

Zur Struktur von 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen

Gerhard Wolf und Ernst-Ulrich Würthwein*

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 23. August 1990

Key Words: 2-Azapentadienyllithium compounds / Structure in solution / Calculations, ab initio, MNDO

On the Structures of 2-Azapentadienyllithium Compounds

2-Azapentadienyllithium compounds **3–10** are easily accessible by deprotonation of *N*-allylimines **1,2** with lithium diisopropylamide. Their structures in THF solution at various temperatures are studied by means of ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. 1-Phenyl-substituted 2-aza-pentadienyllithium derivatives adopt *all-trans* W conformations, whereas 1-alkyl-substituted 2-azapentadienyllithium compounds show *s-cis*

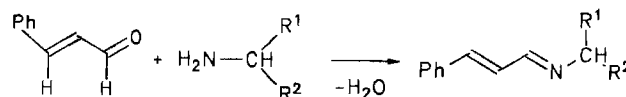
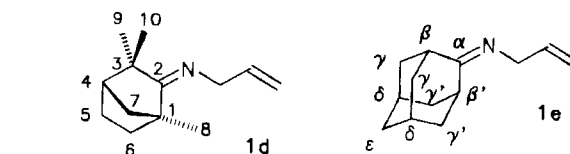
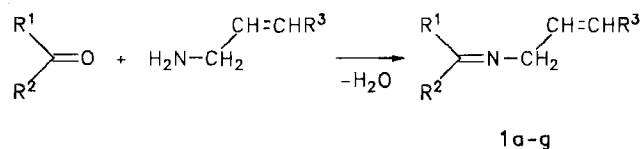
conformations (sickle shapes). ^{13}C shifts of the 2-azapentadienyl carbon atoms are discussed in terms of HOMO coefficients. The experimental structural results are compared with theoretical data obtained by MNDO and ab initio calculations for the corresponding anions. MNDO results are also given for monomeric 2-azapentadienyllithium conformers **13,14**.

Über 2-Azapentadienyl-Anionen bzw. über deren Metallverbindungen wurde bisher nur vereinzelt in der Literatur berichtet. Malhotra et al.¹⁾ stellten sie wohl als erste her und nutzten sie zur selektiven Reduktion α,β -ungesättigter Ketone. Breiteres Interesse fanden sie als Zwischenstufen bei der Umwandlung von *N*-Allyliminen in 2-Aza-1,3-pentadiene^{2,3)}, die ihrerseits für Diels-Alder-Reaktionen⁴⁾ Verwendung fanden. Hunter et al.⁵⁾ untersuchten die 1,5-elektrocyclischen Ringschlußreaktionen zu Pyrrolinen; Speckamp et al.⁶⁾ gelangten auf diese Weise in die Reihe der Indol-Alkaloide.

Systematische Untersuchungen zur Reaktivität und Anwendungsbreite dieser 2-Aza-pentadienyl-Verbindungen wurden bisher noch nicht durchgeführt. Ihre Lithium-Verbindungen haben sich in unseren Untersuchungen als leicht zugängliche, polynucleophile Reagentien für organische Synthesen erwiesen⁷⁾. In systematischen Studien haben wir ihre Regiochemie bei der Reaktion mit Aldehyden und Ketonen untersucht und Methoden zur gezielten Steuerung (3-versus 5-Angriff) aufgezeigt. Als Produkte der Umsetzung mit Elektrophilen wurden 3-substituierte 2-Aza-1,4-pentadiene sowie 5-substituierte 2-Aza-1,3-pentadiene erhalten, deren Konfiguration eindeutig ermittelt werden konnte^{7,8)}. In dieser Mitteilung berichten wir über direkte ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Tieftemperatur-Untersuchungen an Lösungen dieser metallorganischen Reagentien, die das Ziel haben, deren Vorzugskonformation zu ermitteln und sie mit der in den Abfangprodukten nachgewiesenen Stereochemie in Zusammenhang zu bringen.

2-Azapentadienyllithium-Verbindungen sind präparativ einfach zugänglich durch Deprotonierung von *N*-Allyliminen **1** oder von α,β -ungesättigten Iminen **2** mit starken Lithium-organischen Basen. Als beste Methode zur Darstellung der 2-Aza-1,4-pentadiene (*N*-Allylimine) **1a–e** ermittelten wir die Titan-tetrachlorid-unterstützte Kondensation⁹⁾ von Carbonylverbindungen mit entsprechenden Allylami-

nen; für die Synthese der Imine **1f–g** und **2a, b** erwies sich die Kondensation in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å) als optimal¹⁰⁾.



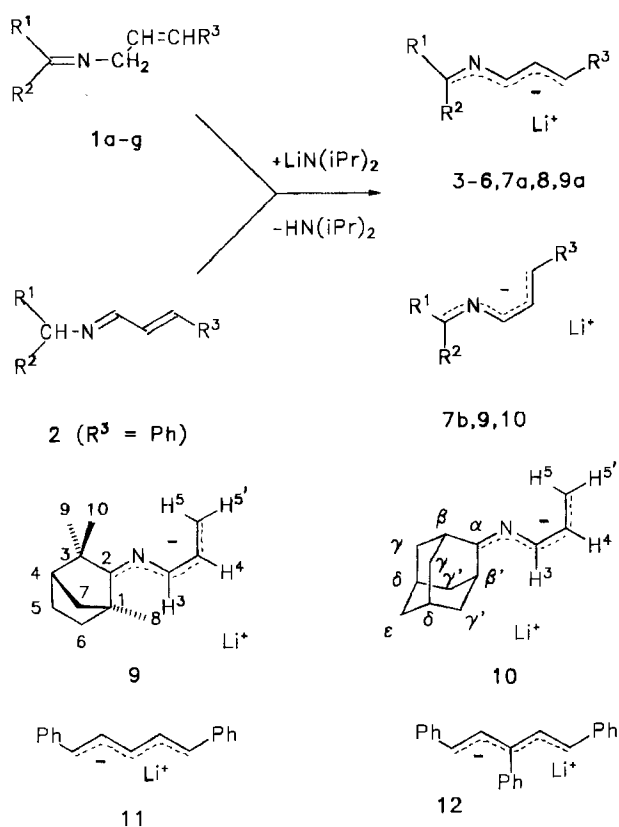
	R ¹	R ²	R ³
1a	Ph	H	H
b	Ph	Ph	H
c	Ph	CH ₃	H
d	—	Siehe Formel	—
e	—	Siehe Formel	—
f	Ph	H	Ph
g	<i>t</i> Bu	H	Ph

	R ¹	R ²
2a	Ph	H
b	Ph	Ph

Als Modellschubstanz für unsere Reaktivitätsstudien (Umsetzungen mit Halogeniden, Carbonylverbindungen und Epoxiden⁸⁾) haben wir vor allem 1-Phenyl-2-azapentadienyllithium **3** sowie 1,1-Diphenyl-2-azapentadienyllithium **4** ver-

wendet. Diese beiden Verbindungen wurden besonders sorgfältig NMR-spektroskopisch untersucht; darüber hinaus wurden auch Lösungen der Organolithiumverbindungen 5–10 vermessen.

Die metallorganischen Reagentien wurden direkt im NMR-Röhrchen mit Hilfe der Septum- und Kanülentechnik hergestellt. Dazu wurde zunächst festes Lithium-diisopropylamid (LDA) in 10proz. Überschuß durch Mischen von Diisopropylamin und *n*-Butyllithium und anschließendem Entfernen der flüchtigen Stoffe erzeugt und bei -70°C in deuteriertem THF gelöst. Bei dieser Temperatur wurde das zu deprotonierende Imin 1 oder 2, gelöst in deuteriertem THF, langsam zugegeben. Nach Temperatúrausgleich wurden die entstandenen gelben (bei Alkylsubstituenten) bis tiefroten (bei aromatischen Substituenten) Lösungen im Bereich von -70 bis $+60^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch vermessen.



	R ¹	R ²	R ³
3	Ph	H	H
4	Ph	Ph	H
5	Ph	H	Ph
6	Ph	Ph	Ph

	R ¹	R ²	R ³
7	<i>t</i> Bu	H	Ph
8	Ph	CH ₃	H
9	—	Siehe Formel	—
10	—	Siehe Formel	—

NMR-Spektren

Phenyl-substituierte 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen 3–8

Die Verbindungen 3 und 4 ergeben bei -40 bzw. -61°C (4, Abb. 1) einen einzigen scharfen Signalsatz, der mit dem

Vorliegen nur einer Konformation gedeutet wird (Tab. 1). Die Signale der Protonen an den ungeradzahigen Kohlenstoffatomen C-3 und C-5 findet man bei 4 bei $\delta = 7.03$, 3.76 und 3.95; das Signal für 4-H liegt bei $\delta = 6.46$. Aus den Kopplungskonstanten $^3J_{3,4}$ von 9.2–10.0 Hz geht im Vergleich mit Literaturdaten von Bates et al.¹¹⁾ bzw. Nakamura¹²⁾ hervor, daß sich die Kette N–C3–C4–C5 in der *E*-Konformation bezüglich C-3 und C-4 anordnet; aus NOE-Experimenten an 3 (Intensitätszunahme der Signale von 1- und 5-H) bei Einstrahlung in das 3-H-Signal kann abgeleitet werden, daß 3 ausschließlich die *all-trans*-Konformation (W-Form) bildet; die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von 4 legen auch hier die *all-trans*-Form nahe.

