

REAKTIONEN MIT PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN—XXXV¹

ZUM VERHALTEN DER SICH VON N-AMINOAZIRIDINEN ABLEITENDEN P-N-YLIDE GEGENÜBER KETENEN

J. SCHWENG und E. ZBIRAL*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Währinger Straße 38, A-1090 Wien*

(Received in Germany 11 October 1974; Received in the UK for publication 11 March 1975)

Zusammenfassung—Die (Aziridin-1-ylamino)-triphenylphosphorane **1a** und **1b** liefern bei der Umsetzung mit den Dialkyl- und Diarylketenen **2a–2d** über die wahrscheinliche Zwischenstufe eines N-(Aziridin-1-yl) ketenimins $(R)_2C=C=N-N$ nicht die einer cheletropen Zerfallsreaktion entsprechenden Diazoolefine, sondern unter Spaltung der N-N-Bindung und Wanderung des intakten Aziridinylrestes an das α -C-Atom die α -(Aziridin-1-yl) carbonsäurenitrile **3a–3f**. Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund der ¹H NMR, ¹³C NMR, Raman-, IR- und Massenspektren.

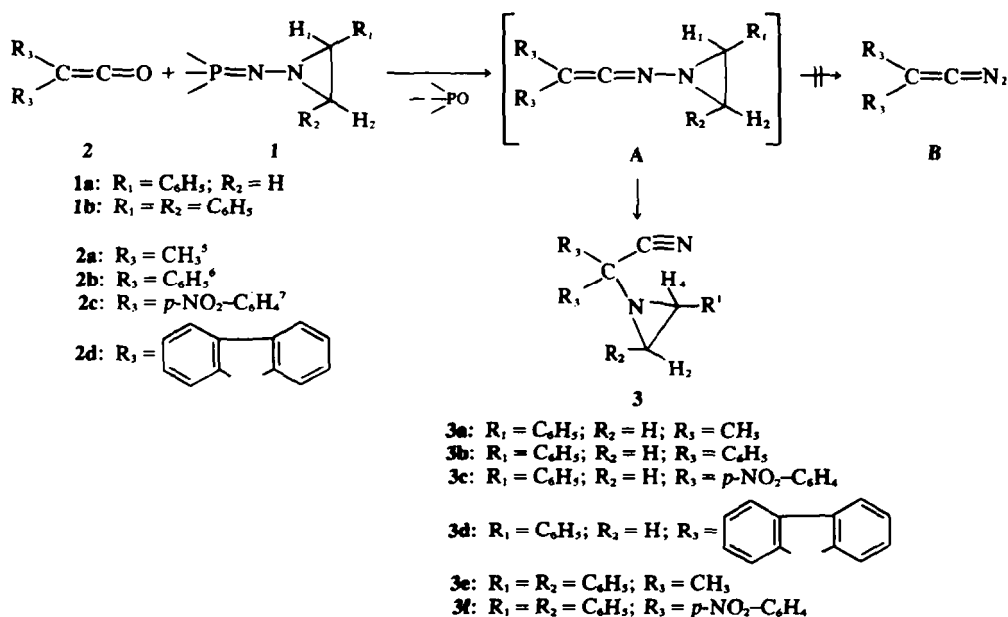
Abstract—The (Aziridin-1-ylimino)triphenylphosphoranes **1a** and **1b** react with dialkyl- and diarylketenes **2a–2d** to form the possible intermediates N-(Aziridin-1-yl) ketenimines $(R)_2C=C=N-N$, which do not give the corresponding Diazoolefins by a cheletropic elimination. The N-(Aziridin-1-yl) ketenimines rearrange by the breaking of the N-N-bond and migration of the unchanged Aziridinyl-group to the α -C-atom to form the α -(Aziridin-1-yl) carbonitriles **3a–3f**. The structure determination was given by ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, Raman, IR and mass spectra.

