

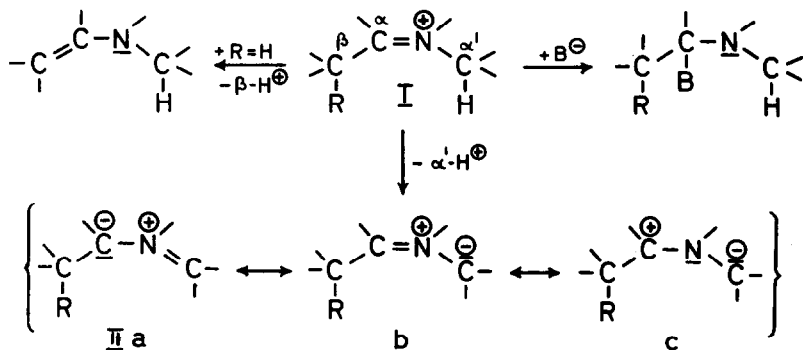
AZOMETHIN-YLIDE UND IHRE 1,3-DIPOLAREN
 CYCLOADDITIONEN

Rolf Huisgen, Rudolf Grashey und Elmar Steingruber

Institut für Organische Chemie der Universität München

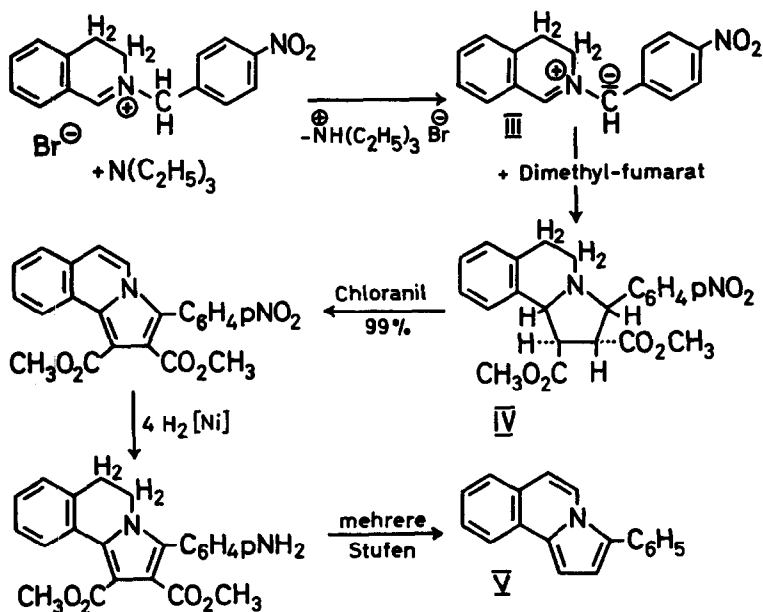
(Received 1 July 1963)

ENTFERNT man vom α' -Kohlenstoffatom der nichtaromatischen Immoniumsalze I ein Proton, so sind die bislang nicht beschriebenen Azomethin-ylide II als Produkte zu erwarten. Das Immoniumsalz darf am β -Kohlenstoff kein Proton tragen, dessen viel leichtere Abgabe zum Enamin führen würde. Durch geeignete Wahl der Base muß auch deren Einlagerung am α -Kohlenstoffatom vermieden werden.



Azomethin-ylide gehören zu den oktettstabilisierten 1,3-Dipolen. ¹ II a und b sind Oktettgrenzformeln; II c ist eine der beiden Sextettstrukturen, die sich durch Vertauschung der Formalladungen unterscheiden.

Als geeignete Quelle erwiesen sich N-Alkyl-3,4-dihydroisochinolinium-salze, die durch Alkylierung des 3,4-Dihydroisochinolins oder aus o-[β -Bromäthyl]-benzaldehyd mit primären Aminen leicht zugänglich sind. Behandelte man N-[p-Nitrobenzyl]-3,4-dihydroisochinolinium-bromid in heißem Pyridin mit Triäthylamin, trat eine orangegelbe Lösungsfarbe

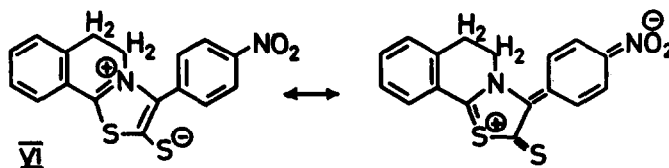


¹ Vgl. R.Huisgen, Naturwiss.Rundschau 14, 43 (1961); Proc.chem.Soc. 1961, 357; Chem.Weekblad 59, 89 (1963).

auf, die wir dem nicht isolierbaren Azomethin-ylid III zuschreiben. Leicht addiert sich III in situ an Fumarsäuredimethylester zu 69% des kristallisierten 1:1-Addukts IV.

