

REAKTIONEN ELEKTRONENREICHER AZOLE

Rudolf Gompper*, Paul Kruck und Josef Schelble

Institut für Organische Chemie der Universität München

Karlstraße 23, D-8000 München 2

Summary - 2,4-Bis-dimethylamino-thiazoles and -imidazoles readily react with electrophiles and oxidants to form substitution products, crystalline dipolar Meisenheimer complexes, "viologens" and radical cation salts, respectively.

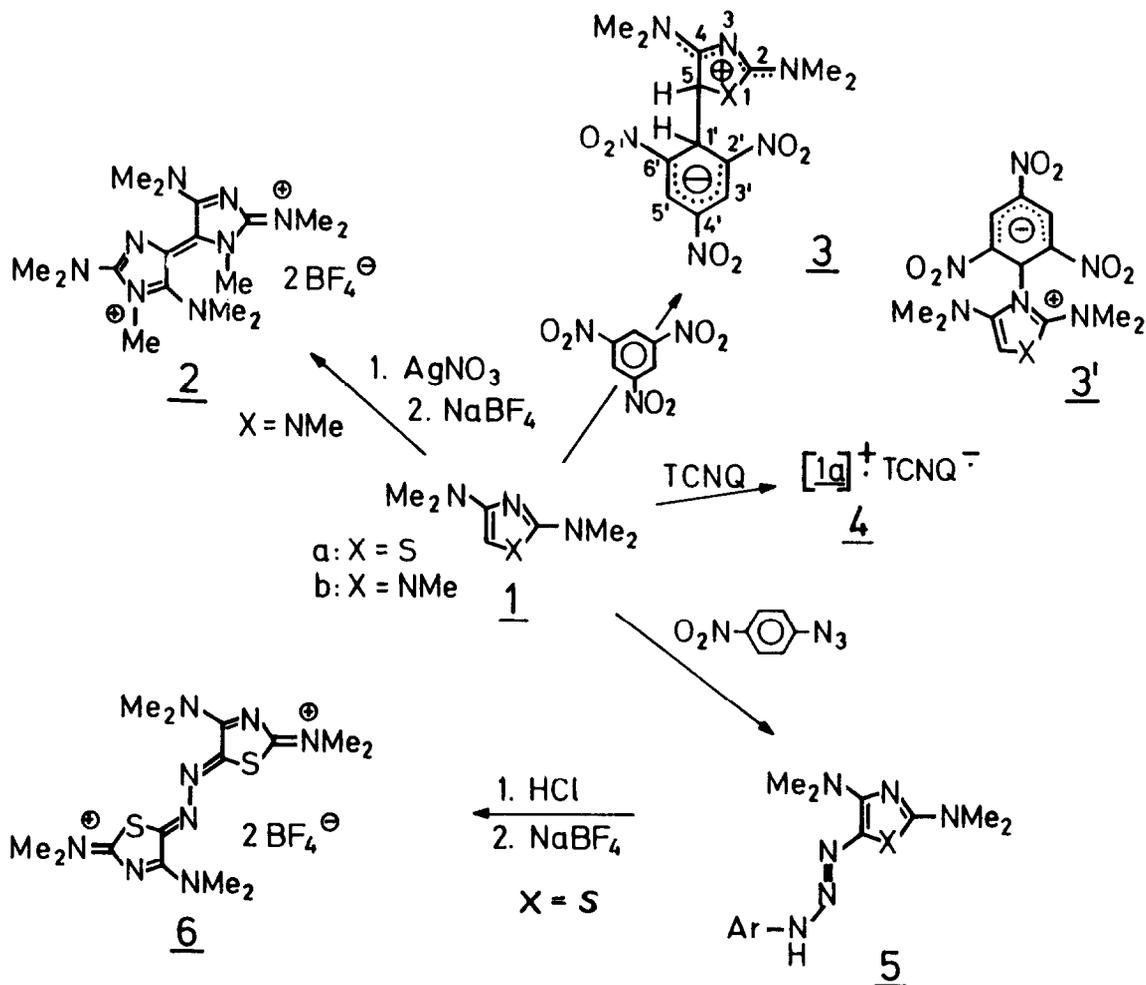
Aus (2-Aza)Winamidiniumsalzen lassen sich durch Einwirkung von Basen über intermediär gebildete 1,5-Dipole Dimethylamino- und Bis-(dimethylamino)-thiophene, -pyrrole, -thiazole und -imidazole¹⁻³⁾ synthetisieren. Diese "elektronenreichen" 5-Ring-Heteroaromaten sind strukturell mit Verbindungen wie Dimethylanilin und Tetramethyl-m-phenylendiamin bzw. Enaminen und Ketenaminalen verwandt. Ihre Reaktionen entsprechen, wie nachstehend dargelegt, dieser Verwandtschaft, dokumentieren aber auch den eigenen Charakter dieser Substanzklasse.