Im Hinblick auf die in vorstehender¹ Arbeit berichteten Ergebnisse bei der Umsetzung der P-N-Ylide **1a** und **1b** mit Isocyanaten lag es auf der Hand, auch die isoelektronischen Ketene in das Untersuchungsprogramm einzubeziehen. Hier erwarteten wir analog zu den Ergebnissen der Arbeitsgruppe von Eschenmoser² im Zuge einer cheletropen³ Zerfallsreaktion einen Zugang zu den bisher noch unbekannten, valenzchemisch und vom Standpunkt der MO-Theorie interessanten, Diazoolefinen.

Die bisher in dieser Richtung durchgeführten Umsetzungen greifen im Prinzip auf klassische Vorbilder zurück. Von der Gesamtbilanz her kann ihnen wohl Indizien- aber nicht Evidenzcharakter, was das Auftreten von Diazoole-

finzwischenstufen⁴ anlangt, zugebilligt werden. Wie aus den weiter unten zu erörternden Ergebnissen zu entnehmen ist, kommt es wohl zu einer Wittig-Reaktion unter sehr wahrscheinlicher Bildung der Zwischenstufe A. Diese erleidet nun aber nicht einen cheletropen Zerfall zu B und einem Olefin, sondern unterliegt in einer interessanten Alternative dazu unter Bruch der N-N-Bindung einer unerwarteten Gerüstumlagerung zu einem α -(Aziridin-1-yl)-carbonsäurenitril **3**. Vergleichbar mit dieser Reaktion ist eine von Bestmann referierte Umlagerung von Ketenazinen, die als Zwischenstufen der Umsetzung von Ketenen mit Phosphazinen postuliert werden.

Der Strukturbeweis für diese Verbindungsklasse folgt



aus Massenspektren, IR, Laser-Ramanspektren, H-NMR und ^{13}C -NMR-Spektren, die nachstehend besprochen werden sollen.

Die Massenspektren aller Verbindungen weisen einen base peak auf, der jeweils dem Aziridinylrest zuzuordnen ist. Es lässt sich nicht die Spur von auf ein Diazoolefin hinweisenden Signalen auffinden, während sich solche bei der massenspektroskopischen Analyse von Verbindungen

des Typs $(\text{R})_2\text{C}=\text{N}-\text{N}$ geradezu aufdrängen.⁹ Auch ein bisweilen auftretendes Fragment $\text{M}-\text{CN}$ steht mit der postulierten Struktur eines α -N-Aziridinylcarbonsäurenitrils **3** in Einklang. Alle anderen registrierbaren Fragmente entsprechen ganz den Erwartungen (vgl. exp. Teil). Etwaige anfänglich vermutete—sich von **A** ableitende Dimerstrukturen, die massenspektroskopisch nicht unbedingt evident werden müssten—konnten durch osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen ausgeschlossen werden. Gegen eine Keteniminstruktur **A** selbst sprach nicht nur das Fehlen einer entsprechenden IR-Absorption sondern auch die beobachtete chemische Reaktionsträgheit der Verbindungen.

Interessanterweise weisen sich nur jene Verbindungen im IR-Spektrum durch eine der CN-Gruppen zuzuordnende Absorption aus, welche sich vom Dimethylketen ableiten, während die von Arylketenen sich herleitenden Produkte keine derartige Absorption aufweisen. Für eine Reihe von Nitrilen mit negativ induktiv wirksamen Substituenten am α -C-Atom sind derartige Effekte bekannt.¹⁰ Im Laser-Raman-Spektrum liess sich schliesslich die erwartete Frequenz bei 2230 cm^{-1} auffindig machen. Die H-NMR-Spektren der Monophenylaziridinylcarbonsäurenitrile **3a–3d** fallen bezüglich chemischer Verschiebung und Aufspaltungsmuster (ABX) der drei am Dreiring befindlichen Protonen besonders durch die grosse Ähnlichkeit mit dem 1-Amino-2-phenylaziridin selbst oder dem sich davon ableitenden Acetonkondensationsprodukt† auf und machten uns auf diese Weise auf eine intaktgebliebene Dreiringstruktur aufmerksam. Die N-*trans*-1,2-Diphenylaziridinylcarbonsäurenitrile **3e** und **3f** wiederum weisen die beiden gleichwertigen benzyllischen Protonen sowie das *trans*-1,2-Diphenylaminoaziridin selbst oder dessen korrespondierendes P-N-Ylid **1b** als entartetes Singulett aus. Bemerkenswert erscheint auch die Tatsache, dass sowohl in **3a** als auch in **3e** die beiden

Methylgruppen nicht äquivalent sind. Sie sind bezüglich des N-Aziridinylsubstituenten als diastereotope Reste anzusehen.

