

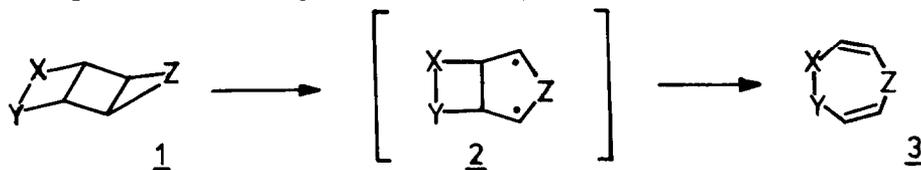
DIHYDRODIAZEPINE AUS VALENZISOMEREN DIAZATRICYCLO[3.2.0.0<sup>2,4</sup>]HEPTANEN<sup>1)</sup>

Hans-Dieter Martin\*, Hans Höchstetter und Alois Steigel

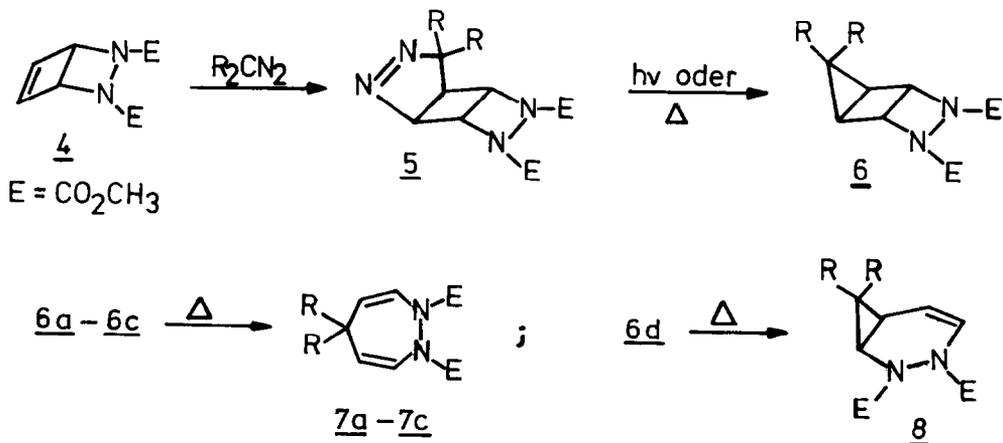
Institut für Organische Chemie I der Universität, Universitätsstr. 1,  
 D-4000 Düsseldorf

Cycloaddition of diazoalkanes to diazabicyclo[2.2.0]hexenes and subsequent extrusion of nitrogen afford diazatricyclo[3.2.0.0<sup>2,4</sup>]heptanes that are easily valence isomerized to novel dihydrodiazepines.

Der Aufbau heterocyclischer Siebenringe nach dem Schema 4+3 → 7 läßt sich durch Cycloaddition von 1,3-Dipolen an Cyclobutene und geeignete Transformation der bicyclischen Primäraddukte realisieren<sup>2)</sup>. Die dabei intermediär auftretenden reaktiven Zwischenstufen (analog zu 2) sollten prinzipiell auch aus Heterotricycloheptanen 1 zugänglich sein, entsprechend Erfahrungen in der carbocyclischen Reihe<sup>3)</sup>:



Wir berichten hier über die Synthese neuartiger Dihydrodiazepine des Typs 7. Derartige 2,5-Dihydro-1,2(1H)diazepine sind unseres Wissens noch nicht erhalten worden, z.B. ergibt die NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 1-Acyl-1,2(1H)diazepinen nur 2,3-Dihydroderivate<sup>4)</sup>. Die Addition von Diazoalkanen an 4<sup>5)</sup> liefert die Pyrazoline 5. Durch Photo- oder Thermolyse erhält man die tricyclischen Hausane 6. Erhitzen von 6a-6c führt zu 7a-7c. Aus 6d entsteht, vermutlich durch Spaltung einer äußeren Dreiringbindung, 8.



Verbindung	NMR (t°C) $\delta$ (ppm) in CDCl <sub>3</sub>	Synthese-Bedingungen (hv/ $\Delta$ , Solv., Ausb.)
<u>6a</u> , R= H	<sup>13</sup> C(30): 8.63, 20.17, 53.31, 66.63, 159.96	320nm, CH <sub>3</sub> CN, 50%
<u>6b</u> , R= CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C(30): 14.63, 21.36, 23.60, 32.08, 53.21, 64.73, 160.12	320nm, CH <sub>3</sub> CN, 50%
<u>6c</u> , R= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H(30): 3.10, 3.90, 4.30, 7.10-7.60	110°C, Toluol, 95%
<u>6d</u> , R,R=Fluorenyliden	<sup>1</sup> H(30): 3.25, 3.90, 5.28, 6.85-8.00	80°C, Toluol, 95%
<u>7a</u> , R= H	<sup>13</sup> C(60): 27.33, 53.48, 117.10, 129.04, 153.58	150°C, C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> , 80%
<u>7b</u> , R= CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C(60): 31.60, 38.12, 53.42, 125.60, 127.00, 153.35	110°C, Toluol, 95%
<u>7c</u> , R= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<sup>13</sup> C(60): 53.38, 55.52, 126.46, 126.55, 127.69, 128.18, 128.44, 147.12, 153.00	138°C, Xylol, 95%
<u>8</u> , R,R=Fluorenyliden	<sup>13</sup> C(30): 27.45, 39.49, 40.79, 53.85, 52.61, 106.49, 118.14, 119.70, 119.90, 122.52, 126.32, 126.62, 126.74, 127.02, 129.42, 139.18, 140.10, 141.04, 144.85, 152.67, 154.67	110°C, Toluol, 95%

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- 1) Kleine und mittlere Ringe: 46.Mitteil., 45.Mitteil.: H.-D.Martin, R.Iden, F.J.Mais, G.Kleefeld, A.Steigel, B.Fuhr, O.Rümmele, A.Oftring und E.Schwichtenberg, Tetrahedron Lett., im Druck.
- 2) H.-D.Martin, M.Hekman, Angew. Chem. 84, 995 (1972); Int.Ed.Engl. 11, 926 (1972).
- 3) W.R.Roth, F.-G.Klärner, W.Grimme, H.G.Köser, R.Busch, B.Muskulus, R.Breuckmann, B.P.Scholz und H.G.Lennartz, Chem. Ber. 116, 2717 (1983).
- 4) T.Tsuchiya, V.Snieckus, Can.J.Chem. 53, 519 (1975).
- 5) L.J.Altmann, M.F.Semmelhack, R.B.Hornby, J.C.Vederas, J.Chem.Soc., Chem. Commun., 1968, 686.
- 6) Für alle in der Tabelle beschriebenen Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen sowie Molmassen erhalten. Schmp. 6a: 110°C, 6c: 203°C, 6d: 196 °C, 7b: 80°C.

(Received in Germany 24 October 1983)