

Thermolyse und Photolyse von *exo*-4-Methyl-2,3-diazabicyclo[4.3.0]-nona-2,8-dien¹

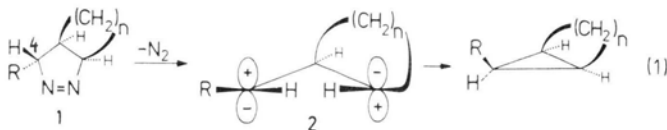
Thermolysis and Photolysis of *exo*-4-Methyl-2,3-diazabicyclo [4,3,0] nona-2,8-diene¹

MANFRED SCHNEIDER und ANGELIKA ERBEN
Institut für Organische Chemie der Universität
Hohenheim

(Z. Naturforsch. **29b**, 288–289 [1974]; eingegangen am 7. August/
20. November 1973)

Bicyclic pyrazolines, π -cyclopropanes, homo-[1.5]-H-shift, kinetics

Als eine mögliche Zwischenstufe bei der Thermolyse bicyclischer Azoverbindungen des Typs **1** werden π -Cyclopropane (0,0-Diradikale) (**2**) diskutiert^{1–3}, deren konrotatorischer Ringschluß zu Produkten mit invertierter Konfiguration an C-4 führt (Gl. (1)).



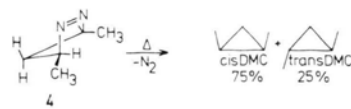
HMO Berechnungen zeigen, daß dieses 0,0-Diradikal (**2**) nur als Zwischenstufe erwartet werden kann, wenn dessen drei C-Atome eine koplanare Anordnung erreichen⁴. Für $n = 1, 2, 3$ ist dies nicht der Fall, wie aus Modellen hervorgeht^{3a, 7}, dagegen jedoch für $n = 4$. *Exo*-4-Methyl-2,3-diazabicyclo[4.3.0]nona-2,8-dien (**3**) sollte sich, wenn eine Zwischenstufe ähnlich **2** vorliegt, von den Systemen mit $n = 1, 2, 3$ unterscheiden und ein Verhalten wie das monocyclische *trans*-3,5-Dimethyl-1-pyrazolin (**4**) zeigen.

3 entsteht durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoäthan an Cyclohexadien-1,3 (8 h, Raumtemperatur, 60%); ¹H-NMR(CCl₄): $\delta = 1,20$ (d, 3H), 0,9–2,1 (m, 5H), 4,50 (m, 2H), 6,10 (m, 2H) ppm, die vicinale Kopplungskonstante des H an C-4 zum Brückenkopfproton ist $J = 2,8$ Hz⁸. IR (Film): $\nu(\text{NH})$, 1540 cm⁻¹ (N=N). UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 332$ nm (350). MS(11 eV): $m/e = 136$ (18%, M⁺), 108 (M⁺-N₂).

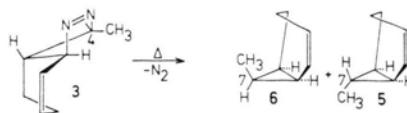
3 liefert als Reaktionsprodukte der Thermolyse und Photolyse *exo*-(**5**) und *endo*-7-Methylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**6**) (Gl. (2))⁶.

Bei Ersatz der Methylgruppe an C-4 in **3** durch Deuterium entsteht 2,3-Diazabicyclo[4.3.0]nona-2,8-dien-4,4-d₂, dessen milde Thermolyse ausschließlich Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7,7-d₂ ergibt, wobei

Sonderdruckanforderungen an Dr. MANFRED SCHNEIDER, Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart-70, Emil-Wolff-Str. 14.



(2)



95% Deuterium an C-7 gefunden werden (NMR Integration).

Ein Vergleich der entstandenden Reaktionsprodukte bei der Zersetzung von **3** und **4** (Tab. I) zeigt das identische Verhalten beider Systeme.

Tab. I. Reaktionsprodukte bei der Thermolyse und Photolyse von **3** und **4**.

	% 5	3 % 6	4 ⁵ % <i>trans</i> -DMC*	% <i>cis</i> -DMC*
Thermolyse ^b	23	77 ^a	25	73
Photolyse ^c	52	48	47	49
Photolyse ^d	68	32	61	32

^a Korrigiert für Umlagerung **6** → **7** (Gl. (3)) bei Temperaturen über 150 °C einschließlich Kontrollexperimenten.

^b 120–220 °C, Gasphase 100–200 Torr, 9 Halbwertszeiten Reaktion 1. Ordnung.

