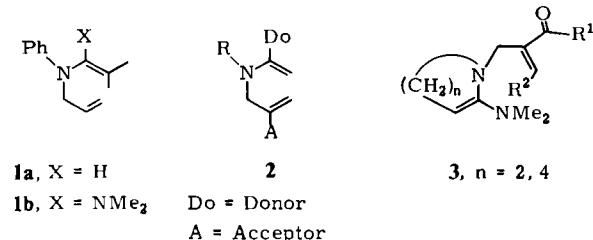


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Konkurrenz von Aza-Cope-Umlagerung und Aldoladdition\*\*

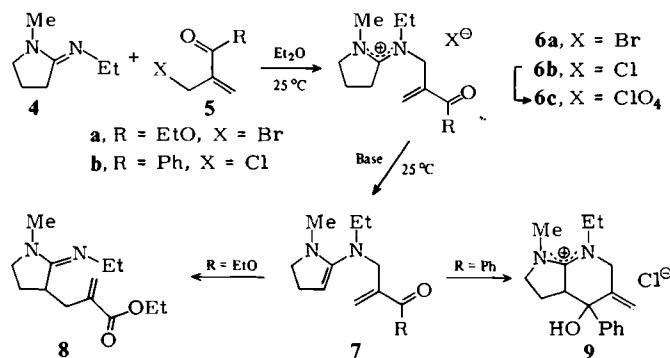
Von Rudolf Gompper\* und Bernhard Kohl

Aza-Cope-Umlagerungen<sup>[1]</sup> verlaufen im allgemeinen bei höheren Temperaturen als Oxa- und Thia-Cope-Umlagerungen. Lewis-Säuren wirken beschleunigend<sup>[2]</sup>. Die Dialkylaminogruppe, welche die Geschwindigkeit von Oxa-Cope-Umlagerungen steigert<sup>[3]</sup>, hat bei 1 einen retardierenden Effekt: 1a lagert sich bei 170°C (vgl. <sup>[2]</sup>), 1b erst bei 280°C um<sup>[4]</sup>. Aufgrund der Befunde bei polaren, zweistufigen Cope- und Thia-Cope-Umlagerungen<sup>[5]</sup> kann man aber erwarten, daß bei Donor-Acceptor-substituierten Verbindungen des Typs 2 die Umlagerung sehr schnell abläuft. Tatsächlich lagern sich die aus Amidiniumsalzen mit Natriumhydrid erzeugten Diene 3 schon bei Raumtemperatur und etwa 10<sup>6</sup>- bis 10<sup>8</sup>mal so schnell wie 1b um.



Aus 4 und 5 erhielten wir die hygrokopischen Amidiniumsalze 6 (6a: Ausb. 71%,  $F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ ; 6c: Ausb. 40%,  $F_p = 103\text{--}104^\circ\text{C}$ ). Setzt man 6a mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran um, so entsteht sehr schnell das Pyrrolidinimin-Derivat 8 (Ausb. 91%,  $K_p = 150^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$ ). Behandelt man aber 6b mit Ethyldiisopropylamin in Aceton, so resultiert in 79% Ausbeute das Pyrrolopyridin-Derivat 9 [ $F_p = 164\text{--}166^\circ\text{C}$ ; IR (KBr): 3165, 1668, 1513  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.46$  (t,  $J = 7.3\text{ Hz}$ ; 3H), 1.66–2.65 (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---N}$ ); 3.47 (s; 3H), 3.63–4.15 (m; 5H), 4.53 (s; 2H,  $\text{CH}_2\text{---NET}$ ), 4.75 (s; 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.20 (s; 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 6.45 (s; 1H, OH), 7.20–7.78 (m; 5H)]. Statt einer



Aza-Cope-Umlagerung wie bei 7a ist also bei 7b eine intramolekulare Aldoladdition eingetreten. Dieser Befund zeigt, daß Donor-Acceptor-Substituenten aufgrund ihrer Polarität direkt in das Reaktionsgeschehen einzugreifen vermögen. Aldolreaktionen und [3,3]sigmatrope Umlagerungen haben in Systemen wie 7 ähnliche Geschwindigkeiten; Orbitalsymmetrieffekte wirken hier nicht beschleunigend.

Eingegangen am 2. Januar 1980,  
in veränderter Fassung am 21. Januar 1982 [Z 8a]

[1] S. Solidon, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 978.

[2] R. K. Hill, H. N. Khatri, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4337.

[3] F. E. Ziegler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 227.

[4] J. Ficini, C. Barbara, *Tetrahedron Lett.* 1966, 6425.

