

(2) aus dem Filtrat durch Vakuumdestillation isoliert; Ausbeute: 70–80%.

0.5 mol eines Silylesters (2) werden zur erwärmten Lösung von 90 g gereinigtem Thionylchlorid in 250 ml Chloroform getropft. Diese Lösung wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt (1–2 Std.) und anschließend im Vakuum eingengt. Das Produkt (4) wird durch Vakuumdestillation isoliert, wobei die Badtemperatur nicht über 100°C steigen soll; Ausbeute 60–70%. Die C,H-Analysenwerte der neu synthetisierten Produkte stimmen mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

Eingegangen am 22. Juni 1971 [Z 460]

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 818.

[2] H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., im Druck.

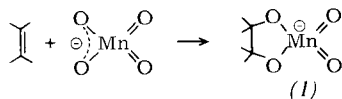
[3] H. Kato, T. Higashimura u. S. Okamura, Makromol. Chem. 109, 9 (1967).

[4] H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., im Druck.

[1,3]-Anionische Cycloaddition von 2-Azallyl-lithiumverbindungen an Diene^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann und Rudolf Eidenschink^[*]

2-Azallyl-lithiumverbindungen cycloaddieren in präparativ brauchbaren Ausbeuten an CC^[2], CN^[3] und NN-Doppelbindungen^[3] sowie an CC^[2] und CN-Dreifachbindungen^[4] unter Bildung fünfgliedriger Heterocyclen. Analoge Reaktionen wurden auch mit einer 2-Azallylnatrium^[5], 2-Azallylkalium^[5] und 1,2-Diazallyl-lithiumverbindung^[6] beobachtet. Für diesen Reaktionstyp, als dessen am längsten bekanntes Beispiel die zu (1) führende erste Phase der Baeyerschen Probe aufgefaßt werden kann^[7], schlagen wir die Bezeichnung [1,3]-Anionische Cycloaddition vor.

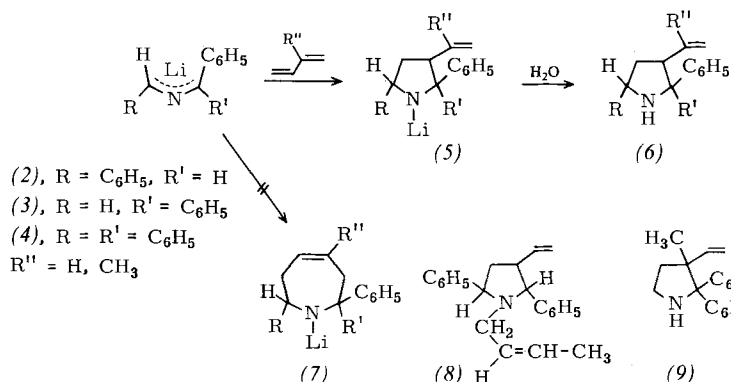


Wie zu erwarten, lassen sich auch 1,3-Diene als [1,3]-Anionophile einsetzen^[8]: Durch Umsetzung (Bedingungen: ^[9]) äquimolarer Mengen der drei 2-Azallyl-lithiumverbindungen (2)^[2], (3)^[2] und (4)^[10] mit Butadien oder 2-Methylbutadien in THF/n-Hexan (ca. 9:1) wurden über die Cycloaddukte (5) die in der Tabelle aufgeführten Pyrrolidine (6) erhalten.

Bei Versuch 1 der Tabelle ist die Ausbeute an Pyrrolidin des Typs (6) durch Weiterreaktion des Cycloaddukts zum alkenylierten Produkt (8) (47%; *cis*- und *trans*-Konfiguration am *N*-Butenylrest) beeinträchtigt. Bei Versuch 4 macht sich ausbeutesenkend bemerkbar, daß durch Cycloaddition der 2-Azallyl-lithiumverbindung an die elektronenreichere CC-Doppelbindung des 2-Methylbutadiens neben 3-(1-Methylvinyl)-2,2-diphenylpyrrolidin [Typ (6)] auch 3-Methyl-3-vinyl-2,2-diphenylpyrrolidin (9) (13%) entsteht.

