

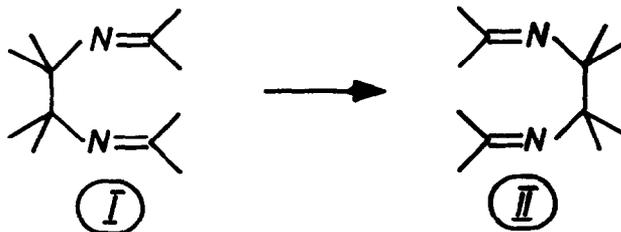
VALENZISOMERISIERUNGEN DOPPELTER SCHIFF'SCHER BASEN VON
1.2-DIAMINOCYCLOPROPANEN ZU 2.3-DIHYDRO-1.4-DIAZEPINEN

Heinz A. Staab und Fritz Vögtle

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

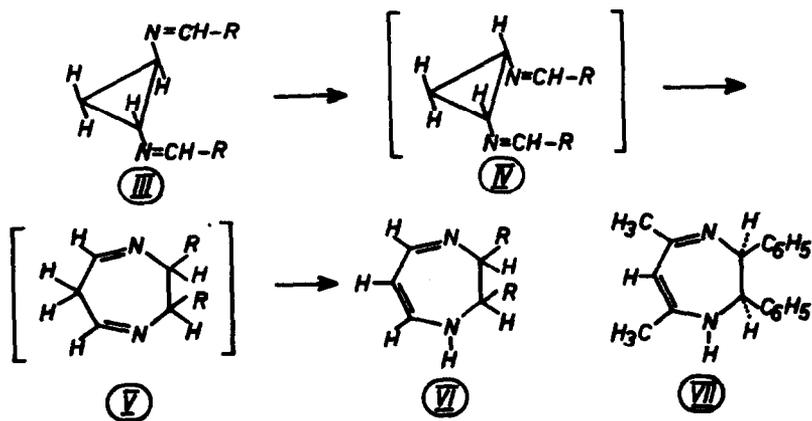
(Received 14 November 1964)

Es ist bisher noch wenig untersucht worden, wie weitgehend Valenzisomerisierungen vom Typ der Cope-Umlagerung, die als typische Kohlenstoffskelett-Umlagerungen bekannt geworden sind, auf Bindungssysteme mit Heteroatomen übertragen werden können. Im Rahmen dieser allgemeinen Fragestellung interessierte uns, ob sich bei doppelten Schiff'schen Basen von 1.2-Diaminen eine thermische Valenzisomerisierung vom Typ I \rightarrow II auffinden lassen würde. Wie die folgenden Befunde zeigen, gibt es in der Tat eine Reihe von Verbindungen, bei denen sich solche Valenzisomerisierungen mit überraschender Leichtigkeit durchführen lassen.



Wird z.B. N.N'-Dibenzyliden-trans-1.2-diaminocyclopropan (III, R = C₆H₅)¹ über seinen Schmelzpunkt (88°) auf 120 bis 130° erhitzt, so erstarrt die Schmelze nach etwa 30 Min. kristallin, und es wird

in nahezu quantitativer Ausbeute ein Produkt vom Schmp. 198° (u.Z.; aus Methanol) erhalten, das die gleiche analytische Zusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht hat wie die Ausgangsverbindung und bei dem es sich - wie unten gezeigt wird - um das 2.3-Diphenyl-2.3-dihydro-1H-1.4-diazepin (VI, $R = C_6H_5$) handelt. Unter relativ milden Bedingungen kommt es also zu einer Valenzisomerisierung, die der erst bei höherer Temperatur (2 Stdn., 190°) erfolgenden Cope-Umlagerung des trans-1.2-Divinylcyclopropan zu Cyclohepta-1.4-dien² ganz analog ist. Auch in unserem Falle ist anzunehmen, daß der eigentlichen Valenzisomerisierung als langsamster, geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Umlagerung aus der trans- in die cis-Verbindung IV vorausgeht, in der nun die beiden Imin-Gruppen eine günstige sterische Anordnung für die Umgruppierung der Valenzen einnehmen. An die Bildung des eigentlichen Valenzisomerisierungsproduktes, des Diimins V, schließt sich dessen Tautomerisierung zum stabileren 2.3-Dihydro-1H-1.4-diazepin an³, so daß sich die nachstehende Reaktionsfolge ergibt:



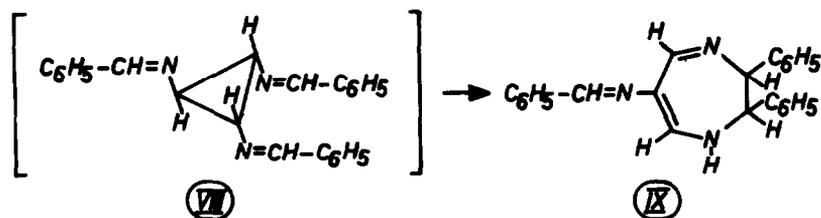
Unter ähnlichen Bedingungen haben sich aus den entsprechenden doppelten Aldiminen des trans-1.2-Diaminocyclopropans auch die Verbindungen VI, R = p-CH₃O-C₆H₄- (Schmp. 192° u.Z.), VI, R = p-(CH₃)₂N-C₆H₄- (Schmp. 243° u.Z.) und VI, R = α-C₁₀H₇- (Schmp. 236° u.Z.) darstellen lassen. Obgleich der Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung noch näher untersucht werden muß, läßt sich qualitativ feststellen, daß von den doppelten Schiff'schen Basen des trans-1.2-Diaminocyclopropans diejenige aus p-Dimethyl-amino-benzaldehyd (III, R = p-(CH₃)₂N-C₆H₄-) am leichtesten umlagert: Aus der Schmelze dieser Verbindung kristallisiert bei 130° schon innerhalb von 3 Min. das Umlagerungsprodukt aus, und es kann hier auch durch einstündiges Kochen einer 0.25-molaren Lösung in Tetrachloräthylen eine Valenzisomerisierung erreicht werden; selbst die kristallisierte Verbindung läßt sich unterhalb ihres Schmelzpunktes (125°) durch zehnstündiges Erhitzen auf 100° praktisch quantitativ in das mehr als 100° höher schmelzende Isomerisierungsprodukt umwandeln, ohne daß dabei intermediär ein Schmelzen der Probe erkennbar wird.

