

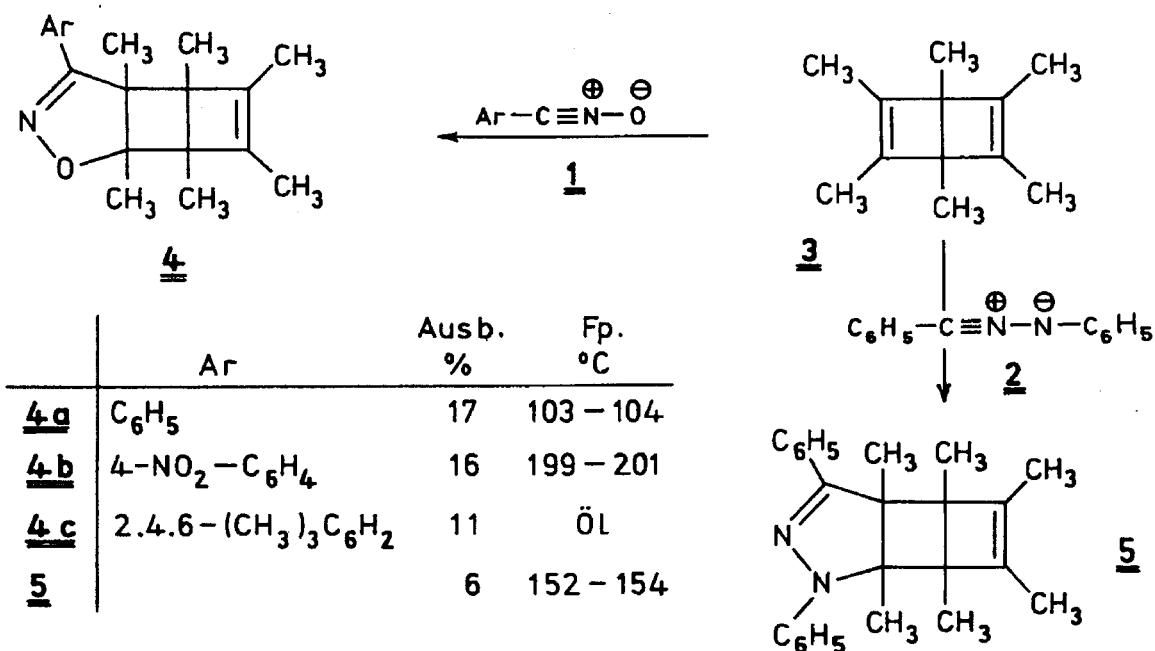
DARSTELLUNG UND THERMOLYSE DER HEXAMETHYLDEWARBENZOL-CYCLOADDUKTE  
 AROMATISCHER NITRILOXIDE UND DES DIPHENYLNITRILIMINS

Gisela Brüntrup und Manfred Christl\*

Institut für Organische Chemie der Universität, 8 München 2, Karlstr. 23

(Received in Germany 17 May 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Kürzlich wurde das Phenylazid-Cycloaddukt an Hexamethyldewarbenzol be-  
 schrieben (1). Das vergleichbare Ansprechen von Phenylazid und Benzonitril-  
 oxid auf die Ringspannung in Cycloalkenen (2) veranlaßte uns, aromatische Ni-  
 triloxide (1) und auch das nahe verwandte Diphenylnitrilimin (2) mit Hexame-  
 thyldewarbenzol (3) umzusetzen. Wie im Schema angegeben, bildeten sich dabei  
 die tricyclischen 1:1-Addukte (4) bzw. (5) (3). Die Reaktionsträgheit von 3  
 findet in den bescheidenen Adduktausbeuten ihren Ausdruck.



Die Charakterisierung der Verbindungen 4 und 5 stützt sich auf die Mas-  
 sen- und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. In den Massenspektren aller Verbindungen fin-  
 det man neben den Molekülpeaks (M<sup>+</sup>) und denen der (M-CH<sub>3</sub>)-Ionen die weitaus  
 intensivste Linie bei m/e 108, dem Tetramethylcyclobutadienkation (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>)

entsprechend. Offenbar wird der Cyclobutanring in den Tricyclen 4 und 5 gespalten, weil so die Heteroaromaten 4.5-Dimethyl-3-aryl-isoxazol bzw. -1.3-diphenyl-pyrazol entstehen, deren (M+1)-Ionen ebenfalls auftreten.

