

(4+2)CYCLOADDITIONEN CYCLISCHER AZIN-SYSTEME  
EIN NEUER WEG ZU HOMOTROPYLIDENEN +)

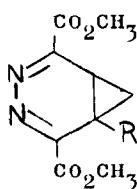
W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer ++)

Institut für Organische Chemie der Universität München

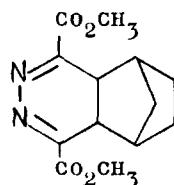
(Received in Germany 3 March 1970; received in UK for publication 23 March 1970)

Offenkettige Azine unterliegen bei Einwirkung von Dienophilen der CRISS-CROSS-Addition (1). Wir stellten uns die Frage, ob cyclische Azine, wie sie seit kurzem leicht zugänglich sind (2), (4+2)Cycloadditionen eingehen.

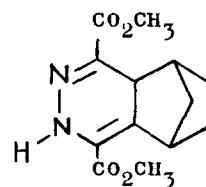
In der in Lit. (2) für die Diazanorcaradiene 1a/b beschriebenen Weise erhält man aus 3,6-Bismethoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrazin und einem Äquivalent



1 a: R=H  
b: R=CH<sub>3</sub>



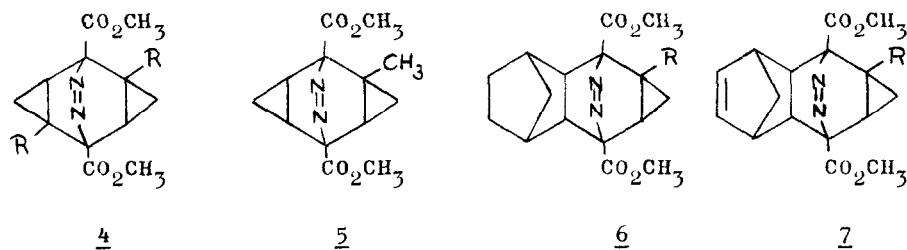
2



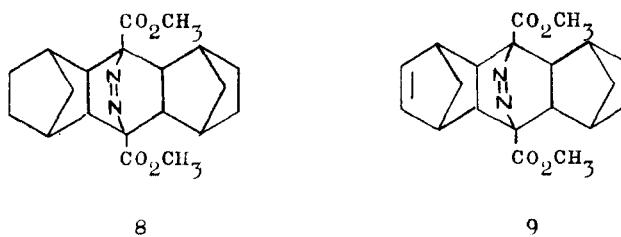
3

Norbornen im unpolaren Medium 2 (96% Rohausb.), das im polaren Solvens, besonders unter dem katalytischen Einfluß von Säuren, rasch und quantitativ in bekannter Weise (3) zu 3 umlagert. Wir haben systematisch die Umsetzungen der elektronenarmen Diene 1 und 2 mit Cyclopropen, 1-Methylcyclopropen, Norbornen und Norbornadien studiert und berichten in Auswahl über die dabei erhaltenen Ergebnisse.

1a setzte sich in quantitativer Rohausbeute mit Cyclopropen oder Methylcyclopropen zu 1:1-Addukten um, denen man aufgrund der spektroskopischen Daten (s. Tab.) und Reaktionen Struktur 4a bzw. 5 zuschreiben muß. 1b liefert mit den gleichen Dienophilen analog 5 bzw. 4b (40% Rein- bzw. 95% Rohausbeute). 4a/b und 5 zeigen im NMR-Spektrum für sek. und tert. Wasserstoffatome die für Cyclopropylprotonen charakteristischen  $\tau$ -Werte, im UV-Spektrum den



Schlüssel a: R=H; b: R=CH<sub>3</sub>



typischen  $n \rightarrow \pi^*$  Azochromophor (zwischen etwa 330-370 m $\mu$ , Extinktionen unter 100, Feinstruktur). Bei 4b geben wir vorerst wegen der Äquivalenz der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Signale im NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der angegebenen Konstitution vor dem zweiten möglichen Orientierungsisomeren den Vorzug. 4a und 4b sind auch direkt aus Bis-methoxycarbonyl-tetrazin mit überschüssigem Cyclopropen bzw. Methylcyclopropen im polaren Solvens zu 80% zugänglich.

