

PHOTOLYSE VON 2-OXO-[2-¹³C]-1-DIAZOCYCLOHEXAN. EIN BEITRAG ZUM OXIREN-PROBLEM

UWE TIMM, KLAUS-PETER ZELLER und HERBERT MEIER
Institut für Organische Chemie der Universität, 74 Tübingen, Germany

(Received in Germany 27 April 1976)

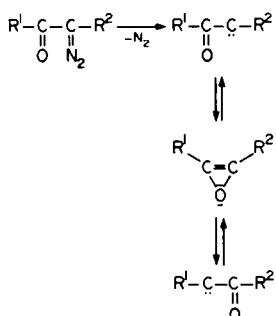
Zusammenfassung—Ausgehend von K¹³CN wird die Synthese von 2 - Oxo - [2 - ¹³C] - 1 - diazocyclohexan (**10**) beschrieben. Die Photolyse von **10** in Dioxan/Wasser ergibt eine Cyclopentancarbonsäure, die laut ¹³C - NMR - Spektrum und massenspektrometrischer Fragmentierung die gesamte Markierung am Carboxykohlenstoff trägt. Eine intermediäre Oxirenbildung wird dadurch ausgeschlossen.

Abstract—The synthesis of 2 - oxo - [2 - ¹³C] - 1 - diazocyclohexan (**10**) starting with K¹³CN is described. Photolysis of **10** in dioxan-water yields cyclopentancarboxylic acid containing all the label in the carboxy group, which has been proved by C-13 NMR spectroscopy and electron impact induced fragmentation. The absence of isotope scrambling in the photolytic ring contraction excludes an oxirene participation.

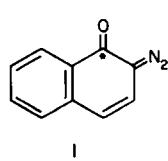
Der Mechanismus der thermischen, photochemischen oder katalytischen Wolff-Umlagerung von α -Diazocarbonylverbindungen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.¹ Ein zentrales Problem stellt die bereits 1935 von Eistert² aufgeworfene Frage einer intermediären Oxirenbildung dar. Die hohe Aktualität lässt sich mit dem potentiell antiaromatischen Charakter³⁻⁵ dieser cyclisch konjugierten 4 π -Elektronensysteme erklären.

Bei der in Lösung durchgeföhrten thermischen, katalytischen oder triplettsensibilisierten photolytischen N₂-Eliminierung hat man das Auftreten von Oxirenen ausschliessen können.⁶⁻⁸

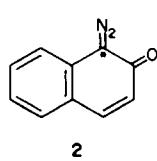
Dagegen wurde die Frage bei der direkten Photolyse offenkettiger α -Diazocarbonylverbindungen positiv beantwortet.⁶⁻⁸



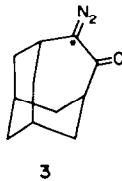
Die Auswahl der untersuchten Systeme ist dabei relativ breit: (R¹ = Alkyl, Aryl, Alkoxy/R² = H, Alkyl, Aryl); der Versuch, cyclische Verbindungen miteinzubeziehen, misslang jedoch, wie ¹³C- bzw. ¹⁴C-Markierungsversuche an den beiden *o*-Chinondiaziden **1** und **2**⁹ und dem α -Diazohomoadamantan **3**^{10,11} gezeigt haben.



1



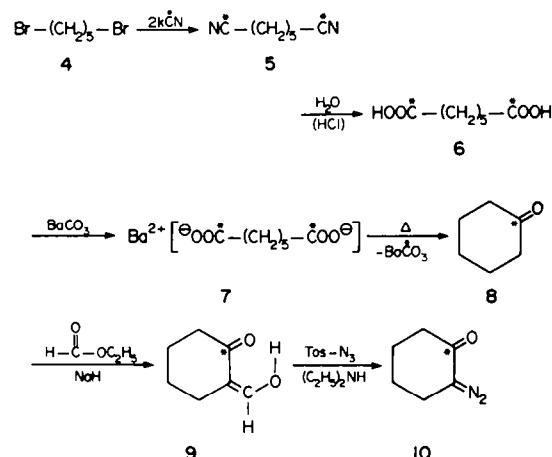
2



3

Dieses Ergebnis überrascht umso mehr, als das naphthokondensierte Oxiren in Analogie zu Naphthocyclobutadien thermodynamisch besonders stabil sein sollte. Inwieweit sind für dieses Verhalten sterische bzw. elektronische Faktoren massgeblich?