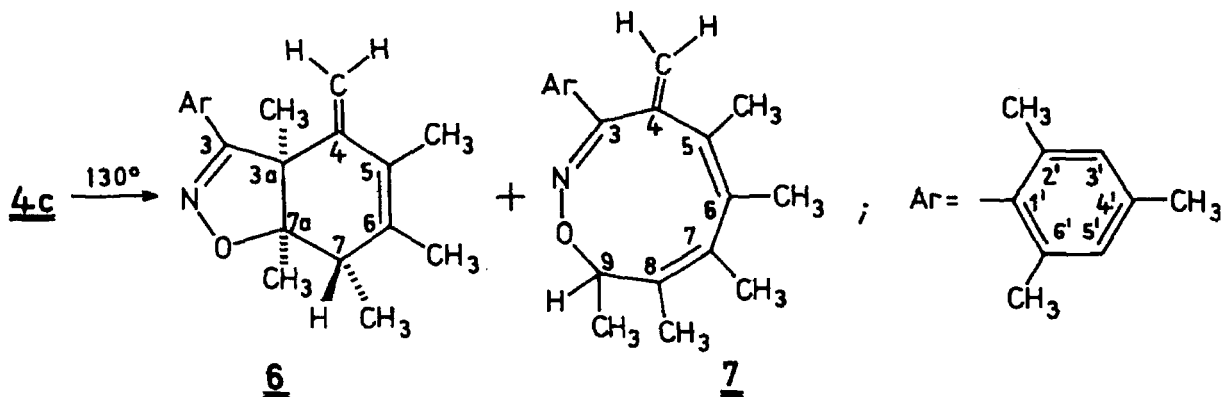
Im Gegensatz zu den Azid-Addukten an 3 (1) haben die Protonen der beiden olefinischen Methylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindungen des Typs 4 nicht die gleiche chemische Verschiebung, so daß die Homoallylkopplung (4)  $\text{A}_3\text{B}_3$ -Multipletts verursacht. Die Größenordnung dieser Kopplung entspricht derjenigen im Hexamethyldewarbenzol, die wir ohne Lösungsmittel anhand der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten zu 1.3 Hz bestimmt haben.

Bei der Thermolyse des 3-Addukts von Phenylazid erhielten Paquette und Haluska (5) bei  $118^\circ$  als Hauptprodukt einen  $10\pi$ -Elektronen-Neunring, nämlich das 4.5.6.7.8.9-Hexamethyl-1-phenyl-1.2.3-triazonin, dem theoretisches Interesse zukommt.

4a, 4b und 5 blieben nach 24 Stunden bei  $130^\circ$  in Xylol unverändert. Erst 6-stündiges Erhitzen auf  $200^\circ$  in Decalin verursachte teilweisen Zerfall, der zu Hexamethylbenzol führte. Einen völlig anderen Verlauf nahm die Thermolyse von 4c. Nach 20 Stunden bei  $130^\circ$  in Xylol hatten sich mit einer Ausbeute von 86% zwei Verbindungen im Verhältnis 20:1 gebildet, die Isomere zu 4c sind. Durch Dickschichtchromatographie wurden beide Substanzen rein erhalten (3). Ein Kontrollversuch lehrte, daß unter den Thermolysebedingungen eine Verbindung nicht Folgeprodukt der anderen ist. Für das Hauptprodukt [farblose Kristalle, Schmp.  $58-60^\circ$ , Sdp.  $140-150^\circ$  (Bad)/0.001 Torr] schlagen wir die bicyclische Struktur 6 und für das Nebenprodukt [farbloses Öl mit Sdp.  $140-150^\circ$  (Bad)/0.001 Torr] die monocyclische Struktur 7 vor. Die folgenden spektroskopischen Daten legen dies nahe.

6:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (6) ( $\text{CDCl}_3$ ; in ppm feldabwärts von internem TMS): 11 Signale von  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffen:  $\delta$  10.2, 11.2, 12.4, 14.3, 19.4, 19.7, 21.1, 25.0 (Methylkohlenstoffe); 41.2 (C-7); 51.8 (C-3a); 91.9 (C-7a). 10 Signale von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen: 107.8 ( $\text{CH}_2$ ); 124.9 (C-1'); 128.4 (C-3', C-5'); 137.6, 137.9, 138.5, 139.3, 140.8 (C-5, C-6, C-2', C-4', C-6'); 153.4 (C-3); 158.3 (C-4). Die Zahl der Absorptionen zeigt an, daß die freie Rotation des Mesitylrestes eingeschränkt sein muß, wodurch seine spie-

gelsymmetrischen Hälften in chemisch verschiedenen Umgebungen lokalisiert werden.



Massenspektrum:  $m/e$  323 ( $M^+$ , relative Intensität 33%), 308 ( $M^+ - CH_3$ , 29%), 215 (4,5-Dimethyl-3-mesityl-isoxazolokation, 37%) 109.1036 (ber. für  $C_8H_{13}^+$  109.1014, 100%).

