

# Zur Tautomerie *N*-substituierter Aminotroponimine mit *N*-Alkylidenpropandinitril-Gruppen – Beispiele für stabile Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution an einer C=C-Bindung

Wolfgang F. Richter<sup>a</sup>, Klaus Hartke<sup>\*\*</sup>, Werner Massa<sup>\*b</sup> und Günter Munninghoff<sup>c</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Fachbereich Chemie der Universität Marburg<sup>b</sup>,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Siemens AG,  
Östliche Rheinbrückenstraße 50, D-7500 Karlsruhe 21

Eingegangen am 19. Dezember 1988

**Key Words:** Aminotroponimines, crystal structure / *N*-Alkylidenpropandinitril groups, migration of / Nucleophilic substitution at C=C bonds

Die Umsetzung des *N,N'*-Dimethyl-7-iminotroponamins **1a** mit (1-Chloralkyliden)propandinitrilen wie **5** und **7** führt zu Produkten mit unterschiedlicher Struktur (z. B. **6** und **8**). Lediglich mit ( $\alpha$ -Chlorbenzyliden)- und (Chlormethylen)propandinitril (**9a, b**) entstehen die *N*-Substitutionsprodukte **10**, die laut Röntgenstrukturanalyse in der bicyclischen Struktur **10B** vorliegen. Eine schnelle Wanderung der *N*-Alkylidenpropandinitril-Gruppe zwischen beiden N-Atomen findet nicht statt. **10B** ist somit das stabile Zwischenprodukt der nucleophilen Substitution an einer C=C-Bindung.

**Tautomerism of *N*-substituted Aminotroponimines with *N*-Alkylidenpropandinitril Groups – Examples for Stable Intermediates of a Nucleophilic Substitution at a C=C Bond**

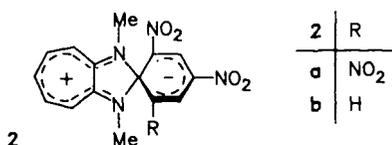
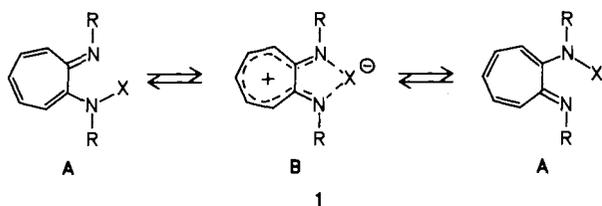
The reaction of *N,N'*-dimethyl-7-iminotroponamine **1a** with (1-chloroalkylidene)propandinitriles such as **5** and **7** gives rise to products with different structures (e.g. **6** and **8**). Only with ( $\alpha$ -chlorobenzylidene)- and (chloromethylene)propandinitrile (**9a, b**) the *N*-substitution products **10** are formed. According to an X-ray analysis these exist exclusively in the bicyclic form **10B**. A rapid migration of the (*N*-alkylidene)propandinitril group between both nitrogen atoms does not take place. Therefore **10B** is the stable intermediate of a nucleophilic substitution at a C=C bond.

Wasserstoff gehört zu den Atomen bzw. Atomgruppen, die ihren Platz zwischen zwei Bindungspartnern besonders schnell wechseln können, wenn die elektronischen und sterischen Voraussetzungen dafür vorliegen<sup>1)</sup>. Eine Verbindung dieser Art ist das *N,N'*-Dimethyl-7-iminotroponamin **1a** (R = Me, X = H)<sup>2)</sup>. Nach heutigen Vorstellungen sollte die Wasserstoffbrücke in **1** sehr wahrscheinlich unsymmetrisch sein, so daß ein schnelles tautomeres Gleichgewicht **1A**  $\rightleftharpoons$  **1B**  $\rightleftharpoons$  **1A** besteht mit der symmetrischen Struktur **1B** als Übergangszustand<sup>3)</sup>. Die Frage einer schnellen Wan-

