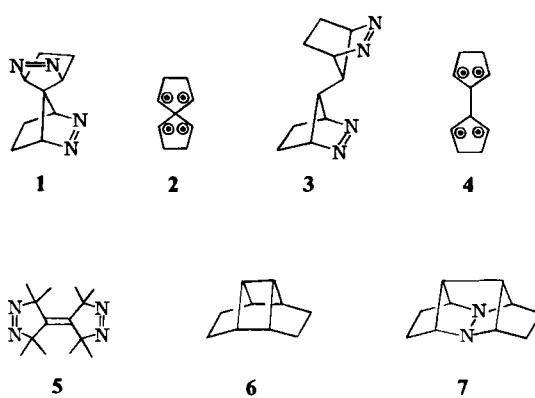


Laserphotolyse des Bisazoalkans 7-syn,7'-anti-Bi-2,3-diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en

Von Waldemar Adam*, Klaus Hannemann,
Eva-Maria Peters, Karl Peters, Hans Georg von Schnering
und R. Marshall Wilson

Kürzlich wurde über die Darstellung des Tetraradikals 2 durch N₂-Abspaltung aus dem Bisazoalkan 1 berichtet^[1]. Uns gelang nun die Synthese des analogen Bisazoalkans 3, aus dem wir durch Laserphotolyse das Tetraradikal 4 erzeugen wollten. Obwohl andere geeignete Bisazoalkane, wie z.B. das Bisazoalkan 5^[2], bekannt sind, konnten bisher keine Tetraradikale beobachtet werden^[3]. Sollte 4 entstehen, so könnte es unter intramolekularer Kupplung zum bekannten^[4] Kohlenwasserstoff 6 weiterreagieren; dessen Bildung wäre also ein Hinweis für das intermediäre Auftreten des Tetraols 4. Bei stufenweiser N₂-Abspaltung wäre die Bildung des neuen Hydrazins 7 durch intramolekulare Afsangreaktion^[5] des Diyls mit der verbleibenden Azogruppe möglich.



Das Bisazoalkan 3^[6] wurde aus dem bekannten Bisurazol^[7], das in einer doppelten Cycloaddition von 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion (PTAD) an 9,10-Dihydrofulven entsteht, durch katalytische Hydrierung und nachfolgende oxidative Hydrolyse dargestellt. Die Röntgen-Strukturanalyse des Bisazoalkans 3 (Abb. 1, oben) zeigte, daß die doppelte PTAD-Cycloaddition zum syn,anti-Produkt führte^[8].

Sowohl die direkte als auch die tripletsensibilisierte Laserphotolyse^[9] des Bisazoalkans 3 ergab bei geringem Umsatz (ca. 15%) neben unumgesetztem 3 die vier möglichen Monoazoalkane 8a,d (Hauptprodukte) und 8b,c (Nebenprodukte). N₂-Abspaltung aus der „oberen“ Azogruppe führt zu den Isomeren 8a,b und aus der „unteren“ Azogruppe zu den Isomeren 8c,d. Alle Isomere konnten anhand ihrer spektroskopischen Daten vollständig charakterisiert und 8a,c,d durch präparative Säulen- und Gaschromatographie rein isoliert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von 8c (Abb. 1, unten)^[8] erwies sich als wertvolle Hilfe für die stereochemische Zuordnung aller Isomere. Die Isomerenzusammensetzung hängt von den Bestrahlungsbedingungen (direkt oder sensibilisiert) ab; auch bei optimaler Intensität (fokussierter Laserstrahl bei maxima-

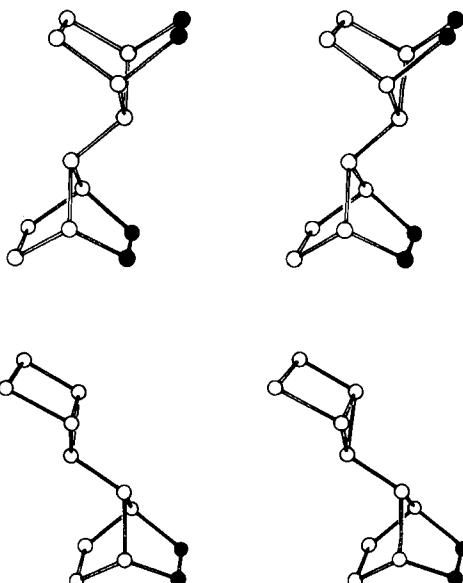
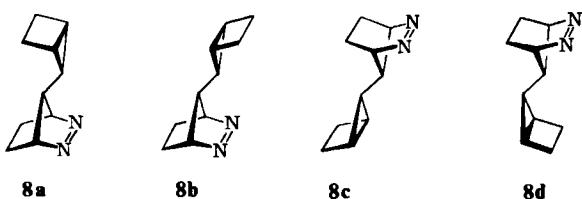
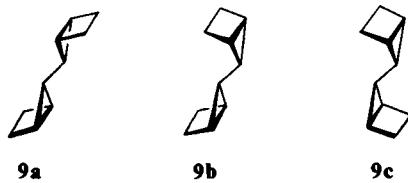


Abb. 1. Stereobilder der Gerüststrukturen von 3 (oben) und 8c (unten) im Kristall [8] ● N, O C.

ler Leistung) konnten keine weiteren Produkte kapillargas-chromatographisch nachgewiesen werden.