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 3'-H, 5'-H s (breit)  $\delta$  6.84; 2'- $CH_3$ , 6'- $CH_3$  s 2.10; 4'- $CH_3$  s 2.27; 4- $CH_2$  s 4.75 und s 4.96; 5- $CH_3$ , 6- $CH_3$  s (breit) 1.54; 3a- $CH_3$ , 7a- $CH_3$  s 1.35 und s 1.07; 7-H m 2.62 und 7- $CH_3$  d 0.97 mit  $J=7.0$  Hz. Entkopplern von 7-H verwandelt die 7- $CH_3$ -Resonanz in ein Singulett. Aus der fehlenden Kopplung der Methylenprotonen zum Allylproton leiten wir die Anordnung der Substituenten im Cyclohexenring ab. Sie wird bestätigt durch einen positiven Overhauser-Effekt (7) von 10%, den das Methylen-singulett bei  $\delta$  4.75 zeigt, wenn man die Resonanz der olefinischen Methylgruppen bei 1.54 sättigt. Eine wechselseitige Signalverstärkung von 37% eines Methylenprotons bei der Entkopplung des zweiten beweist deren geminale Anordnung. Auf die relative Orientierung der Isoxazolineinheit sowie die endo-Position des 7-H schließen wir aus Pseudokontaktverschiebungen, die in Gegenwart von Europium-(III) gemessen wurden.

$\underline{7}$ :  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (6) ( $CDCl_3$ ): 9 Signale von  $sp^3$ -Kohlenstoffen:  $\delta$  13.3, 15.1, 18.1, 19.8, 19.9, 20.3, 21.1, 28.5 (Methylkohlenstoffe); 90.1 (C-9). 12 Signale von  $sp^2$ -Kohlenstoffen: 107.6 ( $CH_2$ ); 128.5 (C-3', C-5'); 119.9, 124.7, 127.4, 137.6, 137.9, 138.8, 140.3, 141.6 (C-5, C-6, C-7, C-8, C-1',

C-2', C-4', C-6'); 154.1 (C-3); 157.9 (C-4).

Massenspektrum: m/e 323 ( $M^+$ , 25%); 308 ( $M^+ - CH_3$ , 100%); 280 (67%); 264 (100%).

$^1H$ -NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 3'-H, 5'-H s (breit)  $\delta$  6.87; 2'- $CH_3$ , 6'- $CH_3$  s 2.16; 4'- $CH_3$  s 2.30; 4- $CH_2$  s 4.78 und s 4.94. Die Signale aller 5 weiteren Methylgruppen erscheinen bei tieferem Feld als jene in 6, nämlich als Multiplett zwischen  $\delta$  1.57 und 1.87. 9-H erscheint als verbreitertes Quadruplett mit  $J \approx 6$  Hz bei  $\delta$  5.14, das bei Entkopplung aller nichtaromatischen Methylprotonen in ein scharfes Singulett übergeht. Die Tieffeldverschiebung zeigt seine zum elektronegativen Sauerstoff benachbarte 9-Position an, während die fehlende Allylkopplung zu den vinylischen Protonen die 8-Stellung für die Methylengruppe ausschließt. Die Verschiebungsdifferenz von 0.16 ppm zwischen den beiden Vinylprotonenresonanzen ist am besten mit der Methylengruppe in 4-Stellung vereinbar, da sie hier mit dem unterschiedlichen Mesityl-Ringstromeinfluß auf das cis- und trans-ständige Proton erklärt werden kann.

Die verschiedenen Thermolyseprodukte der Verbindungen 4a, 4b sowie 5 einerseits und 4c andererseits legen voneinander abweichende Reaktionsverläufe nahe. Wir vermuten, daß die ortho-Methylgruppen des Mesitylrestes im Falle von 4c aufgrund ihres Raumbedarfs eine bedeutsame Rolle spielen. Die Mechanismen dieser Thermolysen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) L.A. Paquette, R.J. Haluska, M.R. Short, L.K. Read und J. Clardy, J.Amer.chem.Soc. 94, 529 (1972).
- (2) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem.Ber., im Druck.
- (3) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysenwerte.
- (4) Übersicht: M. Barfield und S. Sternhell, J.Amer.chem.Soc. 94, 1905 (1972).
- (5) L.A. Paquette und R.J. Haluska, J.Amer.chem.Soc. 94, 534 (1972).
- (6) Den Herren Priv.-Doz. Dr. J. Firl, Technische Universität München, und Dr. B.L. Hawkins, California Institute of Technology, Pasadena, danken wir für die Aufnahme der  $^{13}C$ -NMR-Spektren.
- (7) Übersicht: J.H. Noggle und R.E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect: Chemical Applications, Academic Press, New York 1971.