

Experimentelles

L^{Mes}: Zu einer Lösung von 3{5}-Mesitylpyrazol^[9] (11.8 g, 0.064 mol) in Diglyme (80 mL) unter N₂ wurde KH (2.6 g, 0.064 mol) gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur 2 h gerührt. 2,6-Dibromopyridin (7.5 g, 0.032 mol) wurde dann zugesetzt und die Mischung 5 d bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen und Zusatz desselben Volumens Wasser bildete sich ein cremefarbener Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus THF weiße Nadeln lieferte (7.0 g). ¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.67 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 7.87 (pseudo-t, J = 3.4 Hz, 3H), 6.97 (s, 4H), 6.44 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 2.34 (s, 12H), 2.21 (s, 6H); MS (EI): m/z: 448 [M+H]⁺; Elementaranalyse (%): ber. für C₂₉H₂₉N₃: C 77.8, H 6.53, N 15.6; gef.: C 77.3, H 6.65, N 15.4.

[Cu(L^H)₂](BF₄)₂: MS (FAB): m/z: 485 ([⁶³Cu(L^H)₂]⁺), 274 [⁶³Cu(L^H)]⁺; Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₁₈B₂CuF₈N₁₀: C 40.1, H 2.75, N 21.2; gef.: C 39.6, H 2.74, N 20.8; UV/Vis (MeCN): ν_{max} [10³ cm⁻¹] (ε_{max} [M⁻¹cm⁻¹]) = 14.3 (58), 24.4 (105), 32.8 (27700), 36.7 (35100), 37.7 (31900), 40.2 (44700).

[Cu(L^{Mes})₂](BF₄)₂: MS (FAB): m/z: 958 [⁶³Cu(L^{Mes})₂]⁺, 510 [⁶³Cu(L^{Mes})]⁺; Elementaranalyse (%): ber. für C₅₈H₅₈B₂CuF₈N₁₀: C 61.5, H 5.16, N 12.4; gef.: C 61.3, H 5.17, N 12.3; UV/Vis (MeCN): ν_{max} [10³ cm⁻¹] (ε_{max} [M⁻¹cm⁻¹]) = 14.4 (46), 24.0 (sh), 29.8 (25200), 30.6 (sh), 35.5 (sh), 36.6 (31100), 45.4 (sh).

[Cu(L^{Mes})₂](ClO₄)₂: Elementaranalyse (%): ber. für C₅₈H₅₈Cl₂CuN₁₀O₈: C 60.2, H 5.05, N 12.1; gef.: C 59.4, H 5.03, N 11.9.

Kristallstrukturdaten: [Cu(L^H)₂](BF₄)₂: C₂₂H₁₈B₂CuF₈N₁₀, Kristallabmessungen 0.50 × 0.50 × 0.30 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁ (Nr. 4), a = 8.4555(13), b = 8.531(2), c = 18.828(5) Å, β = 96.639(13)°; V = 1349.0(5) Å³, ρ_{ber.} = 1.624 g cm⁻³; Siemens-P4-Diffraktometer, 4 ≤ 2θ ≤ 50°, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å, θ/2θ-Scans, T = 223(2) K; 3515 gemessene Reflexe, davon 2893 unabhängig, 2000 beobachtete mit I > 2σ(I), -10 ≤ h ≤ 1, -1 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22; R = 0.048, wR = 0.129, GOF = 0.972 für 388 Parameter, Flack-Parameter -0.02(3), Δρ_{max} = 0.59 e Å⁻³. - [Cu(L^{Mes})₂](ClO₄)₂ · 2CH₃NO₂: C₆₀H₆₄Cl₂CuN₁₂O₁₂, Kristallabmessungen 0.30 × 0.25 × 0.25 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 12.048(4), b = 19.808(8), c = 25.36(2) Å, β = 99.92(4)°; V = 5963(5) Å³, ρ_{ber.} = 1.426 g cm⁻³; Rigaku-AFC7R-Diffraktometer, 5 ≤ 2θ ≤ 50°, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71069 Å, θ/2θ-Scans, T = 180(2) K; 12975 gemessene Reflexe, davon 10518 unabhängig, 6041 beobachtete mit I > 2σ(I), 0 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 29; R = 0.083, wR = 0.309, GOF = 1.040 für 784 Parameter, Δρ_{max} = 1.10 e Å⁻³. - Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL Plus^[12]) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen |F²| verfeinert (SHELXL93^[13]). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101277“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 27. März 1998 [Z11650]

