

Tetrakis(diäthylamino)allen (5b)

6 ml Butyllithium (1.7 M Lösung in Petroläther) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 1.83 g (5.65 mmol) 3,3-Bis(diäthylamino)-N,N,N',N'-tetraäthylacrylamidiniumchlorid (3b)^[1] in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung erwärmte sich bis zum Sieden. Nach beendeter Zugabe (ca. 5 min) wurde das Lösungsmittel eingedampft, ohne vorher vom ausgefallenen LiCl abzufiltrieren. Der Rückstand wurde so rasch wie möglich im Vakuum bei 0.05 Torr destilliert. Man erhielt 1.16 g (5b) (70%), ein farbloses Öl von starkem, charakteristischem Geruch; Kp = 110–120°C/0.05 Torr.

Eingegangen am 19. April 1973 [Z 827a]

[1] Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 574 (1971).

[2] G. de Vogel, Mémoire de Licence, Université de Louvain 1971.

[3] D. Lach, Dissertation, Universität München 1972.

[4] H. Brederick, F. Effenberger u. H. P. Beyerlin, Chem. Ber. 97, 3076 (1964).

[5] G. A. Wildschut, L. Brandsma u. J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1132 (1969).

[6] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 79, 823 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 808 (1967).

[7] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 82, 700 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).

[8] R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 83, 47 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 70 (1971).

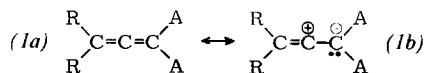
[9] Übersichten: H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Dekker, New York 1969, Kap. 12; Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).

[10] Übersicht: N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968).

Cycloadditionen elektronenarmer Allene^[**]

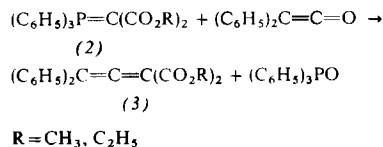
Von Rudolf Gompper und Dietrich Lach^[*]

Cycloadditionen an elektronenreiche Allene verlaufen zweistufig über dipolare Zwischenprodukte^[1]; in einigen Fällen bleiben die Umsetzungen auf der Stufe der dipolaren Primäraddukte stehen^[1, 2]. Elektronenarme Allene (1) [A = elektronenanziehende Gruppe (—M-Effekt)], bei denen man ähnliche Verhältnisse erwarten darf, sind im Hinblick auf ihre Polarität den Ketenen an die Seite zu stellen^[3], deren Cycloadditionen an Olefine^[4] sich als Synchronreaktionen^[3, 5] oder als Zweistufenreaktionen mit dipolaren Zwischenprodukten beschreiben lassen^[6, 7]. Durch die Untersuchung der Cycloadditionen elektronenarmer Allene an elektronenreiche Mehrfachbindungssysteme erhofften wir uns u. a. weiteren Aufschluß über mechanistische Details der Cycloadditionen von Heterokumulenen.

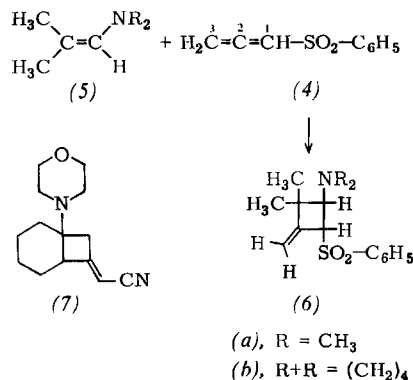


Während die aus Bis(alkoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphoranen (2)^[8] und Diphenylketen zugänglichen 1,1-Bis(alkoxycarbonyl)allene (3)^[9] durch ihre zu geringe Reaktivität enttäuschen, liefert 1-Benzolsulfonyl-allen (4)^[10] mit den Aminoisobutenen (5) die Methylencyclobutane (6) [Strukturbeweis durch NMR-Spektren; (6a):

