

3-AMINOPROPIOLIMIDSAURE-DERIVATE - (AMINOETHINYL)STANNYLIERUNG VON ISOCYANATEN,
 ISOTHIOCYANATEN UND CARBODIIMIDEN ¹⁾

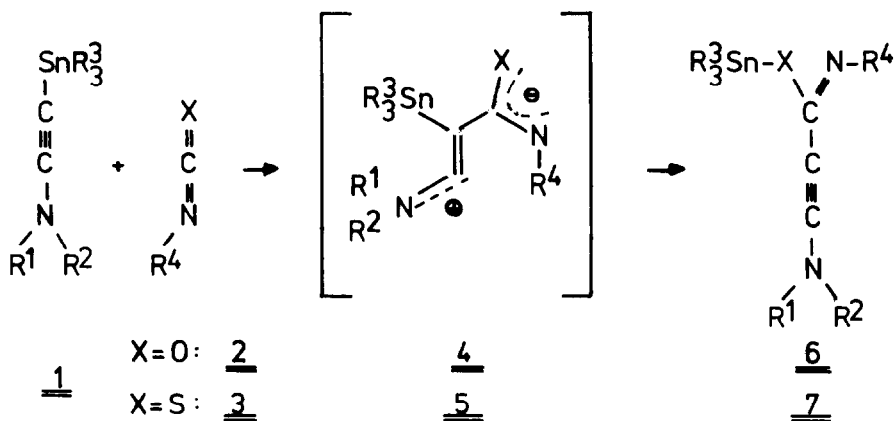
Gerhard Himbert* und Willi Schwickerath

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern.

(Received in Germany 13 March 1978; received in UK for publication 7 April 1978)

Inamine reagieren mit Arylisocyanaten unter Cyclisierung zu 4-Amino-2-chinolonen und zu 2-Amino-4-chinolonen ²⁾, mit Alkylisocyanaten zu Carbamoylketenimininen ³⁾ und mit Acylisocyanaten in einer Diels-Alder-Reaktion zu 6-Amino-1,3-oxazin-4-onen ^{4,5)}.

(Stannylethynyl)amine 1 ⁶⁾ reagieren dagegen sowohl mit Arylisocyanaten 2 ⁷⁾ als auch mit Arylthiocyanaten 3 bevorzugt zu den 3-Aminopropiolsäurederivaten 6 bzw. 7.



<u>6,7</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>7e</u>	<u>7f</u>
R ¹	Me	Me	Me	Me	Ph	Et
R ²	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Et
R ³	Me	Me	Ph	Ph	Me	Ph
(1-Nph = 1-Naphthyl) R ⁴	Ph	1-Nph	Ph	1-Nph	Ph	Ph

Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich zwanglos durch vorgeschaltete Zwitterionen (s. 4 bzw. 5) erklären, die durch nukleophilen Angriff des Inamin-β-Kohlenstoffatoms auf den elektrophilen Kohlenstoff der Isocyanat- bzw. der Isothiocyanatgruppierung gebildet werden.

Formal hat eine Insertion eines π -Systems in die Zinn-Acetylenkohlenstoff-Einfachbindung bzw. eine 1,2-Addition des ethinologen Stannylamins an ein Doppelbindungssystem stattgefunden. Diese Reaktionsweise wird in Analogie zur Aminometallierung⁸⁾ als (Aminoethinyl) metallierung bezeichnet.

Die Konstitution der neuen Acylinamine 6 bzw. 7 ist durch analytische und spektroskopische Daten (s. Tab. 1) gesichert.

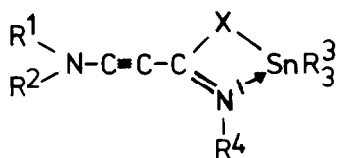
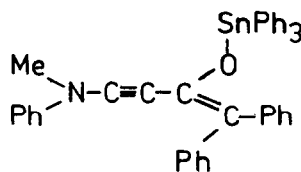
Tab. 1 Synthetisierte Propiolsäurederivate 6 bzw. 7 und die wichtigsten spektroskopischen Daten.

