

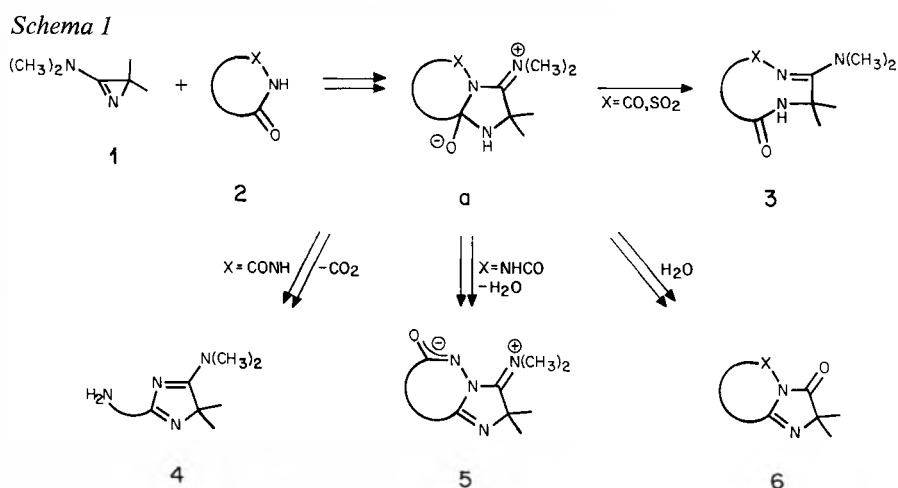
2-Oxo-4*H*-imidazolium-1-acetamidate, neue stabilisierte Dipole aus Aminoazirinen und NH-aciden Heterocyclen**

Roland Prewo, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner*

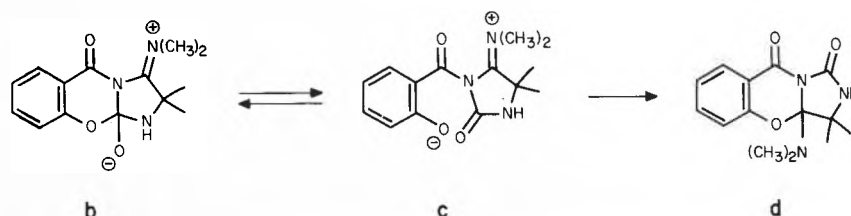
Abstract: 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (1) and 5-trifluoromethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-on (9) in 2-propanol react already at room temperature to give the dipolar compound 10 in reasonable yield (Scheme 4). The structure of this stabilized azomethin imine has been elucidated by X-ray crystallography (Fig. 1). Dipoles of type 10 have been postulated previously as intermediates in some reactions of aminoazirines with NH-acidic heterocycles.

3-Dimethylamino-2*H*-azirine vom Typ 1 reagieren mit NH-aciden Heterocyclen 2 in vielfältiger Weise zu neuen heterocyclischen Verbindungen^[1-3] (Schema 1). Je nach Art des Edukts 2 wurden bisher Produkte 3 einer Ringerweiterung um drei Glieder^[4-7] sowie Decarboxylierungs-^[8,9], Dehydratisierungs-^[10] oder Hydrolyseprodukte^[11] (4, 5 bzw. 6) erhalten. Für die Bildung aller dieser Produkte kommt ein Zwitterion vom Typ a als gemeinsames Zwischenprodukt in Frage.

Bei den Reaktionen zu 5 und 6 bleibt das Ringerüst des Zwitterions a intakt, hingegen verlaufen die Reaktionen zu 3 und 4 unter Ringöffnung. Die Ringerweiterung zu 3 setzt die Spaltung der zentralen C-N-



Schema 2



* Korrespondenz: Privatdozent Dr. H. Heimgartner
Organisch-chemisches Institut
Universität Zürich-Irchel
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