Die Konstitution der erhaltenen öligen, noch nicht beschriebenen Pyrrolidine, über deren Ausbeute die Tabelle

orientiert, ist durch Analysen und Spektren (MS, NMR, IR) gesichert, die Konfiguration der Substituenten am Pyrrolidin-Kern blieb hingegen noch ungeklärt. Keines dieser Reaktionsprodukte zeigt bei der Gaschromatographie Aufspaltung in Stereoisomere; auch die NMR-Spektren sprechen für sterisch einheitliche Produkte. So-



Nr.	2-Azallyl-Li-Verb.	Dien	Produkt Typ (6)	Ausb. (%)	Salz	Fp (°C)
1	(2)	1,3-Butadien	3-Vinyl-2,5-diphenylpyrrolidin	36	Pikrat	155
2	(2)	2-Methyl-1,3-butadien	3-(1-Methylvinyl)-2,5-diphenylpyrrolidin	92	Pikrolonat	234
3	(3)	1,3-Butadien	3-Vinyl-2,2-diphenylpyrrolidin	91	Pikrat	231
4	(3)	2-Methyl-1,3-butadien	3-(1-Methylvinyl)-2,2-diphenylpyrrolidin	35	Pikrat	171
5	(4)	1,3-Butadien	3-Vinyl-2,2,5-triphenylpyrrolidin	35	Pikrat	111

[1] [1,3]-Anionische Cycloaddition, 4. Mitteilung. – Als 1.–3. Mitteilungen gelten [2], [3] und [6].

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

[3] Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 986 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 960 (1970).

[4] E. Köppelmann, Dissertation, Universität Münster 1971; K. Habersaat, Diplomarbeit, Universität Münster 1971.

[5] D. Berger, unveröffentlichte Versuche, Münster 1971.

[6] Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 987 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 961 (1970).

[7] Weitere „Vorläufer“: vgl. [3], Anmerkung 3.

[8] R. Eidenschink, Diplomarbeit, Universität Münster 1971.

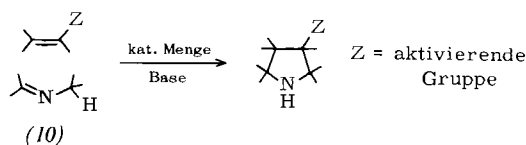
[9] Das Dien wurde jeweils bei –65°C der Lösung der bei dieser Temperatur aus dem Azomethin und Lithiumdiisopropylamid hergestellten 2-Azallyl-lithiumverbindung zugefügt, dann wurde auf 22°C erwärmt. Nur bei Versuch 5 mußte die Temperatur auf 66°C gesteigert werden.

[10] Darstellung aus *N*-Benzyliden-diphenylmethylamin durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid in THF bei –65°C (bei dieser Temperatur nur ca. 20% Metallierung).

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Chem. R. Eidenschink
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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

mit verlaufen die Cycloadditionen anscheinend stereospezifisch, was ebenso wie das Nichtauftreten von sieben-gliedrigen Cycloaddukten (7) einen synchronen $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloadditionsprozeß nahelegt.



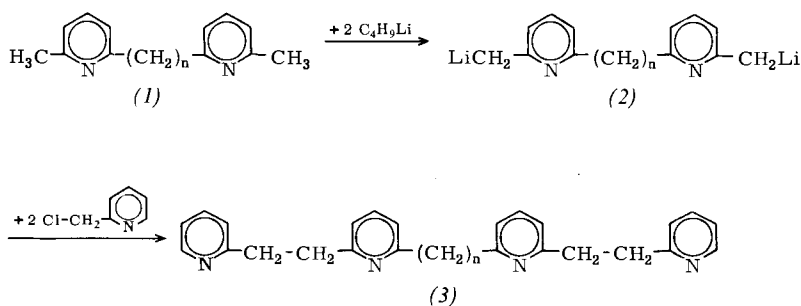
Das bei Versuch 2 erhaltene Pyrrolidin (6) konnte auch durch Umsetzung von einem mol des Azomethins *N*-Benzyliden-benzylamin in THF bei 20°C mit einem mol 2-Methylbutadien und einer katalytischen Menge (0.05 mol) Lithiumpyrrolidid in 90-proz. Ausbeute dargestellt werden. Offenbar vermag das beim Additionsprozeß entstehende Lithiumpyrrolidid das Azomethin glatt zu metallieren. Diese basenkatalysierte Vereinigung eines Azomethins (10) mit einem Alken, die vermutlich nicht auf das genannte spezielle System beschränkt ist, könnte technisch interessante Verfahren ermöglichen.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473a]

Pyridino-protophane mit Alkylensegmenten wechselnder Länge^{[1]**}

Von Thomas Kauffmann, Gerhard Beißner und Rüdiger Maibaum^[*]

