

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

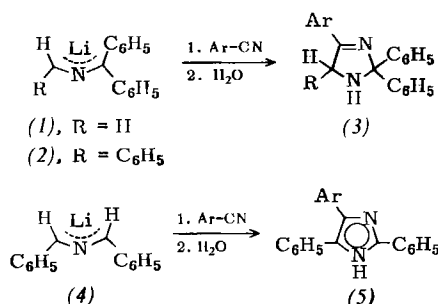
Eingegangen am 19. April 1973 [Z 828a]

- [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  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure [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).

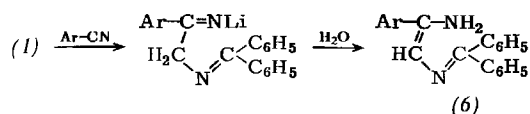
### 1,3-Anionische Cycloaddition von 2-Azaallyl-lithiumverbindungen an Nitrile<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Alfred Busch, Kai Habersaat und Edgar Köppelmann<sup>[\*]</sup>

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<sup>[3]</sup>, 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  $\alpha$ -Stellung unter gleichzeitigem Verbrauch der eingesetzten 2-Azaallyl-lithium-verbindung kommen.



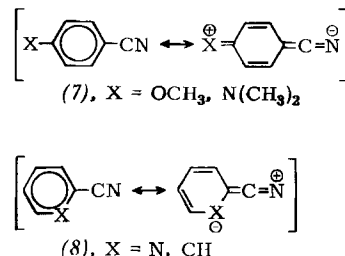
In zwei Fällen entstanden aus aromatischen Nitrilen offenkettige Produkte. Diese 4-Amino-2-azabutadiene, deren Enamin-Struktur (6) spektroskopisch gesichert ist, sind labile gelbrote Substanzen, die an der Luft innerhalb weniger Tage verharzen. Enamine dieser Art – unsubstituierte Aminogruppe und CC-Doppelbindung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



[\*] 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<sup>[5]</sup>. Diesen Lösungen ließ man unter Rühren bei  $-60^\circ\text{C}$  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 [ $^\circ\text{C}$ ]
(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  $20^\circ\text{C}$  gerührt.

[b] Nach Nitrilzugabe 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  und 3 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt.

[c] Nach Nitrilzugabe 20 h bei  $20^\circ\text{C}$  und 4 h bei  $60^\circ\text{C}$  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).

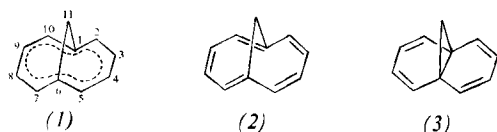
[5] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

## Ein Aromat-Olefin-Gleichgewicht:

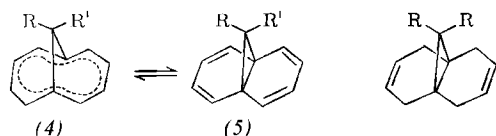
### 1,6-Methano-[10]annulen-Tricyclo[4.4.1.0<sup>1,6</sup>]-undeca-2,4,7,9-tetraen-Valenztautomerie<sup>[\*\*]</sup>

Von Harald Günther, Hans Schmickler, Wolfgang Bremser, Franz A. Straube und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Zahlreiche physikalische Untersuchungsmethoden haben übereinstimmend ergeben, daß 1,6-Methano-[10]annulen (1) ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronenzett besitzt<sup>[1,2]</sup>. 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<sup>[3]</sup> insbesondere (3) als „doppeltes Norcaradien“ eine attraktive valenztautomere 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<sup>[4]</sup>.



