

Notiz zur Stabilität eines Diazaheptalens

Von WALTER RUSKE

Inhaltsübersicht

Die Umsetzung von 2,4-Diaminotroponimin mit Nitromalondialdehyd gibt das nur in Lösung beständige 3-Nitro-8-amino-1,5-diazaheptalen, das bei Isolierungsversuchen verharzt.

Versuche zur Darstellung des carbocyclischen Heptalens (I), einer auf Grund ihrer 12 π -Elektronen sicher nicht aromatischen Verbindung, hatten die Instabilität dieses Ringsystems und seinen leichten Übergang in das Naphthalin- oder Azulengerüst gezeigt¹⁾²⁾³⁾. Eine Resonanzstabilisierung ist bei I, wie die Berechnungen ergaben, nur in der Größenordnung des Cyclooctatetraens zu erwarten⁴⁾. Darüber hinaus zeigten auch die quantenmechanischen Rechenverfahren gewisse Anomalien, die bei anderen aromatischen oder pseudoaromatischen Kohlenwasserstoffen nicht angetroffen werden. Beispielsweise ist die den Grundzustand der Elektronen beschreibende Wellenfunktion antisymmetrisch, eine Eigenschaft, die sonst nur im angeregten Zustand gefunden wird, und ferner besitzt die mittlere Bindung eine negative Bindungsordnung, was auf eine Abstoßung des bindenden Elektronenpaares hinauslaufen würde. Vielleicht ist besonders der letzte Faktor der Hauptgrund für das Auftreten von Ringverengungsreaktionen bei Synthesen, die I liefern sollten.

Geht man vom Heptalen zu Verbindungen über, in denen CH-Gruppierungen des Ringes durch Stickstoff ersetzt sind, könnte damit eine Stabilisierung des Ringsystems erreicht werden (II), wobei der carbocyclische Teil des Moleküls im Grenzfall die Tropyliumstruktur erreicht, der ein nicht aromatischer, siebengliedriger Heterocyclus anneliert ist.

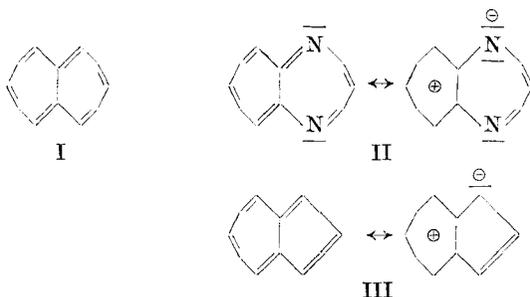
1) D. H. S. HOEN u. W. S. RAPSON, J. chem. Soc. London **1949**, 2421.

2) G. BÜCHI u. O. JEGGER, Helv. chim. Acta **32**, 538 (1949).

3) G. O. ASPINALL u. W. BAKER, J. chem. Soc. London **1950**, 743.

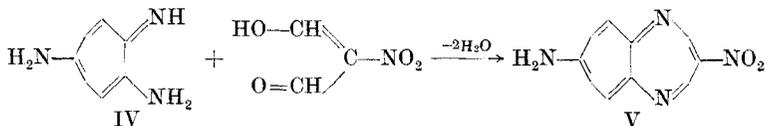
4) B. u. A. PULLMAN, Les théories électroniques de la chimie organique; Masson et Cie., Paris 1952, S. 227 und 235.

Auf ähnliche Verhältnisse deutet auch das Dipolmoment des Azulens hin, das im Grenzfall als Vinyltropyliumion aufzufassen ist (III).



Zu einer derartigen Synthese bot sich das von NOZOE und Mitarbeitern⁵⁾ synthetisierte 2,4-Diaminotroponimin (IV) an, das die beim Tropolon gefundenen Besonderheiten der $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})=$ -Gruppierung⁶⁾ nicht zeigt und sich sowohl mit Carbonsäuren wie auch mit salpetriger Säure in 6-Amino-2-alkyl-1,3-diaza- bzw. 6-Amino-1,2,3-triaza-azulen überführen läßt.

Die Umsetzung des Dihydrochlorides von IV, das auf dem von NOZOE angegebenen Wege durch Nitrosierung von Tropolon zum 4-Nitrosoderivat, Umsetzung mit Hydroxylamin zum Cycloheptadien-(3,6)-trioxim-(1,2,5) und Hydrierung desselben in saurem Lösung mit Pd/Kohle dargestellt wurde, mit dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds in wäßrigem Alkohol unter Stickstoff führte erwartungsgemäß zu einer tief rotgefärbten Lösung, aus der beim Abdampfen des Lösungsmittels jedoch nur Harze resultierten. Die tiefe Färbung deutet darauf hin, daß bei der Umsetzung das 3-Nitro-8-amino-1,5-diazaheptalen (V) entstanden war,



das jedoch nur in Lösung einigermaßen stabil zu sein scheint und beim Abtrennen des Lösungsmittels verharzt.

⁵⁾ T. NOZOE, S. SETO, H. TAKEDA u. T. SATO, Sci. Repts. Tohoku Univ., Ser. I, **35**, 274 (1952); T. NOZOE, M. SATO, S. ITO, K. MATSUI u. T. MATSUDA, Proc. Japan Acad. Sci **29**, 565 (1953).

⁶⁾ P. L. PAUSON, Chem. Rev. **55**, 9 (1955).

Berlin, II. Chemisches Institut der Humbolt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1962.