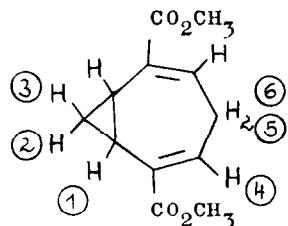
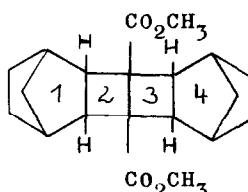
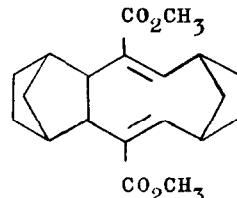
1a und 1b reagieren auch rasch mit Norbornen bzw. Norbornadien zu 6a (quant.), 7a (98%) bzw. 6b (64%, Schmp. 110-111°) und 7b (74%). Ebenfalls zu 6a bzw. 6b führt die Reaktion von 2 mit Cyclopropen bzw. 1-Methylcyclopropen. 6a und 6b weisen im UV-Spektrum nur den typischen Azochromophor sowie nach kurzen Wellenlängen sehr langsam ansteigende Extinktionswerte ohne ausgeprägtes Maximum auf.

Die Isolierung von 8 und 9 gelingt analog durch Umsetzung von 2 mit Norbornen und Norbornadien (90 bzw. 42%).

Die NMR-Daten machen für 4a/b und 8 eine hochsymmetrische räumliche Anordnung notwendig. Die konsequente Anwendung des ALDERSchen endo-Prinzips verbunden mit exo-Addition an die Norbornen-Doppelbindung lässt unter der Annahme, daß sich das Dienophil jeweils von der sterisch freiesten Seite anlagert,

die syn.syn -Anordnung (bezogen auf Azogruppierung und Cyclopropan- bzw. Norbornan-Skelett) erwarten. Die genaue Diskussion der teilweise sehr komplizierten NMR-Spektren, die mit diesem Konfigurationsvorschlag im Einklang stehen, erfolgt in der ausführlichen Publikation.

Von den bereits untersuchten, teilweise komplex verlaufenden Photolysen und Thermolysen der Verbindungen 4a/b, 5, 6a/b, 7a/b und 8 seien hier nur die eindeutig ablaufenden von 4a und 8 beschrieben. Bei Bestrahlung von 4a bzw. 8 in Benzol (HPK 125W der Firma Philips) wird innerhalb 15 Min. bzw. 7-8 Std. 1 Moläquiv.  $N_2$  freigesetzt. In praktisch quantitativer Rohausbeute bzw. zu etwa 80% rein erhält man 10 (Sdp.  $\sim 120^\circ/10^{-3}$  Torr) bzw. 11.

101112

Bei  $-40^\circ$  ist 10 eingefroren, bei  $150^\circ$  findet rasche Valenzisomerisierung statt, Protonen ① und ④ bzw. ②/③ und ⑤/⑥ werden identisch. Die Lage der Protonen im NMR-Spektrum entspricht Literaturangaben (4).

Die Umsetzung der Diazanorcaradiene 1 (bzw. ihrer Derivate) mit verschiedenartig substituierten Cyclopropenen ermöglicht die gezielte Synthese verschieden substituierter Polycyclen 4/5; über die durch Photolyse bzw. Thermolyse unter anderem zugänglichen Homotropylidene (Einfluß von Substituenten in den verschiedenen Positionen auf Gleichgewichtslagen und Geschwindigkeit der Valenztautomeriephänomene) wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

11 zeigt im NMR-Spektrum keine olefinischen Protonen, im UV-Bereich praktisch nur Endabsorption. Ebenso sterisch einheitlich wie bei der Photolyse von 8 entsteht 11 auch bei der Thermolyse (quant. Rohausbeute); das symmetrische NMR-Spektrum sowie die scharfen Singulett-Signale für die in 11 markierten tertiären Protonen machen die anti-Verknüpfung der Ringe 1-3 und 2-4 so-