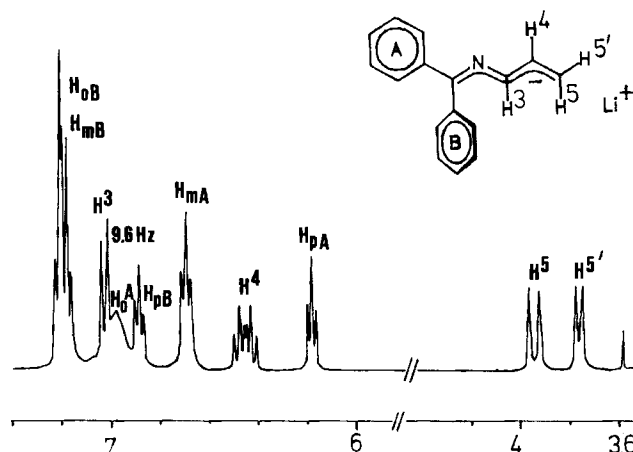


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 4, aufgenommen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -61°C und 400 MHz

Tab. 1. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen der Organolithium-Verbindungen 3–12 bei 360 MHz

Nr.	Temp. [°C]	1-H	3-H	4-H	5-H (trans)	5'-H (cis)	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{4,5'}$	Konf.
3 ^{a)}	-40	6.38	6.60	6.32	3.93	3.63	10.0	16.0	10.0	W
4 ^{a)}	-61	—	7.03	6.45	3.95	3.73	9.6	16.1	10.6	W
4 ^{b)}	-70	—	6.96	6.50	3.85	3.63	9.2	16.4	11.7	W
5	-70	6.71	6.60	6.80	5.09	—	10.0	14.3	—	W
6	-40	—	6.83	7.04	5.13	—	10.2	14.5	—	W
7a	-40	6.39	5.99	6.74	4.30	—	10.6	13.4	—	W
7b	-40	6.64	5.57	6.08	4.79	—	5.7	12.7	—	S
8	-70	—	6.26	6.41	3.99	3.63	10.6	16.1	10.3	W
9	-70	—	5.40	5.97	2.78	2.24	5.1	14.4	9.4	S
9a ^{b)}	-70	—	5.87	6.18	2.93	2.50	9.9	14.8	9.9	W
10	-70	—	5.21	5.95	2.78	2.24	4.7	?	9.9	S
11 ²⁰⁾	+38	5.20	≈7.0	4.81	≈7.0	5.20	—	—	—	W
12 ²¹⁾	+50	5.31	6.60	—	6.60	5.31	—	—	—	W

^{a)} 400 MHz. — ^{b)} Nach Zusatz von 2 Äquivalenten HMPA.

Auch die Signale der Phenylprotonen konnten eindeutig zugeordnet werden. Auffällig ist die Hochfeldverschiebung der Signale der *ortho*- und *para*-Protonen der Ringe A in 3 und 4. Offenbar erstreckt sich die Konjugation der negativen Gesamtladung bis in diese Ringe hinein. Bei -40°C (Verbindung 3) bzw. -61°C (4) sind die Signale der *ortho*-Pro-

tonen von Ring A jeweils verbreitert, was ein beginnendes Einfrieren der Rotation um die C-1 – Phenyl-Bindung anzeigt; bei noch tieferen Temperaturen werden unterschiedliche Signale für beide *ortho*-Protonen erwartet. Ring B von **4** zeigt hingegen nur eine geringe Aufspaltung in *o*-, *p*- und *m*-Protonen-Signale. Ähnlich wie in 1,1-Diphenyl-substituierten 2-Aza-allyl-Anionen¹³ muß sich dieser Ring aus sterischen Gründen fast senkrecht zur Azapentadienyl-Ebene einstellen und kann daher nur wenig zur Konjugation beitragen. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten aller untersuchten 2-Aza-pentadienyllithium-Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengetragen. Alle Substanzen sind im Bereich von –70 bis 0 °C konformationsstabil. Die Verbindungen **3–6** und **8** zeigen gleichermaßen ausschließlich das Vorliegen der gestreckten *all-trans*-W-Konformation; bei dem Alkyl-Phenyl-substituierten *tert*-Butylderivat **7** konnte auch ein sichelförmiges Konformer **7b** neben dem überwiegenden W-förmigen **7a** nachgewiesen werden (Mengenverhältnis **7a**:**7b** = 64:36). Die *all-trans*-Lithiumverbindung **8** entsteht bei der Deprotonierung von *N*-Allylacetophenon-imin (**1c**) neben *N*-Allyl-2-phenyl-1-azaallyllithium als Produkt der Deprotonierung an der Methylgruppe.

Verbindung **4** wurde auch in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) erzeugt. Tab. 1 zeigt, daß sich nur geringfügige Unterschiede in den chemischen Verschiebungen durch den Zusatz dieses Komplexbildungsmittels ergeben; offenbar findet keine Konformationsänderung statt. Auf die Regiochemie der Reaktionen mit elektrophilen Reagentien hat die Gegenwart von HMPA jedoch einen ausgeprägten Einfluß^{7,8)}. Über die Bindung zwischen 2-Azapentadienyl-Anion und dem Lithium-Ion kann aus diesen Spektren noch keine endgültige Aussage abgeleitet werden, doch scheinen hier keine engen Kontakt-Ionenpaare vorzuliegen¹⁴⁾; das deuten auch die nur geringfügigen Unterschiede an, die in den Regioselektivitäten beim Wechsel von **4** zur entsprechenden Kalium- oder Tetraalkylammonium-Verbindung (durch Fluorid-katalysierte Reaktion aus der entsprechenden Trimethylsilyl-Verbindung) gefunden werden. Andererseits beeinflußt z. B. HMPA die Regioselektivität der Reaktionen mit Elektrophilen deutlich (3-versus 5-Angriff)^{7,8)}. Hinweise auf langlebige Aggregate können den Spektren nicht entnommen werden.

Ein Vergleich des 1,5-Diphenyl-substituierten Systems **5** mit den Literaturwerten für vergleichbare Pentadienyl-Anionen (**11/12**) (Tab. 1) zeigt, daß ein Stickstoffatom in Position 2 des Pentadienylgerüsts wenig Einfluß auf die chemischen Verschiebungen der Protonen 4- und 5-H hat; lediglich die Signale der räumlich nahen Protonen 1- und 3-H werden im Azasystem stark zu tiefem Feld verschoben, wohl auf Grund des –I-Effektes des Stickstoffatoms.

Oberhalb von 0 °C ändern sich die Spektren drastisch und zeigen die Umwandlung der Titelverbindungen in 2-Pyrrolinyllithium-Verbindungen im Sinne einer 1,5-Elektrocyclisierung an (vgl. Lit.⁵⁾.

Abfangreaktionen der Verbindungen **3–7** in THF-Lösung mit Methanol, Chlortrimethylsilan und Carbonylverbindungen ergeben unterschiedliche Gemische aus 3- und 5-Angriffsprodukten; die aus den Angriffen in 5-Position ent-

stehenden 2-Aza-1,3-butadiene zeigen ausschließlich *E*-Konfiguration bezüglich C3–C4, wie sie auch in den Lithiumverbindungen vorliegt^{7,8)}.

1-Alkyl-substituierte 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen **7, 9, 10**

Neben den beschriebenen Phenyl-substituierten Verbindungen **3–8** wurden auch einige 1-Alkyl-substituierte Verbindungen **7, 9, 10** vermessen (die Alkyl-Phenyl-substituierte Substanz **7** gehört in beide Bereiche) (Tab. 1). Sowohl bei den chemischen Verschiebungen wie auch bei den Kopplungskonstanten treten deutliche Unterschiede zu den oben besprochenen Verbindungen **3–8** auf. Im Vergleich zu den Verschiebungen der W-förmigen Ionen **3–6, 7a** und **8** liegen die von **9** und **10** bei wesentlich höherem Feld; insbesondere die endständigen CH₂-Gruppen (C-5) von **9** und **10** fallen durch ihre Verschiebung nach $\delta = 2.2–2.8$ auf.

Für die Ermittlung der Vorzugskonformation ist wiederum die Kopplungskonstante ³J_{3,4} entscheidend. Für **7b, 9** und **10** ist sie mit 4.7–5.7 Hz wesentlich kleiner als für **3–6, 7a** und **8** und nur mit dem Vorliegen einer Z-Stellung der koppelnden Protonen vereinbar. Aus sterischen Gründen ist eine U-Konformation auszuschließen, so daß die beobachteten Meßwerte am besten mit dem Vorliegen der sterisch günstigeren der beiden möglichen Sichelkonformationen in **7, 9** und **10** gedeutet werden (die andere Sichelkonformation ist Z bezüglich Bindung N–C3 und E bezüglich C3–C4 konfiguriert und kommt daher nicht in Frage).

