

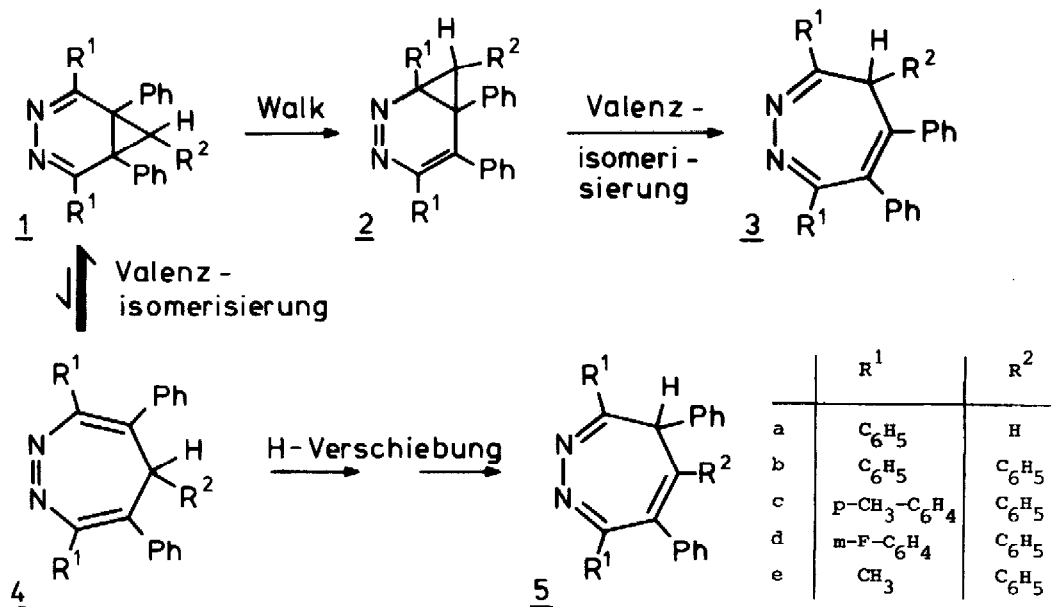
PHOTOREAKTIONEN VON 3,4-DIAZANORCARADIENEN, 4H-1,2-DIAZEPINEN
UND 1,2-DIAZA-BICYCLO[3,2,0]HEPTA-2,6-DIENEN

H. Kolbinger¹, G. Reissenweber² und J. Sauer^{*}

Institut für Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, D-84 Regensburg

(Received in Germany 29 September 1976; received in UK for publication 11 October 1976)

Die Cycloadditionen von 1,2,4,5-Tetrazinen und Cyclopropenen machen die erstmals von G. Maier³ studierten 3,4-Diazanorcaradiene einfach und in großer Variationsbreite zugänglich⁴; die unter milden Bedingungen erfolgende thermische Valenzisomerisierung läßt sich leicht NMR-spektroskopisch untersuchen⁵. Die Thermolyse der 3,4-Diazanorcaradiene liefert 4H-1,2-Diazepine^{4,6}, bei höherer Temperatur Pyrrole⁴. Erste orientierende Vorversuche⁷ zeigten, daß auch bei der Photolyse von 3,4-Diazanorcaradienen 4H-1,2-Diazepine entstehen. In Hinblick auf den Mechanismus dieser Thermolysen und Photolysen haben wir an einigen ausgewählten Vertretern 1a - 1e die Photolyse untersucht.



