

4,5-Dihydro-1*H*-azepine aus aktivierten Cyclobutenen und 1,3-Dipolen¹

Kurze Mitteilung

Hans-Dieter Martin*, Franz-Josef Mais, Bernhard Mayer,
Hans-Jürgen Hecht², Mirko Hekman und Alois Steigel

Institut für Organische Chemie I, Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 1. Juli 1983. Angenommen 11. Juli 1983)

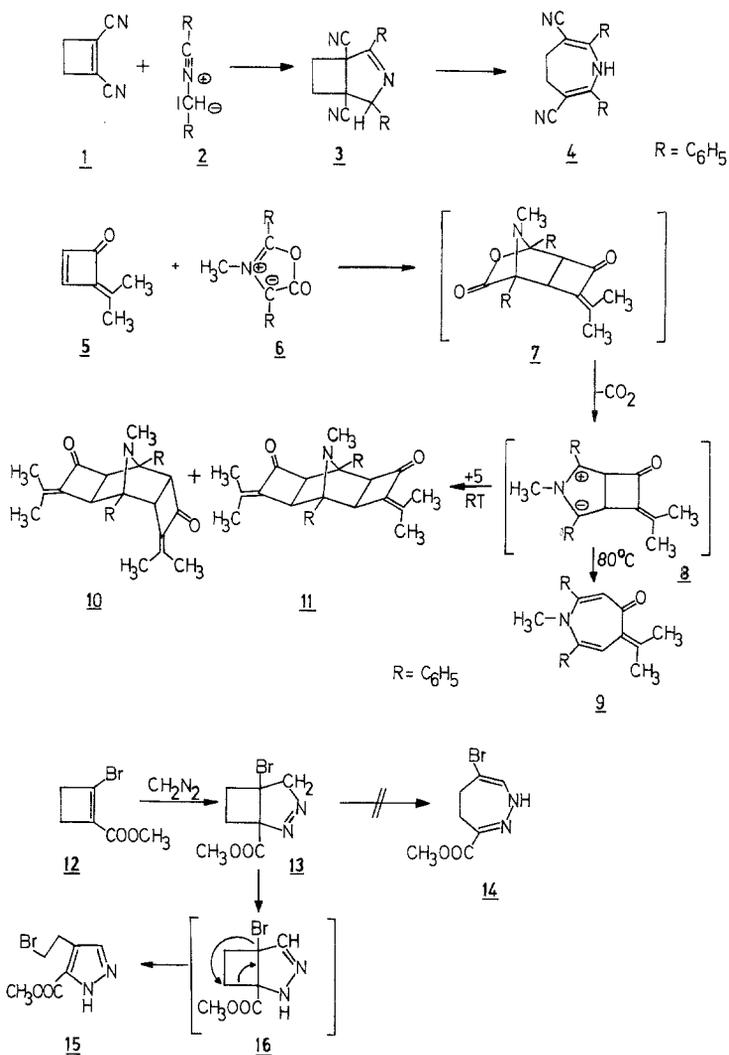
4,5-Dihydro-1H-azepines from Activated Cyclobutenes and 1,3-Dipoles¹ (Short Communication)

Cycloaddition of diphenylnitrile ylide to dicyanocyclobutene and of a mesoionic oxazolium-5-olate to isopropylidencyclobutenone yields dihydroazepine derivatives by cleavage of the strained internal σ -bonds in the primarily formed bicyclic adducts.

(*Keywords: Cyclobutenes; Dihydroazepines; 1,3-Dipolar cycloaddition; Small ring cleavage*)

Cycloaddukte von Cyclobutenen an 1,3-Dipole sind als potentielle Vorstufen heterocyclischer Siebenringe aufzufassen^{3,4}. Nitrilylide, mesoionische Oxazolone und Diazoalkane sollten deshalb unter diesem Aspekt zur Synthese von Dihydroazepinen bzw. Dihydrodiazepinen Einsatz finden können. Wir berichten hier über die Reaktionen der Cyclobutene **1**, **5** und **12** mit dem Nitrilylid **2**, dem Oxazolone **6** und Diazomethan.