Die Hochfeldverschiebung der CH₂-Protonensignale läßt auf hohe Ladungsdichte an diesem Zentrum schließen; anders als bei den besser Resonanz-stabilisierten Phenylderivaten ist hier ein enger Kontakt zwischen CH₂ (Kohlenstoffatom C-5) und dem Lithium-Ion zu diskutieren, wobei die Sichelstruktur eine zusätzliche Koordination des Lithium-Ions durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff ermöglicht. Damit in Übereinstimmung ist die Beobachtung, daß ein HMPA-Zusatz bei der Darstellung von **9** im Gegensatz zu den Verbindungen **3–8** einen deutlichen Einfluß auf die Spektren hat. Neben einigen nicht zuzuordnenden Signalen und denen der Verbindung **9** findet man eindeutig auch die Verbindung **9a**, deren W-Konformation durch die ³J_{3,4}-Kopplungskonstante von 9.9 Hz belegt wird. Oberhalb von 0 °C tritt Zersetzung ein. Nach herrschender Meinung ist von HMPA eine besonders gute Lithiumsolvation zu erwarten, die in diesem Beispiel von einer Konformationsänderung zugunsten der thermodynamisch und sterisch günstigsten *all-trans*-Konformation begleitet wird; dabei wird die intramolekulare Solvation durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom durch HMPA-Solvation ersetzt. Das jetzt „nacktere“ Anion wird gleichzeitig reaktiver und zersetzlicher.

Ohne HMPA-Zusatz zeigt **9** bei Temperaturerhöhung ein erstaunliches konformatives Verhalten: bei ca. +10 °C koaleszieren die Signale für 5- und 5'-H, während sich das Signal von 4-H vereinfacht; das 3-H-Signal bleibt unverändert. Offenbar findet jetzt eine rasche Rotation um die C4–C5-Bindung statt, deren freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^\ddagger(283\text{ K}) = 13.1\text{ kcal/mol}$ abgeschätzt wird. Die Auf-

klärung der Bindungsverhältnisse zwischen C-5 und Lithium-Ion und die Rolle des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom muß tiefergehenden Studien vorbehalten bleiben.

Die Abfangversuche mit elektrophilen Reagentien (Methanol, Chlortrimethylsilan, Carbonylverbindungen) führen bei **9** und **10** zu unterschiedlichen Gemischen aus 3- und 5-Angriffsprodukt; in Abhängigkeit von Elektrophil und Temperatur treten die aus 5-Angriff entstehenden 2-Aza-1,3-butadiene als *E*- und *Z*-Isomere bezüglich Doppelbindung C3=C4 auf^{7,8)}, obwohl die 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen **9** und **10** wie gezeigt nur in der *Z*-Konfiguration bezüglich C3–C4 vorliegen. Offenbar ist noch während der Abfangreaktion eine Isomerisierung zur thermodynamisch günstigeren *E*-Konfiguration möglich.

¹³C-NMR-Spektren

Mit Hilfe der beschriebenen Septum- und Kanülentechnik war es uns auch möglich, reine, ausreichend konzentrierte Lösungen der Titelverbindungen für gut aufgelöste, aussagekräftige ¹³C-NMR-Spektren herzustellen. Die ¹³C-NMR-Spektren geben insbesondere Auskunft über die relative Ladungsverteilung¹⁵⁾ in den Organolithiumverbindungen und eignen sich zur Beobachtung spezifischer Substituenteneffekte.

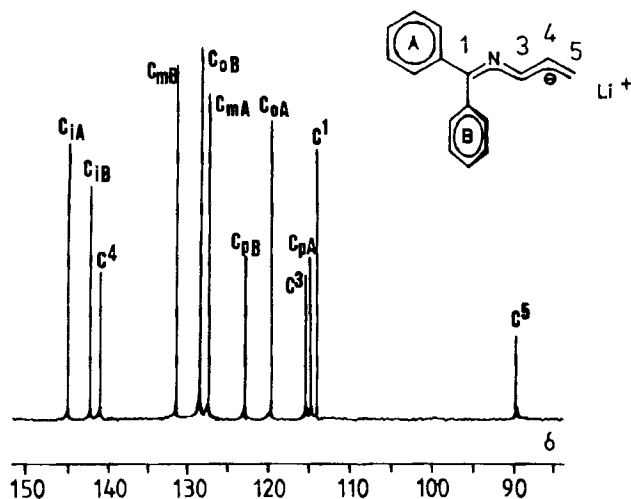


Abb. 2. ¹³C-NMR-Spektrum von **4**, aufgenommen in [D₈]THF bei –61 °C und 90.56 MHz

Entsprechend der Größe der HOMO-Koeffizienten im Pentadienyl-Anion und auch in den Aza-pentadienyl-Anionen findet man die Signale der Kohlenstoffatome in ungeradzahigen Positionen (1, 3 und 5) bei höherem Feld, während die der geradzahigen C-Atome (2 und 4) bei tieferem Feld auftreten (s. Tab. 2). Diese alternierende Ladungsverteilung läßt sich bis in die 1-Phenylsubstituenten (Verbindungen **3** und **4**) hin verfolgen. Bei **4** ist davon der vorzugsweise in der Ebene befindliche Phenylrest A wesentlich stärker betroffen als Ring B (Abb. 2), der nach den ¹H-NMR-Daten (s. oben) aus sterischen Gründen fast senkrecht zur Ebene des 2-Azapentadienyl-Gerüsts steht.

Tab. 2. ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der Pentadienyl-C-Atome der Verbindungen **3–12**

	Temp [°C]	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Konf.
3	–50	110.10	–	118.92	139.38	86.69	W
4	–61	114.34	–	115.47	141.21	89.74	W
5	–70	119.46	–	120.27	132.45	99.88	W
6	–40	122.99	–	116.73	133.77	103.27	W
7a	–30	136.88	–	113.37	132.38	83.11	W
7b	–30	154.90	–	90.31	124.62	55.70	S
8	–70	108.23	–	113.97	132.38	83.11	W
9	–70	146.46	–	93.65	136.00	53.33	S
10	–70	141.11	–	94.16	136.63	51.06	S
12 ²¹⁾ +32		101.3	132.3	102.8	132.3	101.3	W

Die Konformation der 2-Azapentadienyl-Einheit wirkt sich deutlich auf die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome aus. Die Aryl-substituierten Verbindungen **3–6**, **7a** und **8** zeigen wiederum ähnliche Verschiebungen (Tab. 2). Die Verbindungen mit nachgewiesener Sichelstruktur (**7b**, **9**, **10**) bilden eine zweite Gruppe und fallen insbesondere durch die enorme Hochfeldverschiebung der Signale für die Kohlenstoffatome C-3 und C-5 auf; Unterschiede an C-1 spiegeln die jeweiligen Substituenteneffekte wider. Eine getrennte Interpretation von Substituenten- und Struktureinflüssen gestatten die Spektren von Verbindung **7**, die als Gemisch aus *all-trans*-Form (W-Form **7a**) und als *s-cis*-Form (Sichel-Form **7b**) vorliegt: demnach wird beim Übergang von der W- zur Sichelform die Elektronendichte an Kohlenstoffatom C-1 deutlich erniedrigt (Tiefeldshift um ca. 18 ppm), während die Signale von C-3 und C-5 Hochfeldverschiebungen von 23 bzw. ca. 27 ppm erfahren. Diese Beobachtungen passen gut in das Bild der bevorzugten Koordination des Lithium-Ions in der Nähe von C-5 der Sichelform, wobei durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff die Atome C-1 und N an Elektronen verarmen.

Auch der Einfluß der Stickstoffstörung auf die Ladungsverteilung in Pentadienyl-Anionen läßt sich ¹³C-NMR-spektroskopisch abschätzen: der Vergleich von 2-Azapentadienyl-System **5** mit der ähnlich substituierten Pentadienyllithium-Verbindung **12** zeigt, daß die Signallagen C-4 und C-5 in beiden Systemen sehr ähnlich sind; ein mesomerer Effekt, ausgeübt vom Stickstoffatom, kann also nur klein sein. Dagegen sind die Signale der dem N-Atom benachbarten Kohlenstoffatome C-1 und C-3 um ca. 20 ppm tiefeldverschoben, ein deutlicher Hinweis auf den –I-Effekt des Stickstoffs.

Ab-initio- und MNDO-Berechnungen

Wenn man im Pentadienyl-Anion einzelne CH-Einheiten durch Stickstoffatome ersetzt, so lassen sich nach der Störungstheorie die entstehenden isomeren Monoazapentadienyl-Anionen prinzipiell in zwei Gruppen mit unterschiedlichem Energieinhalt einteilen: 1.) Energiearm sind diejenigen mit dem Stickstoffatom an einer ungeradzahigen Po-

Tab. 3. Relative ab-initio-MP2/6-31G*//6-31G*- und MNDO-Energien [kcal/mol] für verschiedene 2-Azapentadienyl-Anion-Konformere

	R = R' = H		R = Ph, R' = H	R = CH ₃ , R' = CH ₃
	MNDO	MP2/6-31G*	MNDO	MNDO
	0.00 ^{a)}	0.00 ^{b)}	0.00 ^{c)}	0.00 ^{d)}
	1.58	3.32	0.86	1.23
	1.79	4.38	1.95	4.65
	4.00	4.45	4.34	8.97