[5] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 298, 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 299, 301.

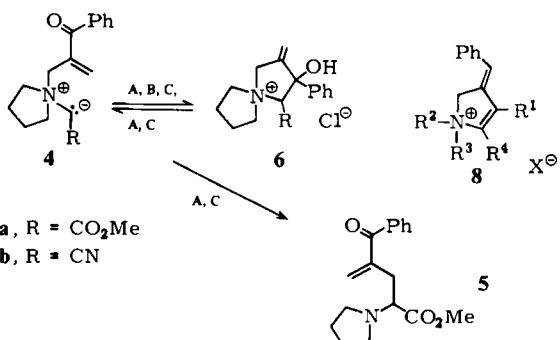
### Dipolare Zwischenstufen bei der [2,3]sigmatropen Umlagerung von Ammonio-methaniden\*\*

Von Rudolf Gompper\* und Bernhard Kohl

[2,3]Sigmatrope Umlagerungen laufen in der Regel schon bei tiefen Temperaturen schnell ab (vgl. <sup>[1]</sup>). Ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet man bei [3,3]sigmatropen Umlagerungen außer bei der anionischen Oxa-Cope-Umlagerung im allgemeinen erst dann, wenn Donor-Acceptor-Substituenten vorhanden sind; in solchen Fällen werden auch dipolare Zwischenstufen gefunden<sup>[2–4]</sup>, d. h. die Umlagerungen sind zweistufig. In das Donor-Acceptor-Schema sind auch die [2,3]sigmatropen Umlagerungen von Yliden einzuordnen, bei denen es sich um intramolekulare  $\text{S}_{\text{N}}^2$ -Reaktionen mit einem anionischen Nucleophil und einer kationischen nucleofugen Gruppe handelt. Man muß sich deshalb fragen, ob bei [2,3]sigmatropen Umlagerungen neben der Orbitalsymmetrie nicht Ladungseffekte eine größere Rolle spielen als bisher angenommen. Der Nachweis von dipolaren Zwischenprodukten würde beitragen, diese Frage zu klären.

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. B. Kohl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

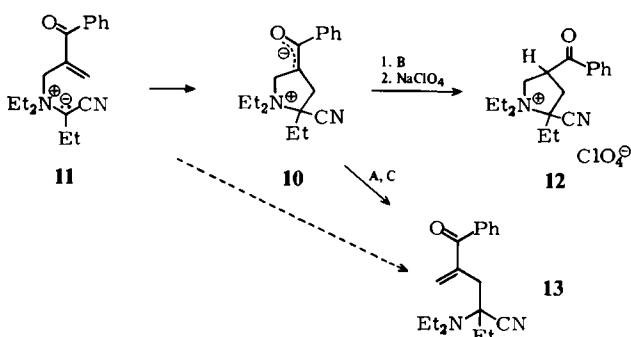
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



A: NaH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Δ; B: iPr<sub>2</sub>NEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -10 °C, 1 h; C: iPr<sub>2</sub>NEt, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 20 h.

Die Reaktionen der Ammonio-methanide **4** zeigen, daß bei tiefen Temperaturen statt einer [2,3]sigmatropen Umlagerung zu **5** eine intramolekulare Aldoladdition stattfindet, wobei **6** entsteht (**6a'**, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> statt Cl<sup>-</sup>: Fp = 214 °C). Aus anders substituierten Derivaten erhielten wir über die Stufe von **6** Verbindungen vom Typ **8**. Die Bildung von **6** ist der von **5** vorgelagert: Bei Raumtemperatur entsteht aus **4a** und ebenso aus **6a** nur **5** (Kp = 150 °C/0.01 mbar).

Die Umsetzung von  $\alpha$ -Diethylaminobutyronitril mit  $\alpha$ -Chlormethylacrylophenon bringt schließlich den Nachweis für dipolare Zwischenstufen bei [2,3]sigmatropen Umlagerungen. Erhitzen der Komponenten in Acetonitril in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin führt zum Umlagerungsprodukt **13**. Dieselbe Operation ohne Basezusatz ergibt das Pyrrolidiniumsalz **12**. Die Bildung von **12** und **13**



kann dadurch erklärt werden, daß sich das Ylid **11** nicht direkt in **13** umlagert, sondern sich in den Dipol **10** umwandelt, der dann, wenn kein Ethyldiisopropylamin anwesend ist, durch die im Reaktionsgemisch vorhandene Säure zu **12** protoniert wird. Daß **10** ein Zwischenprodukt auch bei der [2,3]sigmatropen Umlagerung von **11** in **13** ist, wird durch den Befund nahegelegt, daß **12** durch Ethyldiisopropylamin bei Raumtemperatur vollständig in **13** umgewandelt wird.

