

[1+2]-CYCLOADDITIONEN VON ISOCYANIDEN AN INDIAMINE

Adolf Krebs*, Andreas Güntner, Sayandro Versteylen und Sabine Schulz
 Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg,
 D - 2000 Hamburg

Summary: Arylisocyanides and aroylisocyanides add to ynediamines in [1+2]-cycloaddition reactions to yield the corresponding cyclopropenonimines; electron withdrawing substituents in the arylisocyanides accelerate the rate of addition.

Isocyanide sind formal Derivate des zweiwertigen Kohlenstoffs; sie sollten daher bei geeigneten Substraten die typischen Carbenreaktionen, wie Addition an C-C-Mehrfachbindungen unter Dreiring-Bildung, zeigen. Bisher waren solche Additionsreaktionen aber nur bei einigen Siebenring-Acetylenen^{1,2)} und bei Inaminen^{1,3)} bekannt, wobei Inamine nur mit Arylisocyaniden reagierten, die mit starken Elektronenacceptoren substituiert waren. Da offensichtlich Elektronendonatoren in der Acetylenkomponente diese Cycloaddition begünstigen, haben wir die entsprechende Reaktion mit Indiaminen untersucht.

Alle bisher untersuchten Arylisocyanide 1 addierten in benzol. Lösung bei Temperaturen zwischen 20 und 40°C an Bis(dimethylamino)acetylen (2a) und Bis(diethylamino)acetylen (2b) in guten Ausbeuten zu Bis(dialkylamino)cyclopropenoniminen 3a bzw. 3b, die in einigen Fällen als Iminium-tetrafluorborate 4a bzw. 4b charakterisiert wurden (s. Tabelle 1).

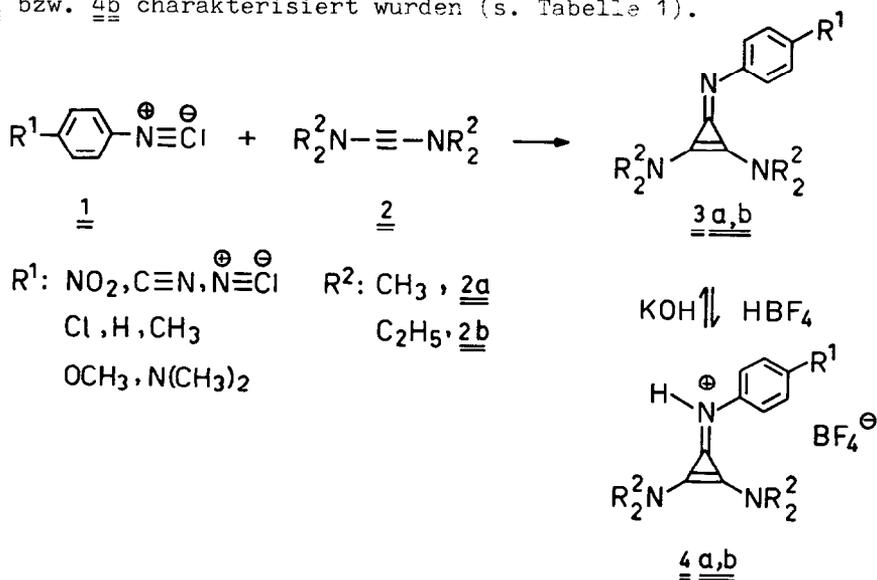
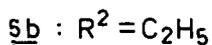
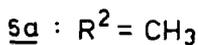
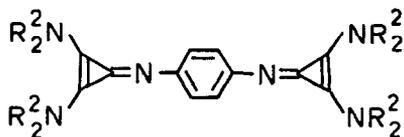


Tabelle 1: Ausbeute und Schmelzpunkte (Schmp.) von einigen Bis(dialkylamino)cyclopropenonimininen und ihren HBF_4 -Salzen ⁴⁾