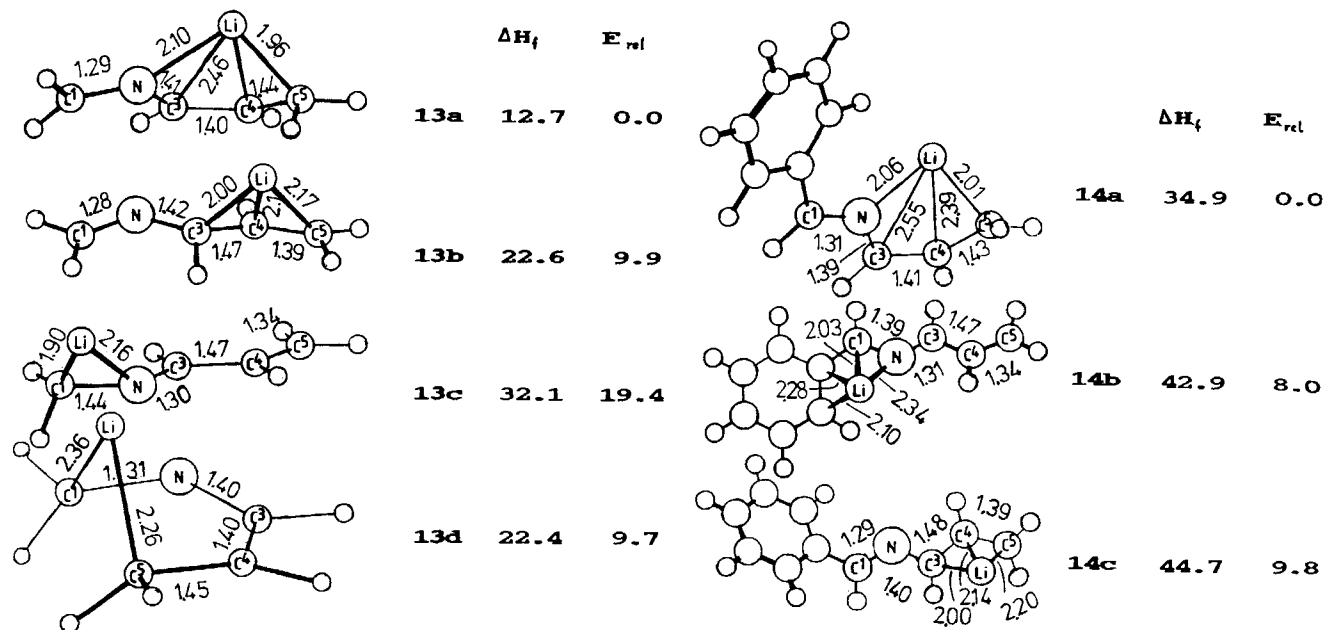
^{a)} $\Delta H_f = 26.93$ kcal/mol. — ^{b)} $E_{tot} = -209.98432$ a. u. — ^{c)} $\Delta H_f = 35.90$ kcal/mol. — ^{d)} $\Delta H_f = 4.94$ kcal/mol.

sition (1- und 3-Azapentadienyl-Anionen), wo der HOMO-Koeffizient im Pentadienyl-System groß ist, und 2.) energiereich ist das 2-Azapentadienyl-System, bei dem das Stickstoffatom dort positioniert ist, wo der Koeffizient im Pentadienyl-System verschwindend klein ist (Knotenebene). Demzufolge unterscheiden sich die Grundzustandsenergien der Aza-Systeme drastisch⁷⁾. Nach den Ergebnissen von MP2/6-31G*-ab-initio-Berechnungen¹⁶⁾ verursacht die Einführung eines Stickstoffatoms in die ungünstige 2-Position des Pentadienyl-Systems eine Destabilisierung um ca. 16.2 kcal/mol, verglichen mit der besten Struktur, dem 1-Azapentadienyl-Anion mit Z-ständiger NH-Gruppierung. Das 3-Azapentadienyl-Anion hat eine relative Energie von 3.1 kcal/mol. [Nach dieser rechnerischen Methode sind jeweils die *all-trans*-Formen (W-Konfigurationen) am günstigsten, gefolgt von Sichel- und U-Formen.] Dieser Störungseffekt

bewirkt also bei den hier zu besprechenden 2-Azapentadienyl-Systemen eine große Anhebung der Grundzustandsenergie, die synthetisch in Form gesteigerter Reaktivität genutzt werden kann.

Nach derselben Methode errechnet man für das experimentell in kondensierter Phase nicht zugängliche freie 2-Azapentadienyl-Anion als günstigstes Konformer die W-Form (Tab. 3), gefolgt von den fast energiegleichen beiden Sichel-Formen und der U-Form. Die semiempirische Methode MNDO¹⁷⁾ gibt qualitativ ein ähnliches Bild (Tab. 3). Sie gestattet auch die Berechnung Phenyl-substituierter Derivate. Tab. 3 zeigt, daß ein zusätzlicher Phenylsubstituent an der energetischen Reihenfolge wenig ändert; zwei Methylgruppen an Kohlenstoffatom C-1 ändern die energetische Reihenfolge ebenfalls nicht; höhere Energiedifferenzen werden durch abstoßende sterische Wechselwirkungen verursacht.

Dennoch stellen alle Berechnungen der freien Anionen nur eine ganz grobe Annäherung an die in Lösung vorliegenden Organolithium-Verbindungen dar. Den wahren Strukturen etwas näher kommen MNDO-Berechnungen¹⁸⁾ von entsprechenden monomeren Lithiumverbindungen (Abb. 3), obwohl immer noch die wichtigen Solvatations- und Aggregationsphänomene völlig ignoriert werden. Als energiegunstigste 2-Azapentadienyllithium-Struktur wird die η^4 -Sichel-Form **13a** erhalten, unterschiedlich überbrückte η^2 - und η^3 -W-Formen **13b** und **13c** sollten deutlich ungünstiger sein. 1,5-Überbrückung der U-Struktur **13d** ergibt eine ähnlich hohe Energie. Die Einbeziehung von Phenylgruppen in diese MNDO-Berechnungen ändert wenig bezüglich der Voraussage der günstigsten Struktur mit Sichelkonformation **14a**; interessant ist jedoch, daß nun ein nicht allzu energiereicheres neues Nebenminimum **14b** mit W-Konformation und η^4 -Koordination gefunden werden

Abb. 3. MNDO-Strukturen einiger 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen **13** und **14** mit berechneten Bildungsenthalpien und relativen Energien [kcal/mol]

konnte, das die Möglichkeit einer zusätzlichen Koordination des Lithium-Ions an die *ortho*-Position des Phenylrestes nutzt; dieser Strukturtyp ist für aromatische Lithiumverbindungen nicht ungewöhnlich¹⁹.

Möglicherweise beruht demnach die Strukturisomerie in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster (Alkyl- oder Arylgruppen an C-1) auf der Konkurrenz zwischen η^4 -Koordination an N, C-3, C-4 und C-5 bei den Alkylderivaten und ebenfalls η^4 -Koordination an N-, C-1, *ipso*-C und *ortho*-C bei den 1-Arylverbindungen.

Trotz ihrer angeführten Unzulänglichkeiten geben also die Berechnungen Hinweise auf die Ursache der NMR-spektroskopisch ermittelten Strukturisomerie. In allen berechneten Strukturen ist das Lithium-Ion noch stark unterkoordiniert; Lösungsmittel oder die Bildung von Aggregaten werden dem in Lösung gewiß abhelfen. Die Größe der dann entstehenden Einheiten und die Vielzahl der denkbaren Strukturen machen die rechnerische Simulation, zumindest auf dem semiempirischen MNDO-Niveau, gegenwärtig noch problematisch.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für wertvolle finanzielle Unterstützung. Frau Dipl.-Chem. B. Seitz führte im Rahmen ihrer Diplomarbeit wichtige erste Untersuchungen zur Struktur von 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen durch.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsschluss (Ar) in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Spektralphotometer Acculab 1, 3 und 8 der Fa. Beckman, Spektralphotometer 298 der Fa. Perkin-Elmer, FT-S-45 der Fa. Digilab. Kompensierte Lösungsmittelspektren wurden in abgeglichenen CaF₂-Küvetten gemessen. — ¹H-NMR: Jeol JNM-60-HL (60 MHz), Jeol PMX-60 (60 MHz), Jeol JNM-GX-400 (400 MHz), Bruker WM 300 (300 MHz), Bruker AM 360 (360 MHz), TMS intern oder extern ($\delta = 0.00$). — ¹³C-NMR: Jeol JNM-PS-100 (25.15 MHz), Jeol JNM-GX-400 (100.4 MHz), Bruker WM 300 (75.47 MHz), Bruker AM 360 (90.56 MHz), TMS intern oder extern ($\delta = 0.00$). Die Zuordnung der Multizipplitäten für die ¹³C-Signale wurde nach den INEPT- oder DEPT-Verfahren durchgeführt. Gated-Decoupling-NMR-Spektren für die anionischen Verbindungen wurden mit einer Decoupling-Power von 13 H (Bruker AM 360) durchgeführt. — Eindimensionale NOE-Spektren: Bruker-Software DISNMR 85 und 87, Gerät AM 360, T₁-Relaxationszeiten zwischen 4 und 6 s, Decoupling-Power zwischen 37 und 40 L. — Zweidimensionale NOESY-Spektren: Bruker Software DISNMR 85 und 87, Gerät AM 360, Pulswinkel: $p_1 = p_2 = p_3 = 90^\circ$ (14.8 μ s), T₁ = 4–6 s. — MS: Varian MAT CH-4, Varian MAT 311 A, Finnigan MAT 312. — Schmelzpunkte: unkorrigierte Werte, Gerät Fa. Reichert.