	Ausb. (%)	Zers.-P. (°C)	NMR(CDCl ₃ , δ in ppm)		IR(KBr) (cm ⁻¹)	
			N-Alkyl	SnMe ₃	C=C	C=N
<u>6a</u> a)	82	158-159	3.12 (s)	0.40 (s)	2208	1520 1550 (Sh)
<u>6b</u> a)	91	121-122	2.92 (s)	0.39 (s)	2207	1530 (br)
<u>6c</u> a)	93	154-155	3.11 (s)	—	2210	1548
<u>6d</u> a)	86	220-221	2.90 (s)	—	2210	1555
<u>7a</u>	82	92- 93	3.18 (s)	0.53 (s)	2208 2190 (Sh)	1560
<u>7b</u>	60	106-107	2.98 (s)	0.55 (s)	2218	1561
<u>7c</u>	60	115-116	3.12 (s)	—	2198	1560
<u>7d</u>	85	130-131	2.94 (s)	—	2190	1553
<u>7e</u>	49	93- 95	—	0.50 (s)	2200 (br)	1554
<u>7f</u>	37	81- 82	0.96 (t) b) 2.86 (q)	—	2192	1556

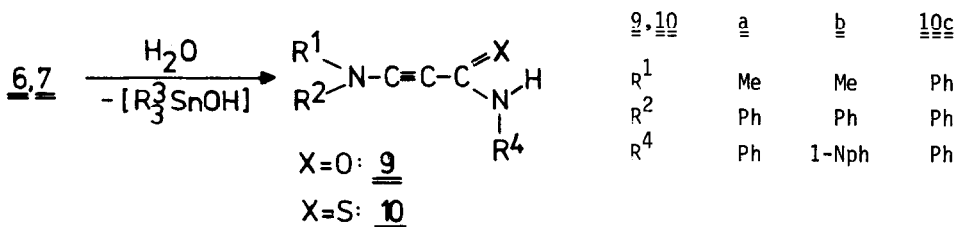
a) bereits teilweise (10-30%) hydrolysiert zu 9, erkennbar am Auftreten des N-Methyl-Singulets von 9 im NMR-Spektrum und von IR-Absorptionen mittlerer Intensität im C=O-Bereich.

b) ³J = 7 Hz; in CDCl₃ rasche Umwandlung bzw. Zersetzung von 7f.

Fraglich ist lediglich die Stellung und die Bindungsart der Stannylgruppe im Carbonsäuregerüst. Die bei Aminometallierungen beobachtete Affinität von Stannylgruppen in der Reihe S > O > N⁹⁾, die relativ große hydrolytische Resistenz von 7 und die chemischen Verschiebungen der Trimethylstannyl-Protonen¹⁰⁾ deuten auf eine kovalente Bindung des Zinnatoms am Schwefel bzw. Sauerstoff hin. Andererseits übt die Triphenylstannyl-Gruppe keinen abschirmenden Effekt auf die Aminmethyl-Protonen in 6, 7 c-d aus¹¹⁾, wie er z.B. in dem (3-Stannyloxy-3-buten-1-iny)amin-Derivat 8 beobachtet wird: $\delta = 2.52$ ppm (N-Me)¹²⁾. Dies muß zur Annahme führen, daß der elementorganische Rest SnR₃³ in 6 und 7 mit Hilfe der koordinativen Kraft des Iminstickstoffs chelatartig innerhalb des Carbonsäuregerüsts fixiert ist.

6,78

Unter hydrolytischen Bedingungen werden in Ausbeuten von 70-90% aus 6a-d bzw. 7a,b und e die entsprechenden NH-Verbindungen 9a-b bzw. 10a-c gebildet (s. Tab. 2).

