

RINGVERENGUNG BEI 1,2-DIAZEPIN-ANIONEN - VALENZISOMERISIERUNG CYCLISCH
KONJUGIERTER $4n\pi$ -SYSTEME *

R.R.Schmidt und H.Vatter **

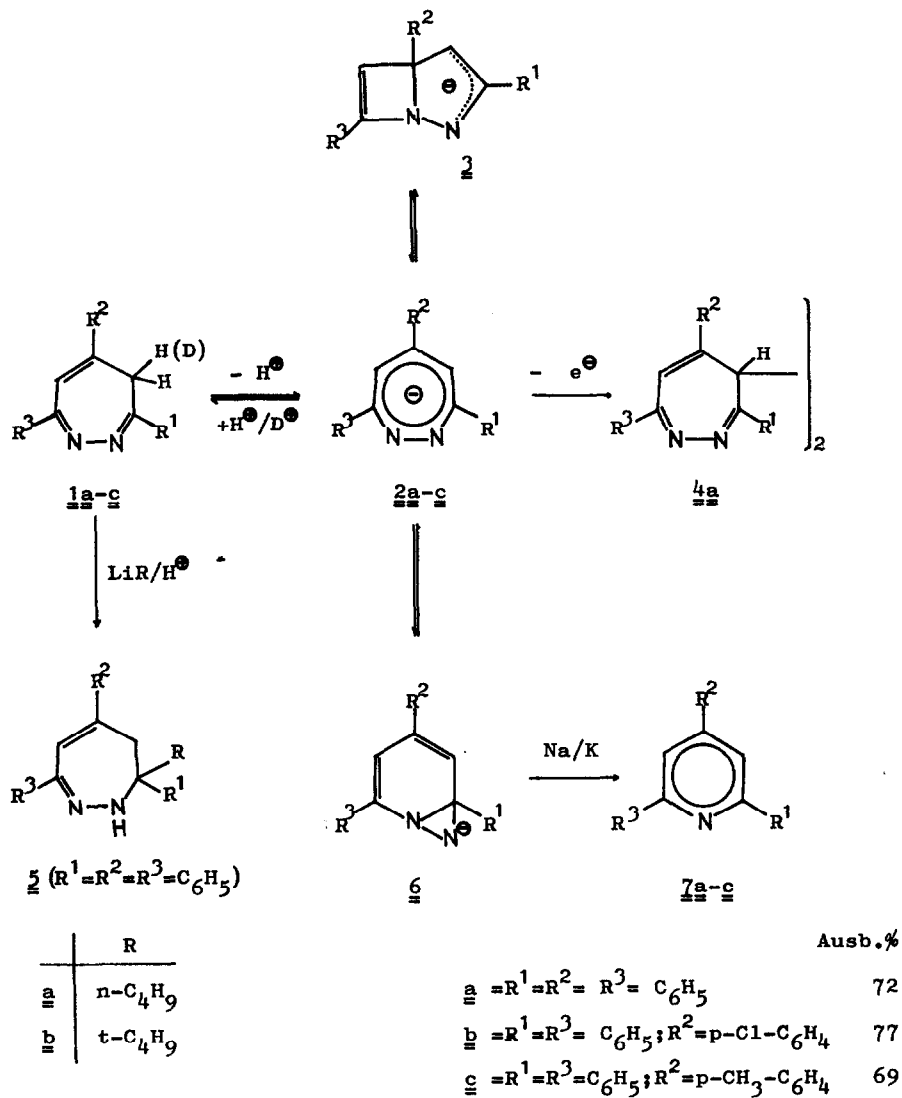
Institut für Organische Chemie der Universität, 7 Stuttgart 1

(Received in Germany 23 October 1972; received in UK for publication 28 October 1972)

Ringverengungen cyclisch konjugierter π -Systeme, die überwiegend von sterischen Faktoren bestimmt sind, wurden eingehend bearbeitet ¹⁾. In den letzten Jahren wurde auch der Einfluß der Festigkeit der neuen σ -Bindung auf die Valenzisomerisierung von Cycloheptatrienen ²⁻⁴⁾, Oxepinen ^{3,5)} und Azepinen ^{1,3,6)} untersucht. Im Detail weniger berücksichtigt wurde bislang die Bedeutung der elektronischen Destabilisierung bei $4n\pi$ -Hückel-Systemen für die Valenzisomerisierung ⁷⁾.

Unsere Untersuchungen an 1,3-Oxazin-Anionen zeigen, daß negativ geladene, im wesentlichen planare cyclische 8π -Systeme infolge elektronischer Destabilisierung weitgehend zu einem Bicyclus valenzisomerisieren können ⁷⁾. Bei sieben-gliedrigen negativ geladenen 8π -Systemen fördert das wannenförmige Ringgerüst ⁸⁾ aus sterischen Gründen die Ringverengung; aus eben diesen Gründen ist jedoch die Konjugation der π -Elektronen und damit die elektronische Destabilisierung herabgesetzt und die Tendenz zur Ringverengung gemindert. Ebenso ist der anti-bindende Anteil an der neuen σ -Bindung im Valenzisomeren 6 besonders groß ³⁾.

