

1,3-Diethoxy-2-azaindenylium-hexachloroantimonat – ein destabilisiertes, cyclisches 1,3-Dialkoxy-2-azaallyl-Kation

Wolfgang Funke und Ernst-Ulrich Würthwein*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, W-4400 Münster

Eingegangen am 27. April 1992

Key Words: 2-Azaallyl cation / 2-Azaindenylium salt / Calculations, AM1 / NMR, ^{14}N

1,3-Diethoxy-2-azaindenylium Hexachloroantimonate – a Destabilized, Cyclic 1,3-Dialkoxy-2-azaallyl Cation

Regioselective alkylation at the carbonyl oxygen atom of 3-ethoxyisoindolenone (**3**) by using a triethyloxonium salt yields the title salt **4**, a new anti-Hückel-aromatic compound. The isomeric *N*-acyliminium salt **5** is not observed. ^{13}C - and ^{14}N -NMR-spectroscopic methods indicate unusual charge dis-

tribution in the five-membered ring of **4**; on the basis of AM1 calculations, this is attributed to ring strain exerted on the 2-azaallyl moiety. Antiaromatic π -interactions in this formally 8π -electron system are minimized by lengthening of the benzylic bonds, as indicated by AM1 data.

1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium-Salze zeichnen sich durch extreme Strukturflexibilität der zentralen C–N–C-Einheit aus. Nach unseren spektroskopischen Befunden und quantenmechanischen Berechnungen^[1] bevorzugen sie im Grundzustand Cumulen-Strukturen und sind daher als 2-Azaallenium-Salze **1** zu klassifizieren; gewinkelt-planare Geometrien (2-Azaallyl-Kationen **2**) sind energiereicher.



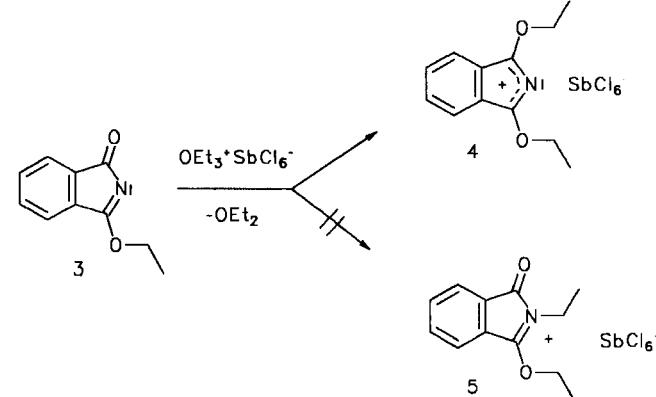
1a: R=Et, R'=Ph

Es war für uns deshalb besonders reizvoll, die ungünstigere, gewinkelt-planare Struktur durch Einbau der C–N–C-Einheit in einen fünfgliedrigen Ring zu erzwingen. Wird sie dazu in ein cyclisch-konjugiertes System einbezogen, so sollte bei entsprechender π -Elektronenzahl eine weitere Destabilisierung im Sinne von Anti-Hückel-Aromatizität möglich sein^[2].

Offenkettige 1,3-Dialkoxy-2-azaallenium-Salze **1** sind durch Alkylierung von *N*-Acylimidsäureestern^[3] mit Oxonium-Salz leicht zugänglich^[1,4]. Die Alkylierung erfolgt dabei mit hoher Regioselektivität am Carbonyl-Sauerstoff-Atom der Imidsäureester; *N*-Alkylierungen, die die ebenfalls hochreaktiven, bisher noch unbekannten Alkoxy-substituierten *N*-Acyliminium-Salze^[5] ergeben sollten, wurden nicht beobachtet.

