

REAKTIONEN VON 2-AZABUTADIENEN MIT ELEKTROPHILEN: N-VINYL-IMINIUM-SALZE

Ernst-Ulrich Würthwein\*, Elfi Wilhelm und Brigitte Seitz  
Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg, Henkestrasse 42, D-8520 Erlangen, Germany

Abstract: Protonation and alkylation of substituted 2-azabutadienes take place exclusively at the nitrogen atom giving N-vinyl-iminium salts; the isomeric 2-aza-allenium salts, which are less stable according to ab initio calculations, are not formed.

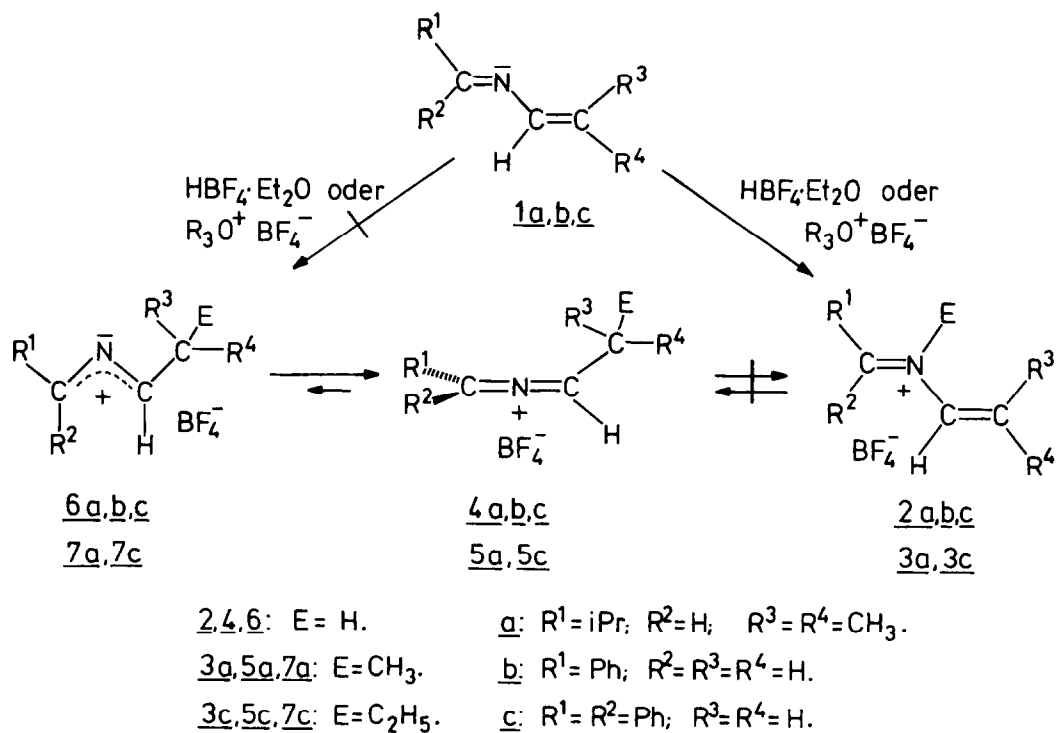
2-Azabutadiene besitzen zwei nucleophile Zentren: die Reaktion mit einem Elektrophil am Stickstoffatom, dem elektronegativsten Atom des Systems, ergibt N-Vinyl-Iminium-Salze <sup>1</sup>. Der Angriff am Kohlenstoffatom in 4-Position führt dagegen zu substituierten Dimethylenammonium-Salzen, denen je nach der Art der Substituenten die gewinkelte 2-Aza-allyl-Kation-Struktur oder die lineare 2-Aza-allenium-Struktur zukommen kann <sup>2</sup>.

Formal ähneln die Reaktionen der 2-Azabutadiene (auch "N-Methylenenamine") mit Elektrophilen denen der Enamine <sup>3</sup>. Diese werden häufig kinetisch kontrolliert am Stickstoffatom angegriffen unter Bildung von Enammonium-Salzen, die in die thermodynamisch stabileren C-substituierten Iminium-Salze umlagern können, sofern diese Produkte nicht direkt entstehen.

Folgende substituierte 2-Azabutadien-Derivate 1a, 1b und 1c wurden synthetisiert und mit starken Protonierungs- und Alkylierungsmitteln umgesetzt: 1-Isopropyl-4,4-dimethyl-2-azabutadien 1a (aus Isobutyraldehyd und Ammoniak nach Lipp <sup>4</sup>), 1-Phenyl-2-azabutadien 1b und 1,1-Diphenyl-2-azabutadien 1c (nach Böhme und Ingendoh über eine Hofmann-Eliminierung <sup>5</sup>). Das sehr instabile unsubstituierte 2-Azabutadien konnte kürzlich erstmals erzeugt und charakterisiert werden <sup>6</sup>.