Die Einwirkung von Silbernitrat auf 1b liefert ein orangerotes Bistetrafluorborat (Ausbeute 30 %, Fp. 184-186°C; UV/VIS (Aceton): λ_{\max} (lg ϵ) = 466 nm (4.31); ¹H-NMR (D₂O, extern TMS): δ = 2.86 (s; 3 H), 3.12 (s; 6 H), 3.25-3.48 (m; 21 H)), für das wir auf Grund des NMR-Spektrums die Struktur 2 vorschlagen (die Stellung der Imidazol-CH₃-Gruppen ist nicht gesichert: das Signal einer der CH₃-Gruppen ist von den übrigen Signalen abgesetzt, wodurch eine unsymmetrische Struktur nahegelegt wird).

2 ist nach Hünig⁴⁾ den zweistufigen Redoxsystemen vom inversen Weitz-Typ zuzurechnen. Man muß annehmen, daß bei der Bildung von 2 wie bei analogen Reaktionen von Enaminen bzw. Ketenaminalen⁵⁾ intermediär Radikalkationen auftreten. 1a ergab mit Silbernitrat kein definiertes Produkt. Oxidiert man 1a aber mit Tetracyanchinodimethan in Acetonitril, so entsteht ein dunkelgrünes, schwer lösliches Produkt, dem wir - u.a. deshalb, weil das UV/VIS-Spektrum die Maxima des TCNQ-Radikalanions aufweist - die Radikalsalz-Struktur 4 zuschreiben (Ausbeute 42 %, Fp 170-175°C (Zers.); UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 275 (4.59), 392 (4.48), 662 (4.28), 742 (4.37), 762 (4.30), 820 (S, 4.49), 845 nm (4.65)).

Mit 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) liefert 1 die neuartigen dipolaren Meisenheimer-Komplexe 3, die auskristallisieren und dann an der Luft unbegrenzt haltbar sind (3a: Ausbeute 54 %, purpurfarbene Nadeln, Fp. 127-128°C; UV/VIS (CH₃CN): λ_{\max} = 563, 453 nm; ¹H-NMR ([D₆]DMSO; teilweise

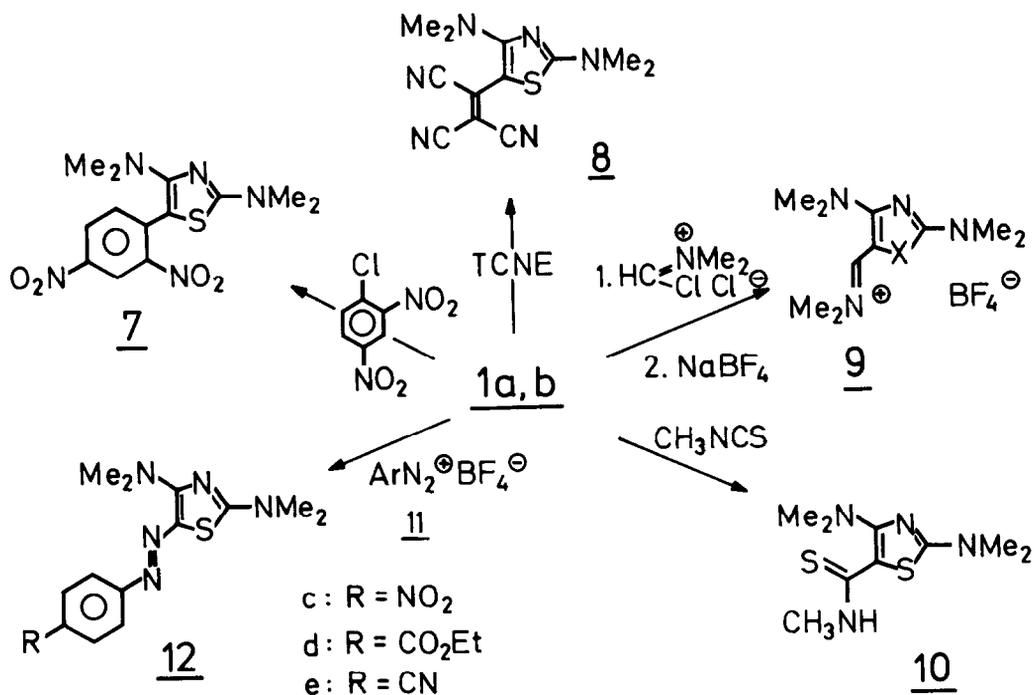
Zers.): $\delta = 3.12\text{--}3.36$ (m; 12 H, NCH₃), 5.79 (s; 2 H, H-5, H-1'), 8.35 (s; 2 H, H-3', 5'). 3b: 57 %, Fp. 148–149°C; UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 562 (4.02), 452 nm (4.32); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.93$ (s; 3 H, NCH₃), 3.05 (s; 6 H, NCH₃), 3.10 (s; 3 H, NCH₃), 3.47 (s; 3 H, N¹CH₃), 5.12 (s; 1 H, H-1'), 5.53 (s; 1 H, H-5), 8.39 (s; 2 H, H-3', 5'); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 71.42$ (d; C-5), 121.97 (s; C-4'), 126.06 (s; C-2'/C-6'), 128.21 (s; C-6'/C-2'), 128.61 (d; C-3'/C-5'), 129.91 (d; C-5'/C-3'), 170.80 (s; C-2/C-4), 175.43 (s; C-4/C-2), die Multiplizitätsangaben beziehen sich auf das off-resonance-entkoppelte Spektrum). Die Signale von H-1' in den ¹H-NMR-