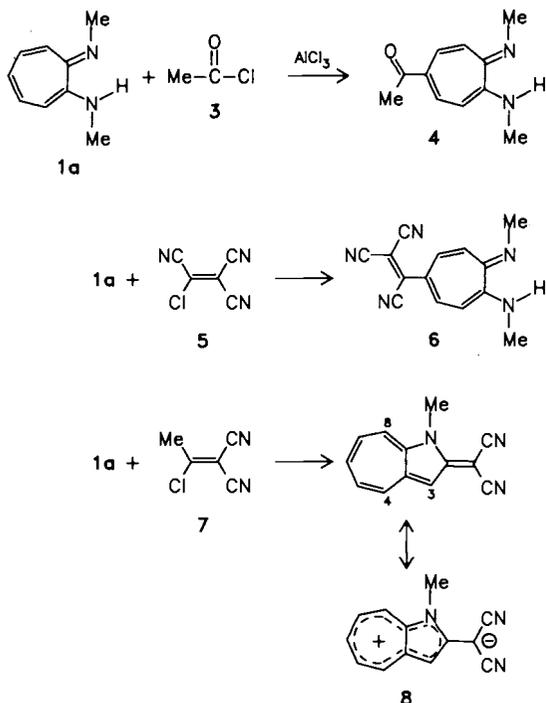
derung anderer Gruppen in **1** (X  $\neq$  H) wurde unseres Wissens bisher kaum untersucht. Lediglich Minkin et al.<sup>4)</sup> haben durch Reaktion von **1a** (R = Me, X = H) mit 2,4,6-Trinitrochlorbenzol oder 2,4-Dinitrofluorbenzol die *N*-arylierten Produkte **2** erhalten, die laut Röntgenstrukturanalyse in der **1B** entsprechenden Struktur vorliegen.

## Synthesen

In Fortsetzung unserer Arbeiten zur acylotropen Tautomerie bei 6-Aminofulven-1-ketimininen<sup>5)</sup> haben wir zunächst versucht, **1a** (R = Me, X = H) in ein *N*-Acylderivat zu überführen. Trotz vieler Anläufe ist uns dies ebensowenig gelungen wie bei den 6-Aminofulven-1-ketimininen<sup>5)</sup>. Außer den üblichen Acetylierungsmethoden (z. B. mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Gegenwart von Basen wie Triethylamin, Pyridin oder 4-(Dimethylamino)pyridin [DMAP]) versagte auch die Umsetzung des Lithiumsalzes<sup>2b)</sup> oder des *N*-Triphenylstannyl-Derivates<sup>6)</sup> von **1a** mit Acetylchlorid (**3**). Unter Friedel-Crafts-Bedingungen findet die Reaktion nicht am Stickstoff statt, sondern an C-4 des Siebenringes unter Bildung von **4**. Dies folgt eindeutig aus dem Vorliegen einer NH-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 3220 cm<sup>-1</sup> und der Anzahl von vier olefinischen 7-Ringprotonen



im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verbunden mit der hohen Symmetrie des Aufspaltungsmusters (AA'BB'-System).

