



S0040-4039(96)00089-5

## UMLAGERUNGEN VON 2,5-DIARYLSUBSTITUIERTEN DICYANO[7,7-DIMETHYL-3,4-DIAZABICYCLO[4.1.0]HEPT-2,4-DIEN-3-IUM-3-YL]METHANIDEN 3 IN PROTISCHEN SOLVENTIEN

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

Heinrich Nöth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-80333 München, Germany

**Abstract:** The title compound **3** rearranges under very mild conditions to form 4,4-dicyano-8,8-dimethyl-2,6-diphenyl-3,5-diazabicyclo[5.1.0]octa-2,5-diene **5** (in alcohols) or dicyano[4-aryl-5,5-dimethyl-2-aryl-1-azacyclopenta-1,3-diene-1-ium-1-yl]methanide **6** (in acetic acid). Azomethine ylide **6** adds to  $2\pi$ -systems to form (3+2)-cycloadducts.

Die Umsetzung von 3,4-Diazanorcaradienen **1** mit Tetracyanoethylenoxid (**2**) führt zu stabilen, farbigen, bicyclischen Azomethinyliden **3**.<sup>1)</sup> Die neuen Azomethinylide **3** zeigen starke negative Solvatochromie, die mit den  $E_T$ -Werten nach Dimroth und Reichardt korreliert. Bei Messungen in protischen Lösungsmitteln beobachteten wir zum Teil eine Entfärbung der roten bis violetten Lösungen von **3**, zum Teil deutliche Farbänderungen. Wir haben dieses Phänomen untersucht und berichten nachstehend darüber.

Löst man **3** bei 0 °C in Methanol, so hellt sich die rote Lösung nach blaßrosa auf und farblose Kristalle fallen aus.<sup>2)</sup> Das farblose, NMR-reine Kristallpulver zeigt die für **4** zu erwartenden Absorptionen im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Ein starker Nuclear-Overhauser-Effekt zwischen der MeO-Funktion und H-1 sowie H-8 beweist die Addition des Alkohols am 1,3-Dipolssystem, ein bei Azomethiniminen literaturbekanntes<sup>3)</sup> Phänomen.

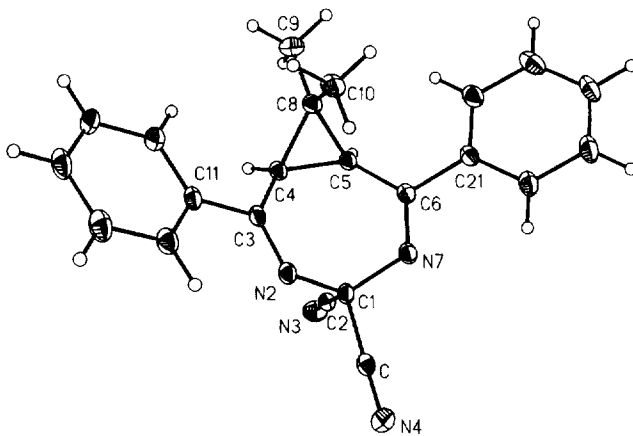
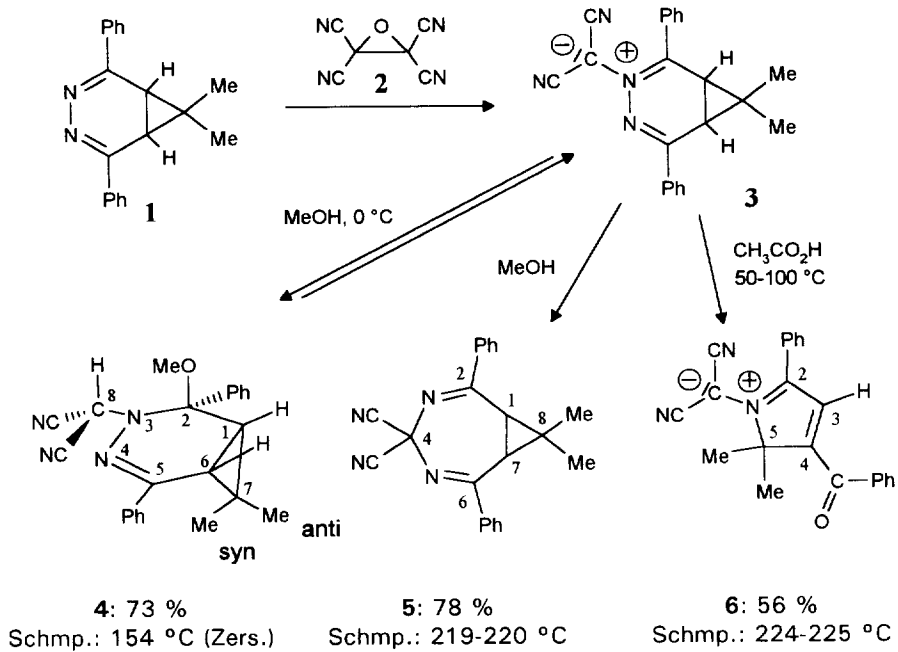
Erwärmen von **3** in absol. Methanol liefert das hochschmelzende **5**.<sup>4)</sup> Die bicyclische Struktur und die Symmetrie wird durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (je 3H, s bei  $\delta = 0.63$  und 1.69 ppm; 2H, s bei 2.72 ppm; 6H bzw. 4H, 2 m bei 7.44-7.59 bzw. 7.96-8.01 ppm) und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bewiesen, das für die Positionen C-8, C-1/C-7, C-2/C-6 und C-4 nur eine Absorption aufweist.