Stichwörter: EPR-Spektroskopie • Jahn-Teller-Effekt • Kupfer • N-Liganden

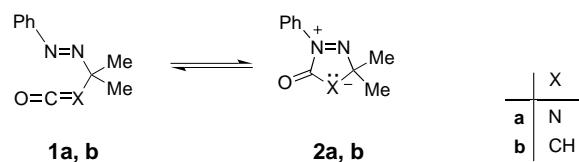
- [1] B. J. Hathaway in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. E. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 610–611.
- [2] Neuere Übersichtsartikel: a) C. J. Simmons, *New J. Chem.* **1993**, 17, 77–95; b) M. A. Hitchman, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 15, 197–254; c) L. R. Falvello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4463–4475.
- [3] R. Allmann, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1978**, 27, 378–382.
- [4] M. I. Arriortua, T. Rojo, J. M. Amigó, G. Germain, J. P. Declercq, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1323–1324.
- [5] J.-V. Folgado, W. Henke, R. Allmann, H. Stratemeier, D. Beltrán-Porter, T. Rojo, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2035–2042.
- [6] W. Henke, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 436, 187–200.

- [7] D. L. Jameson, K. A. Goldsby, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4992–4994.
- [8] D. L. Jameson, J. K. Blaho, K. T. Kruger, K. A. Goldsby, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4312–4314.
- [9] A. L. Rheingold, C. B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3471–3477.
- [10] A. B. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 554–572.
- [11] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem.* **1970**, 13, 135–362.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXTL Plus, PC-Version, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, WI, **1990**.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Universität Göttingen, **1993**.

Azomethinimine im Vier- und Fünfring: stabile cyclische Valenzisomere eines α-(Phenyldiazenyl)ketocarbens**

Joachim G. Schantl,* Arno S. Rettenbacher und Klaus Wurst

Die intramolekulare Wechselwirkung funktioneller Gruppen und die daraus resultierende, gegenüber den isolierten Funktionalitäten abweichende Reaktivität sind ein faszinierendes Untersuchungsgebiet. So wird das reaktive Verhalten von 1-(1-Isocyanat-1-methylethyl)-2-phenyl-1-diazen **1a** auch von der valenzisomeren, cyclischen Form **2a** geprägt^[1] (Schema 1). Daher wurde versucht, mit 3-Methyl-3-(2-phenyl-1-diazenyl)-1-butene-1-on **1b** und 4,5-Dihydro-3,3-dimethyl-5-oxo-1-phenyl-3H-pyrazol-1-ium-4-id **2b**



Schema 1. Gleichgewicht zwischen 1-(1-Isocyanat-1-methylethyl)-2-phenyl-1-diazen **1a** und seinem cyclischen Valenzisomeren 4,5-Dihydro-3,3-dimethyl-5-oxo-1-phenyl-3H-1,2,4-triazol-1-ium-4-id **2a**^[1] sowie die vermutete Isomerie zwischen 3-Methyl-3-(2-phenyl-1-diazenyl)-1-buten-1-on **1b** und 4,5-Dihydro-3,3-dimethyl-5-oxo-1-phenyl-3H-pyrazol-1-ium-4-id **2b**.

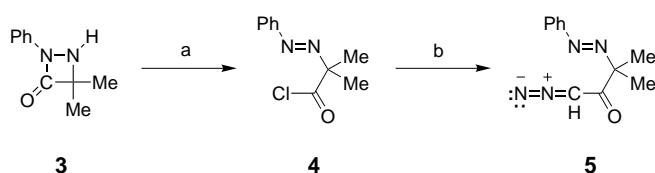
nyl-1-diazenyl)-1-buten-1-on **1b** eine analoge Verbindung zu synthetisieren, um zu untersuchen, inwieweit die Reaktivität auf die valenzisomere, cyclische Form **2b** zurückzuführen ist.

Hierfür wurde das aus 4,4-Dimethyl-2-phenyldiazetidin-3-on **3**^[2] durch Behandeln mit *tert*-Butylhypochlorit erhaltene 2-Methyl-2-(2-phenyl-1-diazenyl)propansäurechlorid **4**^[3] mit Diazomethan zu 1-Diazo-3-methyl-3-(2-phenyl-1-diazenyl)-butan-2-on **5** umgesetzt (Schema 2). Bei der Reaktion des