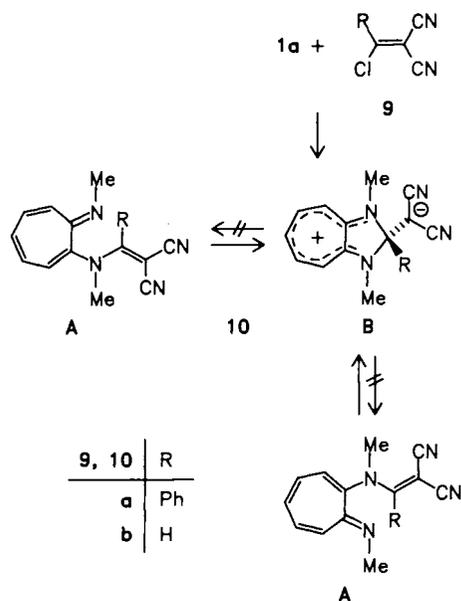


Mehr Erfolg hatten wir bei der Einführung Acyl-analoger Gruppen mit einem Dicyanmethylen-Rest anstelle des Carbonylsauerstoffs<sup>7,8)</sup>. Doch auch hier verläuft die *N*-Substitution nicht problemlos. So liefert die Umsetzung von **1a** mit dem sehr reaktiven Chlorethylidenpropandinitril (**7**) bei Raumtemperatur das 4-Tricyanvinylprodukt **6**, das sich durch ähnliche Strukturmerkmale auszeichnet wie **4**. Eine analoge Verbindung erhielten Brasen et al.<sup>2a)</sup> bei der Reaktion von *N*-Tolyl-7-(tolylimino)-1,3,5-cycloheptatrienylamin mit Tetracyanethylen. Selbst eine Blockierung der 4-Position, d. h. der Einsatz des 4-Bromderivates von **1a**<sup>2a)</sup>, führt nicht zum gewünschten *N*-Tricyanvinylprodukt; stattdessen entsteht ein komplexes, chromatographisch nicht auftrennbares Produktgemisch.

Überraschend ist zunächst auch das Ergebnis der Reaktion von **1a** mit (1-Chlorethyliden)propandinitril (**7**). Dem in 58proz. Ausbeute isolierten roten Feststoff, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich ist, sollte nach analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur **8** eines 1-Azaazulen-propandinitrils zukommen. Experimentelle Anhaltspunkte über den Reaktionsweg zu **8** fehlen. Es ist jedoch naheliegend, im ersten Reaktionsschritt die Bildung des *N*-Substitutionsproduktes **10A** (R = Me) zu postulieren. Dies wird vermutlich von dem Ausgangsmaterial **1a** ( $\text{p}K_b = 3.8^{2a)}$  an der Methylgruppe des Ethylidenpropandinitril-Restes deprotoniert, und das so entstandene Anion substituiert als Nucleophil die Methyliminogruppe.

Die Dipolstruktur der Substanz führt im IR-Spektrum zu zwei intensiven, langwellig verschobenen Banden für die CN-Streckschwingung bei 2190 (s) und 2160  $\text{cm}^{-1}$  (m). Das 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) zeigt für die

fünf 7-Ringprotonen zwei Dubletts ( $\delta = 7.78$  und  $7.95$ ) für 4-H und 8-H sowie ein nicht aufgelöstes Multiplett bei ca. 7.45 ppm für 5- bis 7-H. Ein befriedigendes  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ließ sich wegen der zu geringen Löslichkeit nicht aufnehmen. Die Umsetzung von **1a** mit **7** lehrt, daß die (1-Chloralkyliden)propandinitrile keine aciden CH-Gruppen haben dürfen, um die Bildung von **8** zu vermeiden. Diese Voraussetzung erfüllen **9a, b**, die beide mit **1a** die erwarteten *N*-Substitutionsprodukte **10** liefern. Bei der Synthese von **10a** hat sich eine äquimolare Menge DMAP als Hilfsbase bewährt. Trotz vielfältiger Variation der Bedingungen konnte die unbefriedigende Ausbeute von ca. 14% jedoch nicht verbessert werden. Das sterisch weniger gehinderte und elektronisch reaktivere **9b** ergibt dagegen **10b** mit 85% Ausbeute, wobei ein Mol **1a** zur Neutralisation des abgespaltenen Chlorwasserstoffs dient.



### Strukturdiskussion von 10

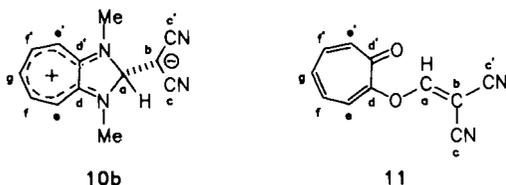
Die *N*-Substitution in **10** ergibt sich zwingend aus dem Fehlen einer NH-Valenzschwingung im IR- und dem Vorliegen von fünf 7-Ringprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Eine genauere Analyse der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren – insbesondere der Vergleich von **10b** mit dem strukturanalogen Tropolonderivat **11**<sup>8)</sup> – führt zu der Aussage, daß nicht **A**, sondern **B** auf der Reaktionskoordinate der tautomeren Gleichgewichte die thermodynamisch stabilste Form von **10** sein muß (siehe Tab. 1). Besonders deutlich werden die Unterschiede bei den Daten für die C-Atome a und b des „wandernden“ Restes. Sie kommen in **10b** bei wesentlich höherem Feld zur Resonanz als bei **11**.