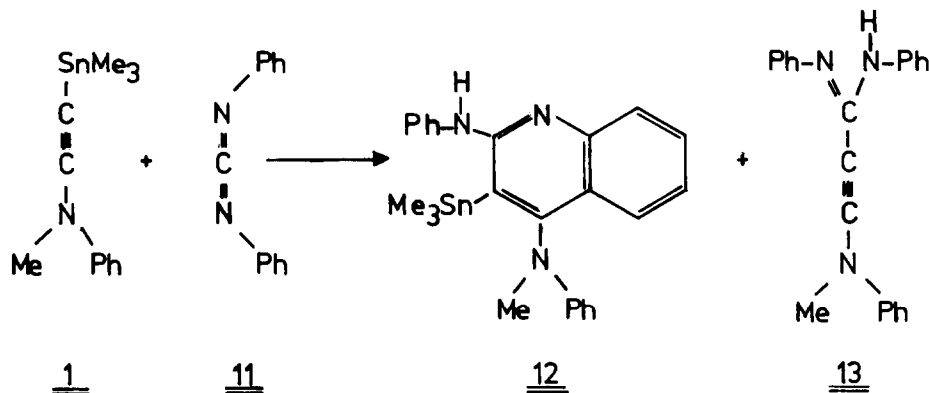


Tab. 2 Synthetisierte Propiolsäure-Derivate 9 bzw. 10 und die wichtigsten spektroskopischen Daten

	Zers.-P. (°C)	NMR(CDCl ₃ , δ in ppm)	IR(KBr) (cm ⁻¹)		
		N-Me NH	NH C=C		C=O
<u>9a</u>	148-150	3.30 (s)	7.76	3190(br)	2210 1635
<u>9b</u>	132-133	3.11 (s)	8.33	3160(br)	2204 1633
<u>10a</u>	108-110	3.32 (s)	9.70	3150	2176 —
				3100	
<u>10b</u>	157-159	3.16 (s)	9.22	3110(br)	2164 —
<u>10c</u>	130-132	—	a)	3150	2180 —
				3100	

a) nicht eindeutig zuzuordnen, da 10c schwerlöslich in CDCl₃ ist.

Auch Carbodiimide (z.B. 11) addieren (Stannylethynyl)amine zumindest teilweise unter (Aminoethynyl)metallierung; so konnte bei der im Formelbild beschriebenen Umsetzung neben dem Cyclisierungsprodukt der vermutlichen Struktur 12 das nach hydrolytischer Stannylabspaltung entstehende 3-Aminopropiolsäureamidin 13 isoliert werden.



12 (33%) aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 145⁰C; IR(KBr): 3440 (NH), 1610, 1575, 1535 (C=C-Bereich), 760 cm⁻¹ (SnMe₃).- NMR(CDCl₃): 3.30 (s, NMe), 0.30 (s, SnMe₃).- MS(70eV): m/e= 488 (25%, M-H mit ¹²⁰Sn), 474 (78%, M-Me mit ¹²⁰Sn), 324 (100%, M-SnMe₃).

13 (50%) aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Zers.-P. 171-172⁰C.- IR(KBr): 2800-3000 br (NH), 2220 (C=C), 1630, 1602, 1595, 1588 (C=N, C=C-Bereich).- NMR(CDCl₃): δ= 3.05 (s, NMe).- MS(70eV): m/e= 325 (26%, M⁺), 324 (40%, M-H), 233 (15%, M-NHPh), 194 (100%, Carbodiimid-Rest).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literaturzitate und Fußnoten

- 1) 3. Mitteilung über (Aminoethinyl)metallierungen; 2. Mitteilung: G. Himbert, J. Chem. Research, im Druck.
- 2) M. E. Kuehne und P. J. Sheeran, J. Org. Chem. 33, 4406 (1968).
- 3) J. Ficini und J. Pouliquen, Tetrahedron Lett. 1972, 1139.
- 4) H.-J. Gais und K. Hafner, Tetrahedron Lett. 1970, 5101.
- 5) Zusammenfassung: J. Ficini, Tetrahedron 32, 1449 (1976).
- 6) G. Himbert, D. Frank und M. Regitz, Chem. Ber. 109, 370 (1976).
- 7) Alkylisocyanate reagieren prinzipiell gleichartig, jedoch sehr viel träger.
- 8) T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 2157.
- 9) K. Itoh, T. Katsuura, I. Matsuda und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 34, 63 (1972).
- 10) Die Protonen einer am Stickstoff ständigen Trimethylstannylgruppe absorbieren bei etwas höherem Feld: δ= 0.25-0.30 ppm (s. hierzu Lit. ⁹).
- 11) Diskussion des abschirmenden Effektes von Triphenylelement-Resten, s. 2. Mitteilung.
- 12) 8 wird aus Diphenylketen und 1 (R¹=Me, R²=R³=Ph) dargestellt, analog der Bildung der entsprechenden Si-Verbindung; s. hierzu: G. Himbert, Angew. Chem. 88, 59 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 51 (1976).