

IVAR UGI, WINFRIED BETZ<sup>1)</sup> und KLAUS OFFERMANNIsonitrile, XX<sup>2)</sup>Das Tropylium-Ion als  $\alpha$ -Additionspartner von Isonitrilen

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen,  
und dem Institut für Organische Chemie der Universität München

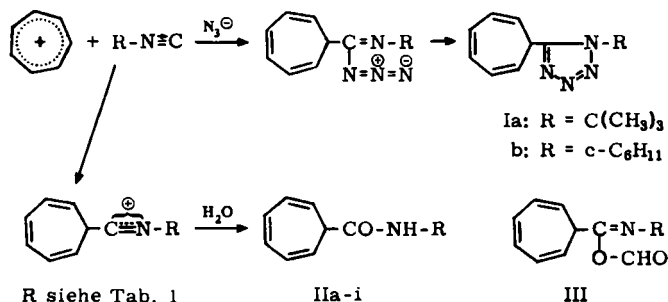
(Eingegangen am 13. März 1964)

Aus Isonitrilen entstehen in Abwesenheit von Wasser durch  $\alpha$ -Addition von Tropylium- und Azid-Ionen 1.5-disubstituierte Tetrazole (Ia und b), in Gegenwart von Wasser reagieren Tropylium-Salze mit Isonitrilen unter Bildung von Cycloheptatrien-carbonsäureamiden (IIa–i).

Resonanzstabilisierte elektrophile Kationen mit Carbonium-Charakter, wie Imonium-Ionen<sup>3)</sup> und *N*-Alkyl-chinolinium-Ionen<sup>4)</sup>, reagieren mit Isonitrilen und geeigneten Anionen durch  $\alpha$ -Addition, der eine anschließende Sekundärreaktion folgt. Das Tropylium-Ion ist zu analogen Umsetzungen befähigt.

Tropyliumjodid und -perchlorat reagieren in wasserfreiem Acetonitril mit Alkylisocyaniden und Natriumazid oder Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von Säureacceptoren, wie Natriumformiat oder -acetat, unter Bildung der 1-Alkyl-5-cycloheptatrienyl-tetrazole Ia und Ib in 90- und 98-proz. Ausbeute. In Gegenwart von Wasser überwiegt die konkurrierende Bildung von Cycloheptatrien-carbonsäureamiden (II).

Die Umsetzung von Tropyliumsalzen mit Isonitrilen und Natriumformiat in wasserhaltigem Acetonitril oder Methanol/Äthylenglykol liefert in guter Ausbeute Cycloheptatrien-carbonsäureamide (IIa–i, vgl. Tab. 1); möglicherweise wird hierbei die Zwischenstufe III durchlaufen.



<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. W. BETZ, Univ. München 1965.

<sup>2)</sup> XIX. Mitteil.: I. UGI und K. OFFERMANN, Chem. Ber. **97**, 2996 [1964], vorstehend.

<sup>3)</sup> Sammelreferate: I. UGI, Angew. Chem. **74**, 9 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 8 [1962]; K. SJÖBERG, Svensk kem. Tidskr. **75**, 493 [1963].

<sup>4)</sup> I. UGI und E. BÖTTNER, Liebigs Ann. Chem. **670**, 74 [1963].

Tab. 1. Umsetzung von Tropyliumjodid mit Isonitrilen und Natriumformiat zu Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-amiden (IIa–i) in Methanol/Äthylenglykol/Wasser (10:10:1) bei 20°

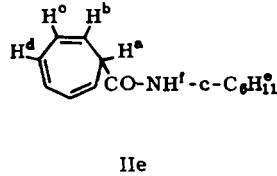
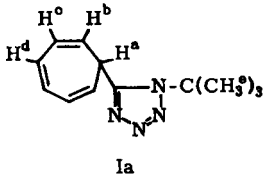
Verbindung	R	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.
IIa	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	97–98°
b	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62	141.5–142.5°
c	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76	65–66°
d	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	136–137°
e	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	99	151–152°
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	97	130–131°
g	2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76	149–150°
h	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78	156–157°
i*)	2.6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	80	163.5–164.5°

\*) Es wurde Tropyliumperchlorat in Acetonitril/Wasser umgesetzt.

Die Konstitution der Reaktionsprodukte Ia und b sowie IIa–i ergibt sich aus ihrer Bruttozusammensetzung und dem Reaktionsschema der mit Sekundärreaktionen gekoppelten  $\alpha$ -Additionen elektrophiler und nucleophiler Addenden an Isonitrile<sup>3)</sup>.

Die IR-, UV- und Protonenresonanz-Spektren (vgl. Tab. 2) der Verbindungen Ia und IIe bestätigen die angenommene Konstitution.

Tab. 2. NMR-Banden von 1-tert.-Butyl-5-cycloheptatrienyl-tetrazol (Ia) in CCl<sub>4</sub> und von Cycloheptatrien-carbonsäure-cyclohexylamid (IIe) in CDCl<sub>3</sub>



Verbindung	Proton	Fläche	Struktur	Chemische Verschiebung (ppm)*)	Kopplungsparameter (Hz)
Ia	e	9	Singulett	1.70	$J_{ab} = 5$
	a	1	Triplett	3.00	$J_{ac} \approx 0.5$
	b	2	Quartett	5.52	$J_{bc} = 9$
	c	2	Multiplett	6.40	$J_{bd} \approx 0.5$
	d	2	Triplett	6.85	$J_{cd} = 3$
IIe	e	$\approx 11$	breites Signal mit 7 peaks	1.00–2.00	$J_{ab} = 5.5$
	a	1	Triplett	2.43	$J_{ac} \approx 0.5$
	f	1	breites Signal	3.80	
	b	2	Quartett	5.40	$J_{bc} = 9$
	c	2	Multiplett	6.30	$J_{bd} \approx 0.5$
	d	2	Triplett	6.63	$J_{cd} = 3$

\*) Tetramethylsilan:  $\delta = 0.0$ .