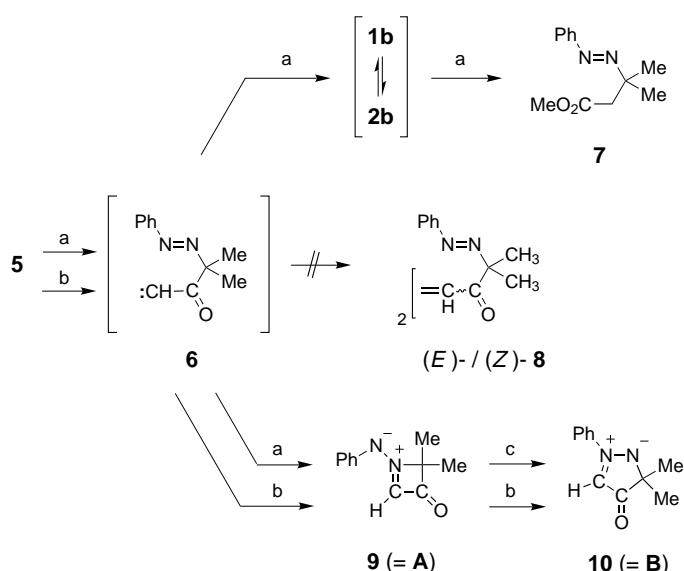
[*] Prof. Dr. J. G. Schantl, Mag. A. S. Rettenbacher
Institut für Organische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-2855
E-mail: Joachim.Schantl@uibk.ac.at

Dr. K. Wurst
Institut für Allgemeine, Anorganische und
Theoretische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (FWF) (Projekt Nr. P10462-MOB) unterstützt.

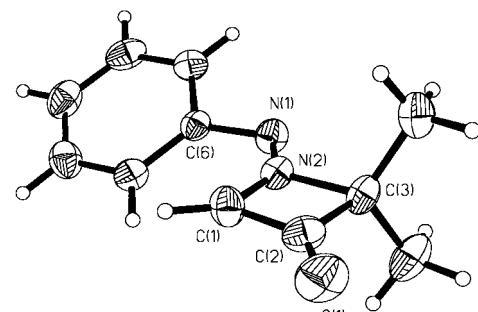
Schema 2. Synthese von 5. a) *i*BuOCl, CH₂Cl₂, 0°C; b) CH₂N₂, Et₂O.

Diazoketons **5** mit Methanol unter Bedingungen der Wolff-Umlagerung^[4] entstanden unter Stickstoffabspaltung zwei Produkte. Zum einen 3-Methyl-3-(2-phenyl-1-diazenyl)butansäuremethylester **7**, das erwartete Produkt der Wolff-Umlagerung des Ketocarbens **6** zum Keten **1b** (Schema 3);

Schema 3. Synthese von 7 und 9: a) CH₃OH, C₆H₅CO₂Ag, Et₃N. Synthese von 9 und 10: b) CH₂Cl₂, [Rh₂(O₂CCH₃)₄], 0°C. Isomerisierung von 9 zu 10: c) AcOH, N₂, 50°C.

außerdem wurde eine schwach gelbe, kristalline Verbindung **A** isoliert, deren stöchiometrische Zusammensetzung gegenüber dem Edukt **5** den Verlust von Distickstoff aufweist. Die Umwandlung von **5** in **A** verlief rascher in Gegenwart katalytischer Mengen an dimerem Rhodium(II)-acetat, wobei allerdings ein 10:1-Gemisch aus **A** und einer ebenfalls gelben, isomeren Verbindung **B** anfiel. Verbindung **B** entstand auch durch Einwirken von Essigsäure auf **5** bei 70 °C sowie durch Isomerisierung von **A** in Essigsäure bei 50 °C.

Heteronuclear-multiple-bond-connectivity(HMBC)-¹³C-NMR-Messungen an **A** und **B** ergaben dieselben Kohlenstoff-Konnektivitäten wie im Diazoketon **5** und in dem daraus entstehenden Ketocarben **6**, womit die Strukturen **1b** und **2b** auszuschließen waren. Das Vorhandensein eines Ions mit *m/z* 377 im Fast-atom-bombardment(FAB)-MS von **A** und **B** könnte auf die Ketocarben-Dimere (*E*)-**8** und (*Z*)-**8** hinweisen, die typische Nebenprodukte bei Reaktionen sind, die über eine Ketocarben-Zwischenstufe verlaufen.^[4] Die Strukturzuordnung gelang schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse:^[5,6] **A** und **B** erwiesen sich als *N*-(2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-3-oxo-1-azetio)phenylimid **9** (Abb. 1) bzw. 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-4-oxo-1-phenyl-2*H*-pyrazol-1-ium-

Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.420(3), C(2)-C(3) 1.534(3), C(2)-O(1) 1.224(2), C(3)-N(2) 1.519(2), N(2)-C(1) 1.358(2), N(1)-N(2) 1.276(2), N(1)-C(6) 1.421(2), C(1)-C(2)-C(3) 91.2(2), C(2)-C(3)-N(2) 82.12(13), C(3)-N(2)-C(1) 94.28(14), N(2)-C(1)-C(2) 92.4(2), C(1)-C(2)-O(1) 136.8(2), O(1)-C(2)-C(3) 131.9(2), C(3)-N(2)-N(1) 123.3(2), N(1)-N(2)-C(1) 142.4(2), N(2)-N(1)-C(6) 117.6(2).

2-id **10** (Abb. 2). Beide Produkte sind Valenzisomere des Ketocarbens **6** mit einer Azomethiniminfunktion als Teil des Vierrings in **9** und des Fünfringes in **10**.

Ball-and-stick model of compound 10 in the crystal. The structure is similar to compound 9, featuring a central Vierring and two Fünfringe. However, the substituents on the rings are different, resulting in a different overall arrangement of atoms. Thermal ellipsoids are shown for 50% probability surfaces.

Abb. 2. Molekülstruktur von **10** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.402(3), C(2)-C(3) 1.516(3), C(2)-O(1) 1.246(2), C(3)-N(2) 1.468(3), N(2)-N(1) 1.303(2), N(1)-C(1) 1.351(3), N(1)-C(6) 1.449(3), C(1)-C(2)-C(3) 105.0(2), N(2)-C(3)-C(2) 105.9(2), C(3)-N(2)-N(1) 104.0(2), N(2)-N(1)-C(1) 118.5(2), N(1)-C(1)-C(2) 106.6(2), C(1)-C(2)-O(1) 130.0(2), O(1)-C(2)-C(3) 125.0(2), N(2)-N(1)-C(6) 118.2(2).

Aus der Kristallstrukturanalyse von **9** und **10** geht hervor, daß die N-N-Abstände mit 1.276(2) bzw. 1.303(2) Å größer sind als die Länge der N-N-Doppelbindung in typischen Diazenen (1.25 Å).^[8] Die Länge der endocyclischen N-C-Bindung der Azomethineinheit entspricht mit 1.358(2) bzw. 1.351(3) Å der Bindungslänge in delokalisierten Systemen (z.B. 1.34 Å in Pyridin^[8]). Die Längen der C-O- und C-C-Bindungen (zwischen Carbonyl-C- und Azomethin-C-Atom) im Vierring **9** (1.224(2) bzw. 1.420(3) Å) sind mit denen eines α,β -ungesättigten Ketons (1.22 bzw. 1.46 Å) vergleichbar;^[8] hingegen deuten die entsprechenden Abstände im Fünfring **10** (1.246(2) bzw. 1.402(3) Å) auf einen Enolatanteil hin. Beide Heterocyclen sind planar, die C-O- und C-H-Bindungen sowie die N-N- und N-C_{Phenyl}-Bindungen (in **9** bzw. **10**) liegen jeweils in der Ebene des heterocyclischen Rings; nur das quartäre C-Atom im Fünfring **10** ragt geringfügig aus der Ebene der übrigen Ringglieder heraus (Diederwinkel 2.17(25)°). Diese Abweichung von der Planarität ist wahrscheinlich auf die Kristallpackung zurückzuführen, denn die

Angew. Chem. 1998, 110, Nr. 16

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 1998

0044-8249/98/11016-2347 \$ 17.50+.50/0

2347

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weisen nur ein Methysignal auf. Auffällig sind die signifikant unterschiedlichen Carbonylsignale in den ¹³C-NMR-Spektren ($\Delta\delta \approx 20$ ppm). Auch die Frequenzen der Carbonylschwingung in den IR-Spektren von **9** und **10** ($\tilde{\nu} = 1764$ bzw. 1661 cm^{-1} in CHCl_3) unterscheiden sich stark und spiegeln nicht nur die unterschiedlichen Ringgrößen, sondern auch den Enolatanteil im Fünfring **10** wider. Die intensivste IR-Bande von **9** bei $\tilde{\nu} = 1514\text{ cm}^{-1}$ (in CHCl_3) könnte von der Schwingung der polaren, exocyclischen N-N-Bindung^[9] herrühren; eine entsprechende Bande für die endocyclische N-N-Bindung in **10** tritt nicht auf.

