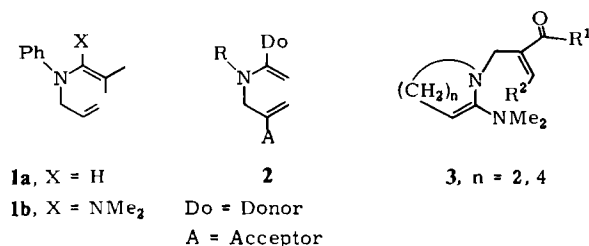


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche 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**

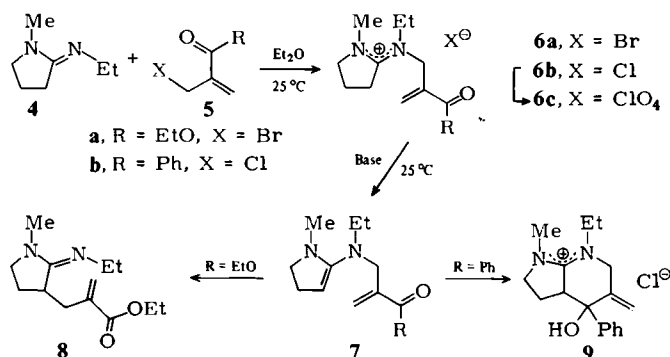
Von Rudolf Gompper* und Bernhard Kohl

Aza-Cope-Umlagerungen^[1] verlaufen im allgemeinen bei höheren Temperaturen als Oxa- und Thia-Cope-Umlagerungen. Lewis-Säuren wirken beschleunigend^[2]. Die Dialkylaminogruppe, welche die Geschwindigkeit von Oxa-Cope-Umlagerungen steigert^[3], hat bei 1 einen retardierenden Effekt: **1a** lagert sich bei 170°C (vgl. ^[2]), **1b** erst bei 280°C um^[4]. Aufgrund der Befunde bei polaren, zweistufigen Cope- und Thia-Cope-Umlagerungen^[5] 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 10⁶- bis 10⁸mal so schnell wie **1b** um.



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

NMR (CDCl₃): δ = 1.46 (t, J=7.3 Hz; 3 H), 1.66–2.65 (m; 2 H, CH₂—CH₂—N); 3.47 (s; 3 H), 3.63–4.15 (m; 5 H), 4.53 (s; 2 H, CH₂—NEt), 4.75 (s; 1 H, =CH₂), 5.20 (s; 1 H, =CH₂), 6.45 (s; 1 H, OH), 7.20–7.78 (m; 5 H)]. 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 eingzugreifen vermögen. Aldolreaktionen und [3,3]sigmatrope Umlagerungen haben in Systemen wie **7** ähnliche Geschwindigkeiten; Orbitalsymmetrieeffekte wirken hier nicht beschleunigend.

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

- [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

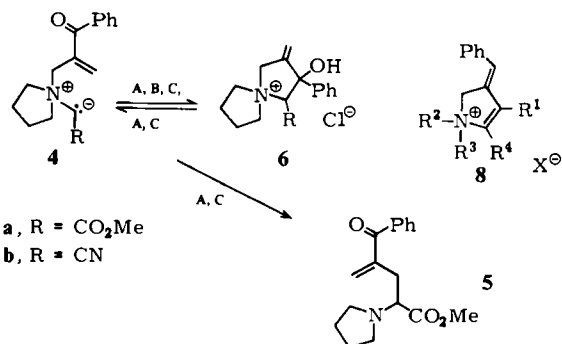
[2,3]Sigmatrope Umlagerungen laufen in der Regel schon bei tiefen Temperaturen schnell ab (vgl. ^[1]). Ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet man bei [3,3]sigmatropen Umlagerungen außer bei der anionischen Oxa-Cope-Umlagerung im allgemeinen erst dann, wenn Donor-Acceptor-Substituenten vorhanden sind; in solchen Fällen werden auch dipolare Zwischenstufen gefunden^[2–4], 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 S_N2'-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
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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

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

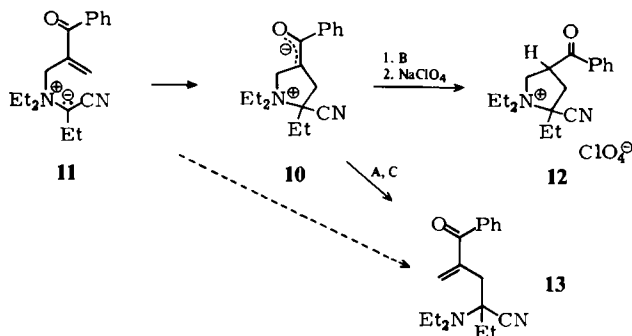
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



A: NaH, CH₂Cl₂, Δ; B: *i*Pr₂NEt, CH₂Cl₂, -10°C, 1 h; C: *i*Pr₂NEt, CH₂Cl₂, 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', ClO₄⁻ statt Cl⁻; 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 α-Diethylaminobutyronitril mit α-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



A: *i*Pr₂NEt, CH₃CN, Δ, 3 d; B: CH₃CN, Δ, 5 d; C: *i*Pr₂NEt, CH₂Cl₂, 25°C, 15 h.

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.

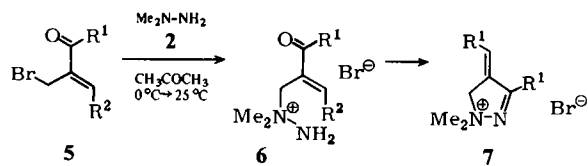
Eingegangen am 2. Januar 1980,
in veränderter Fassung am 14. Januar 1982 [Z 8 b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 398–404

- [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

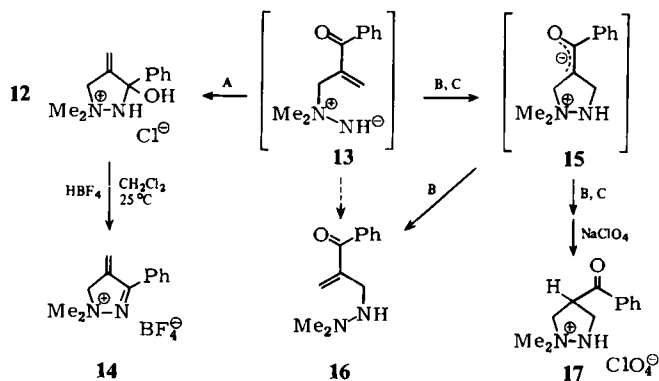
Aus 1,1-Dialkyl-1-allyl-hydraziniumsalzen durch Basen freigesetzte Ammonio-imide lagern sich schon bei Raumtemperatur rasch in 1,1-Dialkyl-2-allyl-hydrazine um^[1,2]. Bei 1-Acyl-2-allyl-hydraziniumsalzen beobachtet man die [2,3]sigmatrope Umlagerung erst bei 130–150°C^[1,3]. Bei acceptorsubstituierten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



- a, R¹, R² = Ph
b, R¹ = Me, R² = Ph

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-pyrazoliumsalze 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 α-Chlormethyl-acrylophenon 10 mit 2 bewiesen. In Aceton entsteht das Hydroxypyrazolidiniumsalz 12 und



A: Aceton, -10°C; B: *i*Pr₂NEt, Et₂O, 25°C; C: Et₂O, Δ.

daus mit Tetrafluoroborsäure das Methylene-pyrazoliumsalz 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.