Ursachen hierfür sind die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des C-Atoms a und die Abschirmung des C-Atoms b durch die negative Ladung in **10b**. Auffallend ist auch ein Vergleich der  $^1J$ -Kopplungen am C-Atom a, der zur gleichen Aussage führt wie die chemische Verschiebung. Dennoch sind sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplung für C-a in **10b** relativ groß für einen aliphatischen Kohlenstoff. Bei-

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $[D_6]DMSO$ ) in ppm der Kohlenstoffatome a–g und die  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten in Hertz am Kohlenstoffatom a der Verbindungen **10b** und **11**

	a	b	c/c'	d/d'	e/e'	f/f'	g	$^1J(a,H)$
<b>10b</b>	92.5	21.3	124.9	153.6	112.3	142.6	124.2	162
<b>11</b>	175.6	66.4	109, 111	168.5	132.9		135.3	202

des geht vermutlich auf die Substitution mit zwei partiell positiven Stickstoffatomen zurück. Der anionische Kohlenstoff b kommt mit  $\delta = 21.3$  zwar bei tieferem Feld zur Resonanz als im Natriumsalz des Malononitrils ( $\delta = -2.1$ )<sup>9</sup>, seine Lage ist jedoch mit der anderen anionischen Propandinitrilreste in 1,3-Dithiolylium-4-dicyanmethanid ( $\delta = 24.88$ )<sup>10</sup> oder in Hexacyantrimethylen-cyclopropanid ( $\delta = 24.8$ )<sup>11</sup> vergleichbar. Sowohl der  $\alpha$ -Effekt des Kohlenstoffs a als auch der  $\beta$ -Effekt der beiden N-Atome im Diazaazuleniumring sind vornehmlich für diese paramagnetische Verschiebung verantwortlich<sup>12</sup>.



Einen weiteren Hinweis auf die zwitterionische Struktur von **10** geben die IR-Spektren. Diese zeigen für die Valenzschwingung der Cyangruppen zwei sehr intensive Banden bei relativ kleiner Wellenzahl ( $2170$  und  $2130\text{ cm}^{-1}$ ), während die strukturanalogen Tropolone nur eine weniger starke Bande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  liefern.

Jeden Zweifel an der zwitterionischen Struktur von **10** beseitigt eine Röntgenstrukturanalyse für **10a**, das beim Umkristallisieren aus Acetonitril leicht Einkristalle bildet (vgl. Abb. 1). Danach ist der 7-Ring samt ankondensiertem 5-Ring nahezu planar [mittlere Abweichung von einer „besten Ebene“  $1.9\text{ pm}$ , maximale Abweichung für C(10) mit  $5.3\text{ pm}$ ]. Die Bindungslängen für die C–N- und C–C-Bindungen entlang des äußeren Perimeters von N(1) bis N(2) über den 7-Ring (vgl. Tab. 2) weichen nur geringfügig von der mittleren Bindungsordnung  $1.5\text{ \AA}$ <sup>13</sup>. Dies läßt auf ein delokalisiertes  $10\text{-}\pi$ -System von N(1) bis N(2) schließen. Die beide Ringe trennende C–C-Bindung C(1)–C(7) ist mit  $143\text{ pm}$  kürzer als die Standard-Bindung zwischen zwei  $sp^2$ -Kohlenstoffen mit  $148\text{ pm}$ . Nach Lit.<sup>3a)</sup> weist diese Bindung in **1a**  $149\text{ pm}$  auf, während Minkin und Mitarbeiter<sup>4)</sup> für **2**  $145\text{ pm}$  angeben. Daher könnte man vermuten, daß diese Bindungsverkürzung im Vergleich zu **1a** eher eine geometrische Folge des zusätzlichen Ringes ist als die elektronische Wechselwirkung zwischen C(1) und C(7). Die C–N-Einfachbindungen N(1)–C(10) und N(2)–C(10) mit rund  $149\text{ pm}$  sind gegenüber dem Standard (ca.  $146\text{ pm}$ ) etwas verlängert, wahrscheinlich infolge des Ringschlusses oder der sterischen Knäuelung um C(10). Die Ebene der  $C(CN)_2$ -Gruppe steht mit  $97.2^\circ$  nahezu senkrecht auf der der Di-

