

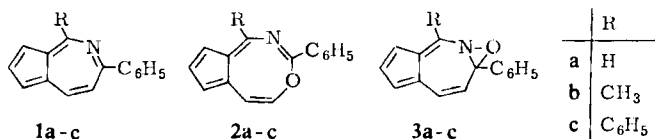
Gerhard Schaden

Notiz über die Oxydation von 5-Aza-azulenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 12. Juni 1972)

Die Azaazulene **1a–c**¹⁾ sind thermisch sehr beständige Verbindungen. Trotzdem sind Versuche gescheitert, davon mittels der üblichen Oxydationsmittel *N*-Oxide darzustellen²⁾. Hochprozentiges Wasserstoffperoxid in Äther³⁾ ist jedoch ein wirksames Mittel, um **1** ohne Nebenreaktionen zu oxydieren. Dabei wird ein Sauerstoff aufgenommen; das entstehende, dunkelgelbe Produkt (**2**) reagiert nicht mehr basisch. Wie aus dem Massenspektrum von **2** hervorgeht, handelt es sich nicht um ein *N*-Oxid, da die für diese Verbindungsklasse charakteristische *M*–16-Spitze⁴⁾ fehlt. Epoxidierung einer Doppelbindung kann ausgeschlossen werden, da im NMR-Spektrum von **2a** kein einem Arenoxid entsprechendes Proton bei $\delta = 3.3\text{--}3.5$ ppm⁵⁾ zu erkennen ist. Auch das Oxaziridin **3** ist als Struktur für das Oxydationsprodukt auszuschließen, da es sich bei **3** um eine sehr reaktive, stark oxydierend wirkende Verbindung handeln müßte⁶⁾. **2** oxydiert aber weder Kaliumjodid noch Eisen(II)-sulfat.



Die Oxydation von **1a** verläuft vermutlich unter Angriff der CN-Bindung, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von **3a**, das sich dann zu 3-Phenyl-cyclopent[e][1.3]oxazocin (**2a**) umlagert. Diese Reaktion ist ähnlich der Photolyse von Chinolin-⁷⁾ und Isochinolin-*N*-oxiden⁸⁾, wo die analogen Oxaziridin-Zwischenstufen angenommen werden, die dann zu den entsprechenden Siebenringen umlagern.

Im UV-Spektrum von **2a** erkennt man das Fulvensystem, bei **2c** sind die Maxima zu längeren Wellenlängen verschoben. Im IR-Spektrum von **2a** sieht man die CN-Doppelbindung bei 1665/cm, die bei **2c** durch den zweiten Phenylrest auf 1650/cm verschoben ist. Das NMR-

¹⁾ K. Hafner und M. Kreuder, *Angew. Chem.* **73**, 657 (1961); K. Hafner, J. Häring und W. Jäkel, *Angew. Chem.* **82**, 135 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 159 (1970); W. Jäkel, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1968.

²⁾ K. Hafner, W. Jäkel und Y. Goto, unveröffentlichte Versuche.

³⁾ R. Criegee in *Houben-Weyl*, *Methoden der Organ. Chemie*, Bd. VIII, S. 33, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

⁴⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectra of Organic Compounds*, S. 328, Holden-Day, Inc., San Francisco 1967.

⁵⁾ E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 385 (1967).

⁶⁾ W. D. Emmons in A. Weissberger (Herausgeber), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Bd. 19/1, S. 638, Interscience Publishers (A Division of John Wiley & Sons Inc.), New York-London-Sidney 1964.

⁷⁾ O. Buchhardt, P. L. Kumler und C. Lohse, *Acta chem. scand.* **23**, 159 (1969).

⁸⁾ C. Lohse, *J. chem. Soc. [London] Perkin Trans. II*, **1972**, 229.

Spektrum von **2a** steht mit der angegebenen Struktur in Übereinstimmung. Die Massenspektren von **2a** – **c** sind durch den Verlust von RCN gekennzeichnet. **2a** ist in reiner Form stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung. Dimethylamin oder Methanol werden sehr rasch addiert, die entstehenden Produkte konnten jedoch außer durch die Massenspektren nicht weiter charakterisiert werden.

Das Oxydationsverfahren mit ätherischem Wasserstoffperoxid scheint auch auf andere ungesättigte Verbindungen anwendbar zu sein.

Herrn Prof. Dr. *K. Hafner* und Herrn Dipl.-Chem. *J. Häring* danke ich für die 5-Aza-azulene.

Beschreibung der Versuche

3-Phenyl-cyclopent[e][1.3]oxazocin (2a): 20 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid werden mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die äther. Phase wird mit 1 g (4.6 mMol) 6-Phenyl-5-aza-azulen (**1a**) versetzt und unter Schütteln auf dem Wasserbad weitgehend eingedampft, wobei Eindampfen bis zur Trockne unbedingt vermieden werden muß, da es dann zur Explosion kommen kann. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther verdünnt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, an Kieselgel (0.2–0.5 mm) mit Benzol chromatographiert und aus Petrol-äther (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (2.0 mMol, 41%) **2a**, Schmp. 96°.

$C_{15}H_{11}NO$ (221.2) Ber. C 81.43 H 5.01 N 6.33 Gef. C 81.18 H 4.98 N 6.37

MS: 165, 193, 194, 221. – NMR (CCl_4): δ = 7.2–7.8 ppm (m, 5-Phenyl-H), 6.9 (d, 5- oder 6-H), 6.72 (s mit Fernkopplung, 1-H), 6.47–6.65 (m, 8-H), 6.01–6.28 (m, 5- oder 6-H, 7-H, 9-H). – UV (n-Hexan): 237 nm ($\log \epsilon$ 3.91), 273 (3.98), 372 (4.30). – $IR_{\nu}^{\prime}(CCl_4)$: 1665/cm.

1-Methyl-3-phenyl-cyclopent[e][1.3]oxazocin (2b) erhält man analog, Schmp. 94–97°. – MS 165, 194, 235.

1,3-Diphenyl-cyclopent[e][1.3]oxazocin (2c): Analog **2a**. Schmp. 112–117°. – MS: 165, 194, 297. – UV (n-Hexan): 237 nm ($\log \epsilon$ 4.31), 254 (4.20), 274 (4.15), 378 (4.14). – IR (CCl_4): 1650/cm.

[214/72]