

Addition von Arylisocyaniden an 1,4-Chinone: Synthese neuer tiefblauer Farbstoffe

Von Walter Ott und Viktor Formacek^[*]

Obschon Chinone und Isocyanide seit langem untersucht werden, ist nicht bekannt, wie sie miteinander reagieren^[1-3]. Wir fanden, daß 1,4-Benzochinon (1) mit 2.5 Äquivalenten 4-Methylphenylisocyanid (2) in Toluol beim Erhitzen eine tiefblaue Lösung ergibt, aus der die Produkte (3), (4) und (5) isoliert werden können. (3) ist offenbar eine Vorstufe von (4) und (5), da reines (3) unter gleichen Bedingungen mit (2) ebenfalls (4) und (5) ergibt. Nach der Elementaranalyse und dem Massenspektrum handelt es sich bei (3) um ein 1:2-Addukt, bei (4) und (5) um 1:4-Addukte aus dem Chinon (1) und dem Isocyanid (2).

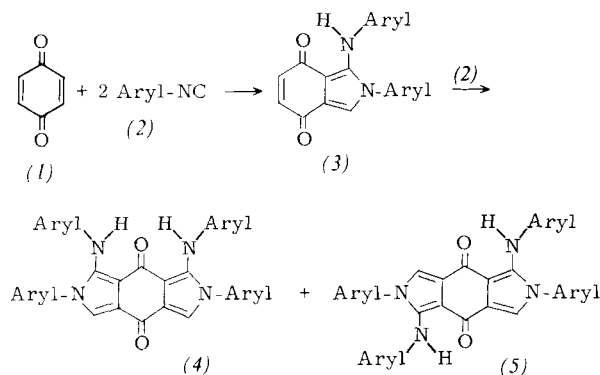


Tabelle 1. Schmelzpunkte und spektroskopische Daten der Verbindungen (3), (4) und (5).

Verbindung	Fp [°C]	spektroskopische Daten
(3)	162	UV/VIS [a]: $\lambda_{\text{max}} = 604$ ($\lg \epsilon = 3.85$), 404 (3.32), 296 (4.15), 245 (sh, 4.36) IR [b]: $\nu = 1600, 1640, 1657 \text{ cm}^{-1}$ ¹ H-NMR [c]: $\delta = 8.03$ (s), 7.2 (m), 7.11 (s), 6.58 (m), 2.44 (s), 2.31 (s) ¹³ C-NMR [d]: $\delta = 184.26$ (s), 174.96 (s), 139.41 (s), 139.16 (s), 138.70 (d), 136.67 (d), 135.82 (s), 132.92 (s), 131.07 (s), 130.03 (2d), 129.64 (2d), 125.32 (2d), 124.82 (s), 117.50 (2d), 114.54 (d), 113.76 (s), 21.21 (q), 20.64 (q)
(4)	242	UV/VIS [a]: $\lambda_{\text{max}} = 608$ ($\lg \epsilon = 4.25$), 376 (sh, 3.16), 297 (4.44), 250 (4.60) IR [b]: $\nu = 1600, 1627 \text{ cm}^{-1}$ ¹ H-NMR [c]: $\delta = 8.21$ (s), 7.15 (m), 6.82 (s), 2.38 (s), 2.31 (s) ¹³ C-NMR [d]: $\delta = 182.26$ (s), 165.76 (s), 140.14 (s), 138.35 (s), 136.73 (s), 131.90 (s), 129.92 (s), 129.86 (2d), 129.39 (2d), 127.31 (s), 125.64 (2d), 116.81 (2d), 114.89 (s), 114.38 (d), 21.14 (q), 20.58 (q)
(5)	305	UV/VIS [a]: $\lambda_{\text{max}} = 602$ ($\lg \epsilon = 4.30$), 293 (4.54) IR [b]: $\nu = 1595, 1625 \text{ cm}^{-1}$ ¹ H-NMR [c]: $\delta = 8.14$ (s), 7.2 (m), 7.04 (s), 2.27 (s), 1.58 (s) ¹³ C-NMR [d]: $\delta = 174.02$ (s), 139.98 (s), 138.92 (s), 136.60 (s), 133.14 (s), 130.17 (s), 128.95 (s), 129.85 (2d), 129.61 (2d), 125.70 (2d), 117.20 (2d), 115.39 (s), 114.01 (d), 21.31 (q), 20.59 (q)