Wir haben den vom Isoindol abgeleiteten *N*-Acylimidsäureester **3** aus dem Silber-Salz von Phthalimid durch Reaktion mit Ethyliodid dargestellt^[6] und mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat alkyliert. Das Alkylierungs-Produkt **4** ist eine einheitliche, hochreaktive, jedoch für eine Isolierung hinreichend stabile, hygroskopische, kristalline Verbindung, die mit 60% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten des Alkylierungs-Produktes beweisen eindeutig den *O*-Angriff des Oxonium-Salzes unter Bildung von **4**. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man für beide Ethyl-Gruppen nur einen Signalsatz. Die Signale der aromatischen Protonen zeigen die für ein AA'BB'-System typische Linienaufspaltung, die nur mit der C_{2v} -Symmetrie des Kations **4** vereinbar

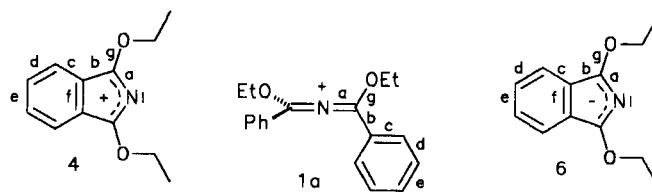


ist. Im Vergleich zu offenkettigen 2-Azapropenylium-Salzen^[4], zum Beispiel **1a**, sind die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Signale der C=N-Kohlenstoff-Atome mit $\delta = 196.4$ sehr stark tieffeldverschoben und deuten auf hohe positive Teilladungen an diesen Zentren hin (**1a**: $\delta = 169.5$). Das ^{14}N -NMR-Resonanz-Signal liegt hingegen mit $\delta = -252$ bei überraschend hohem Feld (**1a**: ^{15}N -NMR: $\delta = -149^{[7]}$) und läßt auf deutlich erhöhte negative Teilladung am Stickstoff-Atom schließen.

Es erstaunt, daß bei der Alkylierung von **3** trotz Ringspannung die gleiche Regioselektivität wie bei den offenkettigen *N*-Acylimidsäureestern gefunden wird, zumal AM1-Berechnungen^[8] für **4** eine um ca. 11 kcal mol⁻¹ höhere Bildungsenthalpie als für das *N*-Alkylierungs-Produkt **5** ergeben.

Formal läßt sich das Kation von **4** als 8π -Elektronensystem den Anti-Hückel-aromatischen Verbindungen zuordnen. In der Tat zeigen vollständige AM1-Geometrieoptimierungen (Tab. 1), daß das 2-Azaindenylium-Ion **4**, das eine an ein aromatisches Sextett anellierte 2-Azaallyl-Einheit mit zwei π -Elektronen enthält, im Vergleich zu **1a** energetisch deutlich destabilisiert ist. Im mit 1.492 Å recht großen Abstand der C–N–C-Einheit zum Benzol-Ring (benzyliche Bindung b) manifestiert sich das Bestreben des Sechsringes, seine Aromatizität zu erhalten und die Wechselwirkung mit der „störenden“ zusätzlichen 2π -Einheit möglichst zu vermeiden. Der Vergleich mit den berechneten Bindungslängen von **1a** macht diesen Effekt besonders deutlich. Die geringe Tendenz zur Delokali-

sation der positiven Ladung in den Sechsring wird auch durch die ^{13}C -NMR-Verschiebung der C—O-Kohlenstoff-Atome unterstrichen.



Tab. 1. AM1-berechnete Bindungslängen [\AA] von Kation 4, Kation 1a und Anion 6

| Bindung | 4 | 1a | 6 |
|---------|-------|-------|-------|
| a | 1.382 | 1.338 | 1.378 |
| b | 1.492 | 1.471 | 1.433 |
| c | 1.370 | 1.402 | 1.401 |
| d | 1.422 | 1.395 | 1.380 |
| e | 1.381 | 1.395 | 1.415 |
| f | 1.444 | — | 1.460 |
| g | 1.317 | 1.346 | 1.386 |