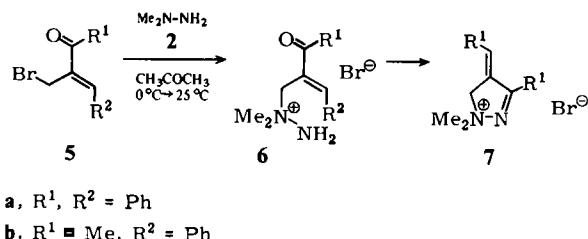
Eingegangen am 2. Januar 1980,  
in veränderter Fassung am 14. Januar 1982 [Z 8 b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 398-404

- [1] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 563.
- [2] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 299.
- [3] R. Gompper, W.-R. Ulrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 301.
- [4] R. Gompper, B. Kohl, *Tetrahedron Lett.* 1980, 907, 917.

## Zweistufige sigmatrope Umlagerung versus Aldoladdition von Ammonio-imiden\*

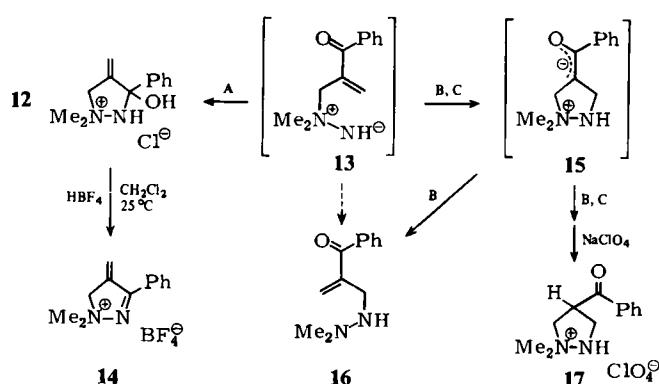
Von Rudolf Gompper\* und Bernhard Kohl

Aus 1,1-Dialkyl-1-allyl-hydraziniumsalzen durch Basen freigesetzte Ammonio-imide lagern sich schon bei Raumtemperatur rasch in 1,1-Dialkyl-2-allyl-hydrazine um<sup>[1,2]</sup>. Bei 1-Acyl-2-allyl-hydraziniumsalzen beobachtet man die [2,3]sigmatrope Umlagerung erst bei 130-150 °C<sup>[1,3]</sup>. Bei acceptorsubstituierten Ammonio-methaniden konkurrieren zweistufige [2,3]sigmatrope Umlagerung und intramolekulare Aldolreaktion<sup>[4]</sup>. Wie verhalten sich nun acceptorsubstituierte Ammonio-imide?



Das aus **5** und *N,N*-Dimethylhydrazin **2** entstehende **6** reagiert nicht unter [2,3]sigmatroper Umlagerung, sondern bildet unter intramolekularer Aldoladdition die 4-Benzyliden-pyrazoliniumsalze **7**. Bei der Umsetzung von **5a** in Ether kann neben **7a** auch **6a** (Zers. 191-192 °C) durch Umkristallisation abgetrennt und mit Ethyldiisopropylamin quantitativ in **7a** umgewandelt werden (Fp = 202 °C).

Das intermediäre Auftreten von dipolaren Zwischenprodukten **15** bei der [2,3]sigmatropen Umlagerung von Ammonio-imiden **13** wird durch den Verlauf der Umsetzung von  $\alpha$ -Chlormethyl-acrylophenon **10** mit **2** bewiesen. In Aceton entsteht das Hydroxypyrazolidiniumsalz **12** und



daraus mit Tetrafluoroborsäure das Methylenpyrazoliniumsalz **14** (Fp = 106 °C). Erhitzt man **10** mit **2** in Ether, so erhält man nach Aufarbeitung das Pyrazolidiniumsalz **17** (Fp = 164 °C). Seine Bildung läßt sich dadurch erklären, daß aus dem Ammonio-imid **13** der Dipol **15** hervorgeht, der protoniert wird. Bei Einwirkung von **2** auf **10** in Ether unter Zusatz von Ethyldiisopropylamin entsteht ein 2:3-Gemisch von **16** und **17**. Diese Befunde legen nahe, daß **15** ein gemeinsames Zwischenprodukt der Bildung von **16** und **17** ist. Da **17** nicht mit Ethyldiisopropylamin reagiert,

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. B. Kohl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.