

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).

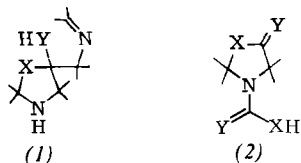
Eingegangen am 19. April 1973 [Z 827b]

- [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.

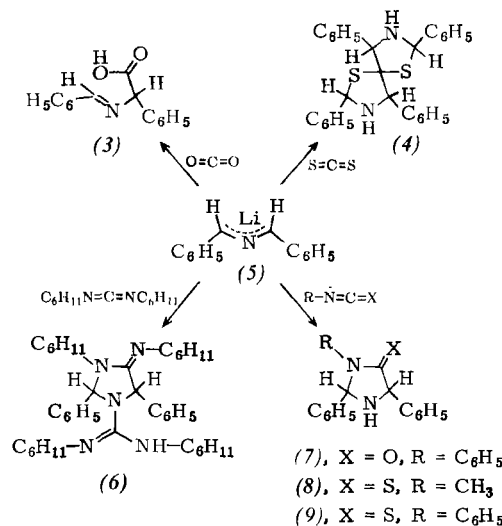


Tabelle 1. Dargestellte Produkte.

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 (l)	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.

isoliert werden konnte, dürften alle hier beschriebenen Cycloadditionen stereospezifisch verlaufen.

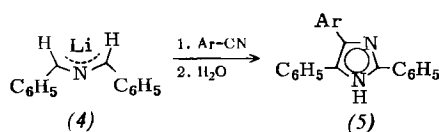
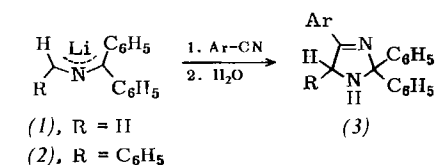
Eingegangen am 19. April 1973 [Z 828a]

- [1] 1,3-Anionische Cycloaddition, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: [2].
 [2] R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 84, 292 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 292 (1972).
 [3] Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 291 (1972).
 [4] Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 986 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 960 (1970).
 [5] Nachgewiesen durch Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure zur bekannten α -Amino-phenylelessigsäure [43%, bezogen auf (5)]. Die Umsetzung von (5) mit Kohlendioxid wurde von U. Brandl (Münster 1973) durchgeführt.
 [6] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knapf u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 658, 169 (1962).
 [7] Eine entsprechende Regioselektivität wurde auch bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Isocyanate und Thioisocyanate beobachtet. Der 1,3-Dipol Diphenylnitrilimin cycloaddiert sich dagegen gleichermaßen an die CN- und CS-Doppelbindung des Phenylthiocyanats: vgl. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

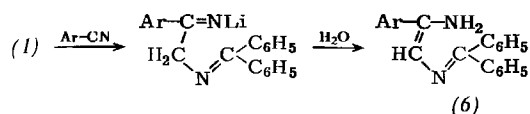
1,3-Anionische Cycloaddition von 2-Azaallyl-lithiumverbindungen an Nitrile^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann, Alfred Busch, Kai Habersaat und Edgar Köppelmann^[*]

Wir haben gefunden, daß sich 2-Azaallyl-lithiumverbindungen an aromatische Nitrile cycloaddieren. Es entstehen dabei entweder 3-Imidazoline (3) oder infolge einer Sekundärreaktion, die vermutlich durch Eliminierung von Lithiumhydrid eingeleitet wird^[3], Imidazole (5). Wenig geeignet oder ungeeignet als 1,3-Anionophile erwiesen sich „enolisierbare“ Nitrile wie Propio- und Butyronitril (0 bzw. 1% Cycloaddukt). Hier dürfte es zur Desaktivierung des Nitrils durch Lithierung in der α -Stellung unter gleichzeitigem Verbrauch der eingesetzten 2-Azaallyl-lithium-verbindung kommen.