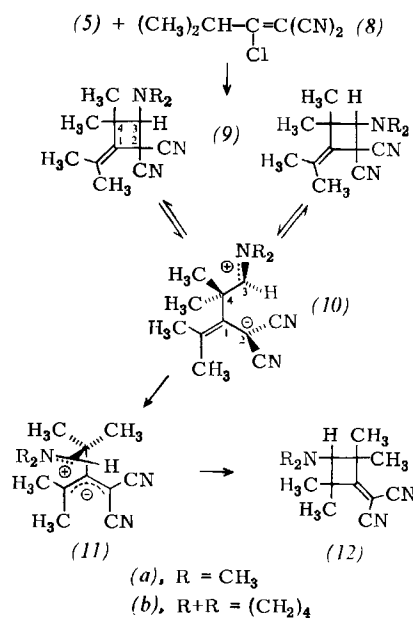
$R_2N-C-H \tau = 7.31$ (1H, d), $SO_2-C-H \tau = 5.63$ (1H, m), $=CH_2 \tau = 4.90$ (2H, m)].



Die Cyclobutane (6) bilden sich durch Cycloaddition an die C¹C²-Doppelbindung von (4). Im Gegensatz dazu wird das Cyclobutan (7) durch Cycloaddition von Morpholinocyclohexen^[11] an die C²C³-Bindung von 1-Cyanallen erhalten^[12].



Beim Versuch, aus 1-Chlor-isobutylidenmalodinitril (8) mit tert. Aminen Chlorwasserstoff abzuspalten, entstanden nur Polymere. Setzt man dagegen (8) mit 2 Äquivalenten (5) um, so lassen sich die Isopropylidencyclobutane (9) isolieren. Ihre NMR-Spektren weisen in Aceton, Acetonitril und bei erhöhter Temperatur auch in Chloroform, nicht jedoch in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan nur ein Signal für die Protonen der beiden Methylgruppen an C⁴ auf.



Diese Erscheinung kann mit einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen (9) und dem Zwitterion (10) (rasche Rotation um die C³C⁴-Bindung) erklärt werden. Die Koaleszenztemperatur in CDCl₃ beträgt für (9a) 76 ± 1°C, für (9b) 37 ± 1°C.

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dr. D. Lach
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Untersuchung gedankt.

Läßt man (9) in Acetonitril gelöst stehen, so kann man NMR-spektroskopisch bald das Auftreten der neuen Cyclobutane (12) beobachten. Nach mehrstündigem Erhitzen liegt nur noch (12) vor. Die Umlagerung von (9) in (12) dürfte gleichfalls über den Dipol (10) verlaufen (Rotation um die C¹C⁴-Bindung); wahrscheinlich ist (11) ein weiteres Zwischenprodukt. Es handelt sich um eine Reaktion 1. Ordnung; die zwischen 55 und 75 °C ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $E_A = 11.1 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$ für (9b).

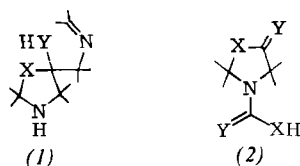
Eingegangen am 19. April 1973 [Z 827b]

- [1] R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 83, 46 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 70 (1971).
 [2] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 85, 581 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 7 (1973).
 [3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
 [4] H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York 1967, S. 38.
 [5] R. Huisgen et al., Chem. Ber. 102, 3391, 3405, 3428, 3475, 3444 (1969); R. Huisgen u. P. Otto, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5922 (1969).
 [6] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969).
 [7] H. U. Wagner u. R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1970, 2819.
 [8] L. Horner u. H. Oediger, Chem. Ber. 91, 437 (1958).
 [9] D. Lach, Dissertation, Universität München 1973.
 [10] C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. 1964, 5857.
 [11] W. Ried u. W. Käppler, Liebigs Ann. Chem. 687, 183 (1965).
 [12] J. E. Baldwin, R. H. Fleming u. D. M. Simmons, J. Org. Chem. 37, 3963 (1972).

1,3-Anionische Cycloadditionen von *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium an Heterokumulene^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann und Rudolf Eidenschink^[*]

Die Möglichkeit, durch thermische Ringöffnung von *N*-Lithio-2,3-diphenyl-aziridin *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (5) in amin- und lithiumamid-freier Lösung zu bereiten^[3], erlaubt jetzt auch Untersuchungen über das Verhalten von (5) gegenüber solchen Verbindungen, die Amino und Lithiumamide leicht und irreversibel addieren. Wir haben (5) mit den im Formelschema angegebenen Heterokumulenen umgesetzt. Da sich (5) an CO-Doppelbindungen normal addiert, an CN-Doppelbindungen aber cycloaddiert^[4] und wegen der voraussehbaren hohen Nucleophilie der anionischen Cycloaddukte mußte mit offenkettigen, cyclischen und bicyclischen Addukten sowie mit den „gemischten“ Typen (1) und (2) gerechnet werden.



