

Das Ketocarbon-Oxiren-Gleichgewicht unter einem präparativen Aspekt[‡]

The Oxiren-Oxo Carbene Interconversion from a More Preparative Point of View[‡]

Wolfgang Rühl^a, Friedrich Bölsing^{a,+}, Edgar Hofer^{a,*}, Dietrich Speer^{b,**} und Martin Jansen^{b,**}

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hannover, Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

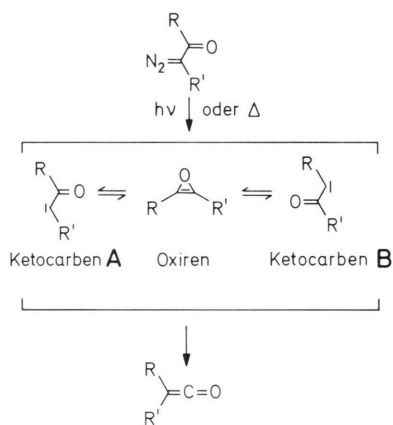
^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **41b**, 772–775 (1986); eingegangen am 3. Dezember 1985

Wolff Rearrangement, Oxirenes, Oxo Carbenes, Azulenes

The photochemical decomposition of α -diazoketone **1** in toluene gives rise to the formation of the well known keto carbene-oxirene equilibrium from which not only the product of the Wolff rearrangement can be derived but also the compounds **5**, **6** and **7** which are formed directly via the corresponding keto carbenes **A** and **B** respectively. Formation of the azulene **6** is unexpected in this context, it's structure could be revealed by X-ray analysis. The results may be regarded as an additional contribution to the mechanism of the Wolff rearrangement, but what is more, they could serve as a model for the feasibility of mechanistic oxirene chemistry in a more preparative aspect.

Die photochemisch oder thermisch induzierte Stickstoff-Abspaltung aus α -Diazoketonen führt in der Regel zum entsprechenden Wolff-Umlagerungsprodukt. O. P. Strausz [1, 2] und Mitarbeiter sowie K.-P. Zeller [3] haben anhand ¹³C-markierter Edukte zeigen können, daß am Reaktionsgeschehen ein Intermediat oder Übergangszustand mit der Symmetrie eines Oxirens beteiligt sein muß (Schema 1).



Schema 1. Ketocarbon-Oxiren-Gleichgewicht mit Wolff-Umlagerungsprodukt.

[‡] Teil der Dissertation von W. Rühl.

⁺ Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Friedrich Bölsing.

* ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren.

** Röntgen-Strukturanalyse.

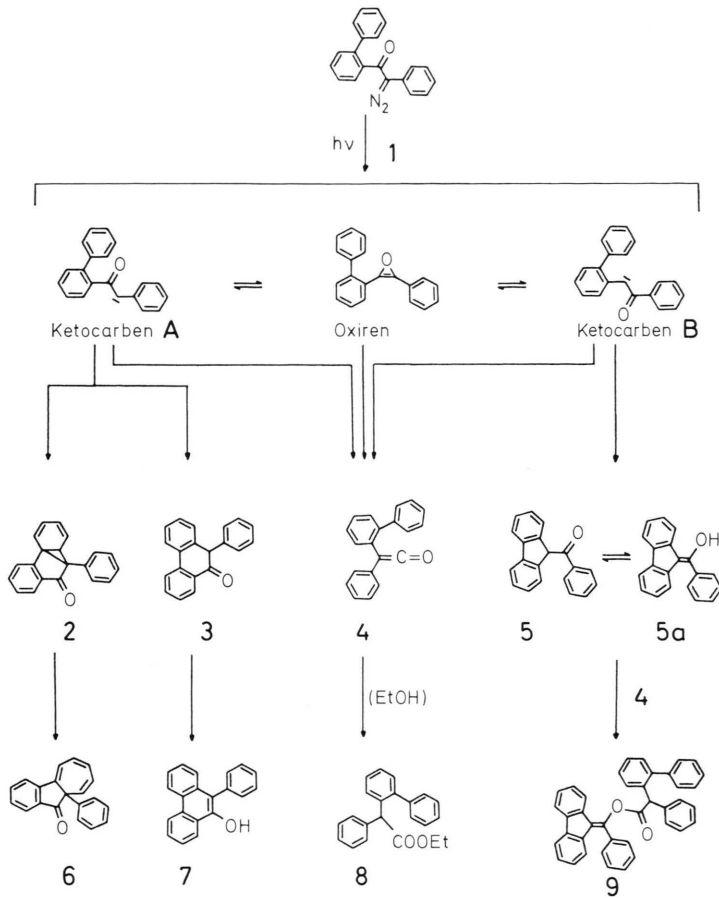
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340-5087/86/0600-0772/S 01.00/0