Spektren bei 5.79 ppm (3a) bzw. 5.12 ppm (3b) entsprechen den Signalen, die man in Spektren von Meisenheimer-Komplexen (vgl. ^{6–8}) aus TNB beobachtet^{9–12}). Das Signal von C-5 im ¹³C-NMR-Spektrum von 3b bei 71.42 ppm paßt zum Signal von C-5 bei 60.28 ppm im Spektrum des C⁵-protonierten 2,4-Bis-(dimethylamino)-5-phenyl-thiazols¹³). Das Signal von C-1' liegt offenbar unter den Signalen des DMSO; beim TNB-Aceton-Komplex taucht es bei 34.5 ppm auf¹⁴). – Auch die UV/VIS-Spek-

tren von 3 passen zu denen anderer Meisenheimer-Komplexe (vgl.⁹⁾). Die angeführten spektroskopischen Daten stehen zwar im Einklang mit der C- σ -Struktur 3, sie schließen jedoch die N- σ -Struktur 3' nicht völlig aus, vor allem deshalb, weil die ¹H-NMR-Spektren keine H⁵-H^{1'}-Kopplung zeigen. Den Beweis für die Struktur 3 erbrachte eine Röntgen-Strukturanalyse von 3b¹⁵⁾. - Behandelt man 3 mit Trifluoressigsäure, so tritt Entfärbung ein und es entstehen, wie im Falle von 3b NMR-spektroskopisch nachgewiesen, Trinitrobenzol und die (C⁵-protonierten) Salze der Azole 1.

1,3,5-Tris-(dialkylamino)-benzole, die mit 1 am engsten verwandt sind, bilden mit Trinitrobenzol in Lösung Charge-Transfer-Komplexe¹⁶⁾. Das Imidazolanion, nicht aber das neutrale Imidazol, liefert mit Trinitrobenzol in Lösung einen N- σ -Komplex, der sich in einen C- σ -Komplex umlagert¹⁷⁾. 4-Dimethylaminopyridin ergibt mit Trinitrobenzol nur eine schwache Färbung, ohne daß ein Addukt NMR-spektroskopisch nachzuweisen wäre. Die Bildung der stabilen C- σ -Komplexe 3 dokumentiert die große C-Nucleophilie von 1 und eröffnet den Zugang zu einer neuen Klasse von Jackson-Meisenheimer-Komplexen.



p-Nitrophenylazid reagiert mit 1 zu den purpurschwarzen, schwer löslichen Triazenen 5 (5a: 80 %, Fp. 130-131°C (Zers.); UV/VIS: λ_{\max} (lg ϵ) = 529 nm (4.53; Pyridin), 513 nm (CH₃OH, CH₃CN), 501 nm (Benzol); 5b: 92 %, Fp. 93-94°C (Zers.); UV/VIS: λ_{\max} (lg ϵ) = 532 nm (4.15; Pyridin),

