

AZA-DI- π -METHAN-UMLAGERUNGEN ?

U. Demlehner ¹⁾ und J. Sauer *

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West Germany)

H. Nöth *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2 (West Germany)

H. J. Lindner *

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 15, D-6100 Darmstadt (West Germany)

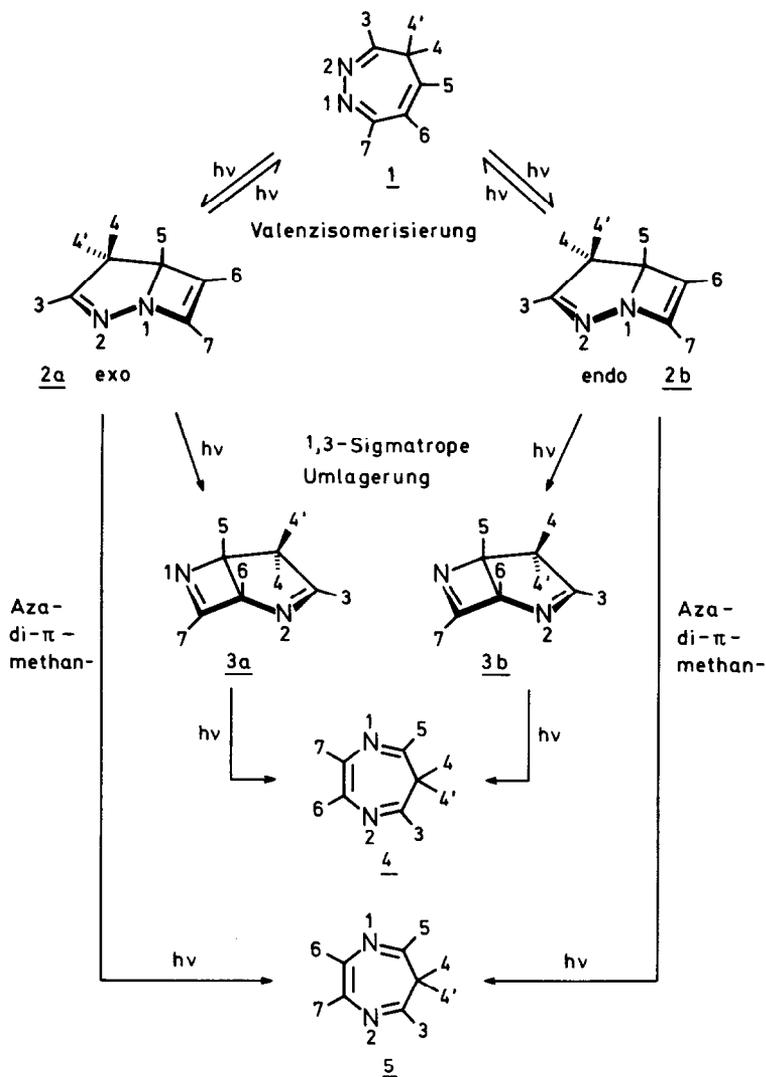
Summary: 2,6-Diazabicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dienes 3 are isolated as intermediates in the photo-transformation of 4H-1,2-diazepines 1 to 6H-1,4-diazepines 4/5.**)

4H-1,2-Diazepine 1 kann man bei Bestrahlung über 1,2-Diazabicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene 2 in 6H-1,4-Diazepine 5 überführen; die Photoumlagerung läßt sich als Aza-di- π -methan-Umlagerung formulieren ²⁾. Alle von uns früher untersuchten Derivate von 2 gingen entsprechend dem Substitutionsmuster der Liganden 3-7 in 1,4-Diazepine 5 über. Die von uns gewählten Beispiele lassen jedoch auch eine alternative mechanistische Deutung zu, bei der ausgehend von den 1,2-Diazabicyclen 2 in einer photochemisch erlaubten 1,3-sigmatropen suprafacialen Reaktion primär die isomeren Bicyclen 3 entstehen, welche einer Valenzisomerisierung zu 4 unterliegen; mit den von uns gewählten Substituenten in 3- bis 7-Position ²⁾ war eine Unterscheidung zwischen den beiden Mechanismen prinzipiell nicht möglich. Durch geeignete Substitution in Positionen 3-7 lassen sich jedoch die mechanistischen Alternativen unterscheiden.

