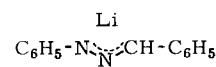
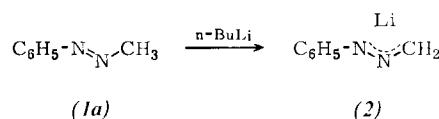


2-Azallyl-lithiumverbindungen mit Carbonylverbindungen, die zu offenkettigen Hydroxy-azomethinen führen<sup>[7]</sup>, durch eine synchrone [4π + 2π]-Cycloaddition eingeleitet werden und daher nach (C) über eine 1,3-Oxazolidin-lithiumverbindung verlaufen.

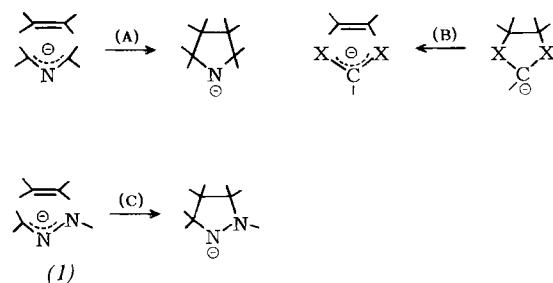
Eingegangen am 15. Oktober 1970 [Z 299a]



### Anionische 3 + 2-Cycloaddition einer 1,2-Diazallyl-lithiumverbindung<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Dieter Berger, Björn Scheerer und Annegret Woltermann<sup>[\*]</sup>

Bei anionischen 3+2-Cycloadditionen nach (A)<sup>[2]</sup> und entsprechenden Cycloeliminierungen nach (B) ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ )<sup>[3]</sup> dürfte die zu überwindende Energiebarriere niedrig liegen, da die Symmetrie der  $\pi$ -Orbitale erhalten bleibt<sup>[4,5]</sup>. 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  $-70^\circ\text{C}$  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).

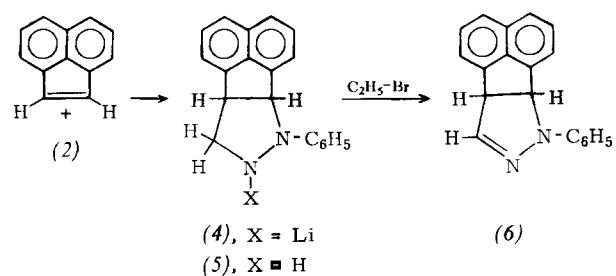
[3] A. Schönberg, D. Cernik u. W. Urban, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2577 (1931); E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2677 (1963); weitere Lit.-Zitate bei D. Seebach, Angew. Chem. 81, 698 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969).

[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 orangefarbenen Benzolazomethyl-lithium (2) metalliert wird (Metallierungsgrad > 88 %)<sup>[6]</sup> und daß sich dessen 1,2-Diazallyl-Anion an die winkelgespannte olefinische Doppelbindung des Acenaphthylen (gemäß (C)) zu addieren vermag. Beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser fiel das Hydrolyseprodukt (5)<sup>[7]</sup> 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-phenylhydrazone und einem Äquivalent n-Butyllithium

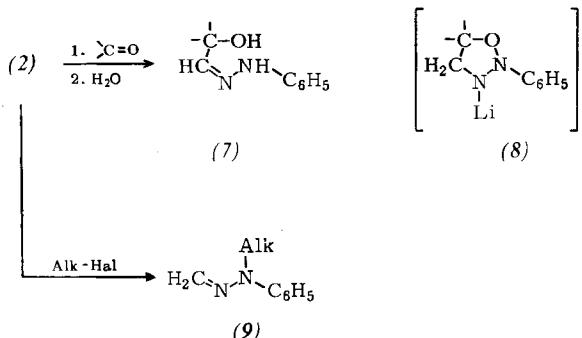


Tabelle. Umsetzungen mit Benzolazomethyl-lithium (2) in THF/n-Hexan (ca. 9:1) bei  $-60^\circ\text{C}$  [a].

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

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

[b] Äquimolare Mengen, bezogen auf Benzolazomethan.

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

als orangefarbene Lösung (THF/n-Hexan, ca. 5:1) bei  $-70^{\circ}\text{C}$  praktisch quantitativ erhaltenen 1,2-Bisazallyl-lithiumverbindung (3) gelang nicht. Dies und der Befund, daß sich weder (2) noch (3) an Styrol, *trans*-Stilben oder Tolan addieren ließen, zeigen, daß 1,2-Diazallyl-lithiumverbindungen erwartungsgemäß weniger als 2-Azallyl-lithiumverbindungen<sup>[2]</sup> zur anionischen 3+2-Cycloaddition neigen.

Die Anlagerung des Benzolazomethyl-lithiums an Carbonylverbindungen (s. Tabelle) führt — möglicherweise

über eine instabile cyclische Zwischenstufe (8) — nach anschließender Hydrolyse mit Wasser zu Phenylhydrazenen (7) von  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden.

