

ZUM MECHANISMUS DER THERMISCHEN UMWANDLUNG

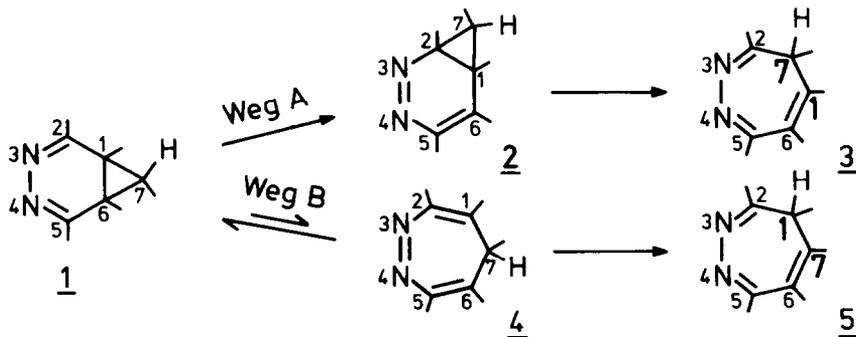
VON 3,4-DIAZANORCARADIENEN

H.D. Fühlhuber<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)

1.5-sigmatrope Umlagerungen im Norcaradien-System, die sogenannten WALK-Umlagerungen, sind wohl dokumentiert<sup>2</sup>; sie lassen sich sowohl thermisch als auch photochemisch durchführen und gehorchen den Symmetrieregeln von R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN<sup>3</sup>. Die Überführung von 3,4-Diazanorcaradienen in 4H-1,2-Diazepine läßt sich mechanistisch alternativ beschreiben, entweder als WALK-Umlagerung 1 → 2 mit anschließender Valenzisomerisierung 2 → 3 (Weg A) oder nach einleitender Valenzisomerisierung 1 ⇌ 4 abgeschlossen durch eine H-Verschiebung 4 → 5 zum thermodynamisch stabilsten 4H-Diazepin-Derivat<sup>\*</sup>) (Weg B).

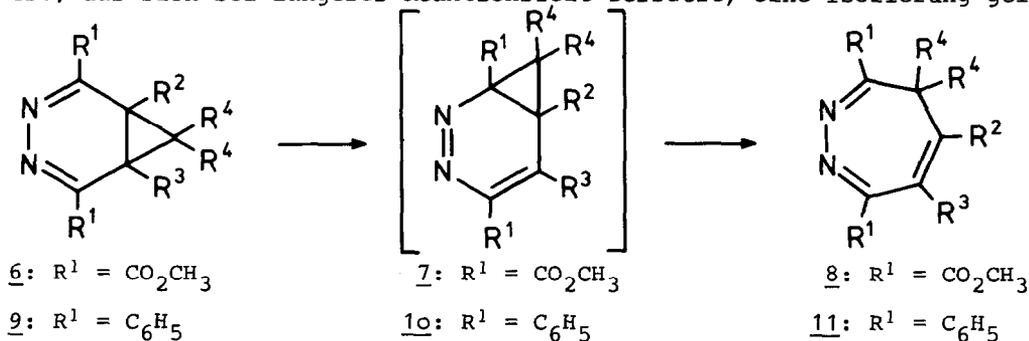


Die Umwandlung von 3,4-Diazanorcaradienen gelingt sowohl photochemisch<sup>4,5</sup> als auch thermisch<sup>5</sup>. Für die Photoreaktion kann man ausgehend von zwei Beispielen, für welche die Umlagerung der Kohlenstoffatome 7 und 1 in Formel 3 gesichert wurde, Weg A, den WALK-Mechanismus, durch Analogieschluß postulieren. Für die thermische Reaktion schien eine Reaktion nach Weg B möglich. Wir zeigen in dieser Mitteilung, daß die thermische Reaktion gleichfalls entsprechend Weg A erfolgen kann, daß die Überführung von 1 in 3 prinzipiell als Gleichgewichtsreaktion sowie regiospezifisch ablaufen kann.