Abgesehen von (1) entstanden alle erwarteten Strukturen, als man zu einer in THF/n-Hexan (ca. 9:1) vorgelegten amin- und lithiumamid-freien Lösung von (5) unter Stickstoff eine äquimolare Menge des Heterokumulens, in THF

gelöst, zutropfen ließ oder in fester Form (CO₂) zufügte (jeweils bei -40 °C innerhalb von 2 min) und dann (s. Tabelle 1) unter Rühren reagieren ließ. Nach Zusatz von Wasser (bei der angegebenen Temperatur) wurden die anscheinend noch nicht beschriebenen Produkte (4) sowie (6)–(9) isoliert, während die hydrolyseempfindliche, noch nicht rein erhaltene Verbindung (3) durch Abbau zur α -Amino-phenylessigsäure nachgewiesen werden konnte. Die Konstitution der isolierten Verbindungen ergibt sich aus Analysenwerten und Spektren (MS, NMR, IR). Die Konfiguration der Substituenten an den Chiralitätszentren von (4) und (6)–(9) ist noch ungeklärt.

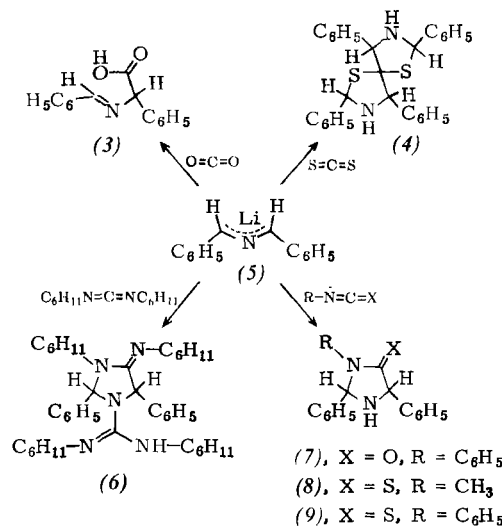


Tabelle 1. Dargestellte Produkte.

Produkt	Reaktions-Temp. [°C]	Zeit [a] [min]	Ausb. [%]	Fp [°C]
(3) 2-(<i>N</i> -Benzylidenamino)-phenyl-essigsäure	-60	60	ca. 50	— [5]
(4) 2,4,7,9-Tetraphenyl-1,6-dithia-3,8-diazaspiro[4.4]nonan	-40	3 [!]	31	154–155
(6) 3-Cyclohexyl-4-cyclohexylimino-1-(<i>N,N'</i> -dicyclohexylamidino)-2,5-diphenyl-imidazolidin	22 [b]	30	60	187
(7) 2,3,5-Triphenyl-imidazolidin-4-on	-40	30	55	142
(8) 3-Methyl-2,5-diphenyl-imidazolidin-4-thion	-40	30	46	[c]
(9) 2,3,5-Triphenyl-imidazolidin-4-thion	-40	30	59	124

[a] Die Zutropfzeit ist nicht einbezogen.

[b] Keine Reaktion bei -40 °C.

[c] $K_p = 90-95^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$: Fp (Pikrolonat) = 171 °C.

Die Reaktion (5) \rightarrow (4) ist die erste 1,3-anionische Cycloaddition an eine CS-Doppelbindung. Versuche, das Monocycloaddukt des Schwefelkohlenstoffs darzustellen, führten nicht zum Erfolg. Offenbar ist wie bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diphenylnitrilimin an Schwefelkohlenstoff^[6] der erste Schritt langsamer als der zweite.

Die Cycloaddition an die asymmetrischen Heterokumulene erfolgt überwiegend oder ausschließlich an der CN-Doppelbindung, denn außer den Imidazolidin-Derivaten (7) bis (9) waren keine anderen Produkte nachweisbar^[7]. – Da trotz sorgfältiger säulenchromatographischer Aufarbeitung der Produkte jeweils nur eine diastereomere Form

[*] 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.