Den endgültigen Strukturbeweis erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 1).<sup>5)</sup>

Erwärmt man **3** in Eisessig auf 100 °C (DC Kontrolle), so lassen sich nach Wasserzusatz 56% des Azomethinylids **6** in Form von grünen, metallisch glänzenden Schuppen isolieren.<sup>6)</sup> Die Azomethinylid-Struktur ist an der sehr starken CN-Streckfrequenz bei 2183 und 2147  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Das bicyclische System des Ausgangsylids ist verschwunden, die geminale Dimethylgruppe zeigt im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>6)</sup> nur ein Signal. Eine endgültige Struktursicherung erbrachte die Röntgenstrukturanalyse.<sup>7)</sup> Auch **6** zeigt analog dem Edukt **3** negative Solvatochromie für das im sichtbaren Bereich liegende Maximum (Dioxan:  $\lambda_{\text{Max}} = 534$  nm,  $\epsilon = 13300$ ), allerdings in geringerem Ausmaß (HCO<sub>2</sub>H: 520; CH<sub>3</sub>OH: 530; CH<sub>3</sub>CN: 538; Aceton: 536; CHCl<sub>3</sub>: 544; CCl<sub>4</sub>: 548; Toluol: 548 nm). Die Korrelation mit den  $E_T$ -Wer-

ten<sup>8)</sup> nach Dimroth und Reichardt ist deutlich schlechter als für **3**.<sup>11)</sup>

Gegen Ag/AgNO<sub>3</sub> (0.1 n, CH<sub>3</sub>CN) gemessen zeigt Azomethinylid **6** zwei reversible Reduktionspotentiale bei -0.96 und -1.53 V.



**Abb. 1:** Molekülstruktur von **5**.

Bindungslängen (in Å):

C1-N2 1.471(4), C1-N7 1.471(4),  
 C1-C 1.497(4), C1-C7 1.496(4),  
 N2-C3 1.284(4), C6-N7 1.285(4),  
 C4-C5 1.508(4), C4-C8 1.532(4),  
 C5-C8 1.533(3), C2-N3 1.147(5),  
 C-N4 1.139(4).

Bindungswinkel (in Grad):

N2-C1-N7 117.0(2), C2-C1-C 105.2(2),  
 N2-C3-C4 125.7(3), N7-C6-C5 125.8(3),  
 C5-C4-C8 60.6(2), C4-C5-C8 60.5(2),  
 C9-C8-C10 115.2(2).

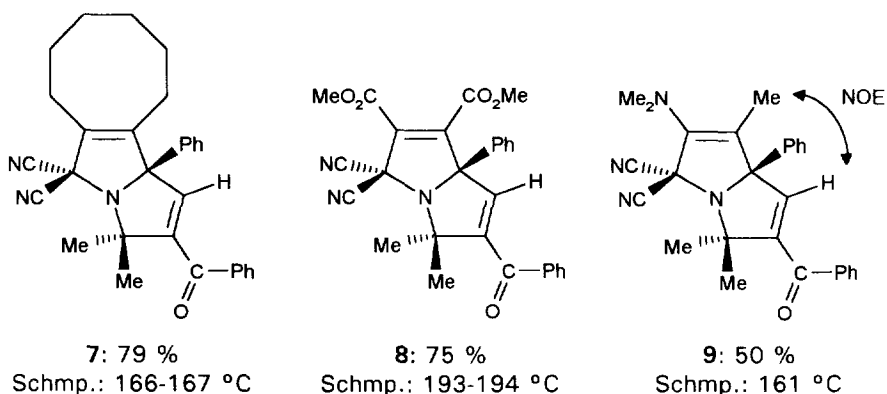
Interplanarwinkel (in Grad):

