

S0040-4039(96)00088-3

3,4-DIAZANORCARADIENE ALS VORSTUFEN NEUER STABILER AZOMETHINYLIDE

Peter Riebel, Andreas Weber, Theodor Troll und Jürgen Sauer*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany

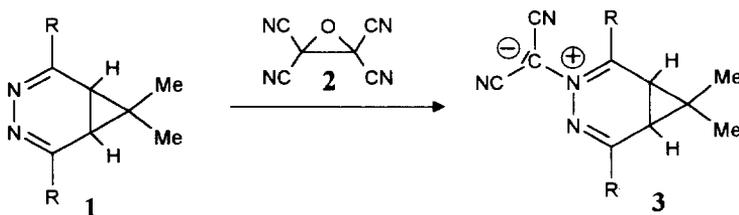
Josef Breu

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany

Abstract: The synthesis of a new class of stable azomethine ylides **3** is reported. Compounds **3**, containing a diazadiene system and a 1,3-dipole as well, add 2π -systems at the 1,3-dipole moiety.

3,4-Diazanorcaradiene **1** erwiesen sich als reaktive 4π -Systeme bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.¹⁾ Um die Reaktivität dieser Verbindungsklasse bei (4+2)-Cycloadditionen zu erhöhen, haben wir versucht, am Stickstoff des 3,4-Diazadien-Systems Substituenten einzuführen. Wir berichten über Umsetzungen von Diazanorcaradienen mit Tetracyanoethylenoxid (**2**, TCNEO) zu neuartigen, stabilen Azomethinylliden **3**.²⁾

Beim Erwärmen von **1** mit Tetracyanoethylenoxid in einem inerten Solvens verfärben sich die gelben Lösungen der Edukte nach tiefrot (z.B. **3c**) bis blau (z.B. **3f**).³⁾ Die Reaktionsprodukte, stabile von den homoaromatischen 3,4-Diazanorcaradienen **1** abgeleitete Azomethinyllide **3** (2,5-diarylsubstituierte Dicyano[7,7-dimethyl-3,4-diazabicyclo[4.1.0]hept-2,4-dien-3-ium-3-yl]methanide), fallen als tieffarbige rote bis violettblaue Kristalle bereits beim Abkühlen aus.



3	a	b	c	d	e	f
R						
Ausb. (%)	69	87	85	40	17	68

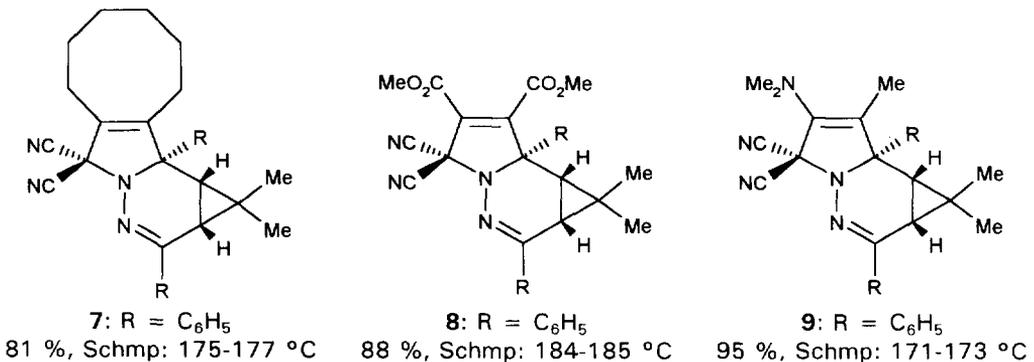
Charakteristisch für die Azomethinyllid-Struktur **3** sind die sehr starken IR-Streckschwingungen bei 2179-2184 und 2144-2152 cm^{-1} . Die Farbe der Azomethinyllide **3** rührt von einer intensiven Absorption zwischen 536 (**3c**) und 570 nm (**3f**) her mit Molextinktionen zwischen 7500 (**3c**) und 4970 (**3e**) in Dioxan. Die für das Diphenylderivat **3c** gemessene starke negative Solvensabhängigkeit dieses vermutlich *intramolekularen charge-transfer*-Übergangs (CH₃OH: 488; CH₃CN: 511; Aceton: 519; CHCl₃: 524; Dioxan: 536; Toluol: 546; CCl₄: 548 nm) korreliert mit den E_T-Werten⁴⁾ nach Dimroth und Reichardt.

