

Bei Ausschluß von Feuchtigkeit reagiert (10) einheitlich ($8 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, CH_2Cl_2 , 25°C , 365 oder 334 nm, N_2 oder O_2 , $4 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$ Einstein/min) mit der Quantenausbeute $\Phi = 0.031$ zu (11); es konkurriert eine verhältnismäßig intensive gelbgrüne Fluoreszenz (in CH_2Cl_2 , 365 nm, 25°C ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor.}} = 520 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{Fl}} = 3.5 \cdot 10^{-3}$). Bei -190°C (CH_2Cl_2) sind nur 17% Umsatz (10) \rightarrow (11) erreichbar. Die Photoreaktion läßt sich in einem KBr-Preßling (25°C) intermolekular durchführen, jedoch ist kristallines (10) bei -190°C photostabil (IR-Nachweis).

Zur Deutung dieser Ergebnisse wird angenommen, daß nur ein geringer Anteil von gelöstem (10) in der für die Bildung der ersten σ -Bindung günstigen Konformation vorliegt und daß die thermische Nachlieferung dieses Konformeren bei -190°C eingefroren ist. Auch das Fehlen eines (bei der Dimerisierung von (1) beobachteten) Schweratomeffekts in Äthylbromid ($\Phi = 0.0315$; 25°C) spricht gegen die photochemische Erzeugung der reaktiven Konformation.

Eingegangen am 26. Oktober 1971 [Z 569]

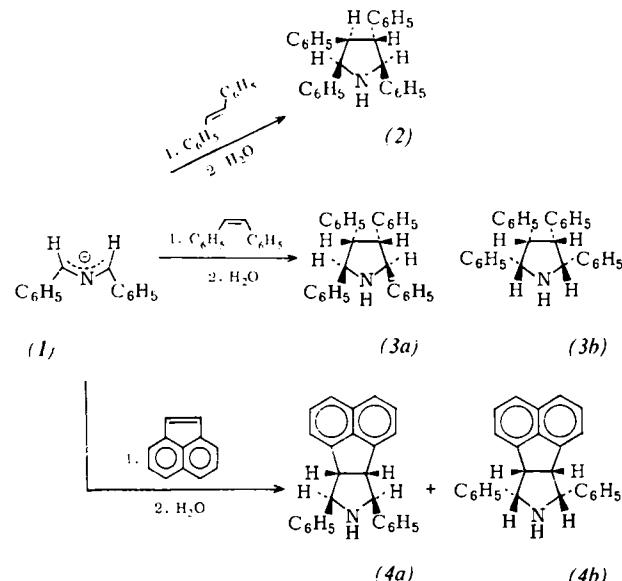
- [1] G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971).
 [2] G. Kaupp, Chimia 25, 230 (1971).
 [3] $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$; NMR (CDCl_3): $\tau = 2.5 - 3.1$ (11 H/m), 3.25 - 3.55 (2 H/m), 5.25 (1 H/d, $J = 2.5$), 5.8 (1 H/d, $J = 6.1$, 2.5), 6.45 (3 H/s), 7.0 ppm (1 H/dBA); UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 220$ (16000) (sh), 254 (770) (sh), 259 (960), 265.5 (1220), 272.5 (1270), 286 nm (40) (sh); Fluoreszenz (Cyclohexan 220-272 nm): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor.}} = 286 \text{ nm}$; $\Phi_{\text{Fl}} = 0.38$.
 [4] D. R. Arnold, L. B. Gillis u. E. B. Whipple, Chem. Commun. 1969, 918; R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
 [5] J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Interscience, New York 1970, S. 208ff. und 439ff.
 [6] Damit wird deutlich (s. auch Tabelle), daß sowohl ein Singulett- als auch ein Triplettsmechanismus für die sensibilisierte *cis/trans*-Isomerisierung elektronenärmer Alkene zutrifft.
 [7] E. J. Bowen, Advan. Photochem. 1, 23 (1963); D. O. Cowan u. W. W. Schmiegel, Angew. Chem. 83, 545 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 517 (1971) (die experimentellen Daten schließen weitere Zwischenprodukte nicht aus; D. O. Cowan, persönliche Mitteilung, 25. Juni 1971).
 [8] J. H. Golden, J. Chem. Soc. 1961, 3741.
 [9] D. K. Lonsdale, H. J. Milledge u. K. V. K. Rao, Proc. Roy. Soc. A 255, 82 (1960).

- [10] Zur photokinetischen Bestimmung von Quantenausbeuten vgl. [2] sowie G. Kaupp u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 52, 956 (1969); Liebigs Ann. Chem. 725, 52 (1969); Chem. Ber. 104, 182 (1971).
 [11] Nach 1,2-Diphenyl- und 1-Methoxycarbonyl-2-phenyl-norbornadien (vgl. [1]) reagieren bei -190°C in einem Äther/Alkohol-Glas (2:1) ohne erkennbare Lumineszenz reversibel zu den Quadricyclanen.
 [12] F. D. Greene, S. L. Misrock u. J. R. Wolfe, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3852 (1955).