Bestrahlt man 1b - 1e (Rayonet-Reaktor, $\lambda = 254$ nm, Ether, Benzol oder Methanol), so läßt sich als Primärprodukt ein Photoisomeres isolieren. IR-Spektren (kein NH),

UV-Spektren ($\epsilon_{255-260} = 25\ 000 - 32\ 000$, Schulter bei 300 - 310 nm für 3b - 3d, CH_3OH) und NMR-Spektren ($^1\text{H-NMR}$: ein Proton bei $\delta = 5.87-5.83$ für 3b - 3d, bei $\delta = 4.92$ für 3e neben aromatischen Protonen, zwei unterschiedliche Methylgruppen für 3c bei $\delta = 2.27$ und 2.10 ; $^{19}\text{F-NMR}$: unterschiedliche Fluoratome für 3d bei $\delta = -113.9$ und -115.8 ; $^{13}\text{C-NMR}$: nur ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom bei $\delta = 53.5$ für 3b, off-resonance: Dublett) sprechen für die Konstitution von 4H-1,2-Diazepinen 3. Die Analogie der UV-Spektren mit einem durch Röntgenstrukturanalyse konstitutionell gesicherten Vertreter⁶ erhärtet die Strukturzuweisung.

Mechanistisch bieten sich zwei Möglichkeiten für die Umwandlung des 3,4-Diazanorcaradiensystems in das der 4H-1,2-Diazepine, eine "Walk"-Umlagerung 1 \rightarrow 2 gefolgt von einer Valenzisomerisierung 2 \rightarrow 3 oder eine Valenzisomerisierung 1 \rightarrow 4 gefolgt von H-Verschiebungsreaktionen unter Bildung von 5. Während für die thermische Reaktion die Folge 1 \rightleftharpoons 4 \rightarrow 5 entsprechend den Regeln der Orbitalsymmetrie plausibel erscheint, bietet sich für die Photoreaktion die Sequenz 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 an. Für die Verbindungen 3/5 b - e ist eine Unterscheidung zwischen beiden Wegen nicht möglich, da identische Produkte erhalten werden.

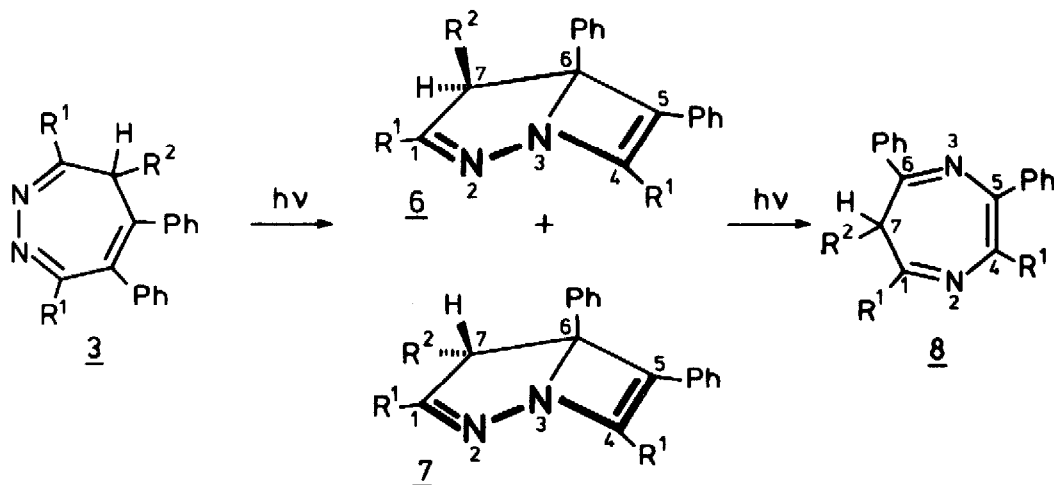
Wir haben daher auch 1a, aus 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin und 1,2-Diphenylcyclopropan in 75-proz. Ausbeute leicht zugänglich, in die Photo-reaktion einbezogen. Die analoge Bestrahlung liefert wiederum als Primärprodukt das 4H-Diazepin 3a, identisch mit dem Produkt einer unabhängigen Synthese⁸; die UV-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten schließen sich eng an die Werte für 3b - 3e an und schließen die Alternativstruktur 5a aus. Unter Einschluß des früher von H. Zimmerman und W. Eberbach⁹ untersuchten Beispiels nehmen wir an, daß alle Photoumwandlungen von 1a - 1e zu 3a - 3e über die Reaktionsfolge 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 ablaufen. Auch der jüngst publizierte Befund, daß aus 3,4,7-Triaza-2,4-norcaradienen bei Bestrahlung unter anderem 1,2,4-Triazepine gebildet werden¹⁰, zeigt, daß die photochemische Walk-Umlagerung in diesen Systemen ein allgemein gültiger Reaktionsweg zu sein scheint.

