

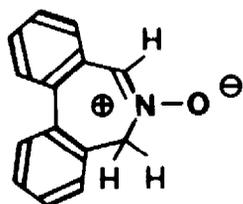
5H-DIBENZ [c,e] AZEPIN - N - OXID <sup>1)</sup>

- Cycloadditionsreaktionen mit N-Sulfinyl-arylsulfonsäureamiden -

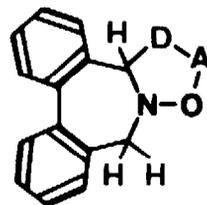
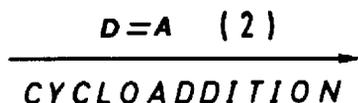
Richard K r e h e r und Harald M o r g e n s t e r n  
Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt  
D-6100 Darmstadt, Petersenstraße 22, Germany

The reaction of the cyclic nitron containing a central 7-membered ring with N-sulfinylarylsulfonamides has been investigated and the structure of the formed 6- and 7-membered rearrangement products elucidated.

Cyclische Nitrone sind interessante Modellverbindungen, um den sterischen Einfluß der Ringgröße auf die 1,3-dipolaren Eigenschaften <sup>3)</sup> zu studieren. Unter diesem Aspekt wurden Umsetzungen des 5H-Dibenz [c,e]azepin-N-oxids (1) <sup>4)</sup> mit 1,3-dipolarophilen Partnern (2) untersucht, die über eine polarisierte Mehrfachbindung verfügen. Cycloadditionsreaktionen mit N-Alkyl- und N-Aryl-maleinsäureimiden (Alkyl = Methyl und Ethyl bzw. Aryl = p-Methylphenyl und  $\alpha$ -Naphthyl) sowie mit Alkylisocyanaten und Alkylisothiocyanaten (Alkyl = Methyl und tert-Butyl) liefern stabile 1:1-Addukte (3); im Gegensatz dazu wird mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ein labiles 1:1-Addukt (3) erhalten.



(1)



(3)

Zu einem überraschenden Ergebnis führten Umsetzungen mit N-Sulfinyl-arylsulfonsäureamiden (4) <sup>5)</sup>. Das monomere 7-gliedrige Nitron (1) reagiert bereits bei Raumtemperatur mit dem kumulierten System des Dipolarophils (4). Der Bildung des 1:1-Cycloaddukts (5) schließt sich offensichtlich eine SO<sub>2</sub>-Eliminierung an. Durch 1,2-Wasserstoff-Verschiebung vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zum Heteroatom entstehen auf der einen Seite unter Ringerhaltung 7-(Arylsulfimido)-6,7-dihydro-5H-dibenz [c,e]azepine (6).

Auf der anderen Seite werden durch 1,2-Verschiebung eines flankierenden Phenylrestes unter Ringverengung N-Arylsulfonyl-C-[N-5,6-dihydrophenanthridino]-formamide (7) gebildet. Die Struktur der Umwandlungsprodukte wird aus den analytischen und spektroskopischen Befunden abgeleitet und durch unabhängige chemische Synthese gesichert.

Die isomeren Reaktionsprodukte (6) und (7) bilden ein Gemisch mit relativ scharfem Schmelzpunkt <sup>4)</sup> und lassen sich nicht durch fraktionierte Kristallisation (Ethanol oder Dichlormethan) trennen. Beim Umkristallisieren aus Ethanol schließen die substituierten 6,7-Dihydro-5H-dibenz[c,e]azepine (6) Kristallethanol (ca. 2/3 Mol) ein, das erst bei intensivem Trocknen (100 °C/i. Hochvakuum) abgegeben wird. Die Isomerentrennung gelingt durch mehrfache chromatographische Aufarbeitung des kristallinen Rohprodukts (vgl. Tab. 1).

Im Fall der Azepin-Derivate (6) ist das strukturierte 2H-Signal ( $\tau = 5.70-6.02$ , d,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ) ebenso wie das unstrukturierte 1H-Signal ( $\tau = 0.45-0.85$ , NH) besonders aufschlußreich. Nach dem H/D-Austausch am Heteroatom in Deuteriumoxid wird ein 2H-Singulett ( $\tau = 5.80$ ) für die cyclische Methylengruppe registriert. Die Zuordnung wird durch einen Vergleich mit dem 6,7-Dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin-7-on ( $\tau = 5.82-6.27$ , dd) gestützt. Für ein Gleichgewicht zwischen den tautomeren Formen mit exo-cyclischer oder endo-cyclischer CN-Doppelbindung gibt es keine Hinweise.

