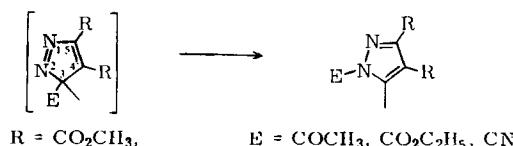


1,3-Dipolare Addition cyclischer Diazoketone an Alkine und Cyclopropene. Heterocyclensynthese durch [1,5]-Acylwanderung

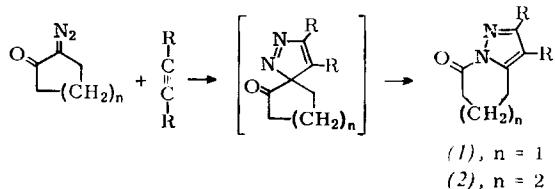
Von Michel Franck-Neumann und Christiane Bucheker^[1]

*Herrn Professor Rudolf Criegee
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Vor kurzem fanden wir eine spontane [1,5]-Gruppenwanderung, durch welche 3-Acyl-, 3-Alkoxy carbonyl- oder 3-Cyan-3H-pyrazole bei Raumtemperatur in *N*-substituierte Pyrazole übergehen^[1].

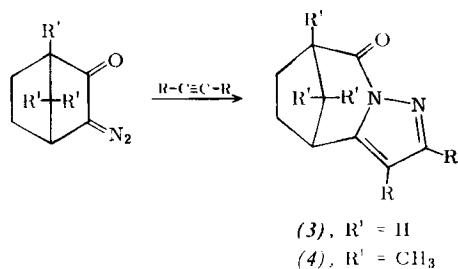


Auf diesen Ergebnissen beruht unsere neue Heterocyclensynthese. Cyclische α -Diazoketone wie α -Diazocyclohexanon oder -hexanon^[2] reagieren mit Acetylendicarbonäure-dimethylester in siedendem Benzol direkt zu (1) ($F_p = 109^\circ\text{C}$) bzw. (2) ($F_p = 82^\circ\text{C}$); die intermediär gebildeten 3H-Pyrazole werden nicht isoliert.

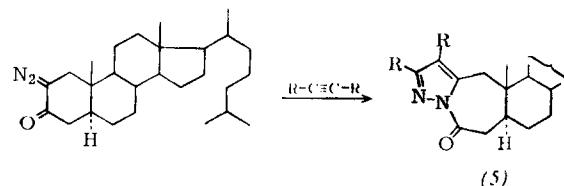


Zwangsläufig erfolgt in diesen Fällen die Acylgruppenwanderung direkt zum nebenstehenden Stickstoffatom, da andere Wanderungsmöglichkeiten (1,3-Wanderung zu N¹; wiederholte über C⁴ und C⁵ laufende 1,5-Wanderungen) der Bredtschen Regel entgegenstehen würden.

Überbrückte cyclische α -Diazoketone wie Diazonorbornanon^[3] und Diazocampher^[4] reagieren ähnlich, jedoch langsamer, zu (3) (5 h Erhitzen in Benzol, 63 % Ausbeute, Fp = 106 °C) bzw. (4) (125 h Erhitzen in Benzol, 73 % Ausbeute, Fp = 86 °C).



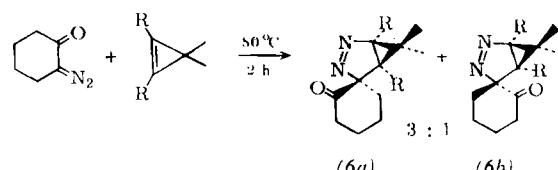
Auch Steroid-Diazoketone erfahren diese Umlagerung. So gibt 2-Diazocholestan-3-on^[5] nach 2 h (40 °C) mit einem großen Überschuß Acetylendicarbonsäure-dimethylester das Steroid-Pyrazol (5) ($F_p = 204$ °C) in 61 % Ausbeute.



Die Heterocyclen (1)–(5), farblose Kristalle, zeigen im UV keine (N=N)-Absorption, sondern nur eine Schulter bei 235 nm ($\epsilon = 6000$ –7000). Die NMR-Spektren (δ /TMS) von (1), (2) und (5) deuten auf zwei verschiedene Methyl-estergruppen (zwei Singulets bei 3.90 ppm) und je eine α -amid- und α -pyrazolständige CH_2 -Gruppe: (1), 2.77 und 3.38 ppm (breite Triplets, $J=6$ Hz); (2), 2.96 und 3.35 ppm (komplexe Multipletts); (5) stark abgeschirmte Protonen bei 3.0 und 3.5 ppm (4H) neben dem typischen Steroidteil des Spektrums.

Die Spektren der überbrückten Heterocyclen (3) und (4) ähneln denen von (1) und (2) mit jeweils nur zwei bzw. einer CH-Gruppe: (3), 3.44 und 4.24 ppm (komplexe Multipletts); (4), 3.79 ppm (1H, breites Dublett, $J=6$ Hz).