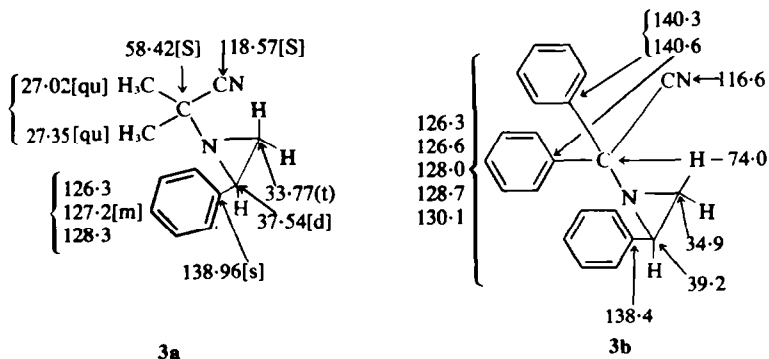
Der eben formulierte Strukturvorschlag erhält seine endgültige Bestätigung bei Betrachtung des ^{13}C -NMR-Spektrums der beiden als repräsentativ zu betrachtenden Vertreter **3a** und **3b**. Zunächst konnte hier zweifelsfrei noch einmal eine Keteniminstruktur **A** aufgrund des Fehlens eines entsprechenden bei sehr tiefem Feld (ca. $180\text{--}220\text{ ppm}$) zu erwartenden¹¹ Signals für das sp-hybridisierte C-Atom ausgeschlossen werden. Das breitbandenkoppelte Spektrum von **3a** zeigte die erwarteten Signale vor allem für CN^{11} bei 118 ppm für das quartäre C bei 58.4 ppm , die beiden C-Atome des Dreirings¹¹ bei 33.77 und 37.54 und bei beiden ganz beisammenliegenden Signale für die diastereotopen Methylgruppen bei 27.02 und 27.35 . Die aromatischen C-Atome sind bei 138.96 , 128.28 , 127.2 und 126.28 lokalisiert. Mit Hilfe des Off-Resonance Spektrums erfolgte schliesslich die schon oben vorweggenommene Zuordnung. Als Singletts verbleiben: ein Signal (138.96) im Aromatenbereich, entsprechend dem Verknüpfungs-C-Atom des Phenylrings, ein Signal für CN (118.6) und eines für das quartäre C-Atom (58.4). Als zwei dicht beisammenliegende Quartette scheinen die beiden C-Atome der beiden Methylgruppen auf, als Dublett das benzyllische C-Atom (37.54) und als Triplet (33.77) das andere C-Atom des Aziridinylrings. Von **3b** liegt zwar nur ein breitbandenkoppeltes Spektrum vor, dessen Korrelierbarkeit aber bezüglich seiner charakteristischen Signale CN (116.6) quartäres C-Atom (74), C-Atome des Aziridinylrings (34.9 und 39.2) und drei Verknüpfungs-C-Atome von 3 Phenylringen mit (138.4 , 140.3 und 140.6 ppm) nicht zu übersehen ist. Die Tieffeldverschiebung für das quartäre C-Atom in **3b** gegenüber **3a** kann ohne weiteres mit dem Ersatz der beiden Methylgruppen durch Phenylreste motiviert werden.

Die hier vorgestellte Umlagerungsreaktion ist insofern bemerkenswert als dabei eine Wanderung des Aziridinylrings bei konstitutioneller Integrität desselben erfolgt. Man rufe sich dazu vergleichsweise die von P. Gassmann studierten Ringöffnungsreaktionen¹² an N-Chloraziridinen in Erinnerung.

