

ZUR REAKTIONSWEISE VON AZOMETHIN-OXIDEN, -IMINEN UND -YLIDEN MIT TRIAFULVENEN :

EIN UNGEWÖHNLICHES VERHALTEN VON 1.3-DIPOLEN

Theophil Eicher und Volker Schäfer

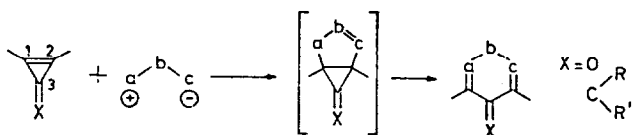
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

und

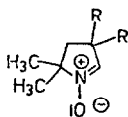
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 2 September 1975; received in UK for publication 25 September 1975)

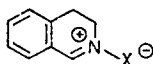
1.3-Dipolare Reaktanden  $\overset{+}{a}-b-\overset{-}{c}$  reagieren mit Cyclopropenonen und Triafulvenen bevorzugt nach dem Modus einer (2+3)-Cycloaddition an die  $C^1/C^2$ -Bindung des Dreiringes und nachfolgender Ring-erweiterung zu heterocyclischen Sechsringsystemen <sup>1)</sup> :



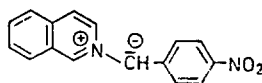
Einen andersartigen Verlauf nimmt die Umsetzung der Triafulvene 7 mit den Nitronen 1-3 <sup>2,3)</sup> sowie mit den Azomethinimininen 4/5 <sup>3)</sup> und dem Azomethinylid 6 <sup>4)</sup>, über die wir nachstehend berichten.



1 : R=H  
2 : R=CH<sub>3</sub>



3 : X=O  
4 X=N-(4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)  
5 X=N-(2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)

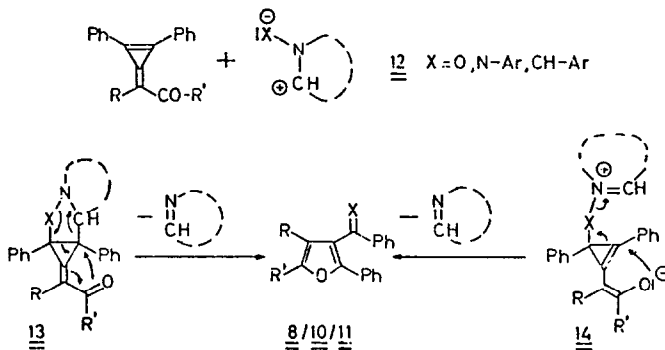


6



In der Bildung von Produkten des Typs 8/10/11 manifestiert sich ein - unseres Wissens bislang nicht beobachtetes <sup>6)</sup> - Reaktionsprinzip von 1.3-Dipolen des Azomethinoxid-, -imin- und -ylidtyp (allgemein  $\overset{-}{X}-N-\overset{+}{CH}$  (12)), demgemäß Transfer des Molekülteils X (O, N-Ar, CH-Ar) an das Dipolarophil (hier 7a-c) unter Eliminierung der Azomethinfunktion eintritt.

Mechanistisch stehen dazu zwei Alternativen offen, nämlich (a) (2+3)-Cycloaddition des 1.3-Dipols 12 an die C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup>-Bindung des Triafulvensystems und Fragmentierung des Cycloaddukts 13 über neun Zentren und (b) nukleophile Addition von 12 an C<sup>1</sup> des Triafulvens und Fragmentierung des Betains 14 über fünf Zentren, wobei jeweils der Azomethinteil Akzeptorfunktion ausübt.



Wir prüfen derzeit, ob dieses Reaktionsprinzip auch bei Cycloadditionen der Dipole 12 mit anderen Dipolarophilen möglich ist oder ob es lediglich durch die strukturellen Besonderheiten des Triafulvensystems induziert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel.

- 1) Siehe dazu Th.Eicher und J.L.Weber, Fortschr.Chem.Forsch. 57, 1 (1975).
- 2) Wir sind Herrn Prof.Dr. D.St.C. BLACK, Monash University, Clayton (Australien), für die Überlassung von Proben der Nitrone 1/2 sehr zu Dank verbunden.
- 3) E.Schmitz, Chem.Ber. 91, 1492 (1958).
- 4) Dargestellt nach R.Huisgen, R.Grashey und E.Steingruber, Tetrahedron Lett. 1963, 1441.
- 5) Siehe dazu H.Keller und A.v.Halban, Helv.Chim.Acta 27, 1274 (1944).
- 6) Übertragung des Nitronsauerstoffs an Phosphorylide wurde von E.Breuer und J.Ronen-Braunstein, J.C.S.Chem.Comm. 1974, 949, beobachtet.

T A B E L L E      Produkte 8 / 10 / 11

Nr.	Ausb. (%) Schmp. (°C)	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS <sub>int.</sub> , τ)
<u>8a</u>	55 (aus <u>1</u> ) 152-153 (Äthanol)	1665 (CO-CH <sub>3</sub> ) 1655 (CO-Ph)	1.92 (mc, 2 H, Ph), 2.84 (mc, 8 H, Ph), 7.18 (s, 3 H, CO-CH <sub>3</sub> ), 7.60 (s, 3 H, =C-CH <sub>3</sub> )
<u>8b</u>	30 (aus <u>1</u> ) 161-162 (Äthanol)	1660 (CO-CH <sub>3</sub> ) 1650 (CO-Ph)	2.90 (mc, 2 H, Ph), 3.10 (mc, 13 H, Ph), 7.49 (s, 3 H, CO-CH <sub>3</sub> )
<u>8c</u>	38 (aus <u>1</u> ) 156-157 (Äthanol)	2210 (CN) 1645 (CO)	2.32 (mc, 15 H, Ph)
<u>10a</u> <sup>x)</sup>	45 208-209 (Acetonitril)	1665, 1625, 1550	2.15 (mc, 2 H, Ph), 2.65 (mc, 8 H, Ph), 2.17, 3.43 (d, 2 H, Ar-H), 7.40, 7.70 (s, 3 H, CO-CH <sub>3</sub> / =C-CH <sub>3</sub> )
<u>10b</u> <sup>x)</sup>	29 196-197 (Acetonitril)	1660, 1625, 1560	2.10 (mc, 2 H, Ph), 2.43 (mc, 13 H, Ph), 2.23, 3.42 (d, 2 H, Ar-H), 7.73 (s, 3 H, CO-CH <sub>3</sub> )
<u>10c</u> <sup>x)</sup>	38 201-203 (n-Butanol)	2210 (CN) 1625, 1550	2.10 (mc, 2 H, Ph), 2.65 (mc, 13 H, Ph), 2.28, 3.31 (d, 2 H, Ar-H)
<u>11</u>	43 218-219 (Acetonitril)	1670 (CO-CH <sub>3</sub> )	1.80 (d, 2 H, p-Nitrophenyl-H), 2.45 (mc, 13 H, Ph-H + p-Nitrophenyl-H + Vinyl-H), 7.00 (s, 3 H, CO-CH <sub>3</sub> ), 7.75 (s, 3 H, =C-CH <sub>3</sub> )

x) Ar = p-Nitrophenyl