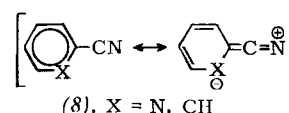
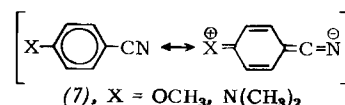
In zwei Fällen entstanden aus aromatischen Nitrilen offenkettige Produkte. Diese 4-Amino-2-azabutadiene, deren Enamin-Struktur (6) spektroskopisch gesichert ist, sind labile gelbrote Substanzen, die an der Luft innerhalb weniger Tage verharzen. Enamine dieser Art – unsubstituierte Aminogruppe und CC-Doppelbindung in Konjugation zu einer CN-Doppelbindung – sind unseres Wissens neu^[4].



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. A. Busch, 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.

Da 1,1-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (1) mit Nitrilen (7), die eine Gruppe mit +M-Effekt enthalten, unter Cycloaddition reagiert, während mit den Nitrilen (8) lediglich eine normale Addition erfolgt, bedarf es für die Cycloaddition offenbar einer relativ hohen Elektronendichte am Nitrilstickstoff.



Die 2-Azaallyl-lithiumverbindungen (1), (2) und (4) wurden aus Azomethinen und Lithiumdiisopropylamid in Lösung (THF/n-Hexan ca. 5:1) dargestellt^[5]. Diesen Lösungen ließ man unter Rühren bei –60°C Lösungen äquimolarer Mengen der Nitrile in THF zutropfen. Über weitere Umsetzungsbedingungen orientiert Tabelle 1. Die Konstitution der durch Hydrolyse mit Wasser erhaltenen Produkte, die bis auf 2,4,5-Triphenylimidazol (5a) anscheinend noch nicht beschrieben sind, ergibt sich aus den Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Spektren (NMR, IR, MS).

Tabelle 1. Dargestellte Produkte.

Reaktanden	Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1) + <i>m</i> -Tolunitril [a]	(3a) 2,2-Diphenyl-4-(3-tolyl)-3-imidazolin	31	307–308
(1) + <i>p</i> -Methoxybenzonitril [a]	(3b) 2,2-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-3-imidazolin	47	124
(1) + <i>p</i> -Dimethylamino-benzonitril [b]	(3c) 2,2-Diphenyl-4-(4-dimethylamino-phenyl)-3-imidazolin	42	152–153
(2) + Benzonitril [a]	(3d) 2,2,4,5-Tetraphenyl-3-imidazolin	10	203–204
(4) + Benzonitril [b]	(5a) 2,4,5-Triphenylimidazol	52	273
(4) + <i>m</i> -Tolunitril [a]	(5b) 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-(3-tolyl)-imidazol	50	278–279
(4) + <i>p</i> -Tolunitril [a]	(5c) 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-(4-tolyl)-imidazol	52	229–230
(4) + Nicotinsäurenitril [a]	(5d) 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-(3-pyridyl)-imidazol	47	215–216
(4) + Butyronitril [c]	(5e) 2,4(5)-Diphenyl-4(5)-propyl-imidazol	1	143–144
(1) + Benzonitril [a]	(6a) 4-Amino-1,1,4-triphenyl-2-azabutadien	65	148–150
(1) + 2-Cyanopyridin [a]	(6b) 4-Amino-1,1-diphenyl-4-(2-pyridyl)-2-azabutadien	26	(Öl) Pikrat 113–116

[a] Nach Nitrilzugabe 18 h bei 20°C gerührt.

[b] Nach Nitrilzugabe 12 h bei 20°C und 3 h bei 50°C gerührt.

[c] Nach Nitrilzugabe 20 h bei 20°C und 4 h bei 60°C gerührt.

Eingegangen am 19. April 1973 [Z 828b]

[1] 1,3-Anionische Cycloaddition, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann u. R. Eidenschink, Angew. Chem. 85, 583 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 7 (1973).

[3] Analoge Sekundärreaktion bei einer 1,3-anionischen Cycloaddition an Tolan siehe [5].