

1,3-CYCLOADDITION VON ALKINEN AN HETERO-1,3-DIENE
1-AMINOPYRROLE AUS 1,2-DIAZABUTA-1,3-DIENEN UND 1-DIETHYLAMINOPROPIN

Klaus Burger* und Silvia Rottegger
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, Germany

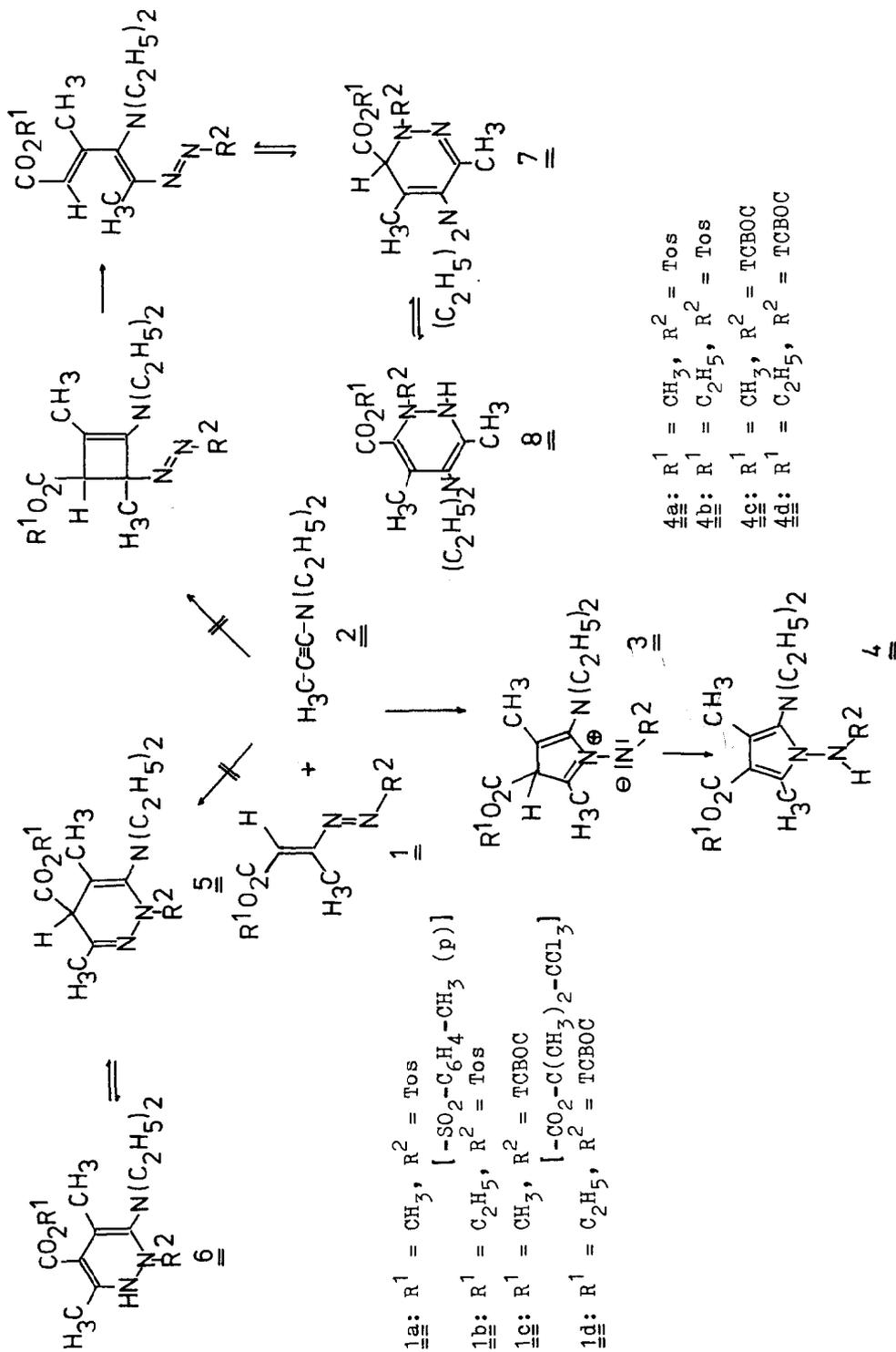
ABSTRACT: 1-Aminopyrroles (4) are obtained by reaction of 1,2-diazabuta-1,3-dienes (1) and ynamines (2). This reaction represents one of the very rare examples of 1,3-cycloaddition processes of alkynes and hetero-1,3-dienes.

