

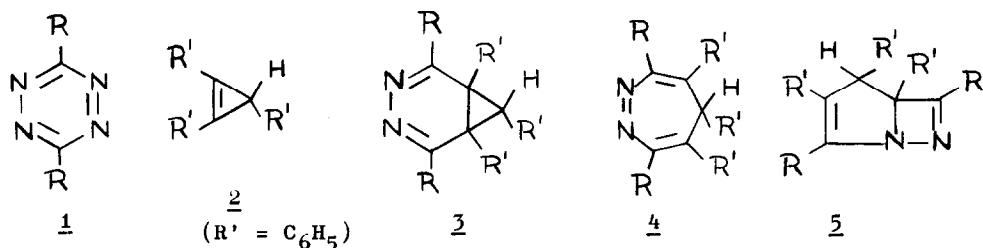
UMSETZUNGEN SYMMETRISCHER TETRAZINE MIT CYCLOPROPENEN ⁺⁾

G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer ⁺⁺⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 3 March 1970; received in UK for publication 23 March 1970)

Die Reaktion von 1a mit 2 liefert unter Stickstoff-Freisetzung ein 1:1-Addukt ("Primärprodukt"), das beim Erhitzen in ein Isomeres ("Sekundärprodukt") übergeht.



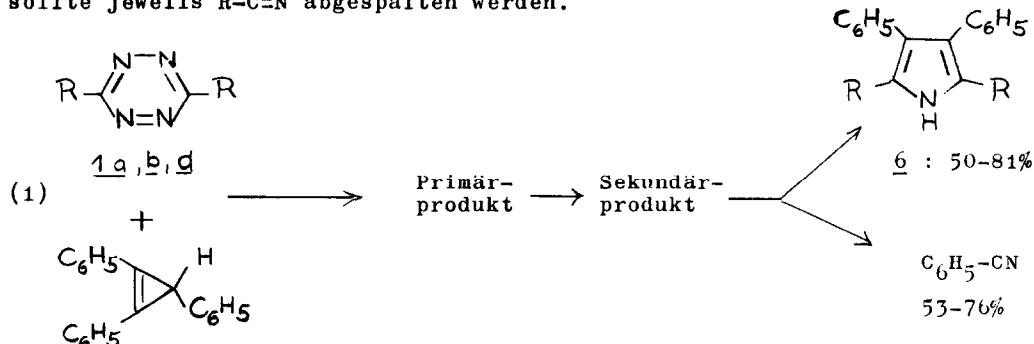
Legende für Verbindungen 1, 2 - 5 :

a : R = C₆H₅, b : R = CO₂CH₃, c : R = C₆H₄-p-Br, d : R = CH₃

dukt") übergeht. Die von uns aufgrund der UV-Spektren vorgeschlagenen Strukturen 3a und 4a für diese Verbindungen (1) wurden von M.A. BATTISTE und T.J. BARTON in Frage gestellt (2). Sie ordneten dem Primär- bzw. Sekundäraddukt Konstitution 4a bzw. 5a zu; die thermische Umwandlung 4a → 5a würde dabei nicht den Selektionsregeln von R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN entsprechen. Die Thermolyse des Sekundärprodukts zu Tetraphenylpyrrol und Benzonitril schien diese Konstitutionszuordnung zu stützen; die Argumentation von M.A. BATTISTE und T.J. BARTON fand unwidersprochen Eingang in Sammelreferate (3).

Die genauere Untersuchung der Pyrrol-Bildung zeigte, daß entsprechend Gl.(1) in siedendem Mesitylen als Hauptprodukt dasjenige Pyrrol 6 entsteht (aus 1a, 1b, 1d und 2 direkt oder aus den Primär- bzw. Sekundäraddukten), das beide Liganden R des Tetrazins enthält. Wenngleich der Mechanismus der Pyrrol-Bildung vorerst noch nicht völlig klar ist, so spricht doch dieses Ergebnis gegen die Konstitutionszuordnung von BATTISTE; beim Zerfall von 5

sollte jeweils R-C≡N abgespalten werden.

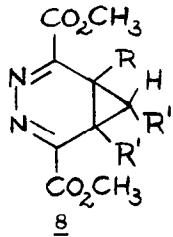
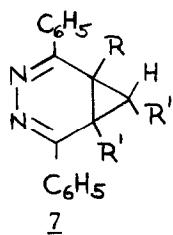


Den eindeutigen Beweis für die Richtigkeit der von uns früher getroffenen Konstitutionszuordnung für das Primärprodukt aus 1a + 2 = 3a lieferte eine Röntgenstruktur-Analyse von 3c (4). Die trans-Stellung der Phenylreste am Cyclopropanring lässt die tiefe Lage des Cyclopropylprotons verständlich erscheinen. Der Vergleich der UV-Spektren von 3c mit dem Primärprodukt aus 1a und 2 fordert zwingend die Konstitution 3a für diese Verbindung. Für das Sekundärprodukt aus 1a + 2 hat man in Übereinstimmung mit UV-Vergleichsmessungen (1) die Konstitution eines Diazepins 4a oder eines H-Verschiebungsprodukts (kein NH-Signal im NMR- oder IR-Spektrum!) zu diskutieren; die Röntgenstrukturuntersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

Die UV-Spektren der konstitutionell gesicherten Diazanorcaradiene zeigen wie die von 3a und 3c bei Säurezusatz eine bei Alkalizugabe reversible bathochrome Verschiebung um etwa 20 m μ bei gleichzeitiger Extinktionserhöhung.