Offenkettig verbrückte Arene wie (3), (5) und (6) und cyclisch verbrückte Arene (=Cyclophane, Phane^[3]) stehen zueinander im gleichen Verhältnis wie Alkane und Cycloalkane. Man hätte daher den offenkettigen den Namen Phane vorbehalten und die cyclischen durchweg als Cyclophane bezeichnen sollen. Da sich „Phan“ jedoch als Bezeichnung für cyclisch verbrückte Arene eingeführt hat^[3], schlagen wir für die offenkettigen (unverzweigt oder verzweigt) den Namen *Protophane* (πρωτος = zuerst) vor. –



Diese Bezeichnung, nahegelegt durch das Auftreten der Protophane als Vorstufen bei der Synthese cyclischer Phane, sollte nicht auf einfache Moleküle wie z.B. 1,4-Diäthylbenzol oder 1,2-Di(2-pyridyl)äthan angewandt werden, sondern u. E. Molekülen mit *mindestens drei* durch aliphatische Gruppen getrennten Aren-Einheiten (= einzelne Kerne oder kondensierte Arensysteme) vorbehalten bleiben.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. G. Beißner und R. Maibaum
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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

Synthesen von Protophanen mit drei und vier über Äthylenbrücken verknüpften Pyridinkernen^[2] waren möglich, da (1), $n=2$ durch *n*-Butyllithium in THF bei –70°C selektiv an den Methylgruppen metalliert wird. Jetzt wurden entsprechende Metallierungen auch bei (1), $n=3, 5, 6, 8$ gefunden (CH_3/CH_2 -Metallierung = 95–100/5–0; Gesamtmetallierung 91–98%) und zur Protophan-Synthese genutzt: Die aus (1), $n=3, 5, 6, 8$ ^[8] und je 2 mol *n*-Butyllithium erhaltenen Dilithiumverbindungen (2) reagierten in THF mit 2-Chlormethylpyridin zu den tetranuclearen Verbindungen (3).

Die mit einem mol *n*-Butyllithium aus (1), $n=3, 5, 6, 8$ erhaltenen Monolithiumverbindungen (4) ergaben bei der Umsetzung mit CuCl die tetranuclearen Protophane (5). Letztere entstanden in etwas geringerer Ausbeute auch bei der Umsetzung der Verbindungen (4) mit 1,2-Dibromäthan. – In diesen Fällen konnten aus den Reaktionsgemischen außerdem die hexanuclearen Protophane (6) isoliert werden. Sie entstehen aus zwei Molekülen Monolithiumverbindung (4) und einem Molekül Dilithiumverbindung (2), die in THF mit der nicht metallierten Verbindung (1) im Gleichgewicht stehen.

Die Abtrennung der genannten Protophane von höhermolekularen Nebenprodukten und cyclischen Phanen gelang säulenchromatographisch (Al_2O_3 nach Brockmann, Aktivität II–III), die Konstitutionsermittlung durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Spektroskopie (NMR, MS). Über die Umsetzungsbedingungen, die erstaunlich scharfen Schmelzpunkte sowie die Ausbeuten orientiert die Tabelle.

Die NMR-Spektren zeigen jeweils nur drei Arten von Methylenprotonen, nämlich bei Typ (3) bzw. (5)/(6) gemäß der Darstellung in (7) H_A bei $\tau=6.75\text{--}6.90$ bzw. $6.78\text{--}6.90$, H_B bei $\tau=6.90\text{--}7.39$ bzw. $6.90\text{--}7.46$, H_C bei $\tau=7.52\text{--}8.84$ bzw. $7.56\text{--}9.18$. Im Gegensatz zu Protophanen des Typs (5) und (6) mit $n=2$ ^[9] kommt es also nicht zur Aufspaltung der Signale von Methylenprotonen der nicht-peripheren Äthylenbrücken.

Auf kompliziertere Protophane wie (6) ist die IUPAC-Nomenklatur praktisch nicht mehr anwendbar. Solche Verbindungen können aber ohne Schwierigkeiten und eindeutig benannt werden, wenn man sie als Alkane auffaßt, in denen einzelne C-Atome durch Arenkerne oder kondensierte Arenkerne (z.B. Chinolin) ersetzt sind. Die Arenkerne können durch Bezeichnungen wie Phena (Benzol), Pyrida (Pyridin), Thiena (Thiophen) usw. angegeben werden. Deren Endung „a“ zeigt eine spezielle Nomenklatur an, so daß sich eine besondere Klassenbezeichnung (z.B. „phan“) am Ende des Namens erübrigt. Arenkerne enthaltende Seitenketten des „Grundkohlenwasserstoffs“ (längste gedachte C-Kette) können analog benannt werden. Nach dieser hier lediglich im Prinzip^[10] angegebenen