[a] In 1,2-Dichloroethan. [b] In Nujol. [c] In CDCl₃, 250 MHz. [d] In CDCl₃, 62.89 MHz. Die angegebenen Multiplizitäten wurden den Off-Resonanz-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektren entnommen.

[*] Dr. W. Ott

Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)

Dr. V. Formacek

Bruker Analytische Meßtechnik

Silberstreifen, D-7512 Rheinstetten

Die Spektren von (3), (4) und (5) belegen die große Ähnlichkeit der Verbindungen (siehe auch Tabelle 1). Nach dem ¹H-NMR-Spektrum enthält (3) zwei verschiedene Arylreste und zwei, bei (4) und (5) fehlende, *cis*-ständige Vinylprotonen. Alle spektroskopischen Daten des 1:2-Adduktes sprechen für das 4,7-Dioxo-4,7-dihydroisindol (3). Nach den ¹³C-NMR-Spektren hat (4) C_{2h}-Symmetrie (16 ¹³C-NMR-Signale) und (5) C_{2v}-Symmetrie (15 ¹³C-NMR-Signale). Danach und auch nach dem Befund, daß sie aus (3) entstehen, müssen die 1:4-Addukte die Strukturen (4) und (5) haben, deren Grundgerüst vor kurzem auf andere Weise synthetisiert wurde^[4]. Bemerkenswert ist die tiefblaue Farbe der Verbindungen (3), (4) und (5), die an die Farbe der Diamino-1,4-benzochinone erinnert^[5]. Anellierung des zweiten Pyrrolringes an (3) beeinflusst kaum die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums, nur die Extinktion wird größer (Abb. 1).

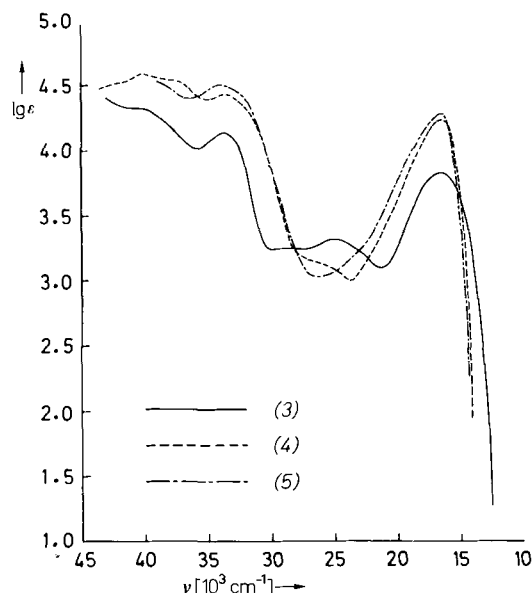
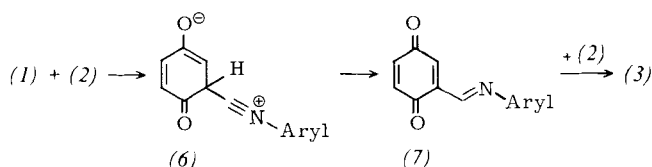


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Farbstoffe (3), (4) und (5) in 1,2-Dichloroethan.

Als ersten Schritt der Reaktionsfolge zu (3) vermuten wir eine formale Einschlebung des Isocyanid-C-Atoms in eine CH-Bindung von (1), bei der intermediär der Dipol (6) auftritt. [4 + 1]-Cycloaddition eines zweiten Moleküls Isocyanid an das Heterodien (7) und Stabilisierung des Cycloadduktes durch Prototropie führen zum 1:2-Addukt. [4 + 1]-Cycloadditionen von Isocyaniden an elektronenarme Heterodien sind wiederholt beschrieben worden^[6]. Phenylisocyanid und 4-substituierte Arylisocyanide mit anderen Resten als Methyl ergeben gleichfalls 1:2- und 1:4-Addukte.



Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.08 g (10 mmol) (1) und 2.93 g (25 mmol) (2) in 30 mL Toluol wurde unter Rückfluß erhitzt bis kein (1) mehr vorhanden war (4 h, DC-Kontrolle, Silicagel/Chloroform). Man destillierte das Lösungsmittel un-

ter vermindertem Druck und chromatographierte das Öl an Silicagel mit Chloroform, wobei nacheinander (5), (4) und (3) als fast gleich gefärbte Zonen eluiert wurden, die nach Eindampfen und Kristallisation aus Ethanol 0.14 g (5), 0.14 g (4) und 0.9 g (3) als blauschwarze Kristalle ergaben.

Eingegangen am 1. August 1980,
ergänzt am 23. Februar 1981 [Z 897]

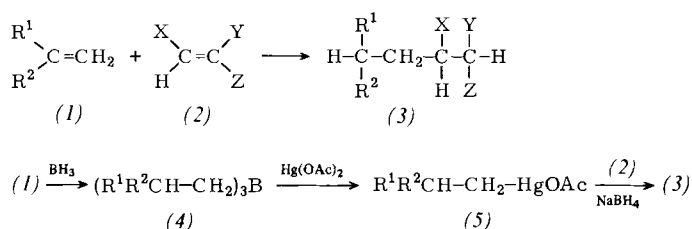
- [1] S. Yamada, K. Takashima, T. Sato, S. Terashima, Chem. Commun. 1969, 811.
- [2] I. Ugi: Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971.
- [3] H. Ulrich, R. Richter in Houben-Weyl, Müller: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1977, Bd. VII/3a, S. 647 ff.
- [4] J. A. Myers, L. D. Moor, W. L. Whitter, S. L. Council, R. M. Waldo, J. L. Lanier, B. U. Omoji, J. Org. Chem. 45, 1202 (1980).
- [5] S. Dähne, D. Leupold, Angew. Chem. 78, 1029 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 984 (1966).
- [6] G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Quast, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1801.

CC-Verknüpfung „elektronenreicher“ mit „elektronenarmen“ Alkenen^[*]

Von Bernd Giese und Gerhard Kretzschmar^[*]

Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bildung von CC-Bindungen ist ein wesentlicher Syntheseschritt in der Organischen Chemie. Uns ist es nun gelungen, „elektronenreiche“ Alkene (1) mit „elektronenarmen“ Alkenen (2) unter milden Bedingungen in Eintopfreaktionen zu den Produkten (3) reduktiv zu verknüpfen. Die Synthese verläuft über die Stufen 1. Hydroborierung der Alkene (1) zu den Trialkylboranen (4)^[1], 2. Mercurierung von (4) unter Bildung der Organoquecksilbersalze (5)^[2] und 3. Reduktion von (5) mit Natrium-tetrahydridoborat in Gegenwart der Alkene (2), wobei in einer Radikalkettenreaktion^[3] die Produkte (3) entstehen.



Als Substituenten R¹ und R² der „elektronenreichen“ Alkene (1) sind Alkyl-, Aryl- und Alkoxygruppen geeignet; Halogenatome, Carbonsäureester-, Sulfonsäureester-, Hydroxy-^[4] und in der Hydroborierung reaktionsträgere^[1] Vinylgruppen bleiben unverändert. Um den Angriff des Bors mit >98% Regioselektivität an die vinylische CH₂-Gruppe von (1) zu lenken, wird besonders bei monosubstituierten Alkenen (R¹=H) zur Hydroborierung (C₆H₁₁)₂BH (Methode A) statt BH₃/THF (Methode B) verwendet. Dabei führen die Regioisomeren von (4) nicht zur Verunreinigung der Reaktionsprodukte (3), weil nur Bindungen zwischen primären Alkylgruppen und Bor durch Hg(OAc)₂ gebrochen werden^[2].