Das terminale C-Atom der Azomethinimin-Einheiten in **9** und **10** ist an eine Carbonylgruppe gebunden. Zahlreiche Beispiele für Verbindungen mit dieser Funktionalität (offenkettig, teilweise oder ganz in ein Ringsystem eingebaut) finden sich in der Literatur.^[10] Als Vierring-Azomethinimine sind lediglich 1-Methylen-3-oxo-1,2-diazetidin-1-iun-2-ide bekannt, die ein exocyclisches Ylid-C-Atom haben.^[11] Somit stellt **9** eine neue Klasse von Vierring-Azomethiniminen mit exocyclischem Imid-N-Atom dar. Im Fünfring **10** ist die gesamte Azomethinimin-Funktion ein Teil des Ringsystems. Bekannte Analoga dieses Verbindungstyps sind die Sydnone;^[12] demnach repräsentiert Verbindung **10** das erste Carba-Sydon, in dem das Ring-O-Atom der Sydnone durch ein quartäres C-Atom ersetzt ist. Dadurch wird zwar der für Sydnone diskutierte mesoionische aromatische Charakter aufgehoben, was jedoch die beachtliche thermodynamische Stabilität des Azomethinimins **10** offensichtlich nicht beeinträchtigt.

Der isoelektronische Aufbau von Diazen- und Carbonylgruppen legt einen Vergleich des aus dem Diazoketon **5** gebildeten α -(Phenyldiazenyl)ketocarbens **6** mit den aus β -Carbonyldiazoketonen in situ gebildeten β -Carbonylketo-carbenen nahe. Diese formale Analogie setzt sich fort sowohl in den Azomethinimin-Funktionen der aus dem Ketocarben-Intermediat **6** resultierenden, stabilen Valenzisomeren **9** und **10** als auch in den als Zwischenstufen diskutierten Carbonylyliden, den cyclischen Valenzisomeren der β -Carbonylketo-carbene.^[13] Zur intramolekularen Wechselwirkung mit dem Carben-C-Atom unter Bildung eines Carbonylylids ist nur das O-Atom der β -Carbonylgruppe befähigt, so daß daraus nur ein Fünfring-Carbonylylid als abfangbares dipolares Intermediat resultieren kann. Demgegenüber sind anscheinend beide N-Atome der Diazenfunktion des α -(Phenyldiazenyl)-ketocarbens **6** in der Lage, mit dem Carben-C-Atom unter Ringbildung in Wechselwirkung zu treten. Das Vierring-Azomethinimin **9** ist offenbar das unter kinetischer Kontrolle entstehende Reaktionsprodukt und geht säurekatalysiert bei $50 - 70^\circ\text{C}$ in das thermodynamisch stabile Fünfring-Isomere **10** über. Beide neuartigen Azomethinimine **9** und **10** eröffnen vielversprechende Möglichkeiten für weitere Synthesen.

Experimentelles

4: Eine Lösung von **3**^[2] (2.0 g, 11.4 mmol) in absolutem Dichlormethan (30 mL) wurde im Eisbad unter Rühren mit *tert*-Butylhypochlorit (1.9 g, 17 mmol) versetzt. Nach 10 min wurde das Reaktionsgemisch im Hochvakuum (0.005 mbar) eingeengt. Der Rückstand, ein zu Tränen reizendes,

zersetzungsgelbes Öl **4** (2.4 g, 100 %) wurde gleich weiter umgesetzt. $R_F = 0.75$ (Kieselgel; Petrolether/Diethylether 1/1); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3065, 2990, 2937, 1793\text{ (C=O) cm}^{-1}$; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, 6H; 2CH₃), 7.46–7.54 (m, 3H; 2,4,6-H (C₆H₅)), 7.70–7.79 (m, 2H; 3,5-H (C₆H₅)); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3):^[14] $\delta = 23.4$ (CH₃), 82.1 (C-CH₃), 122.6, 129.1, 131.5, 151.5, (3,5-, 2,6-, 4-, 1-C (C₆H₅)), 176.4 (C=O).