azaazulenium-Einheit, während der Phenylrest dagegen um  $61.2^\circ$  abgeklappt ist. Der aus **9** hervorgegangene Molekülteil ist gekennzeichnet durch den tetraedrischen Kohlenstoff C(10) und die Bindung C(10)–C(13), deren Länge von  $151\text{ ppm}$  der einer Einfachbindung entspricht. **10a** und **10b** sind damit Beispiele für stabile Zwischenprodukte einer nucleophilen Substitution an einer C=C-Bindung.

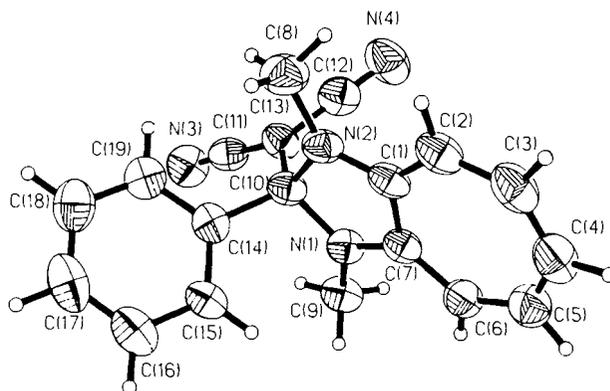


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung<sup>14)</sup> eines Moleküls von **10a** im Kristall mit Atomnumerierung. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome mit willkürlichen Radien

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) in **10a**

C(1)–C(2)	140.7 (5)	C(2)–C(1)–C(7)	127.0 (4)
C(1)–C(7)	143.4 (5)	N(2)–C(1)–C(7)	108.3 (3)
C(1)–N(2)	134.0 (5)	C(1)–C(2)–C(3)	128.0 (4)
C(2)–C(3)	138.3 (6)	C(2)–C(3)–C(4)	130.7 (4)
C(3)–C(4)	137.9 (6)	C(3)–C(4)–C(5)	127.7 (4)
C(4)–C(5)	138.3 (6)	C(4)–C(5)–C(6)	129.6 (4)
C(5)–C(6)	138.8 (5)	C(5)–C(6)–C(7)	128.3 (4)
C(6)–C(7)	138.8 (5)	C(6)–C(7)–C(1)	128.8 (4)
C(7)–N(1)	133.5 (4)	N(1)–C(7)–C(1)	106.9 (3)
N(1)–C(10)	148.4 (5)	C(7)–N(1)–C(10)	114.2 (3)
N(2)–C(10)	149.4 (5)	C(1)–N(2)–C(10)	112.7 (3)
C(10)–C(13)	149.9 (5)	N(1)–C(10)–N(2)	97.7 (3)
C(10)–C(14)	152.9 (5)	N(1)–C(10)–C(14)	111.6 (3)
C(13)–C(11)	140.0 (6)	N(2)–C(10)–C(13)	111.9 (3)
C(13)–C(12)	142.4 (6)	C(11)–C(13)–C(12)	119.5 (4)
C(11)–N(3)	115.5 (5)	C(13)–C(11)–N(3)	178.3 (4)
C(12)–N(4)	115.1 (5)	C(13)–C(12)–N(4)	176.2 (5)

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Geräte T 60 (Meßtemperatur  $37^\circ\text{C}$ ) und XL 100 ( $25^\circ\text{C}$ ) der Fa. Varian sowie JNM-FX 100 ( $25^\circ\text{C}$ ) und JNM-GX 400 ( $25^\circ\text{C}$ ) der Fa. Jeol. – Massenspektren: Gerät Vacuum Generators 70–70. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux.

