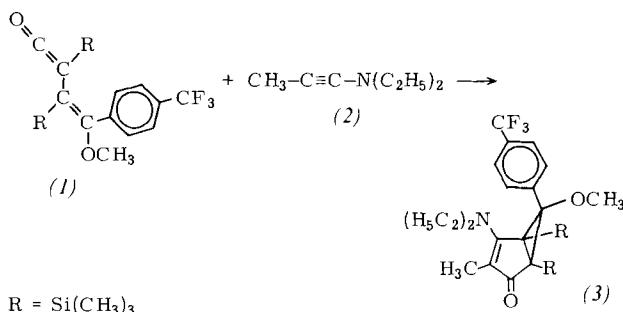


hält man statt des erwarteten Vierrings das Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on-Derivat (3). Von den möglichen *endo*-*exo*-Isomeren entsteht dabei nur die *endo*-Aryl-Form. Derartige Bicyclen sind bereits durch Photolyse von Cyclohexadienonen zugänglich: Aus arylsubstituierten *o*-Chinolacetaten entstehen z.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



Das IR-Spektrum^[5] von (3) zeigt eine extrem langwellig verschobene $\nu(C=C)$ -Absorption bei 1585 cm⁻¹, was auf eine beträchtliche Ladungsübertragung von der Amino- in die Carbonylgruppe hinweist. Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse^[6] (Abb. 1) bestätigt, die für die Aminogruppe 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°, 124.1°) sowie C1(C6)—C5—Si2-Winkel (124.8°, 129.2°) dürften die beiden *cis*-ständigen Trimethylsilylsubstituenten maßgebend sein.

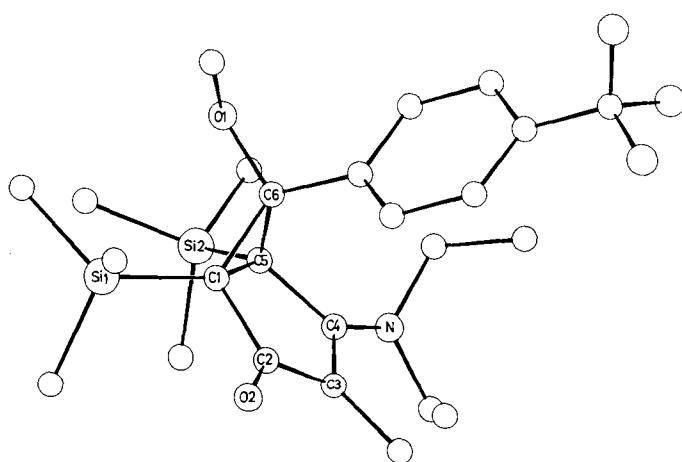


Abb. 1. Molekülbau von (3) [6].

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^[7].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1.08 g (2.7 mmol) (1) in 15 cm³ Hexan wird mit 0.84 cm³ (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 °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 P2₁/XTL, $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$, $\lambda = 71.069$ pm, $R_1 = 0.081$; triklin, Raumgruppe P1, $Z = 2$; $a = 1035(3)$, $b = 1039(2)$, $c = 1341(3)$ pm; $\alpha = 98.2(2)$, $\beta = 96.2(2)$, $\gamma = 100.3(2)$ °, $V = 1391 \cdot 10^6$ pm³.
- [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^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[*]

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

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

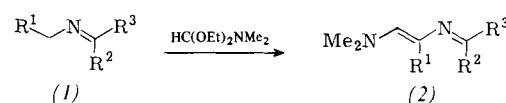


Tabelle 1. Synthetisierte 4-Amino-2-azabutadiene (2).

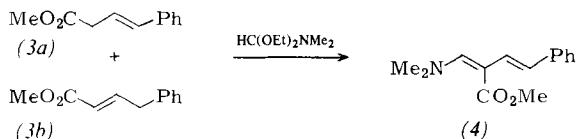
(2)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	CO ₂ Me	H	C ₆ H ₅	83	99–100
b	CO ₂ Me	H	p-CIC ₆ H ₄	70	112–114
c	CO ₂ Me	H	p-MeC ₆ H ₄	82	86–88
d	CO ₂ Me	H	p-Me ₂ NC ₆ H ₄	58	138–139
e	CN	H	C ₆ H ₅	35	120–121
f	CO ₂ Me	SMe	SMe	87	75
g [a]	CO ₂ Me	H	NMe ₂	47	[b]

[a] (2g) konnte nur mit [Me₂NCHCl]⁺Cl⁻ in Gegenwart von NEt₃ erhalten werden [8]. [b] Kp = 140 °C/10⁻² mbar (Kugelrohr).