Durch die Einführung des Stickstoff-Atoms erfährt 4 gegenüber Indenylium-Kationen eine Stabilisierung^[9,10]. Stabilisierend wirken auch die Alkoxy-Gruppen in 1- und 3-Position, allerdings nicht in dem Ausmaß wie Dialkylamino-Gruppen^[10]. Bis(dialkylamino)-substituierte 2-Azaindenium-Salze leiden nicht so sehr unter Ringspannung wie 4, denn 1,3-Bis(dialkylamino)-substituierte 2-Azapro-penylum-Salze bevorzugen im Grundzustand von sich aus die gewinkelte, planare 2-Azaallyl-Kation-Struktur^[11]. Dennoch ist insbesondere auf Grund der berechneten Bindungsparameter ein gewisser Polymethin-Charakter auch in 4 nicht übersehbar^[9–13]. Zum Vergleich wurde mit Hilfe der AM1-Methode auch das zu 4 analoge Anion 6 berechnet. Hier steht ein 4π -2-Azaallyl-Anion mit dem Benzol-Ring in Konjugation und kann eine günstige Hückel-aromatische Wechselwirkung eingehen. Für die Bindung b wird eine Bindungslänge von 1.433 \AA errechnet (Tab. 1), also ein um ca. 0.06 \AA kürzerer Abstand als im Kation von 4. Verbindung 4 ist somit ein neues, interessantes Beispiel für strukturelle Konsequenzen formaler Anti-Hückel-Aromatizität, die sich vereinfachend mit „Wegschieben“ der störenden 2π -Komponente beschreiben lässt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines: IR: PE 298 der Fa. Perkin-Elmer. — ^1H -NMR: WM-300 (300 MHz) der Fa. Bruker, TMS als interner Standard. — ^{13}C -NMR: WM-300 (75.5 MHz) der Fa. Bruker, TMS als interner

Standard. — ^{14}N -NMR: AM-360 (26.0 MHz) der Fa. Bruker. — MS: MAT C 312 der Fa. Finnigan. — CHN: CHN-Analysator 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1,3-Diethoxy-2-azaindenium-hexachloroantimonat (4): In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden unter Argon 2.18 g (5.00 mmol) $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.88 g (5.00 mmol) frisch sublimiertem 3-Ethoxy-1-isindolenon (3) versetzt. Aus der klaren, gelben Lösung fällt nach 12stdg. Rühren bei 20°C ein gelbes Pulver aus, das abgesaugt wird. Zur Erhöhung der Ausbeute wird die Mutterlauge mehrmals mit 5 ml Diethylether überschichtet und auf -25°C abgekühlt. Der ausgesetzte Feststoff 4 wird abgetrennt und bei -25°C unter Argon aufbewahrt. Umkristallisieren aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ergibt ein gelbes Pulver; Ausb. 0.61 g (60%), Schmp. 158°C (Zers.). — IR (Paraffin): $\tilde{\nu}$ = 1600 cm^{-1} , 1430, 1370, 970, 890, 715, 640. — ^1H -NMR (300 MHz, 25°C, CD_3NO_2): δ = 1.70 (t, 6 H), 5.32 (q, 4 H), 7.87–7.96 (m, 4 H). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, 25°C, CD_3NO_2): δ = 14.68 (CH_3), 78.40 (CH_2), 128.1 (CH), 134.3 (C_{ipso}), 138.3 (CH), 196.4 ($\text{C}=\text{O}$). — ^{14}N -NMR (26.0 MHz, 40°C, CD_3NO_2): δ = -252 (Standard: CD_3NO_2) (Halbwertsbreite 290 Hz). — FD-MS: m/z (%) = 204 (100) [M^+ des Kations].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (538.7) Ber. C 26.73 H 2.62 N 2.60
Gef. C 26.52 H 2.67 N 2.55

- ^[1] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann, M. Nagel, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3632–3642.
- ^[2] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**; D. Lloyd, *The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds*, Wiley, Chichester, **1989**.
- ^[3] R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, R. Allmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3089–3104.
- ^[4] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1557–1568.
- ^[5] Vgl. jedoch: W. Funke, geplante Dissertation, Münster, **1992**.
- ^[6] D. R. Anderson, J. S. Keute, T. H. Koch, R. H. Moseley, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6332–6340.
- ^[7] R. Schleimer, Dissertation, Universität Münster, **1991**.
- ^[8] M. J. C. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909. AM1-Bildungswärmen (total optimiert): Kation 4: 148.71 kcal mol $^{-1}$; 5: 137.38 kcal mol $^{-1}$; Anion 6: -49.84 kcal mol $^{-1}$.
- ^[9] R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1492–1511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1437.
- ^[10] R. Gompper, K. Bichlmayer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 170–171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 156; R. Gompper, K. Polborn, C. Seifert, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 318–320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 332–334.
- ^[11] H. Pritzkow, H. Hartl, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1973**, *B29*, 1777–1784.
- ^[12] H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 706–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 332–334; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1194–1197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1180–1183.
- ^[13] H. A. Staab, J. Hofmeister, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1003–1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1028–1030.

[187/92]