

DENITROGENIERUNG  
 VON OPTISCH AKTIVEM 9,10-DIHYDRO-5,6-DIAZALUMIBULLVALEN

R. Askani<sup>†</sup>, T. Hornykiewytsch und K. M. Müller

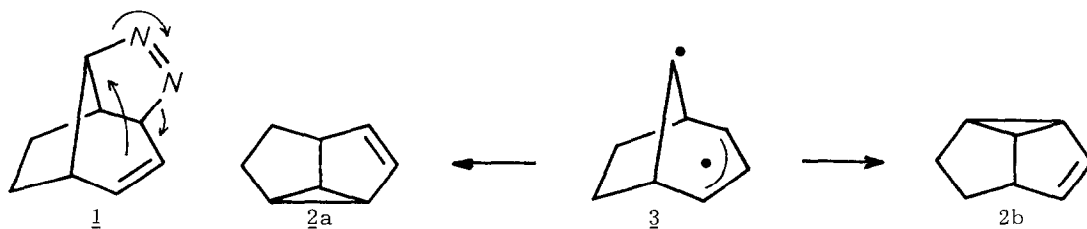
Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

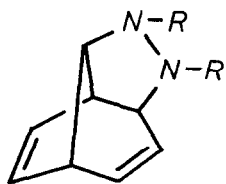
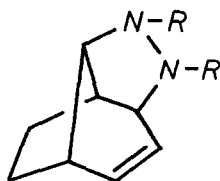
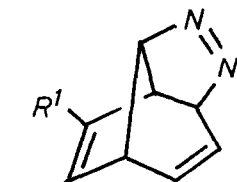
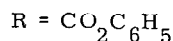
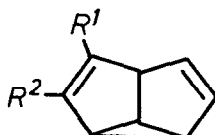
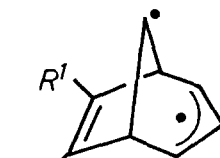
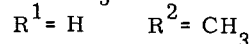
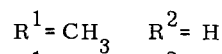
**Abstract:** Thermal decomposition of optically active title compound 1 yields optically active 2. Denitrogenations of 6 and 7 lead to semibullvalenes 8 and 9 respectively as the major products. These results indicate a concerted nitrogen expulsion.

Kürzlich berichtete Sheridan<sup>1</sup>, daß die thermische Denitrogenierung zweier Derivate von 1 wider Erwarten überwiegend als  $[\sigma^2_s + \sigma^2_s + \pi^2_s]$ -Cycloreversion erfolgt und ein 3 entsprechendes Allylradikal nur für einen untergeordneten Reaktionsweg anzunehmen ist. Diese Publikation veranlaßt uns, Ergebnisse noch nicht abgeschlossener Untersuchungen mitzuteilen, die zeigen, daß auch bei der thermischen Denitrogenierung von 1 sowie der Diazalumibullvalene 6 und 7 Allylradikale partiell umgangen werden.

Um zu prüfen, ob ein Einstufen-Prozeß bei der Denitrogenierung von 1 mitbeteiligt ist, synthetisierten wir optisch aktives 1. Bei vollständiger Stickstoffabspaltung über das achirale Radikal 3 wird aus optisch aktivem 1 racemisches 2 erwartet. Schlüsselfunktion zur Darstellung von optisch aktivem 1 kommt der partiellen Enantiomerenentrennung von 4 an Triacetylcellulose zu<sup>2</sup>. Hydrierung von (-)-4 ( $[\alpha]_{365}^{RT} = -7.5^\circ$ ) führt zu (+)-5 ( $[\alpha]_{365}^{RT} = +44.4^\circ$ ), das (+)-1 ( $[\alpha]_{578}^{RT} = +29.4^\circ$ ) liefert<sup>3</sup>. Aus diesem resultiert nach der Thermolyse (CCl<sub>4</sub>, 76°C) (+)-2 ( $[\alpha]_{365}^{RT} = +16.2^\circ$ ). (+)-4 ergibt analog (-)-2. Damit ist gezeigt, daß die thermische Denitrogenierung von 1 nicht nur über das Radikal 3 verläuft.

Für Aussagen, inwieweit 3 bei der Denitrogenierung von 1 beteiligt ist und ob die damit konkurrierende Reaktion die im Formelbild 1 angedeutete Cycloreversion zu 2a ist, bedarf es noch der Ermittlung der Enantiomerenreinheit sowie der absoluten Konfiguration<sup>5</sup> von Edukt und Produkt. Diesbezüglich bemerkenswert ist, daß die Hauptprodukte der Thermolyse (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 80°C) von 6 bzw. 7<sup>6</sup> aus einer  $[\sigma^2_s + \sigma^2_s + \pi^2_s]$ -Cycloreversion stammen und nur untergeordnet aus dem Radikal 10. So erhält man aus 6 bevorzugt das



45678910a10b

Semibullvalen 8<sup>7</sup> (8 : 9 => 9 : <1), während aus 7 mit gleicher Selektivität bevorzugt 9<sup>8</sup> gebildet wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

<sup>1</sup> R.S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5140 (1983).

<sup>2</sup> (+)-4 Schmp. 122.5°C. Erhalten entsprechend dem Methylester <sup>3</sup> aus dem Basketan-<sup>4</sup> über das Snoutanderivat (Schmp. 130°C). Chromatographie an Triacetylcellulose mit Ethanol/Isopropanol (1:1): 1. Fraktion (35%) (-)-4, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub><sup>RT</sup> = -7.5° (c 1.17, EtOH). 2. Fraktion (+)-4, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub><sup>RT</sup> = +3.8° (c 1.63, EtOH)(48%).

<sup>3</sup> R. Askani, T. Hornykiewytsch, W. Schwertfeger und M. Jansen, *Chem. Ber.* **113**, 2154 (1980).

<sup>4</sup> R. Askani, H. Eichenauer und J. Köhler, *Chem. Ber.* **115**, 748 (1982).

<sup>5</sup> Bei einer [ $\sigma^2_s + \sigma^2_a$ ] -Cycloreversion würde aus 1 das Enantiomere 2b entstehen.

<sup>6</sup> Erhalten durch Hydrolyse mit anschließender Oxidation der Bis(carbomethoxy)hydrazine <sup>3</sup>. 6: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.32 (d, J = 2 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.46 (m, 1-H, 8-H), 4.71 (dt, J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,8</sub> = 6 Hz, J<sub>2,4</sub> = 2 Hz, 4-H), 5.36 (t, J<sub>1,7</sub> = J<sub>7,8</sub> = 6 Hz, 7-H), 5.40 (m, 10-H), 5.67 (m, 2-H, 3-H). 7 konnte bisher nur im Gemisch mit 6 (6 : 7 = 63 : 37) eingesetzt werden ( $\delta$  = 1.52 (CH<sub>3</sub>) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

<sup>7</sup> D.R. James, G.H. Birnberg und L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7465 (1974).

<sup>8</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>, -96°C):  $\delta$  = 1.61 (CH<sub>3</sub>), 2.85 (1-H, 5-H), 3.77 (2-H, 4-H), 4.03 (6-H, 8-H), 5.00 (7-H).