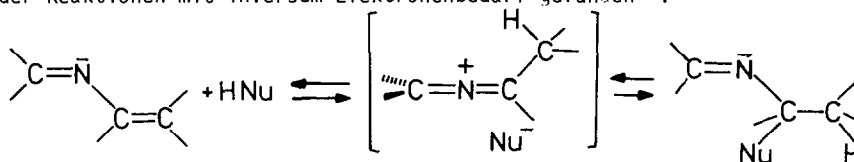
Mit Tetrafluoroborsäure-Etherat als Protonierungsmittel ergeben 1a, 1b und 1c bei -70°C und auch bei 20°C in Dichlormethan oder Chloroform die N-Vinyl-iminium-tetrafluoroborate 2a, 2b, 2c, die als sehr reaktive, hygroskopische Festsubstanzen isoliert und einige Stunden unter Stickstoff als Schutzgas aufbewahrt werden können. Die formulierte N-Vinyl-Iminium-Struktur ergibt sich vor allem aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Tabelle); die Spektren der Produkte sind nach den Multiplizitäten der Signale denen der 2-Azabutadiene sehr ähnlich,

doch treten charakteristische Signalverschiebungen auf. Die typischen verbreiterten Signale der NH-Protonen mit ihren Kopplungen (auch zu  $^{14}\text{N}$ ) belegen die N-Vinyl-Iminium-Struktur zusätzlich. Läge eine Dimethylenammonium-Struktur vor, so kommt bei den hier vorhandenen Substituenten nur die 2-Aza-allenium-Geometrie 4 in Frage <sup>2</sup> (s. unten; die Allylform 6 ist nur bei Anwesenheit mehrerer Elektronendonorguppen (z.B. Aminofunktionen) günstig). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der C-protonierten Verbindungen lassen für 4a zwei äquivalente Isopropylgruppen ( $\text{C}_2$ -Symmetrie) und für 4b, 4c Methylgruppensignale erwarten, die auch bei hoher Verstärkung nicht festgestellt werden können. Die charakteristischen Absorptionsbanden der 2-Aza-allenium-Salze (Kumulenbande bei  $1850 - 1950 \text{ cm}^{-1}$  <sup>2</sup>) treten in den IR-Spektren nicht auf; man beobachtet vielmehr die typischen breiten NH-Valenzschwingungen im Bereich von  $2400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  und die C=N-Doppelbindungsschwingung ( $1620 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ ). Beim Stehenlassen der Lösung über einige Stunden oder beim kurzzeitigen Erwärmen findet keine Isomerisierung in die Kumulenform statt, sondern die Substanzen beginnen sich zu zersetzen (Polymerisation?).



Zur Alkylierung des 2-Azabutadiens 1a wurde Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, für 1c Triethyloxonium-tetrafluoroborat verwendet. Die alkylierten Produkte 3 sind ebenfalls farblose, sehr reaktive, hygroskopische Feststoffe, die nur einige Stunden beständig sind. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle) sprechen auch hier für den alleinigen Angriff des Elektrophils am Stickstoffatom des 2-Azabutadiens unter Bildung der N-Alkyl-N-Vinyl-Iminium-Salze. Eine Isomerisierung in die Kumulenform konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. N-Vinyl-

Iminium-Salze sind extrem elektronenarme Diene und haben Anwendung als reaktive Partner in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf gefunden <sup>1</sup>.



Säurekatalysierte Umsetzungen von substituierten 2-Azabutadienen z.B. mit Alkoholen, sek. Aminen und Mercaptanen führen nach Untersuchungen von Böhme und Ingendoh <sup>5,7</sup> und zahlreichen eigenen Experimenten <sup>8</sup> zu substituierten N-Alkyliminen 8, deren Entstehung die intermediäre Bildung von 2-Aza-allenium-Ionen 4 als reaktive Zwischenstufe vermuten lassen könnte. Möglicherweise können solche Zwischenstufen in Gegenwart starker Nucleophile und unter Gleichgewichtsbedingungen in geringer Konzentration gebildet werden; die Nucleophile fangen diese Teilchen ab unter Bildung der als Produkt isolierten substituierten N-Alkylimine 8.

Tabelle: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 1, 2 und 3 (60 MHz, 25°C, CDCl<sub>3</sub>)

