

SYNTHESE VON 4H-5,6-DIHYDRO-1,2-DIAZEPINEN AUS 1,5-DIAZABICYCLO[3.3.0]OCT-2-ENEN

Klaus Burger und Helmut Schickaneder

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

Arcisstraße 21, D-8000 München 2

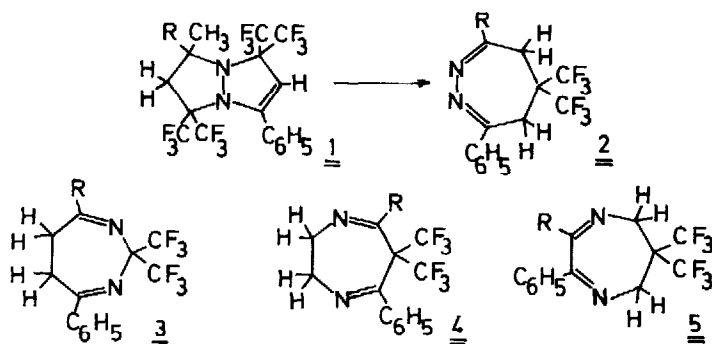
Axel Prox

Firma Thomae, D-7950 Biberach/Riß

(Received in Germany 17 September 1976; received in UK for publication 4 October 1976)

Die Thermolyse (Bad 200°C) von 2-Phenyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diazabicyclo[3.3.0]oct-2-enen 1¹⁾ [1a: R = C₆H₅; 1b: R = CH₃] liefert unter Eliminierung von 1,1-Bis(trifluormethyl)-äthylen²⁾ Produkte der Summenformel C₁₉H₁₄F₆N₂ bzw. C₁₄H₁₂F₆N₂.

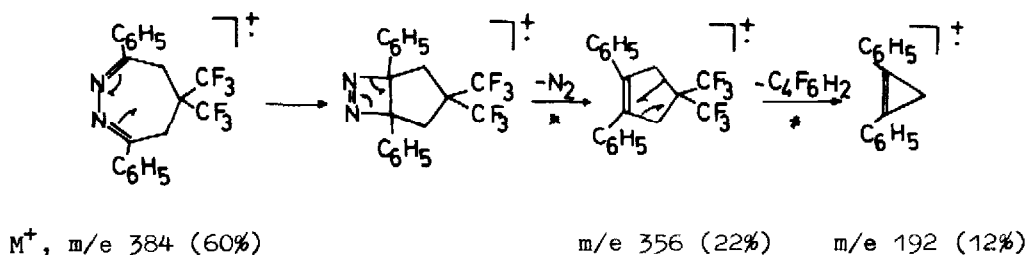
Das ¹H-NMR-Spektrum der aus 1a erhaltenen Verbindung besitzt lediglich drei Signale [(CDCl₃: δ = 3.24 (breit), 7.45 - 7.75 (m) und 7.85 - 8.25 ppm (m)] mit einem Intensitätsverhältnis 2:3:2³⁾. Dies zeigt einerseits den symmetrischen Bau des Thermolyseprodukts, andererseits das Fehlen der in der Ausgangsverbindung 1a vorhandenen Methyl- und Vinylprotonen an. Eine IR-Absorption bei 1590 cm⁻¹ liegt in einem für C=N-Doppelbindungen charakteristischen Bereich. Hydrierungsversuche bestätigen das Vorhandensein zweier C=N-Doppelbindungen im Molekül⁴⁾. Diese Befunde lassen für die erhaltenen Verbindungen nachfolgend aufgeführte vier Strukturmöglichkeiten 2 - 5 offen.



Die chemische Verschiebung für die beiden Methylenkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 25.3 \text{ ppm}$)⁵⁾ spricht gegen eine Platzierung in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoff, wie es bei einer Konstitution im Sinne der Formeln 4 und 5 der Fall wäre. Die Unterscheidung zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten zugunsten Struktur 2 gelingt mit Hilfe der Massenspektrometrie.

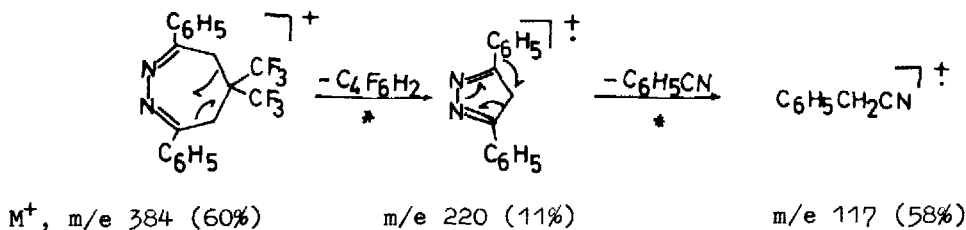
In den nieder- und hochaufgelösten Massenspektren (70 eV), aufgenommen mit einem MS 902 S-DS 30 (AEI, Manchester), werden eine Reihe von Ringkontraktionen beobachtet, die sich nur mit einer Struktur 2 vereinbaren lassen. Neben der erwarteten N_2 -Eliminierung aus dem Molekülion und nachfolgendem Verlust von Olefin $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (Gleichung 1) werden noch zwei weitere Eliminierungsreaktionen gefunden.