Zum definitiven Strukturbeweis wird das 7-gliedrige 6,7-Dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin-7-on <sup>6)</sup> mit den korrespondierenden Arylsulfonsäureamiden in Gegenwart von Oxalylchlorid umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung sind die 7-[Arylsulfimido]-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepine (6) mit Ausbeuten um 20 % isolierbar. Die elektrophile Aktivierung des 7-gliedrigen Carbonsäureamids mit Oxalylchlorid wird offensichtlich durch Konkurrenzreaktionen begleitet.

Tabelle 1: Reaktionsprodukte der Umsetzungen von 5H-Dibenz[c,e]azepin-N-oxid (1) mit N-Sulfinyl-arylsulfonsäureamiden in absol. Benzol bei Raumtemp.

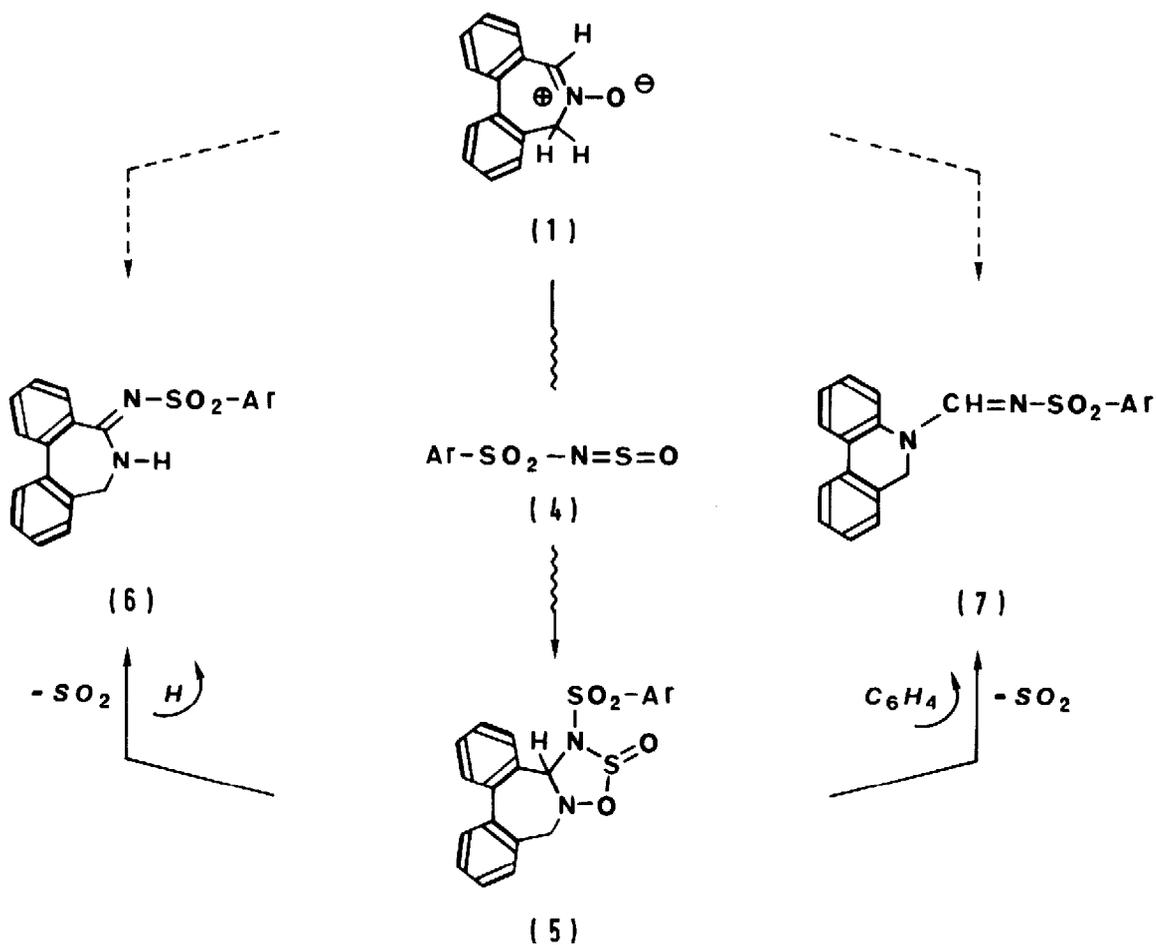
Das Isomerenverhältnis kann unmittelbar <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch mehrfache Integration von Bezugssignalen bestimmt werden. Für die Bildungsrate der isomeren Azepin- und Phenanthridin-Derivate (6) und (7) wird ein Verhältnis von 4:3 ermittelt.

