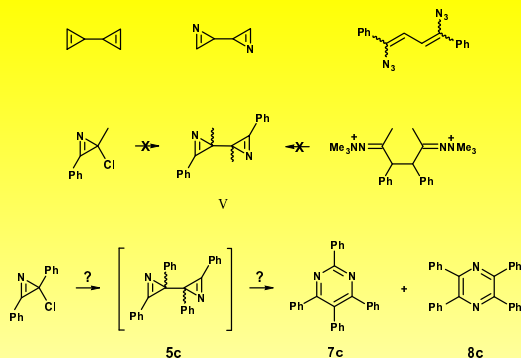
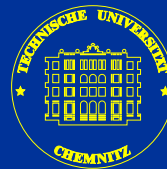


Synthese von Bi-2*H*-azirin-2-ylen und deren Valenzisomerisierung

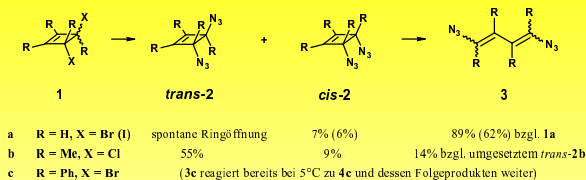
Frank Köhler und Klaus Banert

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany



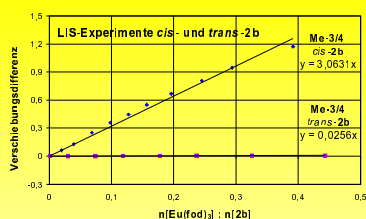
Bicyclopent-2-enyl vom Typ **I** stellen die energiereichsten Valenzisomere des Benzols dar.^[1] Alle Versuche, die heterocyclischen Analoga vom Typ **II** darzustellen, hatten bisher keinen Erfolg.^[2] Weder durch Kupplungsreaktion von **IV**, noch durch zweifache Neber-Reaktion von **VI** ließ sich **V** synthetisieren. Versuche zur Darstellung eines Bi-2*H*-azirin-2-yls aus **III** scheiterten bereits an der Synthese der Ausgangsverbindung.^[2a] Storr und Mitarbeiter berichteten später über die Umsetzung von **VII** mit Lithium.^[3] Diese Reaktion soll über die postulierte Zwischenstufe **5c** zu den Aromaten **7c** (10%) und **8c** (10%) führen. Die Bildung von Tetraphenylpyridazin **6c** konnte dabei nicht beobachtet werden.

Literaturergebnisse^[2, 4], aber auch eigene Bemühungen zeigten schnell, daß klassische Vinylazid-Synthesen als Zugang zu den Diaziden **3** ungeeignet sind, die wir deshalb über die konrotative Ringöffnung der Diazidocyclobutene **2** erzeugten.



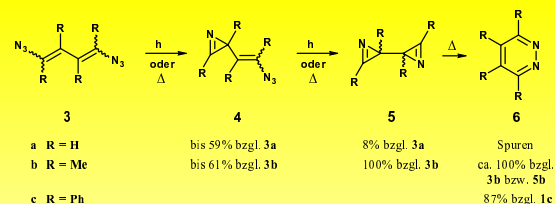
Das Dibromid *trans*-**1a**^[5] oder das analoge Diiodid^[5] ergaben mit einer konzentrierten Lösung von QN₃ = Tributylhexadecylphosphoniumazid in Chloroform (20 h bzw. 80 min/20°C) neben wenig *cis*-**2a** nur das Diazid (*E,E*)-**3a**. Während isoliertes *cis*-**2a** nachträglich nicht in **3a** umgewandelt werden konnte, lief die Ringöffnung von *trans*-**2a** so rasch ab, daß diese Zwischenstufe bei einer NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion nicht beobachtbar war.

Setzten wir *trans*-**1b**^[6] mit QN₃ (CHCl₃, 20°C) um, so erhielten wir eine Mischung der Diazide *trans*-**2b** (55%) und *cis*-**2b** (9%) sowie einige Nebenprodukte. Nach chromatographischer Abtrennung ließ sich *trans*-**2b** isolieren. Beim Erwärmen in Benzol (80°C) bildete sich (*E,E*)-**3b**, wobei auch die Folgeprodukte (*E*)-**4b** und **6b** entstanden.