1-[4-(Methylamino)-5-(methylimino)-1,3,6-cycloheptatrien-1-yl]ethanon (**4**): Zu einer Suspension von  $0.73\text{ g}$  ( $5.5\text{ mmol}$ ) frisch sublimiertem Aluminiumchlorid in  $100\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man  $0.39\text{ g}$  ( $5.0\text{ mmol}$ ) Acetylchlorid und rührt, bis eine klare Lösung

entstanden ist. Dann werden 1.48 g (10 mmol) **1a**<sup>15</sup> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfenweise zugesetzt. Man läßt ca. 12 h rühren, versetzt dann mit 30 ml Wasser, trennt die wäßrige Phase ab, macht sie mit verd. Natronlauge schwach alkalisch und extrahiert sie dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die vereinigten organischen Phasen werden mit CaSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an 100 g Kieselgel mit Aceton chromatographiert. Die erste gelbe Fraktion liefert nach Sublimation bei 90°C/0.05 Torr 0.33 g (35%) gelbe Kristalle vom Schmp. 98–100°C. — IR (KBr): 3220 cm<sup>-1</sup>, 1640, 1605, 1570, 1515, 1450, 1380, 1370. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 190 (100, M<sup>+</sup>), 175 (92, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 3.18 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 6.13–7.73 (AA'BB'-System, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 7.13 (s, breit, 1H, NH).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (190.2) Ber. C 69.46 H 7.42 N 14.73  
Gef. C 69.46 H 7.17 N 14.33

[4-(Methylamino)-5-(methylimino)-1,3,6-cycloheptatrien-1-yl]-ethentricarbonitril (**6**): Zu einer gerührten Lösung von 0.41 g (3.0 mmol) **5**<sup>16</sup> in 15 ml Ether tropft man 0.89 g (6.0 mmol) **1a**<sup>15</sup> in 30 ml Ether. Nach 1 h wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel mit Aceton chromatographiert. Die tiefviolett gefärbte Fraktion liefert nach Umkristallisieren aus wenig Acetonitril im Kältebad bei -70°C 0.26 g (35%) metallisch schimmernde grüne Kristalle vom Zer.-P. 191–192°C. — IR (KBr): 3120 cm<sup>-1</sup>, 2210, 1605, 1580, 1475, 1440, 1375, 1315, 1255. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 249 (62, M<sup>+</sup>), 234 (100, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.38–7.67 (AA'BB'-System, 4H, 2', 3', 6', 7'-H), 9.87 (s, breit, 1H, NH).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (249.3) Ber. C 67.45 H 4.45 N 28.09  
Gef. C 67.19 H 4.56 N 27.23<sup>17)</sup>

(1,2-Dihydro-1-methylcyclohepta[b]pyrrol-1-yliden)propandinitril (**8**): Zu einer gerührten Lösung von 0.59 g (4.0 mmol) **1a**<sup>15</sup> in 40 ml Ether tropft man im Eisbad 0.25 g (2.0 mmol) **7**<sup>18</sup> in 20 ml Ether. Nach 1 h wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Ether sowie dreimal mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert: 0.24 g (58%) rote Kristalle. Nach Sublimation bei 170°C/0.05 Torr Schmp. 289°C. — IR (KBr): 2190 cm<sup>-1</sup>, 2160, 1540, 1490, 1435, 1120. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 400 MHz): δ = 3.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.87 (s, 1H, 3-H), 7.37–7.54 (m, 3H, 5-, 6-, 7-H), 7.78 und 7.95 (d, 2H, 4-, 8-H).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (207.2) Ber. C 75.36 H 4.38 N 20.28  
Gef. C 75.02 H 4.40 N 20.05  
Molmasse 207 (MS)

1,2-Dihydro-1,3-dimethyl-2-phenyl-1,3-diazaazulenium-2-dicyanmethanid (**10a**): Zu einer gerührten Lösung von 0.44 g (3.0 mmol) **1a**<sup>15</sup> und 0.57 g (3.0 mmol) **9a**<sup>19</sup> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man 0.37 g (3.0 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 8 h wird das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril, danach aus viel Aceton umkristallisiert: 0.13 g (14%) orangefarbene Kristalle mit Zers.-P. 229–230°C. — IR (KBr): 2170 cm<sup>-1</sup>, 2130, 1600, 1555, 1490, 1245. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.95–7.72 (AA'BMM'-System, 5H, Siebenring-H), 7.50 (m<sub>c</sub>, 5H, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 26.4 [C(CN)<sub>2</sub>], 29.4 (1-, 3-CH<sub>3</sub>), 101.4 (C-2), 113.6 (C-4, -8), 125.1 und 125.2 (C-6 und CN), 127.6 und 129.0 (C-2'/-6' und C-3'/-5'), 129.9 und 135.4 (C-1' und C-4'), 142.7 (C-5, -7), 152.3 (C-3a, -8a).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (300.4) Ber. C 75.99 H 5.37 N 18.65  
Gef. C 75.83 H 5.34 N 18.42  
Molmasse 300 (MS)

