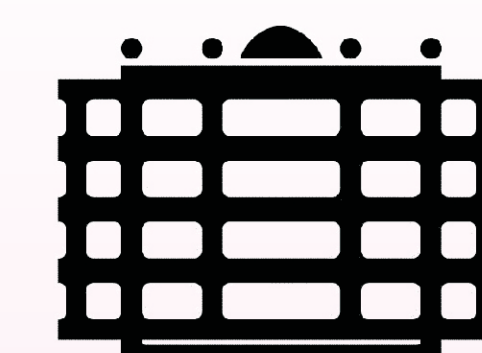


Synthese und Reaktionen von Brückenkopf-Azirinen

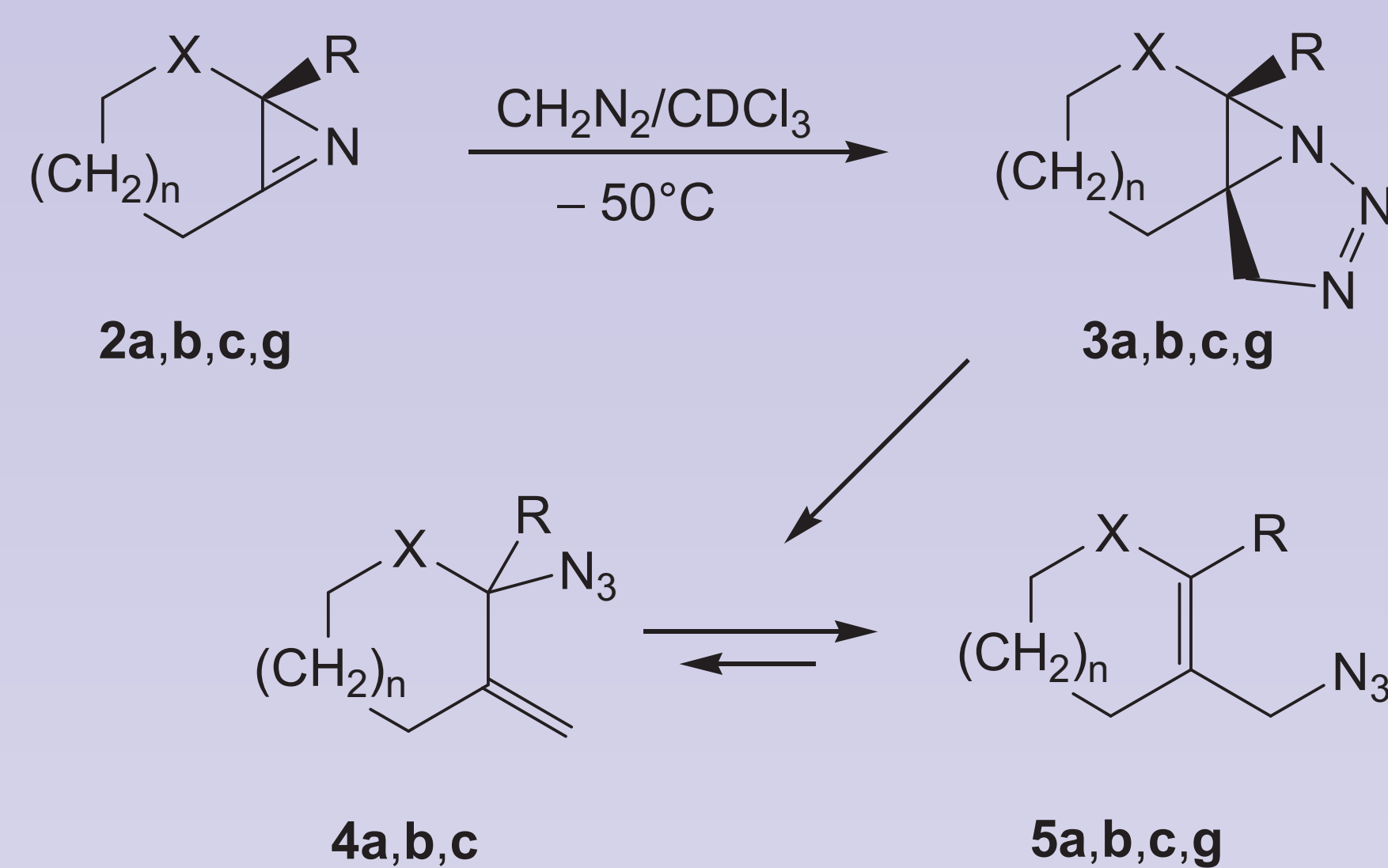
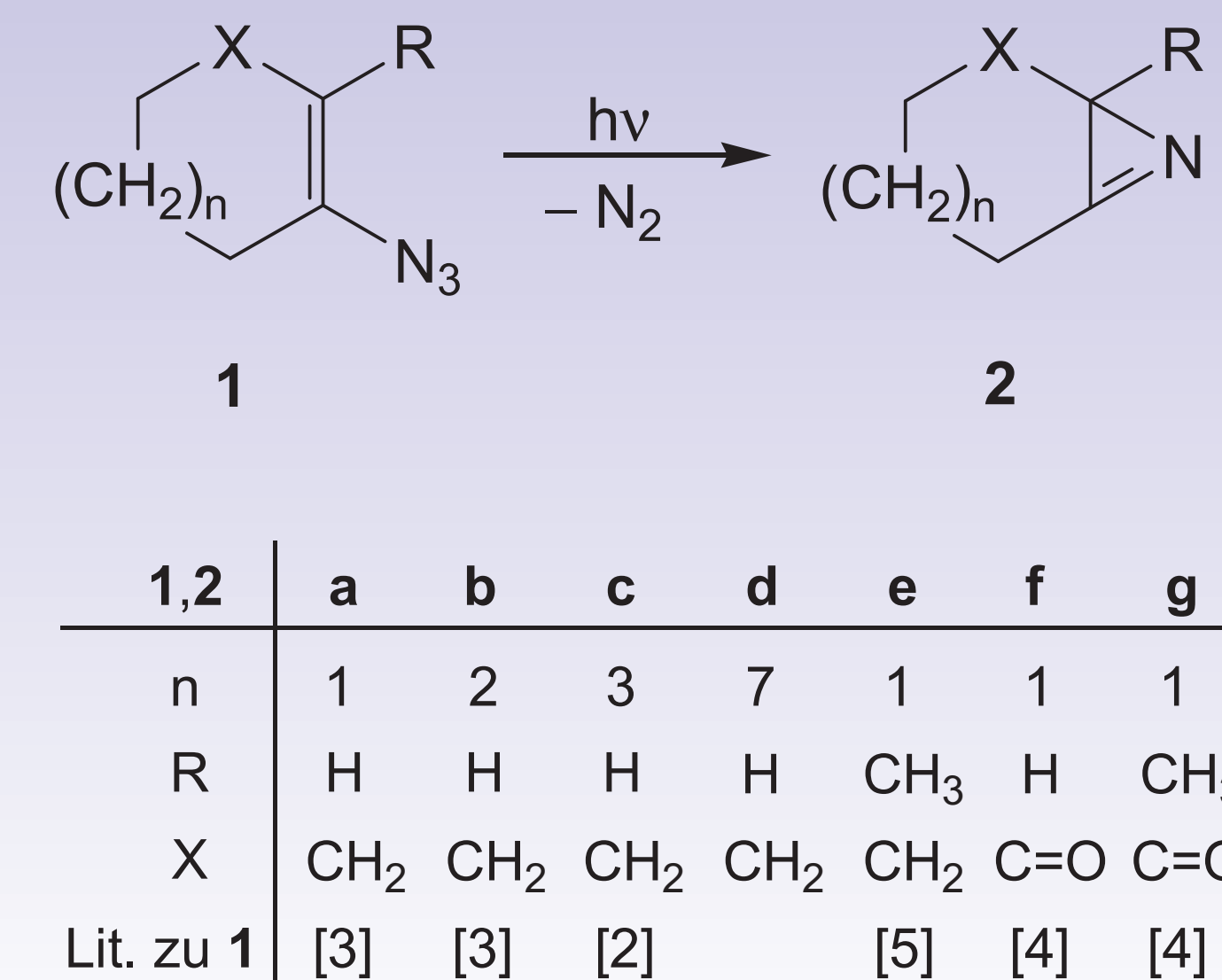
Barbara Meier und Klaus Banert



