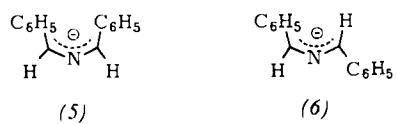


Diese Befunde sind am besten mit einer nach dem Orbitalerhaltungsprinzip^[17] erlaubten einstufigen $[4_s + 2_s]$ -Cycloaddition des 1,3(*trans,trans*)- (1) oder 1,3(*cis,cis*)-Diphenyl-2-azallyl-Anions (5) zu deuten. Die *trans,trans*-Konfiguration des sich addierenden Anions ist dabei viel wahrscheinlicher, 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-

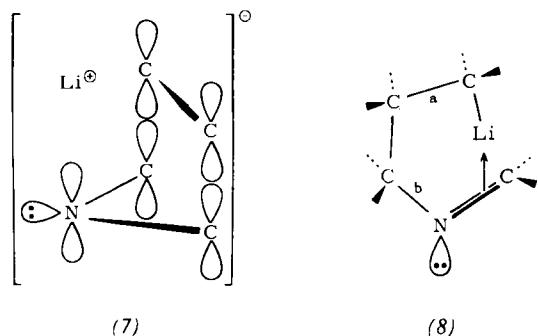
Strukturen (3a) und (3b) war noch nicht möglich. – Die aus Acenaphthylen erhaltenen Pyrrolidine (4a) und (4b) (Verhältnis ca. 1:1) entsprechen in der Konfiguration den Strukturen (3a) und (3b). Daß sich hier im Gegensatz zum Versuch mit *cis*-Stilben *beide* möglichen Isomere bilden, mag auf geringere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

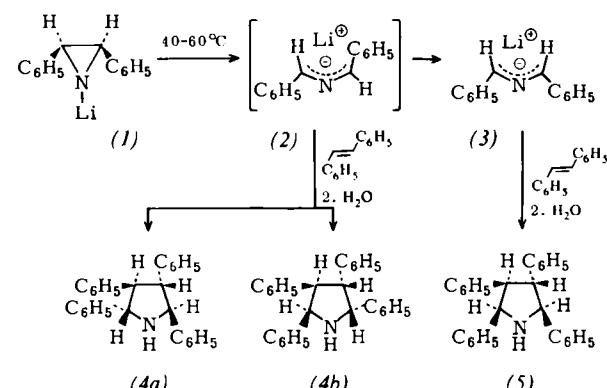
[8] Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 3 (1972).

[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.

das bereits früher erhaltene^[2] 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrolidin (5) (Fp=110–111°C) an, das im „2-Azallyl-Erbteil“ *cis*-konfiguriert ist.

Das Pyrrolidin (5) war alleiniges Reaktionsprodukt, als nach Ringöffnung von (1) (bei +60°C) auf 0°C abgekühlt und erst dann 1 mol *trans*-Stilben zugesetzt wurde. Das primäre Ringöffnungsprodukt (2) hat sich also vollständig in die *trans,trans*- (3) oder die *cis,cis*-Form umgelagert, wobei aus den dargelegten Gründen^[2] die *trans,trans*-Form bei weitem wahrscheinlicher ist. – Eine Bestätigung der *cis,trans*-Konfiguration des primären Ringöffnungsproduktes durch NMR-Spektroskopie der Lithiumverbindung steht noch aus.

Das 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrolidin [(4a) oder (4b)] mit Fp=138–140°C (11%) entstand neben (5) (35%) auch, als durch Umsetzung von 1 mol Lithiumdiisopropylamid mit *N*-Benzyliden-benzylamin bei –60°C eine Lösung von 1,3-Diphenyl-2-azallyllithium in THF bereitet und bei der gleichen Temperatur *trans*-Stilben zugesetzt wurde. Die Lithierung des *N*-Benzyliden-benzylamins führt also mindestens teilweise zu (2). Die *cis,trans*-Konfiguration geht beim Erwärmen auf 0°C verloren, denn auf Zusatz von *trans*-Stilben bei dieser Temperatur entstand das Pyrrolidin (5) mit *cis*-Konfiguration im „2-Azallyl-Erbteil“. Die im Kontrollversuch ermittelte Irreversibilität der Konfigurationsumwandlung von (2) erlaubt den Schluß (vgl.^[2]), daß sich dabei (3) bildet.

Mit der Ringöffnung von (1) und dessen Natrium-Analogon^[7] wurde ein zweiter Zugang zu den 2-Azallylmetallverbindungen gefunden. Dieser ist von besonderem Interesse, da er erstmals zu amin- und metallamid-freien Lösungen von 2-Azallylmetallverbindungen führt, was den Anwendungsbereich dieser Organometallverbindungen als Reagentien erweitert^[8].