Tab. Auswahl von NMR-Daten der Verbindungen 2, 4, 6a, 7, 8, 9, 11

Verbindung Schmp. °C (Sdp. °C/Torr)	NMR-Spektrum (in $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)
<u>2</u> 98 - 99	$\tilde{\tau}$ 6.10 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 7.00(2H,S), $\tilde{\tau}$ 7.45 (2H, breites S), $\tilde{\tau}$ 8.35 (4H, breites S), $\tilde{\tau}$ 8.68 (2H, breites S)
<u>4a</u> 161- 162 (Zers.)	$\tilde{\tau}$ 6.04 (6H,S), ABX <sub>2</sub> -System zentriert bei $\tilde{\tau}$ 9.84 (2H), $\tilde{\tau}$ 9.44 (2H), $\tilde{\tau}$ 8.07 (4H)
<u>4b</u> 161 - 162 (Zers.)	$\tilde{\tau}$ 6.03 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 8.80 (6H,S), ABX-System, zentriert bei $\tilde{\tau}$ 9.75 (2H), $\tilde{\tau}$ 9.55 (2H), $\tilde{\tau}$ 8.21 (2H)
<u>6a</u> 131 - 132	$\tilde{\tau}$ 6.01 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 7.60 (2H,S), $\tilde{\tau}$ 7.78 (2H,M), $\tilde{\tau}$ 8.31 (2H,DD) $\tilde{\tau}$ 8.43-9.0 (5H,M), $\tilde{\tau}$ 9.33 (1H,M), $\tilde{\tau}$ 9.81 (1H,M), $\tilde{\tau}$ 10.21 (1H,M)
<u>7a</u> 100 - 101	$\tilde{\tau}$ 3.86 (2H,M), $\tilde{\tau}$ 5.99 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 7.22 (2H,M), $\tilde{\tau}$ 7.49, ( 2H breites Singulett), $\tilde{\tau}$ 8.26 (2H, 4 Linien), AB-System bei $\tilde{\tau}$ 8.61/8.98 mit breiten Signalen (2H), $\tilde{\tau}$ 9.60 (1H,M), $\tilde{\tau}$ 10.0 (1H,M)
<u>7b</u> 116 - 117 (NMR in $\text{C}_6^{\text{D}}\text{H}_6$ )	$\tilde{\tau}$ 3.09 (2H,M), $\tilde{\tau}$ 6.38/6.40 (je 3H,S), $\tilde{\tau}$ 6.89/7.10 (je 1H,breite Singuletts), AB-System $\tilde{\tau}$ 7.37/7.66 (2H, $J=9$ Hz), $\tilde{\tau}$ 8.15-9.0 (3H,M), $\tilde{\tau}$ 9.15 (3H,S), $\tilde{\tau}$ 9.68 (1H,M), $\tilde{\tau}$ 10.1 (1H,M)
<u>8</u> 242	$\tilde{\tau}$ 5.97 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 7.75 (4H,S), $\tilde{\tau}$ 7.91 (4H, breites Singulett), $\tilde{\tau}$ 8.40-9.20 (10H,M), $\tilde{\tau}$ 9.40 (2H, rechter Teil eines AB-Systems mit breiten Signalen)
<u>9</u> 222 - 223	$\tilde{\tau}$ 3.91 (2H,M), $\tilde{\tau}$ 5.93 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 7.32 (2H,M), $\tilde{\tau}$ 7.74 (4H,S), $\tilde{\tau}$ 7.87 (2H, breites Singulett), $\tilde{\tau}$ 8.47-9.55 (8H,M)
<u>11</u> 157 - 158	$\tilde{\tau}$ 6.33 (6H,S), $\tilde{\tau}$ 7.63 (4H,S), $\tilde{\tau}$ 7.76-8.11 (6H,M), $\tilde{\tau}$ 8.30-9.10 (10H,M)

wie die exo-Anordnung der Cyclobutanringe am Norbornan-Skelett sehr wahrscheinlich. Eine thermische Umwandlung 11 → 12 ist bislang noch nicht gelungen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Verband der Chemischen Industrie sowie die Max-Buchner-Forschungsstiftung haben durch Personal- und Sachmittel diese Untersuchungen großzügig gefördert, wofür auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt sei.

- + ) Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zeigten korrekte Werte bei Elementaranalysen und Mol.-Gew.-Bestimmung.
- ++ ) Diplomarbeit (1966) und geplante Dissertation (1970) W. Dittmar, Univ. München.
- ++) Dissertation G. Heinrichs, Univ. München 1968; Diplomarbeit (1969) und geplante Dissertation (1970) A. Steigel, Univ. München; Diplomarbeit T. Troll, Univ. München 1969.

#### Literatur

- (1) M. Häring und T. Wagner-Jauregg, Helv.Chim.Acta, 40, 852 (1957), dort auch frühere Literatur.
- (2) G. Heinrichs, H. Krapf, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters, vorstehend.
- (3) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem.Ber., 98, 1435 (1965), dort weitere Lit.-Hinweise.
- (4) W.v.E. Doering und W.R. Roth, Angew.Chem., 75, 27 (1963); Tetrahedron, 19, 715 (1963).