In vorausgegangenen Arbeiten war es bereits gelungen, in der Azibenzilreihe *beide* durch O. P. Strausz postulierten Ketocarbone **A** und **B** in Form ihrer *intermolekular* gebildeten Abfangprodukte zu isolieren [4]. Ferner haben S. A. Matlin und P. G. Sammes als erste anhand *intramolekular* verlaufender Folgereaktionen die Beteiligung beider Ketocarbone nach der Zersetzung der zugehörigen Diazoketone nachgewiesen [5]. Eine aktuelle Übersicht zum Stand der Oxirenchemie stammt von E. G. Lewars [6].

Das Ketocarbon-Oxiren-Gleichgewicht mündet dennoch durchaus nicht ausschließlich in die Wolff-Umlagerung ein; diese an sich favorisierte Reaktion läßt sich vielmehr beim Vorliegen bestimmter Strukturmerkmale gezielt zurückdrängen zugunsten intramolekularer Folgereaktionen und zwar sowohl des primär als auch sekundär gebildeten Ketocarbens.

Bei der Bestrahlung von Phenyl-(2-phenylbenzoyl)-diazomethan (**1**) entstehen neben dem regulären Wolff-Umlagerungsprodukt **4** intramolekular das Additionsprodukt **2** und die beiden Insertionsprodukte **3** und **5** (Schema 2).

2 läßt sich nicht isolieren, unter den Reaktionsbedingungen erfolgt Ringerweiterung zum 10-Oxo-9a-phenyl-9a,10-dihydrobenzo[b]azulen (**6**). **3** liegt erwartungsgemäß als Enol **7** vor. Das Keten **4** wurde nach Zugabe von Ethanol als Ester **8** isoliert [7]. Das sekundäre Ketocarbon **B** ist, offensichtlich aus sterischen Gründen, in diesem Falle nicht zur intramolekularen Additionsreaktion befähigt. Das allein gebildete Insertionsprodukt **5** kann bekanntlich zum Enol



Schema 2. Photolyse von **1**. Die Übersicht belegt nicht nur die Beteiligung einer Oxirenstruktur im Gleichgewicht **A** \rightleftharpoons **B**, sondern verdeutlicht zugleich auch die hierauf beruhende Vielfalt präparativer Möglichkeiten.

5a isomerisieren [8] und dann eine Nebenreaktion mit dem Keten **4** unter Bildung des Esters **9** eingehen. Das erstmals dargestellte Azulen **6** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse identifiziert (Abb. 1) [9].

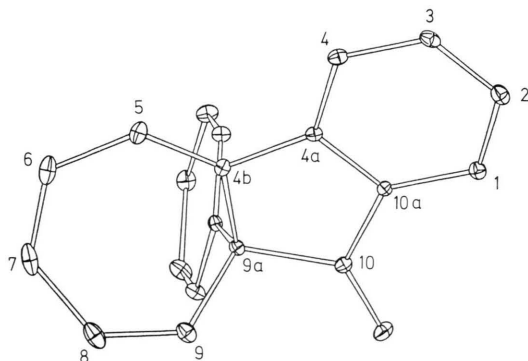


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall.

Die Ausbeuten in bezug auf die einzelnen Reaktionsprodukte sind in charakteristischer Weise abhängig von den Reaktionsbedingungen, so daß sich die Produktverteilung jeweils gezielt einstellen läßt (siehe Tab. I).

Bei der für Vergleichszwecke durchgeführten thermischen Zersetzung von **1** in Toluol wird das Insertionsprodukt **7** gegenüber dem Additionsprodukt **6** bevorzugt gebildet, andererseits entsteht *kein* Insertionsprodukt **5**. Es überrascht nicht, daß unter denselben Reaktionsbedingungen in Ethanol das Wolff-Umlagerungsprodukt signifikant dominiert, wohl aber, daß auch in diesem Falle noch drei Prozent des in einer Additionsreaktion gebildeten Azulens **6** entstehen (Tab. I).