Nach demselben Verfahren entsteht aus dem Gemisch der Ester (3a) und (3b)^[6] 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.



ableitende Carbeniumsalze mit (1) und verwandten Verbindungen kondensieren lassen.

Die neuen 4-Amino-2-azabutadiene (2) und das Aminobutadien (4) eignen sich als Edukte für die Herstellung von Heteroarenen bzw. Arenen. Mit Acetylendicarbonsäureester erhält man aus (2a, b, c) die 6-Aryl-2,4,5-pyridin-tricarbonsäureester (5a, b, c), aus (4) den 2,3,5-Biphenyltricarbonsäureester (6), der mit konz. Schwefelsäure das Anhydrid (7) bildet (Tabelle 2).

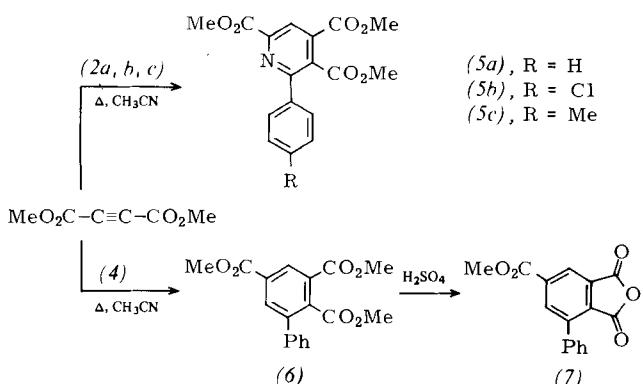
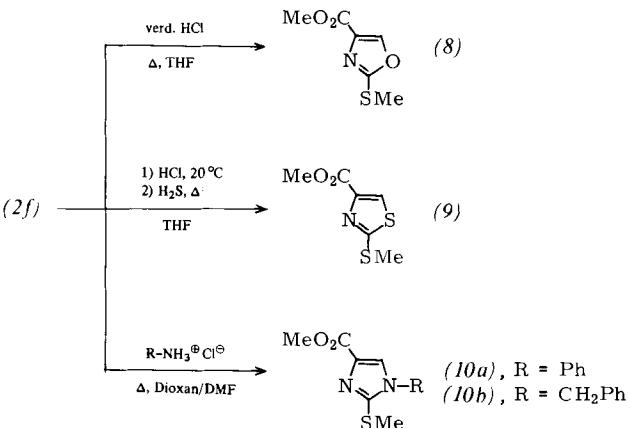


Tabelle 2. Einige Daten der Verbindungen vom Typ (2) und (4) bis (10).

- (2a): IR (KBr): 1672, 1625 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.31$ (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 7.19 (mc, 4 H, H-4 und aromat. H), 7.65 (mc, 2 H, aromat. H), 9.07 (s, 1 H, H-1); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 241$ (4.1), 300 (4.2), 358 (4.3)
- (2b): IR (KBr): 1683, 1608 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s, 6 H, SCH_3), 2.93 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.66 (s, 3 H, OCH_3), 6.89 (s, 1 H, H-4)
- (2g): IR (Film): 1685, 1620–1640 cm^{-1} ; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 321$ (4.2)
- (4): Ausb. 71%; $K_p = 250^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar (Kugelrohr); IR (Film): 1685, 1590 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.03$ (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 6.70 (d, 1 H, $J = 15$ Hz), 7.01–7.57 (m, 7 H)
- (5a): Ausb. 41%; $F_p = 127$ –128 $^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1738 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.00$ (s, 3 H, OCH_3), 4.02 (s, 6 H, OCH_3), 7.56 (mc, 3 H), 8.12 (mc, 2 H), 8.41 (s, 1 H, Pyridin-H)
- (5b): Ausb. 38%; $F_p = 96$ –98 $^\circ\text{C}$
- (5c): Ausb. 15%; $F_p = 88$ –90 $^\circ\text{C}$
- (6): Ausb. 35%; $F_p = 79$ –80 $^\circ\text{C}$
- (7): Ausb. 96%; $F_p = 189$ –191 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.07$ (s, 3 H, OCH_3), 7.61 (s, 5 H), 8.56 (d, $J = 1$ Hz; 1 H), 8.66 (d, $J = 1$ Hz; 1 H)
- (8): Ausb. 86%; $F_p = 90$ –91 $^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.74$ (s, 3 H, SCH_3), 3.96 (s, 3 H, OCH_3), 8.25 (s, 1 H)
- (9): Ausb. 85%; $F_p = 88$ –89 $^\circ\text{C}$
- (10a): Ausb. 22%; $F_p = 128$ –129 $^\circ\text{C}$
- (10b): Ausb. 38%; $F_p = 72$ –74 $^\circ\text{C}$