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der 2-Aza-1,4-pentadiene **1a–d** nach der Titanatetrachlorid-Methode^{9b}: In einem 500-ml-Rundkolben mit Stickstoff-Ansatz und Tropftrichter wird eine Lösung von 0.10 mol Aldehyd oder Keton in 200 ml Toluol bei 0°C mit 60.5 g (1.06 mol) Allylamin innerhalb von 30 min tropfenweise versetzt. Danach tropft man eine Lösung von 12.1 g (64 mmol) Titanatetrachlorid in 80 ml Toluol hinzu, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag (TiO₂) bildet und die Reaktionslösung sich tieferorange färbt. Es wird solange gerührt, bis die Lösung hellgelb ist. Man filtriert den gebildeten Niederschlag über Glaswolle und Seesand ab (D₃-Fritte), wäscht mit 50 ml Toluol nach, engt im Rotations-

verdampfer ein und destilliert im Hochvakuum. Die Produkte können bei 0°C über einen längeren Zeitraum gelagert werden.

(*E*)-1-Phenyl-2-aza-1,4-pentadien (**1a**): Aus 10.6 g (0.1 mol) Benzaldehyd; Reaktionszeit 24 h. Destillation mittels Mikrodestillationsapparatur ergibt 12.2 g (84%) **1a** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 45–47°C/0.05 Torr. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.18$ (dt, ³J = 5.7, ⁴J = 1.4 Hz, 2H, CH₂CH=CH₂), 5.08 (ddt, ³J_{cis} = 10.2, ²J = 1.6, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH₂CH=CH_{ir}), 5.16 (ddt, ³J_{ir} = 17.2, ²J = 1.6, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH₂CH=CH_{ir}), 6.0 (ddt, ³J_{ir} = 17.2, ³J_{cis} = 10.2, ³J = 5.7 Hz, 1H, CH₂CH=CH₂), 7.30–7.40 (m, 3H, arom. H), 7.65–7.70 (m, 2H, arom. H), 8.22 (s, 1H, PhCH=N). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 63.21$ (CH₂), 115.70 (CH=CH₂), 127.85, 128.28 (C_o, C_m), 130.38 (C_p), 135.00 (CH=CH₂), 135.93 (C_i), 161.56 (C=N). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹ (m), 3060 (m), 3020 (m) (CH arom.), 2880 (m), 2840 (m) (CH aliph.), 1645 (vs, C=N, C=C), 1580 (s), 1450 (s), 1375 (m), 1305 (s), 1290 (m), 1220 (m).

1,1-Diphenyl-2-aza-1,4-pentadien (**1b**): Aus 18.2 g (0.10 mol) Benzophenon; Reaktionszeit 48 h. Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur ergibt 19.6 (88.5%) **1b** als hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 97–100/0.05 Torr. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.95$ (dt, ³J = 5.3, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, CH₂CH=CH₂), 5.03 (ddt, ³J_{cis} = 10.2, ²J = 1.7, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH₂CH=CH_{ir}), 5.10 (ddt, ³J_{ir} = 17.2, ²J = 1.7, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, CH₂CH=CH_{ir}), 5.98 (ddt, ³J_{ir} = 17.2, ³J_{cis} = 10.2, ³J = 5.3 Hz, 1H, CH₂CH=CH₂), 7.05–7.60 (m, 10H, arom. H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.94$ (CH₂), 114.66 (CH=CH₂), 127.26, 127.66, 128.09 (C_o, C_m), 128.04 (C_p), 129.60 (C_p), 136.27 (CH=CH₂), 139.42 (2C_i), 168.31 (C=N). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070$ cm⁻¹ (m), 3050 (m), 3010 (w) (CH arom.), 2970 (w), 2880 (m) (CH aliph.), 1635 (m), 1620 (s) (C=N, C=C), 1590 (m), 1570 (m), 1485 (m), 1440 (s), 1410 (w), 1400 (w), 1310 (s), 1285 (vs), 1180 (m).

(*E*)-2-Phenyl-3-aza-2,5-hexadien (**E-1c**) und (*Z*)-2-Phenyl-3-aza-2,5-hexadien (**Z-1c**): Aus 12.0 g (0.10 mol) Acetophenon; Reaktionszeit 24 h. Destillation ergibt ein Isomerengemisch aus **E-1c** und **Z-1c**. Ausb. 12.8 g (80.5%), Sdp. 81–82°C/0.05 Torr. Isomerenverhältnis **E-1c**:**Z-1c** = 91.5:8.5. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹ (m), 3050 (m), 3010 (m) (CH arom.), 2980 (m), 2869 (m) (CH aliph.), 1625 (vs, C=N, C=C), 1570 (s), 1490 (m), 1440 (s), 1365 (s), 1280 (m).

E-1c: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.11$ (s, 3H, CH₃), 4.06 (d, ³J = 5.3 Hz, 2H, CH₂CH=), 5.03 (d, ³J_{cis} = 10.3 Hz, 1H, CH=HCH_{cis}), 5.14 (d, ³J_{ir} = 17.2 Hz, 1H, CH=HCH_{ir}), 6.00 (ddt, ³J_{ir} = 17.2, ³J_{cis} = 10.3, ³J = 5.3 Hz, 1H, CH₂CH=CH₂), 7.20–7.30 (m, 3H, arom. H), 7.65–7.70 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.41$ (CH₃), 54.46 (CH₂), 114.98 (CH=CH₂), 126.51, 128.10 (C_o, C_m), 129.40 (C_p), 135.94 (CH=CH₂), 141.01 (C_i), 166.02 (C=N).

Z-1c: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.22$ (s, 3H, CH₃), 3.75 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, CH₂CH=), 4.97 (d, ³J_{cis} = 10.5 Hz, 1H, CH=HCH_{cis}), 5.02 (d, ³J = ?, 1H, CH=HCH_{ir}), 5.86 (ddt, ³J_{ir} = 17.1, ³J_{cis} = 10.5, ³J = 4.9 Hz, 1H, CH₂CH=CH₂), 7.20–7.30 (m, 3H, arom. H), 7.65–7.70 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.42$ (CH₃), 55.87 (CH₂), 115.06 (CH=CH₂), 125.79, 128.37 (C_o, C_m), 128.16 (C_p), 136.00 (CH=CH₂), 141.01 (C_i), 166.02 (C=N).

2-Propenyl(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)amin (**1d**): Aus 15.2 g (0.10 mol) (1R)-(-)-Fenchon; Reaktionszeit 5 Tage; der Reaktionsverlauf wird am Verschwinden der Ketonbande im IR bei 1730 cm⁻¹ kontrolliert. Fraktionierende Destillation ergibt 15.7 g (82%) **1d** als farblose Flüssigkeit. Sdp. 75–76°C/4 Torr. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.11, 1.12, 1.17$ (3 s, 9H, 3 CH₃),

1.25–1.75 (m, $^3J = ?$, 7H, CH und CH₂ des Fenchyliden-Restes), 4.09 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 4.98 (d, $^3J_{cis} = 10.4$ Hz, 1H, CH=HCH_{cis}), 5.08 (d, $^3J_{tr} = 17.2$ Hz, 1H, CH=HCH_{tr}), 5.94 (ddt, $^3J_{tr} = 17.2$, $^3J_{cis} = 10.4$, $^3J = 5.2$ Hz, 1H, CH₂CH=CH₂). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 17.65 (C-8), 23.95, 24.64 (C-9, C-10), 25.18 (C-5), 33.74 (C-6), 42.22 (C-7), 44.10 (C-3), 49.79 (C-4), 52.59 (C-1), 53.07 (CH₂CH=), 114.16 (CH=CH₂), 137.02 (CH=CH₂), 184.84 (C=N). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 191 (12) [M⁺], 176 (15) [M⁺ – CH₃], 162 (9), 148 (19), 120 (22), 109 (46), 95 (82), 83 (76), 68 (73), 55 (100). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070$ cm⁻¹ (w, CH olef.), 2950 (vs), 2870 (s) (CH aliph.), 1680 (vs, C=N), 1640 (m, C=C), 1445 (m), 1425 (m), 1385 (m), 1370 (m).

C₁₃H₂₁N (191.3) Ber. C 81.62 H 11.06 N 7.32
Gef. C 81.63 H 11.02 N 7.81

Adamantyliden-2-propenylamin (1e): Aus 5.00 g (33.3 mmol) Adamantanon; Reaktionszeit 48 h. Fraktionierende Destillation ergibt 5.24 g (83%) **1e** als farblose Flüssigkeit. Sdp. 89–90°C/1.5 Torr. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–2.00 (m, 12H, Adamantyl-H), 2.50, 2.98 (2 s, b, 2H, Adamantyl-β-H, Adamantyl-β'-H), 3.92 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H, CH₂CH=), 5.01 (d, $^3J_{cis} = 10.3$ Hz, 1H, CH=HCH_{cis}), 5.07 (d, $^3J_{tr} = 17.2$ Hz, 1H, CH=HCH_{tr}), 5.91 (ddt, $^3J_{tr} = 17.2$, $^3J_{cis} = 10.3$, $^3J = 5.7$ Hz, 1H, CH₂CH=CH₂). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 26.83 (C-δ), 32.13 (C-β'), 35.55 (C-ε), 37.26, 38.22 (C-γ, C-γ'), 42.83 (C-β), 51.18 (CH₂CH=), 113.74 (CH=CH₂), 135.58 (CH=CH₂), 179.44 (C=N). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 189 (100) [M⁺], 188 (56) [M⁺ – H], 174 (27) [M⁺ – CH₃], 162 (29). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070$ cm⁻¹ (w, CH olef.), 3000 (w), 2970 (m), 2900 (vs), 2840 (vs) (CH aliph.), 1655 (vs, C=N), 1635 (s, C=C), 1445 (s), 1410 (m), 1350 (m), 1325 (m), 1305 (m), 1290 (m), 1100 (m), 1070 (s).