Zur Untersuchung dieser Problematik haben wir ein ¹³C-markiertes cyclisches α -Diazoketon von einfacher Struktur, das 2 - Oxo - [2 - ¹³C] - 1 - diazocyclohexan (**10**) synthetisiert und photolysiert:



Wie das Schema zeigt, geht die Synthese von ¹³C-markiertem Kaliumcyanid aus, das mit 1,5-Dibrompentan (4) unter Bildung von [1,7 - ¹³C] - Pimelinsäuredinitrile (5) reagiert. 5 wird salzsauer hydrolysiert und die erhaltene [1,7 - ¹³C] - Pimelinsäure (6) mittels BaCO₃ in das entsprechende Bariumsalz 7 überführt. Durch thermische Cyclisierung erhält man [1 - ¹³C] - Cyclohexanon (8), das mit Ameisensäureäthylester und Natriumhydrid umgesetzt wird. Das entstehende [1 - ¹³C] - 2 - Hydroxymethylencyclohexanon (9) reagiert mit Tosylazid und Diäthylamin in einer "entformierenden Diazogruppenübertragung" zum [2 - ¹³C] - 2 - oxo - 1 - diazocyclohexan (10). Die Reinausbeute von **10** beträgt bezogen auf K¹³CN 14% d. Th.

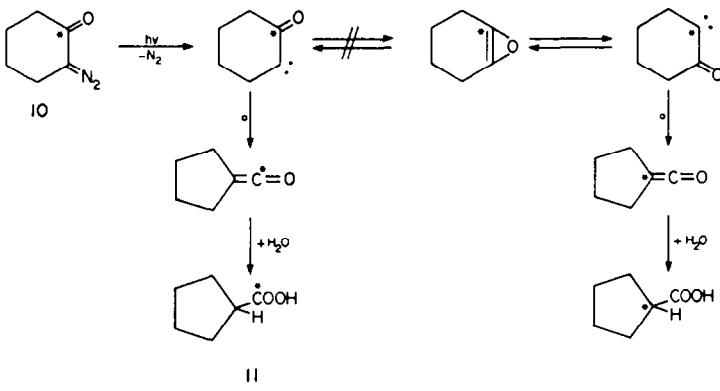
Im IR-Spektrum (in CCl₄) ist die bei 1595 cm⁻¹

auftretende CO-Valenzschwingung durch den Isotopeneffekt um 35 cm^{-1} niederfrequent verschoben. Dagegen übt die ^{13}C -Markierung in 2-Stellung erwartungsgemäß keinen nachweisbaren Einfluss auf die bei 2080 cm^{-1} liegende N₂-Valenzschwingung aus.

Das Massenspektrum von **10** zeigt einen ^{13}C -Markierungsgrad von etwa 86% an, der durch Zugabe von unmarkiertem **10** auf 46.7% eingestellt wird. Das durch Stickstoffeliminierung entstehende Fragmention $[\text{M}-\text{N}_2]^{\oplus}$ spaltet neben ^{13}CO (elektronenstossinduzierte Wolff-Umlagerung¹²⁾ auch C₂H₄ ab, wodurch die Ionen $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CO}]^{\oplus}$ und $[\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$ gebildet werden. Durch Verlust von C₂H₄ bzw. ^{13}CO resultiert aus letzteren das Fragmention $[\text{M}-\text{N}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4]^{\oplus}$.

Im UV/VIS-Spektrum besitzt **10** ein intensitätschwaches Maximum bei 400 nm ($\log \epsilon \approx 0.95$) und einen erlaubten Übergang bei 270 nm ($\log \epsilon \approx 3.7$).

Bei der Photolyse wird **10** in Dioxan/Wasser 10:1 der Strahlung einer Hanovia - 450 - Watt - Quecksilbermitteldrucklampe mit oder ohne Pyrex-filter ($\lambda \geq 290\text{ nm}$) ausgesetzt. Die unter Ringverengung ablaufende photochemische Wolff-Umlagerung führt über die Carben- und Ketenstufe zur Cyclopentancarbonsäure (**11**).¹³



Die gesamte ^{13}C -Markierung befindet sich in der Carboxygruppe von **11**. Das schliesst eindeutig eine Oxirenbildung aus! Die Untersuchung der ^{13}C -Anreicherung kann mit Hilfe der PFT - ^{13}C - NMR - Spektroskopie oder auf massenspektrometrischem Wege erfolgen.

