

wir mit Kalium-tert.-butanolat in Äther in 70- bis 80-proz. Ausbeute Verbindungen, deren Elementaranalysen, Molekulargewichte (osmometrisch in Benzol) und Massenspektren zusammen mit der extrem hohen C-N-Frequenz (s. Tabelle 2) und dem Fehlen von NH-Banden in den IR-Spektren die Aziridinimin-Struktur sichern.

Die 1,3-Eliminierung der α -Bromamidine zu Aziridiniminen verläuft bei tiefer Temperatur mit hoher Regio- und Stereo-selektivität: Bei -40°C entsteht aus (2) überwiegend (4) [(4) : (5) = 86 : 14], während bei Raumtemperatur ein Gemisch aus etwa gleichen Mengen (4) und (5) erhalten wird. IR- und NMR-Spektren (s. Tabelle 2) gestatten eine eindeutige Strukturzuordnung.

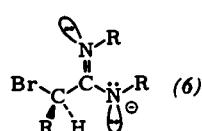
Aus (1) und (2) werden bei -40°C fast ausschließlich die trans-Isomeren gebildet (Stereo-selektivität > 90%), die bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht mit ihren thermodynamisch stabileren cis-Isomeren einstellen.

Um zwischen Inversion des Ringstickstoffs^[4] und syn-anti-Isomerisierung der Iminogruppe^[3,4] zu unterscheiden, wurde die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Daten in Tabelle 1 sind nur mit einer langsam syn-anti-Isomerisierung der Iminogruppe vereinbar.

Tabelle 1. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der syn-anti-Isomerisierung von (3) und (4) bei $36 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Ausgangs-verb.	$K = k_t/k_c$ (± 0.05)	$10^5 \cdot (k_t + k_c)$ (s^{-1})	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
trans-(3)	2.33	5.95 ± 0.02	23.3
trans-(4)	4.49	138.0 ± 0.6	21.4

Die Konfiguration von trans-(3) und trans-(5) wird durch die Kopplung des H an C-3 mit der Methylgruppe am Iminostickstoff bewiesen^[5]; cis-(3), (4) und cis-(5) zeigen nur Singulets. Die NMR-Spektren in Benzol erhärten die Konfigurationszuordnung: Die Verschiebung der Signale nach höherem Feld ist für alle cis-ständigen Protonen erwartungsgemäß^[5] größer als für die zur Alkylgruppe am Iminostickstoff trans-ständigen.



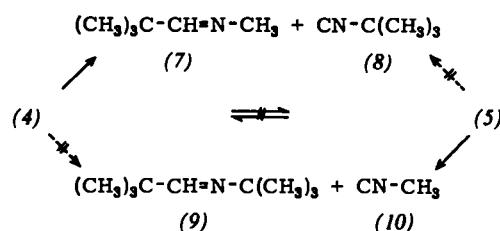
Die kinetisch bevorzugte Bildung trans-konfigurierter Aziridinimine bei der intramolekularen S_N-Reaktion über einen semi-Wähnlichen Übergangszustand^[6] lässt sich durch die größere Stabilität der Konfiguration (6) des intermediären Amidin-Anions erklären, in der die Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare am geringsten ist^[7].

Tabelle 2. IR- und NMR-Daten der Aziridinimine.

Verb.	IR, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})	NMR, δ (ppm) in CCl_4			
		C-3-t-Bu	C-3-H	N-1-R	=N-R
trans-(3)	1805	0.95	1.92 [a]	2.69	3.10 (d, $J = 0.6 \text{ Hz}$)
cis-(3)		0.96	1.83	2.61	3.08
trans-(4)		0.95	1.66	2.71	1.23
cis-(4)	1780	1.00	1.78	2.55	1.18
trans-(5)		0.93	2.16	1.15	3.08 (d, $J = 0.7 \text{ Hz}$)
cis-(5)	1800		[b])		3.05

[a] Verbreitertes Signal. [b] Ohne Lösungsmittel gemessen.

