

1,3-Bis(dimethylamino)-2-azabutadiene aus 1-Alkyl-2-azavinamidiniumsalzen^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der 2-Aza-1,3-butadiene wird seit etwa zehn Jahren unter recht verschiedenartigen Gesichtspunkten bearbeitet. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Anwendung des Allopolarisationsprinzips^[1] auf 2-Aza-al-

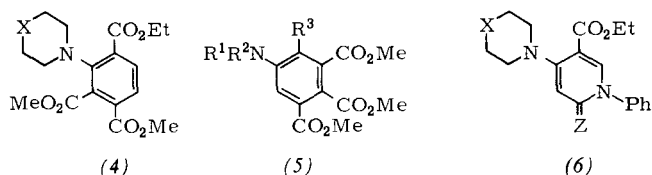
Tabelle 1. Vinamidiniumsalze (1) und Abfangprodukte der intermediär erzeugten 1,3-Diamino-1,3-butadiene (2).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp [°C]	(1) Ausb. [%]	Fp [°C]	(3) Ausb. [%]	Fp [°C]	(5) Ausb. [%]
a	Me	Me	CO ₂ Et	H	72–73	71	70–72	49	148	23
b	Me	Me	CO ₂ Me	H	93–95	64	88–90 [a]	48	201–203 [d]	18
c	(CH ₂) ₅		CO ₂ Et	H	95–97	63	[b]	37	81–82	6
d	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		CO ₂ Et	H	107–108	69	81–83	27		
e	Me	Me	H	H	[8]		58–59 [c]	43		
f	Me	Me	H	Ph	[8]		89–90	48		

	X	Z	Fp [°C]	(4) Ausb. [%]	Fp [°C]	(6) Ausb. [%]
a	CH ₂	O			149	67
b	O	O			136–138 (Zers.)	56
c	CH ₂	S	57–59	12	145–146 (Zers.)	61
d	O	S	105–106	18	161–163	85

[a] Fp = 79–81 °C [9]. [b] Kp = 250 °C/0.01 mbar. [c] Fp = 59 °C [9]. [d] Fp = 202–203 °C [9].

Man darf annehmen, daß sich (3) über dipolare Zwischenstufen durch eine [4 + 2]-Cycloaddition bildet. Dafür spricht u. a., daß neben (3c, d) kleinere Mengen von (4c, d) gefunden werden, die [2 + 2]-Cycloadditionen entstammen. Außerdem erhält man aus (1a–c) und zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäureester neben (3) und (4) die Tetracarbonsäureester (5) (Tabelle 1).



Verwendet man als Abfangreagentien für (2) Heterocumylene wie Phenylisocyanat oder -isothiocyanat, so gelangt man zu den α-Pyridonen bzw. α-Thiopyridonen (6) (Tabelle 1).

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 409a]

lyl-Anionen fanden wir einfache Synthesen für 4-(Dimethylamino)- und 4,4-Bis(methylthio)-2-aza-1,3-butadiene^[2]. Die Umwandlung von 1-Methylvinamidiniumsalzen in 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene^[3] eröffnet nun auch einen Weg zu 1,3-Bis(dimethylamino)-2-azabutadienen (2).

Die als Ausgangsstoffe benötigten 1-Alkyl-2-azavinamidiniumsalze (1) (vgl. auch ^[4]) lassen sich aus Amidinen oder Guanidinen^[5] mit Carbonsäureamid/Dimethylsulfat-Addukten^[6] gewinnen (siehe Tabelle 1). Durch Reaktion mit

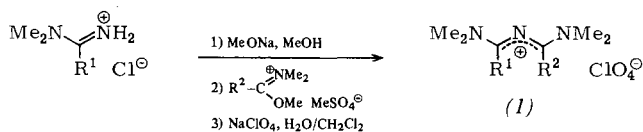


Tabelle 1. 2-Azavinamidiniumsalze (1) und Abfangprodukte der intermediär erzeugten 1,3-Diamino-2-aza-1,3-butadiene (2).