Die genauen Daten der Röntgenstrukturanalyse für **3b** werden in Kürze publiziert.⁵⁾

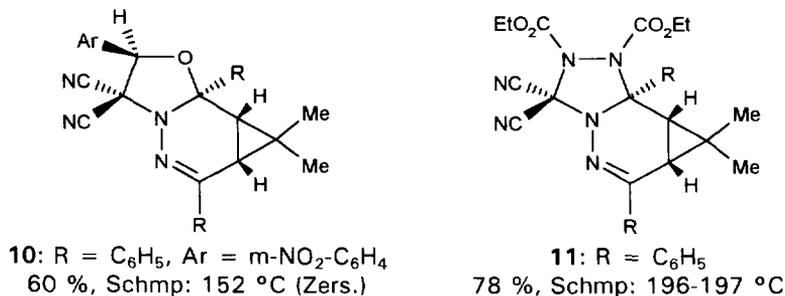
Die gegen Ag/AgNO₃ (0.1 n, CH₃CN) gemessenen Halbstufen-Reduktionspotentiale E_{1/2}, den LUMO-Energien parallel laufend, liegen im Bereich der 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazine⁶⁾ (**3a**: -1.47; **3b**: -1.42; **3c**: -1.37; **3d**: -1.26; **3e**: -1.17; **3f**: -1.17 V) und zeigen deutliche Abhängigkeit vom Substituenten im Arylrest.

Azomethinylide **3** nehmen 2 π -Komponenten am 1,3-Dipol-Strukturelement zu (3+2)-Cycloaddukten auf. Die Reaktionen mit Cyclooctin (**4**), Acetylendicarbonsäuredimethylester (**5**) oder 1-N,N-Dimethylaminopropin (**6**) zu den Verbindungen **7-9** dienen als Beispiele.⁷⁾

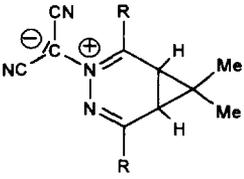
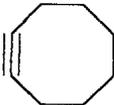
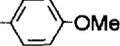
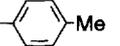
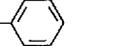
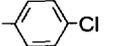
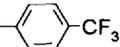
Strukturbeweisend ist das Verschwinden der extrem starken IR-Streckschwingungen der CN-Gruppen, die in den Cycloaddukten nur noch normale Intensitäten zeigen. Der Cyclopropanring ist in den Cycloaddukten erhalten, wie die CH₃-Signale für die Methylgruppen (**7**: δ = 0.38 bzw. 1.39 ppm) und das AB-System der tertiären Protonen (**7**: δ = 1.80, 1.84 ppm; J = 8.3 Hz) zeigen. Die Regiochemie der Cycloaddition zu **9** wird durch den positiven Nuclear-Overhauser-Effekt der olefinschen CH₃-Funktion zum AB-System des Cyclopropan-Strukturelements bewiesen.



In gleicher Weise konnten Regio- und Stereochemie für das beim Schmelzpunkt zerfallende Addukt **10** mit *m*-Nitrobenzaldehyd durch ¹H-NMR-Messungen gesichert werden. Das mit Azodicarbonsäurediethylester anfallende Addukt **11** liegt laut NMR-Messungen bei Raumtemperatur als 1:1-Gemisch zweier Stereoisomere vor. Bei 333 K gehen in D₂-Tetrachlorethan die beiden Stereoisomeren rasch ineinander über; die Umwandlung der Stereoisomeren wird durch Inversion am Stickstoff der Urethangruppierungen verursacht.



Tab. 1 Umsetzung von **3a-3e** mit den Dipolarophilen **4-6** zu den Addukten **7-9** bei 20 °C in Dioxan; Werte für $10^4 \cdot k_2$ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

 3: R =	 4	 5	 6
a 	122	2.94	574
b 	240	-	1 211
c 	436	4.01	2 140
d 	799	-	5 182
e 	2 077	7.72	15 320

Die Abhängigkeit der k -Werte bei Umsetzung von **3** mit Cyclooctin (**4**), Acetylendicarbonsäuredimethylester (**5**) und 1-N,N-Dimethylaminopropin (**6**) vom Substituent R im Azomethinylid **3** zeigt ebenso wie die Absolutwerte für die RG-Konstanten (Vergleich der Dipolarophile **4**, **5** und **6**), daß es sich bei den kinetisch untersuchten Reaktionen um LUMO_{Dipol}-HOMO_{Dipolarophil}-kontrollierte Reaktionen handelt. Die $\log k_2$ -Werte aller fünf Systeme korrelieren linear mit den Halbstufen-Reduktionspotentialen $E_{1/2}$ der 1,3-Dipole **3**.