Beim Bestrahlen von 3a, günstiger von 4a, (mit Hochdruckbrennern in Benzol) erhält man in 80 proz. Ausb. ein Photoisomeres (Schmp. = 182.5 – 186.5°, breite Absorption $\epsilon_{320-265} \approx 14000$ (in Dioxan), NMR: δ 1.9 – 3.6, 25H, M; δ 4.87, 1H, S), dem möglicherweise Struktur 5a (oder eine analoge sich von einem H-Verschiebungsprodukt von 4a ableitete) zukommen könnte; der genaue Konstitutionsbeweis steht noch aus. Bei der Bestrahlung dieses Photoisomeren wird teilweise 4a zurückgebildet.

Die Umsetzung von symm. Tetrazinen 1 mit Cyclopropenen bietet ganz allgemein einen einfachen Zugang zu Diazanorcaradienen. Die Tabelle bietet eine Auswahl der von uns dargestellten Verbindungen 7 und 8.

Schlüssel für 7 und 8

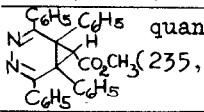
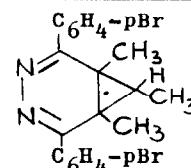
- a : R=R'=H;
 b : R=CH₃, R'=H;
 c : R=R'=CH₃.

7b zeigt ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum analog 7a und 8b, nicht dagegen 7c, in dem in Analogie zu 3c die Methylgruppen trans-ständig am Cyclopropan-Ring angeordnet sein dürften. 7b liefert mit CH₃OH (99%, Schmp. 110–12°C) und HCN (96%, Schmp. 220–21°C) kristalline 1:1-Addukte (5), 7c nur noch mit HCN (quant., Schmp. 122–23°C); mit 3a dagegen können solche 1:1-Addukte nicht erhalten werden.

Zu den entsprechenden Diazanorcaradienen 8 gelangt man nur in unpolaren Solventien, in denen 8 wegen seiner Schwerlöslichkeit der Weiterreaktion mit Cyclopropen entzogen wird (6). 8a und 8b zeigen bereits zwischen –40 bis +100°C temperaturabhängige NMR-Spektren, die analog literaturbekannten Beispielen (7) gedeutet werden können (8). Die gegenüber den entsprechenden Phenyl-Derivaten um etwa 100°C gesenkten Koaleszenztemperatur ist bemerkenswert. Das NMR-Spektrum von 8c dagegen ist im Temperaturbereich zwischen 20–80°C unverändert. 8a und 8b sind stabile Verbindungen, die allerdings extrem leicht Wasser und Methanol zu 1:1-Addukten anlagern (8a : H₂O-Addukt quant., Schmp. 131–32°C, CH₃OH-Addukt quant., Schmp. 107–108°C; 8b : H₂O-Addukt quant., Schmp. 112–13°C, CH₃OH-Addukt 78%, Schmp. 130–32°C). In Analogie zu Literaturbefunden (7) nehmen wir an, daß sich HX-Verbindungen an die NC-Doppelbindung des Azin-Systems anlagern; die NMR-spektroskopischen Daten stehen mit diesem Strukturvorschlag im Einklang.

Über weitere Cycloadditionen von Cyclopropen mit symm. Tetrazinen, thermische und photochemische Umwandlungen der dabei erhaltenen Produkte und ausführliche Untersuchungen zum Mechanismus der Pyrrol-Bildung wird an anderer Stelle berichtet.