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Ing. G. Kretzschmar
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für Acrylonitril variieren die Gesamtausbeuten dieser Eintopfsynthesen über die drei Reaktionsstufen zwischen 50 und 70% (Tabelle 1).

Tabelle 1. Reduktive CC-Verknüpfung der Alkene (1) mit Acrylonitril zu den Produkten (3), X=Y=H, Z=CN.

Edukt (1)	Produkt (3)	Methode
R ¹ R ²	Ausbeute [%]	
H C(CH ₃) ₃	47	A
H C ₆ H ₄ -4-CH ₃	50	A
H CH ₂ -C ₆ H ₄ -2-OAc	65	A
H CH ₂ -C ₆ H ₄ -2-OH [4]	48	A
H CH ₂ CH ₂ Br	53	A
H CH ₂ OAc	51	A
H CH ₂ CH ₂ OTos	71	A
H (CH ₂) ₆ CO ₂ C ₂ H ₅	57	A
H OC ₂ H ₅	55	B
H CH ₂ OC ₆ H ₅	55	A
CH ₃ C ₂ H ₅	65	B
CH ₃ C ₃ H ₇	57	B
CH ₃ CH ₂ Cl	50	A
β-Pinen	53	B

Als Substituenten X, Y und Z der „elektronenarmen“ Alkene (2) eignen sich besonders Cyangruppen sowie Carbonsäureester-, Keton-, Anhydrid- und Imidreste; mit Chloratomen und Phenylgruppen sind die Ausbeuten schon deutlich kleiner (Tabelle 2)^[5]. Dies spiegelt die Reaktivitätsabstufung der Alkene (2) in Umsetzungen mit Alkyl-Radikalen wider^[6].

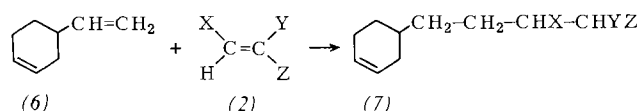


Tabelle 2. Verknüpfung des Diens (6) mit den Alkenen (2) zu den Produkten (7) (Methode A).

Alken (2)	Produkt (7)
X Y Z	Ausbeute [%]
H H CN	54
H H CO ₂ CH ₃	47
H H COCH ₃	44
H Cl CN	52
H Cl Cl	28
H CH ₃ C ₆ H ₅	13
CN CH ₃ CN	37
O=C-O-C=O H	53
O=C-NH-C=O H	50

Arbeitsvorschrift

Methode A: Zu 11 mL (11 mmol) einer 1 M Lösung von BH₃ in Tetrahydrofuran (THF) werden unter N₂ bei 0°C während 5–20 min 1.81 g (22 mmol) Cyclohexen, gelöst in 5 mL THF, getropft. Nach 2 h gibt man 10 mmol Alken (1) oder (6) hinzu, läßt 12 h bei 20°C reagieren und versetzt mit 3.18 g (10 mmol) Hg(OAc)₂. Diese Mischung wird 5–30 min gerührt und mit 20–50 mmol Alken (2) vereinigt. Bei rascher Zugabe von 450 mg (12 mmol) NaBH₄, suspendiert in 1 mL Wasser, fällt innerhalb 5 min metallisches Quecksilber aus. Die Abtrennung der Organoborverbindungen erfolgt durch Chromatographie an Silicagel oder Oxidation mit H₂O₂^[1]. Destillation liefert die analysenreinen Produkte (3) bzw. (7).

Methode B: Zu 10 mmol Alken (1), gelöst in 10 mL THF, werden unter N₂ bei 0°C während 5 min 3.5 mL (3.5 mmol) einer 1 M BH₃/THF-Lösung gegeben. Nach 45 min setzt man 3.18 g (10 mmol) Hg(OAc)₂ zu und läßt 30 min