	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C=C <sup>H</sup>	H <sub>C</sub> =N	NH
<u>1a</u>	1.15 (d)	1.77 (s)	1.93 (s)	2.47 (m)	6.30 (s)	7.47 (d)	-
<u>2a</u>	1.30 (d)	1.90 (s)	2.00 (s)	3.30 (m)	6.60 (d)	8.23 (dd)	11.8 (breit, t)
<u>3a</u>	1.23 (d)	1.73 (s)	1.83 (s)	3.00 (m)	6.23 (s)	8.30 (d)	N(CH <sub>3</sub> ) : 3.66
	N <sub>C</sub> =C <sub>H</sub>	N <sub>C</sub> =C <sup>H</sup>	N <sub>H</sub> C=C	Ph	H <sub>C</sub> =N	NH	
<u>1b</u>	5.00 (dd)	5.48 (dd)	6.91 (dd)	7.32 (m)	8.10 (s)	-	
<u>2b</u>	5.63 (dd)	6.03 (dd)	7.10 (ddd)	7.90 (m)	8.90 (d)	10.5-12.5	
<u>1c</u>	4.92 (dd)	5.63 (dd)	6.90 (dd)	7.32 (m)	-	-	
<u>2c</u>	5.60 (dd)	6.10 (dd)	7.00 (ddd)	7.73 (m)	-	11.0-12.6	
<u>3c</u>	5.80 (dd)	6.00 (dd)	6.95 (dd)	7.70 (m)	-	CH <sub>2</sub> : 4.30	CH <sub>3</sub> : 1.50

ab initio 3-21G//3-21G Molekülorbital-Berechnungen <sup>9</sup> sagen für das unsubstituierte 2-Azabutadien als stabilste Konformation die s-trans-Struktur voraus ( $E_{\text{total}} = -169.94853$  a.u.) Die s-cis-Form ist um 3.2 kcal/mol energiereicher und somit ähnlich ungünstig wie die orthogonale Form, bei der die beiden  $\pi$ -Systeme einen Diederwinkel von 90° gegeneinander einnehmen (3.3 kcal/mol). Zwischen dieser und der s-cis-Form wird ein weiteres Minimum bei einem Diederwinkel von 48.9° gefunden, das nur um 0.8 kcal/mol energiereicher als die s-trans-Form ist. Das isomere Propionitril ist um 39.4 kcal/mol energieärmer als 2-Azabutadien.

Bei der Gasphasenprotonierung von 2-Azabutadien am Stickstoffatom werden nach den Berechnungen 234.1 kcal/mol frei. Die Protonierung am Kohlenstoffatom unter Bildung des 1-Methyl-2-aza-allenium-Ions sollte um 4.7 kcal/mol weniger exotherm sein. Das Stickstoff-Angriffsprodukt entsteht also Grenzorbital- und thermodynamisch kontrolliert, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Hält man durch Symmetriestrektionen ( $C_s$ -Symmetrie) das Molekül in einer Ebene fest, so kann auch die 1-Methyl-2-aza-allyl-Kation-Form berechnet werden; diese Struktur, der kein Minimum auf der Energiehyperfläche entspricht, ist 39.8 kcal/mol energiereicher als das N-Vinyl-iminium-Ion (35.1 kcal/mol energiereicher als die Kumulenform) <sup>11</sup>.

Bei Enaminen hingegen ist die C-Protonierung thermodynamisch bevorzugt: für Vinylamin als Modell wurde für das C-protonierte Produkt (Acetaldiminium-Ion) eine um 18.3 kcal/mol geringere Totalenergie als für das N-protonierte Produkt (Vinylammonium-Ion) <sup>10</sup> berechnet. 2-Azabutadiene hingegen ziehen bei Protonierungsreaktionen die Erhaltung des  $4\pi$ -Dienelektronensystems der Bildung der Kumulenstruktur vor. Die stabilisierende Wirkung von Alkylgruppen auf Kationen lässt auch für die Alkylierungsreaktionen eine eindeutige Bevorzugung des Stickstoff-Angriffes erwarten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### Anmerkungen und Literatur:

1. C.K. Bradsher, Adv. Heterocycl. Chem. 16, 289 (1974).
2. E.-U. Würthwein, Angew. Chem. 93, 110 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. 20, 99 (1981) und unveröffentlichte Ergebnisse.
3. G. Cook, Enamines: Synthesis, Structure and Reactions, New York 1969; S.F. Dyke, The Chemistry of Enamines, Cambridge 1973.
4. A. Lipp, Liebigs Ann. Chem. 211, 344 (1882); R.H. Hasek, E.U. Elam, J.C. Martin, J. Org. Chem. 26, 1822 (1961).
5. H. Böhme, A. Ingendoh, Chem. Ber. 112, 1297 (1979).
6. J.C. Guillemin, J.M. Denis, A. Lablache-Combier, J. Am. Chem. Soc. 103, 468 (1981).
7. A. Ingendoh, Dissertation Marburg 1977.
8. E. Wilhelm, Diplomarbeit Erlangen 1982.
9. J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102, 939 (1980).
10. R.A. Eades, D.A. Weil, M.R. Ellenberger, W.E. Farneth, D.A. Dixon, C.H. Douglas, Jr., J. Am. Chem. Soc. 103, 5372 (1981).
11. Das 2-Aza-allenium-Ion ist um 41.8 kcal/mol energieärmer als das 2-Aza-allyl-Kation (3-21G//3-21G; E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen).  
(Received in Germany 18 November 1982)