

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 11. Mitt.:

Die Reaktion mit Diazocyclopentadien

Von

A. Eitel und F. Wessely

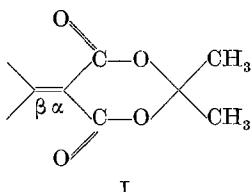
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 30. April 1964)

Die *Lewis*-Säuren I und II gehen ebenso wie Tetracyanäthylen mit einem geeigneten aromatischen System elektrophile Substitution ein. Diazocyclopentadien (III) unterscheidet sich in seinem reaktiven Verhalten grundsätzlich von den aliphatischen Diazoerbindungen.

The *Lewis* acids I and II undergo — just as tetracyanoethylene — electrophilic substitution reactions with suitable aromatic systems. Diazocyclopentadiene (III) fundamentally differs in reactivity from aliphatic diazo compounds.

Im Zusammenhang mit der Reaktivität substituierter 5-Methylen-, „Meldrumsäuren“ (I) mit Diazoalkanen wurde auch die Reaktion mit Diazocyclopentadien untersucht.



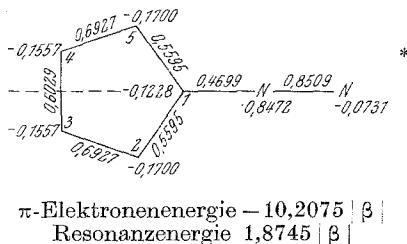
I

Wie in früheren Arbeiten mitgeteilt wurde, reagieren Diazoalkane mit Verbindungen des obigen Typs unter Stickstoffentwicklung zu Cyclopropanen¹. Für diese Reaktion ist der nucleophile Angriff des C-1-

¹ a) G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **93**, 1453 (1962);
b) G. Adametz, G. Billek, A. Eitel, O. E. Polansky, O. Saiko, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **94**, 334 (1963).

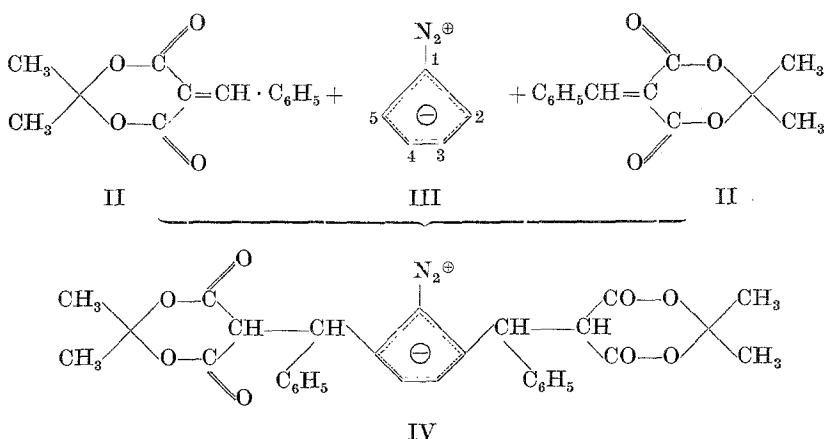
c) G. Swoboda-Adametz, A. Eitel, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 1355 (1964).

Atoms der Diazoverbindung maßgeblich. Da aber beim Diazocyclopentadien die negative Partialladung am C-1-Atom durch Konjugation mit dem Ring verringert ist, war zu erwarten, daß es eine geringe Neigung für einen nucleophilen Angriff mit seinem C-1-Atom auf das β -C-Atom der Substanz I zeigen sollte. Ein mittels der Hückel-Methode berechnetes Moleküldiagramm² zeigt, daß die Positionen 2 und 5 die größten negativen π -Elektronen-Nettoladungen aufweisen.



Aus diesem Grund sollte das β -C-Atom der Verbindung I bevorzugt mit diesen beiden Zentren reagieren. Die Rechnung zeigt ferner, daß Diazocyclopentadien aromatischen Charakter hat, wie auch kürzlich Cram³ durch einige elektrophile Substitutionsreaktionen am Diazocyclopentadien zeigte, bei welchen die Diazogruppe erhalten blieb.

Auch wir fanden nun, daß bei der Einwirkung auf die Benzal-Meldrumssäure (II) die Diazogruppe erhalten bleibt. Es haben nach der Analyse 2 Mol II mit einem Mol Diazocyclopentadien (III) reagierte.



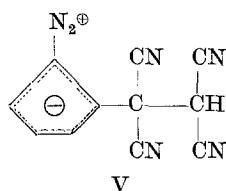
* Unter Weglassung des orthogonalen π -Elektronenpaars der $N \equiv N$ -Bindung.

