

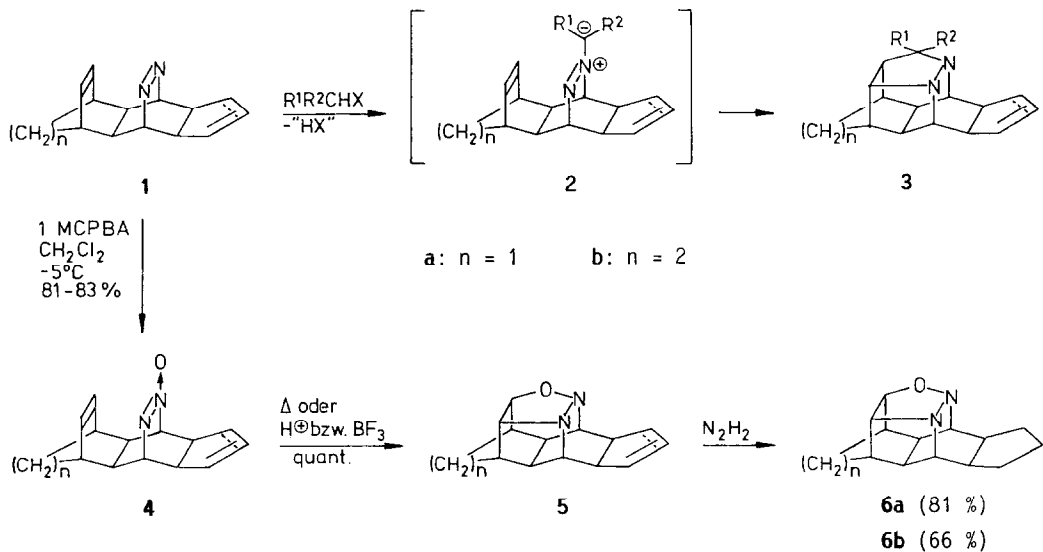
Intramolekulare [3+2]-Cycloadditionen von Azoxygruppen mit benachbarten Olefineinheiten

Siegfried Hünig ^{*}) und Michael Schmitt [†])

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

Summary: The azoxy compounds **4**, easily obtained from **1**, undergo intramolecular [3+2]-cycloaddition thermally or acid catalyzed forming the stable 1,2,3-oxadiazolidines **5**.

Das 1977 als erste Verbindung mit parallel benachbarten C=C- und N=N-Bindungen beschriebene **1a** geht eine glatte, bis dahin unbekannte [2+2]-Photocycloaddition ein ¹⁾. Inzwischen wurden zahlreiche neue Vertreter (z. B. **1b**) synthetisiert ²⁾, die ebenso glatt zu Diazetidinen photocyclisieren ³⁾. Darüberhinaus wurden beim Versuch z. B. **1** an der Azogruppe zu alkylieren, an Stelle der erwarteten Salze die Pyrazolidine **3** ⁴⁾ isoliert. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Azomethinimine **2** als konzertierte $\pi^4 + \pi^2$ -Cycloaddition ab. Es war deshalb zu vermuten, daß Azoxide vom Typ **4** ebenfalls zu einer Cycloaddition befähigt sein sollten.



Die Azoxide **4** ⁵⁻⁷⁾ ($\nu_{\text{N=N-O}} 1500 \text{ cm}^{-1}$ ⁸⁾ entstehen glatt aus **1** mit äquivalenten Mengen m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA). Die kristallinen lagerfähigen Substanzen wandeln sich beim Er-
 1725

wärmen exotherm (Differentialthermoanalyse) in Stoffe um, die nur noch die Cyclopentendoppelbindung enthalten. Die spektroskopischen Daten lassen auf **5a,b** ^{5) 7) 9)} schließen, die wahrscheinlich durch 1,3-dipolare Cycloaddition entstanden sind.

Die Käfigverbindungen **5** enthalten die u. W. ersten nicht heterosubstituierten 1,2,3-Oxazolidinringe. Für präparative Zwecke nützt man die starke Protonen- oder Lewisäurekatalyse aus: Bei Zusatz von etwa äquivalenten Mengen BF_3 -Etherat oder Trifluoressigsäure zu **4** in Chloroform bei Raumtemperatur tritt sofort Umwandlung zu **5** (NMR-Kontrolle) ein. Nach Behandeln mit Natriumcarbonatlösung und Abziehen des Solvens fällt **5** quantitativ als weitgehend reines Rohprodukt an. Die Hydrierung der Doppelbindungen in **5a,b** mit Diimid ¹⁰⁾ führt zu den einheitlichen Derivaten **6a,b** ¹¹⁾.

Bisherige Versuche mit Azoxyverbindungen als 1,3-Dipol (Azoxybenzole + trans-Cycloocten ¹²⁾, Benzocinnolin-N-oxid + Acetylendicarbonsäureester ¹³⁾) liefern lediglich ringoffene Produkte, deren Bildung sich durch Cycloreversion intermediärer 1,2,3-Oxazolidine verstehen läßt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF, Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchung.

+) Aus der Diplomarbeit M. Schmitt, Würzburg Juni 1983.

- 1) W. Berning und S. Hünig, *Angew. Chem.* **89**, 825 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 777 (1977). - W. Berning, S. Hünig und F. Prokschy, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2) a) K. Beck, A. Höhn, S. Hünig und F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117**, 517 (1984). - b) S. Hünig und F. Prokschy, *Chem. Ber.* **117**, 534 (1984).
- 3) B. Albert, W. Berning, Ch. Burschka, S. Hünig und F. Prokschy, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4) S. Hünig und F. Prokschy, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5) In Bezug auf die Cyclopentenbindung liegen Isomere im Verhältnis von $\approx 1:1$ vor (¹³C-NMR).
- 6) Schmp.: **4a**: 144 - 146°C unter Umwandlung in **5a**; **4b**: 154 - 156°C unter Umwandlung in **5b**. ¹³C-NMR-Signale am Azoxy-brückenkopf von **4a**: 78.89, 77.41, 61.64, 63.00 ppm; von **4b**: 79.99, 78.30, 64.06, 65.67 ppm; vgl. ⁵⁾.
- 7) Für alle Verbindungen liegen korrekte CHN-Analysen vor.
- 8) Verwandte Verbindungen zeigen $\nu \approx 1510 \text{ cm}^{-1}$: J. P. Snyder, V. I. Bandurco, F. Darack und H. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5158 (1974).
- 9) Schmp.: **5a**: 150 - 152°C; **5b**: 163 - 166°C. ¹³C-NMR-Signale für C-4, C-5 von **5a**: 72.07, 72.43, 85.17, 85.26 ppm; von **5b**: 69.89, 70.24, 79.89 (2C); vgl. ⁵⁾.
- 10) Mit dem Kaliumsalz der Azodicarbonsäure in CH_2Cl_2 unter Zusatz von Essigsäure. W. Adam und H. G. Eggelte, *J. Org. Chem.* **42**, 3987 (1977). Vgl. S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 271 (1965).
- 11) Schmp.: **6a**: 133 - 135°C (nach Sublimation); **6b**: 142 - 144°C (nach Sublimation). ¹³C-NMR-Signale für C-1, C-2, C-4, C-5 von **6a**: 61.51, 59.36, 72.03, 85.50 ppm; von **6b**: 62.87, 62.45, 69.86, 80.25 ppm.
- 12) R. Huisgen und F. Palachios Gamba, *Tetrahedron Lett.* **32**, 55 (1982).
- 13) S. R. Challand, C. W. Rees und R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 837.

(Received in Germany 7 February 1984)