Im ^{13}C - NMR - Spektrum der unmarkierten Cyclopentancarbonsäure treten vier Signale auf. Bei tiefstem Feld liegt der Carboxykohlenstoff ($\delta = 183.7\text{ ppm}$); der tertiäre Ringkohlenstoff absorbiert bei 43.9 ppm , der benachbarte sekundäre bei 30.0 ppm und der entferntere sekundäre bei 25.9 ppm . Das ^{13}C - NMR - Spektrum der aus den Markierungsexperimenten isolierten Cyclopentancarbonsäure zeigt ein extrem intensives Signal für den Carboxykohlenstoff. Wählt man die Akkumulationszeit so, dass auch die übrigen C-Atome sichtbar werden, so erkennt man, dass ihr Intensitätsverhältnis genau dem in der Cyclopentancarbonsäure mit natürlichem ^{13}C -Gehalt entspricht.[†] Daraus folgt eindeutig, dass am tertiären Kohlenstoff keine Anreicherung stattfindet.

Das Massenspektrum von **11** liefert dasselbe Ergebnis: Mit der elektronenstoss-induzierten COOH-Eliminierung wird die gesamte ^{13}C -Anreicherung abgegeben.

[†]Aus dem Spektrum von **11** ermittelt man ferner, dass die Konstante für die Kopplung zwischen Carboxy- und tertiärem C-Atom 57 Hz beträgt.

SCHLUSSFOLGERUNG

Für das Ausbleiben der Oxirenbildung bei der Photolyse von cyclischen α -Diazoketonen wie **10** können keine elektronischen Argumente wie bei **1** und **2** und auch nicht eine hohe Ringspannung wie beim Homoadamantansystem **3** geltend gemacht werden. Als wesentlicher struktureller Unterschied zu offenkettigen α -Diazocarbonylverbindungen bleibt die Fixierung in der cisoiden Konformation. Eine Folge davon könnte sein, dass N₂-Eliminierung und Umlagerung synchron ohne Zwischenstufen ablaufen. Dagegen spricht, dass dann auch die im Gleichgewicht offenkettiger α -Diazoketone beteiligten cisoiden Konformationen ein solches Verhalten zeigen sollten, und dass man andererseits auch aus cyclischen α -Diazoketonen Konkurrenzprozesse zur Wolff-Umlagerung kennt, die Carbenreaktionen darstellen. Eine plausible Erklärung für das Ausbleiben der Oxirenzwischenstufe im cyclischen Fall ist in einer zu hohen Aktivierungsbarriere zwischen Carben und Oxiren zu suchen. Als Ursache kommen dafür in Frage: eine schnelle Desaktivierung des photolytisch erzeugten Carbens zu seinem tieferen Singulett niveau, das—wie die thermische Variante zeigt—auch im offenkettigen Fall⁶⁻⁸

nicht zur Oxirenbildung in der Lage ist, oder wahrscheinlicher eine erhöhte Aktivierungsenergie bei der Bildung bicyclischer Oxirene. Die für das Oxiren optimale Geometrie³ lässt sich mit der Annellierung eines Sechsringes nicht vereinbaren.

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden in CCl₄ mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 21, die UV-Spektren in Cyclohexan mit einem Beckman-Spektrographen DK 2 und die PFT - ^{13}C - NMR - Spektren in CDCl₃ mit einem Bruker WP 60-Gerät aufgenommen. Zur Messung der Massenspektren diente ein MS 9-Spektrometer der AEI mit Direkteinlassystem. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV und wurde lediglich bei der Bestimmung der Isotopenanreicherung soweit gesenkt, dass ein gerade noch ausreichender Gesamtionenstrom registriert werden konnte.

Die Darstellung von 2 - ^{13}C - 2 - Oxo - 1 - diazocyclohexan (**10**) ging von K¹³CN mit einem Anreicherungsgrad von 91.8% aus. Mit Ausnahme der unten beschriebenen Teilschritte 6 → 7 → 8, konnte auf bekannte Verfahren¹⁴⁻¹⁷ zurückgegriffen werden, die sich auf den kleinen Synthesemassstab übertragen liessen. Die Reinausbeute an **10** betrug 14% (bezogen auf K¹³CN). Der massenspektrometrisch ermittelte ^{13}C -Gehalt in **10** ergab sich zu 86% und wurde mit unmarkiertem **10** auf 46.7% eingestellt.