Welche stereochemischen Implikationen diese Reaktion in sich birgt, wird erst in weiteren Untersuchungen zu klären sein. Erst dann wird sich vielleicht eine Aussage darüber erbringen lassen, ob sie konzertiert oder über ein Radikalpaar abläuft.

†Unveröffentlichte Ergebnisse.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** und **3b**. (22.62 MHz ^{13}C -FT-Spektrum; CDCl_3 als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard; für das Off Resonance Spektrum gelten folgende Abkürzungen: [s] singlett, [d] dublett, [t] triplett, [qu] quartett [m] multiplett.



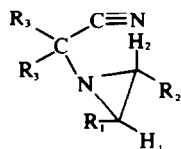
EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Apparat (Thermometer-ablesung) bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian-Spektrometer A-60 mit CDCl_3 als Lösungsmittel. Die Aufnahme der IR-Spektren wurde mit einem Gerät Perkin-Elmer Infracord 237 durchgeführt. Die Massenspektren wurden mittels eines Varian-CH 7 Gerätes gemessen. Die Chromatographie wurde auf Stufensäulen mit Kieselgel (0.05–0.2 mm, Fa. Merck) durchgeführt. Die Trennung wurde mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ (Fa. Merck) verfolgt. Zur Sichtbarmachung wurde UV-Licht benützt.

Umsetzung der Iminophosphorane 1a und 1b mit den Ketenen 2a–2d

2 mmol der P-N-Ylide 1a und 1b¹ wurden bei Umsatz mit 2b, 2d in abs. Benzol, 2a in abs. THF und bei Reaktion mit 2c in abs. Dichloräthan (10 ml/mmol) gelöst und mit 1 mmol Keten (gelöst im jeweiligen Lösungsmittel) vereinigt; (0.5 fache molare Menge Keten bezogen auf eingesetzten öligen Rückstand von 1a und 1b). Nach einigen Minuten war im IR keine Ketenbande bei ungefähr 2110 cm^{-1} mehr festzustellen. Nach 1 Tag Stehen wurde das Lösungsmittel i. Vak entfernt und der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CH_2Cl_2) aufgetrennt. Nach Abtrennen von geringen Mengen Styrol bzw. trans-Stilben werden die α -(Aziridin-1-yl) carbonsäurenitrile 3a–3f eluiert. ($R_f = 0.5$ –0.6).

Tabelle 2. ^1H -NMR-Spektren der α -(Aziridin-1-yl) carbonsäurenitrile 3a–3f. [CDCl_3 als Lösungsmittel, δ in ppm]



	H_1	$\text{R}_1 = \text{H}$	H_2	$\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$	R_3
3a	1.88	2.05	2.80	7.28	1.50
3b	2.10	2.35	3.10	7.2–7.6	
3c	2.30	2.47	3.20	7.30	7.7–8.4
3d	2.08	2.58	3.35	7.2–7.8	
	H_1, H_2		$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$		
3e	3.62		7.3–7.8		1.35
3f	4.05		7.25		7.75–8.3

α - (2 - Phenyl - aziridin - 1 - yl) isobutyronitril (3a). Lösungsmittel: abs. THF, Ausbeute: 30%, $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.50$. H-NMR: $\delta = 1.50$ (d; 6H), 1.88 (d; $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.05 (d; $J = 7$ Hz, 1H), 2.80 (m; 1H), 7.28 (s; 5H, Phenyl); ^{13}C -NMR: siehe Tabelle 1; IR (CH_2Cl_2): 2230 cm^{-1} ($-\text{CN}$); MS: $m/e = 186, 157, 118$ (= 100%). $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (186.3) Ber. C, 77.42; H, 7.52; N, 15.04; Gef. C, 77.40; H, 7.48; N, 14.95.

α - (2 - Phenyl - aziridin - 1 - yl) α, α - diphenylacetonitril (3b). Lösungsmittel: abs. Benzol, Ausbeute: 58%, $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.50$; H-NMR: $\delta = 2.1$ (d; $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.35 (d; $J = 7$ Hz, 1H), 3.1 (m; 1H), 7.2–7.6 ppm (m; 15H, Phenyl). ^{13}C -NMR: siehe Tabelle 2; Laser-Raman: (Kr. 647.1 nm) 2230 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{N}$); MS: $m/e = 310, 283, 118$ (100%). $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (310.4) Ber. C, 85.16; H, 5.81; N, 9.03; Gef. C, 85.22; H, 5.89; N, 8.75.

