

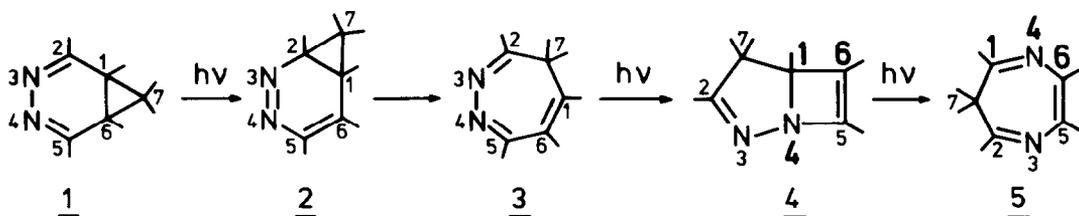
AZA-DI- $\pi$ -METHAN-UMLAGERUNGEN

G. Reissenweber<sup>1</sup> und J. Sauer

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

(Received in Germany 11 October 1977; received in UK for publication 21 October 1977)

Vor kurzem berichteten wir<sup>2</sup>, daß bei der Photolyse von 3,4-Diazanorcaradienen 1 nach primärer WALK-Umlagerung<sup>3,4</sup> 1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3 die intermediär entstehenden 4H-1,2-Diazepine 3 über die 1,2-Diaza-bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene 4 in die unter unseren Bedingungen photostabilen 6H-1,4-Diazepine 5 umgewandelt werden. Nur für einen Vertreter von 5 lagen strukturbeweisende Ergebnisse einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse vor; für die anderen meist hochphenylierten 1,4-Diazepine waren spektrale Daten im Einklang mit dem Strukturvorschlag 5. Wir beschrei-



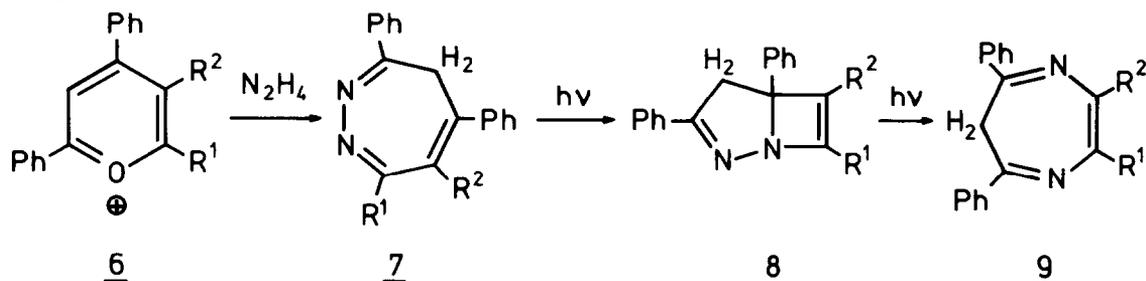
ben heute eine Reihe von Versuchen, welche insbesondere die Umlagerung des letzten Schrittes 4  $\rightarrow$  5, die Aza-di- $\pi$ -methan-Umlagerung (formale Wanderung von N-4 in die C-1/C-6-Bindung<sup>\*</sup>) in 4) eindeutig beweisen und zeigen, daß die Photoreaktionen 3  $\rightarrow$  4  $\rightarrow$  5 nicht auf arylsubstituierte Vertreter beschränkt sind. Erste Ergebnisse über den Mechanismus dieser Photoreaktion geben Aufschluß über die Multiplizität der einzelnen Reaktionsschritte.

Als Ausgangsverbindungen für die benötigten 4H-1,2-Diazepine 7 verwendeten wir die entsprechend substituierten Pyryliumsalze 6, deren Überführbarkeit mit Hydrazin in die Siebenringheterocyclen 7 in der Literatur gut beschrieben ist<sup>5,6</sup>. Die Bestrahlung der Siebenringheterocyclen 7 mit Niederdruckbrennern (Rayonet-Reaktor,  $\lambda = 254$  nm, Ether) lieferte die Bicyclen 8, welche bei längeren Bestrahlungszeiten in die 1,4-Diazepine 9 übergingen<sup>7</sup>.