C₁₃H₁₉N (189.3) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40
Gef. C 82.31 H 10.09 N 7.99

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der 2-Aza-1,4-pentadiene 1f–g und der 2-Aza-2,4-pentadiene 2a, b nach der Molekularsiebmethode¹⁰: In einem ausgeheizten Rundkolben werden unter Argon 30 mmol Aldehyd in 30 ml Dichlormethan mit 20 g Molekularsieb (5 Å) versetzt. Unter langsamen Rühren tropft man eine Lösung von 30 mmol Amin in 20 ml Dichlormethan bei 0°C zu. Nach 12 h kann das Ende der Reaktion durch Verschwinden der Carbonyl-Bande im IR-Spektrum festgestellt werden. Das Molekularsieb wird abfiltriert, mit 10 ml Dichlormethan nachgewaschen, die Lösung im Rotationsverdampfer eingengt und nachfolgend destilliert oder umkristallisiert.

1,5-Diphenyl-2-aza-1,4-pentadien (1f): Aus 3.2 g (30 mmol) Benzaldehyd und 4.05 g (30 mmol) Cinnamylamin; nach Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur werden 4.8 g (73%) **1f** als hellgelbe Flüssigkeit erhalten, die bei ca. +10°C erstarrt; Sdp. 130–132°C/0.05 Torr. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.42 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 2H, CH₂CH=), 6.44 (dt, $^3J_{tr} = 15.9$, $^3J = 5.8$ Hz, 1H, CH₂CH=CHPh), 6.59 (d, $^3J_{tr} = 15.9$ Hz, 1H, CH=CHPh), 7.15–7.45 (m, 8H, arom. H), 7.75–7.80 (m, 2H, arom. H), 8.35 (s, 1H, PhCH=N). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 62.54 (CH₂), 126.03, 127.86, 128.19, 128.26, (C_o, C_m), 127.03, 127.25 (CH₂CH=CHPh), 130.38 (C_p), 130.84 (C_p), 135.88 (C_i), 136.82 (C_i), 161.57 (PhCH=N). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 221 (30) [M⁺], 220 (8) [M⁺ – H], 194 (9), 144 (7) [M⁺ – C₆H₅], 130 (7), 117 (100) [M⁺ – PhCH=CH₂], 91 (25) [PhCH₂⁺]. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹ (m), 3050 (m), 3010 (s) (CH arom.), 2840 (s, CH aliph.), 1635 (vs, C=N, C=C), 1590 (m), 1570 (s), 1485 (s), 1440 (s), 1370 (m), 1340 (m), 1300 (s), 1285 (m), 1210 (m).

C₁₆H₁₅N (221.3) Ber. C 86.84 H 6.83 N 6.33
Gef. C 86.87 H 6.89 N 6.63

1-tert-Butyl-5-phenyl-2-aza-1,4-pentadien (1g): Aus 2.60 g (30 mmol) Pivalinaldehyd und 4.05 g (30 mmol) Cinnamylamin. Nach Hochvakuum-Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur erhält man 3.70 g (61%) **1g** als hellgelbe Flüssigkeit; Sdp. 74–76°C/0.05 Torr. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 [s, 9H, C(CH₃)₃], 4.16 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 2H, CH₂CH=), 6.48 (d, $^3J_{tr} = 16.0$ Hz, 1H, CH=CH_{tr}Ph), 6.63 (dt, $^3J_{tr} = 16.0$, $^3J = 5.8$ Hz, 1H, CH₂CH=CHPh), 7.16–7.40 (m, 5H, arom. H), 7.60 (t, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH=NCH₂). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 26.73 [C(CH₃)₃], 36.03 [C(CH₃)₃], 62.43 (CH₂), 126.06, 128.23 (C_o, C_m), 127.00 (C_p), 127.80, 130.40 (CH=CHPh), 137.04 (C_i), 172.88 (CH=N). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 201 (12) [M⁺], 186 (4) [M⁺ – CH₃], 144 (30) [M⁺ – *t*Bu], 117 (100) [M⁺ – *t*BuCH=N]. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹ (w), 3050 (w), 3020 (m) (CH arom.), 2950 (vs), 2920 (s), 2890 (s), 2860 (s) (CH aliph.), 1660 (vs, C=N), 1650 (sh, C=C), 1595 (w), 1575 (w), 1490 (m), 1470 (m), 1445 (m), 1360 (s).

C₁₄H₁₉N (201.3) Ber. C 83.53 H 9.51 N 6.96
Gef. C 83.61 H 9.40 N 7.51

1,5-Diphenyl-2-aza-2,4-pentadien (2a): Aus 4.0 g (30 mmol) Zimtaldehyd und 3.2 g (30 mmol) Benzylamin erhält man nach Entfernen des Dichlormethans im Rotationsverdampfer ein gelbes Öl als Rohprodukt, das sich ohne Zersetzung nicht destillieren oder umkristallisieren läßt. Für weitere Umsetzungen ist dieses Rohprodukt **2a** genügend rein. Eine Lagerung bei –20°C ist notwendig, da sonst langsame Polymerisation eintritt. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.68 (s, 2H, PhCH₂N=), 6.91–7.00 (m, $^3J = ?$, 2H, =CHCH=CHPh), 7.20–7.35 (m, 8H, arom. H), 7.40–7.45 (m, 2H, arom. H), 8.10 (d, $^3J = 4.9$ Hz, N=CH–CH=). — ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 65.00 (CH₂), 126.79, 128.00, 128.93 (2 C_p + =CH–CH=CHPh), 127.01, 127.83, 128.32, 128.58 (C_o, C_m), 135.48 (C_i), 139.00 (C_i), 141.71 (N=CH–CH=CH), 163.13 (PhCH=N). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 221 (100) [M⁺], 220 (75) [M⁺ – H], 195 (50), 194 (33), 144 (10) [M⁺ – C₆H₅], 135 (15), 130 (30) [M⁺ – PhCH₂], 91 (85). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3050$ cm⁻¹ (m), 3010 (s) (CH arom.), 2920 (s, CH aliph.), 1620 (vs, C=N), 1605 (vs, C=C), 1575 (m), 1480 (s), 1440 (s), 1365 (m), 1335 (m), 1285 (m), 1250 (w), 1145 (s).

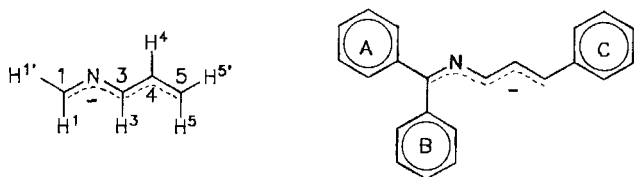
1,1,5-Triphenyl-2-aza-2,4-pentadien (2b): Aus 4.0 g (30 mmol) Zimtaldehyd und 5.5 g (30 mmol) Benzhydrylamin wird nach Entfernen des Dichlormethans im Rotationsverdampfer weißes Pulver erhalten. Umkristallisieren aus Ethanol ergibt farblose Nadeln; Schmp. 128–129°C [128°C (Ethanol)²²], Ausb. 7.7 g (86%). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.80 (s, 1H, Ph₂CH–N), 6.89–7.01 (m, $^3J = ?$, 2H, N=CHCH=CHPh), 7.20–7.42 (m, 15H, arom. H), 8.08 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 1H, N=CH–CH=). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 77.97 (Ph₂CHN), 126.85, 127.09, 127.52, 128.31, 128.63 (C_o, C_m, C_p), 128.08, 129.02 (C_p + N=CH–CH=), 135.49 (C_i), 142.17 (CH=CHPh), 143.52 (2 C_i), 162.59 (CH=N). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 297 (21) [M⁺], 296 (6) [M⁺ – H], 220 (5) [M⁺ – C₆H₅], 167 (100) [Ph₂CH⁺], 152 (28), 115 (35). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070$ cm⁻¹ (w), 3010 (w) (CH arom.), 1620 (vs, C=N), 1600 (s, C=C), 1590 (m), 1480 (m), 1440 (m), 1375 (w), 1145 (m).

Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2-Aza-pentadienyl-Anionen für NMR-Untersuchungen: Ein NMR-Rohr wird mit einem Septum und Parafilm verschlossen, über eine Kanüle dreimal i. Vak. ausgeheizt und mit Argon gespült. Im Argon-Gegenstrom gibt man mittels einer Spritze 44.8 µl (0.32 mmol) Diisopropylamin in das NMR-Rohr und fügt bei –20°C langsam 0.31 mmol Butyllithium (1.6 N Lösung in Hexan, 0.19 ml) zu. Die Lösung wird hierbei öfters

durchgeschüttelt, 30 min bei Raumtemp. belassen und zur Vollständigkeit der Basenbildung kurz in ein Ultraschallbad gehalten. Über eine Kanüle entfernt man vorsichtig i. Vak. das Hexan, wobei Lithiumdiisopropylamid (LDA) als weißes Pulver anfällt. Das gut getrocknete Pulver wird auf -78°C gekühlt und in 0.2 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst. In einem kleinen, ausgeheizten Spitzkolben löst man 0.28 mmol Imin **1** bzw. **2** in 0.3 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$. Diese Lösung tropft man nun mittels einer Spitze möglichst langsam zu der auf -78°C gekühlten LDA-Lösung im NMR-Rohr, wobei man durch Schütteln für gute Durchmischung der Lösungen sorgt. Das NMR-Rohr wird sorgfältig mit Parafilm verschlossen und die in situ erzeugten Lithium-Verbindungen bei variablen Temperaturen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen.

