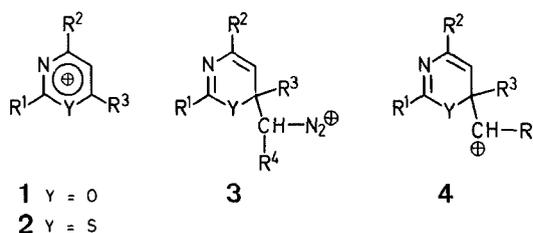


In diesem Zusammenhang interessierte die Umsetzung von **1** und **2** mit Diazoalkanen aus zwei Gründen. (1) Von den weniger nukleophilen Diazoalkanen kann eine hohe Reaktionsselektivität erwartet werden; infolge der irreversiblen Stickstoff-Abspaltung aus dem Addukt **3** zur Zwischenstufe **4** sollte jedoch der Einfluß von reversiblen Folgereaktionen auf die Produktbildung beseitigt sein. (2) Die Zwischenstufen **4** führen unter Ringerweiterung möglicherweise zu einer einfachen Synthese von nichthydrierten Oxazepinen und Thiazepinen<sup>4</sup>; eine solche Insertionsreaktion wurde zumindest bei einigen Pyryliumsalz-Derivaten beobachtet<sup>5</sup>. Da die Zwischenstufe **4** jedoch zu verschiedenen ringerweiterten Produkten führen kann und dasselbe auch für den Angriff an C-2 und C-4 von **1** und **2** gilt, sind die Siebenringe **5–10** mögliche Reaktionsprodukte<sup>6</sup>.



Die Verbindungen **1**<sup>7</sup> und **2**<sup>7</sup> wurden als Perchlorat-Salze mit einem Überschuß Diazoessigsäure-äthylester in Acetonitril umgesetzt. Dabei wurden neben wechselnden Mengen Hydrolyseprodukten von **1** und **2**<sup>8</sup> jeweils nur eine einzige Verbindung erhalten, die nach Analyse und spektroskopischen Eigenschaften die Struktur von Oxazepinen bzw. Thiazepinen **9** besaß (Tabelle 1). Zur Ausbeuteverbesserung wurde der Reaktionsansatz mit der halben äquivalenten Menge Äthyl-diisopropylamin versetzt.

Die Struktur **9** der Reaktionsprodukte wird durch spektroskopische Befunde gestützt (Tabelle 2). Durch Variation der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> mit Phenyl und *p*-Chlorophenyl ließen sich massenspektroskopisch die Strukturen **5–7** und **10** ausschließen, da das gleichzeitige Auftreten von *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CY und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CY (Y = O, S) bei **9b**, **d**, **f** und **h**, die Abspaltung von *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN bei **9b**, **f**, bzw. die Abspaltung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CN bei **9d**, **g** und **h** und die gleichzeitige Fragmentierung in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CY (Y = O, S) bei **9d**, **h** nicht mit diesen Strukturen vereinbar ist. Die starke Tieffeld-Verschiebung des H<sup>a</sup>-N.M.R.-Signals ist nicht mit **5–8** und die niedere Frequenz der Estercarbonyl-Schwingung ist insbesondere nicht mit **8** in Einklang zu bringen. Alle diese Daten sind jedoch mit einem Angriff des Diazoessigsäureesters an C-6 von **1** und **2** unter Bildung der heterocyclischen 8π-Systeme **9** vereinbar. Die U.V.-Spektren von **9a–h** sprechen gegen eine Valenzisomerisierung zu einer bicyclischen Form<sup>9</sup>.

### Synthese von 1,3-Oxazepinen und 1,3-Thiazepinen<sup>1</sup>. Heterocyclische 8π-Systeme; Teil IV

Richard R. SCHMIDT und Gerhard BERGER

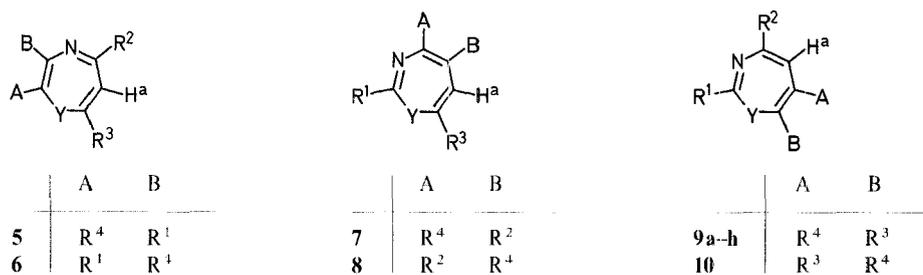
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung  
 Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Bei den ambivalenten 1<sup>⊕</sup>-1,3-Oxazinium-Salzen (**1**) und 1<sup>⊕</sup>-1,3-Thiazinium-Salzen (**2**) erfolgt der produktbestimmende Angriff nukleophiler Reaktionspartner, entgegen theoretischen Voraussagen, bevorzugt an C-6<sup>2</sup>. An diese Reaktion schließen sich im allgemeinen Ringöffnungen und Recyclisierungen an<sup>2</sup>.

#### 6-Äthoxycarbonyl-2,4,6-triphenyl-1,3-oxazepin (**9a**):

Zu einer Lösung von 2,4,6-Triphenyl-1<sup>⊕</sup>-1,3-oxazinium-perchlorat (3.06 g, 7.5 mmol) in absolutem Acetonitril (100 ml) gibt man unter Rühren Diazoessigsäure-äthylester (1.80 ml, 17.2 mmol) und danach Äthyl-diisopropylamin (0.64 ml, 3.75 mmol). Nach ~ 30 min hat sich die äquivalente Menge Stickstoff entwickelt. Man rührt das Gemisch noch 15 h, wobei weiterer Stickstoff entwickelt wird, gibt dann Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, eingengt, und das Substanzgemisch mit Benzol an Kieselgel chromatographiert; Ausbeute an **9a**: 1.10 g (38%), daneben Hydrolyseprodukte von **1a**<sup>8</sup>.