Erhitzt man 6a in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub> oder Cl<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub>, so beobachtet man nach etwa zwei Stunden bei 125°C bei δ = 6.7 ppm (CDCl<sub>3</sub>) den linken Teil eines AB-Teilspektrums (J = 9 Hz), dessen B-Teil zu einem Multiplett aufgespalten ist (Zentrum

<sup>\*</sup>) Die Bezifferung in den Formeln 2-5 entspricht nicht den Regeln der systematischen Nomenklatur; sie leitet sich von Verbindung 1 ab und soll die unterschiedlichen Umlagerungswege A und B besser verdeutlichen.

etwa  $\delta = 6.2$  ppm). Diese olefinischen Protonen verschwinden bei längerem oder höherem Erhitzen wieder. Die nachstehend skizzierten Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß über die WALK-Umlagerung 6a  $\rightarrow$  7a ein thermolabiles 8a entstanden ist, das sich bei längerer Reaktionszeit zersetzt; eine Isolierung gelang nicht.



Schlüssel für 6 - 11

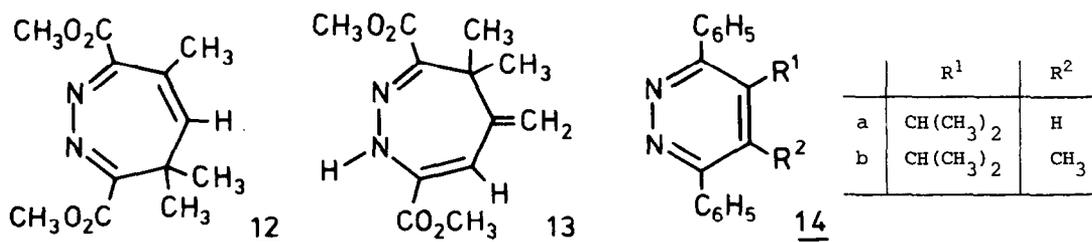
	$R^2$	$R^3$	$R^4$
a	H	H	H
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H
c	H	H	$\text{CH}_3$
d	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$

6b läßt sich leicht aus 3,6-Bis-[methoxycarbonyl]-1,2,4,5-tetrazin und 1,2-Diphenylcyclopropen in exothermer Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewinnen<sup>6</sup> (72 % Reinprodukt, Schmp. 172-174°C, <sup>1</sup>H-NMR: 10 H bei  $\delta \sim 7$ , m; 6 H bei  $\delta = 3.6$ , s; AB-System bei tiefer Temperatur bei  $\delta = 0.96$  und 3.6,  $J = 6.0$  Hz<sup>7</sup>, Koaleszenztemperatur 331°K). In Toluol unter Rückfluß wandelt sich, wie die Verfolgung mit NMR beweist, 6b in sauberer Reaktion in eine isomere Verbindung um, die zu 50 % gewonnen werden kann (Schmp. 177-178°C, <sup>1</sup>H-NMR: 10 H bei  $\delta \sim 7,1$ , m; je 3 H bei  $\delta = 3.73$  und 3.60, s; AB-System bei  $\delta = 2.38$  und 4.35,  $J = 12$  Hz). Wir ordnen diesem Isomeren die Konstitution 8b zu, entstanden durch WALK-Umlagerung 6b  $\rightarrow$  7b mit anschließender Valenzisomerisierung 7b  $\rightarrow$  8b. Neben dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist insbesondere das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) strukturbeweisend, das bei  $\delta = 34.7$  ein  $\text{sp}^3$ -C-Atom (off-resonance: d vom d) aufweist und außer den Carbonyl-C-Signalen bei  $\delta = 162.2$  und 164.5 im off-resonance-Spektrum fünf Singulett-Signale bei  $\delta = 135.9$ , 137.2, 140.9, 143.6 und 152.4 enthält, von denen vier den  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen des 4H-Diazepin-Derivats 8b zugeordnet werden können.

