

## N-CYANO- $\alpha$ -DIAZOIMINE - SYNTHESE UND UMLAGERUNG ZU N-CYANOKETENIMINEN <sup>1</sup>

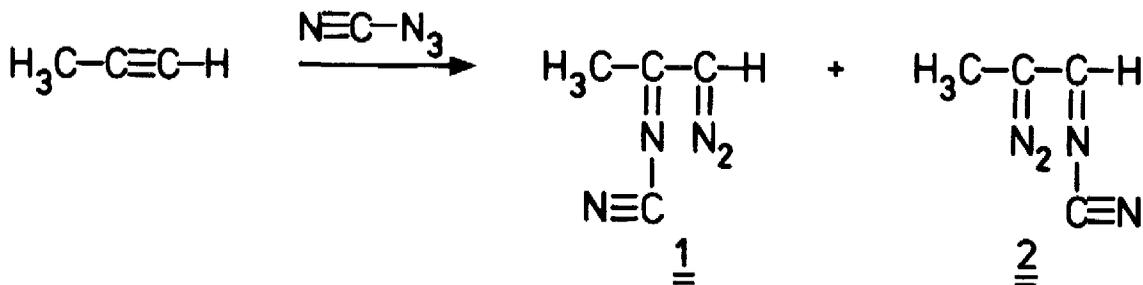
Bernhard Arnold und Manfred Regitz \*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Straße,  
 D-6750 Kaiserslautern

**Summary:** Cyanazide reacts selectively with the acylmetylenphosphoranes 6a-e under the formation of triphenylphosphanoxide and the N-cyano- $\alpha$ -diazoimines 5a-e. Photolytically the diazo compounds are transformed into the N-cyanoketenimines 13, which are trapped as imidoesters (14a-e) by the addition of methanol.

$\alpha$ -Diazoimine sind im Gegensatz zu  $\alpha$ -Diazoketonen kaum untersucht, verdienen aber in zweierlei Hinsicht besonderes Interesse: Einmal stellen sie potenzielle Edukte zur Erzeugung der bisher noch unbekanntenen antiaromatischen 1H-Azirine dar <sup>2</sup>, zum anderen sollten sie in der Lage sein, Umlagerung zu Ketenimininen einzugehen. Im Gegensatz zu den bisher bekannt gewordenen stabilen Vertretern dieser Heterocumulene <sup>3</sup> erwartet man von N-Cyanoketenimininen außergewöhnliche Reaktivität.

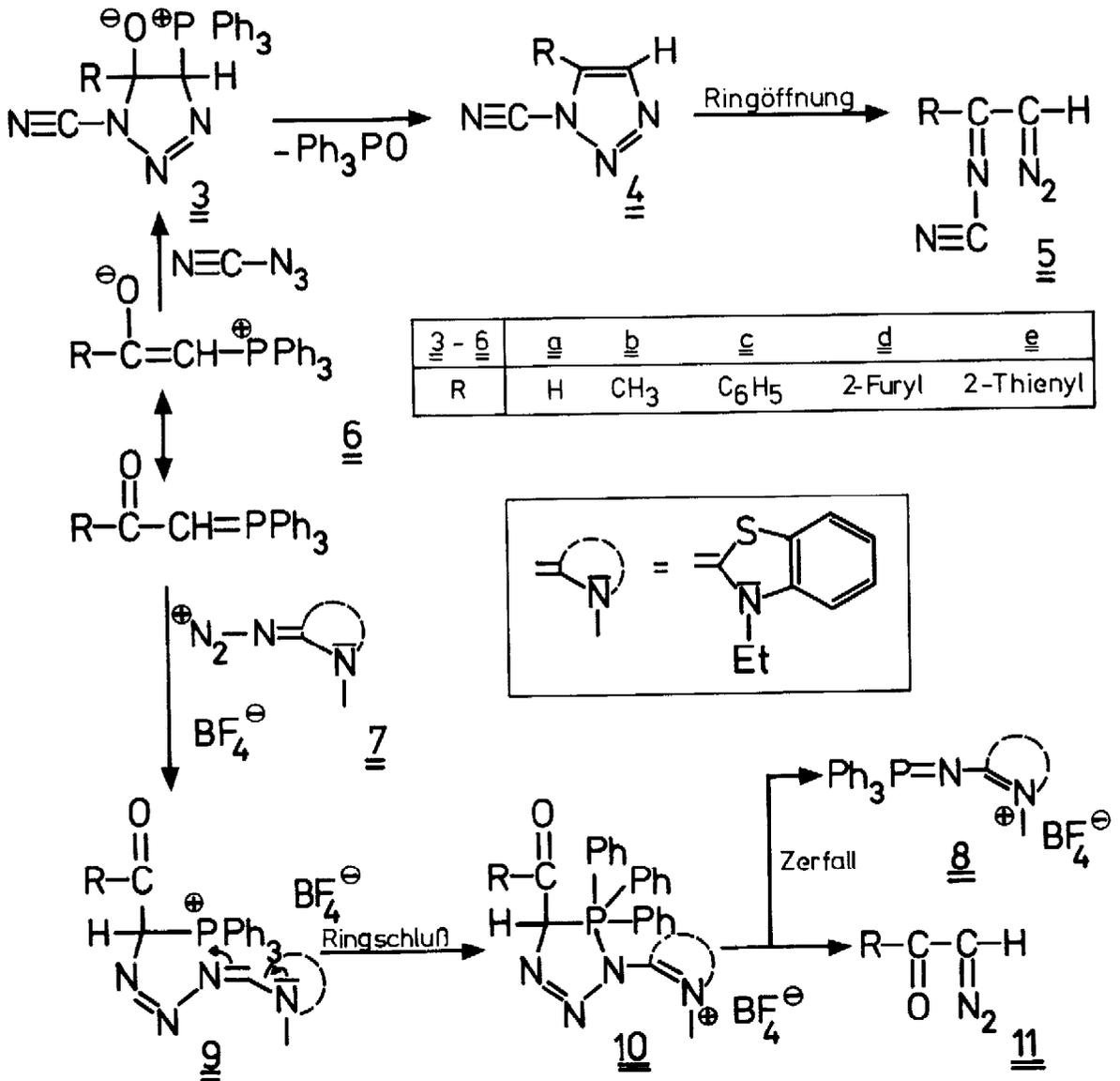
(N-Cyano)diazoethanimin (5a), der Grundkörper der Titelsubstanzen wurde aus Acetylen und Cyanazid erhalten <sup>4</sup>. Problematisch ist aber bereits die Umsetzung von Propin mit dem gleichen Azid, da die einleitende Cycloaddition nicht regiospezifisch abläuft und so letztlich ein Isomerengemisch aus 1 und 2 entsteht, das nicht getrennt werden konnte <sup>4</sup>. Phenylacetylen schließlich geht nach unseren Erfahrungen überhaupt keine Reaktion mehr mit Cyanazid ein.