Die Verbindungen **9b–h** werden analog synthetisiert (Tabellen 1 und 2).

Tabelle 1. Hergestellte 6-Äthoxycarbonyl-1,3-oxazepine (**9a-d**) und 6-Äthoxycarbonyl-1,3-thiazepine (**9e-h**)Y = O, S; R<sup>4</sup> = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

9	Y	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute (%)	F	Analysen				
<b>a</b>	O				38	161°	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> (395.4)	ber. gef.	C 79.00 78.82	H 5.32 5.26	N 3.54 3.28
<b>b</b>	O				30	171°	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub> (429.9)	ber. gef.	C 72.63 72.51	H 4.69 4.75	N 3.26 3.34
<b>c</b>	O				20	173°	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub> (429.9)	ber. gef.	C 72.63 72.56	H 4.69 4.70	N 3.26 3.32
<b>d</b>	O				38	163°	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>3</sub> (429.9)	ber. gef.	C 72.63 72.52	H 4.69 4.73	N 3.26 3.28
<b>e</b>	S				32	133°	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S (411.5)	ber. gef.	C 75.90 75.72	H 5.14 5.21	N 3.40 3.44
<b>f</b>	S				30	141°	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> S (445.9)	ber. gef.	C 70.05 69.89	H 4.51 4.66	N 3.14 3.11
<b>g</b>	S				30	172°	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> S (445.9)	ber. gef.	C 70.05 69.89	H 4.51 4.51	N 3.14 2.94
<b>h</b>	S				24	132°	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> S (445.9)	ber. gef.	C 70.05 70.07	H 4.51 4.69	N 3.14 3.06

Tabelle 2. Spektrometrische Daten der Verbindungen **9a-h**

Verbindung	U.V. (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) λ <sub>max</sub> nm (log ε)	I.R. (KBr) ν <sub>C=O</sub> cm <sup>-1</sup>	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> ) δ H-5 ppm	Massen-Spektrum (70 eV) m/e (relative Intensität)
<b>9a</b>	356 (4.33)	1685	8.09	395 (M <sup>+</sup> )
<b>9b</b>	360 (4.36)	1683	8.10	429 (40, M <sup>+</sup> ), 357 (6), 292 (4), 256 (7), 139 (12), 111 (4), 105 (100), 77 (27)
<b>9c</b>	366 (4.33)	1680	8.11	429 (41, M <sup>+</sup> ), 357 (4), 326 (1), 105 (100), 77 (23)
<b>9d</b>	359 (4.37)	1686	8.06	429 (62, M <sup>+</sup> ), 357 (7), 326 (11), 139 (100), 111 (18), 105 (32), 77 (14)
<b>9e</b>	372 (4.30)	1678	8.20	411 (100, M <sup>+</sup> )
<b>9f</b>	372 (4.29)	1678	8.21	445 (100, M <sup>+</sup> ), 400 (9), 373 (38), 372 (53), 236 (9), 155 (4), 121 (44), 77 (6)
<b>9g</b>	378 (4.41)	1677	8.20	445 (100, M <sup>+</sup> ), 400 (8), 373 (32), 372 (50), 336 (12), 270 (6), 121 (50), 77 (9)
<b>9h</b>	376 (4.30)	1679	8.16	445 (100, M <sup>+</sup> ), 400 (7), 373 (37), 372 (66), 270 (6), 155 (32), 77 (5)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Eingang: 20. Aug. 1973; (Abgeänderte Fassung: 18. Okt. 1973)

<sup>1</sup> 3-Azapyryliumsalze, Teil VIII. – Teil VII. s. Lit.<sup>2</sup>  
Heterocyclische 8π-Systeme, Teil III: R. R. Schmidt, W. J. W. Mayer, H. U. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

<sup>2</sup> R. R. Schmidt, *Synthesis* **1972**, 333, und dort zitierte Literatur.

<sup>3</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).

R. Gompper, *Chem. Ber.* **93**, 187 (1960).

F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper, W. Walter, *Chem. Ber.* **94**, 2125 (1961).

<sup>4</sup> K. H. Wünsch, A. Ehlers, *Z. Chem.* **10**, 361 (1971).

<sup>5</sup> B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Band X/4, S. 834, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1968, und dort zitierte Literatur.

<sup>6</sup> Außerdem können z. B. aus **4** durch Umlagerung von R<sup>3</sup> und Deprotonierung zu **5-10** isomere Heteroanaloge des Heptaful-

vens gebildet werden, s. dazu auch R. R. Schmidt, D. Schwille, H. Wolf, *Chem. Ber.* **103**, 2760 (1970). Die massenspektroskopischen und die <sup>1</sup>H-N.M.R.-spektroskopischen Daten (Tabelle 2) und die Tatsache, daß keine geometrischen Isomeren gefunden werden, schließen solche Strukturen aus.

<sup>7</sup> Synthese, s. Lit.<sup>2</sup>.

<sup>8</sup> R. R. Schmidt, D. Schwille, S. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 11 (1969).

<sup>9</sup> E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 385 (1967).

Beim Erhitzen von **9e-h** über den Schmelzpunkt entstehen zum Edukt isomere Verbindungen, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte.