

Zur Struktur von 1-Azapentadienyllithium-Verbindungen

Gerhard Wolf und Ernst-Ulrich Würthwein*

Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 17. September 1990

Key Words: 1-Azapentadienyllithium compounds / Structure in solution / Calculations, ab initio, MNDO

On the Structures of 1-Azapentadienyllithium Compounds

1-Azapentadienyllithium compounds **2–6** have been prepared by deprotonation of the α,β -unsaturated imines **1** with lithium diisopropylamide. Their structures in THF solution at various temperatures have been studied by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. All *N*-alkyl-substituted derivatives **2–5** adopt *W* conformations of the 1-azapentadienyl unit. The *N*-*tert*-butyl-substituted compound **2** shows an (*E*)-configured $\text{N}=\text{C}$ -bond, whereas compounds **3–5** prefer (*Z*)- $\text{N}=\text{C}$ configura-

tions. According to NOE experiments, the triphenyl system **6** has a U-shape structure, probably because of steric interactions of the phenyl substituents. ^{13}C -shifts of the 1-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 1-azapentadienyllithium conformers **11**.

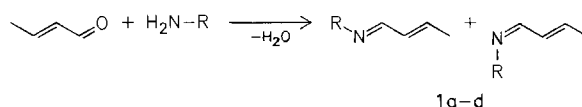
Struktur und Elektronenverteilung von Pentadienyl-Lithium-Verbindungen¹⁾ wurden in der Vergangenheit häufig im Hinblick auf die Reaktivität dieser ambidenten Nucleophile untersucht. Im Rahmen einer größeren systematischen Studie beschäftigen wir uns mit den strukturellen und synthetischen Eigenschaften Aza-substituierter Pentadienyl-Metallverbindungen, nämlich mit dem 1-Aza-, 2-Aza-^{2,3)} und dem 3-Azapentadienyl-System⁴⁾. In diesem Bericht wollen wir unsere Ergebnisse zur Strukturchemie der 1-Azapentadienyllithium-Verbindungen mitteilen. Diese Daten sollen die Basis zum Verständnis der Regioselektivität der Umsetzungen dieser Verbindungen mit bifunktionellen Elektrophilen bilden, über die wir gesondert berichten wollen⁵⁾.

Die Titelverbindungen werden gelegentlich in der Literatur erwähnt. Zuerst optimierten Stork und Benaim⁶⁾, später auch Schlesinger et al.⁷⁾ die Bedingungen für den selektiven Monoangriff in α -Stellung. Oppolzer et al.⁸⁾ setzten mit Acylierungsmitteln um und gelangten durch *N*-Acylierung zu *N*-Acy-1-amino-1,3-butadienen. Takabe et al.⁹⁾ untersuchten die Regioselektivität bei der Umsetzung mit Oxiranen; sie erhielten funktionalisierte Tetrahydrofuran-Derivate. Mit Alkylierungsmitteln fanden sie α -mono-, α -di- und γ -Angriffsprodukte in Gemischen mit wechselnden Zusammensetzungen¹⁰⁾. Cycloaddition mit Nitrilen ergab Pyridin-Derivate¹¹⁾. Vedejs et al.¹²⁾ erhielten bei der Alkylierung der vom Tiglinaldehyd abgeleiteten Iminolithium-Verbindung wechselnde Ausbeuten an α - und γ -Produkt.

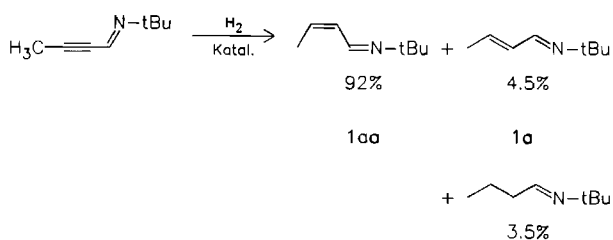
Darstellung der 1-Azapentadienyllithium-Verbindungen

1-Azapentadienyllithium-Verbindungen werden durch Deprotonierung von in γ -Stellung CH-aciden α,β -ungesättigten Iminen **1** mit Amidbasen hergestellt. Diese Imine **1** sind ihrerseits durch Kondensation entsprechender primärer Amine mit Crotonaldehyd (2-Butenal) in Anwesenheit von Molekularsieb oder festem Kaliumhydroxid zugänglich. Günstiger als die Verwendung von Crotonaldehyd (2-Bu-

tenal) wäre die Verwendung des nicht konjugierten 3-Butenals, da hier ein acideres β,γ -ungesättigtes Imin entstehen könnte. 3-Butenal ist jedoch (im Gegensatz zu Literaturhinweisen¹³⁾ offenbar sehr instabil und präparativ nicht zugänglich.

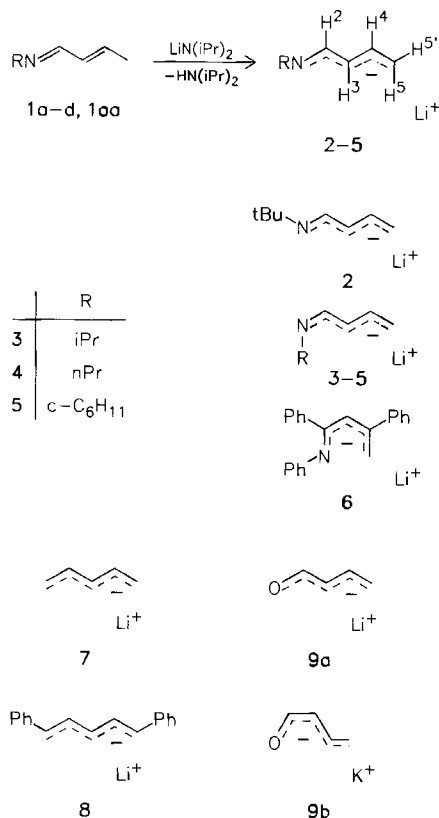


	R	(<i>E</i>)-(N=C) (%)	(<i>Z</i>)-(N=C) (%)
1a	tBu	87.5	12.5
b	iPr	94.0	6.0
c	nPr	89.4	10.6
d	c-C ₆ H ₁₁	93.3	6.7



Die für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen benötigten Lösungen der Lithium-Verbindungen **2–6** wurden mit Hilfe der Septum- und Kanülentechnik direkt im NMR-Röhrchen erzeugt. Aus Diisopropylamin und *n*-Butyllithium in THF wird nach Abdunsten der Lösungsmittel festes Lithiumdiisopropylamid erhalten (10% Überschuß), das anschließend bei -70°C in deuteriertem THF gelöst wird. Bei

dieser Temperatur wird eine Lösung des Imins in $[D_8]THF$ langsam zugegeben. Nach vollständigem Temperatúrausgleich werden die Lösungen von **2–6** NMR-spektroskopisch vermessen.



1H -NMR-Spektroskopie des *N*-tert-Butylderivats **2**

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von -70 bis $+60^\circ C$ wurde für **2** nur eine einzige, stabile Konformation festgestellt (Abb. 1). Bei hohem Feld findet man die Signale der Protonen an C-3 und C-5, bei tiefem Feld die Signale der Protonen an C-2 und C-4 (Tab. 1); diese Verschiebungen entsprechen der qualitativen Größe der HOMO-Koeffizienten und der Gesamtladungsverteilung (s. unten, quantenmechanische Berechnungen). Analoge Beobachtungen wurden schon beim Grundsystem Pentadienyllithium^{14,15} und bei 2-Azapentadienyllithium-Verbindungen² gemacht. Die Elektronegativität des Stickstoffatoms in Position 1 verursacht die unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden Protonen an den geradzahlgigen Positionen C-2 und C-4 (Differenz ca. 1 ppm).

Die 3J -Kopplungskonstanten begründen die formulierte W-Konformation von **2**. Aus Literaturdaten^{16–18}) (s. Tab. 1, Vergleichsverbindungen **7–9**) weiß man, daß in delokalisierten anionischen Pentadienyl-Systemen Kopplungskonstanten von 15.5–16.5 Hz für eine *trans*-C⁴H–C⁵H-Anordnung typisch sind, während für die *cis*-C⁴H–C⁵H-Anordnung 9–11 Hz erwartet werden. Für 3J -Kopplungen zwischen Methingruppen (C²H–C³H und C³H–C⁴H) sind *trans*-Kopplungskonstanten von 11–12 Hz, für solche *cis*-Kopplungen 6.5–7.5 Hz charakteristisch. Demnach liegt

Tab. 1. 1H -NMR-Daten (δ -Werte, in $[D_8]THF$) der 1-Azapentadienyllithium Verbindungen **2–6** und der Vergleichssysteme **7–9**. **A** bezeichnet das Haupt-Isomer, **B** das Minder-Isomer (s. Text)

	T [°C]	δ -Werte						J [Hz]			
		2-H	3-H	4-H	5-H	5'-H	6-H	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{4,5}
2	-70	6.98	4.31	6.07	3.52	3.18	–	9.6	11.0	15.9	9.5
3A	-40	6.63	4.41	6.07	3.70	3.30	3.19	11.9	11.3	15.8	9.3
3B	-40	6.84	4.34	6.08	3.56	≈ 3.2	2.93	11.7	11.2	a)	a)
3b)	$+60$	6.88	4.69	6.16	3.98	3.61	3.18	12.4	11.1	16.3	10.3
4A	-40	6.74	4.59	6.18	3.84	3.44	2.90	12.0	11.4	16.0	10.1
4B	-40	6.98	4.50	6.18	3.70	3.38	2.49	11.8	a)	a)	9.9
4	$+60$	6.98	4.83	6.25	4.08	3.65	2.85	11.8	11.3	16.1	a)
5A	-40	6.74	4.49	6.11	3.85	3.46	2.77	11.9	11.2	15.9	9.4
5B	-40	6.78	4.49	6.11	3.60	3.25	2.95	11.8	a)	a)	a)
5b)	$+60$	6.85	4.67	6.17	4.01	3.63	≈ 2.9	12.1	11.2	16.3	10.0
6	-30	–	5.48	–	5.82	5.00	–	–	–	–	–
7c)	-40	6.13	4.35	6.13	3.04	2.68	–	11.5	11.5	15.5	9.1
8d)	$+38$	5.20	?	4.81	?	5.20	–	11.2	11.2	14.4	–
9a^{e)}	-20	7.79	4.82	6.35	4.11	3.78	–	10.5	10.6	16.5	10.7
9b^{f)}	?	6.70	4.58	6.74	4.52	4.25	–	6.0	10.5	17.0	10.5

a) Nicht meßbar, da Signalüberlagerungen. – b) 360 MHz. – c) Lit.¹⁵⁾. – d) Lit.¹⁶⁾. – Diethylether als Lösungsmittel. – e) Lit.¹⁷⁾. – K⁺ als Gegen-Ion, NH₃ als Lösungsmittel. – f) Lit.¹⁸⁾.

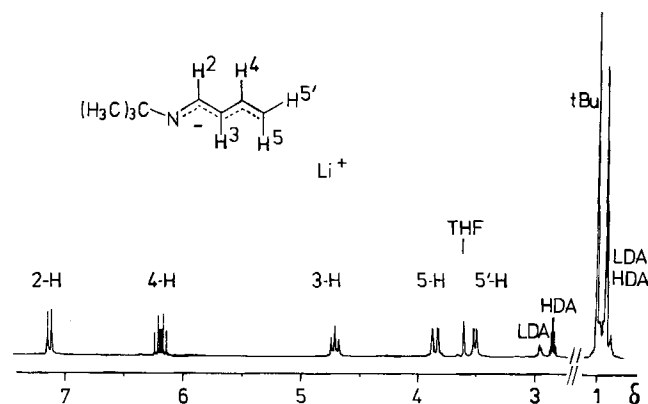


Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **2**, aufgenommen in $[D_8]THF$ bei $0^\circ C$ und 400 MHz (LDA: Lithiumdiisopropylamid; HDA: Diisopropylamin)

die Lithium-Verbindung **2** eindeutig in der W-förmigen *all-trans*-Konfiguration vor (Tab. 1). Zusätzliche Differenz-NOE-Experimente sichern diesen Befund (2-H/4-H = 8.5%; 4-H/5'-H = 5.8%). Zwischen 3-H und 5-H konnte kein NOE beobachtet werden; möglicherweise ist hierfür das Gegen-Ion verantwortlich, das ein großes Quadrupolmoment besitzt und in der Nähe dieser Protonen zu vermuten ist.

Die (*E*)-Stellung der *tert*-Butylgruppe bezüglich der C=N-Bindung konnte ebenfalls durch NOE ermittelt werden. Beim Einstrahlen in das Signal der *tert*-Butylgruppe tritt ein positiver NOE (4.8%) an 2-H und ein indirekter, negativer NOE (0.8%) an 4-H auf. Somit ist die (*E*)-*N*-*tert*-Butyl-1-

azapentadienyl-Struktur **2** des Anions in Lösung im untersuchten Temperaturbereich vollständig geklärt. Versuche, ein sichelförmiges 1-Azapentadienyllithium-Konformer **2a** durch Deprotonierung des (Z)-Imins **1aa** darzustellen, schlugen fehl; wiederum wurden Spektren erhalten, die mit den oben beschriebenen (Abb. 1) identisch waren. (Das Imin **1aa** wurde durch katalytische Hydrierung am Lindlar-Katalysator aus dem entsprechenden Propargylimin hergestellt.) Da mit einem Überschuß an Base gearbeitet wurde, könnten rasche Deprotonierung-Protonierungsreaktionen diese Isomerisierung bewirken; wir halten jedoch rasche Rotationen um die C³–C⁴-Bindung für wahrscheinlicher, weil bekannt ist, daß Lithium-Kationen Rotationsbarrieren um konjugierte C–C-Bindungen stark reduzieren. 1-Oxapentadienyllithium-Verbindungen allerdings bilden stabile W- und Sichel-Formen, die sich nicht ineinander umwandeln^{17,18}.

Weitere N-substituierte Derivate

Zusätzlich zu **2** wurden drei weitere Lithium-Verbindungen **3–5** mit weniger raumerfüllenden N-Substituenten NMR-spektroskopisch untersucht. Ihre Darstellung erfolgt regioselektiv durch Deprotonierung der Imine **1b–d** in Allylstellung; die weniger wahrscheinliche Bildung entsprechender 2-Azaallyl-Anionen wird nicht beobachtet. Alle drei Beispiele **3–5** zeigen bei –40 °C zwei Isomere im Verhältnis ca. 3:1, deren Kopplungskonstanten (Tab. 1) denen von **1** stark ähneln. Also sind auch **3–5** und ihre Isomere W-konfiguriert. Das Hauptisomer von **3** (**3A**) zeigt einen starken NOE (11.5%) für 3-H bei Einstrahlung in das Signal der Isopropyl-Methylgruppen; daraus leiten wir die (Z)-Konfiguration der C=N-Bindung ab. Hier liegt also die entgegengesetzte Stereochemie im Vergleich zu **2** vor. Die Struktur des Minderisomeren (**3B**) ist schwierig zu ermitteln. Aus dem Ausbleiben eines NOE an 2-H beim Einstrahlen in das Isopropyl-Methylgruppensignal schließen wir indirekt ebenfalls auf eine (Z)-Konfiguration dieses Isomeren. Bei höheren Temperaturen (+60 °C) beobachtet man nur einen einzigen Signalsatz.

Auch **4** und **5** zeigen nach den NOE-Daten (Z)-C=N-Bindungen. Im Vergleich zu den Edukten **1** mit überwiegend (E)-Konfiguration der N=C-Bindung findet also beim Deprotonieren von **1b–d** Konfigurationsumkehr statt. Solche Isomerisierungen kennt man schon von Aldimin¹⁹ und Ketimin²⁰ unter dem Begriff „syn-Effekt“. Beim Erwärmen der Verbindungen **3–5** von –40 bis +60 °C treten Koaleszenz-Phänomene an den Signalen von 2-H und 4-H auf. Unter Berücksichtigung der Koaleszenztemperatur von +25 °C errechnen wir eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{298K}^\ddagger = 14.4$ kcal/mol. Sowohl bei tiefer wie auch bei hoher Temperatur bleiben die *all-trans*-(W)-Konformation wie auch die (Z)-Stellung des Substituenten am Stickstoffatom erhalten. Wir interpretieren diese Koaleszenz daher mit einer gehinderten Rotation um die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem daran befindlichen Substituenten, die durch die sterische Wechselwirkung mit 3-H bedingt ist.

An 1-Azaallyl-Anionen wurden solche gehinderten Rotationen schon von Fraser et al.²¹ festgestellt. Die ermittelte

Aktivierungsenthalpie von 12.9 kcal/mol liegt etwas unter unseren Werten (14.4, 15.0, 14.1 kcal/mol für **3**, **4** und **5**). Erstaunlich ist allerdings unsere Beobachtung, daß nicht nur die sterisch anspruchsvollen Isopropyl- und Cyclohexylverbindungen **3** und **5** dieses Koaleszenzverhalten zeigen, sondern auch die *n*-Propylverbindungen **4** (Barriere: 15.0 kcal/mol), bei der eine hindernde Wechselwirkung mit 3-H schwer vorstellbar ist. Auch **5** zeigt bei –40 °C das Vorliegen von zwei Isomeren.

Das beobachtete Koaleszenzphänomen kann bei **3** und **5** wohl mit dem von Fraser²¹ am 1-Azaallyl-System beschriebenen gehinderten Rotationsprozess gedeutet werden, nicht aber das Vorhandensein zweier Isomere. Collum et al.²² untersuchten 1-Azaallyllithium-Verbindungen, die sie durch Deprotonierung von *N*-Phenylcyclohexanimin erhielten. In Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Toluol) bilden diese unterhalb von –20 °C ein 3:1-Gemisch zweier Dimerer, denen sie *cis*-(*syn*-) und *trans*-(*anti*-)Strukturen zuordneten. Ob auch in unseren Fällen solche Dimeren die beobachtete Isomerie verursachen, muß künftigen Studien (Li-NMR) vorbehalten bleiben.

1,2,4-Triphenyl-1-azapentadienyllithium (**6**)

Sowohl hinsichtlich ihrer Struktur wie auch ihrer Reaktivität stellt die durch Deprotonierung aus 1,2,4-Triphenyl-1-aza-1,3-pentadien zugängliche Triphenylverbindung **6** einen Spezialfall dar. Ahlbrecht et al.²³ beobachteten beim Abfangen der tief dunkelroten Lithiumverbindung mit Chlortrimethylsilan ausschließlich Angriff am Stickstoffatom. Die Signale der Protonen an C-3 und C-5 findet man, da sie an ungeradzahlgiger Position stehen, bei hohem Feld, jedoch bei weitem nicht so weit verschoben wie bei **2–5**. Das gesamte System ist nicht so stark polarisiert, da vor allem der Phenylrest am Stickstoffatom die negative Ladung gut delokalisieren kann, wie man an den stark hochfeldverschobenen *o*- ($\delta = 6.25$) und *p*- ($\delta = 6.00$), aber auch *m*-Signalen ($\delta = 6.7$) erkennt. Die anderen beiden Phenylringe ergeben Signale im „normalen“ Bereich von $\delta = 7–7.5$. Durch ausführliche NOE-Untersuchungen (Abb. 2)⁴ konnten wir beweisen, daß **6** eindeutig in der gezeigten U-Konformation vorliegt, die durch die sterische Wechselwirkung der Phenylringe an C-2 und C-4 erzwungen wird. Günstig für diese Struktur wird sich eine 1,5-Überbrückung durch das Lithium-Gegen-Ion auswirken, wie es von den Berechnungen nahegelegt wird (s. unten). Schlosser et al.²⁴ postulierten eine analoge Struktur für 2,4-Dimethylpentadienyl-

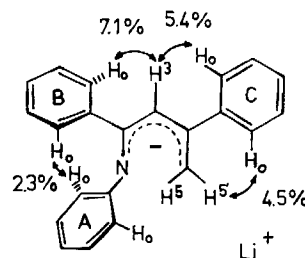


Abb. 2. NOE-Daten und Konformation von Verbindung **6**, aufgenommen in [D₈]THF bei –30 °C und 90.56 MHz

lithium, bei dem ebenfalls sterische Faktoren für die U-Form sprechen.

¹³C-NMR-Spektroskopie

Nach der beschriebenen Kanülen- und Septum-Methode war es auch möglich, ausreichend konzentrierte Proben bei tiefer Temperatur für die ¹³C-NMR-Spektroskopie herzustellen. Tab. 2 faßt die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Pentadienyl-Kohlenstoffatome zusammen. Wie es nach der qualitativen MO-Theorie dem HOMO entspricht, findet man die Signale der C-Atome in ungeradzahlig Positionen bei hohem Feld (C-3: $\delta = 87-90$; C-5: $\delta = 82-87$), die der C-Atome in geradzahlig Positionen bei niedrigem Feld (C-2: $\delta = 155-160$; C-4: $\delta = 143-148$). *endo*- oder *exo*-Stellung (3-5 bzw. 2) am Stickstoffatom wirken sich auf die Signallage im ¹³C-Spektrum kaum aus. Wiederum findet man für die Verbindungen 3-5 bei -40°C doppelte Signalsätze. Durch Vergleich der ¹³C-Spektren der 1-Azapentadienyllithium-Verbindungen 2-5 mit denen der Pentadienyl-Systeme 7 und 8^{1g,25)} läßt sich der Einfluß der Stickstoffstörung auf die Elektronenverteilung im σ - und π -Elektronensystem abschätzen. Das dem elektronegativen Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom C-2 findet man um ca. 15 ppm tieffeldverschoben, wohl auf Grund von σ -Effekten; C-3 und C-4 werden kaum beeinflusst. Enorm sind die Tieffeldverschiebungen der Signale für C-5 in den Aza-Verbindungen: um 15-18 ppm findet man die Signale entschirmt. Hierbei handelt es sich um einen starken π -Effekt, der seine Ursache in der Symmetrie-Erniedrigung hat, die den Austausch eines endständigen C-Atoms durch das Stickstoffatom begleitet. Das wirkt sich vor allem in den drei besetzten π -Orbitalen aus.

Ebenfalls gut in Einklang mit der Elektronenverteilung im HOMO sind die ¹³C-Daten für die Phenyl-substituierte Verbindung 6. Die nun dreifach substituierten Kohlenstoffatome C-2 und C-4 zeigen ähnliche Verschiebungen wie die der anderen Systeme 2-5; π -Effekte sind an diesen Knotenpositionen der Wellenfunktionen erwartungsgemäß klein. Die Signale von C-3 und C-5 in 6 sind gegenüber

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten (δ -Werte, in [D₈]THF) der 1-Azapentadienyllithium-Verbindungen 2-6 und der Vergleichsverbindung 7. A bezeichnet das Haupt-Isomer, B das Minder-Isomer (s. Text)

	T [°C]	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
2	-70	-	155.57	89.47	143.49	82.37
3A	-40	-	156.38	87.94	143.75	84.31
3B	-40	-	159.78	88.22	143.43	82.20
4A	-40	-	156.33	87.45	143.72	83.85
4B	-40	-	159.95	88.03	143.48	81.91
5A	-40	-	157.42	89.28	142.99	87.29
5B	-40	-	162.25	89.10	143.10	83.00
6	-40	-	157.58	106.34	147.90	105.49
7a)	-41	66.2	143.8	86.9	143.8	66.2

a) Lit. ^{1g)} ([D₈]THF/*n*-Hexan).

denen von 2-5 tieffeldverschoben; wir führen dies auf die in diesem System mögliche Delokalisierung der negativen Ladung bis in den *N*-ständigen Phenylring zurück, der als *N*-Substituent in ungeradzahlig Position die Elektronenverteilung viel mehr beeinflusst als die anderen beiden Phenylsubstituenten.

Quantenmechanische Berechnungen

Zur theoretischen Untersuchung von Struktur und Energie der isolierten 1-Azapentadienyl-Konformere (ohne Gegen-Ion) 10 wurden verschiedene semiempirische und ab-initio-Methoden benutzt. In Tab. 3 sind die relativen Energien für die acht denkbaren planaren (C_s) Strukturen 10a-h zusammengefaßt, wie sie von MNDO²⁶⁾ und den ab-initio-Methoden 3-21G, 3-21+G, 6-31G* und MP2/6-31G*²⁷⁾ erhalten werden. Trotz unterschiedlicher Methodik ist die Übereinstimmung aller Daten sehr befriedigend, insbesondere die Reihenfolgen der Stabilitäten stimmen weitgehend überein. Wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, ist es dabei wichtig, die W-, die beiden Sichel- und die U-Formen jeweils mit dem Stickstoffsubstituenten

Tab. 3. Relative Energien der acht 1-Azapentadienylanion-Konformere nach MNDO und verschiedenen ab-initio-Basisätzen [kcal/mol]. Die Strukturen wurden mit jeder Methode planar optimiert (Punktgruppe C_s)

	MNDO	3-21G	3-21+G	6-31G*	MP2/ 6-31G*
10a	0.00 ^{a)}	0.00 ^{b)}	0.00 ^{c)}	0.00 ^{d)}	0.00 ^{e)}
10b	3.29	4.76	3.24	3.46	3.06
10c	0.78	3.01	2.97	3.42	3.69
10d	3.74	7.37	5.86	6.61	6.58
10e	0.77	1.46	1.25	2.32	2.28
10f	3.67	4.91	3.50	5.01	5.37
10g	3.00	4.32	2.76	5.16	4.74
10h	6.71	8.18	6.26	8.59	7.50

a) $\Delta H_f = 16.96$ kcal/mol. — b) $E_{\text{tot}} = -208.15393$ au. — c) $E_{\text{tot}} = -208.20814$ au. — d) $E_{\text{tot}} = -209.33450$ au. — e) $E_{\text{tot}} = -210.01020$ au.

in *endo*- als auch in *exo*-Stellung zu berücksichtigen. Als günstigste Struktur sagen alle Methoden die W-Form mit *endo*-ständigem Wasserstoff voraus; hyperkonjugative

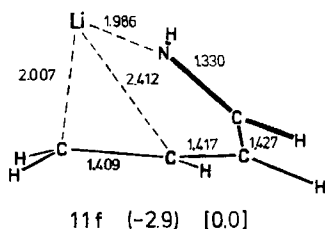
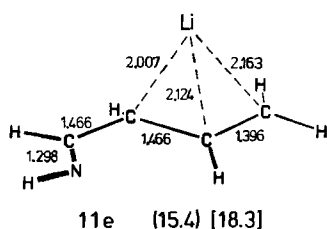
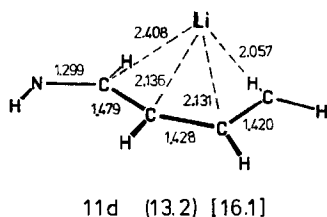
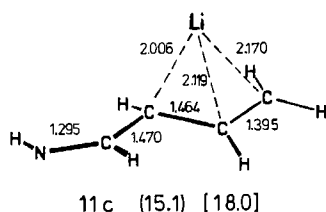
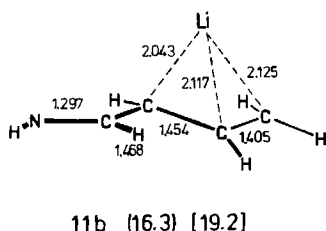
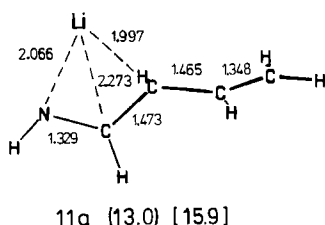


Abb. 3. MNDO-Strukturen einiger 1-Azapentadienyllithium-Verbindungen 11 (berechnete Bildungsenthalpien) [relative Energien] [kcal/mol]

Wechselwirkungen begünstigen diese Konformation, die nach den NMR-Daten bei den Verbindungen mit kleinen Resten am Stickstoff (3–5) auch experimentell gefunden wird. Daß sterisch anspruchsvollere Reste an N-1 (Verbindung 2) die *exo*-Position bevorzugen, können MNDO-Berechnungen ebenfalls reproduzieren. So beträgt die Differenz von *endo*- zu *exo*-Form für den Stickstoffsubstituenten H 3.29 kcal/mol, für Methyl 2.08 kcal/mol, für Isopropyl 0.46 kcal/mol und für *tert*-Butyl nur noch 0.12 kcal/mol zugunsten der *endo*-Stellung. Besonders ungünstig ist die U-Form 10h mit *exo*-ständigem Wasserstoff, während die entsprechende *endo*-Form 10g trotz der räumlichen Nähe von N-H und 5-H energieärmer ist.

Die MNDO-Methode wurde auch zur Simulation der denkbaren Rotationsprozesse um die C–C- und C–N-Bindungen herangezogen. Danach sind Rotationen um die „inneren“ C–C-Bindungen C²–C³ und C³–C⁴ leicht möglich (berechnete Barrieren: 9.9–12.1 kcal/mol), da auch im Übergangszustand Molekülteile mit konjugativen Wechselwirkungen (Allyl- oder 1-Azaallyl-Anionen) erhalten bleiben. Ein solcher Prozess könnte für die Bildung der W-Form 2 bei der Deprotonierung des (Z)-Imins 1aa verantwortlich sein. Demgegenüber sollten Rotationen um die „äußeren“ Bindungen N–C² und C⁴–C⁵ (ohne Konjugation im Übergangszustand) hohe Barrieren (27–30 kcal/mol) aufweisen. Die Inversion am Stickstoff für das 1-Azapentadienyl-Anion ohne Gegen-Ion wird enorm energieaufwendig vorhergesagt (Barriere: 38.6 kcal/mol). Gegen-Ionen allerdings können Rotations- und Inversionsbarrieren stark herabsetzen^{15,20b)}.

Die MNDO-Methode wurde schließlich auch zur Berechnung von verschiedenen monomeren 1-Azapentadienyllithium-Konformeren 11 verwendet (Abb. 3); Solvatations- und Aggregationsphänomene blieben dabei unberücksichtigt. Innerhalb der Gruppe der W-förmigen Strukturen 11a–c findet man jeweils dreifache Koordination des Lithium-Kations. Besonders günstig ist 11a, bei dem das Stickstoffatom zur Koordination benutzt wird. Andere, auf den beiden Sichelformen basierende Strukturen (11d–e) haben einen ähnlichen Energie-Inhalt. Überraschend erwies sich die U-Form 11f, bei der das Stickstoffatom und das Kohlenstoffatom C-5 spannungsarm durch Lithium verbrückt sind, als die bei weitem energieärmste Struktur. Sie wird jedoch offenbar durch die experimentell vorgegebenen Substitutionsmuster, durch Solvationseffekte und möglicherweise durch Aggregation in Lösung energetisch benachteiligt, denn sie konnte, abgesehen von dem Spezialfall 6, NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (Ar) in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

IR: 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 ($\delta = 0.00$). — ^{13}C -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 Multiplizitäten für die ^{13}C -Signale wurde nach den INEPT- oder DEPT-Verfahren durchgeführt. — Gated-Decoupling-NMR-Spektren für die anionischen Verbindungen wurden mit einer „Decoupling-Power“ von 13H (Bruker AM 360) durchgeführt. — Eindimensionale NOE-Spektren wurden mit der Bruker-Software (DISNMR 85 und 87) mit dem Gerät AM 360 aufgenommen. Die T_1 -Relaxationszeiten wurden zwischen 4 und 6 s gewählt. Die „Decoupling Power“ lag zwischen 37 und 40 L. — Zweidimensionale NOESY-Spektren wurden ebenfalls mit Bruker-Software (DISNMR 85 und 87) mit dem Gerät AM 360 gemessen, Pulswinkel: $p_1 = p_2 = p_3 = 90^\circ \equiv 14.8 \mu\text{s}$, T_1 -Zeiten 4–6 s. Auswertung erfolgte mit einem ASPECT-3000-Computer. — MS: Varian MAT CH-4, Varian MAT 311 A, Finnigan MAT 312. — Schmelzpunkte: Unkorrigierte Werte.

Allgemeine Vorschrift für die 1-Azapentadiene 1a–d: Zu 70.1 g (1 mol) frisch destilliertem Crotonaldehyd, gelöst in 150 ml Methylenchlorid, gibt man 150 g Molekularsieb (5 Å). Unter langsamem Rühren (schnelles Rühren zermörsert das Molekularsieb und ergibt Schwierigkeiten beim Abfiltrieren) werden bei -30 bis -10°C 1.05 mol Amin (über Kaliumhydroxid destilliert) langsam zugegeben, wobei die Innentemperatur -10°C nicht überschreiten soll. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Molekularsieb abfiltriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingedunstet und der Rückstand fraktionierend destilliert. Die angegebenen Isomerenverhältnisse wurden mittels NMR bestimmt.

(E,E)- und (Z,E)-N-tert-Butyl-1-aza-1,3-pentadien (1a): Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus Crotonaldehyd und tert-Butylamin; Reaktionstemperatur -10°C . Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne ergibt eine farblose Flüssigkeit [Sdp. $41^\circ\text{C}/15$ Torr, Ausb. 90.5 g (72%)], die aus einem Isomerenmisch von 87.5% (E,E)-1a und 12.5% (Z,E)-1a besteht. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3029 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH, Olef.), 2934 (s), 2914 (s), 2872 (s) (CH, Aliph.), 1657 (s, C=N), 1624 (s, C=C), 1474 (m), 1460 (m), 1448 (m), 1367 (s), 1217 (s), 1165 (s), 979 (s).

(E,E)-1a: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ [s, 9H, $\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.93 (dd, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.12 (dq, $^3J_{\text{tr}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.21 (dd, $^3J_{\text{tr}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 7.85 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.05$ ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 29.41 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 56.30 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$], 132.90 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 139.18 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 156.95 ($\text{CH}=\text{N}$).

(Z,E)-1a: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ [s, 9H, $\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.88 (d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.1–6.2 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 8.25 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.50$ ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 32.20 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 56.86 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$], 130.01 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 135.02 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 152.28 ($\text{CH}=\text{N}$).

(E,Z)-tert-Butyl-1-aza-1,3-pentadien (1aa). — 1) (E)-N-tert-Butyl-1-aza-1-penten-3-in: 5 g (73.5 mmol) Tetrolaldehyd²⁸, gelöst in 30 ml Dichlormethan, und 20 g Molekularsieb (5 Å) werden unter langsamem Rühren bei 0°C mit 5.4 g (74.0 mmol) tert-Butylamin, gelöst in 10 ml Dichlormethan, versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird vom Molekularsieb abfiltriert, mit wenig Dichlormethan nachgewaschen und bei 100 Torr eingedunstet. Destillation des Rückstandes mit einer Mikro-Destillationsapparatur er-

gibt eine klare Flüssigkeit; Sdp. $85-86^\circ\text{C}/50$ Torr, Ausb. 6.5 g (72%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$ (vs), 2934 (m), 2920 (m), 2905 (m) (CH, Aliph.), 2230 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1612 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1475 (w), 1368 (m), 1169 (s), 910 (w). — ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.15$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}$), 1.96 (d, $^5J = 1.6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{N}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 7.48 (d, $^5J = 1.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 3.23$ ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 28.31 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 57.37 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 77.61 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 87.87 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 139.47 ($\text{CH}=\text{N}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 123 (8, M^+), 108 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 68 (51, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 57 (82, $t\text{Bu}^+$).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ (123.19) Ber. C 77.99 H 10.64 N 11.37

Gef. C 77.88 H 10.60 N 11.59

2) (E,Z)-tert-Butyl-1-aza-1,3-pentadien (1aa): In 100 ml trockenem Hexan werden 2.0 g (16.3 mmol) (E)-N-tert-Butyl-1-aza-1-penten-3-in vorgelegt und mit 0.25 g Lindlar-Katalysator versetzt. Man kühlt auf 0°C und läßt unter Lichtausschluß und starkem Rühren 1 Äquivalent Wasserstoff (ca. 390–400 ml) bei Normaldruck absorbieren. Der Katalysator wird abfiltriert und das n-Hexan im Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbe Öl (1.9 g, Ausb. 94%) wird ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet. Es besteht aus einem Isomerenmisch von 92% (Z)-Verbindung 1aa, 4.5% (E)-Verbindung 1a und 3.5% N-tert-Butylbutyraldimin. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3034 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH, Olef.), 2968 (vs), 2934 (s), 2903 (s), 2870 (s) (CH, Aliph.), 1645 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1614 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1474 (m), 1454 (m), 1410 (m), 1360 (s), 1215 (s), 731 (s). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1.87 (dd, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.00 (dq, $^3J_{\text{cis}} = 11.1 \text{ Hz}$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.08 (ddq, $^3J_{\text{cis}} = 11.1 \text{ Hz}$, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 8.24 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.02$ ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 29.79 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 57.84 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 131.55 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 135.17 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 152.03 ($\text{CH}=\text{N}$).

(E,E)- und (Z,E)-N-Isopropyl-1-aza-1,3-pentadien (1b): Darstellung analog allgemeiner Vorschrift aus Crotonaldehyd und Isopropylamin; Reaktionstemperatur -30°C . Destillation über eine Drehbandkolonne (100 cm) führt zu einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. $52-54^\circ\text{C}/75$ Torr; Ausb. 71.1 g (64%) (Lit.²⁹). Sdp. $128.5^\circ\text{C}/775$ Torr. Ausb. 65%. Isomerenverhältnis: 94% (E,E)-1b und 6% (Z,E)-1b. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH, Olef.), 2955 (vs), 2920 (s), 2820 (s) (CH, Aliph.), 1653 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1620 (vs, $\text{C}=\text{C}$), 1464 (m), 1445 (m), 1375 (s), 1365 (m), 1355 (m), 1320 (m), 1185 (s), 1150 (s), 980 (vs), 950 (m), 925 (w). — (E,E)-1b: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.07$ [d, $^3J = 6.1 \text{ Hz}$, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$], 1.83 (d, $^3J = 5.2 \text{ Hz}$, 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.25 [sept, $^3J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$], 6.08 (dq, $^3J_{\text{tr}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.16 (dd, $^3J_{\text{tr}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 7.85 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 18.86$ ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 25.16 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 62.21 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 133.99 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 139.98 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 160.10 ($\text{CH}=\text{N}$). — (Z,E)-1b: ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.09$ [d, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$], 1.89 (d, $^3J = 5.4 \text{ Hz}$, 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.32 (sept, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$), 6.05 (dq, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.10 (dd, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 8.34 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — ^{13}C -NMR (75.47 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.32$ ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 25.16 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 62.63 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 131.22 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 135.71 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 155.72 ($\text{CH}=\text{N}$).

(E,E)- und (Z,E)-N-Propyl-1-aza-1,3-pentadien (1c): Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus Crotonaldehyd und 1-Propylamin; Reaktionstemperatur -30°C . Destillation über eine Drehbandkolonne (100 cm) ergibt eine farblose Flüssigkeit mit Sdp. $58-62^\circ\text{C}/50$ Torr; Ausb. 53.3 g (48%) (Lit.²⁹). Sdp. $137-138^\circ\text{C}$,

Ausb. 23%). Isomerenzusammensetzung: 89.4% (*E,E*)-**1c** und 10.6% (*Z,E*)-**1c**. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH, Olef.), 2950 (s), 2920 (s), 2885 (s), 2820 (s) (CH, Aliph.), 1652 (vs, C=N), 1622 (s, C=C), 1440 (m), 1375 (m), 1333 (m), 1175 (m), 1005 (w), 978 (s), 965 (m), 955 (m).

(*E,E*)-**1c**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.85$ (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, CH_2-CH_3), 1.55 (tq, $^3J_{\text{CH}_3} = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}_2} = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.83 ($^3J = 5.0 \text{ Hz}$, 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.31 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 6.12 (dq, $^3J_{\text{tr}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.19 (dd, $^3J_{\text{tr}} = 15.4 \text{ Hz}$, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 7.83 (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 11.17$ (CH_2-CH_3), 17.61 ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 23.45 (CH_2-CH_3), 62.53 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 131.88 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 139.00 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 161.67 ($\text{CH}=\text{N}$).

(*Z,E*)-**1c**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.85$ (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, CH_2-CH_3), 1.55 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.89 (d, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.38 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 6.00–6.15 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 8.32 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 13.05$ (CH_2-CH_3), 20.08 ($=\text{CH}-\text{CH}_3$), 23.34 (CH_2-CH_3), 63.05 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 128.89 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 134.90 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 157.22 ($\text{CH}=\text{N}$).