Mit der Umsetzung der acylierten Metylenphosphorane 6 mit äquimolaren Mengen Cyanazid in Acetonitril/Methylenchlorid bei 20°C zeigen wir nun die Möglichkeit auf,  $\alpha$ -Diazoimine des Typs 5 gezielt herzustellen. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt durch Eindampfen i. Vak., Aufnahmen der Rückstände in Ether, Abfiltrieren des schwerlöslichen Triphenylphosphanoxides und destillative bzw. säulenchromatographische Reinigung der verbleibenden Diazo-

alkane (Ausb. 70-90%); diese stellen bis auf 5d (Schmp. 90°C) stabile, gelbe Flüssigkeiten dar, deren Konstitution analytisch und IR-spektroskopisch abgesichert ist (s. Tab. 1).

Mechanistisch muß man sich die Bildung der  $\alpha$ -Diazoimine 5 so vorstellen, daß sich zunächst der Aziddipol orientierungsspezifisch und einstufig an die "Enolatdoppelbindung" von 6 zum Triazol 3 addiert. Es folgt Aromatisierung zum Triazol 4 unter Abspaltung von Triphenylphosphoxid 5 und schließlich [1,5]-Ringöffnung zu den  $\alpha$ -Diazoimininen 5, die durch den Akzeptorcharakter der Cyanogruppe gefördert wird. Anzeichen für eine entgegengesetzte Orientierung bei der Azidaddition, die zur Isomerenbildung (5 mit vertauschten funktionellen Gruppen) führen müßte, gibt es nicht.





Tab. 2. IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Imidoester 14a-e

| Imidoester   |                  | <u>14 a</u> | <u>14 b</u> | <u>14 c</u> | <u>14 d</u> | <u>14 e</u> |
|--|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $^1\text{H}$ -NMR(CDCl <sub>3</sub> )<br>( $\delta$ in ppm)* | CH <sub>2</sub>  | 2.40        | 2.70        | 3.93        | 4.03        | 4.13        |
|  | OCH <sub>3</sub> | 3.87        | 3.87        | 3.80        | 3.87        | 3.85        |
| IR(Film)<br>[cm <sup>-1</sup> ]                              | C=N              | 2200        | 2215        | 2210        | 2210        | 2200        |
|  | C=N              | 1620        | 1610        | 1620        | 1620        | 1610        |

\* Tetramethylsilan als innerer Standard.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis

1. XXXVIII. Mitteilung über Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden; XXXVII. Mitteilung: M. Regitz und B. Mathieu, Chem. Ber. 113 (1980), im Druck. Zugleich 21. Mitteilung über Carbene; 20. Mitteilung: B. Arnold und M. Regitz, Angew. Chem. 91, 337 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 320 (1979).
2. A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates und I. G. Csizmadia, International Journal of Quantum Chemistry 12, 355 (1977).
3. Zusammenfassung: G. R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 435 (1971).
4. M. E. Hermes und F. D. Marsh, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4760 (1967).
5. S. hierzu auch G. R. Harvey, J. Org. Chem. 31, 1587 (1966); P. Ykman, G. L'Abbé und G. Smets, Tetrahedron 27, 845 (1971).
6. M. Regitz, A. M. Tawfik und H. Heydt, Synthesis 1979, 805.
7. Das Ketenimin 13b wurde auch durch [2+2]-Cycloaddition mit Benzylidenanilin abgefangen, B. Arnold und M. Regitz, unveröffentlichte Versuche, Kaiserslautern 1979.
8. Zu dieser Frage s. H. D. Roth und M. L. Manion, J. Amer. Chem. Soc. 98, 3392 (1976).

(Received in Germany 21 December 1979)