4H-1,2-Diazepine sind nicht die Endprodukte der Photoreaktion¹¹. Längere Bestrahlung von 1b - 1d, besser der reinen 7-Ringheterocyclen 3b - 3d unter den oben skizzierten Bedingungen, liefert im Rahmen einer photochemisch erlaubten Valenzisomerisierung die stereoisomeren Bicyclen 6b - 6d bzw. 7b - 7d; für 6d ist die Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse belegt¹². Die weitgehende Identität der UV-Spektren der Verbindungen 6 (breite plateauartige Absorption zwischen 250-330 nm, $\epsilon = 16\ 000 - 25\ 000$, CH_3OH) und 7 (breite Absorption zwischen 260-320 nm, $\epsilon = 17\ 000 - 23\ 000$, CH_3OH) sowie deren nahezu identische Massenspektren weisen die Verbindungen 6 und 7 als Stereoisomere aus. Die NMR-Spektren stehen gleichfalls im Einklang mit der bicyclischen Struktur ($^1\text{H-NMR}$: 6b - 6d je ein Proton zwischen $\delta = 5.15-5.03$, zwei Methylsignale für 6c bei $\delta = 2.38$ und 2.22 ; 7b - 7d je ein Proton zwischen $\delta = 5.62-5.56$, zwei Methylsignale für 7c bei $\delta = 2.32$ und 2.13 ; $^{19}\text{F-NMR}$: 6d zeigt zwei ineinanderfallende Fluormultipletts bei $\delta = -114.2$; $^{13}\text{C-NMR}$: Neben den Signalen der sp^2 -C-Atome

bei tiefem Feld finden sich für 6b und 7b jeweils Signale zwischen $\delta = 87-88$, im off-resonance-Spektrum als Singulett, für das quartäre sp^3 -C-Atom und zwischen $\delta = 57-59$ als Dublett für das sp^3 -hybridisierte C-Atom). Analog erhält man aus 3a das bicyclische 6a mit weitgehend identischem UV-Chromophor (1H -NMR: AB-System bei $\delta = 3.7$ und 4.1 , $J = 17$ Hz; ^{13}C -NMR: quartäres C-Atom bei $\delta = 80.69$, off-resonance: Singulett, sekundäres C-Atom bei $\delta = 39.98$, off-resonance: Triplett).

Die weitere Bestrahlung der Bicyclen 6 und 7 ergibt unter unseren Bedingungen als photostabile Endprodukte die 6H-1,4-Diazepine 8. Das UV-Spektrum (CH_3OH) enthält für 8a - 8d zwei ausgeprägte Maxima um 260 bzw. 360 nm mit Mol-extinktionen zwischen 36 500 - 38 000 bzw. 14 000 - 16 500. Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen nur noch ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom aus (8a: $\delta = 38.2$, Triplett im off-resonance-Spektrum, 8b/8e: $\delta = 53-57$, Dublett im off-resonance-Spektrum). Die unsymmetrische Anordnung der Tolylyreste in 8c bzw. m-Fluorphenylreste in 8d wird durch zwei Methylsignale ($\delta = 2.35$, 2.22) bzw. zwei Fluorsignale ($\delta = -113.7$, -115.8) belegt. Das tertiäre Proton wird nur für 8e sichtbar ($\delta = 6.33$), für 8b - 8d wird es von den Aromatenprotonen überdeckt; die sekundären Protonen in 8a zeigen erhebliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen (AB-System bei $\delta = 2.3$ und 5.5 , $J = 10$ Hz). Die chemische Verschiebung der tertiären Protonen in 8b - 8d läßt auf eine axiale Anordnung des Phenylrestes am tertiären Zentrum schließen (C-7 in Formel 8).