Beweisend für den Umlagerungsschritt 4  $\rightarrow$  5 sind insbesondere die Reaktionssequenzen 7a-c  $\rightarrow$  8a-c  $\rightarrow$  9a-c, bei denen aus unsymmetrischen Edukten 7 über unsymmetrische Zwischenprodukte 8 symmetrische Endprodukte 9 entstehen; die Symmetrie dieser Verbindungen und damit die 1,4-Diazepin-Struktur 9 geht auch eindeutig aus der Linienzahl der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und der Signalmultiplizität hervor. Ebenso belegend für die Konstitution von 9 ist die Tatsache, daß aus den

<sup>\*</sup>) Die Bezifferung in den Formeln 2-5 entspricht nicht den Regeln der systematischen Nomenklatur; sie leitet sich von Verbindung 1 ab und dient zur Verdeutlichung des Umlagerungsvorgangs.

strukturisomeren 1,2-Diazepinen 7d/7e über die Bicyclen 8d/8e das gleiche 1,4-Diazepin 9d  $\equiv$  9e gebildet wird. Nachfolgend seien die wichtigsten strukturbeweisenden spektralen Daten für 7 bis 9 aufgeführt.



Ph  $\equiv$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

	a	b	c	d	e	f
R <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-Tolyl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-Tolyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

Alle synthetisierten 4H-1,2-Diazepine 7 zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das typische AB-System der geminalen CH<sub>2</sub>-Funktion mit nur wenig unterschiedlichen chemischen Verschiebungen zwischen  $\delta = 2.62$ – $2.82$  bzw.  $3.72$ – $4.33$  und einer Kopplungskonstanten von  $J = 12$  Hz (7a:  $\delta = 2.82, 4.13, J = 12$  Hz. 7b:  $\delta = 2.85, 4.03, J = 12$  Hz. 7c:  $\delta = 2.62, 3.72, J = 12$  Hz; das axiale Proton bei  $\delta = 2.62$  weist eine long-range-Kopplung zur 6-CH<sub>3</sub>-Gruppe mit  $J = 1.5$  Hz auf; Methylgruppen:  $\delta = 1.83, d, 2.43, s$ . 7d:  $\delta = 2.80, 3.87, J = 12$  Hz; das axiale Proton bei  $\delta = 2.80$  zeigt long-range-Kopplung zur 6-CH<sub>3</sub>-Gruppe mit  $J = 1.4$  Hz; Methylgruppe:  $\delta = 1.78, d^8$ . 7e:  $\delta = 2.77$  und  $3.99, J = 12$  Hz; Methylgruppe:  $\delta = 2.17, s$ . 7f: Lit.9). Zwischen  $150$ – $200^\circ\text{C}$  erfolgt Koaleszenz<sup>11</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist vor allem das sp<sup>3</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatom bei  $\delta = 34.1$ – $37.3$ , im off-resonance-Spektrum ein Triplet, charakteristisch. Die UV-Spektren (CH<sub>3</sub>OH) sind im Habitus gleich (Maxima zwischen  $245$ – $258$  nm,  $\epsilon = 20.000$ – $34.000$  mit Schulter zwischen  $270$ – $310$  nm,  $\epsilon \sim 12.000$ – $22.000$ ); zunehmender Ersatz von Arylresten gegen Methylgruppen hat nur geringe kurzweilige Bandenverschiebung zur Folge, die Molextinktion fällt dagegen kräftig ab.

