

Die hochreaktiven Cycloalkyne **1a–c** lassen sich mithilfe von Cycloadditionsreaktionen abfangen. Im Falle des Norbornins (**1d**)^[2–5] und ähnlicher Bicyclen^[6] sind die Grenzfälle der gespannten cyclischen Alkine erreicht, die experimentell noch durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden können.

Wir berichten hier über die isolierbaren Diazirin-Derivate **6**, **12**, **13** und **26**, die ohne weitere Reagentien bereits bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur zum Alkin **7** bzw. zu den kurzlebigen Cycloalkinen **1a**, **1b** und **1d** führen, wobei als einziges Nebenprodukt Stickstoff entsteht. Ursprünglich wollten wir die Titelverbindungen herstellen, um deren eventuelle Valenzisomerisierung zu Tetraazabenzolen zu untersuchen. Analoge Umlagerungen der Bi-2*H*-azirin-2-yle zu Diazabenzolen laufen bereits bei überraschend tiefen Temperaturen ab.^[7]

Durch Umsetzung einer Lösung des Bis-Imins **2a**^[8] in wasserfreiem Methanol mit flüssigem Ammoniak und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure erhielten wir das Bidiaziridin-3-yl **3** als Mischung zweier Diastereomere (ca. 10:1, Schema 2).

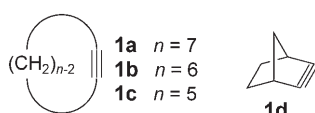
Gespannte Moleküle

DOI: 10.1002/ange.200503124

Bi-3*H*-diazirin-3-yle als Vorstufen für hochgespannte Cycloalkyne**

Mohammad Al-Omari, Klaus Banert* und Manfred Hagedorn

Zur Erzeugung von hochgespannten, nicht isolierbaren Cycloalkinen, z. B. **1a–c**, wurden in den letzten Jahrzehnten diverse Methoden entwickelt (Schema 1).^[1] Dabei müssen



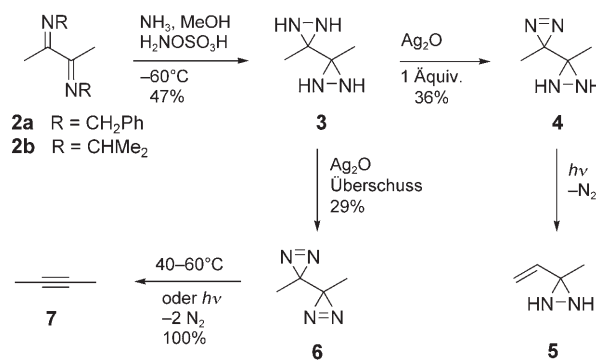
Schema 1.

häufig Metalle, Metallsalze oder -komplexe, metallorganische Verbindungen, starke Basen, Fluoridsalze oder Oxidationsmittel eingesetzt werden, teilweise sind auch hohe Temperaturen oder die Bestrahlung des Ausgangsmaterials notwendig.

[*] Dr. M. Al-Omari, Prof. Dr. K. Banert, Dr. M. Hagedorn
Lehrstuhl für Organische Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)
Fax: (+49) 371-531-1839
E-mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de

[**] Gespannte Ringe, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2.

Unter der Annahme, dass die N-gebundenen Substituenten (hier H-Atome) in einem Diaziridinring stets *trans*-Konfiguration aufweisen,^[9] sollten ein *C*₂-symmetrisches (*rac*, *R,R,R,R* und *S,S,S,S*) und ein achirales (*meso*, *R,R,S,S*) Stereoisomer entstanden sein. Ausgehend von **2b**^[10] resultieren ähnliche Ergebnisse, wobei sich die Aufarbeitung einfacher gestaltet, die Ausbeute an **3** aber deutlich niedriger liegt. Frühe Versuche,^[11] **3** aus Butan-2,3-dion herzustellen, waren erfolglos, ebenso wie unsere eigenen Bemühungen, die Bidiaziridine **3**, **9** oder **24** aus entsprechenden α -Diketonen, deren Dioxime oder aus α -Iminoketonen zugänglich zu machen.^[12] Die Struktur von **3** belegen nicht nur die üblichen spektroskopischen Daten einschließlich des ¹⁵N-NMR-Spektrums (Tabelle 1), sondern auch die Oxidation zum Diazirin **4**. Mit einem Überschuss an frisch erzeugtem Silberoxid liefert **3** die isolierbare^[13] Verbindung **6**, die ebenso wie die weiteren Bi-3*H*-diazirin-3-yle bei Raumtemperatur langsam Stickstoff abspaltet, in Lösung gut handhabbar ist und bei –30 °C lange Zeit gelagert werden kann. Beim Erwärmen oder Bestrahlen einer Lösung von **6** in Chloroform entsteht quantitativ das Alkin **7**. Wenn diese Umwandlung per NMR-Spektroskopie verfolgt wird, kann keine Zwischenstufe beobachtet werden. Die milden Bedingungen der thermischen Reaktion und die

