

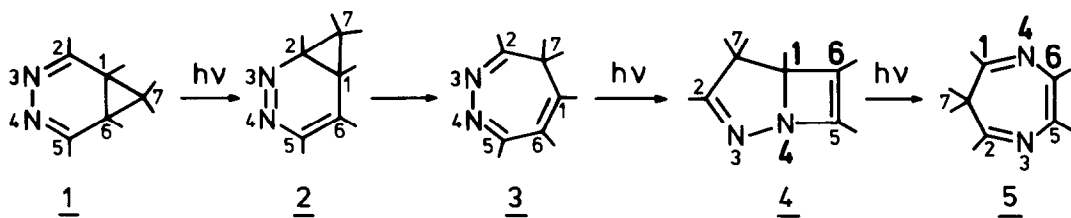
AZA-DI- π -METHAN-UMLAGERUNGEN

G. Reissenweber¹ 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 wir², daß bei der Photolyse von 3,4-Diazanorcaradienen 1 nach primärer WALK-Umlagerung^{3,4} 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-



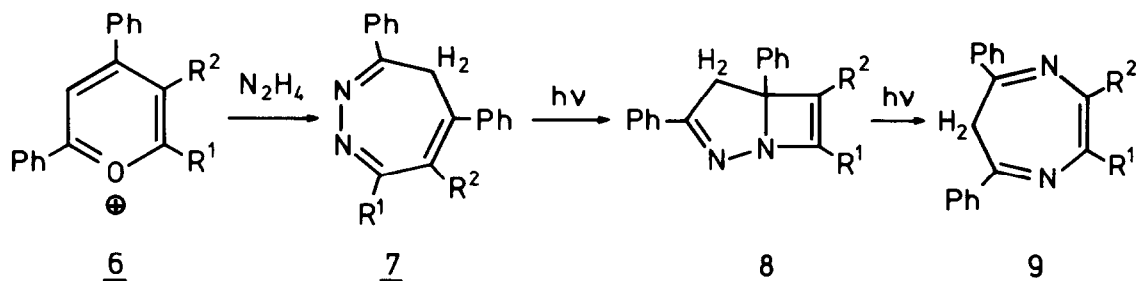
ben heute eine Reihe von Versuchen, welche insbesondere die Umlagerung des letzten Schrittes 4 \rightarrow 5, die Aza-di- π -methan-Umlagerung (formale Wanderung von N-4 in die C-1/C-6-Bindung^{*}) in 4) eindeutig beweisen und zeigen, daß die Photoreaktionen 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 nicht auf arylsubstituierte 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^{5,6}. 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 übergingen⁷.

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 ¹³C-NMR-Spektren und der Signalmultiplizität hervor. Ebenso belegend für die Konstitution von 9 ist die Tatsache, daß aus den

^{*}) 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 C₆H₅

	a	b	c	d	e	f
R ¹	C ₆ H ₅	p-Tolyl	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
R ²	C ₆ H ₅	p-Tolyl	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H

Alle synthetisierten 4H-1,2-Diazepine 7 zeigen im ¹H-NMR-Spektrum das typische AB-System der geminalen CH₂-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-CH₃-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-CH₃-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°C erfolgt Koaleszenz¹¹. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist vor allem das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom bei $\delta = 34.1$ – 37.3 , im off-resonance-Spektrum ein Triplet, charakteristisch. Die UV-Spektren (CH₃OH) 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 ¹H-NMR-Spektrum das temperaturunabhängige AB-System der CH₂-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 ¹³C-NMR-Spektren beweisen die Bicyclenstruktur für 8 durch zwei sp³-Kohlenstoffsignale zwischen $\delta = 39.3$ – 42.3 (off-resonance-Triplet), der Methylen-

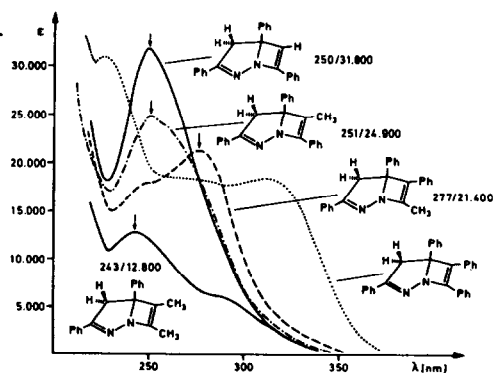


Abb.: UV-Spektren der Bicyclen 8a und 8e bis 8f

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°C beobachtet man Koaleszenz¹¹. (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 sp^3 -Kohlenstoff der 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 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 Mitarbeiter⁹ 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 (CH_3CN , 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 Piperylen 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 Piperylen, 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- π -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-Azepine¹⁰ in eine analoge Photoreaktionsfolge einzuschleusen, um den Geltungsbereich der photochemischen Hetero-di- π -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-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sind im Einklang mit den Strukturvorschlägen; nur strukturbeweisende Daten werden in dieser Kurzmitteilung beschrieben. ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃, ¹³C-NMR-Spektren in CD₂Cl₂, 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.