =H)	6.25	4.64 4.78	3.23	1.86 2.06	a 0 10 min	80	Schmp. 58°C, stabil
<u>6f</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =C ₆ H ₅)	x 6.41 n 6.26	x 5.80 n 5.80	x 3.23 n 3.51	x1.89, 2.10 n0.77, 1.90	b 20 30 min	85	x=exo-, n=endo-C ₆ H ₅ Schmp. x 100°C, n 142°C, isomerisiert zu <u>7f</u>
<u>6g</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =pNPh)	x 6.47 n 6.47	x 5.95 n 5.95	x 3.28 n 3.70	x2.00, 2.15 n0.89, 1.92	d 20 12h	60	isomerisiert zu <u>7g</u>
<u>6h</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =CF ₃)	6.26	5.17	3.30	1.84 2.06	b -10 3h	41	isomerisiert zu <u>7h</u> Schmp. 49°C
<u>6i</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =Si(CH ₃) ₃)	6.15	4.84	3.10	1.81 2.03	b 20 20 min	62	isomerisiert zu <u>7e</u> unter Desilylierung
<u>8</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁵ =C ₆ H ₅)	6.30	-	4.13	0.82, 1.91	a -10 72h	19	Schmp. 105°C
<u>9</u> (R ¹ =R ² =CH ₃ , R ³ =H, R ⁵ =C ₆ H ₅)	4.78	-	5.65	0.95, 1.45	a 20 24h	33	Schmp. 147°C

Tabelle 2. ¹H-NMR von 5 und 7. δ (ppm) CDCl₃/TMS. Ohne Ester- und R⁴-Protonen. pNPh=C₆H₄-p-NO₂

Dihydrodiazepinone	NH	CH=N	COCH ₂	CH=C	=CH-N	(CH ₃) ₂ C=C< (CH ₃) ₂ C<	Solv, t°C, Ausb Zeit	Bemerkungen
<u>5a</u> (R ¹ =R ² =R ³ =H)	9.55	7.37	3.17	6.19	-	-	e 20 24h 45	instabil
<u>5b</u> (R ¹ =R ² =CH ₃ , R ³ =H)	9.48	7.32	-	5.98	-	1.19	c 20 48h 8	Schmp. 87°C
<u>5c</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H)	9.07	6.88	-	6.78	-	1.97 2.15	a 20 4d 54	Schmp. 90°C
<u>5d</u> (R ¹ =R ² =R ³ =CH ₃)	9.30	-	-	5.83	-	1.15	- 20 20d 40	Schmp. 84°C
<u>7d</u> (R ¹ =R ² =CH ₃ , R ³ =H, R ⁴ =pNPh)	s.breit	7.32	-	5.02	-	1.20	c/f 20 24h 88 (20:1)	
<u>7e</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =H)	8.89	6.91	-	5.39	6.15	1.76, 1.94	g/h 20 14h 42 (20:1)	entsteht aus <u>6i</u> , Schmp. 85°C
<u>7f</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =C ₆ H ₅)	8.53	7.07	-	5.62	-	1.93, 2.04	b/f 20 18h 28 (2:3)	Schmp. 161°C
<u>7g</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =pNPh)	11.22	7.03	-	6.00	-	2.00	d/f 0 14d 29 (25:1)	in [d ₇]-DMF, Schmp. 185°C
<u>7h</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =CF ₃)	8.35	7.01	-	6.11	-	1.92, 2.10	b/f 20 15 43 (5:2)	Schmp. 110°C
<u>7k</u> (R ¹ =R ² =R ³ =CH ₃ , R ⁴ =COCH ₃)	9.50	-	-	5.68	-	1.20	- 20 28d 81	Schmp. 109°C
<u>7l</u> (R ¹ , R ² =(CH ₃) ₂ C=C, R ³ =H, R ⁴ =COCH ₃)	9.27	7.00	-	6.63	-	1.97, 2.12	a 20 8d 50	Schmp. 91°C



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- 1) Kleine und mittlere Ringe: 45. Mitteil.; 44. Mitteil.: H.-D.Martin, F.-J. Mais, B.Mayer, H.J.Hecht, M.Hekman, A.Steigel, Monatsh.Chem. im Druck
- 2) H.-D.Martin, A.Oftring, R.Iden, E. Schwichtenberg, H.J.Schiwek, Tetrahedron Lett. 23, 841 (1982).
- 3) 1: J.B.Sieja, J.Am.Chem.Soc. 93, 2481 (1971).
 2: T.R.Kelly, R.W.McNutt, Tetrahedron Lett. 1975, 285.
 3: H.Mayr, R.Huisgen, Angew.Chem. 87, 491 (1975); Int.Ed.Engl. 14, 499(1975).
 4: R.C.DeSelms, F.Delay, J.Am.Chem.Soc. 95, 274 (1973).

(Received in Germany 20 July 1983)