6c ist ebenfalls leicht durch (4+2)Cycloaddition von 3,6-Tetrazindiester an 3,3-Dimethylcyclopropen in Ether zugänglich<sup>8</sup>. Bei 145°C ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) verschwinden die typischen Signale des Edukts langsam, Signale eines Isomeren erscheinen, dem wir die Konstitution 8c zuordnen. Dieses läßt sich zu 65 % rein isolieren (Schmp. 69-70°C, <sup>1</sup>H-NMR: AB-System bei  $\delta = 6.7$  und 6.12,  $J = 10$  Hz, je ein H; je 3 H bei  $\delta = 3.97$  und 3.87, s; breites Singulett bei  $\delta = 1.2$ , 6 H, das bei tiefer Temperatur zu zwei flächengleichen Singulett mit  $\Delta\nu = 52$  Hz aufspaltet, <sup>13</sup>C-NMR: die geminalen Methylgruppen am  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff erscheinen bei  $\delta = 16.9$  und 26.2, dieser  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff bei  $\delta = 41.4$ ; im off-resonance-Spektrum spaltet ein breites Signal bei  $\delta = 119.1$  in ein Vierliniensignal auf, den

olefinischen Kohlenstoffatomen zugeordnet, welche Wasserstoffatome tragen; die Signale der nicht äquivalenten  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Funktionen erscheinen im erwarteten Bereich). Ausgehend von reinem 6c oder 8c läßt sich in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $135^\circ\text{C}$  ein Gleichgewicht  $\underline{6c} : \underline{8c} = 22 : 78$  ( $\pm 2\%$ ) einstellen (Analytik durch  $^1\text{H-NMR}$  und Flüssighochdruckchromatographie). Aus dem Gleichgewichtsgemisch wurden die reinen Verbindungen durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel wieder abgetrennt und durch ihre Massenspektren identifiziert. Die reversible Umwandlung  $\underline{6c} \rightleftharpoons \underline{8c}$  ist unseres Wissens der erste Fall einer reversiblen WALK-Umlagerung an 3,4-Diazanorcaradienen. Auch bei höherer Temperatur (bis  $195^\circ\text{C}$ ) und längeren Reaktionszeiten (bis 20 Stunden) war im wesentlichen nur das Gleichgewichtsgemisch  $\underline{6c} \rightleftharpoons \underline{8c}$  zu beobachten. Eine sigmatrope Wanderung des Dreirings zum Stickstoff des Diazanorcaradiens läßt sich somit unter unseren experimentellen Bedingungen nicht nachweisen.

6d läßt sich leicht aus 3,6-Bis-[methoxycarbonyl]-tetrazin und 1,3,3-Tri-methylcyclopropen in siedendem Acetonitril gewinnen (87 %, Schmp.  $115.5-116^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ : breites Singulett bei  $\delta = 3.92$ , 6 H;  $\delta = 2.43$ , 1 H, s;  $\delta = 1.52$ , 1.40 und 0.63, je 3 H, s; die Singulett-Signale bei  $\delta = 1.52$  und 0.63 koaleszieren bei höherer Temperatur<sup>7</sup>). Führt man die gleiche Umsetzung in siedendem n-Heptan durch, so isoliert man nach 90 Stunden zu 45 % ein Isomeres von 6d, das auch aus 6d direkt bei erhöhter Temperatur gewonnen werden kann. Diesem Isomeren kommt Struktur 8d zu ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.63$ , 1 H, q,  $J = 1.3$  Hz;  $\delta = 3.92$  und 3.83, je 3 H, s;  $\delta = 2.13$ , 3 H, d,  $J = 1.3$  Hz;  $\delta = 1.59$  und 0.7,



je 3 H, breite Singulett, bei höherer Temperatur Koaleszenz;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_5$ -Pyridin): Neben den zu erwartenden Signalen für die  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_3$ -Funktionen sind insbesondere strukturbeweisend im off-resonance-Spektrum das Singulett bei  $\delta = 44.6$  für den  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff, welcher die geminalen Methylgruppen trägt sowie ein Dublett bei  $\delta = 117.1$  für den das olefinische Proton tragenden  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff). Die Alternativstruktur 12 läßt sich dadurch ausschließen, daß 8d in Gegenwart von Säure in  $\text{CDCl}_3$  in 13 übergeht (23 %, Schmp.  $60-60.5^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ : zwei breite Singulett bei  $\delta = 8.5$  und 6.8, je 1 H, das Signal bei  $\delta = 8.5$  verschwindet auf Zusatz von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ;  $\delta = 5.13$ , 1 H, s;  $\delta = 4.97$ , 1 H, s;  $\delta = 3.90$  und 3.83, je 3 H, s;  $\delta = 1.43$ , 6 H, s;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): Neben den zu erwartenden Signalen für die  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind strukturbeweisend das Singulett bei  $\delta = 44.1$  für den quartären  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff, das Triplett bei  $\delta = 110.3$  der exo-Methylengruppe und das Dublett des ein olefinisches Proton tragenden  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffs bei  $\delta = 116.7$ ). Die säurekatalysierte Umwandlung von 8d in 13 ist reversibel; das Gleichgewicht liegt etwa zu 70 % bei 13. Die Tatsache, daß die thermische Reaktion von 6d ausschließlich 8d und nicht 12 liefert, die WALK-Umlagerung also regiospezifisch abläuft, kann sowohl durch eine kinetisch kontrollierte Reaktion als auch (unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei  $\underline{6c} \rightleftharpoons \underline{8c}$ ) durch einen thermodynamisch kontrollierten Reaktionsabschluß verstan-