Über weitere Cycloadditionen, kinetische Studien und Umlagerungsreaktionen der Azomethinylide **3** wird in der nachstehenden Arbeit berichtet.⁸⁾

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der BASF AG und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für großzügige finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur und Bemerkungen

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen mit besten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet.

- Sauer, J. *Acta Chimica Slovenica* **1994**, *41*, 235. Sauer, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 521; dort frühere Literatur.
- Linn, W. J.; Webster, O. W.; Benson, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3651.
Tsuge, O.; Kanemasa, S. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, *45*, 231.
Surpateanu, G.; Lablache-Combiere, A. *Heterocycles* **1984**, *22*, 2079.
Lown, J. W. "Azomethine Ylides" in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", Volume 1, A. Padwa editor, John Wiley and Sons, New York, **1984**.

Claus, P. K. "Stickstoff-Ylide" in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", 4. Auflage, Band E14b: "Organische Stickstoff-Verbindungen mit einer C,N-Doppelbindung", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.

3. Z. B. Umsetzung von **1c** mit TCNEO (**2**) zu **3c**: 4.37 mmol **1c** wurden mit 4.67 mmol **2** in 50 ml Essigsäureethylester 1 h bei 30 °C gehalten. Aus der tiefroten Reaktionslösung fallen bei Raumtemperatur 85 % des Azomethinylids **3c** aus, ziegelrotes Kristallpulver, Schmp. ab 192 °C (Zers.). C₂₂H₁₈N₄ (338.4). Ber.: C, 78.08; H, 5.36; N, 16.56; Gef.: C, 77.94; H, 5.54; N, 16.44. IR (KBr): 3053, 2928, 2181, 2148, 1591, 1566, 1445, 1402, 1291, 1234, 766, 691 cm⁻¹. UV (Dioxan) log ε₅₃₆ = 3.878. ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 0.99 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 2.83 und 3.29 AB-System (J = 7.8 Hz), 7.55-7.75 (m, 6H), 7.88-7.92 (m, 2H), 8.08-8.12 (m, 2H) ppm. ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 15.5 (CH₃), 26.2 (CH₃), 29.7 (C) 40.7 (CH), 41.1 (CH), 120.8 (CN), 130.0, 130.1, 130.5, 130.5, 133.1, 134.5, 135.0, 135.1, 143.8, 164.6 (sp²-C) ppm. MS (FAB): 339 u.
Die Abscheidung der Azomethinylide kann durch Zugabe von Petrolether oder Ether und Kühlung (-18 °C) vervollständigt werden. Die Reinigung gelingt durch Chromatographie und/oder Kristallisation. Alle Azomethinylide **3** zeigten wie auch ihre Addukte korrekte Werte bei der CHN-Analyse; die spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den Strukturvorschlägen.
4. Reichardt, C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
5. Breu, J.; Range, K. J.; Riebel, P.; Weber, A.; Sauer, J. *Acta Crystallogr.* 1995, im Druck.
6. Balcar, I.; Chrisam, G.; Huber, F.-X.; Sauer, J. *Tetrahedron Lett.* 1983, 1481.
7. Z. B. Umsetzung von **3c** mit **5** zu **8**: 0.82 mmol **3c** werden mit 3.88 mmol Acetylendi-carbonsäuredimethylester (**5**) in 10 ml Aceton 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das von Solvens und Dipolarophil-Überschuß i. Vak. befreite Reaktionsprodukt wird aus Petrolether (40-60 °C)/Essigester umkristallisiert: 88 % farbloses, kristallines **8**, Schmp. 184-185 °C. C₂₈H₂₄N₄O₄ (480.5). Ber.: C, 69.99; H, 5.03; N, 11.66; Gef.: C, 70.00; H, 5.13; N, 11.53. IR (KBr): 3080-2890, 1740, 1725, 1660, 1340-1250 (breite Absorption), 1440, 740, 700, 690 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.94 und 2.42 AB-System (J = 8.3 Hz), 3.84 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 7.28-7.49 (m, 6H), 7.52-7.57 (m, 2H), 7.79-7.87 (m, 2H) ppm. MS (EI): 480 u.
8. Riebel, P.; Weber, A.; Troll, T.; Sauer, J.; Breu, J.; Nöth, H. *Tetrahedron Lett.*, nachstehend.

(Received in Germany 22 November 1995; accepted 10 January 1996)