Zur Gehaltsbestimmung der Benzolazomethyl-lithium-Lösungen durchgeführte Umsetzungen mit Alkylhalogeniden (s. Tabelle) lieferten überraschenderweise ausschließlich unter *N*-Alkylierung Formaldehyd(*N*-alkyl-*N*-phenyl)-hydrazone (9).

Eingegangen am 15. Oktober 1970 [Z 299b]

## LITERATUR

**Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln.** Herausgeg. von der Abt. „Analytik“ der Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratschutzmittel der Dtsch. Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., 376 S., Loseblattausgabe DM 48.—.

Die von einer Fachkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft erarbeitete Sammlung ist die erste ihrer Art in deutscher Sprache. Insofern ist sie schon zu begrüßen. Zu begrüßen ist auch, daß die Auswahl der Pflanzenschutzmittel, für deren Rückstände in Lebensmitteln Bestimmungsverfahren angegeben werden, sich danach orientierte, ob die Mittel in der Bundesrepublik Deutschland „von praktischem Interesse sind.“

Die in der analytischen und Pflanzenschutz-Literatur im Laufe der letzten 20 Jahre erschienenen Analysenverfahren zur Bestimmung von Rückständen sind für zahlreiche wichtige Pflanzenschutzmittel kaum noch überschaubar, was lediglich beweist, daß wirklich „gute“ Methoden entsprechend rar sind. Es ist deshalb anzuerkennen, daß es das entscheidende Auswahlkriterium bei der hier vorliegenden Methodensammlung war, nicht eine vollständige Literaturübersicht zu geben, sondern nur solche Verfahren aufzunehmen, die sich „auf die Erfahrungen einschlägiger Laboratorien von Hochschulen sowie Forschungsanstalten des Bundes und der Industrie“ stützen. Ein Vorteil liegt dann auch darin, daß für jede Methode die Quelle angegeben wird, aus der sie stammt. So kann in Zweifelsfällen der Autor befragt oder über Verbesserungen unterrichtet werden.

Dieses durchaus positiv zu bewertende Konzept hat freilich auch Nachteile, vor allem dort, wo die Analysetechnik sich seit dem Erscheinen der Sammlung über den niedergelegten Erfahrungsschatz hinaus entwickelt hat. Eine solche Diskrepanz ist unvermeidbar, seit die Gaschromatographie mit neuen Detektortypen in der Rückstandsanalytik explosiv an Bedeutung gewinnt. Es steht zu hoffen, daß diese Sammlung, die in Loseblattform angelegt ist, dementsprechend zügig ergänzt wird (die erste Ergänzungslieferung wird zur Zeit vorbereitet). Dabei wird vor allem der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Rückstände

nebeneinander, d.h. den Gruppenmethoden oder „Multi-Rückstands-Methoden“, im Interesse chemischer Untersuchungslaboratorien größere Aufmerksamkeit zu schenken sein.

Besonderes Lob verdient die redaktionell vereinheitlichte, schematisierte Präsentierung der Methoden, die als vorbildlich gelten kann. Strukturformeln und allgemeine physikalische Daten werden für jeden Wirkstoff ebenfalls angegeben. Die Wirkstoffe sind mit ihren „common names“ aufgeführt; Handelsnamen erscheinen nicht. Das Sammelwerk ist in seiner jetzigen Form bereits eine wichtige Grundstock-Information für alle über Rückstandsprobleme arbeitenden Laboratorien. Der Preis erscheint dem angemessen.

Helmut Frehse [NB 912]

## Berichtigungen

Im Aufsatz „Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in der Chemie freier Radikale“ von Christoph Rüchardt (Angew. Chem. 82, 845 (1970)) sind in Tabelle 8 auf S. 857 die r-Werte für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$  und 9-Triptycyl· von 170 bzw. 330 in 1700 bzw. 33 zu ändern.

In der Zeitschrift „Das Photoelektronen-Spektrum des Cyclobutans“ von Peter Bischof, Edwin Haselbach und Edgar Heilbronner (Angew. Chem. 82, 952 (1970)) sind die Energiedifferenzen in Abb. 2 auf S. 953 wie folgt zu ändern:

Übergang	$\Delta E$
A $\rightarrow$ B	9.46 (nicht 10.2 eV)
B $\rightarrow$ C	0.01 (nicht 0.07 eV)
C $\rightarrow$ D	0.68 (nicht 1.28 eV)

Der CC-Abstand in Formel C beträgt 1.523 statt 1.505 Å. Die Zahlenwerte im anschließenden Text sind entsprechend zu ändern. In Zeile 6 unter Abb. 2 muß es heißen „... d. h. um 0.4 eV kleiner ...“.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 694 Weinheim, Boschstraße 12, Telefon (0 62 01) 37 91; Telex 465516 vchwh d.

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1970. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die photomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Weinheim. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3 • Telefon (0 62 01) 36 35, Telex 465516 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.