Wir berichten weitere Einzelheiten zur Valenzisomerisierung $1 \rightleftharpoons 2$ und über die Isolierung von Diazabicyclen 3 als Zwischenprodukte, die bei Bestrahlung in 4/5 übergehen.

Die Bestrahlung von 3,4,5,6,7-Pentaphenyl-4H-1,2-diazepin 1 (3-7 = C₆H₅, 4' = H) liefert ein Gemisch der stereoisomeren 1,2-Diazabicyclen 2, das exo-Isomere 2a mit Substituent 4 in exo-Position und das endo-Isomere 2b. Das Verhältnis 2a:2b ist stark von den Bestrahlungsbedingungen abhängig, die direkte Bestrahlung ohne Sensibilisatoren bzw. in Gegenwart von Quenchern (COT, O₂) liefert überwiegend das exo-Isomere 2a, dagegen wird bei Sensibilisierung das endo-Isomere 2b bevorzugt. Mit Hilfe der HPLC lassen sich Bruttoumsatzkurven bestimmen, aus deren Anfangssteigungen für die Bildung von 2a und 2b in 1. Näherung das Verhältnis der Bildungsquantenausbeuten dieser beiden Stereoisomeren ablesbar ist. In Abb. 1 ist lg ϕ (endo/exo) gegen die Triplettenergien der verwendeten Zusätze aufgetragen; es läßt sich daraus ablesen, daß 1 (3-7 = C₆H₅, 4' = H) einen Triplettzustand von ca. 53 kcal/mol besitzen muß. Eine Erklärung für eine bevorzugte Bildung des endo-Isomeren bei Sensibilisation böte die Annahme einer cis-trans-Isomerisierung von 1 an der C5-C6-Doppelbindung; dieses Stereoisomere könnte thermisch einer anderen Konrotation unterliegen als das S₁-angeregte Molekül mit cis, cis, cis-Konfiguration. Beispiele für solche Isomerisierungen sind in der Literatur bekannt ³⁾.

Die direkte Überführung von 2a und 2b in 5 gelingt photochemisch glatt mit Hilfe von Sensibilisatoren (E_T > 64 [kcal/mol]). Bestrahlt man dagegen unter Verwendung von Filtern $\lambda > 320$ nm in



Gegenwart von Piperylen in Benzol so gehen 2a und 2b in sehr sauberen Reaktionen in isomere Verbindungen über, die durch Röntgenstrukturanalyse ⁸⁾ (Ortep-Plots: Abb. 2a und 2b) von Einkristallen als 2,6-Diazabicyclen 3a und 3b erkannt wurden; die Reaktion verläuft stereospezifisch als 1,3-sigmatrope Reaktion. Die kurzwelligen UV-Absorptionen von 3a/3b (in Hexan) 3a : $\log \epsilon_{250} = 4.653$; 3b : $\log \epsilon_{249} = 4.507$) sind dafür verantwortlich, daß bei Verwendung der Filter ($\lambda > 320$ nm) eine weitere Photoanregung von 3a/3b unter Bildung von 4/5 unter den von uns gewählten Bedingungen unterbleibt. 3a und 3b können in einer sensibilisierten Reaktion (Triplet-Anregungsenergie von 3a/3b ca. 48-52 [kcal/mol]) in Pentaphenyl-1,4-diazepin 4 = 5 überführt werden. Die Bicyclen 3a und 3b sind gegenüber Säuren und Basen empfindlich und gehen in 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol

über. Der Mechanismus dieser katalysierten (2+2)-Cycloreversionen wird zur Zeit untersucht.