(4a)  $\rightleftharpoons$  (5a), R = R' = CH<sub>3</sub> (6), R = H  
(4b)  $\rightleftharpoons$  (5b), R = CH<sub>3</sub>, R' = CN (7), R = CH<sub>3</sub>  
(4c)  $\rightleftharpoons$  (5c), R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CN

Die zuletzt genannte Alternative wurde bisher besonders durch das Reaktionsverhalten von 11,11-disubstituierten 1,6-Methano-[10]annulen<sup>[5]</sup> und die spektroskopischen Daten der Dimethylverbindung (4a)<sup>[4]</sup> nahegelegt: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (4a) sind die Perimeterprotonen ( $\delta$  = 6.22, 6.11) gegenüber denen von (1)<sup>[2e]</sup> um ca. 1 ppm abgeschirmt, und die <sup>3</sup>J-Werte [ $J(2,3)$  = 9.78,  $J(3,4)$  = 6.85 Hz] ähneln den entsprechenden Konstanten im 1,3-Cyclohexadien-System<sup>[6]</sup>. Im UV-Spektrum<sup>[4]</sup> hat die Extinktion der für (1) charakteristischen langwelligen Bande bei 350 bis 400 nm<sup>[2a,7]</sup> deutlich abgenommen [(1):  $\epsilon(385)$  = 135<sup>[2a]</sup>; (4a):  $\epsilon(385)$  = 39, beide in Cyclohexan]<sup>[7]</sup>. Durch <sup>13</sup>C-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnten wir jetzt die Existenz fluktuierender Systeme vom Typ (4)  $\rightleftharpoons$  (5) sicherstellen<sup>[8]</sup> (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)<sup>[9]</sup>] läßt eine zeitliche Mittelwertbildung vermuten<sup>[10]</sup>. 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 entschirmend wirken sollten, wie insbesondere die Daten der Systeme (6) und (7) nahelegen. Temperaturerniedrigung 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 sp<sup>2</sup>-hybridisiert sind, nur geringfügig beeinflusst.

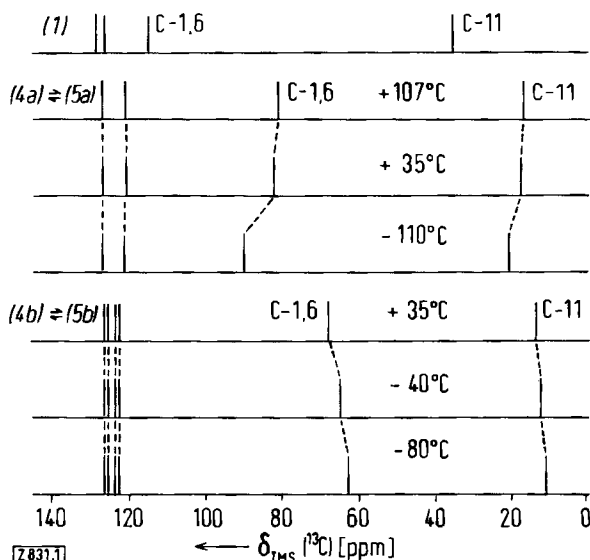


Abb. 1. Schematische Darstellung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (1) und der fluktuierenden Systeme (4a)  $\rightleftharpoons$  (5a) und (4b)  $\rightleftharpoons$  (5b); innerer Standard Tetramethylsilan.

Eine noch deutlichere Abschirmung erfahren C-1,6 und C-11 im 11-Cyan-11-methyl-1,6-methano-[10]annulen (4b)  $\rightleftharpoons$  (5b)<sup>[12]</sup>, bei dem die Resonanz von C-1,6 bereits jenseits des für sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome typischen Bereichs gefunden wird. Dies ist mit dem erwarteten Substituenteneffekt, den die Cyangruppe als  $\pi$ -Acceptor und Dreiringstabilisator<sup>[3]</sup> 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)<sup>[13]</sup>.

Beim Stammsystem (1) ändern sich die <sup>13</sup>C-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<sup>1,6</sup>]undeca-2,4,7,9-tetraen (5), R = R' = H, vorliegt<sup>[14]</sup>.

Bisher gelang es nicht, die Geschwindigkeit der Valenztautomerie (4)  $\rightleftharpoons$  (5) soweit herabzusetzen, daß die Beobachtung der individuellen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beider Isomere möglich geworden wäre. Man darf daher annehmen, daß die Energiebarriere der Umlagerung extrem niedrig ist<sup>[16]</sup>. 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, Zulpicher Straße 47

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