den werden. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist zur Zeit noch nicht möglich.

Die entsprechenden Phenylderivate 9c und 9d sind wesentlich thermostabiler. Beim langsamen Erhitzen verändern sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bis etwa  $160^\circ$  nicht. Im Bereich der Valenzisomerisierung<sup>9</sup> findet langsam unter Bindungsbruch am Dreiring Aromatisierung zu 14a<sup>4</sup> bzw. 14b statt (66 %, Schmp.  $48-50^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.5$ , 10 H, m;  $\delta = 3.40$ , 1 H, sept.,  $J = 7.2$  Hz;  $\delta = 2.40$ , 3 H, s;  $\delta = 1.27$ , 6 H, d,  $J = 7.2$  Hz). Eine Isomerisierung zu 4H-Diazepinen 11 können wir im Bereich der Meßgenauigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht feststellen; sofern ein Gleichgewicht  $9 \rightleftharpoons 11$  besteht, muß es  $> 95$  % auf Seiten von 9 liegen. Unsere Befunde an 9c decken sich mit gleichen Ergebnissen von H.E. ZIMMERMAN und Mitarbeiter<sup>4</sup> und K. BURGER und Mitarbeiter<sup>10</sup>.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die thermische WALK-Umlagerung an Diazanorcaradienen und 4H-Diazepinen sind geplant<sup>11</sup>.

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

#### LITERATUR

- (1) Aus der geplanten Dissertation H.D. Fühlhuber, Universität Regensburg 1977.
- (2) Literaturübersicht bei F.G. Klärner, S. Yashah und M. Wette, Chem.Ber. 110, 107 [1977], dort weitere Literaturhinweise.
- (3) Zusammenfassung siehe A.P. Marchand und R.E. Lehr, Pericyclic Reactions, Academic Press, New York 1977.
- (4) H.E. Zimmerman und W. Eberbach, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3970 [1973].
- (5) H. Kolbinger, G. Reissenweber und J. Sauer, Tetrahedron Letters, 1976, 4321, dort weitere Literatur.
- (6) Alle isolierten Verbindungen zeigten bei der Elementaranalyse bzw. im Massenspektrum richtige CHN-Werte bzw. Molmassen. NMR-Daten, soweit nicht anders vermerkt, in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte in ppm bezogen auf TMS als innerer Standard.
- (7) Die isolierten Diazanorcaradiene 6 bzw. 9 und die 4H-Diazepine 8 zeigen temperaturabhängige NMR-Spektren infolge des bei höherer Temperatur raschen Austausches der Reste  $\text{R}^4$ ; über diese Ergebnisse wird in der vollen Publikation berichtet.
- (8) A. Steigel, J. Sauer, D.A. Kleier und G. Binsch, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2770 [1972].
- (9) Zusammenfassung bei G. Maier, Angew.Chem. 79, 446 [1967]; G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- (10) K. Burger und H. Schickaneder, Tetrahedron Letters 1976, 4255.
- (11) Nach Abschluß dieses Manuskripts kam uns die Dissertation R.M. White (University of Florida, 1972) zur Kenntnis, in der für die thermische Isomerisierung eines pentarylierten 3,4-Diazanorcaradiens eine WALK-Umlagerung wahrscheinlich gemacht wird. Wir danken Herrn Prof. V. Snieckus für diesen Hinweis.