Gleichung 1:



Der primären Eliminierung von Olefin $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ aus dem Molekülion schließt sich eine Ausstoßung von Benzonnitril an (Gleichung 2). Der umgekehrte Weg, nämlich primärer Verlust von Benzonnitril, wie er beispielsweise beim 5H-3,7-Diphenyl-1,2-diazepin dominiert⁶⁾, läßt sich eindeutig durch Analyse der metastabilen Ionen am ersten beschriebenen Schritt nachweisen.⁷⁾

Gleichung 2:



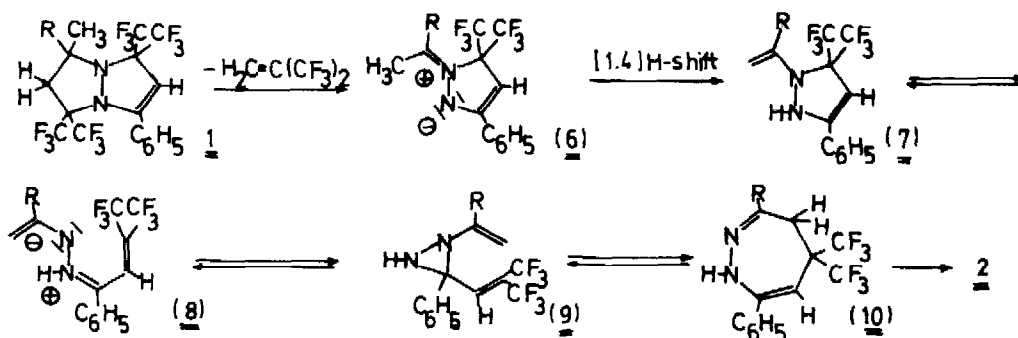
Die Abspaltung eines CF_3 -Radikals aus dem Molekülion leitet eine Reihe weiterer Zerfälle ein, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Tabelle. Dargestellte Verbindungen⁸⁾

Verb.	R	Schmp.	Ausb. (%)	IR* (cm^{-1})
<u>2a</u>	C_6H_5	143 - 144°C	60	1590, 1557, 1543
<u>2b</u>	CH_3	92°C	78	1610, 1598, 1550
<u>11a</u>	C_6H_5	206 - 207°C	67	1585, 1550, 1508
<u>12a</u>	C_6H_5	88°C	100	1585

*) Aufnahmen mit einem Perkin-Elmer-Gerät Infracord in KBr.

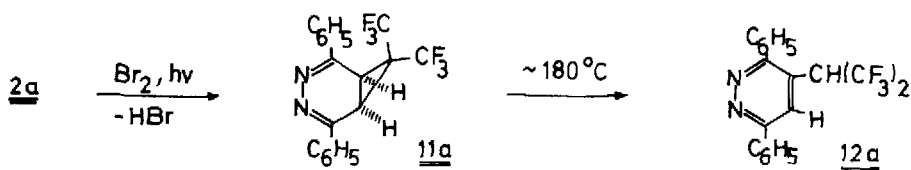
Das nachfolgend aufgeführte Schema bietet eine plausible mechanistische Interpretation des Reaktionsablaufes: Der [3+2]-Cycloreversion 1 \Rightarrow (6) folgt



eine [1.4]H-Verschiebung⁹⁾ zum Enhydrazin (7), das mit (8) im valenztautomeren Gleichgewicht steht. Der Dipol (8) könnte nun direkt unter Ladungsausgleich einen Ringschluß zum Siebenring erfahren oder über das Diaziridin (9) via Cope-Umlagerung¹⁰⁾ (10) liefern. Das Endprodukt liegt nach Aussage der Spektren ausschließlich als cyclisches Azin 2 vor.

Die Dehydrobromierung¹¹⁾ des 3,7-Diphenyl-4H-5,6-dihydro-1,2-diazepins 2a ergibt 3,4-Diaza-norcaradien 11a¹²⁻¹⁵⁾, das sich im Temperaturbereich um 180°C in das Pyridazin 12a umwandelt^{16,17)}. Diese Reaktionsfolge stellt eine

zusätzliche Absicherung der Konstitution des Thermolyseprodukts 2 dar.



LITERATUR UND ANMERKUNGEN

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Bu 277/4) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- 1) K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, G. Ebner und C. Zettl, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) M.H. Kaufmann und J.D. Braun, J. Org. Chem. 31, 3090 (1966); R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (London) 1953, 3565.
- 3) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.31$ (s) 3H, 2.72 (breit) 2H, 3.17 (s) 2H, 7.38 - 7.72 (m) 3H und 7.84 - 8.15 ppm (m) 2H; $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3) 2a: $\delta = -7.8$ (s), 2b: $\delta = -7.7$ ppm (s).
- 4) K. Burger und H. Schickaneder, unveröffentl. Versuche.
- 5) J.T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1973.
- 6) M.A. Battiste und T.J. Barton, Tetrahedron Lett. 1967, 1227.
- 7) K.R. Jennings, J. Chem. Phys. 43, 4176 (1965).
- 8) Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor ($\pm 0.3\%$).
- 9) N.T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1972, S. 75 ff.
- 10) R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen und H. Schmid, Nachr. Chemie und Technik 24, 394 (1976).
- 11) R.G. Amiet und R.B. Johns, Aust. J. Chem. 21, 1279 (1968).
- 12) D.A. Kleier, G. Binsch, A. Siegel und J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 92, 3787 (1970); G. Maier und U. Heep, Chem. Ber. 101, 1371 (1968).
- 13) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.23$ (q, 1.2), 7.47 - 7.72 (m), 8.05 - 8.32 ppm (m) (1:3:2); $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = -11.9$ (q, 8.5), -17.3 ppm (q, 8.5).
- 14) G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 402 (1967); M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron 1969, 4467.
- 15) siehe auch: E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 385 (1967).
- 16) E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. 87, 652 (1965); 85, 1149 (1965); 89, 1454 (1967); 89, 1458 (1967).
- 17) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.58$ (h, 8.0) 1H, 7.47 - 7.80 (m) 6H, 8.10 - 8.38 ppm (m) 5H; $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = -14.3$ (d, 8.0).