

200 nm Cottoneneffektbanden; demnach bilden derartige Disaccharide Molybdatkomplexe. So findet man im CD-Spektrum des Gentiobiose-Molybdat-Komplexes (5) bei 242 nm ($[\Theta] = -7100$) einen negativen und bei 275 nm ($[\Theta] = 2500$) einen positiven Cottoneneffekt (0.02 mol/l Gentiobiose + 0.04 mol/l Natriummolybdat in Wasser, mit Salzsäure auf pH = 5.19 gebracht). Das Spektrum ähnelt somit dem der D-Glucose^[1-3]; der Glucoserest fungiert als Komplexbildner. Auch das Komplexverhältnis, das nach der Methode von Job ermittelt wurde, stimmt mit dem des Glucose-Molybdat-Komplexes überein: Gentiobiose: Molybdat = 2:1.

Das CD-Spektrum einer Disaccharid-Molybdat-Lösung erlaubt somit folgende Schlussfolgerungen:

1. Treten bei Wellenlängen > 200 nm Cottoneneffekte auf, dann liegt eine 6-O-Pyranosyl-Zucker-Verknüpfung vor^[4].
2. Zeigen die Lösungen keine Cottoneneffekte, dann liegt entweder das oben unter a) beschriebene (Trehalose)typ oder das unter b) beschriebene Verknüfungsprinzip vor. Zucker vom Trehalose)typ können auf einfache Weise von 2-, 3- und 4-O-Pyranosyl-Zuckern durch ihr mangelndes Reduktionsvermögen unterschieden werden.

Eingegangen am 20. Oktober 1970 [Z 301]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Voelter, G. Kuhfittig und Prof. Dr. E. Bayer
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Diese Arbeit wurde von der NATO (Grant Nr. 377) unterstützt. — Herrn Dr. G. Senn, Dielsdorf, Schweiz, und der Firma Baker Chemikalien, 608 Groß-Gerau, danken wir für hochgereinigte Disaccharidproben. — W. Voelter dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

[1] W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg u. C. Djerassi, Liebigs Ann. Chem. 718, 238 (1968).

[2] W. Voelter, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 350, 15 (1969).

[3] W. Voelter, G. Kuhfittig, G. Schneider u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 734, 126 (1970).

[4] Berücksichtigt wurden nur Pyranosyl-Zucker von Gruppe I (vgl. [3]).

Anionische 3 + 2-Cycloaddition von 2-Azallyl-lithiumverbindungen an CN- und NN-Doppelbindungen^{[1][**]}

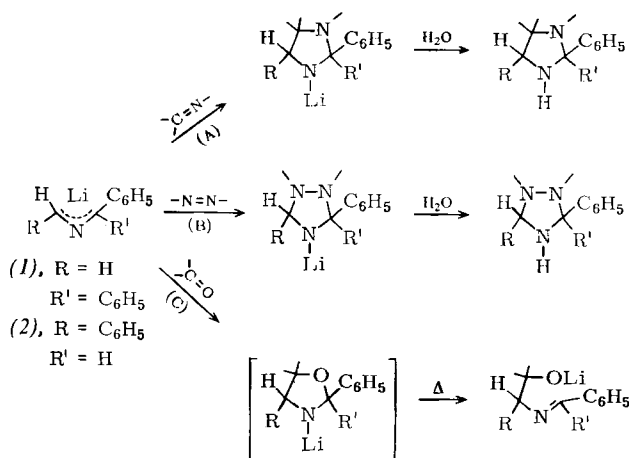
Von Thomas Kauffmann, Heike Berg, Elisabeth Ludorff und Annegret Woltermann^[*]

Wie kürzlich mitgeteilt^[2], reagieren 2-Azallyl-lithiumverbindungen mit olefinischen CC-Doppelbindungen zu anionischen Cycloaddukten, deren Hydrolyse mit Wasser Pyrrolidine liefert.

Wir haben jetzt analoge anionische 3 + 2-Cycloadditionen^[3] mit Azomethinen und Azoverbindungen beobachtet. Diese im Formelschema mit (A) und (B) bezeichneten Reaktionen treten ein, wenn man die Lösung der 2-Azallyl-lithiumverbindungen (1) und (2)^[2] in THF/Äther (9:1) bei -60°C unter Stickstoff mit einer äquimolaren Menge der in der Tabelle aufgeführten Azomethine oder Azoverbindungen versetzt und dann erwärmt. Nach der Hydrolyse der Reaktionsansätze mit Wasser konnten die angegebenen Imidazolidine bzw. 1,2,4-Triazolidine isoliert werden. Die Konstitution dieser anscheinend noch nicht beschriebenen Verbindungen ergibt sich aus Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR-, IR- und Massenspektren.

Diese Reaktionen sind das erste Anwendungsbeispiel eines neuen Synthesprinzips für die noch wenig erforschte Klasse der Imidazolidine^[4] und 1,2,4-Triazolidine^[5].