Stereochemie der Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-2-azallyllithium an Alkene bei 0°C ^{[11][**]}

Von Thomas Kauffmann und Edgar Köppelmann^[*]

Wir haben aus *N*-Benzyliden-benzylamin mit Lithium-diisopropylamid erzeugtes 1,3-Diphenyl-2-azallyllithium^[3] unter Stickstoff in THF (tiefrote Lösung) bei 0°C mit *trans*- und *cis*-Stilben sowie mit Acenaphthylen umgesetzt (Molverhältnis jeweils 1:1) und die Konfiguration der durch Hydrolyse erhaltenen Pyrrolidine NMR-spektroskopisch bestimmt^[4]. Die Resultate sind aus Formeln und Tabelle zu ersehen.



eingesetzt	erhaltene Pyrrolidine	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)
<i>trans</i> -Stilben	(2)	83	110-111
<i>cis</i> -Stilben	(3a) oder (3b)	21 [a]	113-114
Acenaphthylen	(4a) + (4b)	40 + 40	176 und 194

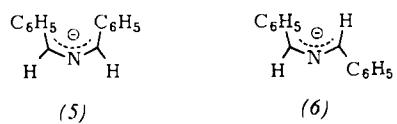
[a] Beim *cis*-Stilben, das zum großen Teil unumgesetzt blieb, wegen Lichtempfindlichkeit braunes Reaktionsgefäß.

Nach diesen Ergebnissen haben die durch [1,3]-anionische Cycloaddition^[2] erhaltenen Pyrrolidine im „Alken-Erbteil“ stets die Konfiguration des eingesetzten Alkens, was stereospezifische *cis*-Addition der Alkene beweist (keine Alternative beim Acenaphthylen). Im „2-Azallyl-Erbteil“ besitzen die Phenylreste der Pyrrolidine durchweg *cis*-Konfiguration, wodurch die stereospezifische Anlagerung immer des gleichen 1,3-Diphenyl-2-azallyl-Anions^[5] nahegelegt wird.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und Dr. E. Köppelmann
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orléans-Ring 23

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

Diese Befunde sind am besten mit einer nach dem Orbitalerhaltungsprinzip^[17] erlaubten einstufigen $[4_s + 2_s]$ -Cycloaddition des 1,3(*trans,trans*)- (1) oder 1,3(*cis,cis*)-Diphenyl-2-azallyl-Anions (5) zu deuten. Die *trans,trans*-Konfiguration des sich addierenden Anions ist dabei viel wahrscheinlicher, da das Anion des gut vergleichbaren 1,3-Diphenyl-allyllithiums in THF bei 0°C ausschließlich in dieser Konfiguration vorliegt^[5,6]. Auch die irreversible und offenbar quantitative Konfigurationsumwandlung des 1,3(*cis,trans*)-Diphenyl-2-azallyl-Anions (6) beim Erwärmen von -60°C auf 0°C^[18] läßt auf die *trans,trans*-Konfiguration des 1,3-Diphenyl-2-azallyl-Anions bei 0°C schließen, da die thermodynamische Stabilität in der Reihe *cis,cis* < *cis,trans* < *trans,trans* ansteigen dürfte (völlig koplanare, spannungsfreie Konformation nur bei *trans,trans* möglich). Eine Bestätigung der *trans,trans*-Konfiguration durch direkte NMR-Untersuchung des 1,3-Diphenyl-2-azallylithiums steht allerdings noch aus.



Die aus *trans*- und *cis*-Stilben erhaltenen Pyrrolidine fielen ohne nachweisbare wechselseitige Verunreinigungen^[19] an. Eine Entscheidung zwischen den Pyrrolidin-

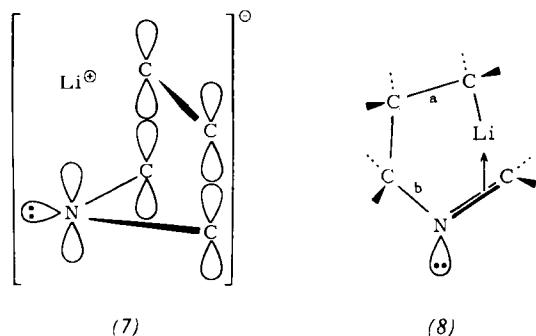
Strukturen (3a) und (3b) war noch nicht möglich. – Die aus Acenaphthylen erhaltenen Pyrrolidine (4a) und (4b) (Verhältnis ca. 1:1) entsprechen in der Konfiguration den Strukturen (3a) und (3b). Daß sich hier im Gegensatz zum Versuch mit *cis*-Stilben *beide* möglichen Isomere bilden, mag auf geringere Unterschiede in der Gruppenhäufung zurückgehen.