	Pro- dukt	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a)		Me	H	94–95	79
(1b)		PhCH ₂	H	129–131	61
(1c)		Ph	Me	111–112	73
(1d)		Me	Me	185–187	70
(1e)		Me ₂ N	Me	88–89	74

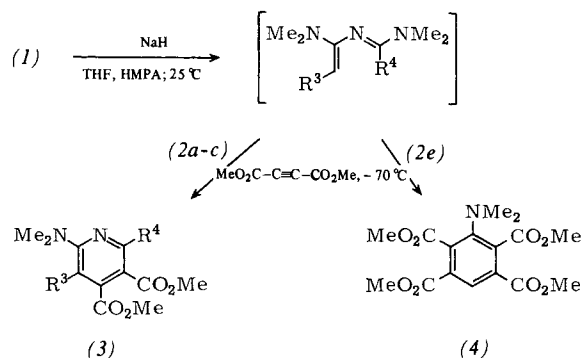
Reak- tion	Pro- dukt	R ³	R ⁴	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a) → (2a) → (3a)		H	H	111–112	16
(1b) → (2b) → (3b)		Ph	H	113–114	50
(1c) → (2c) → (3c)		H	Ph	91–92	28
(1e) → (2e) → (4)				173	12
				173 [7]	

- [1] R. Gompper, R. Sobotta, Angew. Chem. 90, 808, 810 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 760, 762 (1978); H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, ibid. 85, 581 (1973) bzw. 12, 566 (1973); R. Gompper, C. S. Schneider, Synthesis 1979, 213, 215.
- [2] R. Gompper, R. Sobotta, Tetrahedron Lett. 1979, 921.
- [3] W. Oppolzer, L. Bieber, E. Francotte, Tetrahedron Lett. 1979, 981.
- [4] M. Gillard, C. T'Kint, E. Sonveaux, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 101, 5837 (1979).
- [5] C. Jutz in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Part 1. Wiley, New York 1976, S. 250–253, 289–294.
- [6] Y. Tamaru, T. Harada, Z. Yoshida, Tetrahedron Lett. 1978, 2167.
- [7] C. Jutz, R. Kirchlechner, H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).
- [8] Z. Arnold, A. Holý, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 2040 (1963).
- [9] H. Neunhoeffer, G. Werner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1955.

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. U. Heinemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

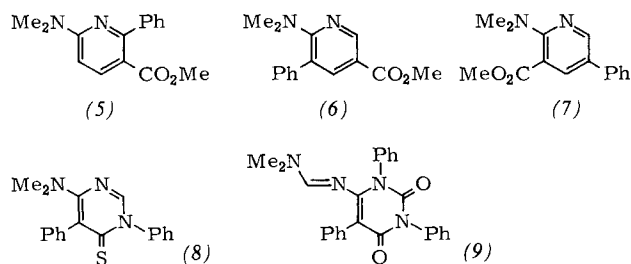
Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) oder – bei (1b, c) – in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) werden aus (1) die Azabutadiene (2) erzeugt, die sich durch ihre Umsetzungen zu erkennen geben; die Isolierung ist bis jetzt nicht gelungen. Setzt man den auf -70°C abgekühlten Lösungen von (2a-c) Acetylendicarbonsäureester zu, so erhält man die 6-(Dimethylamino)-3,4-pyridindicarbonsäureester (3) (siehe Tabelle 1).



(2a), $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; (2b), $\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$;
(2c), $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$; (2e), $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{NMe}_2$

Aus (2e) und Acetylendicarbonsäureester entsteht überraschenderweise – über ein [2+2]-Cycloaddukt – der Aminobenzoltetracarbonsäureester (4).

Durch Umsetzung von (2c) mit Propiolsäuremethylester erhält man den Pyridincarbonsäureester (5) (Ausb. 12%, $\text{Fp} = 46-48^{\circ}\text{C}$). Die entsprechende Reaktion von (2b) ergibt



neben dem 6-Dimethylamino-3-pyridincarbonsäureester (6) ([4+2]-Cycloaddition) das 2-(Dimethylamino)-Derivat (7) ([2+2]-Cycloaddition) (Ausb. 29 bzw. 14%, $\text{Fp} = 66^{\circ}\text{C}$ bzw. $\text{Kp} = 230^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mbar}$).

Die Reaktion von (2b) mit Phenylisothiocyanat führt zum erwarteten Pyrimidinthion (8) (Ausb. 36%, $\text{Fp} = 203-204^{\circ}\text{C}$), die mit Phenylisocyanat dagegen zum Aminouracilderivat (9) (Ausb. 30%, $\text{Fp} = 254-255^{\circ}\text{C}$). Eine aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums von (9) ($\delta = 2.49$, s, 6H) ebenfalls zu diskutierende 1,3,5-Triazocindion-Struktur dürfte durch die saure Hydrolyse von (9) zur bekannten Triphenylbarbitursäure^[8] auszuschließen sein.