5: Eine Lösung von **4** (2.4 g, 11.4 mmol) in absolutem Diethylether (100 mL) wurde unter Rühren zu einer Lösung von Diazomethan in Diethylether (140 mL, ca. 0.26 M) getropft (Gasentwicklung). Nicht umgesetztes Diazomethan und das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt. Der gelbrote, ölige Rückstand wurde durch Anreiben bei -100°C zur Kristallisation gebracht: gelborange Kristalle **5** (2.17 g, 88 %); Schmp. 43–45°C (Pantanfraktion); $R_F = 0.72$ (Petrolether/Diethylether 1/1); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3139, 3065, 2986, 2935, 2154, 2103\text{ (C=N=N), } 1617\text{ (C=O), } 1460, 1374, 1354, 766, 695\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.47$ (s, 6H; 2CH₃), 5.72 (s, 1H; HC-N),^[15] 7.45–7.50 (m, 3H; 2,4,6-H (C₆H₅)) 7.68–7.74 (m, 2H; 3,5-H (C₆H₅)); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3):^[14] $\delta = 22.9$ (CH₃), 53.6 (HC-N), 78.5 (C-CH₃), 122.3, 129.1, 131.0, 151.9 (3,5-, 2,6-, 4-, 1-C (C₆H₅)), 196.5 (C=O).

7 und **9:** Eine Lösung von **5** (0.5 g, 2.31 mmol) in absolutem Methanol (50 mL) wurde unter Rühren mit 10 Tropfen einer Lösung aus Silberbenzoat (1.0 g) in Triethylamin (9.1 g) (Newman-Reagens)^[16] versetzt (Gasentwicklung). Nach 15 min wurden weitere Tropfen des Reagens zugesetzt, und es begann sich metallisches Silber abzuscheiden. Nach etwa 2 h war die Umsetzung abgeschlossen (DC-Kontrolle). Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel aus dem Filtrat im Vakuum entfernt und der so erhaltene Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (10 g; Petrolether/Diethylether 1/1) getrennt. Gelbes Öl **7** (0.28 g, 55 %); Sdp. 100°C (0.1 mbar); $n_D^{20} = 1.5520$; $R_F = 0.65$ (Petrolether/Diethylether 60/40); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3065, 2986, 2935, 1738\text{ (C=O), } 1468, 1444, 1374, 1354, 1214, 772, 695\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 6H; 2CH₃), 2.77 (s, 2H; CH₂), 3.65 (s, 3H; OCH₃), 7.39–7.45 (m, 3H; 2,4,6-H (C₆H₅)), 7.60–7.67 (m, 2H; 3,5-H (C₆H₅)); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3):^[14] $\delta = 25.1$ (C-CH₃), 44.0 (CH₂), 51.3 (OCH₃), 68.8 (C-CH₃), 122.0, 128.9, 130.2, 152.0 (3,5-, 2,6-, 4-, 1-C (C₆H₅)), 171.9 (C=O). Gelbe Kristalle **9** (0.15 g, 35 %); Schmp. 85°C (Petrolether); $R_F = 0.50$ (Petrolether/Diethylether 1/1); $R_F = 0.72$ (Diethylether); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3114, 3069, 2979, 2935, 1770\text{ (C=O), } 1751\text{ (C=O), } 1495, 1374, 1354, 772, 689\text{ cm}^{-1}$; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = 3030, 3018, 1764\text{ (C=O), } 1514\text{ (N=N), } 804, 683\text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\lg\epsilon) = 241$ (3.79), 348 nm (4.31); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, 6H; 2CH₃), 6.57 (s, 1H; HC-N), 7.20–7.30 (m, 3H; 2,4,6-H (C₆H₅)), 7.38–7.50 (m, 2H; 3,5-H (C₆H₅)); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3):^[14] $\delta = 19.6$ (C-CH₃), 94.3 (C-CH₃), 117.8 (HC-N), 121.7, 127.1, 129.4, 147.4 (3,5-, 4-, 2,6-, 1-C (C₆H₅)), 184.5 (C=O); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 188 (38) [M⁺], 133 (74) [M⁺ – NCHCO], 118 (68) [M⁺ – Me₂C=C=O], 91 (100) [C₆H₅N⁺], 77 (60) [C₆H₅]⁺, 69 (63) [HC=NCMe₂]⁺, 42 (58) [CH₂=CHCH₃]⁺; FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol (NOBA)): m/z (%): 377 (23) [2M⁺+H], 189 (100) [M⁺+H], 188 (29) [M⁺]; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₁H₁₂N₂O: C 70.19, H 6.43, N 14.88; gef.: C 70.65, H 6.59, N 15.11.