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

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

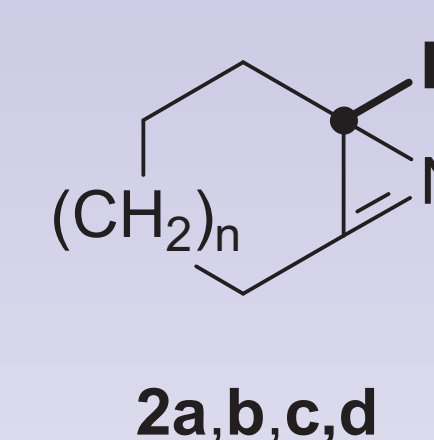
Es gibt bislang nur sehr wenige Untersuchungen zu den hochgespannten, oft nur kurzlebigen Brückenkopf-Azirinen **2**. Man erhält sie photochemisch oder thermisch aus den entsprechenden cyclischen Vinylaziden **1**. Dabei ist für instabile Azirine **2a,e,f,g** die Photolyse in Lösung bei tiefer Temperatur (bis -80°C) nötig. Die stabile Achtring-Verbindung **2c** wurde bereits von A. Hassner und Mitarbeitern^[1] aus dem Vinylazid hergestellt. Die Azide lassen sich beispielsweise über die Iodazid-Route nach A. Hassner^[2], über Epoxid-Öffnung und Mitsunobu-Reaktion nach E. Zbiral^[3] und im Falle von **1f,g** durch schlichte nucleophile Substitution^[4] synthetisieren.



2-5	a	b	c	g
n	1	2	3	1
R	H	H	H	CH ₃
X	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C=O

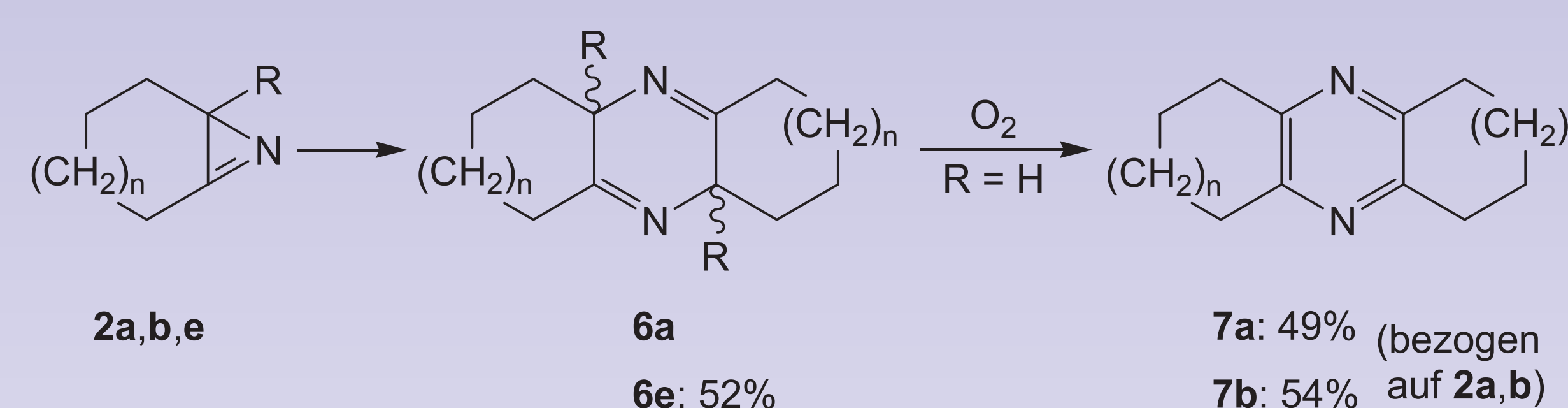
NMR-Ausbeuten (bezogen auf **2**):
3a: 89% **4a**^[6], **5a**^[6] (1:4): 89%
3b: 97% **4b,5b** (1:2): 84%
3c: < 8% **4c,5c**^[7] (1:5): 96%
3g: 86% **5g**: 85%