α - (2 - Phenyl - aziridin - 1 - yl) α, α - bis (4 - nitrophenyl) acetonitril (3c). Lösungsmittel: abs. Dichloräthan, Ausbeute: 25%, $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.6$; H-NMR: $\delta = 2.31$ (d; $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.47 (d; $J = 7$ Hz, 1H); 3.20 (m; 1H), 7.3 (s; 5H, Phenyl), 7.7–8.4 ppm (m; 8H); MS: $m/e = 400$. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (400.4) Korrekte Analysenwerte konnten wegen der thermischen Labilität der Probe nicht erhalten werden.

9 - α - (2 - Phenyl - aziridin - 1 - yl) - 9 - cyanofluoren (3d). Lösungsmittel: abs. Benzol, Ausbeute: 32%, $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.6$; H-NMR: $\delta = 2.08$ (d; $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.58 (d; $J = 7$ Hz, 1H), 3.35 (m; 1H), 7.2–7.8 ppm (m; 13H). Laser-Raman: (Kr. 647.1 nm) 2230 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{N}$); MS: $m/e = 308, 283, 118$ (100%). $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (308.4) Ber. C, 85.73; H, 5.20; N, 9.07; Gef. C, 85.58; H, 5.31; N, 8.78.

α - (trans - 2,3 - Diphenyl - aziridin - 1 - yl) isobutyronitril (3e). Lösungsmittel: abs. THF, Ausbeute: 55%, $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.6$; H-NMR: $\delta = 1.35$ (d; 6H), 3.62 (s; 2H, Aziridinprotonen), 7.5–7.7 ppm (m; 10H, Phenyl). IR: (CH_2Cl_2) 2210 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{N}$); MS: $m/e = 262, 235, 194$ (100). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (262.35) Ber. C, 82.44; H, 6.87; N, 10.60; Gef. C, 82.35; H, 6.92; N, 10.45.

α - (trans - 2,3 - Diphenyl - aziridin - 1 - yl) α, α - bis (4 - nitrophenyl) acetonitril (3f). Lösungsmittel: abs. Dichloräthan, Ausbeute: 15%, $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.5$; H-NMR: $\delta = 4.05$ (s; 2H), 7.25 (s; 10H, Phenyl), 7.75–8.3 ppm (m; 8H).

Danksagung—Der CIBA-GEIGY AG, Basel, sei für die Unterstützung unserer Arbeiten aufrichtig gedankt. Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich, A-1090 Wien, Garnisonsgasse 7/20, förderte diese Arbeit grosszügig mit dem Projekt Nr. 2093/1974.

LITERATUR

- ¹E. Keschmann und E. Zbiral, *Tetrahedron* **31**, 1812 (1975).
- ²D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1276 (1972).
- ³R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, S. 165–178. Verlag Chemie (1972).
- ⁴M. S. Newman und T. B. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6461 (1969); M. S. Newman und C. D. Beard, *Ibid.* **92**, 4309 (1970).
- ⁵*Org. Synthesis* **41**, 348.
- ⁶Schroeter, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **42**, 2346 (1909).
- ⁷H. Droscher und E. F. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **51**, (4), 643 (1968).
- ⁸H. Staudinger, *Ber.* **39**, 3062 (1906).
- ⁹J. Seibl, private Mitteilung.
- ¹⁰H. Sterk und H. Junek, *Monatsh. Chem.* **99**, 810 (1968).
- ¹¹J. B. Stothers, ^{13}C NMR-Spectroscopy. Academic Press, New York (1972).
- ¹²P. G. Gassmann, *Acc. Chem. Res.* **3**, 26 (1970).
- ¹³H. J. Bestmann und H. Fritzsche, *Chem. Ber.* **94**, 2477 (1961).