Bei den Umsetzungen des 1,3-Diphenyl-2-azallyl-lithiums (2) mit Azomethinen bzw. Azobenzol, bei denen theoretisch je vier racemische Imidazolidine bzw. ein meso- und ein racemisches 1,2,4-Triazolidin entstehen können, wurde jeweils nur ein Imidazolidin bzw. Triazolidin erhalten. Die



2-Azallyl-Verb.	Azomethin oder Azoverbindung	Temp. (°C) [a]	Produkt	Ausb. (%) [b]	Fp (°C)
(1)	Benzylidenanilin	20	2,2,3,4-Tetraphenyl-imidazolidin	43	121–122
(2)	Benzylidenanilin	20	2,3,4,5-Tetraphenyl-imidazolidin	52	111–113
(1)	2-Pyridinaldehyd-anil	20	2,2,3-Triphenyl-4-(2-pyridyl)imidazolidin	41	164
(2)	2-Pyridinaldehyd-anil	20	2,3,5-Triphenyl-4-(2-pyridyl)imidazolidin	54	153–155
(1)	Azobenzol	20	1,2,3,3-Tetraphenyl-1,2,4-triazolidin	43	139
(2)	Azobenzol	20	1,2,3,5-Tetraphenyl-1,2,4-triazolidin	50	190–191
(1)	p,p'-Azotoluol	65	3,3-Diphenyl-1,2-di-p-tolyl-1,2,4-triazolidin	58	139–140
(1)	3,3'-Azopyridin	65	3,3-Diphenyl-1,2-di-3-pyridyl-1,2,4-triazolidin	10	184–186

[a] Nach Zugabe des Azomethins oder der Azoverbindung zur Lösung der Lithiumverbindung bei -60°C wurde langsam auf die angegebene Temperatur erwärmt. [b] Ausbeute nicht optimiert.

sich hier äußernde Stereospezifität macht es sehr wahrscheinlich, daß sich die Cycloaddition von (2) an CN- und NN-Doppelbindungen, wie nach dem Woodward-Hoffmann-Prinzip^[6] zu erwarten, in einem Synchronprozeß vollzieht.

Die enge Verwandtschaft zwischen der CN- und CO-Doppelbindung legt nahe, daß auch die Reaktionen von

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff und A. Woltermann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orleansring 23

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

[1] Organolithium- und -aluminiumverbindungen, 4. Mitteilung. — 3. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

[3] Die extrem reaktive Extrabindung des Dehydrobenzols vermag Allyl-Metallverbindungen im Sinne einer anionischen 3 + 2-Cycloaddition zu addieren: vgl. G. Wittig u. E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 (1958); C. F. Huebner u. E. M. Donoghue, J. Org. Chem. 33, 1678 (1968); W. T. Ford, R. Radue u. J. A. Walker, Chem. Commun. 1970, 966.

[4] Imidazolidine: vgl. R. J. Ferm u. J. L. Riebsomer, Chem. Rev. 54, 606 (1954).

[5] 1,2,4-Triazolidine: vgl. J. Strating, W. E. Weening u. B. Zwanenburg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 387 (1964); 84, 408 (1965).

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

[7] Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 163 (1970).

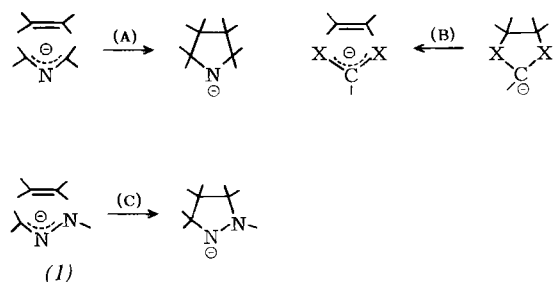
2-Azallyl-lithiumverbindungen mit Carbonylverbindungen, die zu offenkettigen Hydroxy-azomethinen führen^[7], durch eine synchrone $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition eingeleitet werden und daher nach (C) über eine 1,3-Oxazolidin-lithiumverbindung verlaufen.

Eingegangen am 15. Oktober 1970 [Z 299a]

Anionische 3 + 2-Cycloaddition einer 1,2-Diazallyl-lithiumverbindung^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Dieter Berger, Björn Scheerer und Annegret Woltermann^[*]

Bei anionischen 3 + 2-Cycloadditionen nach (A)^[2] und entsprechenden Cycloeliminationen nach (B) ($X = O, S$)^[3] dürfte die zu überwindende Energiebarriere niedrig liegen, da die Symmetrie der π -Orbitale erhalten bleibt^[4, 5]. Die Reaktionsrichtung wird in durchsichtiger Weise von der Anordnung der elektronegativen Heteroatome bestimmt: Es läuft diejenige Reaktion ab, bei der die negative Ladung vom Kohlenstoff auf stärker elektronegative Atome übertragen wird.



Es erschien daher fraglich, ob 1,2-Diazallyl-Anionen (1) sich gemäß (C) an olefinische Doppelbindungen cycloaddieren können, denn hierbei wird nur in geringem Maße negative Ladung von einem Kohlenstoff- auf ein Stickstoffatom übertragen, da die negative Ladung in (1) vorwiegend am peripheren Stickstoffatom lokalisiert sein dürfte.