Numerierung am 2-Azapentadienyl-Gerüst und Bezeichnung der möglichen Phenyl-Substituenten:



(*E,E,E*)-1-Phenyl-2-azapentadienyllithium (**3**): Aus 0.39 mmol LDA und 45 mg (0.30 mmol) **1a**; rote Reaktionslösung. — ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -40°C): δ = 3.63 (d, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.0 Hz, 1H, 5'-H), 3.93 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 16.0 Hz, 1H, 5-H), 6.02 (t, 3J = 7.0 Hz, 1H, H_p), 6.32 (dt, $^3J_{\text{tr}}$ = 16.0, 3J = 10.0 Hz, 1H, 4-H), 6.38 (s, 1H, 1-H), 6.60 (d, 3J = 10.0 Hz, 1H, 3-H), 6.65 (t, 3J = 7.4 Hz, 2H, H_m), 6.90 (b, 2H, H_o). — ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 86.69 (t, 1J = 155.6 Hz, C-5), 110.10 (d, 1J = 152.6 Hz, C-1), 113.45 (d, 1J = 157.1 Hz, C_p), 117.18 (d, 1J = 154.1 Hz, C_o), 118.92 (d, 1J = 160.2 Hz, C-3), 119.98 (d, 1J = 154.1 Hz, C_o), 128.05, 128.25 (d, 1J = 154.1 Hz, 2 C_m), 139.38 (d, 1J = 141.9 Hz, C-4), 144.87 (s, C_i).

(*E,E*)-1,1-Diphenyl-2-azapentadienyllithium (**4**): Aus 0.23 mmol LDA und 50 mg (0.22 mmol) **1b**; tiefrote Reaktionslösung. — ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -61°C): δ = 3.73 (d, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.6 Hz, 1H, 5'-H), 3.95 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 16.1 Hz, 1H, 5-H), 6.18 (t, 3J = 7.0 Hz, 1H, H_p), 6.45 (m, 1H, 4-H), 6.70 (dd, 3J = 7.0, 3J = 7.6 Hz, 2H, H_m), 6.89 (t, 3J = 7.0 Hz, 1H, H_p), 6.98 (b, 2H, H_o), 7.03 (d, 3J = 9.6 Hz, 1H, 3-H), 7.16–7.23 (m, 4H, H_o , H_m). — ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -61°C): δ = 89.74 (t, 1J = 155.5 Hz, C-5), 114.34 (s, C-1), 115.09 (d, 1J = 149.6 Hz, C_{pA}), 115.47 (d, 1J = 152.6 Hz, C-3), 119.93 (d, 1J = 155.7 Hz, C_{oA}), 123.16 (d, 1J = 157.2 Hz, C_{pB}), 127.71 (d, 1J = 151.1 Hz, C_{mA}), 128.73 (d, 1J = 156.5 Hz, C_{oB}), 131.71 (d, 1J = 155.6 Hz, C_{mB}), 141.21 (d, 1J = 145.0 Hz, C-4), 142.48 (s, C_{iB}), 145.35 (s, C_{iA}). — Unter Zusatz von 2 Äquivalenten Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid: ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 3.63 (d, $^3J_{\text{cis}}$ = 11.7 Hz, 1H, 5'-H), 3.85 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 16.4 Hz, 1H, 5-H), 6.00 (t, 3J = 7.0 Hz, 1H, H_p), 6.50 (m, 1H, 4-H), 6.57 (m, 2H, H_m), 6.84 (t, 3J = 6.9 Hz, 1H, H_p), 6.96 (d, 3J = 9.2 Hz, 1H, 3-H), 7.13–7.20 (m, 6H, H_{oA} , H_{oB} , H_{mB}). — ^{13}C -NMR (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 87.86 (C-5), 113.20 (C-1), 113.32, 113.42 (C-3, C_{pA}), 118.98 (C_{oA}), 122.51 (C_{pB}), 127.35 (C_{mA}), 128.43 (C_{oB}), 132.24 (C_{mB}), 142.89 (C-4), 143.72 (C_{iB}), 145.87 (C_{iA}).

all-(*E*)-1,5-Diphenyl-2-azapentadienyllithium (**5**): Aus 0.11 mmol LDA und 20 mg (0.09 mmol) **1f**; tiefrot-blaue Reaktionslösung. Gleiche Lösung auch aus **2a**. — ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 5.09 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 14.3 Hz, 1H, 5-H), 6.28 (t, 2H, H_p , H_p), 6.60 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 10.0 Hz, 1H, 3-H), 6.71 (s, 1H, 1-H), 6.80 (m,

8H, H_{oA} , H_{mA} , H_{oC} , H_{mC}), 6.93 (dd, $^3J_{3,4}$ = 10.0, $^3J_{4,5}$ = 14.3 Hz, 1H, 4-H). — ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 99.88 (d, 1J = 149.6 Hz, C-5), 116.81 (d, 1J = 163.3 Hz, C_{pA} oder C_{pC}), 117.23 (d, 1J = 155.7 Hz, C_{pA} oder C_{pC}), 119.46 (d, 1J = 155.6 Hz, C-1), 120.27 (d, 1J = 146.4 Hz, C-3), 128.28 (d, 1J = 147.2 Hz, C_{mA} oder C_{mC}), 128.60 (d, 1J = 154.1 Hz, C_{mA} oder C_{mC}), 132.45 (d, 1J = 138.8 Hz, C-4), 144.08, 144.75 (2 s, C_{iA} , C_{iC}); C_{oA} und C_{oC} koaleszieren bei -70°C .

1,1,5-Triphenyl-2-azapentadienyllithium (**6**): Aus 0.15 mmol LDA und 29.7 mg (0.10 mmol) **2b**; tiefrot-blaue Reaktionslösung. — ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -40°C): δ = 5.13 (d, 3J = 14.5 Hz, 1H, 5-H), 6.35–6.45 (m, 2H, H_{pA} , H_{pC}), 6.75–6.85 (m, 6H, H_{mA} , H_{mC} , H_{oC}), 6.83 (d, 3J = 10.2 Hz, 1H, 3-H), 7.04 (dd, $^3J_{3,4}$ = 10.2, $^3J_{4,5}$ = 14.5 Hz, 1H, 4-H), 7.06 (m, 1H, H_{pB}), 7.16 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, H_{oA}), 7.18 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, H_{oB}), 7.28 (dd, 3J = 7.6, 3J = 8.5 Hz, 2H, H_{mB}). — ^{13}C -NMR (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -40°C): δ = 103.27 (d, 1J = 147.7 Hz, C-5), 116.73 (d, 1J = 151.4 Hz, C-3), 117.95 (d, 1J = 158.2 Hz, C_{pA} , C_{pC}), 121.86 (d, 1J = 155.7 Hz, C_{oA} , C_{oC}), 122.99 (s, C-1), 124.79 (d, 1J = 154.9 Hz, C_{pB}), 127.77 (d, 1J = 154.2 Hz, C_{oB}), 128.60 (d, 1J = 154.2 Hz, C_{mA} oder C_{mC}), 128.93 (d, 1J = 159.3, C_{mA} oder C_{mC}), 131.99 (d, 1J = 157.1 Hz, C_{mB}), 133.77 (d, 1J = 137.8 Hz, C-4), 142.08 (s, C_{iC}), 144.37, 144.82 (s, C_{iB} , C_{iA}).

(*E,E,E*)-1-tert-Butyl-5-phenyl-2-azapentadienyllithium (**7**): Aus 0.33 mmol LDA und 50.3 mg (0.25 mmol) **1g**; tiefrote Reaktionslösung. Neben (*E,E,E*)-**7a** bildet sich hierbei auch das (*E,E,Z,E*)-Isomer **7b**; **7a**: **7b** = 64:36 bei -40°C .

7a: ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): δ = 0.96 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.30 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 13.4 Hz, 1H, 5-H), 5.62 (t, 3J = 6.6 Hz, 1H, H_p), 5.99 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 10.6 Hz, 1H, 3-H), 6.39 (s, 1H, 1-H), 6.4–6.6 (m, 4H, H_o , H_m), 6.74 (dd, $^3J_{4,5}$ = 13.4, $^3J_{3,4}$ = 10.6 Hz, 1H, 4-H). — ^{13}C -NMR (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): δ = 29.75 [q, 1J = 124.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.37 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 83.11 (d, 1J = 145.2 Hz, C-5), 108.76 (d, 1J = 157.6 Hz, C_p), 113.37 (d, 1J = 149.7 Hz, C-3), 113.89 (d, 1J = 154.2 Hz, C_o), 120.35 (d, 1J = 154.2 Hz, C_i), 128.30 (d, 1J = 149.9 Hz, C_m), 132.38 (d, 1J = 135.3 Hz, C-4), 136.88 (d, 1J = 146.9 Hz, C-1), 147.51 (s, C_i).