Dieser hier vorgestellte Sachverhalt, der im besonderen Maße die mannigfaltigen Wechselbeziehungen im Reaktionsgeschehen widerspiegelt (Schema 2),

Tab. I. Photolyse bzw. Thermolyse von **1**. Ausbeuten [% d.Th.] in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

| | Lösungs- mittel | Temp. [°C] | 6 | 7 | 8 | 5 | Gesamt- ausbeute |
|----|--------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|---------------------|
| hν | Toluol | -78 | 48 | 2 | 20 | 27 | 97 |
| hν | Toluol | -20 | 27 | 5 | 27 | 34 | 93 |
| hν | Toluol | +20 | 16 | <1 | 44 | 32 | 91 |
| Δ | Toluol | +80 | 16 | 27 | 47 | 0 | 90 |
| Δ | EtOH | +78 | 3 | 0 | 90 | 0 | 93 |

belegt nicht nur die Beteiligung einer Oxirenstruktur auch in diesem Zusammenhang, sondern erschließt darüber hinaus einen präparativen Zugang zu Verbindungen, die von erheblichem theoretischem und praktischem Interesse sein können.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heiζtischmikroskop; unkorrigiert. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid-Analysator. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 590. – NMR-Spektren: Bruker WP 200 SY, ¹H, 200 MHz und ¹³C (Tetramethylsilan als innerer Standard). – UV-Spektren: Unicam SP 1800. – Massenspektren: Finnigan MAT 312.

Alle Umsetzungen des Diazoketons **1** wurden unter Argon ausgeführt, die ebenfalls unter Argon destillierten bzw. aufbewahrten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei.

Phenyl-(2-phenylbenzoyl)-diazomethan (1): Die Darstellung erfolgte durch Diazogruppenübertragung mit *p*-Tosylazid nach M. Regitz [10] aus (2-Biphenyl)-benzylketon. Ausbeute 82%, gelborange Kristalle aus Methylenchlorid/Pentan vom Schmp. 68 °C (Zers.). – IR (KBr): 1630 (CO), 2080 cm⁻¹ (CN₂). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 242 (4,4), 310 nm (3,7).

C₂₀H₁₄N₂O (298,1)

Ber. C 80,51 H 4,73 N 9,39,

Gef. C 80,48 H 4,70 N 9,33.

Photolysen von 1: Die photochemischen Umsetzungen wurden in einem modifizierten Photoreaktor nach E. Warburg [11] aus Pyrexglas bei konstanter Temperatur (Kryostat) durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe der Fa. Philips vom Typ HPK 125 W.

Ansätze: 596 mg (2,00 mmol) **1** in 500 ml Toluol. Nach vollständiger Zersetzung (DC-, UV-, N₂-Kontrolle) und Abschalten der Tauchlampe wurde nach Zugabe von wasserfreiem Ethanol über ein Septum

weitere 30 min gerührt und schließlich das Lösungsmittel bei 30 °C/15 Torr abdestilliert. Die Trennung des Produktgemisches erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel 60 der Fa. Merck, Korngröße: 0,040–0,063 mm mit Toluol/Pentan = 1:1. Die Ausbeuten in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen sind in Tab. I zusammengestellt.

Analysendaten und Spektren der Photolyseprodukte sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

10-Oxo-9a-phenyl-9a,10-dihydrobenzo[b]azulen (6): Hellgelbe Kristalle aus Ethanol, Schmp. 126 °C. – IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (CO). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 232 (4,3), 270 (3,8), 322 (3,8), 366 nm (3,5). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,24–6,48 (m; H-6, H-7, H-8, H-9), 7,06 (dd breit; H-5), 7,11–7,19 (m; H-13, H-14, H-15), 7,21–7,30 (m; H-12, H-16), 7,41 (ddd; H-2), 7,66 (ddd; H-3), 7,72 (ddd; H-1), 7,85 (ddd; H-4). Zuordnung durch Doppelresonanzexperimente gesichert. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 203,09 (s; C-10), 148,85 (s), 138,37 (s), 136,82 (s), 135,48 (d), 133,49 (s), 131,87 (d), 130,75 (d), 129,48 (d), 129,28 (d), 128,44 (d), 127,70 (d; C-12, C-16), 126,98 (d; C-13, C-15), 125,16 (d), 121,62 (d), 118,29 (d), 61,18 (s; C-9a).

C₂₀H₁₄O (270,1)

Ber. C 88,85 H 5,22,

Gef. C 88,79 H 5,26.