Tab. Ausbeuten, Schmp. und spektroskopische Daten für einige
Diazanorcaradiene

Verbindung Nr. %Ausb. (Schmp. °C)	UV-Spektrum: (Dioxan)	NMR (CDCl_3), J-Werte in cps. TMS als innerer Standard
<u>3a</u> 95 (233-235) (Zers.)	$\epsilon_{314} = 17400$	$\tilde{\nu}$ 1.95-3.55 (25H,M), $\tilde{\nu}$ 4.98 (1H,S)
	$\epsilon_{306} = 19100$ $\epsilon_{222} = 24400$	$\tilde{\nu}$ 2.00-3.42 (20H,M), $\tilde{\nu}$ 5.50 (1H,S) $\tilde{\nu}$ 6.43 (3H,S)
<u>3c</u> 69 (228-230) (Zers.)	$\epsilon_{322} = 24200$ $\epsilon_{230} = 26600$	$\tilde{\nu}$ 2.07-3.64 (23H,M), $\tilde{\nu}$ 5.00 (1H,S)
<u>7b</u> 99 (100-102)	$\epsilon_{308} = 16600$ $\epsilon_{250} = 7700$	$\tilde{\nu}$ 1.75-2.68 (10H,M), $\tilde{\nu}$ 8.66 (3H,S) ABX-System zentriert um $\tilde{\nu}$ 7.70, 8.06 u. 9.47
<u>7c</u> 81 (148-150)	$\epsilon_{297} = 12600$ $\epsilon_{251} = 8400$	$\tilde{\nu}$ 2.12-2.77 (10H,M), $\tilde{\nu}$ 8.30 (1H,Q, J=6.3) $\tilde{\nu}$ 8.68 (6H,S), $\tilde{\nu}$ 9.10 (3H,D, J=6.3)
	$\epsilon_{305} = 17600$ $\epsilon_{260} = 12900$	$\tilde{\nu}$ 2.43 (8H), $\tilde{\nu}$ 8.30 (1H,Q, J=6.2) $\tilde{\nu}$ 8.70 (6H,S), $\tilde{\nu}$ 9.17 (3H,D, J=6.2)
<u>78</u> (198-201) (Zers.)		
<u>8a</u> 78 (122) (Zers.)	wegen extremer Feuchtigkeitsempfindlichkeit noch nicht aufgenommen	-30°: $\tilde{\nu}$ 5.95 (6H,S), A ₂ BX-System zentriert um $\tilde{\nu}$ 6.84 (2H), 7.61 (1H) u. 9.92 (1H) +100°: $\tilde{\nu}$ 6.08 (6H,S), A ₂ X ₂ -System bei $\tilde{\nu}$ 7.07 (2H) und 8.93 (2H, J=6.9) Koaleszenztemperatur etwa +40° (±5°)
<u>8b</u> 60 (77-79) (Zers.)	wegen extremer Feuchtigkeitsempfindlichkeit noch nicht aufgenommen	-40°: $\tilde{\nu}$ 5.95/5.97 (je 3H,S), $\tilde{\nu}$ 8.43 (3H,S) ABX-System zentriert um $\tilde{\nu}$ 7.11 (1H), 7.78 (1H) und 9.75 (1H). +80°: $\tilde{\nu}$ 6.08 (6H,S), $\tilde{\nu}$ 8.53 (3H,S), A ₂ X-System bei $\tilde{\nu}$ 7.29 (2H) u. 8.90 (2H, J=7.2) Koaleszenztemperatur etwa +30° (±5°)
<u>8c</u> 98 (104-107)		$\tilde{\nu}$ 6.05 (6H,S), $\tilde{\nu}$ 8.16 (1H,Q, J=6.1) $\tilde{\nu}$ 8.57 (6H,S), $\tilde{\nu}$ 9.43 (3H,D, J=6.1)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung sagen wir auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

- +) Alle in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen gaben korrekte Werte bei der Elementaranalyse und Mol.Gew.-Bestimmung.
- ++) Dissertation G. Heinrichs, Universität München 1968;
Diplomarbeit (1967) und geplante Dissertation (1970) H. Krapf;
Diplomarbeit (1969) und geplante Dissertation (1970) A. Steigel;
Diplomarbeit T. Troll, Universität München 1969.

Literatur

- (1) J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Letters, 1966, 4979
Dissertation G. Heinrichs, Universität München 1968.
- (2) M.A. Battiste und T.J. Barton, Tetrahedron Letters, 1967, 1227
- (3) S.I. Miller in Advances in Physical Organic Chemistry, Band 6,
Herausgeber V. Gold, Academic Press, New York 1968. B. Capon,
M.J. Perkins und C.W. Rees, Organic Reaction Mechanisms 1967,
John Wiley, New York 1968.
- (4) Privatmitteilung M. Krieger und C.J. Fritchie, jr. Die Veröffent-
lichung der Röntgenstrukturanalyse erfolgt an anderer Stelle.
- (5) G. Maier und U. Heep, Chem. Ber. 101, 1371 (1968).
- (6) Über Zweitadditionen von Cyclopröpenen an Diazonorcaradiene 8 wird
in Kürze berichtet.
- (7) S. Lit.(5) und Lit.-Sammlung bei G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967);
Internat. Edit. 6, 402 (1967).
- (8) Die genaue Berechnung der temperaturabhängigen NMR-Spektren wird zur
Zeit von Prof. G. Binsch, University of Notre Dame, USA, durchgeführt.