Damit ist erstmals nachgewiesen, daß die Photoreaktion der 1,2-Diazepine 1 zu 1,4-Diazepinen über den Weg 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 verlaufen kann. Darauf deutet auch der experimentelle Befund, daß 3,7-Dimethyl-4,5,6-triphenyl-4H-1,2-diazepin 1 (3,7 = CH₃; 4-6 = C₆H₅, 4' = H) bei Bestrahlung ²⁾ das 2,5-Dimethyl-3,6,7-triphenylisomere 4 und nicht das Strukturisomere 5 liefert (Abb. 3: Ortep-Plot ⁸⁾ für diese Verbindung).

Unsere weiteren Untersuchungen haben zum Ziel, an geeignet substituierten Heterocyclen 1 nachzuweisen, ob

1. der Photoreaktionsweg 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 der einzige und ausschließliche ist,
2. die mechanistische Alternative 1 \rightarrow 2 \rightarrow 5 möglicherweise in Abhängigkeit vom Substitutionstyp von 1 und seinem Anregungszustand parallel zum ersten Reaktionsweg besprochen werden kann.

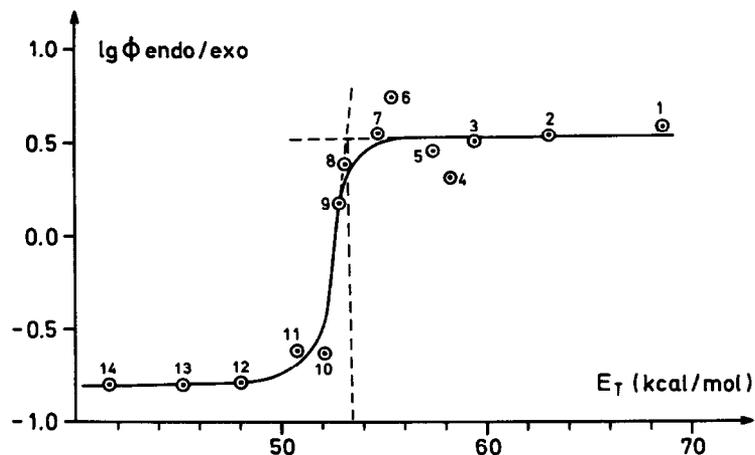


Abb. 1: Auftragung $\lg \phi$ (endo/exo) gegen die Triplettenenergie der verwendeten Sensibilisatoren (s. Lit. 6)

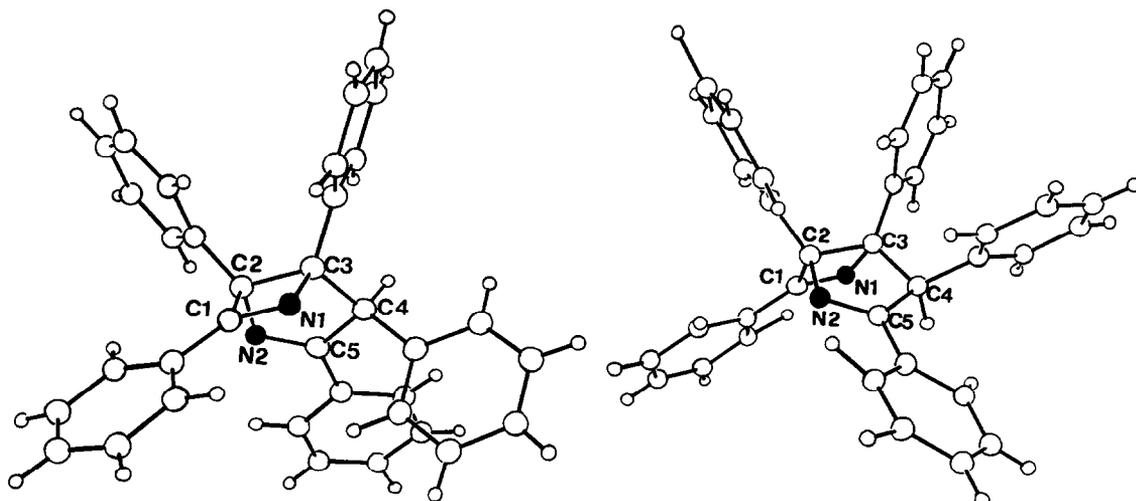


Abb. 2a: Ortep-Plott für den endo-Bicyclus 3a ⁷⁾ Abb. 2b: Ortep-Plot für den exo-Bicyclus 3b ⁷⁾