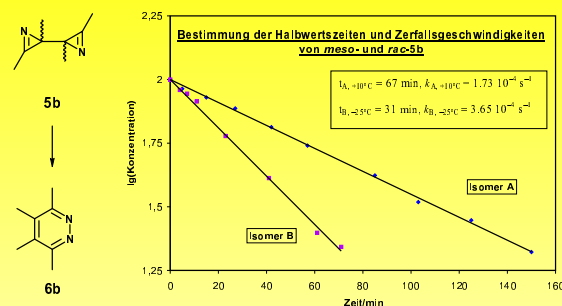
Die Konfiguration von *trans*-**2b** ergab sich aus den sehr geringen Tieffeldverschiebungen der Signale im ¹H-NMR-Spektrum bei Zugabe von Eu(fod)₃. Dagegen zeigten die Verbindungen *cis*-**2a,b** um ein Vielfaches stärkere Signalverschiebungen, da diese Diazide mit dem Verschiebungsreagenz chelatartige Wechselwirkungen eingehen können.

Die *E*-Konfiguration von (*E,E*)-**3a** wurde aus einer ¹H-NMR-Spektrensimulation des AA'XX'-Systems abgeleitet. Die Linienverbreiterung infolge des benachbarten ¹⁴N-Kerns wurde im simulierten Spektrum nicht berücksichtigt.



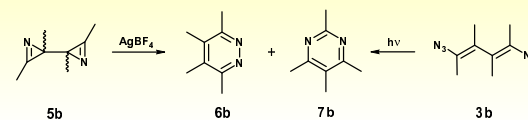
Bei der Photolyse von (*E,E*)-**3a** (CD₂Cl₂, -85°C) erhielten wir zunächst nur (*E*)-**4a** (bis zu 59%). Nur bei der Bestrahlung von (*E,E*)-**3a** (CDCl₃, -50°C) in Gegenwart des Sensibilisators 9,10-Dicyananthracen ließ sich in geringer Ausbeute (8%, 3:2-Diastereomerenmischung) die sehr instabile Verbindung **5a** nachweisen. Beim Erwärmen neigt **5a** kaum zur Aromatisierung. Während (*E,E*)-**3b** themisch über (*E*)-**4b** mit hoher Ausbeute (97%) zu **6b** führte, entstand photochemisch (Glasapparatur, CDCl₃, -60°C) ebenfalls über (*E*)-**4b** (Anteil bis zu 61%) quantitativ eine 1:1-Mischung aus *meso*-**5b** und *rac*-**5b**.

Beim Erwärmen einer Isomerenmischung von *meso*- und *rac*-**5b** (1:1) gingen beide Stereoisomere in Reaktionen erster Ordnung quantitativ in **6b** über. Eine dieser Valenzisomerisierungen erfolgte bereits bei -25°C mit $k_B = 3.65 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, die andere bei +10°C mit $k_A = 1.73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



In Gegenwart von AgBF₄ ging das stabilere Isomer A von **5b** bei -25°C vollständig in **7b** über, während aus dem anderen Stereoisomer B weiterhin **6b** resultierte.

Die Photolyse von (*E,E*)-**3b** in (bezüglich CDCl₃) UV-transparentem CD₃CN (Quarzapparatur, -40°C) lieferte über (*E*)-**4b** und **5b** nach längerer Bestrahlung eine Mischung aus **7b** (30%) und **6b** (22%) sowie die Fragmentierungsprodukte But-2-in (3-4%) und Acetonitril (3-4%).



Die Umsetzung von **1c**^[7] mit QN₃ in CDCl₃ verfolgten wir bei tiefer Temperatur per NMR-Spektroskopie. Bereits bei -25°C liefen nucleophile Substitution und electrocyclische Ringöffnung sehr rasch ab. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur setzte eine langsame Stickstoff-Entwicklung ein. Die Reaktion führte zu 87% zum Tetraphenylpyridazin **6c**, wobei die Zwischenstufen **4c** und **5c** vollständig über ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Die Bildung der Aromaten **7c** und **8c** konnte nicht beobachtet werden.

- [1] W. E. Billups, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1735-1737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1711.
- [2] a) A. Padwa, T. J. Blacklock, P. H. J. Carlsen, M. Pulver, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3281-3287.
 b) A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 543-549.
- [3] T. C. Gallagher, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2905-2908.
- [4] A. Hassner, J. Keogh, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1575-1578.
- [5] H. Hoberg, C. Fröhlich, *Synthesis* **1981**, 830-831.
- [6] R. Criegee, A. Moschel, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2181-2184.
- [7] H. Hoberg, C. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 105-109.