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 409b]

- [1] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [2] R. Gompper, U. Heinemann, Dtsch. Pat.-Anm. P 29 19 891.2 (17. 5. 1979).
- [3] R. Gompper, U. Heinemann, Angew. Chem. 92, 207 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 3 (1980).
- [4] J. C. Meslin, A. Reliquet, F. Reliquet, C. Teagokou, C. R. Acad. Sci. C 286, 397 (1978).
- [5] Versuche gemeinsam mit R. Sobotta (1978).
- [6] W. Kantlehner in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2, Wiley, New York 1979, S. 194.
- [7] H. Neunhoeffer, B. Lehmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1113.
- [8] S. Senda, H. Fujimura, H. Izumi, Jap. Pat. 7907 ('65) (1965), Takeda Chem. Ind.; Chem. Abstr. 64, P 12694c (1966).

Einfluß der Isomerie von Alkanen auf die thermodynamischen Eigenschaften von Cyclohexan/Alkan-Mischungen

Von Andreas Heintz, Rüdiger N. Lichtenthaler und Klaus Schäfer^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die unterschiedlichen chemischen Strukturen isomerer Kohlenwasserstoffe bedingen auch ein unterschiedliches thermodynamisches Verhalten sowohl der reinen Isomere als auch ihrer Mischungen mit anderen Verbindungen. Wegen der technischen Bedeutung solcher Mischungen bei der Stofftrennung ist vor allem die Kenntnis der Exzeßgrößen ΔZ_M wichtig. Bei binären Mischungen gilt:

$$\Delta Z_M = Z_M - x_1 \cdot Z_1 - x_2 \cdot Z_2 \quad (1)$$

Die Zustandsgröße Z kann z. B. sein: die Enthalpie H , die Entropie S , die freie Enthalpie G oder das Volumen V . ΔZ_M ist die Differenz von Z der Mischung (Index M) und den Anteilen der reinen Komponenten 1 und 2; x_1 und x_2 sind die Molenbrüche.

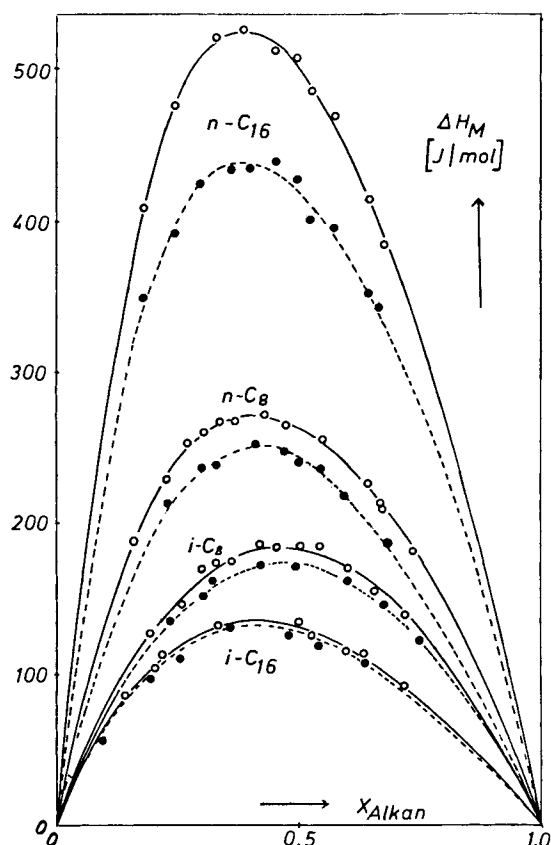


Abb. 1. Experimentelle molare Mischungsenthalpien ΔH_M für Mischungen von Cyclohexan mit isomeren Alkanen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{Alkan} bei 298.15 K/1 bar (—○) und 313.15 K/1 bar (---●).

Als Beispiele unserer Untersuchungen sind in Abbildung 1 die experimentell ermittelten molaren Mischungsenthalpien ΔH_M für die Mischungen von Cyclohexan ($c\text{-C}_6$) mit n -Octan ($n\text{-C}_8$), 2,2,4-Trimethylpentan ($i\text{-C}_8$), n -Hexadecan ($n\text{-C}_{16}$) sowie 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan ($i\text{-C}_{16}$) dargestellt.

[*] Prof. Dr. K. Schäfer, Dr. A. Heintz, Prof. Dr. R. N. Lichtenthaler, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1