Wir wandten uns arylsubstituierten $4H$ -1,2-Diazepinen 1 zu, die nach Balaban et al ⁹⁾ keine Valenzisomerisierung zeigen. Durch Zugabe von n -Butyllithium und tert. Butyllithium in THF bei -78° erhält man mit 1a überraschenderweise nicht das 1,2-Diazepin-Anion 2a, sondern die Addukte 5a (farbloses Öl) und 5b (Schmp. 124°) ¹⁰⁾. Dies ist ein Hinweis auf die geringe CH -Acidität der $4H$ -1,2-Diazepine 1, deren Ursache die Ausbildung eines cyclischen 8π -System im Anion ist. Das sterisch gehinderte Lithium-diisopropylamid setzt aus 1a das Anion 2a zu



etwa 50% frei. Es konnte kein Ringverengungsprodukt isoliert oder NMR-spektroskopisch eine Valenzisomerisierung zu $\underline{3a}$ oder $\underline{6a}$ beobachtet werden. Bei Zugabe von Protonen oder Deuteriumionen wird quantitativ $\underline{1a}$ zurückerhalten. Aus dem Deuterierungsgrad folgt für $\underline{1a}$ ein pK_a -Wert von ≈ 30 ¹¹⁾. Dieser pK_a -Wert zeigt den Umfang der elektronischen Destabilisierung im cyclischen 8π -System $\underline{2}$. Anwesenheit von Sauerstoff überführt das Anion $\underline{2a}$ in das Dimere $\underline{4a}$ (Schmp. 293° ¹⁰⁾).

Um die Valenzisomerisierung durch eine starke Base einerseits und eine irreversible Folgereaktion andererseits zu erzwingen, zogen wir eine Na/K-Legierung in THF/-20°C zur Erzeugung der Anionen $\underline{2a-c}$ heran. Als Reaktionsprodukte wurden die Pyridine $\underline{7a-c}$ und Na_3N bzw. K_3N erhalten. Die Reaktionslösung zeigt das gleiche UV-Spektrum wie bei Verwendung von Lithiumdiisopropylamid zur Erzeugung des Anions $\underline{2a}$; wir nehmen daher an, daß über das Anion $\underline{2}$ eine Valenzisomerisierung zu $\underline{6}$ erfolgt. Die Na/K-Legierung überführt $\underline{6}$ durch reduktive Spaltung der CN-Bindungen des Diaziridinanions ins Pyridin $\underline{7}$.

Die 1,2-Diazepin-Anionen $\underline{2}$ schließen sich somit in ihrem Reaktionsverhalten an die C-unsubstituierten 1H-1,2-Diazepine an, die erst beim Erhitzen vergleichbare irreversible Veränderungen erfahren ^{8,12)}. Aus dem unterschiedlichen Substitutionsgrad und der unterschiedlichen Umwandlungstemperatur der beiden Systeme folgt, daß die Anionen $\underline{2}$ leichter valenzisomerisieren als die 1H-1,2-Diazepine. Der Vergleich mit den 1,3-Oxazinanionen unterstreicht die Bedeutung eines elektronisch destabilisierten, planaren 8π -Systems für die Valenzisomerisierung.

* Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Dozent Dr. Richard R. Schmidt und Frl. Helga Vatter Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart 7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14.

Literatur

- 1) L.A. Paquette, *Angew. Chem.* 83, 11 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 11 (1971) u. dort zit. Lit. insbes. l.c. 1)
- 2) G. Maier, *Angew. Chem.* 79, 446 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 402 (1967); R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907
- 3) H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1970, 5173
- 4) W. Betz u. J. Daub, *Angew. Chem.* 83, 289 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 269 (1971)
- 5) E. Vogel u. H. Günther, *Angew. Chem.* 79, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 385 (1967)
- 6) H. Prinzbach, D. Stusche u. R. Kitzing, *Angew. Chem.* 82, 393, (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 377 (1970)
- 7) R.R. Schmidt, *Angew. Chem.* 83, 622 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 572 (1971)
- 8) R. Allmann, A. Frankowski u. J. Streith, *Tetrahedron Lett.* 28, 581 (1972)
- 9) O. Buchardt, C.L. Pedersen, U. Svanholm, A.M. Duffied u. A.T. Balaban, *Acta. Chem. Scand.* 23, 3125 (1969)
- 10) Alle neuen Substanzen geben korrekte Elementaranalysen; die Strukturen wurden NMR- und massenspektroskopisch gesichert.
- 11) H.F. Ebel in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 13/1; Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1970, S. 27
- 12) J. Streith, J.P. Luttringer u. M. Nastasi, *J. Org. Chem.* 36, 2962 (1971)