Die Bicyclen 8 weisen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das temperaturunabhängige AB-System der CH<sub>2</sub>-Funktion mit nur geringen chemischen Verschiebungsdifferenzen zwischen  $\delta = 3.12$ – $3.67$  bzw.  $3.68$ – $4.04$  und Kopplungskonstanten zwischen  $17$ – $18$  Hz auf (8a:  $\delta = 3.67, 4.04, J = 17$  Hz. 8b:  $\delta = 3.55, 3.94, J = 17$  Hz; Methylsingulett bei  $\delta = 2.23$  und  $2.30$ . 8c:  $\delta = 3.12, 3.68, J = 17.6$  Hz; Methylsingulett bei  $\delta = 1.59$  und  $1.92$ . 8d:  $\delta = 3.29, 3.77, J = 17$  Hz; Methylsingulett bei  $\delta = 1.90$ . 8e:  $\delta = 3.58, 3.85, J = 18$  Hz; Methylsingulett bei  $\delta = 2.29$ . 8f: Lit.9). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beweisen die Bicyclenstruktur für 8 durch zwei sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffsignale zwischen  $\delta = 39.3$ – $42.3$  (off-resonance-Triplet), der Methylen-

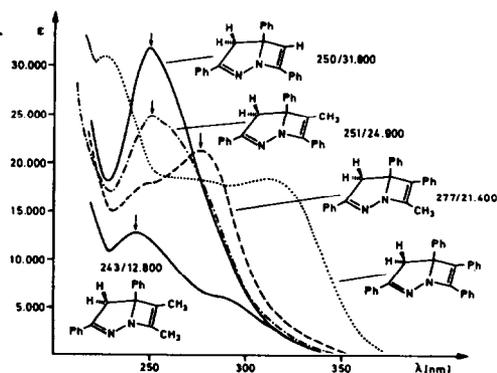


Abb.: UV-Spektren der Bicyclen 8a und 8e bis 8f

gruppierung zugehörig, bzw.  $\delta = 80.6-82.6$  (off-resonance als Singulett) für den quartären Kohlenstoff im Bicyclus. Die UV-Spektren sind wesentlich stärker von Substituenten beeinflusbar als bei 7 und 9, wie die Spektren für 8a und 8c-f zeigen (Abb.).

Die 1,4-Diazepin-Struktur für 9 wird, wie oben bereits ausgeführt, insbesondere durch die Symmetrie der NMR-Spektren von 9a - 9c und die Identität von 9d  $\equiv$  9e bewiesen.

Im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  findet man jeweils ein AB-System mit charakteristisch großen Unterschieden der chemischen Verschiebung zwischen  $\delta = 1.78-2.33$  für das axiale bzw.  $\delta = 5.30-5.55$  für das äquatoriale Proton ( $J = 10-11$  Hz) der Methylengruppierung; ab  $110^\circ\text{C}$  beobachtet man Koaleszenz<sup>11</sup>. (9a:  $\delta = 2.23, 5.55, J = 10.5$  Hz. 9b:  $\delta = 2.23, 5.46, J = 11$  Hz; nur ein Methylsingulett bei  $\delta = 2.33$ . 9c:  $\delta = 1.78, 5.30, J = 10.5$  Hz; nur ein Methylsingulett bei  $\delta = 2.29$ . 9d $\equiv$ 9e:  $\delta = 2.10, 5.46, J = 11$  Hz; Methylsingulett bei  $\delta = 2.39$ ). In den  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  erscheint der  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff der  $\text{CH}_2$ -Funktion als dd zwischen  $\delta = 37.6-38.2$  (off-resonance). Im off-resonance-Spektrum kann man die Symmetrie der Verbindungen an der Zahl der Singulett-Signale der  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome ablesen (9a: 4 mögliche Singuletts bei  $\delta = 136.7, 140.5, 141.0, 141.4$ . 9b: 5 mögliche Singuletts bei  $\delta = 136.7, 137.1, 138.6, 140.1, 140.6$ ; nur ein Methylsignal bei  $\delta = 21.2$ , q. 9c: 3 mögliche Singuletts bei  $\delta = 136.2, 137.0, 138.1$ ; nur ein Methylsignal bei  $\delta = 22.0$ , q. 9d $\equiv$ 9e: 6 von 7 möglichen Singuletts bei  $\delta = 136.6, 136.7, 136.8, 138.9, 140.2, 141.6$ ; Methylsignal bei  $\delta = 22.9$ , q). Die UV-Spektren der Verbindungen 9a - 9e weisen zwei typische Absorptionsbanden auf bei  $244-256$  nm ( $\epsilon = 29.500-36.500$ ) und  $333-348$  nm ( $\epsilon = 12.700-17.700$ ). Ein Phenyl-Methyl-Austausch verändert den Habitus nicht, verschiebt jedoch beide Absorptionsbanden kurzweilig unter Extinktionsabnahme.