Eingegangen am 19. November 1971 [Z 567b]

[1] [1,3]-Anionische Cycloaddition. 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 261 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 3 (1972).

[3] Vgl. R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1753 (1967); H. W. Heine, P. Peavy u. A. J. Durbetaki, J. Org. Chem. 31, 3924 (1966).

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

[5] Ausbeute bezogen auf eingesetztes Aziridin.

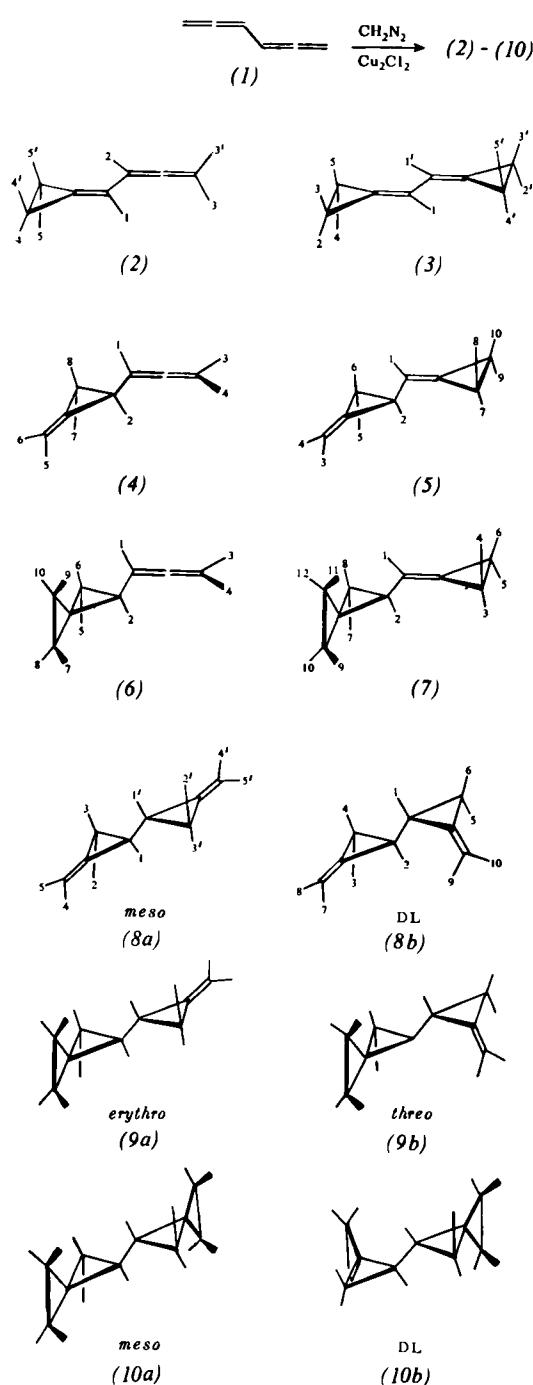
[6] E. Köppelmann, Dissertation, Universität Münster 1971.

[7] K. Habersaat, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1973.

[8] Die Anwesenheit von Diisopropylamin und Lithiumdiisopropylamid (im Gleichgewicht mit der 2-Azallyllithiumverbindung) stört empfindlich bei Umsetzungen der 2-Azallyllithiumverbindungen mit Substraten, die wie Phenylisocyanat, Oxirane oder Alkylhalogenide mit Aminen oder Metallamiden zu reagieren vermögen (A. Busch, Diplomarbeit, Universität Münster 1971; R. Eidschink, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1972).

wie zwischen dreigliedrigen Ringen und Doppelbindungen^[2] schien uns die Verbindungen (2)–(10) besonders interessant. Alle diese Verbindungen sollten aus einem einzigen Ausgangsmaterial – Biallenyl^[3] – direkt zugänglich sein. In ihnen sind alle drei erwähnten Wechselwirkungstypen verwirklicht; so enthalten (2) und (3) das Butadiensystem, (4)–(7) eine Vinylcyclopropangruppierung und (8)–(10) das Bicyclopropylsystem.

Zur Synthese dieser neuartigen Kohlenwasserstoffe haben wir daher Biallenyl (1) in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid mit Diazomethan umgesetzt^[4]. Alle zwölf möglichen Cyclopropanierungsprodukte konnten durch präparative Gaschromatographie isoliert werden.



Cyclopropanierungsprodukte des Biallenyls

Von Friedrich Heinrich und Wolfgang Lüttke^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen der elektronischen Wechselwirkung zwischen konjugierten Doppelbindungen, zwischen direkt verknüpften dreigliedrigen Ringen^[1] so-

[*] Dipl.-Chem. F. Heinrich und Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

Der Umsatz, bezogen auf Biallenyl, war nahezu quantitativ; etwa 10% des erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches bestand aus Polymerisat. Die relative Ausbeute der Ver-