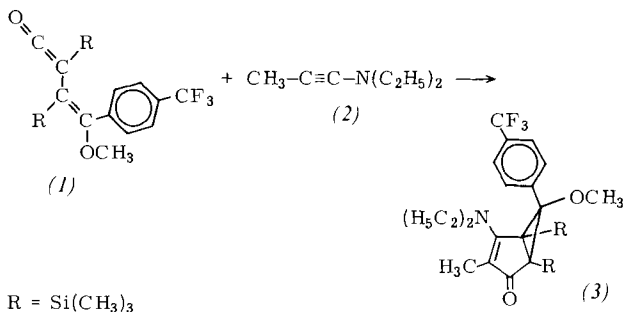


hält man statt des erwarteten Vierrings das Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on-Derivat (3). Von den möglichen *endo-exo*-Isomeren entsteht dabei nur die *endo*-Aryl-Form. Derartige Bicyclen sind bereits durch Photolyse von Cyclohexadienonen zugänglich: Aus arylsubstituierten *o*-Chinolacetaten entstehen z. B. ausschließlich die *endo*-Aryl-Verbindungen, während *p*-Chinol-Derivate überwiegend *exo*-Isomere liefern<sup>[4]</sup>.



Das IR-Spektrum<sup>[5]</sup> von (3) zeigt eine extrem langwellig verschobene  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption bei  $1585\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine beträchtliche Ladungsübertragung von der Amino- in die Carbonylgruppe hinweist. Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> (Abb. 1) bestätigt, die für die Aminoenon-Gruppierung des Fünfrings eine Verkürzung der C4—N- (137.9 pm) und C2—C3-Abstände (141.5 pm) sowie eine Verlängerung der C2—O2-Bindung (125.2 pm), jeweils bezogen auf analoge Bicyclen ohne Aminofunktion, ergibt. Für die Aufweitung der C1—C5-Bindung (156.6 pm) und der C5(C6)—C1—Si1- ( $136.7^\circ$ ,  $124.1^\circ$ ) sowie C1(C6)—C5—Si2-Winkel ( $124.8^\circ$ ,  $129.2^\circ$ ) dürften die beiden *cis*-ständigen Trimethylsilylsubstituenten maßgebend sein.

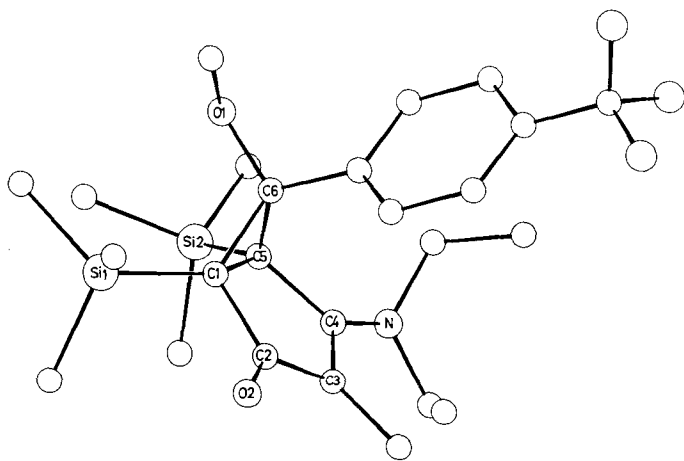


Abb. 1. Molekülbau von (3) [6].

Die Bildung des Bicyclus (3) läßt sich mit einer primären [2+2]-Cycloaddition des Inamins an das Vinylketen zum Cyclobutenon und dessen anschließende Ringöffnung zu einem homologisierten Dienylketen erklären. Derartige Verbindungen wurden bei der Photoisomerisierung von Cyclohexadienonen als Vorstufen zu Bicyclohexenonen bereits nachgewiesen<sup>[7]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.08 g (2.7 mmol) (1) in 15 cm<sup>3</sup> Hexan wird mit 0.84 cm<sup>3</sup> (6.0 mmol) (2) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Silicagel (Merck, Akt. 2–3) chromatogra-

phiert. Elution der gelben Hauptzone mit Dichlormethan/Pentan (1:1) ergibt nach Umkristallisation aus Pentan farblose Kristalle. Ausbeute: 0.51 g (38%) (3), Fp =  $122^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 23. Juli 1980 [Z 715]