Da Cyclopropanopyrazoline den 3H-Pyrazolen sehr nahestehen^[6], haben wir auch ein bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen sehr reaktionsfreudiges Cyclopropen^[7] eingesetzt (in Benzol). In diesem Fall bleibt die Reaktion bei den Primäraddukten (*6a*) und (*6b*) stehen.



Die Gesamtausbeute beträgt 70%. Das Hauptisomere (*6a*) ($F_p = 99^\circ\text{C}$) kann durch Umkristallisieren in Äther/Petroläther rein erhalten werden.

(6a) ($\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$, $\varepsilon = 150$; $v(\text{N}=\text{N}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$) zeigt im NMR-Spektrum zwei verschiedene Methylestergruppen (3.72 und 3.88 ppm) und zwei am Dreiring stehende Methylgruppen (Singulets bei 0.56 und 1.55 ppm). (6b) unterscheidet sich im NMR-Spektrum nur durch das Signal einer am Dreiring stehenden Methylgruppe (0.95 ppm statt 0.56 ppm).

Bei (6a) und (6b) bleibt die Acylgruppenwanderung aus, beide Isomeren spalten bei Erwärmung über 100°C quantitativ Stickstoff ab unter Bildung isomerer C₁₅H₂₀O₅-Verbindungen.

Diese [1,5]-Acylwanderung – Grundlage der beschriebenen Heterocyclensynthese – verläuft also nur, wenn eine Aromatisierung zu einem Pyrazol möglich ist.

- [1] M. Franck-Neumann u. C. Buecker, Tetrahedron Lett. 1972, 937.
 - [2] M. Regitz u. J. Rüter, Chem. Ber. 101, 1263 (1968).
 - [3] K. B. Wiberg, B. R. Lowry u. T. H. Colby, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3998 (1961).
 - [4] M. O. Forster, J. Chem. Soc. 107, 260 (1915).
 - [5] M. P. Cava, P. M. Weintraub u. E. J. Glamkowski, J. Org. Chem. 31, 2015 (1966); M. Avaro u. J. Levisalles, Bull. Soc. Chim. France 1969, 3169.
 - [6] M. Franck-Neumann u. C. Buecker, Tetrahedron Lett. 1969, 2659.
 - [7] M. Franck-Neumann u. C. Buecker, Tetrahedron Lett. 1969, 15.

[*] Dr. M. Franck-Neumann und Dr. C. Buecker
 Laboratoire Associé au CNRS n° 31
 Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
 1, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)

Dimethyl-8,11,11-trimethyl-7-oxo-5,6-diazatricyclo-[6.2.1.0^{2,6}]undeca-2,4-dien-3,4-dicarboxylat (4)

3.56 g Diazocampher (20 mmol) und 2.82 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester (20 mmol) werden in 45 ml Benzol vereinigt und 125 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Äther/Petroläther (1/1) aufgenommen und über 40 g Silicagel chromatographiert. Nach den ersten Fraktionen (Ausgangsmaterial) erhält man durch Elution mit Äther/Petroläther (3/1) 4.70 g farbloses, zähes, analysenreines (4). Die Kristallisation gelingt durch Aufnehmen in Diisopropyläther und Verdampfen des Lösungsmittels.

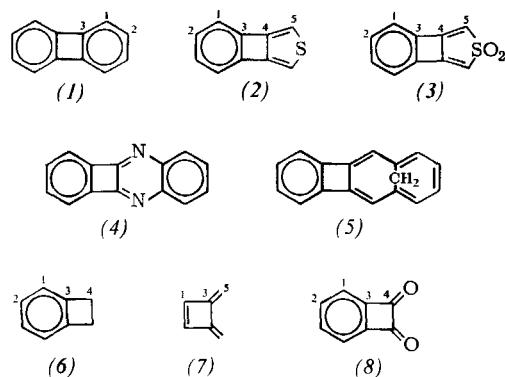
Eingegangen am 21. Dezember 1972 [Z 764]

¹³C-Kernmagnetische Resonanz von Biphenylen und analogen Verbindungen^[1]

Von Alan J. Jones, P. J. Garratt und K. Peter C. Vollhardt^[a]

Neuere Beobachtungen, daß der Beitrag des diamagnetischen Ringstroms zu den ¹³C-kernmagnetischen Resonanzen gegenüber dem Gesamtwert unbedeutend ist^[2], legen es nahe, den Beitrag des sogenannten paramagnetischen Ringstroms zur ¹³C-kernmagnetischen Resonanz von Biphenylen (1)^[3] erneut zu untersuchen. Nach unserer Ansicht kann ein einziges Molekül wie Biphenylen nicht als Modell zur Abschätzung des paramagnetischen Ringstromeffekts verwendet werden. Es ist korrekter, die Lage der ¹³C-NMR-Signale von Systemen zu vergleichen, bei denen der Ringstrom vorhanden oder nicht vorhanden sein kann und deren Geometrie sich nicht zu stark unterscheidet^[2].

Seit es möglich ist, die Biphenylen-Analoga (2)–(5)^[4–7] zu synthetisieren, können diese Bedingungen erfüllt werden. Uns interessieren speziell Benzocyclobuta[1,2-c]thiophen (2) (2-Thianorbiphenyl)^[4] und sein Dioxid, das Sulfon (3). Die Verbindung (2) ist isoelektronisch mit Biphenylen. Für den Vergleich mit dem potentiellen Cyclobutadien-Derivat (1) ist (2) demnach eine Verbindung mit und (3) eine Verbindung ohne Ringstrom.