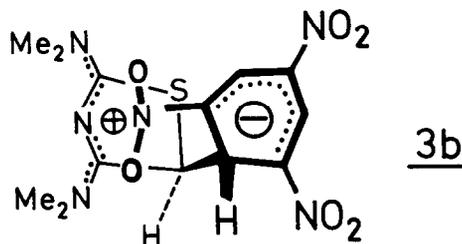
514 nm (Aceton)). Die Suspension von 5a in Methylenchlorid entfärbt sich bei Zugabe von verdünnter Salzsäure und es bildet sich neben Stickstoff und Nitranilin (77 %) das goldgelbe, recht schwer lösliche Salz 6 (24 %; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 369 (4.52), 539 nm (2.22)), das als Diazavinylloges von Verbindungen des Typs 2 aufzufassen ist.

Elektrophile Substitutionen von 1 erfolgen außer mit Nitrophenylazid auch mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in Gegenwart von Triethylamin (7: 69 %, dunkelgrüne, metallisch glänzende Nadeln, Fp. 174–175°C; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233 (4.30), 563 nm (4.19)), mit Tetracyanethylen in Toluol (8: 65 %, weinrote, bläulich schimmernde Nadeln, Fp. 245–246°C; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 230 (4.18), 310 (3.76), 350 (3.73), 492 nm (4.50)), mit Dimethylformamidchlorid in Gegenwart von Triethylamin (9a: 61 %, Fp. 254–255°C; 9b: 35 %, Fp. 166–168°C), mit Methylsenföhl beim kurzen Erhitzen in Toluol (10: 72 %, Fp. 128–129°C) sowie mit Diazoniumfluoroboraten 11 in Acetonitril (12c: lila Nadeln, Fp. 245–246°C; UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 328 (4.02), 435 (4.09), 545 nm (4.52); 12d: rote Nadeln, Fp. 198–199°C, λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 319 (4.11), 495 nm (4.58); 12e: rotviolette Nadeln, Fp. 205–206°C, λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 320 (4.13), 495 nm (4.64)).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Deutschen Industrie gefördert.

- 1) R.Gompper, C.S.Schneider, *Synthesis* 1979, 213.
- 2) R.Gompper, C.S.Schneider, *Synthesis* 1979, 215.
- 3) R.Gompper, J.Schelble, *Synthesis* 1981, 647.
- 4) K.Deuchert, S.Hünig, *Angew.Chem.* 90, 927 (1978); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 17, 875 (1978).
- 5) H.Weingarten, J.S.Wagner, *J.Org.Chem.* 35, 1750 (1970).
- 6) C.F.Bernasconi, *Chimia* 34, 1 (1980).
- 7) F.Terrier, *Chem.Rev.* 82, 77 (1982).
- 8) G.A.Artamkina, M.P.Egorov, I.P.Beletskaya, *Chem.Rev.* 82, 427 (1982).
- 9) M.R.Crampton, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2* 1981, 533; *Adv.Phys.Org.Chem.* 7, 211, 222 (1969).
- 10) R.Foster, C.A.Fyfe, *J.Chem.Soc. B* 1966, 53.
- 11) M.J.Strauss, R.G.Johanson, *Chem.Ind. (London)* 1969, 242.
- 12) C.Björklund, M.Nilson, O.Wennerström, *Acta Chem.Scand.* 24, 3599 (1970).
- 13) J.Schelble, Dissertation, Universität München, 1982.
- 14) K.A.Kovar, E.Breitmaier, *Chem.Ber.* 111, 1646 (1978).
- 15) H.Lotter, H.-U.Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse (Mai 1983).

Die intramolekulare Ladungswechselwirkung zwischen einer der Nitrogruppen und dem Imidazolkationenteil des Moleküls könnte eine wesentliche Komponente der großen Stabilität von 3 sein.



- 16) F.Effenberger, P.Fischer, W.W.Schöllner, W.D.Stohrer, *Tetrahedron* 34, 2409 (1978).
- 17) F.Terrier, F.Debleds, J.C.Halle, M.P.Simonnin, *Tetrahedron Lett.* 1982, 4079.

(Received in Germany 8 March 1983)