(4) zerfällt bereits ab 50°C [$\rightarrow(7) + (8)$], Halbwertszeit bei 60°C ca. 17 Std.], (5) dagegen erst ab 120°C [$\rightarrow(9) + (10)$] quantitativ in Isocyanid und Imin (vgl. [1-3]). Dieser Zerfall beweist unabhängig die Struktur von (4) und (5) und erlaubt eine einfache Reindarstellung von (5) durch fraktionierende Thermolyse des Gemisches von (4) und (5) bei 100°C .



Eine Valenzisomerisierung (4) \rightleftharpoons (5) konnten wir bisher weder direkt noch indirekt (durch Auftreten der isomeren Thermolyseprodukte) nachweisen.

Eingegangen am 25. März 1970 [Z 188]

[*] Dr. H. Quast und E. Schmitt

Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, Angew. Chem. 80, 27 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 25 (1968).

[2] J. A. Deyrup, M. M. Vestling, W. V. Hagan u. H. Y. Yun, Tetrahedron 25, 1467 (1969); K. Ichimura u. M. Ohta, Tetrahedron Letters 1966, 807; D. Seyforth u. R. Damrauer, ibid. 1966, 189.

[3] H. Quast u. E. Schmitt, Angew. Chem. 81, 428, 429 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 448, 449 (1969); Chem. Ber. 103, 1234 (1970).

[4] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970); M. Jautelat u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 91, 642 (1969).

[5] G. J. Karabatsos u. S. S. Lande, Tetrahedron 24, 3907 (1968); G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, ibid. 24, 3923 (1968).

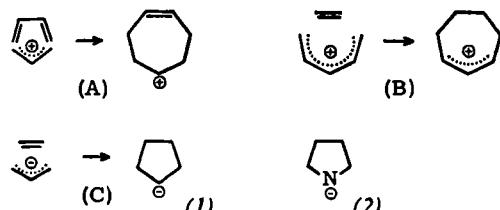
[6] A. Nickon u. N. H. Werstiuk, J. Amer. chem. Soc. 89, 3914 (1967).

[7] N. L. Owen u. N. Sheppard, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 264.

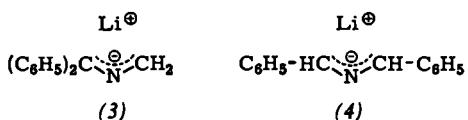
Anionische 3 + 2-Cycloaddition [1] [**]

Von Thomas Kauffmann, Heike Berg und Edgar Köppelmann [*]

Nach dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie sind die ionischen einstufigen $[\pi_4 + \pi_2]$ -Cycloadditionen (A)–(C) erlaubt^[3]. Während es für die beiden kationischen Typen Beispiele gibt^[3], sind anscheinend noch keine Reaktionen nach dem Prinzip der anionischen $[\pi_4 + \pi_2]$ -Cycloaddition (C) bekannt^[4].



Von der Überlegung ausgehend, daß eine Cycloaddition des allgemeinen Typs (C) energetisch und hinsichtlich unerwünschter Sekundärreaktionen günstiger sein sollte, wenn statt eines Carbanions (1) ein Amid-anion (2) entsteht, haben wir die 2-Azallyl-lithiumverbindungen (3) und (4), die sich



bei Einwirkung von einem Moläquivalent Lithiumdiisopropylamid in THF/Äther (10 : 1) bei -60°C auf *N*-(Diphenylmethylene)methylamin bzw. *N*-Benzyliden-benzylamin bilden (vgl. [2]), im gleichen Lösungsmittel mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt, die einem nucleophilen Angriff leicht zugänglich sind.

Verb.	Alken oder Alkin	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Produkt	Ausb. (%) [a]	Fp ($^\circ\text{C}$)
(3)	Phenyl-äthylen	20 [b]	2,2,3-Triphenyl-pyrrolidin	85	86–87
(3)	Diphenyl-acetylen	20 [b]	2,2,3,4-Tetraphenyl-3-pyrrolin	43	138–139
(4)	Phenyl-äthylen	0	2,3,5-Triphenyl-pyrrolidin	75	68
(4)	trans-1,2-Diphenyl-äthylen	0	2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrolidin	39	110–111
(4)	Diphenyl-acetylen	40 [c]	2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrol	73	215–217 [d]

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

[b] Nach Zugabe des Alkens oder Alkins zur Lösung der Lithiumverbindung bei -60°C wurde auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt.