V. Snieckus und Mitarbeiter<sup>9</sup> berichten, daß 7f bei Bestrahlung mit  $254$  nm nicht in 8f übergeht, wir können diese Angaben bestätigen; Verwendung von  $\lambda = 280$  nm führt dagegen 7f in 8f über (daneben bildet sich 2,4,6-Triphenylpyridin). Die scheinbare Reaktionsträgheit von 7f bei Bestrahlung mit  $\lambda = 254$  nm läßt sich leicht erklären; wir fanden, daß 8f bei Bestrahlung mit  $254$  nm in 7f rückverwandelt wird. 8f konnten wir noch nicht in 9f umwandeln.

Unsere photochemischen Untersuchungen sind vorerst auf die Verbindungen 7a/8a und 7c/8c beschränkt. Die Überlagerung der UV-Absorptionen der Verbindungen 7-9 haben uns bis jetzt davon abgehalten, Quantenausbeuten zu ermitteln. Unsere Aussagen stützen sich auf Bruttoumsatzkurven, die mit Hilfe von quantitativer Flüssighochdruckchromatographie bei Bestrahlung in  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  molarer Lösung ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $254$  nm) gewonnen wurden. Das getrennte Einsetzen von 7a und 7c bzw. 8a und 8c sichert die Folgereaktion  $7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ . In Gegenwart von Piperilen ist sowohl mit 7 bzw. 8 als Edukt deren wechselseitige Umwandlung die Hauptreaktion (Gesamtausbeuten  $> 90\%$ ); 1,4-Diazepine 9a bzw. 9c bilden sich nur sehr langsam, aus 7 jeweils erst nach einer Induktionsperiode. Eine Bestrahlung "ohne Zusatz" systemfremder Substanzen zeigt bis etwa 40-60 Minuten den gleichen Verlauf wie in Gegenwart von Piperilen, dann steigt die Ausbeute an 1,4-Diazepin 9 stark an, die an Bicyclus 8 durchläuft ein Maximum, die Gesamtausbeuten sinken rasch ab ( $\rightarrow 60\%$ ). Mit Sensibilisatoren (zunehmende Wirksamkeit: Benzophenon, Acetophenon,  $367$  nm) läßt sich insbesondere ausgehend von 7a oder 8a die Ausbeute an 9a kräftig steigern. Daneben bildet sich 3,5-Diphenylpyrazol (entstanden durch Bindungsbruch C-1/C-6 und N-4/C-5 in Formel 4).

Aufgrund des uns vorliegenden experimentellen Materials nehmen wir an, daß die Umwandlung  $7 \xrightarrow{h\nu} 8$  als Singulett-Reaktion möglich ist (s.auch Lit.4); die Aza-di- $\pi$ -methan-Umlagerung  $8 \rightarrow 9$  läuft in Gegenwart von Sensibilisatoren besonders rasch ab, ist also als Triplett-Reaktion durchführbar. Ob der in Gegenwart von Piperlylen gefundene sehr geringe Anteil an 9a aus 7a bzw. 8a einer möglichen Singulett-Reaktion entstammt, vermögen wir noch nicht zwingend zu beweisen. Die direkte Bestrahlung "ohne Zusatz" liefert offensichtlich nach einiger Zeit durch Zerstrahlung der Edukte Sensibilisatoren, welche die Umwandlung  $8 \rightarrow 9$  beschleunigen. Auch die Pyrazol-Bildung scheint überwiegend als Triplett-Reaktion abzulaufen.