² O. E. Polansky und P. Schuster, Privatmitt.

³ D. Cram und R. Partos, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1273 (1963).

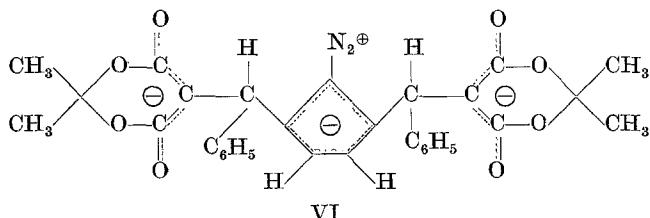
IV ist eine gelbe kristalline Substanz, die nur in NaOH gut löslich ist, wie das einer monosubstituierten Meldrumsäure entspricht. Sie zeigt im IR (KBr) die für das Acylal-System charakteristischen⁴ ω -CO-Frequenzen bei 1790 und 1755 cm^{-1} , ferner die Doppelbande der $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung bei 1380 und 1400 cm^{-1} . Die Diazobande ist bei 2090 cm^{-1} festzustellen. Die UV-Absorption (in Acetonitril) mit Maxima bei 337, 301 und 262 $\mu\mu$ stützt ebenfalls obige Struktur (IV).

Unsere Reaktion zeigt große Ähnlichkeit zur Reaktion von Tetra-cyanäthylen mit Diazocyclopentadien, bei welcher V entsteht.³



V absorbiert bei 301 und 340 $\mu\mu$; Diazocyclopentadien selbst bei 298 und 340 $\mu\mu$ ³.

Ausschlaggebend für den Strukturbeweis von IV war das kernmagnetische Resonanzspektrum, das in NaOD aufgenommen wurde*. Dabei werden zwei Protonen abgelöst und es entsteht das Anion VI:



Dies wird bewiesen durch Signale für 10 Phenylprotonen bei $2,80 \tau$, 2 Protonen bei $4,57 \tau$, 2 Protonen bei $4,84 \tau$ und 12 Protonen bei $8,41 \tau$. Alle Signale sind Singulets. Die zwölf Protonen gehören den beiden Isopropylidengruppen an. Diazocyclopentadien besitzt zwei Multipletts bei $3,3$ und $4,2 \tau$. Das Multiplett bei $4,2 \tau$ entspricht den Protonen in den Stellungen 3 und 4, die Wirkung der Diazogruppe ist dort geringer und die Protonen in diesen Stellungen sind stärker abgeschirmt. Das Signal bei $4,57 \tau$ im NMR-Spektrum von VI ist daher zweifelsfrei den Protonen in Stellung 3 und 4 zuzuordnen. Das Auftreten eines Singulets ist mit einem isolierten A_2 -System für diese Protonen zu erklären. Die Abschirmung der beiden β -Protonen wird durch die Phenylgruppe und

* Wir verdanken es Herrn Dr. Simon (ETH-Zürich).

⁴ J. Swoboda, J. Derkosc und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

durch die beiden negativ geladenen Ringe sehr stark verringert, wodurch das Auftreten des Signals bei $4,84 \tau$ erklärbar ist; dafür werden jedoch nicht induktive Effekte, sondern die diamagnetische Anisotropie verantwortlich sein. Im Triphenylmethan, das zum Vergleich herangezogen werden kann, liegt das entsprechende Protonensignal bei $4,538 \pm 0,028 \tau$.⁵

Experimenteller Teil

In 65 ml Tetrahydrofuran (absolut) werden 1,75 g Diazocyclopentadien⁶ (0,019 Mol) und 4,4 g I (0,019 Mol) gelöst. Beim Stehen im Eiskasten scheiden sich nach 4 Tagen gelbe Kristalle aus der roten Lösung ab (0,55 g). Nach einigen weiteren Tagen kann man noch weitere 0,3 g Produkt erhalten. Die Verbindung IV wurde abfiltriert und zur Reinigung mit Aceton geschüttelt und abgesaugt oder zentrifugiert. Schmp. 184—186° (Zers.), Ausb. 0,85 g (16%). Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; sehr wenig löslich in Dimethylsulfoxid und Acetonitril; in NaOH sehr gut löslich.

$C_{31}H_{28}N_2O_8$. Ber. C 66,90, H 5,07, N 5,03.
Gef. C 66,92, H 5,67, N 5,23.

⁵ D. E. Webster, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 5132.

⁶ W. von E. Doering und C. H. De Puy, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953).