Die Azabutadiene (2f, g) können auch zur Synthese von Azolen verwendet werden. Versetzt man z. B. die Lösung von (2f) in Tetrahydrofuran mit verd. Salzsäure und erhitzt das Gemisch zum Sieden, so gelangt man zum 2-Methylthio-4-oxazolcarbonsäuremethylester (8). Nach demselben Schema bildet sich in hoher Ausbeute das Thiazol-Derivat (9)^[7], wenn man in die Lösung von (2f) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff einleitet. Zu den Imidazolen (10a) bzw. (10b) schließlich gelangt man durch Erhitzen von (2f) mit den jeweiligen Aminhydrochloriden in Dioxan-Dimethylformamid bzw. Dimethylformamid.



Ein eingegangen am 8. Februar 1979 [Z 717a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

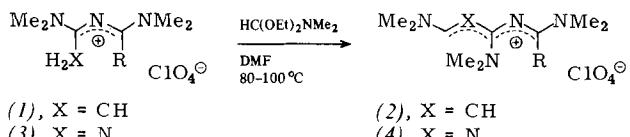
- [1] A. Demoulin, H. Gorissen, A.-M. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4409 (1975).
- [2] D. H. Aue, D. Thomas, *J. Org. Chem.* 40, 1349 (1975).
- [3] R. Gompper, R. Sobotta, *Tetrahedron Lett.* 1979, 921.
- [4] R. Gompper, R. Sobotta, *Angew. Chem.* 90, 808 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 760 (1978).
- [5] D. Hoppe, *Angew. Chem.* 87, 449, 450 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 424, 426 (1975); D. F. Sullivan, D. I. C. Scopes, A. F. Kluge, J. A. Edwards, *J. Org. Chem.* 41, 1112 (1976); G. Stork, A. Y. W. Leong, A. M. Touzin, *ibid.* 41, 3491 (1976); J. J. Fitt, H. W. Gschwend, *ibid.* 42, 2639 (1977).
- [6] R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* 37, 2320 (1972).
- [7] Bezuglich 2-Mercapto-4-thiazolcarbonsäureestern vgl. J. J. D'Amico, T. W. Bertram, *J. Org. Chem.* 25, 1336 (1960); J. M. Sprague, C. Ziegler, US-Pat. 2994701 (1959), Merck & Co., Inc.; *Chem. Abstr.* 56, P 1458d (1962); H. Hayashi, R. Ohi, T. Shishido, DOS 2148667 (1972), Fuji Photo Film; *Chem. Abstr.* 78, 36272q (1973).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Die Herstellung des der Verbindung (2g) entsprechenden Ethylesters ist inzwischen auch von W. Kantlehner, F. Wagner, H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 344, beschrieben worden.

Aminopyridine, Aminopyrimidine und Tris(dimethylamino)benzol aus (Aza)Vinamidinium- und (Aza)Pentamethiniumsalzen^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[*]

Pentamethiniumsalze, herstellbar u. a. aus 1-Methyl-vinamidiniumsalzen mit Dimethylformamid-diethylacetal^[1a], lassen sich mit Ammoniumchlorid in Pyridine umwandeln^[1]. Ausgehend von 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalzen (1)^[2] sollte man nach diesem Syntheseprinzip über 2-Aza-pentamethiniumsalze (2) zu Pyrimidinen gelangen. 1-Methyl-vinamidiniumsalze bzw. die entsprechenden 2-Aza-Derivate sollten aber auch direkt über intermediäre (2-Aza)Hexatriene zu Benzol- bzw. Pyridin-Derivaten reagieren. Man hätte damit ein einfaches Verfahren zur Synthese von elektronenreichen Sechsring-(Hetero)Arenen.

Die Umsetzung der 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalze (1) mit Dimethylformamid-diethylacetal ergibt die 2-Aza-penta-



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

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