1 wird mit *N*-Benzylbenzimidchlorid und Triethylamin in Benzol erhitzt (2 d, 80 °C) und liefert das Pyrrolinderivat **3** (47%; Schmp. 179 °C). Behandlung von **3** mit Diazabicycloundecen (Methanol, 1 h, 60 °C) ergibt in guten Ausbeuten das Dihydroazepin **4** [87%; Schmp. 216 °C; λ_{\max} (CH₃OH) 324 (8068), 251 (1461), 237 (1449) nm]. Die Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung zeigt, daß in **4** die vier olefinischen C-Atome und das N-Atom eine weitgehend planare An-



ordnung einnehmen, wobei die maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 16 pm beträgt.

Isopropylidencyclobutenon **5**⁵, ein relativ stabiles und dennoch reaktives Cyclobutenon, setzt sich in Benzol bei 80 °C mit dem Oxazolone **6**⁶ unter CO₂-Entwicklung zu dem hellgelben Dihydroazepin-4-on **9** um [36%; Schmp. 126–128 °C; 60 MHz ¹H-NMR in CDCl₃: δ = 1,98 (s; 3 H, CH₃), 2,12 (s; 3 H, CH₃), 2,76 (s; 3 H, N—CH₃), 5,55 (s; 1 H, OC—CH =), 5,87 (s; 1 H, C=C—CH =), 7,47 (m; 10 H, Aromaten-H)].

Die Bildung von **9** läßt sich über das Primäraddukt **7** und den durch CO₂-Eliminierung gebildeten, bicyclischen 1,3-Dipol **8** verstehen. **8** öffnet disrotatorisch unter Freisetzung der Vierring-Spannungsenergie zum siebengliedrigen Ring **9**; der Prozeß kann als 1,5-Elektrocyclisierung beschrieben werden⁷. Gestützt wird dieser Mechanismus durch den Befund, daß **8** bei Raumtemperatur durch überschüssiges ⁵ zu den *exo, exo*- bzw. *exo, endo*-Addukten **10** und **11** abgefangen werden kann⁸ (**10**: 20%; Schmp. 228 °C. **11**: 4%; Schmp. 280 °C). Daß zumindest bei Cyclobutenen mit nucleofugen Gruppen ein anderer Reaktionsverlauf eintreten kann, zeigt die Umsetzung von **12**⁹ mit Diazomethan. Das primär gebildete, außerordentlich labile Δ¹-Pyrazolin **13** [60 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,60—3,50 (m; 4 H, Vierring), 3,85 (s; 3 H, OCH₃), 4,92, 5,32 (AB-Signal, *J* = 19,2 Hz; 2 H, CH₂—N=N)] lagert sich in mitunter stark exothermer Reaktion zum Pyrazol **15** (Schmp. 138—140 °C) um, wobei möglicherweise die Stufe des Δ²-Pyrazolins **16** durchlaufen wird. Das Dihydrodiazepin **14** konnte bislang nicht aus **13** erhalten werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- ¹ Kleine und mittlere Ringe, 44. Mitt.; 43. Mitt.: *Martin H.-D., Urbanek T., Braun R., Walsh R.*, in Vorbereitung.
- ² Universität Würzburg.
- ³ *Martin H.-D., Hekman M.*, *Angew. Chem.* **84**, 995 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 926 (1972).
- ⁴ *Turchi I. J., Maryanoff C. A., Mastrocola A. R.*, *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 1593 (1980).
- ⁵ *De Selms R. C., Delay F.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 274 (1973).
- ⁶ *Bayer H. O., Huisgen R., Knorr R., Schaefer F. C.*, *Chem. Ber.* **103**, 2581 (1970).
- ⁷ *Huisgen R.*, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980).
- ⁸ Die Regiochemie von **10** und **11**, d.h. die relative Position von CO und C(CH₃)₂, ist noch nicht eindeutig aufgeklärt.
- ⁹ *Jones G., Fantina M. E., Pachtman A. H.*, *J. Org. Chem.* **41**, 329 (1976).