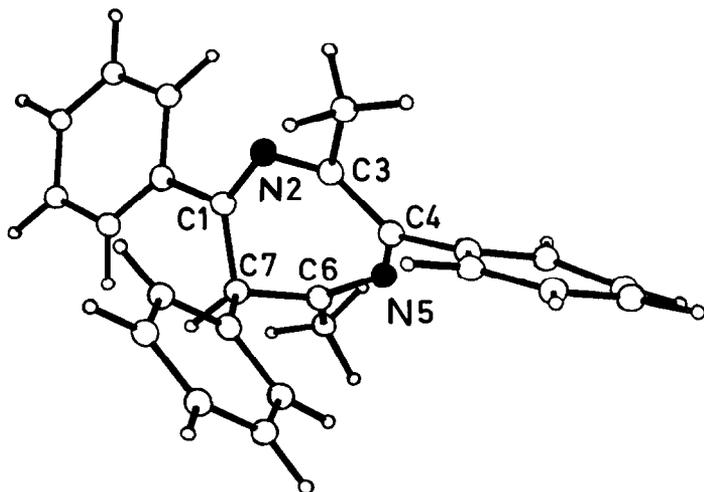


Abb. 3: Ortep-Plot für Dimethyl-triphenyl-6H-1,4-diazepin 4 ⁷⁾

Daß Aza-di- π -methan-Umlagerungen im Prinzip möglich sind, wurde jüngst von Armesto ⁴⁾ und Mitarbeitern an offenkettigen Systemen nachgewiesen. Über eine der Umwandlung $2 \rightarrow 3$ analoge Photoreaktion schwefelhaltiger Bicyclen berichteten kürzlich Hofmann und Mitarbeiter ⁵⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für großzügige Sachspenden.

**) Im Formelschema und im Text wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine konsequente Verwendung der systematischen Nomenklatur verzichtet, um das Schicksal der Substituenten bei den verschiedenen Umlagerungsschritten besser verfolgen zu können.

L I T E R A T U R

1) Diplomarbeit und geplante Dissertation U. Demlehner, Universität Regensburg 1982 und 1984; 2) G. Reissenweber und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1977, 4389; H. Kolbinger, G. Reissenweber und J. Sauer, ebenda 1976, 4321; 3) S.z.B. R.S.H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 89, 112 [1967], L. L. Barber, O.L. Chapman, J.D. Lassila, ebenda 91, 531 [1969]; K.J. Schuster, D.L. Blythin, J. Org. Chem. 35, 3190 [1970]; T.H. Koch, D.A. Brown, ebenda 36, 1934 [1971]; 4) D. Armesto, J. Antonio, F. Martín, R. Perey-Ossorio, Tetrahedron Lett. 1982, 2149; 5) H. Hofmann, R. Heidrich, Z. Naturforsch. 37b, 1344 [1982]; 6) Verwendete Sensibilisatoren: 1 = Benzophenon; 2 = MICHLERs Keton; 3 = 4-Phenylbenzophenon; 4 = 9-Acetylphenanthren; 5 = 1-Benzoylnaphthalin; 6 = Coronen; 7 = 1-Nitronaphthalin; 8 = 9-Fluorenon, 10 = 1,2,5,6-Dibenzanthracen; 11 = 1,2,3,4-Dibenzanthracen; 12 = Pyren; 13 = Acridin; 14 = 9,10-Diphenylanthracen; 7) die Beschriftung in den Abb. 2a, 2b und 3 beziehen sich auf die Daten der unter Lit 8) aufgeführten Röntgenstrukturanalysen; 8) die Daten der Strukturanalysen sind hinterlegt im Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Hier werden nur ausgewählte Strukturdaten wiedergegeben:

Verbindung 3a: $C_{35}H_{26}N_2 \cdot CH_2Cl_2$, Molmasse 559.5; Kristallgröße $0.25 \times 0.2 \times 0.4$ mm; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$; $a = 15.586(3)$, $b = 9.901(2)$, $c = 19.662(3)$ Å; $\beta = 100.87(2)^\circ$; $V = 2979.7(9)$ Å³. - MoK_{α} -Scan, Datensammlung: $2.5 < 2\theta < 45^\circ$, variable Meßgeschwindigkeit, 4163 gemessene Reflexe, 3148 symmetrieunabhängig, davon 2780 mit $I > 2.5 \sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome anisotrop, H mit fixiertem $U_i = 0.05$. 445 verfeinerte Parameter. Konvergenz bei $R = 0.056$.

Verbindung 3b: $C_{35}H_{26}N_2$, Molmasse 474.6, Kristallgröße: $0.3 \times 0.15 \times 0.7$ mm; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$; $a = 19.164(12)$, $b = 6.752(9)$, $c = 21.481(16)$ Å; $\beta = 108.04(5)^\circ$, $V = 2642.8$ Å³. - MoK_{α} -Scan, Datensammlung: $2.5^\circ < 2\theta < 40^\circ$; variable Meßgeschwindigkeit, 2870 gemessene Reflexe, 1800 symmetrieunabhängig. Strukturlösung mit direkten Methoden. Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome anisotrop, H mit fixiertem U_i . 412 verfeinerte Parameter. $R = 0.110$.

Ausgewählte Bindungslängen in Å (jeweils zuerst für 3b, dann 3a):

H1-C1 1.311(9), 1.299(5); H1-C3 1.525(9), 1.506(4); C1-C2 1.484(10), 1.529(5); C2-N2 1.481(9), 1.467(4); N2-C5 1.306(9), 1.281(5); C5-C4 1.543(10), 1.537(5); C4-C3 1.541(11), 1.560(5); C3-C2 1.603(10), 1.601(5); C4-H4 0.92(6), 0.93(3)

Ausgewählte Bindungswinkel in Grad: C1-N1-C3 91.2(6), 91.8(3); C1-C2-C3 82.2(5), 80.3(3); C1-C2-N2 112.9(5), 110.8(3); C3-C2-N2 107.8(6), 107.1(3); C2-N2-C5 108.7(6), 110.5(3); N2-C5-C4 116.7(6), 116.5(3); C5-C4-C3 102.7(6), 102.1(3);

C5-C4-H4 95.7(34), 104.2(14); N1-C3-C4 108.7(6), 112.1(3); N1-C3-C2 86.5(5), 88.3(3); C2-C3-C4 103.9(5), 103.4(2). Die Normalen zu den Ausgleichsebenen durch den Vier- und Fünfring schließen einen Winkel von 109.8 bzw. 109.5° ein.

Verbindung 4: $C_{25}H_{22}N_2$, Molmasse 350.4, $a = b = c = 20.15(5)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 117.58(5)^\circ$, Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z = 6$; 709 beobachtete symmetrieunabhängige Reflexe; isotrope Verfeinerung, $R = 0.125$.

Ausgewählte Bindungslängen in Å für 4: C1-N2 1.24(2), N2-C3 1.36(2), C3-C4 1.40(2), C4-N5 1.43(2), N5-C6 1.24(2), C6-C7 1.46(2), C1-C7 1.51(2).

Ausgewählte Bindungswinkel in Grad für 4: N2-C1-C7 123(2), C1-N2-C3 124(1), N2-C3-C4 127(2), C3-C4-N5 119(2), C1-C7-C6 101(1), N5-C6-C7 125(2), C1-N2-C3 124(1).

Strukturwinkel: Ebene (C1, C7, C6)/Ebene (C1, N2, N5, C6) 53°

Ebene (N2, C3, C4, N5)/Ebene (C1, N2, N5, C6) 33°

(Received in Germany 6 August 1984)