Die vollständige Photolyse (direkt wie sensibilisiert) der Bisazoverbindung 3 ergab die drei möglichen Bi-5,5'-bicyclo[2.1.0]pentane 9a-9c in annähernd statistischer Verteilung. Die reinen Monoazoalkanisomere 8 lieferten jeweils ein Paar von 9, und zwar bei der Photolyse von 8a,d eine Mischung von 9b,c, während aus 8b,c die Isomere



9a,b gebildet wurden. Alle Bi(bicyclopentan)-Isomere 9 konnten anhand ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert werden. Die Isomere 9b,c wurden durch präparative Gaschromatographie rein isoliert. Die Photoprodukte lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die Cyclisierung der 1,3-Diylzwischenstufe unter Retention oder doppelter Inversion verläuft; für die photochemische Zersetzung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en wurde ein analoger Prozeß formuliert^[10].

Zur Bildung von 4 müßten innerhalb der Lebensdauer eines n,π*-angeregten Zustands (ca. 1 ns) nacheinander zwei Photonen (von jedem Azochromophor eines) absorbiert werden ($3 \xrightarrow{\text{hv}} 3^* \xrightarrow{\text{hv}} 3^{**}$), damit eine doppelte N₂-Abspaltung erfolgen kann. Obwohl solche „Zwei-Pho-

* Prof. Dr. W. Adam, Dr. K. Hannemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Prof. R. M. Wilson
Department of Chemistry, University of Cincinnati
Cincinnati, OH 45221 (USA)

tonen-Prozesse“ bei gepulster Laserbestrahlung beobachtet werden konnten^[11], sind bisher keine Fälle einer simultanen doppelten N₂-Abspaltung aus Bisazoalkanen bekannt, die direkt zu einem Tetradikal führen. Sogar 2, das durch stereoelektronische Faktoren wie Ringspannung und Spirokonjugation begünstigt sein sollte, wird bei der Photolyse der Bisazoverbindung 1 nicht gebildet. Anstatt der erforderlichen, gleichzeitigen doppelten N₂-Abspaltung findet auch hier ein stufenweiser Prozeß statt^[10]. Erzeugung und Nachweis von Polyyradikalen bleiben weiterhin eine Herausforderung.

Eingegangen am 26. November 1984,
in veränderter Fassung am 1. Februar 1985 [Z 1092]

- [1] a) L. McElwee-White, W. A. Goddard III, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3461; b) L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *ibid.* 106 (1984) 3466.
- [2] W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 762.
- [3] R. J. Bushby, S. Mann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4743.
- [4] L. A. Paquette, R. F. Davis, D. R. James, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1615.
- [5] a) R. D. Little, G. W. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7219; b) R. D. Little, K. J. Stone, *ibid.* 105 (1983) 6976.
- [6] Fp = 190°C (Zers.), umkristallisiert aus Ethanol. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.87 (br. d, J = 11 Hz; 1H, 7'-H), 0.90–1.03 (m; 4H, H_n), 1.19 (d, J = 11 Hz; 1H, 7-H), 1.47–1.63 (m; 4H, H_s), 4.82 (br. s; 2H, 1',4'-H), 5.03 (br. s; 2H, 1,4-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 17.96 (t), 20.89 (t), 46.87 (d), 51.19 (d), 77.95 (d), 79.53 (d). – Korrekte C, H, N-Analyse.
- [7] L. A. Paquette, M. J. Wyratt, H. C. Berk, R. E. Moerck, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5845.
- [8] Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 3 und 8c können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51219, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Bei direkter Photolyse (COHERENT-Supergraphite-Argonionen-Laser; Gesamtleistung ca. 3 W für die UV-Linien 334, 351 und 364 nm) [3] = 0.01 M in Benzol und bei tripletsensibilisierter Photolyse zusätzlich [Benzophenon] ≈ 0.1 M.
- [10] W. R. Roth, M. Martin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 1; *Tetrahedron Lett.* 1967, 4695.
- [11] a) V. S. Letokhov, *Nature (London)* 305 (1983) 103; b) T. R. Evans: *Applications of Lasers to Chemical Problems (Techniques of Chemistry, Vol. XVII)*, Wiley, New York 1982; c) J. S. Steinfield: *Laser-induced Chemical Processes*, Plenum, New York 1981; d) J. C. Scaiano, P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4626.