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **3**, **4**, **6**, **9**, **10**, **12**, **13**, **24** und **26**.^[a]

3:^[b] Weiße Kristalle; Schmp. 149–151 °C (CH₃OH oder CH₂Cl₂); Hauptisomer: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.34 (s, 6H, CH₃), 2.36 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, NH), 2.58 ppm (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, NH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 19.71 (q, CH₃), 56.51 ppm (s, C-3); ¹⁵N-NMR ([D₃]MeNO₂, auch als Standard mit δ = 0): δ = –314.8 (d, ¹J = 64 Hz), –308.9 ppm (d, ¹J = 62 Hz); Nebenisomer: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.31 (s), 2.42 ppm (br); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 20.52 (q), 56.22 ppm (s).

4: Schwach gelbe Kristalle; Schmp. 56–58 °C; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.98 (s, 3H, CH₃), 1.13 (s, 3H, CH₃), 2.57 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, NH), 2.68 ppm (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, NH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 15.28 (q, CH₃), 19.95 (q, CH₃), 28.04 (s, C-3), 54.45 ppm (s, C-3').

6: Braunes Öl; IR (C₆D₆): ν̄ = 2963, 2928, 1580, 1436, 1384, 1103 cm^{–1}; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 ppm (s, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.30 (q, CH₃), 26.55 ppm (s, C-3); ¹⁵N-NMR (CDCl₃): δ = 69.7 ppm.

9:^[b] Gelbe Kristalle; Schmp. 120–125 °C (Hexan/Et₂O); Hauptisomer: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.50–1.85 (m, 10H, CH₂), 2.37 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, NH), 2.60 ppm (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, NH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 23.59 (t), 26.69 (t), 34.10 (t), 59.09 ppm (s); Nebenisomer: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.50–1.85 (m, 10H, CH₂), 2.01 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, NH), 2.59 ppm (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, NH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 25.26 (t), 29.26 (t), 35.75 (t), 57.92 ppm (s).

10:^[b] Brauner Feststoff; Schmp. 152–154 °C; IR (KBr): ν̄ = 3427, 3178, 2946, 2923, 2863, 2366, 1652, 1399, 1201, 855 cm^{–1}; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.62 (br. s, 8H, CH₂), 2.23 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, NH), 2.63 ppm (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, NH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 24.14 (t), 33.79 (t), 58.06 ppm (s).

12: Braunes Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (m, 4H, CH₂), 1.70–1.86 ppm (m, 6H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.43 (t), 29.91 (s, C-3/C-4), 30.29 (t, C-9), 32.84 ppm (t).

13: Braunes Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (m, 4H, CH₂), 1.86 ppm (m, 4H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.72 (t), 27.99 (s), 30.68 ppm (t).

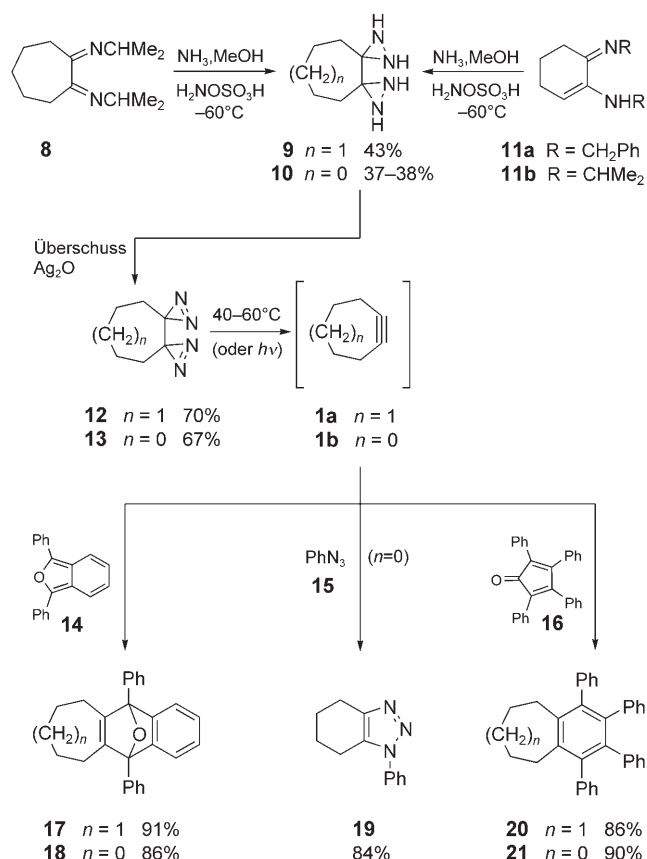
24:^[b] Gelbes Öl; IR (CDCl₃): ν̄ = 3176, 3124, 2970, 2878, 1670, 1591, 1406, 1125 cm^{–1}; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05–2.55 (m), 2.60–3.80 ppm (m); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.51 (t), 24.95 (t), 34.77 (t), 43.00 (d), 43.20 (d), 64.34 (s), 64.79 ppm (s).