7b: ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): δ = 0.95 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.79 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 12.7 Hz, 1H, 5-H), 5.57 (d, $^3J_{\text{cis}}$ = 5.7 Hz, 1H, 3-H), 5.82 (t, 3J = 6.6 Hz, 1H, H_p), 6.08 (dd, $^3J_{4,5}$ = 12.7, $^3J_{3,4}$ = 5.7 Hz, 4-H), 6.4–6.6 (m, 4H, H_o , H_m , verdeckt durch Isomer **7a**), 6.64 (s, 1H, 1-H). — ^{13}C -NMR (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): δ = 29.20 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.93 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 55.70 (d, 1J = 140.2 Hz, C-5), 90.31 (d, 1J = 150.3 Hz, C-3), 107.10 (d, C_p), 124.62 (d, 1J = 155.8 Hz, C-4), 149.74 (s, C_i), 154.90 (d, 1J = 152.9 Hz, C-1), C_o und C_m nicht zuzuordnen (Koaleszenz?).

1-Methyl-1-phenyl-2-azapentadienyllithium (**8**): Aus 0.26 mmol LDA und 30 mg (0.19 mmol) *E/Z*-**1c**. Neben **8** bildet sich hierbei auch 2-Phenyl-1-(2-propenyl)-1-azaallyllithium im Verhältnis 60:40; rote Reaktionslösung. — ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 1.82 (s, 3H, CH_3), 3.63 (d, $^3J_{\text{cis}}$ = 10.3 Hz, 1H, 5'-H), 3.99 (d, $^3J_{\text{tr}}$ = 16.1 Hz, 1H, 5-H), 6.13 (t, 3J = 7.0 Hz, 1H, H_p), 6.26 (d, 3J = 9.6 Hz, 1H, 3-H), 6.41 (m, 1H, 4-H), 6.61 (d, 1H, H_o), 6.74 (t, 3J = 7.4 Hz, 2H, H_m), 7.32 (d, 1H, H_o). — ^{13}C -NMR (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): δ = 13.80 (q, 1J = 122.8 Hz, CH_3), 86.73 (t, 1J = 153.0 Hz, C-5), 108.23 (s, C-1), 113.97 (d, 1J = 162.0 Hz, C-3), 114.20 (d, 1J = 162.0 Hz, C_p), 118.02 (d, 1J = 159.8 Hz, C_o), 119.80 (d, 1J = 162.5 Hz, C_o), 127.58 (d, C_m), 128.30 (d, 1J = 153.2 Hz, C_m), 140.89 (d, 1J = 145.7 Hz, C-4), 145.1 (s, C_i).

(3-Lithio-1-propenyl)(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-amin (**9**): Aus 0.17 mmol LDA und 29.6 mg (0.15 mmol) **1d**. Gelbe Reaktionslösung. Koaleszenzpunkt für Rotation um $\text{CH}-\text{CH}_2$ -

Bindung des 1-Azapentadienylteils bei $+10^{\circ}\text{C}$; $\Delta G^{\ddagger}(+10^{\circ}\text{C}) = 13.11 \text{ kcal/mol}$. — $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): $\delta = 0.8-1.8$ (m, 16H, Fenchyl-H, z. T. überlagert von Diisopropylamin), 2.24 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 9.4$, $^2J_{\text{gem}} = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 2.78 (dd, $^3J_{\text{tr}} = 14.4$, $^2J_{\text{gem}} = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 5.40 (d, $^3J_{3,4} = 5.1 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 5.97 (ddd, $^1J_{\text{tr}} = 14.4$, $^3J_{\text{cis}} = 9.4$, $^3J_{3,4} = 5.1 \text{ Hz}$, 1H, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): $\delta = 18.93$ (q, $^1J = 124.2 \text{ Hz}$, C-8), 22.15 (q, $^1J = 120.0 \text{ Hz}$, C-9 oder -10), 22.81 (q, $^1J = 125.4 \text{ Hz}$, C-9 oder -10), 26.49 (t, C-5), 36.60 (t, $^1J = 130.7 \text{ Hz}$, C-6), 43.81 (t, $^1J = 133.5 \text{ Hz}$, C-7), 43.95 (s, C-3), 51.13 (d, $^1J = 153.2 \text{ Hz}$, C-4), 51.62 (s, C-1), 53.33 (t, $^1J = 150.1 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 93.65 (d, $^1J = 163.8 \text{ Hz}$, NCH), 136.00 (d, $^1J = 138.8 \text{ Hz}$, C= CH_2), 146.46 (s, C-2). — Unter Zusatz von 2 Äquivalenten Hexamethylphosphorsäuretriämid: $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): **9** (Sichel-Form): $\delta = 0.8-1.8$ (m, 16H, Fenchyl-H, überlagert von **9** (W-Form)), 2.15 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.4 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 2.68 (d, $^3J_{\text{tr}} = 14.5 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 5.37 (d, $^3J_{\text{cis}} = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 5.90 (m, 1H, 4-H). — **9** (W-Form): $\delta = 0.8-1.8$ (m, 16H, Fenchyl-H, überlagert von Sichel-**9**), 2.50 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 9.9$, $^2J_{\text{gem}} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 2.93 (dd, $^3J_{\text{tr}} = 14.8$, $^2J_{\text{gem}} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 5.87 (d, $^3J_{\text{tr}} = 9.9 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.18 (ddd, $^3J_{\text{tr}} = 14.8$, $^3J_{\text{cis}} = 9.9$, $^3J_{\text{tr}} = 9.9 \text{ Hz}$, 1H, 4-H).

Adamantyliden(3-lithio-1-propenyl)amin (10): Aus 0.17 mmol LDA und 28.4 mg (0.15 mmol) **1e**. Die Temperatur darf -60°C nicht überschreiten, da Zersetzung eintritt. Gelbe Reaktionslösung. — $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): $\delta = 1.6-1.9$ (m, 12H, Ad-H), 2.15 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.9 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 2.32, 3.01 (m, 2H, Ad- β,β' -H), 2.60 (b, 1H, 5-H), 5.21 (d, $^3J_{3,4} = 4.7 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 5.95 (m, 1H, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -70°C): $\delta = 29.73$ (d, C- δ,δ'), 31.47 (d, C- β'), 37.89 (t), 38.02 (t), 40.14 (C- ϵ , C- γ,γ'), 50.36 (d, C- β), 51.06 (t, C-5), 94.16 (d, C-3), 136.63 (d, C-4), 141.11 (s, C-1).

CAS-Registry-Nummern

1a: 68003-55-4 / **1b**: 51411-28-0 / (*E*)-**1c**: 87869-51-0 / (*Z*)-**1c**: 130575-63-2 / **1d**: 130575-64-3 / **1e**: 130575-65-4 / **1f**: 130575-66-5 / **1g**: 130575-67-6 / **2a**: 60293-41-6 / **2b**: 108606-85-5 / **3** (\equiv **14**): 130575-68-7 / **4**: 120235-40-7 / **5**: 130575-69-8 / **6**: 130575-70-1 / **7**: 130575-71-2 / **8**: 130575-72-3 / **9**: 130575-73-4 / **10**: 130611-31-3 / **13**: 130575-74-5 / $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}(\text{Li})\text{CH}=\text{CH}_2$: 130575-75-6 /

Benzaldehyd: 100-52-7 / Benzophenon: 119-61-9 / Acetophenon: 98-86-2 / (1*R*)-(-)-Fenchon: 7787-20-4 / Adamantanon: 700-58-3 / Pivalinaldehyd: 630-19-3 / Zimtaldehyd: 104-55-2 / Allylamin: 107-11-9 / Cinnamylamin: 4360-51-4 / Benzylamin: 100-46-9 / Benzhydrylamin: 91-00-9

- ¹⁾ S. K. Malhotra, D. F. Moakley, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2794.
- ²⁾ P. A. Wender, M. A. Eissenstadt, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 292; P. A. Wender, J. M. Schaus, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 782.
- ³⁾ S.-F. Chen, P. S. Mariano, *Tetrahedron Lett.* **26** (1986) 47; S.-F. Chen, P. S. Mariano, *Tetrahedron* **44** (1988) 7013.
- ⁴⁾ D. L. Boger, *Tetrahedron* **39** (1983) 2869; D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego 1987.
- ⁵⁾ D. H. Hunter, R. P. Steiner, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 355; D. H. Hunter, S. K. Sim, R. P. Steiner, *ibid.* **55** (1977) 1229.
- ⁶⁾ W. N. Speckamp, S. J. Veenstra, J. Dijkink, R. Fortgens, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4643, 4645; J. Dijkink, J. N. Zonjee, B. S. de Jong, W. N. Speckamp, *Heterocycles* **20** (1983) 1255.
- ⁷⁾ G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3647.
- ⁸⁾ G. Wolf, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1989.
- ⁹⁾ I. Moretti, G. Torre, *Synthesis* **1970** 141.
- ¹⁰⁾ K. Taguchi, F. Westheimer, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1570.
- ¹¹⁾ R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 205.
- ¹²⁾ H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 1481.
- ¹³⁾ G. Wolf, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1985.
- ¹⁴⁾ J. Smid, *Angew. Chem.* **84** (1972) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 112; H. M. Parkes, R. N. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 1137.
- ¹⁵⁾ R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. D. Forsythe, D. A. McCombs, A. S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 926.
- ¹⁶⁾ GAUSSIAN 82, J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, Carnegie Mellon University.
- ¹⁷⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.
- ¹⁸⁾ MNDO-Li-Parameter: aus W. Thiel, MNDOC, QCPE No. 438 (1982).
- ¹⁹⁾ W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- ²⁰⁾ S. Brenner, J. Klein, *Isr. J. Chem.* **7** (1969) 735.
- ²¹⁾ D. H. Hunter, R. E. Klinck, R. P. Steiner, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 1464.
- ²²⁾ A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26** (1893) 2162.

[283/90]