Hetero-1,3-diene können mit Mehrfachbindungssystemen zu Sechs-, Fünf- bzw. Vierringen reagieren, je nachdem wie viele Skelettatome von Dien und Dienophil in das neugebildete Ringsystem eingehen ¹⁾. Fünfringsynthesen durch 1,3-Cycloaddition von CC-Doppelbindungssystemen an Azine sind als Teilschritt der "criss-cross" Cycloaddition lange bekannt ^{2,3)}, jedoch konnten die primär entstehenden [1:1]-Addukte erst in jüngster Zeit isoliert und charakterisiert werden ⁴⁾. Inzwischen sind auch 1,3-Cycloadditionsreaktionen von Alkenen an Azocarbonyl- ⁵⁾, Enazo- ⁶⁻⁹⁾ und Ennitrosoverbindungen ¹⁰⁾ gelungen.

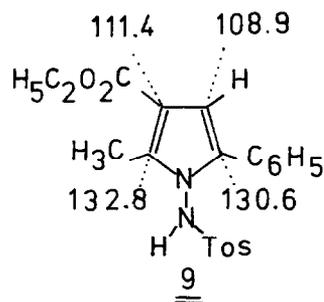
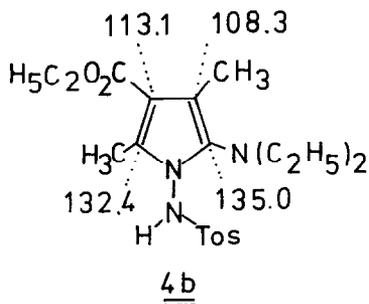
Überraschenderweise sind aber kaum Beispiele für 1,3-Cycloadditionsreaktionen von Alkinen an Hetero-1,3-diene bekannt ¹¹⁾. Bisher war Hexafluoracetonazin das einzige Hetero-1,3-dien mit dem dieser Reaktionstyp realisiert werden konnte ^{12,13)}.

Wir fanden nun, daß Inamine von 1,2-Diazabuta-1,3-dienen (1) in glatter Reaktion unter Bildung von [1:1]-Addukten aufgenommen werden. Wir schreiben diesen Produkten die Struktur von 1-Aminopyrrolen (4) zu. Die Strukturzuordnung basiert auf einem Vergleich der spektroskopischen Daten ¹⁴⁾ mit denen von Modellsubstanzen des Typs 9, die durch Umsetzung von Enolethern mit (1) zugänglich sind ^{8,9)}. Die Alkoholeliminierung verläuft spontan.

Die vorliegende Reaktion sollte, wie für die Umsetzung von Hexafluoracetonazin mit 1-Diethylaminopropin bewiesen ¹²⁾, über die Stufe eines Azomethinimins (3) verlaufen. Eine Struktur im Sinne eines [4+2]-Cycloaddukts (5) kann anhand der IR- und der ¹H-NMR-Daten ausgeschlossen werden. Das Vorliegen des tautomeren 1,2-Dihydropyridazins (6) ist aufgrund der vorliegenden Kenntnisse



zur Lage des Gleichgewichts 1,4-Dihydropyridazin \rightleftharpoons 1,2-Dihydropyridazin ¹⁵, ¹⁶) unwahrscheinlich. Gegen die Strukturalternativen (7) und (8), die aus einer Reaktionsfolge [2+2]-Cycloaddition / elektrocyclische Ringöffnung / elektrocyclischer Ringschluß ¹⁷) hervorgehen würden, sprechen die IR- und ¹³C-NMR-Daten.