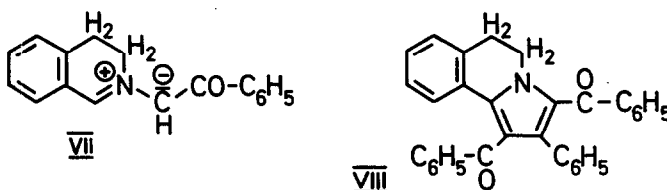
Das tricyclische System in IV ließ sich mit Chloranil in siedendem Xylol aromatisieren. Bei der katal. Hydrierung der Nitrogruppe nahm auch der 6-gliedrige Heteroring wieder zwei Wasserstoffatome auf. Desaminierung, Esterhydrolyse, Decarboxylierung und Dehydrierung ergaben schließlich das 3-Phenyl-benzo[g]pyrrocolin (V),² das wir auch durch Dehydrocyclisierung des 1-[γ -Phenylpropyl]-isochinolins über Kupferchromit bei 590° erhielten.

Analoge Cycloaddukte des Azomethin-ylids III mit Acrylsäure-methylester (69%), Fumardinitril (36%), Acrylnitril (42%), Dibenzoylmethylen (69%) oder Benzoyl-phenylacetylen (22%) wurden, teilweise nach Dehydrierung des fünfgliedrigen Ringes, durch Analyse, UV- und IR-Spektrum charakterisiert. Der Anlagerung von III an Schwefelkohlenstoff folgte der Verlust von 2 H-Atomen zu 65% der kupferroten Tafeln des mesoionischen VI; die Additionsrichtung an die CS-Doppelbindung bedarf noch der Sicherung.



² V.Boekelheide und J.C.Godfrey, J.Amer.chem.Soc. **75**, 3679 (1953).

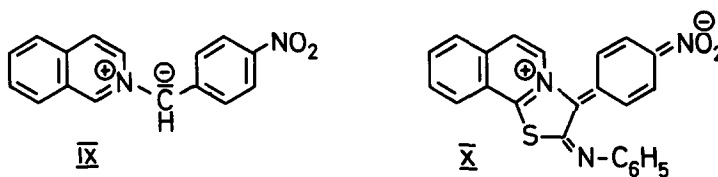
Auch das Azomethin-ylid VII, aus N-Phenacyl-3,4-dihydroisochinolinium-bromid mit Triäthylamin oder Pyridin in Acetonitril bei 20-80° freigesetzt, trat in situ mit Dipolarophilen zusammen. Benzoyl-phenylacetylen lieferte nach Dehydrierung im Schoß der Reaktion 45% eines Adduktes, für das aufgrund der Entbenzoylierung die Struktur VIII diskutiert wird. Auch die Cycloadditionen von VII an Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester (je 28%) waren von Aromatisierung des 5-gliedrigen Heteroringes begleitet; vermutlich nahm überschüssiges Dipolarophil den Wasserstoff auf.



Das Ylid VII vereinigte sich mit folgenden dipolarophilen CC-Doppelbindungen zu analysierten 1:1-Addukten: Acrylsäure-methylester (50%), Fumarsäure-dimethylester (73%), N-Phenyl-maleinimid (73%), trans-Dibenzoyläthylen (76%), Acrylnitril (55%), Fumardinitril (19%). Unter den Heteromehrfachbindungen erwiesen sich Benzalmethylamin (40% Addukt), Benzalanilin (54%), Phenylisocyanat (66%), Phenylisothiocyanat (72%) und Schwefelkohlenstoff (87%) als Acceptor für den 1,3-Dipol geeignet.

Schon bekannte N-Ylide von Heteroaromaten des Pyridintyps lassen sich als Azomethin-ylide betrachten, deren CN-Doppelbindung Teilstück eines aromatischen Systems ist.

Das orangefarbene Betain IX aus N-[p-Nitrobenzyl]-isochinolinium-chlorid nahm in Chloroformlösung Phenylisothiocyanat auf. Analyse und Lichtabsorption der in 55-proz. Ausbeute isolierten schwarzroten Kristalle wiesen auf die um 2 Wasserstoffatome ärmere mesoionische Verbindung X hin. F.Kröhnke und H.Steuernagel³ erhielten analoge Schwefelkohlenstoff-Addukte aus substituierten Benzyl-isochinolinium-salzen in alkalischer Lösung.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sprechen wir für die Unterstützung des Arbeitsprogramms unseren Dank aus.

³ F.Kröhnke und H.Steuernagel, Angew.Chem. 73, 26 (1961).