1 - ^{13}C -Cyclohexanon **8**. Eine Mischung aus 0.95 g (5.9 mMol) **6**, 1.17 g (5.9 mMol) BaCO₃ und 10 ml H₂O wird vorsichtig eingedampft und 3 h bei 120°C getrocknet. Die Pyrolyse des erhaltenen **7** erfolgt in einer Mikrodestillationsapparatur mit Hilfe eines beheizten Graphitbades. In einer zweistündigen Aufheizphase wird die Badtemperatur langsam auf 360°C gesteigert. Danach

wird die Wärmezufuhr so reguliert, dass für 1 h eine Innentemperatur von 180°C herrscht. Ausbeute: 395 mg (68% d. Th. bezogen auf 6). Die gaschromatographische Analyse zeigt einen Reinheitsgrad von >90% an.

Photolyse von 10

(a) 83 mg (0.67 mMol) 10 mit einem ¹³C-Gehalt von 46.7%, gelöst in 170 ml Dioxan/Wasser 10:1, werden 25 Min. unter Magnetrührung der pyrexgefilterten Strahlung einer Hanovia - 450 Watt - Hg - Mitteldrucklampe ausgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 15 ml Äther aufgenommen. Es folgt eine viermalige Extraktion der ätherischen Lösung mit je 3 ml 0.5 n Kalilauge. Die alkalischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 50 ml Äther gewaschen und mit 6 N Salzsäure angesäuert. Man extrahiert dreimal mit je 5 ml Äther. Die vereinigten ätherischen Phasen werden mit 1 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit 2 g MgSO₄ über Nacht getrocknet. Ausbeute: 60.5 mg (79% d. Th.) Cyclopentancarbonsäure (11).

(b) 47 mg (0.38 mMol) 10, gelöst in 170 ml Dioxan/Wasser 10:1, werden 20 Min. unter Magnetrührung ohne Pyrexfilterung der Strahlung einer Hanovia - 450 Watt - Hg - Mitteldurcklampe ausgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Punkt (a) beschrieben. Ausbeute: 26.5 mg (61% d. Th.) 11.

[1-¹³C]-Cyclopentancarbonsäure. ¹³C - PFT - NMR - Spektrum in CDCl₃ bez. auf TMS als int. Standard: C-1: 183.7 ppm, C- α : 43.9 ppm, C- β : 30.0 ppm, C- γ : 25.9 ppm; 70 - eV - Massenspektrum m/e (rel. Int.) 115 (13), 114 (16), 87 (25), 86 (28), 74 (94), 73 (100), 69 (48), 68 (17), 67 (22), 56 (12), 55 (14), 53 (10), 44 (10), 45 (12), 42 (23), 41 (98), 40 (16), 39 (66), 29 (10), 28 (36), 27 (36).

Danksagung—Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- ¹Vgl. dazu H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **87**, 52 (1975).
- ²B. Eistert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 208 (1935).
- ³M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 688 (1973).
- ⁴A. C. Hopkinson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 794 (1973).
- ⁵J. A. Pople et al. *Fortschr. Chem. Forsch.* **40**, 1 (1973).
- ⁶K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn und E. Müller, *Chem. Ber.* **105**, 1875 (1972).
- ⁷J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi. und O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 124 (1973) und dort zit. Arbeiten.
- ⁸S. A. Matlin und P. G. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2623 (1972); *Ibid.* 2851 (1973).
- ⁹K.-P. Zeller, *Chem. Ber.* **108**, 3566 (1975).
- ¹⁰Z. Majerski und C. S. Redvanly, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 694 (1972).
- ¹¹K.-P. Zeller, *Z. f. Naturforsch. B*, **31B**, 586 (1976).
- ¹²K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **749**, 178 (1971).
- ¹³Vgl. dazu M. Jones, Jr. und W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2200 (1968).
- ¹⁴O. A. Reutov und T. N. Shatkina, *Tetrahedron* **18**, 237 (1962).
- ¹⁵C. Ainsworth, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 536 (1963).
- ¹⁶M. Rosenberger und P. Yates, *Tetrahedron Letters* 2285 (1964).
- ¹⁷M. Regitz, *Angew. Chem.* **79**, 786 (1967).