Wir haben nun gefunden, daß Benzolazomethan (1a) durch Umsetzung mit 1,1-Äquivalenten n-Butyllithium in THF/n-Hexan (ca. 9:1) bei -70°C in hohem Maße zum

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dr. D. Berger, cand. chem. B. Scheerer und A. Woltermann, 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, 5. Mitteilung. — 4. Mitteilung: Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 986 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 960 (1970).

[2] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

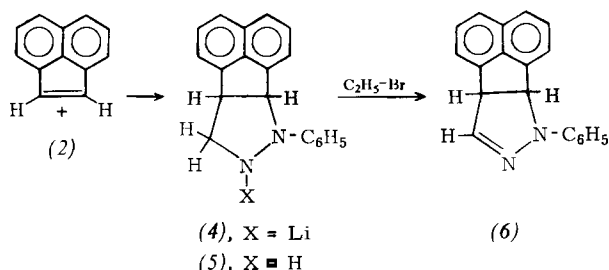
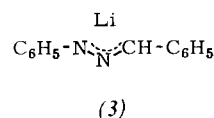
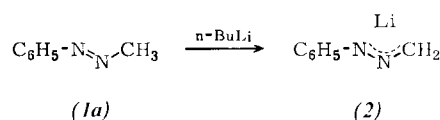
[3] A. Schönberg, D. Cernik u. W. Urban, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2577 (1931); E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2677 (1963); weitere Lit.-Zitate bei D. Seebach, Angew. Chem. 81, 698 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).

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

[5] Bei der Cycloaddition des 1,3-Diphenyl-2-azallyl-lithiums an *cis*- und *trans*-Stilben bleibt die Konfiguration völlig erhalten, was einen synchronen Cycloadditionsprozeß nahelegt (E. Köppelmann, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1971).

[6] Die Instabilität des Formaldehyd-phenylhydrazons verbietet eine Darstellung von (2) aus dieser Verbindung.

[7] Die Konstitution der Reaktionsprodukte, die mit einer Ausnahme (s. Tabelle) anscheinend noch nicht beschrieben sind, ergibt sich aus Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR-, IR- und Massenspektren.



bislang unbekannten orangeroten Benzolazomethyl-lithium (2) metalliert wird (Metallierungsgrad $> 88\%$)^[6] und daß sich dessen 1,2-Diazallyl-Anion an die winkelgespannte olefinische Doppelbindung des Acenaphthylens (gemäß (C)) zu addieren vermag. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser fiel das Hydrolyseprodukt (5)^[7] des Cycloaddukts (4) an, bei Zusatz von Äthylbromid statt Wasser entstand das Dehydrierungsprodukt (6) (Umsetzungsbedingungen und Ausbeuten s. Tabelle).

Eine entsprechende Cycloaddition mit der aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und einem Äquivalent n-Butyllithium

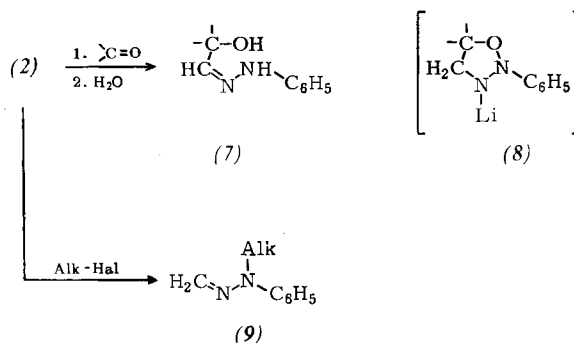


Tabelle. Umsetzungen mit Benzolazomethyl-lithium (2) in THF/n-Hexan (ca. 9:1) bei -60°C [a].

Reaktand(en) [b]	Produkt	Ausb. (%)	Fp oder Brechungsindex
Acenaphthylen	7-Phenyl-6b,8,9,9a-tetrahydro-7H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol	32	154 $^{\circ}\text{C}$
Acenaphthylen + Äthylbromid	7-Phenyl-6b,9a-dihydro-7H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol	27	171 $^{\circ}\text{C}$
n-Butanal	α -Hydroxy-valeraldehyd-phenylhydrazon	47	59 $^{\circ}\text{C}$
Cyclopentanone	(1-Hydroxy-cyclopentyl)formaldehyd-phenylhydrazon	77	95 $^{\circ}\text{C}$
Cyclohexanon	(1-Hydroxy-cyclohexyl)formaldehyd-phenylhydrazon	65	105 $^{\circ}\text{C}$
Benzophenon	Diphenylglykolaldehyd-phenylhydrazon	40	132 $^{\circ}\text{C}$
Methyljodid	Formaldehyd(N-methyl-N-phenyl)hydrazon [c]	87	Öl; $n_D^{20} = 1.6042$
Äthylbromid	Formaldehyd(N-äthyl-N-phenyl)hydrazon	88	Öl; $n_D^{20} = 1.5908$

[a] Vor der Hydrolyse wurde auf 65°C (Alkylhalogenide), sonst auf $+20^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

[b] Äquimolare Mengen, bezogen auf Benzolazomethan.

[c] Beschrieben von H. H. Stroh, Chem. Ber. 91, 2660 (1958).