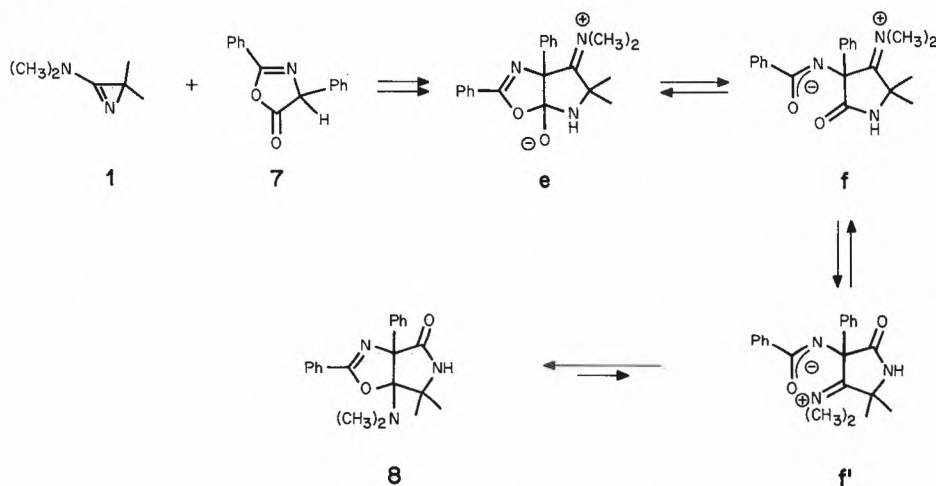
** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, unterstützt. Dr. H. Kristinsson, Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für Proben der Heterocyclen 9 und 11, Herrn J. Zarn, Universität Zürich, für experimentelle Mitarbeit.

Bindung in a voraus, bei der Umwandlung zu 4 wird die N-X-Bindung in a gespalten.

Ein dritter Typ einer Ringöffnung von a ist zur Erklärung der bei der Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (1) mit 1,3-Benzoxazin-2,4-dion gebildeten Produkte postuliert worden^[12] (vgl. Schema 2). Dabei soll im Zwitterion b eine C-O-Bindung des sechsgliedrigen Heterocyclen gespalten werden. Das so entstehende Phenolat c könnte erneut einen Ringschluss zu d eingehen, welches in der Folge zu den isolierten Produkten weiterreagieren müsste.

Dieser spekulative Reaktionsmechanismus gewann an Wahrscheinlichkeit, als bei der Umsetzung von 1 mit 2,4-Diphenyl-5(4*H*)-oxazolone (7) ein Hauptprodukt isoliert werden konnte, dem nach einer Rönt-

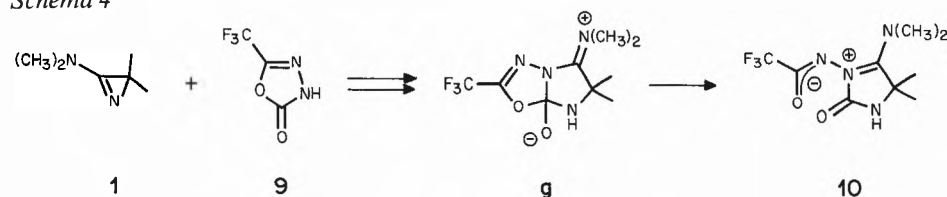
Schema 3



gen-Kristallstrukturanalyse die Konstitution **8** zukommt^[13]. Der wahrscheinliche Bildungsmechanismus für **8** ist in Schema 3 wiedergegeben.

Vor kurzem ist es uns gelungen, bei einer verwandten Reaktion ein Zwitterion vom Typ der postulierten Zwischenprodukte **e** und **f** zu isolieren und seine Struktur zu bestimmen. Bei der Umsetzung einer ca. $6 \times 10^{-4} M$ Lösung von 5-Trifluormethyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on (**9**) in 2-Propanol mit 1.1 Moläquivalenten des Aminoazirins **1** bei Raumtemperatur entstand schon nach wenigen Minuten ein farbloser Festkörper. Nach 1 h wurde das Produkt durch Zugabe von Ether vollends ausgefällt und aus 2-Propanol umkristallisiert. Das in 66% Ausbeute isolierte (1:1)-Addukt wies im IR-Spektrum (KBr) intensive Absorptionen bei 1786, 1660 und 1625 cm^{-1} auf; das ¹H-NMR-Spektrum (²H₆]Me₂SO) zeigte Singulets bei $\delta = 8.9$ (NH), 3.40 ((CH₃)₂N) und 1.78 ((CH₃)₂C). Im protonenkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum (²H₆]Me₂SO) traten zwei Quartetts bei $\delta = 118.6$ ($J = 289$ Hz) und 161.5 ($J = 30$ Hz) für CF₃ und das benachbarte C-Atom sowie Signale bei $\delta = 166.7$, 150.8, 58.1 und 24.6 auf. Da diese Daten keinen zuverlässigen Strukturvorschlag ermöglichten, wurden aus 2-Propanol gewonnene Einkristalle mittels Röntgenbeugung untersucht. Danach handelt es sich beim (1:1)-Addukt um 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-oxo-4H-imidazolium-1-trifluoroacetamidat **10** (Schema 4).

