

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

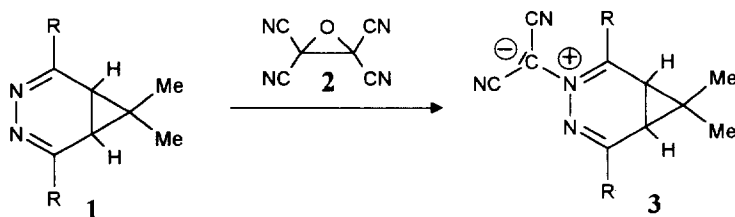
Josef Breu

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  $2\pi$ -systems at the 1,3-dipole moiety.

3,4-Diazanorcaradiene **1** erwiesen sich als reaktive  $4\pi$ -Systeme bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.<sup>1)</sup> 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**.<sup>2)</sup>

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**).<sup>3)</sup> 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.



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

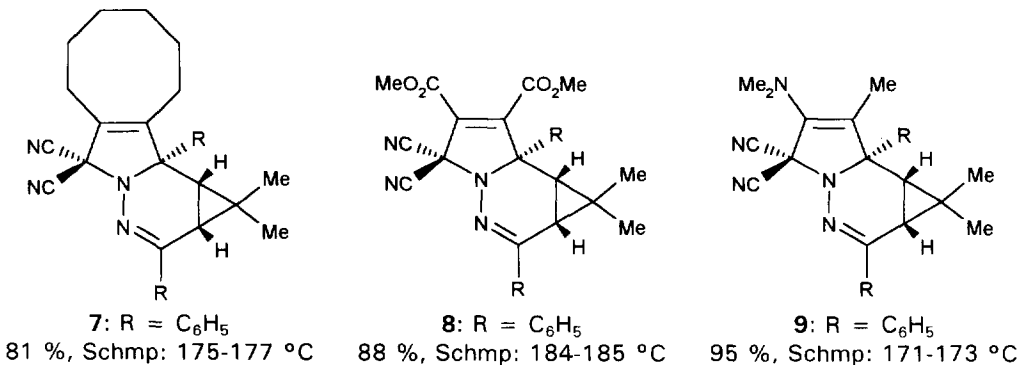
Charakteristisch für die Azomethinyllid-Struktur **3** sind die sehr starken IR-Streckschwingungen bei 2179-2184 und 2144-2152  $\text{cm}^{-1}$ . Die Farbe der Azomethinyllide **3** rührt von einer intensiven Absorption zwischen 536 (**3c**) und 570 nm (**3f**) her mit Molextinktionen zwischen 7500 (**3c**) und 4970 (**3e**) in Dioxan. Die für das Diphenylderivat **3c** gemessene starke negative Solvensabhängigkeit dieses vermutlich *intramolekularen charge-transfer*-Übergangs (CH<sub>3</sub>OH: 488; CH<sub>3</sub>CN: 511; Aceton: 519; CHCl<sub>3</sub>: 524; Dioxan: 536; Toluol: 546; CCl<sub>4</sub>: 548 nm) korreliert mit den E<sub>T</sub>-Werten<sup>4)</sup> nach Dimroth und Reichardt.

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

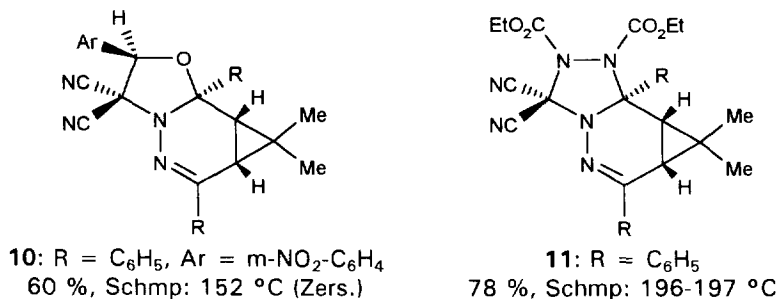
Die gegen Ag/AgNO<sub>3</sub> (0.1 n, CH<sub>3</sub>CN) gemessenen Halbstufen-Reduktionspotentiale E<sub>1/2</sub>, den LUMO-Energien parallel laufend, liegen im Bereich der 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazine<sup>6)</sup> (**3a**: -1.47; **3b**: -1.42; **3c**: -1.37; **3d**: -1.26; **3e**: -1.17; **3f**: -1.17 V) und zeigen deutliche Abhängigkeit vom Substituenten im Arylrest.

Azomethinylide **3** nehmen 2 $\pi$ -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.<sup>7)</sup>

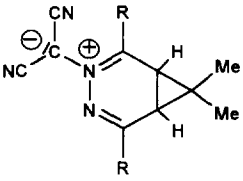
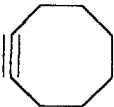

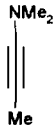
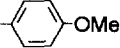
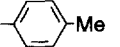
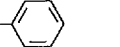
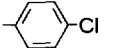
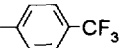
Strukturbeweisend ist das Verschwinden der extrem starken IR-Streckschwingungen der CN-Gruppen, die in den Cycloaddukten nur noch normale Intensitäten zeigen. Der Cyclopropanring ist in den Cycloaddukten erhalten, wie die CH<sub>3</sub>-Signale für die Methylgruppen (**7**:  $\delta$  = 0.38 bzw. 1.39 ppm) und das AB-System der tertiären Protonen (**7**:  $\delta$  = 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 CH<sub>3</sub>-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 <sup>1</sup>H-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 D<sub>2</sub>-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  $10^4 \cdot k_2$  [ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

 <b>3: R =</b>	 <b>4</b>	 <b>5</b>	 <b>6</b>
<b>a</b> 	122	2.94	574
<b>b</b> 	240	-	1 211
<b>c</b> 	436	4.01	2 140
<b>d</b> 	799	-	5 182
<b>e</b> 	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<sub>Dipol</sub>-HOMO<sub>Dipolarophil</sub>-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.<sup>8)</sup>

**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.). C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (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<sup>-1</sup>. UV (Dioxan) log ε<sub>536</sub> = 3.878. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 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. <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 15.5 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>), 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 (sp<sup>2</sup>-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. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (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<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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)