Das Tetrazol-Derivat Ia zeigt im Wellenzahlenbereich 1800–2800/cm keine IR-Absorption; im Wellenzahlenbereich 700–1500/cm erscheinen 19 scharfe IR-Absorptionsbanden mittlerer Intensität. Das UV-Absorptionsmaximum von Ia liegt bei 255 m $\mu$  ( $\log \epsilon_{\max} = 3.53$ )<sup>5</sup>. Das IR-Absorptionsspektrum von IIe enthält charakteristische Banden bei 3290/cm (NH), 1635/cm (Amid-C=O) und 1545/cm (Amid II); das UV-Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei 262 m $\mu$  ( $\log \epsilon_{\max} = 3.47$ ) auf<sup>5</sup>.

Herrn Dr. H. WALZ, Leverkusen, schulden wir Dank für Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren, Frau Dr. D. LAUERER und Herrn Prof. Dr. M. PESTEMER, Leverkusen, für IR- und UV-Messungen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### *1-tert.-Butyl-5-cycloheptatrien-(2.4.6)-yl-tetrazol (1a)*

a) In die Lösung von 0.65 g (10 mMol) Natriumazid und 1.91 g (10 mMol) Tropyliumperchlorat<sup>6</sup> in 15 ccm wasserfreiem Acetonitril werden bei ca. 20° unter Rühren 0.83 g (10 mMol) *tert.-Butylisocyanid*<sup>7</sup> eingetragen. Nach 2 Stdn. wird mit Wasser verdünnt, in Methylenechlorid aufgenommen, getrennt, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Methanol/Wasser umgelöst. Ausb. 1.80 g (83% d. Th.), Schmp. 77.5–78.5°.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (216.3) Ber. C 66.64 H 7.45 N 25.91 Gef. C 66.80 H 7.40 N 25.82

Mol.-Gew. 219 bzw. 214 (osmometr. in 0.7- bzw. 1.4-proz. Acetonlösung)

b) 1.91 g (10 mMol) Tropyliumperchlorat und 1.00 g (14.7 mMol) trockenes Natriumformiat in 20 ccm wasserfreiem Acetonitril werden bei 0° mit 0.43 g (10 mMol) Stickstoffwasserstoffsäure in 7.0 ccm Chloroform und 0.83 g (10 mMol) *tert.-Butylisocyanid* versetzt. Nach einer Stde. wird aufgearbeitet. Ausb. 1.94 g (90% d. Th.).

*1-Cyclohexyl-5-cycloheptatrien-(2.4.6)-yl-tetrazol (1b)*: 4.36 g (20 mMol) Tropyliumjodid<sup>5,6</sup>, 2.00 g (24.4 mMol) wasserfreies Natriumacetat und 0.84 g (20 mMol) Stickstoffwasserstoffsäure in 45 ccm Acetonitril/Chloroform (2:1) werden bei 0° mit 2.18 g (20 mMol) Cyclohexylisocyanid<sup>7</sup> versetzt und 4 Stdn. bei ca. 20° stengelassen. Aufarbeitung analog 1a. Ausb. 2.38 g (98% d. Th.), Schmp. 71–73° (Methanol/Wasser).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (242.3) Ber. C 69.39 H 7.48 N 23.12 Gef. C 69.69 H 7.52 N 22.93

#### *Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-amide (IIa–i)*

Die Lösung von 2.18 g (10 mMol) Tropyliumjodid (oder 1.91 g (10 mMol) Tropyliumperchlorat) und 1.00 g (14.7 mMol) Natriumformiat in 40 ccm Methanol/Äthylenglykol/Wasser (10:10:1) (oder Acetonitril/Wasser (10:1)) wird bei ca. 20° mit 10 mMol eines Isonitrils<sup>7</sup> versetzt. Nach einer Stde. wird mit Wasser verdünnt, in Methylenechlorid aufgenommen, abgetrennt, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Benzin (80–110°) umgelöst.

<sup>5</sup>) Vgl. W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. 79, 352 [1957].

<sup>6</sup>) D. N. KURSANOW und M. E. VOL'PIN, Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R. 113, 339 [1957], C. A. 51, 14 572# [1957]; s. a.: Proc. Acad. Sci. USSR, 112–7, 211 [1957].

<sup>7</sup>) I. UGI und R. MEYER, Chem. Ber. 93, 239 [1960]; I. UGI, U. FETZER und K. OFFERMANN, ebenda 94, 2814 [1961].

Tab. 3. Analysen der Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-amide (IIa–i, vgl. Tab. 1)

Verbin- dung	Brutto- formel	Mol.- Gew.	C		H		N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
II a	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	163.2	73.59	73.87	8.03	8.13	8.58	8.59
b	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	177.3	74.54	74.47	8.53	8.60	7.90	7.64
c	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	191.3	75.35	74.93	8.96	8.80	7.32	7.53
d	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	191.3	75.35	75.19	8.96	9.03	7.32	7.08
e*)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	217.3	77.38	77.58	8.81	8.87	6.44	6.30
f	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO	225.3	79.97	79.81	6.71	6.74	6.22	6.26
g	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO	225.3	79.97	80.14	6.71	6.82	6.22	6.35
h	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClNO	245.7	68.43	68.18	4.92	5.06	5.70	5.73
i	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO	264.3	80.30	80.01	7.16	7.26	5.85	5.78

\*) Gefundenes Mol.-Gewicht: 232 bzw. 234 (osmometr. in 0.4- bzw. 0.8-proz. Acetonlösung).