10: Unter Rühren wurde **5** (1.0 g, 4.62 mmol) bei 5°C langsam zu 98proz. Essigsäure (10 mL) gegeben (heftige Gasentwicklung; die stark exotherme Reaktion erforderte eine effiziente Außenkühlung). Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde 30 min bei 70°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und der nach Waschen bis zur Neutralität, Trocknen über MgSO₄ sowie Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene feste Rückstand aus Petrolether/Diethylether (1/1) umkristallisiert: dunkelgelbe Kristalle **10** (0.69 g, 80 %); Schmp. 100°C; $R_F = 0.05$ (Petrolether/Diethylether 1/1); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3114, 3069, 2973, 2922, 1636\text{ (C=O), } 1476, 1367, 759, 683\text{ cm}^{-1}$; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = 1661\text{ (C=O) cm}^{-1}$; UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\lg\epsilon) = 257$ (3.85), 376 nm (3.71); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 6H; 2CH₃), 7.13 (s, 1H; HC-N), 7.50–7.64 (m, 3H; 2,4,6-H (C₆H₅)), 7.80–7.87 (m, 2H; 3,5-H (C₆H₅)); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3):^[14] $\delta = 21.5$ (C-CH₃), 78.4 (C-CH₃), 113.7 (HC-N), 121.4, 129.6, 131.9, 140.9 (3,5-, 2,6-, 4-, 1-C (C₆H₅)), 204.2 (C=O); EI-MS (70 eV): m/z (%): 188 (43) [M⁺], 104 (95) [C₆H₅NCH⁺], 77 (100) [C₆H₅]⁺; FAB-MS (NOBA): m/z (%): 377 (17) [2M⁺+H], 189 (100) [M⁺+H]; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₁H₁₂N₂O: C 70.19, H 6.43, N 14.88; gef.: C 70.37, H 6.55, N 14.97.

9 und 10 aus 5: Eine Lösung von **5** (0.5 g, 2.31 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren mit [Rh₂(O₂CCH₃)₄] (<1 mg) versetzt (heftige Gasentwicklung). Nach 12 h wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert und das verbliebene Öl durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (10 g; Diethylether) aufgetrennt in **9** (0.39 g, 90 %) und **10** (0.04 g, 9 %).

Eingegangen am 19. März 1998 [Z11609]

Stichwörter: Azoverbindungen · Carbene · Imine · Isomerisierungen · Umlagerungen

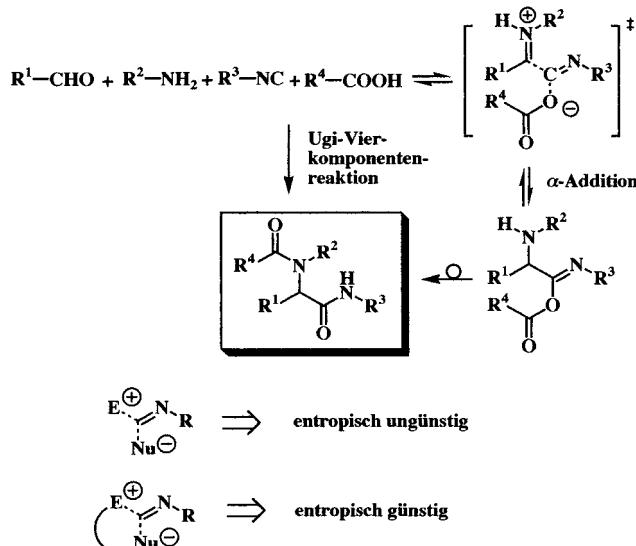
- [1] a) J. G. Schantl, H. Gstach, *Monatsh. Chem.* **1985**, *116*, 1051–1064; b) H. Gstach, P. Seil, J. G. Schantl, A. Gieren, T. Hübner, J. Wu, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1111–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1132–1133.
- [2] J. G. Schantl, J. J. Daly, M. Decristoforo, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6577–6580.
- [3] Die dem Säurechlorid **4** zugrundeliegende Carbonsäure ist unbekannt; beim Versuch, sie herzustellen, erfolgte Decarboxylierung, was das analoge Reaktionsverhalten von β -Keto- und α -Diazencylcocarbon-säuren verdeutlicht.
- [4] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 32–43.
- [5] a) Kristallstrukturanalyse von **9** ($C_{11}H_{12}N_2O$, $M_r = 188.23$): Kristallabmessungen $0.60 \times 0.40 \times 0.11$ mm, monoklin, Raumgruppe *P21/c* (Nr. 14), $a = 12.337(1)$, $b = 6.823(1)$, $c = 12.263(1)$ Å, $\alpha = 99.47(1)^\circ$, $V = 1018.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 400$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.228$ g cm⁻³, $T = 213$ K; Siemens-P4-Diffraktometer, Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 0.081$ mm⁻¹, Lorentz-Polarisations-Korrektur; 1017 unabhängige Reflexe (insgesamt 1081) mit ω -Scans gemessen, von denen 854 mit $I \geq 2\sigma(I)$ in der Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93)^[7] berücksichtigt wurden. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung von 128 Variablen mit $GOF = 1.058$; Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert. $R1 = 0.0306$ (gegen $|F|$), $wR2 = 0.0737$ (gegen $|F^2|$). Max./min. Restelektronendichte $0.110/-0.126$ e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 588“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] Kristallstrukturanalyse von **10** ($C_{11}H_{12}N_2O$, $M_r = 188.23$):^[5b] Kristallabmessungen $0.60 \times 0.30 \times 0.28$ mm, triklin, Raumgruppe *P\bar{1}* (Nr. 2), $a = 5.352(1)$, $b = 8.601(1)$, $c = 11.022(1)$ Å, $\alpha = 77.95(1)$, $\beta = 85.60(1)$, $\gamma = 84.96(1)$, $V = 493.38(12)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 200$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.267$ g cm⁻³, $T = 203$ K, $\mu = 0.083$ mm⁻¹, Lorentz-Polarisations-Korrektur; es wurden 1107 unabhängige Reflexe (insgesamt 1549) über ω -Scans gemessen, von denen 972 mit $I \geq 2\sigma(I)$ in der Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93)^[7] berücksichtigt wurden. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung von 128 Variablen mit $GOF = 1.044$; $R1 = 0.0396$ (gegen $|F|$), $wR2 = 0.1077$ (gegen $|F^2|$). Max./min. Restelektronendichte $0.168/-0.179$ e Å⁻³.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [8] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907–4917.
- [9] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**, S. 196–198.
- [10] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598; b) C. G. Stuckwisch, *Synthesis* **1973**, 469–483; c) R. Grashey in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, S. 733–817.
- [11] a) R. B. Greenwald, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5272–5273; b) P. C. Ip, K. Ramakrishnan, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3671–3675; c) K. Ramakrishnan, J. B. Fulton, J. Warkentin, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2685–2688; d) E. C. Taylor, N. F. Haley, R. J. Clemens, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7743–7752.