Wir untersuchen zur Zeit die Wellenlängenabhängigkeit der Photoreaktionen  $7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$  und den Einfluß von Substituenten auf deren Multiplizität. Weiterhin versuchen wir die leicht zugänglichen 4H-Azepine<sup>10</sup> in eine analoge Photoreaktionsfolge einzuschleusen, um den Geltungsbereich der photochemischen Hetero-di- $\pi$ -methan-Umlagerungen weiter abzutasten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BASF Aktiengesellschaft sei für wertvolle Sachbeihilfen bestens gedankt.

#### LITERATUR

- (1) Aus der geplanten Dissertation G. Reissenweber, Universität Regensburg 1978.
- (2) H. Kolbinger, G. Reissenweber und J. Sauer, *Tetrahedron Letters* 1976, 4321.
- (3) Literaturübersicht bei F.G. Klärner, S. Yashah und M. Wette, *Chem.Ber.* 110, 107 [1977].
- (4) H.E. Zimmerman und W. Eberbach, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 3970 [1973].
- (5) s.z.B.: O. Buchardt, C.L. Pedersen, U. Svanholm, A.M. Duffield und A.T. Balaban, *Act.Chem.Scand.*, 23, 3125 [1969]. - A.T. Balaban, W. Schroth und G. Fischer, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 10, S. 241, Academic Press, New York und London 1969.
- (6) Noch nicht in der Literatur beschriebene Pyrylium-Salze wurden nach Analogvorschriften dargestellt. Alle neuen, in dieser Mitteilung zitierten Pyrylium-Salze 6, 4H-1,2-Diazepine 7, 1,2-Diaza-bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene 8 und 6H-1,4-Diazepine 9 zeigten korrekte Molmassen und Werte bei der CHN-Analyse. IR-, UV-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind im Einklang mit den Strukturvorschlägen; nur strukturbeweisende Daten werden in dieser Kurzmitteilung beschrieben. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte der chemischen Verschiebung in ppm bezogen auf TMS.
- (7) Die Ausbeutesumme an Photoprodukten 8 und 9 sowie das Verhältnis 7:8:9 hängt stark von der Bestrahlungsart (s.photochemische Untersuchungen) und den Bestrahlungszeiten ab. Im Regelfall kann man durch Säulenchromatographie und präparative Dünnschichtchromatographie etwa 80-90 % an reinen Produkten abtrennen und isolieren. Photolysiert wurde bei präparativen Ansätzen im Regelfall in abs.Ether in Konzentrationen von 100 mg Edukt pro 100 ml Solvens.
- (8) Bei der Darstellung von 7d fiel auch das isomere 4-Methyl-3,5,7-triphenyl-4H-1,2-diazepin an.
- (9) D.J. Harris, M.T. Thomas, V. Snieckus, N. Friedman, K. Schaumburg, K.B. Tomer und O. Buchardt, *Can.J.Chemistry* 55, 56 [1977].
- (10) W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, *Tetrahedron Letters* 1969, 5171; Dissertation A. Steigel, Universität Regensburg 1971.
- (11) Über die temperaturabhängigen Spektren der Siebenringheterocyclen 7 und 9 wird in der ausführlichen Publikation berichtet. Ein von A. Padwa, L. Gehrlein und R.B. Kinnel, *J.Org.Chemistry* 40, 1683 [1975] als 2,4,5,7-Tetraphenyl-3,6-diazabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien bezeichnete Substanz (dort Nr. 14) scheint mit unserer strukturell gesicherten Verbindung 9a identisch.