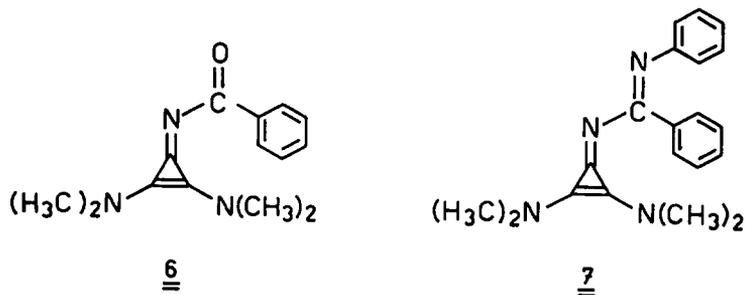
Isocyanid <u>1</u> R^1	Indiamin <u>2</u> R^2	Isol. Add. Produkt	Ausbeute[%]	Schmp. [°C]
NO_2	CH_3	<u>3a</u>	58	138
$\text{C}\equiv\text{N}$	CH_3	<u>3a</u>	60.5	140
Cl	CH_3	<u>4a</u>	52	214
$\text{N}=\text{C}$	CH_3	<u>3a</u>	21	109
H	CH_3	<u>4a</u>	45	177
CH_3	CH_3	<u>3a</u>	33	117
CH_3	CH_3	<u>4a</u>	aus <u>3a</u>	215
OCH_3	CH_3	<u>3a</u>	41	100
OCH_3	CH_3	<u>4a</u>	37.5	164
NMe_2	CH_3	<u>3a</u>	73.9	126-128
NMe_2	CH_3	<u>4a</u>	aus <u>3a</u>	203-205
NO_2	C_2H_5	<u>3b</u>	65	97
CN	C_2H_5	<u>3b</u>	83	103
Cl	C_2H_5	<u>4b</u>	66	133
$\text{N}=\text{C}$	C_2H_5	<u>3b</u>	36	92
H	C_2H_5	<u>4b</u>	78.1	138
H	C_2H_5	<u>3b</u>	100 a)	Öl
CH_3	C_2H_5	<u>4b</u>	47	128
CH_3	C_2H_5	<u>3b</u>	26 a)	Öl
OCH_3	C_2H_5	<u>4b</u>	26	123

a) aus 4b.

Bei der Umsetzung von 1,4-Diisocyanobenzol mit den Indiaminen 2a und 2b im Verhältnis 1:2 wurden die entsprechenden 1:2-Addukte 5a bzw. 5b über die 1:1-Addukte (s. Tabelle 1) erhalten ⁵⁾, wobei die zweite Additionsreaktion deutlich langsamer als die erste verlief.

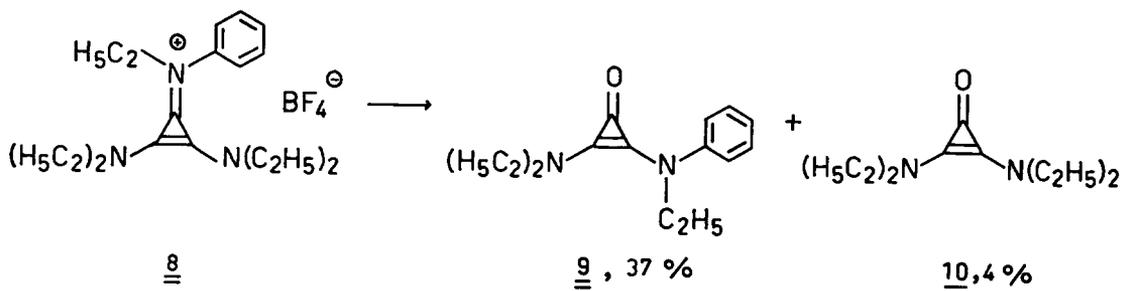


Benzoyl- und Benzimidoylisocyanid ⁶⁾ lieferten mit 2a ebenfalls in guten Ausbeuten die entsprechenden Cyclopropenonimine 6 und 7.



Dagegen wurde bei der Umsetzung von Alkylisocyaniden mit 2a und 2b keine Cyclopropenoniminbildung beobachtet.

Mit Triethyloxoniumtetrafluorborat wurden die Cyclopropenonimine zu den entsprechenden Iminium-Salzen alkyliert, die durch Erhitzen (60°C) in 15 proz. wässr. Kalilauge zu den Cyclopropenonen hydrolysiert werden können. Dabei entstehen aus 8 die beiden Cyclopropenone 9 (Schmp. 73.5°C) und 10; da unter den angewandten Bedingungen Diethylamin aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, bildet sich hier bevorzugt 9.



Der Fehlschlag bei der Umsetzung von Indiaminen mit Alkylisocyaniden (s.o.) könnte in einer mangelnden Beständigkeit der entsprechenden Cyclopropenonimine unter den Reaktionsbedingungen begründet sein. Um dies zu prüfen, sollten diese Cyclopropenonimine auf unabhängigem Weg synthetisiert werden: Alkylierung von 9 mit Triethyloxoniumtetrafluorborat führte zum Oxonium-Salz 11, dessen Umsetzung mit tert.-Butylamin das Iminium-Salz 12 lieferte.

