

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-phenylsäure [43%, bezogen auf (5)]. Die Umsetzung von (5) mit Kohlendioxid wurde von U. Brandl (Münster 1973) durchgeführt.

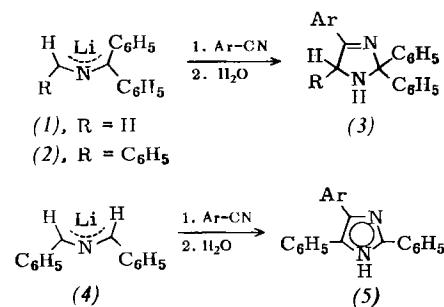
[6] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer u. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 658, 169 (1962).

[7] Eine entsprechende Regioselektivität wurde auch bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Isocyanate und Thioisocyanate beobachtet. Der 1,3-Dipol Diphenylnitrilimin cycloaddiert sich dagegen gleichgerichtet an die CN- und CS-Doppelbindung des Phenylthiocyanats; vgl. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

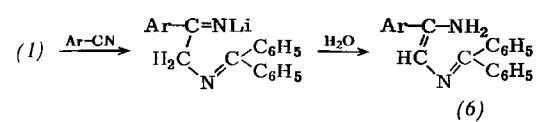
1,3-Anionische Cycloaddition von 2-Azaallyl-lithiumverbindungen an Nitrile^{[1][**]}

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.



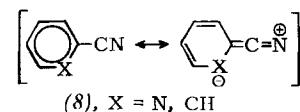
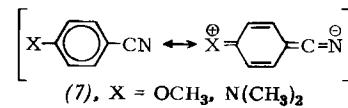
In zwei Fällen entstanden aus aromatischen Nitrilen offenkettige Produkte. Diese 4-Amino-2-azabutadiene, deren Enamin-Struktur (6) spektroskopisch gesichert ist, sind labile gelbrote Substanzen, die an der Luft innerhalb weniger Tage verharzen. Enamine dieser Art – unsubstituierte Aminogruppe und CC-Doppelbindung 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 Nitrostickstoff.



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> -Tolu-nitril [a]	(3a) 2,2-Diphenyl-4-(3-tolyl)-3-imidazolin	31	307–308
(1) + <i>p</i> -Methoxy-benzenitril [a]	(3b) 2,2-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-3-imidazolin	47	124
(1) + <i>p</i> -Dimethyl-amino-benzenitril [b]	(3c) 2,2-Diphenyl-4-(4-dimethylamino-phenyl)-3-imidazolin	42	152–153
(2) + Benzenitril [a]	(3d) 2,2,4,5-Tetraphenyl-3-imidazolin	10	203–204
(4) + Benzenitril [b]	(5a) 2,4,5-Triphenyl-imidazol	52	273
(4) + <i>m</i> -Tolu-nitril [a]	(5b) 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-tolyl-imidazol	50	278–279
(4) + <i>p</i> -Tolu-nitril [a]	(5c) 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-tolyl-imidazol	52	229–230
(4) + Nicotinsäurenitril [a]	(5d) 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-pyridyl-imidazol	47	215–216
(4) + Butyronitril [c]	(5e) 2,4(5)-Diphenyl-4(5)-propyl-imidazol	1	143–144
(1) + Benzenitril [a]	(6a) 4-Amino-1,1,4-triphenyl-2-azabutadien	65	148–150
(1) + 2-Cyano-pyridin [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].

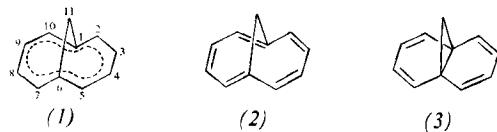
- [4] Bekannt sind entsprechende Enamine mit der CC-Doppelbindung in Konjugation zu einer CO-Doppel- oder CN-Dreifachbindung: G. O. Dudek u. R. K. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2691 (1962); S. Baldwin, J. Org. Chem. 26, 3288 (1961).
- [5] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

Ein Aromat-Olefin-Gleichgewicht:

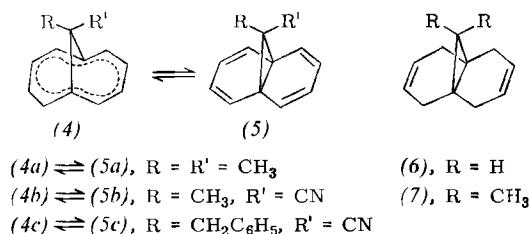
1,6-Methano-[10]annulen-Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen-Valenztautomerie^[**]

Von Harald Günther, Hans Schmickler, Wolfgang Bremser, Franz A. Straube und Emanuel Vogel^[*]

Zahlreiche physikalische Untersuchungsmethoden haben übereinstimmend ergeben, daß 1,6-Methano-[10]annulen (1) ein delokalisiertes π -Elektronenvezet besitzt^[1, 2]. Alternative olefinische Strukturen wie (2) oder (3) können jedoch bei Derivaten von (1) Bedeutung gewinnen. So stellt nach unseren Kenntnissen über das Norcaradien-Cycloheptatrien-System^[3] insbesondere (3) als „doppeltes Norcaradien“ eine attraktive Valenztautomerie Struktur für 1,6-Methano-[10]annulene dar, die an C-11 geeignet sub-



stituiert sind. Für solche Systeme ist ferner mit der Möglichkeit einer schnellen, reversiblen Valenztautomerie vom Typ (4) \rightleftharpoons (5) zu rechnen^[4].