Aufgrund ihrer hohen Ringspannung weisen die Brückenkopf-Azirine eine sehr große Reaktivität auf. So reagieren **2a,g** bereits bei -50°C sofort mit Diazomethan, so dass erstmals die durch 1,3-dipolare Cycloaddition entstehenden Triazole **3a,g** als Zwischenstufe mittels Tieftemperatur-NMR-Messung von uns beobachtet werden konnten. Mittels NOE-Experimenten konnte die Addition des Diazomethans an **2a** von der *exo*-Seite bewiesen werden. Man erhält somit das energetisch günstigere *cis*-Produkt **3a**, bei dem der Sechs- und der Dreiring *cis* verknüpft sind. Erst bei Temperaturerhöhung (-20°C) tritt langsam eine Ringöffnung zu den Allylaziden **4a** und **5a,g** ein. Mit steigender Ringgröße und somit geringerer Ringspannung und Reaktivität erhöht sich die Reaktionszeit für die vollständige Umsetzung von **2b,c** mit Diazomethan deutlich. So können das Triazol **3b** erst nach ca. 1 Stunde bei -40°C und **3c** nur in Spuren beobachtet werden. Zu **3** analoge 1,2,3-Triazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene sind bisher nicht nur für die Reaktion von 2*H*-Azirinen mit Diazoverbindungen,^[8] sondern auch bei der Umlagerung von Allylaziden als Zwischenstufen postuliert worden.^[9]



2	a	b	c	d
n	1	2	3	7
¹ J _(C,H) (Hz)	192	183	180	175

Zum Beweis der Ringspannung wurden die ¹J_(C,H)-Kopplungskonstanten der Brückenkopf-Kohlenstoffatome der Azirine **2a,b,c,d** bestimmt und verglichen. Man kann erkennen, dass mit steigender Ringgröße und somit sinkender Ringspannung die ¹J_(C,H)-Kopplungskonstante kleiner wird.



2-7	a	b	e
n	1	2	1
R	H	H	CH ₃

Bei den Brückenkopf-Azirinen **2a,b,e** lässt sich eine Dimerisierung beobachten. So reagiert **2a** zu zwei diastereomeren Dihydropyrazinen *meso*- und *rac*-**6a**^[10] und **2e** analog zu *meso*- und *rac*-**6e**^[11]. Die Heterocyclen **6a** werden schon bei Anwesenheit von Luftsauerstoff nach einiger Zeit zum Pyrazin **7a**^[12] oxidiert. Die Dimerisierung des Azirins **2b** erfolgt so langsam, dass die entsprechenden diastereomeren Dihydropyrazine nicht beobachtet werden können. Statt dessen erhält man gleich das durch Oxidation mittels Luftsauerstoff entstehende Pyrazin **7b**^[13].

- [1] A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2869–2875. [2] A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2686–2691. [3] J. Schweng, E. Zbiral, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1089–1095. [4] Y. Tamura, S. Kato, Y. Yoshimura, T. Nishimura, Y. Kita, *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 1291–1296. [5] K. Chow, D. W. Gil, W. K. Fang, M. E. Garst, PCT Int. Appl., *Patent* WO0268384A2, **2002**. [6] E. Maxa, E. Zbiral, G. Schulz, E. Haslinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1705–1720. [7] R. C. Hayward, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 2267–2270. [8] K. Banert, M. Hagedorn, C. Liedtke, A. Melzer, C. Schöffler, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 257–267 und zit. Lit. [9] A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5956–5957. [10] R. K. Grasselli, D. D. Suresh, D. R. Bridgeman, U.S., *Patent* US4379925A, **1983**; *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, P88228h. [11] D. G. Farnum, G. R. Carlson, *Synthesis* **1972**, 191–192. [12] C. Herzig, J. Gasteiger, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2348–2354. [13] J.-X. Chen, J.-P. Jiang, W.-X. Chen, T.-Y. Kao, *Heterocycles* **1991**, *32*, 2339–2342.