26: Braunes Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (m, 2H, 7-H/10-H), 1.54 (dt, ²J = 9.9, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, 11_{syn}-H), 1.75 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.37 ppm (dm, ²J = 9.9 Hz, 1H, 11_{anti}-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.53 (t, C-8/C-9), 37.28 (t, C-11), 37.88 (s, C-3/C-4), 40.19 ppm (d, C-7/C-10).

[a] ¹H-NMR: 300 MHz, ¹³C-NMR: 75 MHz, ¹⁵N-NMR 30 MHz. b] Die Bidiaziridine **3**, **9**, **10** und **24** wurden mit einem Überschuss an PhNCO zu Harnstoff-Derivaten umgesetzt, die vollständig (inkl. Elementaranalysen) charakterisiert wurden.

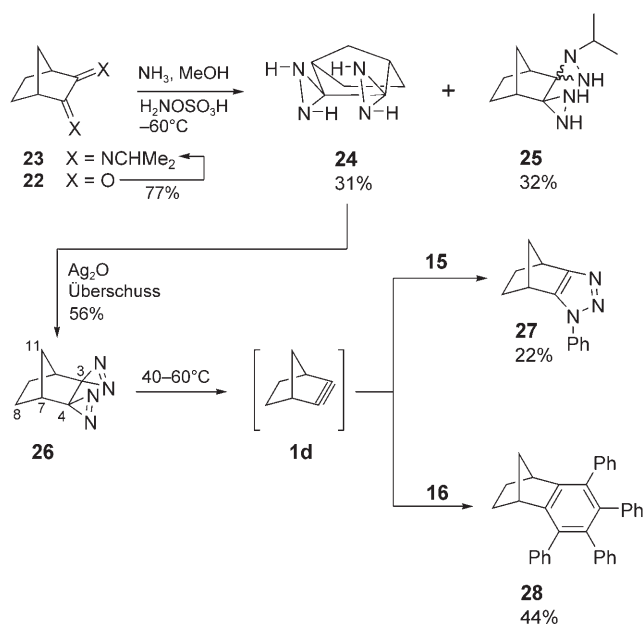
hohen Ausbeuten an **7** könnten das Ergebnis eines kooperativen Effekts zwischen den beiden 3*H*-Diazirin-Einheiten von **6** sein. Ausschließlich das Alkin **7** und damit kein intermolekulares Carben-Abfangprodukt resultiert auch, wenn **6** in Gegenwart eines großen Überschusses an Hex-3-in photolytisiert wird. Dagegen kann das Produkt **5**, das beim Bestrahlen von **4** in nur moderater Ausbeute (36 %, bestimmt durch ¹H-NMR) gebildet wird, über die Insertion eines Carbens in eine benachbarte C-H-Bindung erklärt werden.

