

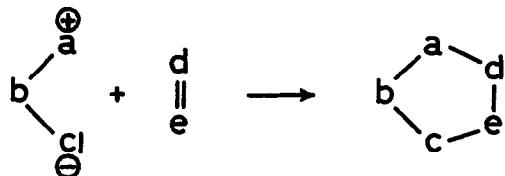
1.3-DIPOLARE ADDITIONEN DER AZOMETHIN-IMINE

Rolf Huisgen und Albrecht Eckell

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 9 May 1960)

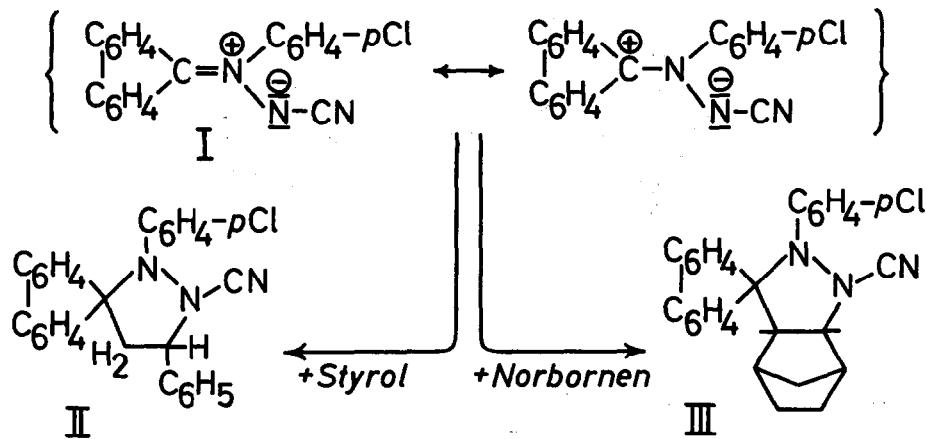
IN den Jahren 1958-1960 wurde in unserem Laboratorium die Anlagerung von 1.3-Dipolen an Mehrfachbindungssysteme, die sog. Dipolarophilen, als in weiten Grenzen verallgemeinbare Reaktion erkannt. Zahlreiche Zwitterionen, die in 1.3-Stellung ein Elektronensextett mit positiver Ladung und am negativen Ladungszentrum ein freies Elektronenpaar besitzen, sind dieser "1.3-Dipolaren Addition" unter Bildung 5-gliedriger Ringsysteme zugänglich.¹



¹ R.Huisgen, Vortrag "Theoretische Chemie und Organische Synthese"; Festschrift der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.

Die Azomethin-ylide, -imine und -oxyde gehören zu den Systemen, die in der Schreibweise als 1,3-Dipol keine Doppelbindung mehr besitzen. Alle drei Azomethinium-betaine sind zu Cycloadditionen befähigt; die des Imins und Oxyds seien hier und in der folgenden Mitteilung kurz beschrieben.

Erwärmst man das orangerote Azomethin-imin I² mit überschüssigem Styrol auf 70°, so gelangt man in 92% Ausbeute zum farbl. 1:1-Addukt II (Schmp. 183-184° u.Z.), wie Analyse und Molekulargewicht zeigen. Die Bildung eines Norbornen-Addukts III zu 90% d.Th. zeugt von der Additionsfreudigkeit der gespannten Doppelbindung; analoge farbl. Addukte liefern z.B. Dicyclopentadien (47%), Norbornadien (79%) und Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-nitril-(5) (91%).



² R.Huisgen, R.Fleischmann und A.Eckell, Tetrahedron Letters No. 12, 1 (1960).

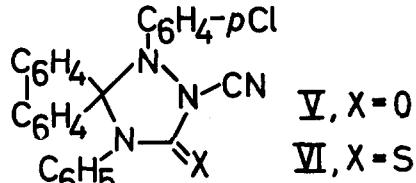
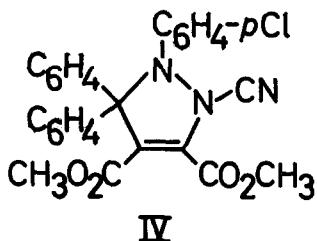
Die Fähigkeit α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und Nitrile zur Vereinigung mit I bei 80-90° sei mit folgenden Beispielen illustriert:

Acrylsäure-äthylester	85%	Addukt,	Schmp.u.Z.	124-125°
Maleinsäure-dimethylester	66%	"	"	176-177°
p-Nitro-zimtsäure-äthylester	76%	"	"	156-158°
Acrylnitril	83%	"	"	176°

Diese Additionen zu Pyrazolidinen erfolgen so glatt, daß man an die analytische Verwendung der Azomethin-imine zur Charakterisierung flüssiger Olefine denken kann; isolierte Doppelbindungen treten allerdings schwerer in Reaktion.

Acetylen-Derivate

Auch die Acetylenbindung ist dipolarophil. Farbl., kristalline Addukte von I werden mit Acetylen (Schmp. 151-152°), Phenylacetylen (75%, Schmp. 172°), Tolan (28%, Schmp. 202-203° u.Z.), 1-Hexin (35%, Schmp. 196-197°) und Propinal-dimethyl-acetal (67%, Schmp. 168°) bei 60-80° erhalten. Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester gibt schon bei Raumtemp. 93% d.Th. des bei 98-100° schmelzenden Δ^3 -Pyrazolins IV.



Als besonders aktive Dipolarophile liefern Phenyl-isocyanat und Phenylsenföl die reinen Addukte V (Schmp. 172-173° u.Z.) in 75 bzw. 86% Ausbeute.

Andere Azomethin-imine² gehen analoge 1,3-Dipolare Additionen ein. Die spektralen Änderungen bei der Adduktbildung befinden sich im Einklang mit den Pyrazolidin-, Pyrazolin- und Triazolidin-Formeln. Der langwelligen Nitrilschwingung von I² entspricht in den Addukten eine normale Cyanamid-Bande bei 4.45-4.55 μ . Eine kräftige Bande bei 6.48-6.52 μ , die in allen Addukten verschwindet, ist wohl der CN-Doppelbindung der Azomethin-imine zuzuschreiben. Mit der konstitutionellen Sicherung der Addukte durch Abbau sind wir beschäftigt. Die in II und V gewählte Additionsrichtung gründet sich auf die analogen, strukturell geklärten Nitron-Addukte.³ Über weitere Typen von Azomethin-iminen und deren Cycloadditionen wird an anderer Stelle berichtet.⁴

³ R. Grashey, R. Huisgen und H. Leitermann, Tetrahedron Letters No. 12, 9 (1960).

⁴ R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann, Angew. Chem., im Druck.