^c Direktes UV, Hanau TQ 150, Pyrexfilter, in *n*-Pentan.

^d Sensibilisiert mit Benzophenon, sonst wie c.

* DMC: 1,2-Dimethylcyclopropan.

Der Anteil an Reaktionsprodukten mit Inversion der Konfiguration hängt, wie ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, mit der Ringgröße n zusammen (Tab. II).

Tab. II. Anteile an Inversionsprodukten bei der Thermolyse bicyclischer Azoverbindungen des Typs **1**.

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 0$
% Inversion	0 ^a	54 ^b	65 ^c	77	73 ^d

^a Nur olefinische Reaktionsprodukte, Lit. 11.

^b Lit. 7.

^c Lit. 1 und Lit. 2.

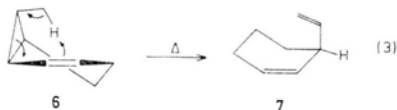
^d Lit. 5a.

Die Thermolyse von **3** führt also zu der von HOFFMANN vorausgesagten Inversion. Der Grad der Inversion nimmt im Vergleich zu anderen Systemen mit steigendem n zu und erreicht als Endwert die Ergebnisse von **4**.

Demgegenüber verläuft die photochemische Reaktion über Zwischenstufen, die sich mehr wie

konventionelle Diradikale verhalten. Diese führen hauptsächlich zu Produkten mit Retention der Konfiguration. Die Existenz von π -Cyclopropanen wurde kürzlich in einigen Arbeiten angezweifelt^{7, 10}, für die vorliegenden allylischen Systeme sind sie jedoch zur Interpretation der Ergebnisse geeignet.

Die exo-Verbindung **5** ist unter den Reaktionsbedingungen der Thermolyse von **3** stabil, die endo-Verbindung **6** lagert sich bei Temperaturen über 150 °C im Sinne einer homo-[1.5]-H-Verschiebung⁹ in **7** um (Gl. (3)).



6 kann als bicyclisches *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan betrachtet werden. Die kinetischen Daten der Umlagerungsreaktion **6** → **7** im Bereich von 160–200 °C (Tab. III) lassen sich gut mit den Werten ähnlicher Systeme vergleichen⁹.

Tab. III. Kinetische Daten der Umlagerung **6** → **7**.

T °C	160,7	170,7	180,6	190,8	200,9
$10^4 k$ (sec ⁻¹)	10,6	26,5	55,9	118,3	255
$\Delta H^* = 31,4$ kcal/Mol; $\Delta S_{250}^* = -9,8$ cal/°Mol					

Wir danken Prof. Dr. R. J. CRAWFORD und Prof. Dr. S. BECKMANN für ideelle und materielle Unterstützung dieser Arbeiten, Herrn Dr. P. FISCHER und Herrn Dr. KÖNIG für technische Hilfe bei der Messung der NMR- und Massenspektren.

¹ Reaktionen bicyclischer Azoverbindungen, 3. Mitt., 2. Mitt.: Z. Naturforsch. **29b**, 290 [1974].

² M. P. SCHNEIDER und R. J. CRAWFORD, Canad. J. Chem. **48**, 628 [1970].

³ a P. B. CONDIT und R. G. BERGMAN, Chem. Commun. **1971**, 4; b Lit. 7 und dort zitierte Arbeiten.

⁴ R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1475 [1968].

⁵ a R. J. CRAWFORD und A. MISHRA, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3768 [1965]; b R. MOORE, A. MISHRA und R. J. CRAWFORD, Canad. J. Chem. **46**, 3305 [1968].

⁶ Alle beschriebenen Verbindungen wurden eindeutig spektroskopisch identifiziert, insbesondere wurde die Stereochemie von **3** und deren Reaktionsprodukte

5, **6** und **7** durch NMR Entkopplungsexperimente sicher gestellt.

⁷ D. H. WHITE, P. B. CONDIT und R. G. BERGMAN, J. Amer. chem. Soc. **94**, 7931 [1972].

⁸ Aus der Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Diederwinkel ergibt sich die Stereochemie der Methylgruppe in **3**.

⁹ R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, Angew. Chem. **81**, 797 [1969], Referenz 184.

¹⁰ K. TAKAGI und R. J. CRAWFORD, J. Amer. chem. Soc. **93**, 5910 [1971].

¹¹ D. F. EATON, R. G. BERGMAN und G. S. HAMMOND, ibid. **94**, 1351 [1972].