Die hier durch Valenzisomerisierung erhaltenen Substanzen scheinen die ersten in 5- und 7-Stellung unsubstituierten 2.3-Dihydro-1.4-diazepine zu sein. Versuche zur unabhängigen Synthese dieser Verbindungen sind bisher gescheitert. Die angenommene Struktur ist jedoch außer durch Analyse und Molekulargewicht durch IR-, UV- und Massenspektren hinreichend gesichert. Die UV-Absorption von VI, R = C₆H₅- ($\lambda_1 = 305 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 6080$, in Tetrahydrofuran; $\lambda_1 = 333 \text{ m}\mu$ in ln HCl) entspricht sehr genau der Absorption des unabhängig synthetisierten 3.5-Dimethyl-cis-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-1.4-diazepins

VII ($\lambda_1 = 302 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 6600$, in Tetrahydrofuran; $\lambda_1 = 327 \text{ m}\mu$ in ln HCl); VII, das sich von VI, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ - durch die beiden Methylgruppen in 5- und 7-Stellung unterscheidet, wurde aus meso-1.2-Diphenyl-methylendiamin und Acetylaceton erhalten. Die IR-Spektren aller Valenzisomerisierungsprodukte enthalten ebenso wie die der Vergleichsverbindung VII eine N-H-Bande zwischen 3130 und 3190 cm^{-1} . Die genaue Analyse der massenspektrometrischen Fragmentierung der Isomerisierungsprodukte läßt im Vergleich zu der von VII den eindeutigen Schluß zu, daß es sich um Verbindungen analoger Struktur handelt ⁴. Ob die beiden Arylreste in 2- und 3-Position bei den Umlagerungsprodukten ebenso wie bei VII in cis-Stellung stehen, ist aus der Übereinstimmung der spektroskopischen Daten nicht mit Sicherheit abzuleiten ⁵ und soll auf anderem Wege noch geklärt werden.

Doppelte Schiff'sche Basen des trans-1.2-Diamino-3-phenylcyclopropan geben durch Valenzisomerisierung 6-Phenyl-2.3-diaryl-2.3-dihydro-1.4-diazepine. Entsprechende Derivate des trans-1.2-Diamino-3.3-diphenylcyclopropan lagern dagegen unter vergleichbaren Bedingungen nicht um.

Nach dem oben angegebenen Schema sollten doppelte Schiff'sche Basen von cis-1.2-Diaminocyclopropanen besonders leicht eine Valenzisomerisierung eingehen. Dafür spricht, daß bei dem Versuch der Darstellung der N.N^o.N"-Tribenzyliden-Verbindung VIII aus trans-1.2.3-Triaminocyclopropan und Benzaldehyd trotz schonender Aufarbeitung unmittelbar das Valenzisomerisierungsprodukt 6-Benzyliden-amino-2.3-diphenyl-2.3-dihydro-1.4-diazepin IX (Schmp. 198 u.Z.) erhalten wurde:



Die Darstellung von doppelten Aldiminen von cis-1.2-Diaminocyclopropanen sowie von cis- und trans-1.2-Diaminocyclobutanen und Untersuchungen zur Valenzisomerisierung dieser Verbindungen sind im Gange.

- 1 Über die Darstellung einer größeren Anzahl doppelter Schiff'scher Basen von 1.2-Diaminen, die unter dem Gesichtspunkt der Valenzisomerisierung geeignet erschienen, und über die Synthese mehrerer 1.2-Diaminocyclopropane wird ausführlich an anderer Stelle berichtet: H.A.Staab u. F.Vögtle, Chem.Ber. (im Druck).
- 2 Vgl. E.Vogel, Angew.Chem. 74, 829 (1962).
- 3 Über Protonenresonanz-, IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur der 2.3-Dihydro-1.4-diazepine siehe H.A.Staab u. F.Vögtle, Chem.Ber. (im Druck).
- 4 H.A.Staab u. Ch.Wünsche, Chem.Ber. (im Druck).
- 5 Die Protonenresonanz, die zudem wegen der Schwerlöslichkeit der erhaltenen Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln auf Schwierigkeiten stößt, vermag zu diesem Problem nichts beizutragen, da die beiden Protonen in 2- und 3-Stellung infolge des schnellen Austauschs des N-H-Protons zwischen den beiden Stickstoffatomen gleichwertig werden und keine Spin-Kopplung zeigen.