Die 2-Azallyl-Anionen entsprechen in ihrem Orbital-schemata 1,3-dipolaren Substanzen wie Azomethin-yliden oder Diazoalkanen. Die von Huisgen et al.^[10] für 1,3-dipolare Cycloadditionen angestellten MO-Betrachtungen können also auf analoge Reaktionen von 2-Azallyl-Anionen übertragen werden. Sofern die Cycloadditionsprozesse bei den hier untersuchten Reaktionen einstufig sind, sollten sie daher über einen „Zweiebenen-Orientierungskomplex“ (7) ablaufen. – Ein zweistufiger Prozeß über eine Zwischenstufe des Typs (8), in der Drehungen um die Achsen a und b durch Ausbildung einer festen Chelatbrücke zur CN-Doppelbindung oder zum N-Atom blockiert sind, kann jedoch vorläufig nicht ausgeschlossen werden^[11].

Eingegangen am 19. November 1971 [Z 567a]

Ringöffnung von *N*-Lithio-2,3(*cis*)-diphenyl-aziridin zu 1,3(*cis,trans*)-Diphenyl-2-azallylithium und dessen Umlagerung zur *trans,trans*-Form^{[11] [**]}

Von Thomas Kauffmann, Kai Habersaat und Edgar Köppelmann^[1]



[1] [1,3]-Anionische Cycloaddition, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [2].
[2] Th. Kauffmann u. R. Eidenshink, Angew. Chem. 83, 794 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 739 (1971).

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

[4] E. Köppelmann, Dissertation, Universität Münster 1971.

[5] Da 1,3-Diphenyl-allyllithium in THF weitgehend ionisiert vorliegt [6], ist dies auch für das 1,3-Diphenyl-2-azallylithium anzunehmen, denn das N-Atom in 2-Stellung sollte keinen großen Einfluß auf die Ladungsverteilung haben.

[6] H. H. Freedmann, V. R. Sandel u. B. P. Thill, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1762 (1967).

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

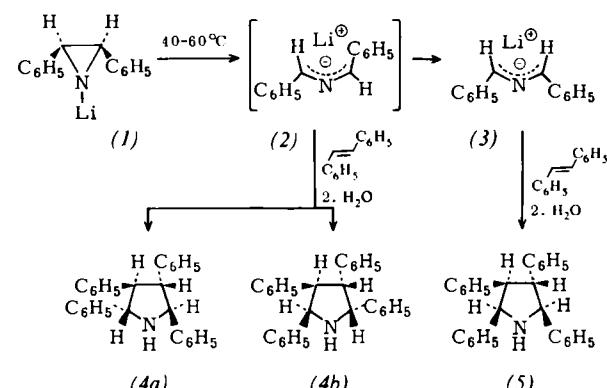
[8] Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 3 (1972).

[9] Eine Beimischung von 6% des anderen Isomeren wäre, wie Kontrollversuche zeigten, im NMR-Spektrum noch erkennbar gewesen. Chromatographische Tests waren wegen schlechter Trennung der Isomeren weniger empfindlich.

[10] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey u. E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967).

[11] Die Umsetzung von 2-Azallylithiumverbindungen mit Ketonen führt stets zu nichtcyclischen Addukten, was jedoch auch auf Ringöffnung der anionischen Cycloaddukte zurückgehen könnte (Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 163 (1970)).

Einige *N*-Aryl-aziridine erleiden beim Erwärmen auf ca. 100–110°C konrotatorische Ringöffnung unter Bildung von Azomethin-yliden^[3]. Wir haben jetzt mit der Ringöffnung (1) → (2), die unter Rotfärbung der zunächst farblosen THF-Lösung bereits bei 40–60°C abläuft (Stickstoffatmosphäre), eine präparativ interessante Analogiereaktion gefunden. Das nach dem Orbitalerhaltungsprinzip^[4] zu erwartende 1,3(*cis,trans*)-Diphenyl-2-azallylithium (2) (hinsichtlich der Ionisierung vgl.^[2]) konnte abgefangen werden, als die Ringöffnung in Gegenwart von 1 mol *trans*-Stilben durchgeführt wurde, denn es entstand zu 73%^[5] das 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrolidin (Fp=138–140°C) der Struktur (4a) oder (4b) (NMR-spektroskopische Strukturermittlung^[6]), also ein Cycloaddukt mit den beiden Phenylresten des „2-Azallyl-Erbeils“ in *trans*-Stellung. Als Nebenprodukt (11%) fiel



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. K. Habersaat und Dr. E. Köppelmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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