- [1] H. G. Viehe: The Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker, New York 1969.
- [2] a) K. H. Dötz, Angew. Chem. 91, 1021 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 954 (1979); b) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, Chem. Ber. 113, 1449 (1980).
- [3] G. B. Payne, J. Org. Chem. 31, 718 (1966).
- [4] W. J. Seifert, H. Perst, W. Dannenberg, Tetrahedron Lett. 1973, 4999; W. Dannenberg, H. Perst, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1873.
- [5] KBr-Preßling.
- [6] 2421 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 4.3\sigma$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ,  $\lambda = 71.069\text{ pm}$ ,  $R_1 = 0.081$ ; triklin, Raumgruppe P1,  $Z = 2$ ;  $a = 1035(3)$ ,  $b = 1039(2)$ ,  $c = 1341(3)\text{ pm}$ ;  $\alpha = 98.2(2)$ ,  $\beta = 96.2(2)$ ,  $\gamma = 100.3(2)^\circ$ ,  $V = 1391 \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ).
- [7] Übersicht: G. Quinkert, Angew. Chem. 84, 1157 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 1072 (1972).

### Neue 4-Amino-2-azabutadiene und 1-Aminobutadiene; Synthesen von Pyridinen, Benzolen und Azolen<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann<sup>[\*]</sup>

2-Aza-1,3-butadiene sind seit etwa zehn Jahren unter verschiedenen Aspekten hergestellt worden; nur einige wenige 1-Amino<sup>[1]</sup> und 1-Alkoxy-2-azabutadiene<sup>[2]</sup> wurden bis jetzt zur Gewinnung von Pyridinen durch Diels-Alder-Reaktionen herangezogen. Zahlreiche interessante [4+2]-Cycloadditionen sind dagegen von donorstsubstituierten 1,3-Dienen bekannt (vgl.<sup>[3]</sup>). Weitere Methoden zur Herstellung von donorstsubstituierten 2-Azabutadienen erscheinen deshalb wünschenswert.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Reaktionen 1-acceptorstsubstituierter Vinamidiniumsalze<sup>[4]</sup> haben wir gefunden, daß sich die Azomethine (1)<sup>[5]</sup> durch Erhitzen mit Dimethylformamid-diethylacetal in 4-Amino-2-azabutadiene (2) umwandeln lassen (Tabelle 1 und 2).

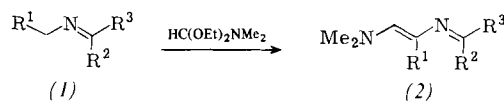


Tabelle 1. Synthetisierte 4-Amino-2-azabutadiene (2).

| (2)   | R <sup>1</sup>     | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>   | Ausb. [%] | Fp [°C] |
|-------|--------------------|----------------|--|-----------|---------|
| a     | CO <sub>2</sub> Me | H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 83        | 99–100  |
| b     | CO <sub>2</sub> Me | H              | <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 70        | 112–114 |
| c     | CO <sub>2</sub> Me | H              | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 82        | 86–88   |
| d     | CO <sub>2</sub> Me | H              | <i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 58        | 138–139 |
| e     | CN                 | H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 35        | 120–121 |
| f     | CO <sub>2</sub> Me | SMe            | SMe  | 87        | 75      |
| g [a] | CO <sub>2</sub> Me | H              | NMe <sub>2</sub>   | 47        | [b]     |

[a] (2g) konnte nur mit [Me<sub>2</sub>NCHCl]<sup>+</sup>Cl<sup>−</sup> in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> erhalten werden [8]. [b] Kp =  $140^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$  (Kugelrohr).

Nach demselben Verfahren entsteht aus dem Gemisch der Ester (3a) und (3b)<sup>[6]</sup> das 1-Amino-butadien (4). Orientierende Versuche haben gezeigt, daß sich auch andere Orthocarbonsäure- und Orthokohlensäure-Derivate sowie sich davon

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

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