- [12] F. H. C. Stewart, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 129–147.
- [13] A. Padwa, M. D. Weingarten, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 223–269.
- [14] Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale beruht auf Distortionless-enhancement-by-polarization-transfer(DEPT)- und Heteronuclear-single-quantum-correlation(HSQC)-Experimenten.
- [15] Mit der Konzentration von **5** variiert $\delta(\text{HC}-\text{N})$ von 5.72 (20 mg mL⁻¹) bis 5.10 (100 mg mL⁻¹).
- [16] M. S. Newman, P. F. Beal, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5163–5165.

Eine neue heterocyclische Mehrkomponentenreaktion für die kombinatorische Synthese von anellierten 3-Aminoimidazolen**

Hugues Bienaymé* und Kamel Bouzid

Die kombinatorische Chemie und das Hochleistung-Screening haben die Wirkstoffsuche dramatisch verändert und werden es auch weiterhin tun.^[1] Vom Standpunkt des Organikers aus unterstreichen solche neuen Verfahren aber auch den Bedarf an hocheffizienten und rasch ablaufenden Reaktionen. Mehrkomponentenreaktionen, die zwei Hauptprinzipien der organischen Synthese – Konvergenz und Atomökonomie – miteinander verbinden, wurden daher bald für die Synthese von Substanzbibliotheken erkannt und benutzt.^[2] Ein grundlegendes Beispiel ist die Ugi-Vierkomponentenreaktion (Schema 1),^[3] obwohl auch zahlreiche an-



Schema 1. Die Ugi-Vierkomponentenreaktion.

[*] Dr. H. Bienaymé, K. Bouzid
Rhône-Poulenc Technologies
BP 62, F-69192 St-Fons (Frankreich)
Fax: (+33) 472-936721
E-mail: hugues.bienayme@rhone-poulenc.com

[**] Wir danken unseren Kollegen der Analytischen Abteilung (M. Lanson, L. Godde, J. L. Dumoulin, J. Guillaud-Saumur) für ihre Mitarbeit, dem Röntgenstrukturzentrum der russischen Akademie der Wissenschaften für die kristallographischen Messungen und Rhône-Poulenc für die Genehmigung, diese Ergebnisse zu veröffentlichen.