(2-Biphenyl)-phenylelessigsäure-(9-fluorenyliden)-methylester (9): Der Ester ist nur dann nachweisbar, wenn nach der Photolyse kein Ethanol zugesetzt und das Reaktionsgemisch bei R.T. mindestens 12 h weitergerührt wird. Ausbeute maximal 5% als farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 136 °C. – IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (Ester-CO). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 252 (4,5), 262 (4,5), 282 (4,1), 304 (4,1), 316 nm (4,1). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 5,49 (s), 6,64 (ddd), 6,90 (ddd), 6,96 (ddd), 7,09 (m; 2H), 7,23 (ddd), 7,24–7,35 (m; 9H), 7,36–7,54 (m; 10H), 7,66 (ddd), 7,69 (ddd). – Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab in 93% d.Th. das Keton **5**.

C₄₀H₂₈O₂ (540,2)

Ber. C 88,85 H 5,22,

Gef. C 88,76 H 5,21.

(9-Fluorenyl)-phenylketon (5): Farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 137 °C (Lit. [12] 138 °C). – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,57 (s; H-9).

10-Phenyl-phenanthrol-(9) (7): Farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Petrolether, Schmp. 142 °C (Lit. [13] 143–144 °C). – IR (KBr): 3500 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,47 (s; –OH),

H-D-Austausch in D₂O), 7,36–7,77 (m; 10H), 8,39 (dd), 8,68 (dd), 8,72 (dd). – MS (70 eV): *m/e* = 270 (100%, M⁺).

(2-Biphenyl)-phenylelessigsäureethylester (**8**): Farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Petrolether, Schmp. 82 °C. – IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (Ester-CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,17 (tr; 3H), 4,11 (q; 2H), 5,15 (s), 7,09 (dd; 2H), 7,18–7,49 (m; 12H). – MS (70 eV): *m/e* = 316 (71%, M⁺).

Thermolysen von 1: Über Temperatur und Produktbild gibt Tab. I Auskunft. Bei der thermischen Umsetzung in Toluol wurde wasserfreies Ethanol ebenfalls erst nach vollständiger Zersetzung über ein Septum zugefügt. Aufarbeitung wie bei den Photolysen von **1**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] O. P. Strausz, J. G. Cizmadia und J. Font, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7360 (1968).
- [2] G. Frater und O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6654 (1970).
- [3] K. P. Zeller, *Chem. Ber.* **112**, 678 (1979).
- [4] F. Bölsing und K. Nogai, unveröffentlicht (Dissertation K. Nogai, Hannover 1972).
- [5] S. A. Matlin und P. G. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2623. *Intramolekulare* Abfangreaktionen *beider* Ketocarbene sind unseres Wissens bis auf die an dieser Stelle beobachtete Olefinbildung aus 3-Diazoheptan-4-on nicht bekannt.
- [6] E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **83**, 519 (1983).
- [7] Erfolgt die Ethanolzugabe erst 16 bzw. 48 h nach vollständiger photochemischer Zersetzung und Abschalten von Tauchlampe und Kühlung, bleibt das Produktbild, außer der Bildung von Ester **9** in geringen Mengen, dennoch unverändert. Ebensowenig hat eine Verlängerung der Thermolyse über den Zeitpunkt der vollständigen Zersetzung hinaus einen Einfluß auf das Verhältnis Ester **8** zu Phenanthrol **7**. Wir schließen deshalb eine Reaktion vom Keten **4** zum Phenanthrol **7** aus.
- [8] P. M. G. Bavin, *Can. J. Chem.* **37**, 2023 (1959); K. D. Bartle, D. W. Jones und P. M. G. Bavin, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 388.
- [9] **6** = C₂₀H₁₄O, M_r = 270,33, *a* = 11,8223(89) Å, *b* = 11,6095(72) Å, *c* = 10,7941(77) Å, β = 100,233(59)°, V = 1457,94 Å³, Z = 4, Raumgruppe P2₁/c. – Datensammlung: Siemens-Stoe-AED 2-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, Scanbreite 0,96°, ω-Scan, 4267 gemessene Reflexe im Bereich 3,0° < 2θ < 46,0°, 1476 symmetrieunabhängige Reflexe mit F_o > 3σ(F_o), Lösung der Struktur mit direkten Methoden. – Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome, R = 0,0482 für 190 Parameter, R_w = 0,0367, w = 1/σ²(F). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51475, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [10] M. Regitz, *Chem. Ber.* **98**, 1210 (1965).
- [11] E. Warburg, *Z. Elektrochem.* **26**, 54 (1920).
- [12] A. Werner, *Chem. Ber.* **39**, 1278 (1906).
- [13] R. C. Fuson und S. J. Strycker, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2633 (1957).