Mechanistische Untersuchungen zur 1,3-Cycloaddition von CC-Mehrfachbindungssystemen an Hetero-1,3-diene sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

BIBLIOGRAPHIE UND ANMERKUNGEN

- 1) K. Burger, U. Waßmuth, E. Huber, D. Neugebauer, J. Riede und K. Ackermann, Chem.-Ztg. **107**, 271 (1983).
- 2) a) J.R. Bailey und N.H. Moore, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 279 (1917);
b) J.R. Bailey und A.T. Mc Pherson, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1322 (1917).
- 3) T. Wagner-Jauregg, Synthesis **1976**, 349; Lit.-Zusammenfassung siehe dort.
- 4) K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder und A. Gieren, Chem. Ber. **108**, 1460 (1975).
- 5) J. Markert und E. Fahr, Tetrahedron Lett. **1970**, 769.
- 6) S. Sommer, Angew. Chem. **91**, 756 (1979); Angew. Chem., internat. Edit. **18**, 695 (1979).
- 7) A.G. Schultz, W.K. Hagemann und M. Shen, Tetrahedron Lett. **1979**, 2965.
- 8) S.J. Clarke, D.E. Davies und T.L. Gilchrist, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1983**, 1803.

- 9) S. Rottegger, Dipl.-Arbeit, Technische Universität München 1983.
- 10) a) D.E. Davies, T.L. Gilchrist und T.G. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1983, 1275;
b) D.E. Davies und T.L. Gilchrist, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1983, 1479.
- 11) a) K. Burger, H. Schickaneder und W. Thenn, Tetrahedron Lett. 1975, 1125.
b) K. Burger, F. Hein, C. Zettl und H. Schickaneder, Chem. Ber. 112, 2609 (1979).
- 12) a) K. Burger und F. Hein, Chem.-Ztg. 102, 152 (1978);
b) K. Burger und F. Hein, Liebigs Ann. Chem. 1979, 133.
- 13) F. Hein, K. Burger und J. Firl, Chem. Commun. 1979, 792.
- 14) (4a): Ausb. 46%, gelbes Öl. - IR (CHCl₃): 3250, 1680, 1600 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (t, J = 7 Hz; 6H), 2.03 (s; 3H), 2.20 (s; 3H), 2.43 (s; 3H), 2.93 (q, J = 7 Hz; 4H), 3.77 (s; 3H), 7.10 - 7.93 (m; 4 Aromaten-H, NH).
(4b): Ausb. 49%, Schmp. 121 - 123 °C. - IR (KBr): 3150, 1670 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (t, J = 7 Hz; 6H), 1.30 (t, J = 7 Hz; 3H), 2.02 (s; 3H), 2.15 (s; 3H), 2.37 (s; 3H) 2.90 (q, J = 7 Hz; 4H), 4.15 (q, J = 7 Hz; 2H), 7.06 - 7.83 (m; 4 Aromaten-H, NH).
(4c): Ausb. 54%, Schmp. 86 - 88 °C. - IR (KBr): 3260, 1770, 1660, 1540 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, J = 7 Hz; 6H), 1.93 (s; 6H), 2.13 (s; 3H), 2.40 (s; 3H), 3.0 (q, J = 7 Hz; 4H), 3.77 (s; 3H), 7.27 (s, br.; NH).
(4d): Ausb. 59%, Schmp. 88 - 91 °C. - IR (KBr): 3240, 1750, 1670, 1540 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94 (t, J = 7 Hz; 6H), 1.27 (t, J = 7 Hz; 3H), 1.90 (s; 6H), 2.03 (s; 3H), 2.25 (s; 3H), 2.92 (q, J = 7 Hz; 4H), 4.10 (q, J = 7 Hz; 2H), 7.60 (s, br.; NH).
- 15) M. Avram, G.R. Bedford und A.R. Katritzky, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 1053 (1963).
- 16) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. 98, 1435 (1965).
- 17) K. Burger, U. Waßmuth, H. Partscht, A. Gieren, T. Hübner und C.-P. Kaerlein, Chem.-Ztg. im Druck.

(Received in Germany 25 May 1984)