1,2-Dihydro-1,3-dimethyl-1,3-diazaazulenium-2-dicyanmethanid (**10b**): Zu einer gerührten Lösung von 0.30 g (2.0 mmol) **1a**<sup>15</sup> in 50 ml Ether tropft man eine Lösung von 0.11 g (1.0 mmol) **9b**<sup>19</sup> in 4 ml

Ether. Nach 30 min wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Aceton suspendiert und auf eine Fritte mit einer Schicht von 3 cm Kieselgel gegeben. Auswaschen mit Aceton, Eindampfen und Umkristallisieren aus wenig Acetonitril, danach aus Ethanol liefert 0.19 g (85%) gelborange Kristalle vom Schmp. 171°C. — IR (KBr): 2170 cm<sup>-1</sup>, 2130, 1600, 1555, 1485, 1405, 1375. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 400 MHz): δ = 3.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.36 (s, 1H, 2-H), 6.80 (dd, 1H, 6-H), 6.88 (d, 2H, 4-, 8-H), 7.48 (dd, 2H, 5-, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 21.3 [C(CN)<sub>2</sub>], 29.9 (1-, 3-CH<sub>3</sub>), 92.5 (C-2), 112.3 (<sup>3</sup>J = 11 Hz, C-4, -8), 124.2 (C-6), 124.9 (<sup>3</sup>J = 5.5 Hz, CN), 142.6 (C-5, -7), 153.6 (C-3a, -8a).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (224.3) Ber. C 69.61 H 5.39 N 24.98  
Gef. C 69.56 H 5.43 N 24.55

Röntgenstrukturanalyse von **10a**: C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, Molmasse 316.36, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Z = 4, a = 790.0(6), b = 1490.1(9), c = 1367.5(9) pm, β = 106.94(5)°. 1595 unabhängige Reflexe wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (R3m/V, Nicolet) mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bei Raumtemp. vermessen; davon wurden 1496 mit F<sub>o</sub> > 3σ verwendet; ω-scans; Meßbereich bis Θ = 55°, ±h,k,l; keine Absorptionskorrektur (μ = 5.5 cm<sup>-1</sup>). Strukturlösung im System SHELXTL<sup>20</sup> mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen; Verfeinerung mit voller Matrix auf R = 0.057, R<sub>w</sub> = 0.058 mit Gewichten w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) und empirischer Extinktionskorrektur (ε = 1.9 · 10<sup>-6</sup>). Die H-Atomlagen wurden berechnet. Für sie wurden gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert, während die schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen wurden. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 3, die Bindungslängen und Winkel in Tab. 2 aufgeführt<sup>21</sup>.

Tab. 3. Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **10a** (ohne H-Atome)  
 $U_{\text{äq}} = (\sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j) / 3$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ]

	x	y	z	U <sub>äq</sub>
C(1)	2346(5)	-83(2)	8590(3)	43(2)
C(2)	3131(5)	-846(3)	9145(3)	52(2)
C(3)	3430(6)	-1016(3)	10176(3)	60(2)
C(4)	3077(6)	-503(3)	10933(3)	61(2)
C(5)	2255(6)	325(3)	10832(3)	59(2)
C(6)	1607(5)	853(3)	9967(3)	49(2)
C(7)	1664(5)	687(2)	8979(3)	40(1)
N(1)	1042(4)	1245(2)	8193(2)	42(1)
N(2)	2113(4)	40(2)	7589(2)	45(1)
C(8)	2621	-575	6894	64(2)
C(9)	94	2076	8233	50(2)
C(10)	1324(5)	934(2)	7221(3)	44(2)
C(11)	-905(5)	1519(3)	5633(3)	49(2)
C(12)	-1604(6)	180(3)	6466(3)	57(2)
C(13)	-367(5)	846(3)	6373(3)	48(2)
N(3)	-1328(5)	2090(3)	5040(3)	66(2)
N(4)	-2534(6)	-374(3)	6590(3)	77(2)
C(14)	2709(5)	1504(2)	6926(3)	44(1)
C(15)	3773(5)	2089(2)	7635(3)	45(2)
C(16)	5184(6)	2520(3)	7406(4)	60(2)
C(17)	5525(6)	2348(3)	6490(4)	68(2)
C(18)	4458(6)	1781(3)	5772(4)	66(2)
C(19)	3048(6)	1372(3)	5989(3)	56(2)