C8C5C4/C3C4C5C6 72.1,  
 C3N2N7C6/N2C1N7 58.1,  
 C11-C16/C4C3N2 3.3,  
 C21-C26/C5C6N7 4.2,  
 N2C3C4/N7C6C5 54.9.

Der Diazepin-Ring liegt in einer Art „envelope“-Konformation vor. Zusammen mit dem Cyclopropan-Strukturelement ergibt sich eine „Sessel“-Konformation. Das Molekül **5** besitzt fast die Symmetrie der Punktgruppe C<sub>s</sub>.

Der Mechanismus der Umlagerung **3** → **6** ist noch nicht geklärt; es scheint sich jedoch um eine allgemeingültige Reaktion zu handeln, sie konnte auch für die Substituenten *p*-Anisyl, *p*-Tolyl, *p*-CF<sub>3</sub>-Phenyl, *p*-Cl-Phenyl und  $\alpha$ -Thienyl durchgeführt werden.<sup>9)</sup>

Setzt man das Azomethinylid **6** mit Cyclooctin, Acetylendicarbonsäuredimethylester oder 1-N,N-Dimethylaminopropin in einem aprotischen Solvens (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Aceton) um, so erhält man die (3+2)-Cycloaddukte **7-9** in guten Ausbeuten.<sup>10)</sup>



Strukturbeweisend für die Cycloaddukte ist das Verschwinden der sehr intensitätsstarken CN-Streckfrequenzen des Edukts **6** im IR-Bereich (s. oben) in den Addukten **7-9**. CHN-Analysen, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Cycloaddukte **7-9** stehen im Einklang mit den Strukturvorschlägen. Die geminalen Methylgruppen zeigen verschiedene Signale (z.B. **9**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.11 bzw. 2.00 ppm; <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 21.0 bzw. 31.4 ppm), wie aufgrund der nichtebenen Struktur der Addukte zu erwarten. Die Regiochemie der Cycloaddition für das Inamin-Addukt **9** ergibt sich aus einem starken Nuclear-Overhauser-Effekt zwischen der olefinständigen Methylgruppe (1.48 ppm) und dem olefinischen Proton (6.86 ppm).

Wir untersuchen die Umwandlungen **3** → **5** und **3** → **6** unter mechanistischen Aspekten und die präparative Anwendungsbreite der (3+2)-Cycloadditionen des Azomethinylids **6**.

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

#### Literatur und Bemerkungen

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

1. Riebel, P.; Weber, A.; Troll, T.; Sauer, J.; Breu, J. *Tetrahedron Lett.*, vorstehend.
2. Umsetzung von **3** mit Methanol zu **4**: 227 mg **3** werden bei 0 °C 4 h in 20 ml absol. Methanol unter Stickstoff gerührt. Die anfänglich hellrote Suspension hellt sich zunehmend auf, gegen Ende der Reaktion fallen aus der blaßrosa Lösung farblose Kristalle aus. Das Solvens wird im N<sub>2</sub>-Strom verblasen, der hellrote Rückstand mit Ether digeriert und abgesaugt: 73 % NMR-reines **4**, ab 154 °C Rotfärbung, rote Schmelze ab 180 °C. IR (KBr): 3080-2860, 1445, 1075, 1050, 1020, 920, 775, 765, 700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.14 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.71 und 2.19 AB-System (J = 8.2 Hz), 3.62 (s, 3H), 5.06 (s, 1H), 7.38-7.48 (m, 6H), 7.54-7.57 (m, 2H), 7.81-7.83 (m, 2H) ppm.

- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 (C), 24.4 (CH), 28.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.2 (CH), 43.6 (CH), 53.3 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 85.2 (C-2), 112.2 (CN) 126.0, 126.4, 128.5, 128.9, 129.1, 129.5, 137.0, 141.6, 149.4 ( $\text{sp}^2\text{-C}$ ) ppm.
- Grashey, R. "Azomethine Imines" in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", Volume 1, A. Padwa editor, John Wiley and Sons, New York, **1984**.
  - Umsetzung von **3** mit Methanol unter Rückfluß zu **5**: Erwärmen von 139 mg **3** in 20 ml absol. Methanol auf 65 °C führt nach ca. 2 h zu einer farblosen Lösung, aus der sich 78 % **5** nach Filtration über Kieselgel und Umkristallisation aus Methanol isolieren lassen. Schmp. 219-220 °C,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4$  (338.4). Ber.: C, 78.08; H, 5.36; N, 16.56; Gef.: C, 77.38; H, 5.35; N, 16.18. MS (EI): 338.3 u.
  - Röntgenstrukturanalyse von **5**: Siemens-P4-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 293 K, Einkristallgröße: 0.42·0.3·0.25 mm, monoklin, Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $a = 7.197(3)$ ,  $b = 17.03(1)$ ,  $c = 14.834(5)$  Å,  $\beta = 90.98(1)^\circ$ ,  $V = 1818(1)$  Å<sup>3</sup>,  $d = 1.236$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.075$  mm<sup>-1</sup>; -  $\omega$ -Abtastung,  $2\theta = 3.6\text{-}47^\circ$  in  $\pm\theta$ ,  $-1 < k < 19$ ,  $\pm 1$ ; 3045 gemessene Reflexe, davon 2634 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.022$ ) und 1302 beobachtet ( $F > 4\sigma(F)$ ); - Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL Plus), Verfeinerung: SHELX 93, Reitermodell für H-Atome, fixiertes U.  $R = 0.045$ ,  $wR_2 = 0.1206$  (gegen  $F^2$ ). GOF = 0.839, Restelektronendichte = 0.197/-0.181 e/Å<sup>3</sup>. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-76341 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 404316, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
  - Umsetzung von **3** in Essigsäure bei 100 °C zu **6**: 454 mg **3** werden in 100 ml Eisessig 20 min auf 100 °C erwärmt, Edukt **3** soll nach dieser Zeit verschwunden sein (DC-Kontrolle). Nach Zugabe von 10 ml H<sub>2</sub>O wird 2 min auf 100 °C gehalten, mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen und der Rückstand nach Entfernen des Solvens durch Flash-Chromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigester 20:1) und Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether gereinigt: 56 % **6**. Schmp. 224-225 °C.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$  (339.4). Ber.: C, 77.86; H, 5.05; N, 12.38. Gef.: C, 77.70; H, 5.30; N, 12.40.  $^1\text{H}$ -NMR siehe Text.  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 24.6 ( $\text{CH}_3$ ), 55.5 (Ylid-C), 85.7 (C), 117.5 (CN), 134.3 (CH), 147.8 (C-4), 154.1 (C-2), 188.2 (C=O), 128.5, 128.7, 128.9, 129.1, 132.2, 133.1, 138.1 ( $\text{sp}^2\text{-C}$ ) ppm.
  - Breu, J.; Range, K.-J.; Riebel, P.; Weber, A.; Sauer, J. *Acta Crystallogr.* **1995**, im Druck.
  - Reichardt, C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1988**.
  - Riebel, P.: Geplante Dissertation, Universität Regensburg, **1996**.  
Weber, A.: Geplante Dissertation, Universität Regensburg, **1997**.
  - Z. B. Umsetzung von **6** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu **8**: 0.36 mmol **6** werden mit 2.39 mmol Acetylendicarbonsäuredimethylester in 10 ml Aceton 16 h unter Rückfluß erhitzt. Man befreit das Reaktionsprodukt i. Vak. von Solvens und Dipolarophil-Überschuß und kristallisiert aus Petrolether (40-60 °C)/Ether/Methylenchlorid um: 75 % Addukt **8**, leicht beige Kristalle, Schmp. 193-194 °C.  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$  (481.5). Ber.: C, 69.85; H, 4.81; N, 8.73; Gef.: C, 69.58; H 4.97; N, 8.77. IR (KBr): 3100-2970, 1760, 1730, 1640, 1595, 1350-1250 (breite Absorption), 1445, 1150, 730, 700 cm<sup>-1</sup>.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21$  (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 7.08 (s, 1H), 7.28-7.37 (m, 5H), 7.50-7.54 (m, 2H), 7.61-7.65 (m, 1H), 7.91-7.94 (m, 2H) ppm. MS (EI): 481 u.