Die Daten einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse beweisen die Konstitution für 8d¹². Die durch die 1,4-Anordnung der Stickstoffatome bedingte hohe



Symmetrie von 8a ist auch aus seinem off-resonance-Spektrum ablesbar, das nur die vier möglichen Singulett für die quartären sp^2 -hybridisierten C-Atome des Siebenrings und der Phenylreste zwischen $\delta = 136.8-141.4$ enthält.

Bei der Bildung von 8 aus Bicyclen 6/7 scheint es sich um ein erstes Beispiel einer Aza-di- π -Methanumlagerung des 2,3-Diaza-1,4-dien-Systems in 6 bzw. 7¹³ zu handeln; möglicherweise gehört ein nicht strukturell zugeordnetes Photoisomeres der Lit. 9 dem Strukturtyp 8 an.

Über weitere strukturbeweisende Abbaureaktionen, photochemische Studien zur Ermittlung der Multiplizität der verschiedenen Photoreaktionen sowie die mechanistisch noch ungeklärte Bildung von Pyrrolen bei Bestrahlung von 1 oder 3 mit Licht > 280 nm (z.B.: 28 % 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol aus 3b) wird an anderer Stelle berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft sei für wertvolle Sachbeihilfen gedankt.

LITERATUR

- (1) Aus der Dissertation H. Kolbinger, Universität Regensburg 1975.
- (2) Aus der geplanten Dissertation G. Reissenweber, Universität Regensburg.
- (3) G. Maier, "Valenzisomerisierungen", Chemische Taschenbücher 17, Verlag Chemie 1972.
- (4) a) G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Letters 1970, 1617.
b) Dissertationen T. Troll und A. Steigel 1971, H. Kolbinger 1975, alle Universität Regensburg.
c) Unveröffentlichte Versuche von H.D. Fühlhuber und G. Reissenweber 1975/1976.
- (5) A. Steigel, J. Sauer, D.A. Kleier und G. Binsch, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2770 [1972].
- (6) Die früher (Lit. 4a) diskutierte 5H-1,2-Diazepin-Struktur konnte durch Röntgenstrukturanalyse widerlegt werden: J.N. Brown, R.L. Towns und L.M. Trefonas, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7436 [1970].
- (7) Unveröffentlichte Versuche B. Schröder 1967/1968.
- (8) O. Buchardt, C.L. Pedersen, U. Svanholm, A.M. Duffield und A.T. Balaban, Act.Chem.Scand., 23, 3125 [1969].
- (9) H.E. Zimmerman und W. Eberbach, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3970 [1973].
- (10) J. Saito, A. Yazaki und T. Matsuura, Tetrahedron Letters 1976, 2495.
- (11) Die Ausbeutesumme an Photoprodukten 3, 6, 7 und 8 (aus 1) bzw. 6, 7 und 8 (aus 3) liegt in der Regel zwischen 80-90 % und variiert stark mit der Bestrahlungszeit (etwa 8-25 Stunden). In allen Fällen bildet sich der exo-Bicyclus 6 etwa 4- bis 5-mal mehr als das endo-Isomere 7. 3a konnte nur in sehr geringer Menge bei der Bestrahlung von 1a isoliert werden, da es sehr rasch in 6a und 8a übergeht; alle weiteren Photolysen wurden mit unabhängig synthetisiertem 3a durchgeführt. Die Trennung der Photoprodukte geschah mittels Säulenchromatographie und präparativer Dünnschichtchromatographie.
- (12) Herrn Dr. E. Oeser, Technische Universität Darmstadt, sei für die Mitteilung dieser Ergebnisse bestens gedankt.
- (13) S.S. Hixson, P.S. Mariano und H.E. Zimmerman, Chem.Reviews 72, 531 [1973].
- (14) Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃, die ¹³C-NMR-Spektren in CD₂Cl₂ oder CDCl₃ mit TMS als innerem Standard aufgenommen; δ -Werte in ppm. Fluorresonanzen sind auf Trichlorfluormethan bezogen.