## CAS-Registry-Nummern

1a: 1502-10-9 / 4: 119367-09-8 / 5: 33342-62-0 / 6: 119367-10-1 /  
7: 18394-32-6 / 8: 119367-11-2 / 9a: 18270-61-6 / 9b: 10472-09-0 /  
10a: 107129-27-1 / 10b: 107129-26-0

- <sup>1)</sup> Für einen ausgezeichneten Überblick zur Tautomerie des Wasserstoffs und anderer Atome bzw. Atomgruppen vgl. V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, *Molecular Design of Tautomeric Compounds*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo 1988.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> W. R. Brasen, H. E. Holmquist, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3125. — <sup>2b)</sup> E. L. Muetterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5132.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> P. Goldstein, K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **23** (1967) 148. — <sup>3b)</sup> H. L. Ammon, U. Müller-Westerhoff, *Tetrahedron* **30** (1974) 1437. — <sup>3c)</sup> L. M. Jackman, J. C. Trewella, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6428.
- <sup>4)</sup> L. P. Olekhovich, N. G. Furmanova, V. I. Minkin, Yu. T. Struchkov, O. E. Kompan, Z. N. Budarina, I. A. Yudilevich, O. V. Er-yuzheva, *Zh. Org. Khim.* **18** (1982) 465.
- <sup>5)</sup> K. Hartke, A. Kohl, Th. Kämpchen, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2653, und hier zitierte frühere Literatur.
- <sup>6)</sup> D. R. Eaton, W. R. McClellan, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 2134.
- <sup>7)</sup> Zur Sauerstoff-C(CN)<sub>2</sub>-Analogie vgl. K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* **88** (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 261.
- <sup>8)</sup> Zur (*O*→*O*)-Wanderung von Alkyliidenpropandinitril-Gruppen in Tropolonen vgl. K. Hartke, W. F. Richter, W. Massa, G. Baum, *Chem. Ber.* **122** (1989) 657. Kurzmitteilung: *Tetrahedron Lett.* **1986**, 2743.
- <sup>9)</sup> H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, S. 378, Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>10)</sup> H. Gotthardt, M. Oppermann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2094.
- <sup>11)</sup> T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 610.
- <sup>12)</sup> Lit.<sup>9)</sup>, S. 100 und 200.
- <sup>13)</sup> Zur Korrelation von Bindungslängen und Bindungsordnung vgl. R. Allmann in S. Patai, *The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups*, Part 1, S. 22–52, John Wiley, London, New York, Sydney, Toronto 1975.
- <sup>14)</sup> C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- <sup>15)</sup> H. Nakao, N. Soma, G. Sunagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **13** (1965) 828.
- <sup>16)</sup> C. L. Dickinson, D. W. Wiley, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 6132.
- <sup>17)</sup> Trotz mehrfacher Umkristallisation war kein besserer N-Wert erhältlich.
- <sup>18)</sup> K. Hartke, L. Peshkar, *Pharm. Zentralhalle Dtschl.* **107** (1968) 348.
- <sup>19)</sup> K. Friedrich, *Angew. Chem.* **79** (1967) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 959; K. Friedrich, H. K. Thieme, *Synthesis* **1973**, 111.
- <sup>20)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Crystallographic System*, Nicolet XRD Corporation, Madison, Wisconsin, USA.
- <sup>21)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53730, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[348/88]