Schema 4



Kristallstrukturbestimmung von 10: Farblose Kristalle, Formel in der asymmetrischen Einheit C₉H₁₃N₄O₂F₃, M_r = 266.22; orthorhombische Raumgruppe Pca2₁; Gitterkonstanten (Å)^[14]: a = 12.717(1),

b = 7.360(1), c = 12.518(1), V = 1171.6 Å³, $\rho_c = 1.51$ g·cm⁻³. Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer, Intensitätsmessungen bei ca. -140°C mit MoK α -Strahlung im ω -Scan ($2\theta_{max} = 60^\circ$). Die Intensitäten der 1785 symmetrieunabhängigen Reflexe wurden wie üblich korrigiert, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Jene Reflexe, deren Intensität I kleiner als 0.5 $\sigma(I)$ war, wurden auf 0.25 $\sigma(I)$ gesetzt. Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL 4.1^[15].

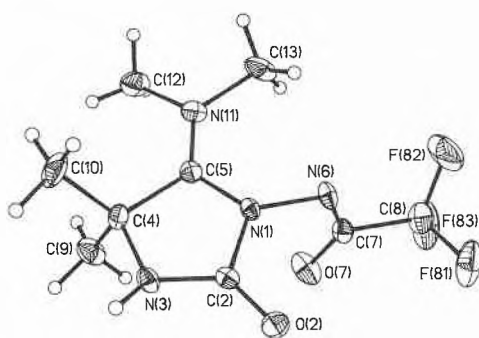
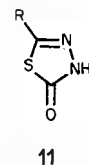


Fig. 1. Molekülstruktur von **10** im Kristall. Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichteberechnungen lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In einer geblockten Kaska-

denverfeinerung (mit ca. 100 Variablen/Block) wurden unter Verwendung aller Reflexe die Variablen beim R-Wert 0.053 ($R_w = 0.056$, $1/w = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$) zur vollständigen Konvergenz gebracht. Die Molekülstruktur mit der für die Kristallstrukturbestimmung verwendeten Nummerierung der Atome ist in Fig. 1 dargestellt^[16]. Die vier Ringatome N(3), C(2), N(1) und C(5) bilden eine Ebene, in der auch O(2) liegt; C(4) weicht aus dieser Ebene um 0.072 Å ab. Von gleicher Größenordnung (0.085 Å) ist die Abweichung von N(11) aus dieser Ebene, während diejenige von N(6) 0.142 Å beträgt. Die planare Dimethylamino-Gruppe ist nur wenig aus der Ringebene gedreht (Torsionswinkel N(1)C(5)N(11)C(13) = -6.7°, N(1)C(5)N(11)C(12) = 169.5°). Die ähnlichen Bindungslängen N(1)C(5) und C(5)N(11) (1.336 bzw. 1.310 Å) weisen auf eine ausgeprägte Konjugation zwischen den beiden Atomen N(1) und N(11) hin. Eine zweite Ebene, orthogonal zur ersten (Winkel zwischen den beiden Ebenen 89.7°), wird durch die fünf Atome N(1), N(6), C(7), O(7) und C(8) gebildet. Die Konjugation des freien Elektronenpaares von N(6) mit der Carbonylgruppe C(7)O(7) (Amidresonanz) spiegelt sich in den Bindungslängen N(6)C(7) und C(7)O(7) (1.315 bzw. 1.248 Å) wider.



Analoge Reaktionen zu den in Schema 4 skizzierten sind bei den Umsetzungen von 1,3,4-Thiadiazol-2(3H)-onen vom Typ **11**^[17] mit 3-Amino-2H-azirinen beobachtet worden.

Eingegangen am 22. Oktober 1985 [FC 40]

[1] H. Heimgartner, *Chimia* 33 (1979) 111.
 [2] H. Heimgartner, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 151.
 [3] H. Heimgartner, *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig. Math.-Naturwiss. Reihe* 32 (1983) 365.
 [4] B. Scholl, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3050.
 [5] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2476.
 [6] M. Schläpfer-Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Heterocycles* 22 (1984) 1667.
 [7] B. Hostettler, J. P. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
 [8] G. Mukherjee-Müller, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, P. Schönholzer, J. J. Daly, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 768.
 [9] M. Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2302.
 [10] H. Link, K. Bernauer, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2116.

- [11] S. Chaloupka, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1797.
- [12] B. P. Chandrasekhar, J. H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain, J.-P. Declercq, *Heterocycles* 19 (1982) 2079.
- [13] J. H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain, J.-P. Declercq, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 1064.
- [14] Zur Berechnung wurden 48 automatisch zentrierte Reflexe einer Hemisphäre mit $37^\circ < 2\theta < 43^\circ$ verwendet.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, an integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures from diffraction data, version 4.1 (1983).
- [16] Die Atomkoordinaten wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, deponiert.
- [17] H. Kristinsson, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2606.