Die zuletzt genannte Alternative wurde bisher besonders durch das Reaktionsverhalten von 11,11-disubstituierten 1,6-Methano-[10]annulenen^[5] und die spektroskopischen Daten der Dimethylverbindung (4a)^[4] nahegelegt: Im ¹H-NMR-Spektrum von (4a) sind die Perimeterprotonen (δ =6.22, 6.11) gegenüber denen von (1)^[2c] um ca. 1 ppm abgeschirmt, und die ³J-Werte [$J(2,3)=9.78$, $J(3,4)=6.85$ Hz] ähneln den entsprechenden Konstanten im 1,3-Cyclohexadien-System^[6]. Im UV-Spektrum^[4] hat die Extinktion der für (1) charakteristischen langwelligen Bande bei 350 bis 400 nm^[2a, f] deutlich abgenommen [(1): $\epsilon(385)=135$ ^[2a]; (4a): $\epsilon(385)=39$, beide in Cyclohexan]^[7]. Durch ¹³C-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnten wir jetzt die Existenz fluktuierender Systeme vom Typ (4) \rightleftharpoons (5) sicherstellen^[8] (Tabelle 1, Abb. 1). Be-

reits die hohe Lage der C-1,6-Resonanz von (4a) bei 35°C [$\delta=81.7$ ppm; $\Delta\sigma=+32.9$ ppm im Vergleich zu (1)^[9]] läßt eine zeitliche Mittelwertbildung vermuten^[10]. Auch C-11 ist in (4a) mit $\delta=16.9$ ppm beträchtlich stärker abgeschirmt als in (1) ($\Delta\sigma=+17.9$ ppm), obwohl die Methylgruppen entschirrend wirken sollten, wie insbesondere die Daten der Systeme (6) und (7) nahelegen. Temperaturniedrigung führt zu einer Tieffeldverschiebung sowohl für die Absorption von C-1,6 als auch für die von C-11. Dies bedeutet übereinstimmend, daß die aromatische Struktur (4a) die stabilere ist. Erwartungsgemäß werden die Resonanzen der restlichen C-Atome, die in beiden Isomeren sp²-hybridisiert sind, nur geringfügig beeinflußt.

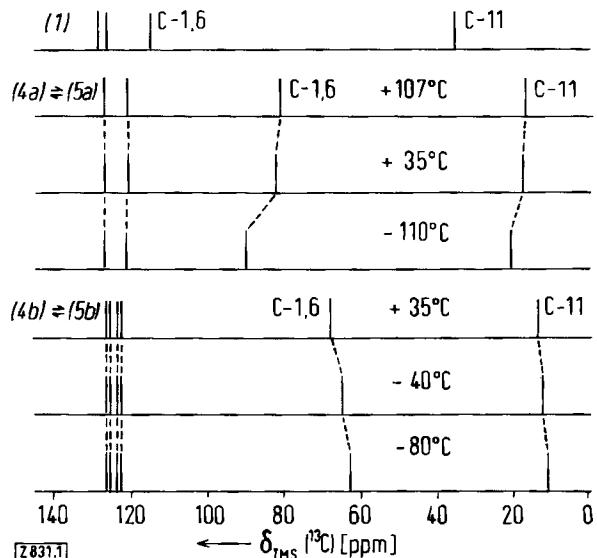


Abb. 1. Schematische Darstellung der ¹³C-NMR-Spektren von (1) und der fluktuierenden Systeme (4a) \rightleftharpoons (5a) und (4b) \rightleftharpoons (5b); innerer Standard Tetramethylsilan.

Eine noch deutlichere Abschirrmung erfahren C-1,6 und C-11 im 11-Cyan-11-methyl-1,6-methano-[10]annulen (4b) \rightleftharpoons (5b)^[12], bei dem die Resonanz von C-1,6 bereits jenseits des für sp²-hybridisierte C-Atome typischen Bereichs gefunden wird. Dies ist mit dem erwarteten Substituenteneffekt, den die Cyangruppe als π -Acceptor und Dreiringstabilisator^[9] auf die Valenztautomerie ausüben sollte, im Einklang. Beachtung verdient, daß der Temperatureffekt hier dem für das System (4a) \rightleftharpoons (5a) beobachteten entgegengesetzt ist. Demnach ist das Tetraen (5b) bereits stabiler als das [10]Annulen (4b). Die bisher höchste Lage der C-1,6-Resonanz fanden wir schließlich im 11-Benzyl-11-cyan-1,6-methano-[10]annulen (4c) \rightleftharpoons (5c)^[13].

Beim Stammsystem (1) ändern sich die ¹³C-Resonanzfrequenzen mit der Temperatur nur unwesentlich. Ähnlich wie beim Norcaradien-Cycloheptatrien-System muß man nach den Befunden an den substituierten Verbindungen jedoch auch hier annehmen, daß eine, wenn auch minimale, Gleichgewichtskonzentration an Valenztautomerem „Norcaradien“, d. h. an Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen (5), $R=R'=H$, vorliegt^[14].

Bisher gelang es nicht, die Geschwindigkeit der Valenztautomerie (4) \rightleftharpoons (5) soweit herabzusetzen, daß die Beobachtung der individuellen ¹³C-NMR-Spektren beider Isomeren möglich geworden wäre. Man darf daher annehmen, daß die Energiebarriere der Umlagerung extrem niedrig ist^[16]. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. H. Schmickler, Dr. W. Bremser, Dipl.-Chem. F. A. Straube und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 41, Zülpicher Straße 47

[**] Anwendungen der ¹³C-Resonanz-Spektroskopie, 6. Mitteilung.
5. Mitteilung: [11]. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.