7-(p-Toluolsulfimido)-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (6a): Schmp. 176.5 °C (Ethanol); Molmasse 362 (massenspektrometrisch).- <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 0.47-0.84$  (s, breit, 1H, NH), 1.97-2.89 (m, 12H, CH-aromat.), 5.78-6.01 (2d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 3$  Hz,  $\Delta\tau = 6$  Hz), 7.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

N-(p-Toluolsulfonyl)-N-(5,6-dihydro-phenanthridino)-formamidin (7a): Schmp. 177-178 °C (Ethanol); Molmasse 362 (massenspektrometrisch).- <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.30$  (s, 1H, N-CH=N), 1.91-2.89 (m, 12H, CH-aromat.), 5.03 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

7-(p-Chlorbenzolsulfimido)-6,7-dihydro-5H-dibenz[*c,e*]azepin (6b): Schmp. 186-186.5 °C (Ethanol); Molmasse 382 (massenspektrometrisch).-  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 0.45-0.85$  (s, breit, 1H, NH), 1.88-2.83 (m, 12H, CH-aromat.), 5.72-6.02 (2d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 3$  Hz,  $\Delta\tau = 6$  Hz).-

N-(p-Chlorbenzolsulfonyl)-N-(5,6-dihydro-phenanthridino)-formamidin (7b): Schmp. 191.5-192 °C (Ethanol); Molmasse 382 (massenspektrometrisch).-  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.37$  (s, 1H, N-CH=N), 1.92-3.12 (m, 12H, CH-aromat.), 4.98 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).



Im Fall der Phenanthridin-Derivate (2) ist das 2H-Singulett ( $\tau = 4.98-5.03$ ) für die cyclische Methylengruppe und das  $^1\text{H}$ -Singulett ( $\tau = 1.30-1.37$ ) für die exocyclische Methingruppe besonders beweiskräftig. Zur unabhängigen Synthese wurde das N-Formyl-5,6-dihydrophenanthridin <sup>6)</sup> mit den korrespondierenden Arylsulfonsäureamiden (Aryl = p-Methylphenyl und p-Chlorphenyl) in Gegenwart von Thionylchlorid umgesetzt. Nach diesem Verfahren gelingt die unabhängige Darstellung der N-Arylsulfonyl-C-[N-5,6-dihydrophenanthridino]-formamide (2) mit ausgezeichneten Ausbeuten.

Nach diesen Resultaten zeigt das 5H-Dibenz[c,e]azepin-N-oxid als 7-gliedriges Nitron ein anderes Verhalten als die von TSUGE et al. <sup>7)</sup> untersuchten 5-gliedrigen  $\Delta^1$ -Pyrrolin-N-oxide gegenüber N-Sulfinylarylaminen. Parallelen bestehen zur Reaktionsweise von C,N-Diaryl-nitronen <sup>8)</sup>, die mit N-Sulfinyl-benzolsulfonsäureamid unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung und Aryl-Wanderung Formamide bilden. Methodische Untersuchungen sollen klären, ob für das differenzierte Verhalten vorwiegend elektronische oder sterische Faktoren bestimmend sind.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- 1) Reaktionen von cyclischen Aminoxiden und Nitronen mit aktivierten Methylengruppen; 7.Mitteilung.- 6.Mitteilung <sup>2)</sup>.
- 2) R. Kreher und H. Pawelczyk, Z. Naturforsch. 31 b, 599 (1976).
- 3) Übersichten: 3a) D.St.C. Black, R.F. Crozier und V.C. Davis, Synthesis 1975, 205 ff; 3b) H. Stamm, in Methodicum Chemicum (Hrsg.: F. Korte und F. Zymalkowski), Bd. 6, S. 341 ff, Thieme Verlag Stuttgart, Academic Press New York 1974; 3c) W. Rundel, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) Bd. 10/4, S. 309 ff, Thieme Verlag Stuttgart, 1968; 3d) G.R. Delpierre und M. Lanthen, Quart. Rev. 19, 329 (1965); 3e) J. Hamer und A. Macaluso, Chem. Rev. 64, 473 ff (1964).
- 4) R. Kreher und H. Pawelczyk, Z. Naturforsch. 29 b, 425 (1974).
- 5) a) G. Kresze und W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967); Int. Ed. Engl. 6, 149 (1967).- b) G. Kresze und W. Wucherpfennig, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie (Hrsg.: W. Foerst), Bd. 5, S. 107, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1967.
- 6) H. Morgenstern, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1978.
- 7) O. Tsuge, M. Tashiro und S. Mataka, Tetrahedron Lett. 1968, 3877.
- 8) a) B.P. Stark und M.H.G. Ratcliffe, J. Chem. Soc. 1964, 2640.- b) R. Albrecht und G. Kresze, Chem. Ber. 98, 1205 (1965).

(Received in Germany 25 February 1980)