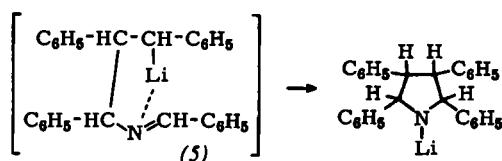
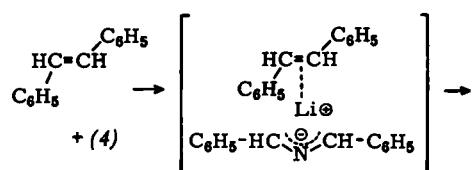
[c] Keine Reaktion bei 0°C .

[d] Fp = 214.5°C nach G. Magnanini u. A. Angelini, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 855 (1889).

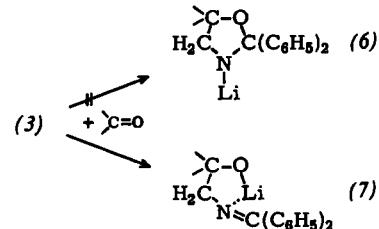
Wie die Tabelle zeigt, lieferte die Hydrolyse der Reaktionsgemische mit Wasser meistens die erwarteten Cycloadditionsprodukte. Beim erhaltenen 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrol handelt es sich dagegen um ein dehydriertes Cycloadditionsprodukt. Die Konstitution der isolierten Reaktionsprodukte, die dünnenschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch einheitlich sind, ergibt sich aus Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR- und Massenspektren sowie aus der Art der Darstellung.

Bei diesen Reaktionen dürfte der ungesättigte Kohlenwasserstoff zunächst eine π -Bindung zum Lithiumionen bilden. Die Frage, ob die anschließende 3+2-Cycloaddition (Nomen-

klatur nach Huisgen [5]) einstufig [3] oder zweistufig über eine Zwischenstufe des Typs (5) abläuft, wird gegenwärtig geprüft.



Für den Ablauf der Anlagerung von 2-Azallyl-lithiumverbindungen an Mehrfachbindungen spielt erwartungsgemäß die Elektronegativität der an diesen Mehrfachbindungen beteiligten Atome eine wesentliche Rolle. So reagiert (3) mit CO-Doppelbindungen nicht zu (6), sondern zu offenkettigen Verbindungen des Typs (7) [2].



Eingegangen am 31. März 1970 [Z 192]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, H. Berg und Dipl.-Chem. E. Köppelmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

[1] Organolithium- und -aluminiumverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 163 (1970).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[4] 1,3-Dipolare Cycloadditionen sind der anionischen $[\pi_4 + \pi_2]$ -Addition zwar nahe verwandt [3], unterscheiden sich aber von ihr durch die Nichtbeteiligung von Anionen.

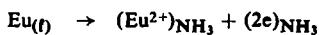
[5] R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 737 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Die Chemie der Lanthanoiden in flüssigem Ammoniak

Von James C. Warf [*]

Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak: Europium und Ytterbium, also die beiden Lanthanoiden, die am leichtesten zweifach geladene Kationen geben, lösen sich in flüssigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe [1]. Die Enthalpie der Reaktion



lässt sich (Born-Haber-Kreisprozeß) zu angenehmt -26 kcal/mol bestimmen: die Änderung der Freien Energie beträgt -7 kcal/mol (240°K). Europium ist das einzige Metall, das in Ammoniak unter Bildung paramagnetischer Kationen löslich ist. Samarium ist unlöslich, ebenso Americium. Möglicherweise ist das Element 101, Mendelevium, das in wäßriger Lösung leicht Md^{2+} -Ionen bildet, ebenfalls in flüssigem Ammoniak löslich.

Magnetische Eigenschaften der Hexamminverbindungen: Die fünf Verbindungen $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Eu}(\text{NH}_3)_6$ und $\text{Yb}(\text{NH}_3)_6$ bilden goldfarbene Kristalle, die ausgezeichnete Elektronenleiter sind. $\text{Eu}(\text{NH}_3)_6$ erfüllt alle