Kettenverlängernde Difunktionalisierung von Grignard-Verbindungen durch Umsetzung mit Ketenyldentriphenylphosphoran

Von Hans Jürgen Bestmann*, Martin Schmidt und Rainer Schobert

Das leicht zugängliche Ketenyldentriphenylphosphoran 1^[1] reagiert mit Grignard-Reagentien 2 zu Additionsverbindungen noch unbekannter Struktur, die durch 3 symbolisiert seien und die durch Wasser zu Acylylidien 4 hydrolysiert werden. Diese Reaktionsfolge ermöglicht somit eine Kettenverlängerung von 2 um zwei C-Atome, bei der gleichzeitig eine Carbonyl- und eine Ylidfunktion unter CC-Verknüpfung eingeführt werden. Zusammen mit den Folgereaktionen (Carbonylolefinierung und Verseifung) eröffnet sich damit eine Möglichkeit, Grignard-Verbindungen zu acylieren, d. h. in Ketone vielfältiger Art umzuwandeln^[2]. Tabelle 1 zeigt, daß die neue Methodik zum Aufbau von 4^[3] in weiten Grenzen angewendet werden kann.

* Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. M. Schmidt,
Dipl.-Chem. R. Schobert
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

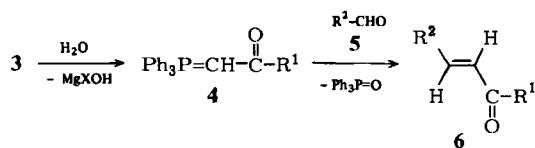
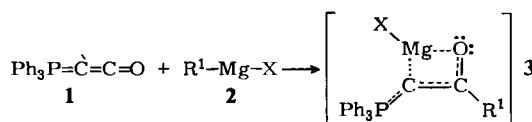


Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der durch Umsetzung von 1 und 2 und anschließende Hydrolyse erhaltenen Acylylide 4.

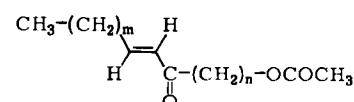
4	R ¹	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	C ₂ H ₅	94	222 (221–222 [4])
b	n-C ₄ H ₉	85	Öl
c	CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	77	Öl
d	(CH ₂) ₁₀ -O-Tetrahydro-1-pyranyl	65	Öl
e	(CH ₂) ₉ -O-Tetrahydro-1-pyranyl	61	Öl
f	(CH ₂) ₅ -1,3-Dioxolan-2-yl	60	Öl
g	C(CH ₃)=CH ₂	86	148
h	C ₆ H ₅	65	178 (178 [5])

Tabelle 2. Ausbeuten und Siedepunkte der durch Umsetzung von 4 mit 5 erhaltenen Ketone 6. R¹ siehe Tabelle 1.

6	R ²	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]
b	CH ₃	54	68–70/13 (65.5–66/10 [8])
c	C ₆ H ₅	52	99–101/0.13
d	C ₂ H ₅	42	136–140/0.01
e	n-C ₄ H ₉	38	122–126/0.05 [b]
g	n-C ₇ H ₁₅	36	69–71/0.01
h	(E)-CH=CH-(CH ₂) ₂ -CH ₃	48	124–126/0.3

[a] Bezogen auf 4, nicht optimiert. [b] Kugelrohrdestillation, Badtemperatur.

Die meist ölig anfallenden Verbindungen 4, die sich leicht chromatographisch reinigen lassen, zeigen im IR-Spektrum die für Acylylide typische, stark verschobene Carbonylbande zwischen 1510 und 1530 cm⁻¹^[6,7]. Zur weiteren Charakterisierung wurden 4b–e, g, h in einer Wittig-Reaktion mit Aldehyden 5 zu (E)-α,β-ungesättigten Ketonen 6^[6] umgesetzt. Tabelle 2 zeigt Beispiele^[7].



7d: m = 1, n = 10; 7e: m = 3, n = 9

Aus den Verbindungen 6d und 6e wurden mit Acetylchlorid in Eisessig^[9] in ca. 80% Ausbeute die Acetate 7 hergestellt. Sie sind Carbonylhomonologe von Lepidopteren-Pheromonen^[10], die für Struktur-Aktivitäts-Untersuchungen besonders interessieren (7d, 7e: Kp(Kugelrohr) = 105–108°C/0.01 Torr bzw. 120–123°C/0.01 Torr).

Durch Hydrolyse^[5] von 4f erhielten wir das Acetal 8 (62% Ausbeute, Kp(Kugelrohr) = 120–123°C/13 Torr), das nach saurer Spaltung zum freien 7-Oxoocanal 9^[11] mit dem Ylid 10 umgesetzt wurde. Bei der anschließenden Verseifung entsteht die Königinnen-Substanz 11 (57%