Die ¹³C-NMR-Signale^[8] der Verbindungen (1)–(3) und der Modellverbindungen (6)–(8) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Dabei fällt folgendes auf: a) Die ¹³C-NMR-Signale und ihr Gesamtbereich^[10] bei den potentiellen 4nπ-Cyclobutadien-Derivaten (1) und (2) sind bemerkenswert ähnlich. b) Die genannte Ähnlichkeit des Gesamtbereichs läßt sich auch

Tabelle 1. ¹³C-chemische Verschiebungen (in ppm) von Biphenylen und verwandten Verbindungen^[a]. Die Zuordnungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, aufgrund konventioneller Techniken^[9] gesichert.

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Gesamtbereich der chem. Verschiebung
(1)	117.8 ₃	128.4 ₋	151.7 ₋			33.9 ₄
(2) [b]	118.1 ₃	128.4 ₄	145.5 ₆	146.6 ₈	112.5 ₁	34.1 ₇
(3) [c]	134.3 ₀	124.7 ₅	145.2 ₄	142.3 ₄	111.9 ₀	33.3 ₄
(6)	122.2 ₉	126.5 ₀	146.3 ₁	133.0 ₇		24.0 ₂
(7)	145.8 ₋		149.7 ₆		94.5 ₆	
(8)	135.4 ₅	122.3 ₋	173.2 ₀	194.2 ₈		

[a] Alle Spektren wurden in CDCl₃-Lösung bestimmt; Standard: TMS intern.

[b] Die Zuordnung von C-1 und C-2 wurde aufgrund der Analogie mit Biphenylen getroffen. C-3 und C-4 wurden nicht unterschieden.

[c] Die Zuordnung von C-1 und C-2 wurde aufgrund der Analogie mit dem Dion (8) und Styrol getroffen. C-3 und C-4 wurden nicht unterschieden.

bei den cyclobutan-substituierten Benzolen (3) und (6) beobachten. c) Die Signale des quartären Kohlenstoffatoms C-3 an der Verknüpfungsstelle zwischen Benzolring und viergliedrigem Ring liegen bei (1), (2), (3) und (6) ähnlich (Mittelwert 147.2 ppm) und entsprechen in ihrer Lage etwa dem Signal von C-3 in 3,4-Dimethylenecyclobuten (7) (149.8 ppm). d) Schließlich muß auch die ähnliche Lage der C-5-Signale in (2) und (3) berücksichtigt werden.

Die Ähnlichkeit der ¹³C-NMR-Signale und ihres Gesamtbereiches bei (1) und (2) legt eine elektronische Übereinstimmung nahe und rechtfertigt unseren Vergleich von (1) und (2) mit (3). Die anderen in b) bis d) aufgeführten Ähnlichkeiten lassen es sinnvoll erscheinen, diese Daten als Ausdruck additiver Substituenteneffekte anzusehen. Es ist klar, daß die Signale bei tiefem Feld (Mittelwerte 148.0 ppm) der quartären Zentren C-3 und C-4 in (1) und (2) nicht außergewöhnlich liegen, denn die Stammverbindung (6), das Sulfon (3) und das Dimethylenecyclobuten (7) zeigen ähnliche Signale (Mittelwert 147.1 ppm). Daß jedoch das Signal von C-4 in (3) – verglichen mit dem von C-4 in (2) – um 5–6 ppm nach hohem Feld verschoben ist und daß das Signal von C-5 in (3) (111.9 ppm) demjenigen des analogen C-Atoms im Styrol ähnelt (113.6 ppm)^[11], sind starke Hinweise darauf, daß die Doppelbindung zwischen C-4 und C-5 in (3) verhältnismäßig stark lokalisiert ist.

Wenn man Benzocyclobuten (6) als Stammverbindung dieser Reihe ansieht, sollte ein Vergleich der ¹³C-NMR-Signale von C-1 und C-2 von (1), (2), (3) und (8) lehrreich sein. Bei (1) bzw. (2) verschieben sich die C-1-Signale gegenüber denen von (6) nach hohem Feld (4.5 bzw. 4.2 ppm) und die C-2-Signale nach tiefem Feld (2.0 bzw. 1.9 ppm). Bei den Verbindungen (3) bzw. (8) lassen sich Verschiebungen der C-1-Signale nach tiefem (12.0 bzw. 13.2 ppm) und der C-2-Signale nach hohem Feld (1.7 bzw. 4.1 ppm) beobachten. Diese Vergleiche und frühere Überlegungen bezüglich C-3 und C-5 von (3) legen die Vorstellung nahe, daß die Verbindungen (3) und (8) einander elektronisch ähnlich sind; daraus folgt, daß sie als

[*] Dr. A. J. Jones
Department of Chemistry, University of Alberta
Alberta, Edmonton (Canada)

Dr. P. J. Garratt und Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University College
20, Gordon Street, London WC1H 0AJ (England)