Die spirocyclischen Diaziridine **9** und **10** sind aus den Bis-Iminen **8**^[14] bzw. **11a**^[14] oder **11b**^[15] zugänglich, wobei die spektroskopischen Daten von **9** (Tabelle 1) auf eine Mischung zweier Diastereomere (ca. 9:5) weisen. Durch Oxidation von **9** oder **10** erhält man die isolierbaren Titelverbindungen **12** und **13**, die als Vorstufen für Cycloheptin (**1a**) bzw. Cyclohexin (**1b**) fungieren. Wenn **12** oder **13** in Gegenwart der Reaktionspartner **14**, **15** oder **16** erwärmt werden, entstehen die Cycloalkin-Abfangprodukte **17–21**^[16] mit den in Schema 3

**Schema 3.**

ausgewiesenen, sehr guten Ausbeuten. Bei der Bestrahlung der Vorstufen **12** oder **13** in Gegenwart von **14** oder **16** werden ähnliche Ergebnisse erzielt. Wird das Abfangreagens **16** erst nach der Photolyse von **12** bei tiefer Temperatur (–90 °C in CD₂Cl₂ oder –120 °C in CD₂ClF) zugesetzt, resultieren geringere Ausbeuten (25–35 %) an **20**.

Das aus dem Diketon **22** leicht zugängliche doppelte Imin **23** kann ebenfalls zu Bidiaziridinen umgesetzt werden. Nach chromatographischer Aufarbeitung (neutrales Aluminiumoxid) erhält man neben dem erwünschten Produkt **24** auch das Isopropyl-Derivat **25**. Unter der Annahme der *trans*-Anordnung beider H-N-N-H-Einheiten und unter Berücksichtigung der ¹³C-NMR-Daten (Tabelle 1) nehmen wir für die vier Stickstoff-Atome von **24** eine all-*R*-Konfiguration (siehe Schema 4) bzw. all-*S*-Konfiguration an. Die Oxidation von **24** liefert die Norbornin-Vorstufe **26**, deren Thermolyse in Gegenwart von **15** zum Cycloaddukt **27** und in Gegenwart von **16** zu **28**^[17] führt.



Schema 4.

Neue Anwendungspotenziale für hochgespannte Cycloalkyne eröffnen sich durch die saubere und reagensfreie Erzeugung aus Bi-3*H*-diazirin-3-ylen unter milden Bedingungen.

Eingegangen am 2. September 2005

Stichwörter: Cycloadditionen · Cycloalkyne · Gespannte Moleküle · Reaktive Zwischenstufen · Spiroverbindungen

- [12] Übersichten zur Synthese von Diaziridinen und Diazirinen: a) E. Schmitz in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: W. Lwowski), Pergamon, Oxford, **1984**, S. 195–236; b) R. G. Kostyanovsky, R. Murugan, M. Sutharchanadevi in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 1A (Hrsg.: A. Padwa), Pergamon, New York, **1996**, S. 347–364.
- [13] Weil Diazirine explosiv sein können, ist bei ihrer Isolierung Vorsicht geboten. Wir haben allerdings – selbst beim Traktieren mit Hammerschlägen – keine Explosion unserer Bidiazirinyle beobachtet.
- [14] Die Verbindungen **8** und **11a** können leicht aus den entsprechenden α -Diketonen und primären Aminen hergestellt werden.
- [15] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 88–98.
- [16] a) G. Wittig, R. Pohlke, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3276–3286; b) G. Wittig, P. Fritze, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 846; c) K. L. Erickson, J. Wolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1142–1143; d) T. Harada, K. Iwazaki, T. Otani, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9007–9012; e) G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3260–3275; f) R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1326–1331; g) F. G. Willey, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 138.
- [17] Alternative Synthese von **28**: D. W. Macomber, A. G. Verma, R. D. Rogers, *Organometallics* **1988**, *7*, 1241–1253.

- [1] Übersichten: a) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 8.2; b) R. Gleiter, R. Merger in *Modern Acetylenic Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 285–319; c) H. Meier in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Halton), JAI, London, **1991**, S. 215–272; d) A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189–233.
- [2] D. W. Laird, J. C. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6704–6705.
- [3] Bei früheren Versuchen zur Erzeugung von **1d**^[4] gelang das Abfangen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion nicht (siehe Lit. [5]).
- [4] a) P. G. Gassman, I. Gennick, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6863–6864; b) P. G. Gassman, I. Gennick, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5211–5213.
- [5] H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4427–4432, siehe Fußnote 27.
- [6] T. Kitamura, M. Kotani, T. Yokoyama, Y. Fujiwara, K. Hori, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 680–681.
- [7] K. Banert, F. Köhler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 173–176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 174–177.
- [8] H. Bock, H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 228–246.
- [9] A. Mannschreck, W. Seitz, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 212.
- [10] H. tom Dieck, K.-D. Franz, W. Majunke, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 922–925.
- [11] E. Schmitz, C. Hörig, C. Gründemann, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2093–2100.