(*E,E*)- und (*Z,E*)-*N*-Cyclohexyl-1-aza-1,3-pentadien (**1d**): Darstellung nach Lit.⁷⁾. Destillation über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) ergibt eine farblose Flüssigkeit; Sdp. 62–63°C/1.5 Torr, Ausb. 49 g (74%) (Lit.⁷⁾: Sdp. 75°C/3 Torr, Ausb. 82%). Isomerenverhältnis: 93.3% (*E,E*)-**1d** und 6.7% (*Z,E*)-**1d**. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH, Olef.), 2910 (vs), 2840 (vs), 2810 (s) (CH, Aliph.), 1650 (vs, C=N), 1620 (s, C=C), 1440 (s), 1375 (m), 1340 (w), 1170 (m), 1060 (m), 975 (s), 955 (w), 885 (m).

(*E,E*)-**1d**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$ –1.8 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.86 (dd, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, $^4J = 1.1 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.95 (m, 1H, $\text{CH}-\text{N}=\text{CH}$), 6.14 (dq, $^3J_{\text{tr}} = 15.6 \text{ Hz}$, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.22 (ddq, $^3J_{\text{tr}} = 15.6 \text{ Hz}$, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 7.84 (d, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.82$ (CH_3), 20.40 [$\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 25.17 ($\text{N}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.00 [$\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$], 68.99 ($=\text{N}-\text{CH}$), 132.06 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 139.10 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 159.78 ($\text{CH}=\text{N}$).

(*Z,E*)-**1d**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$ –1.8 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 1.87 (d, $^3J = 5.7 \text{ Hz}$, 3H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.0–6.15 (m, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 8.29 (d, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.24$ (CH_3), 24.40 [$\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$], 25.17 ($\text{N}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 34.00 [$\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$], 69.60 ($=\text{N}-\text{CH}$), 129.21 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 135.10 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 155.27 ($\text{CH}=\text{N}$).

Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchungen von 1-Azapentadienyl-Anionen. — Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 1-Azapentadienyl-Anionen für NMR-Untersuchungen: Ein NMR-Rohr wird mit einem Septum und Parafilm® verschlossen, über eine Kanüle dreimal unter Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Im Argon-Gegenstrom legt man mittels einer Spritze 44.8 μl (0.32 mmol) Diisopropylamin im NMR-Rohr vor und gibt 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 Vervollständigung der Basenbildung kurz in ein Ultraschallbad gehalten. Über eine Kanüle zieht man vorsichtig unter Vakuum das Hexan ab, wobei Lithium-diisopropylamid (LDA) als weißes Pulver anfällt. Das gut getrocknete Lithium-diisopropylamid wird auf –78°C gekühlt und in 0.2 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst. In einem kleinen, ausgeheizten Spitzkolben legt

man 0.28 mmol Edukt vor und löst es in 0.3 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$. Diese Lösung tropft man nun mittels einer Spritze möglichst langsam zu der auf –78°C gekühlten LDA-Lösung im NMR-Rohr, wobei man durch Schütteln des NMR-Rohrs für eine gute Durchmischung der Lösungen sorgt. Das NMR-Rohr wird sorgfältig mit Kappe und Parafilm® verschlossen, und die in situ erzeugten Lithium-Verbindungen werden bei variablen Temperaturen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen.

(*E,E*)-*N*-tert-Butyl-1-azapentadienyllithium (**2**): Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.31 mmol LDA und 35 mg (0.28 mmol) des Isomergemisches *E/Z*-**1a**; gelbe Reaktionslösung. — $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; –70°C): $\delta = 0.94$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.18 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.5 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 3.52 (d, $^3J_{\text{tr}} = 15.9 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.31 (dd, $^3J_4 = 11.0 \text{ Hz}$, $^3J_2 = 9.6 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.07 (m, 4-H), 6.98 (d, $^3J = 9.6 \text{ Hz}$, 1H, 2-H). — +60°C: $\delta = 1.04$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.52 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.5 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 3.96 (d, $^3J_{\text{tr}} = 16.2 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.82 (dd, $^3J_4 = 11.6 \text{ Hz}$, $^3J_2 = 10.0 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.14 (m, 1H, 4-H), 7.11 (d, $^3J = 10.0 \text{ Hz}$, 1H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; –70°C): $\delta = 32.43$ [q, $^1J = 123.6 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.31 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 82.37 (t, $^1J = 155.6 \text{ Hz}$, C-5), 89.47 (d, $^1J = 141.7 \text{ Hz}$, C-3), 143.49 (d, $^1J = 138.9 \text{ Hz}$, C-4), 155.57 (d, $^1J = 135.8 \text{ Hz}$, C-2). — +60°C: $\delta = 32.23$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.22 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 89.91 (C-3), 90.17 (C-5), 141.55 (C-4), 155.07 (C-2).

Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn man (*E,Z*)-*N*-tert-Butyl-1-aza-1,3-pentadien **1aa** als Edukt einsetzt.

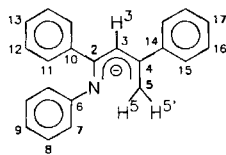
(*Z,E*)-*N*-Isopropyl-1-azapentadienyllithium **3a** und **3b**: Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.31 mmol LDA und dem Isomergemisch (*E/Z*)-**1b** (31.1 mg, 0.28 mmol); gelbe Reaktionslösung; Isomerenverhältnis bei –40°C: **3a**:**3b** = 82:18. — $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; –40°C): **3a**: $\delta = 0.95$ [d, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.19 [sept, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.30 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.3 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 3.70 (d, $^3J_{\text{tr}} = 15.8 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.41 (dd, $^3J_4 = 11.3 \text{ Hz}$, $^3J_2 = 11.9 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.07 (m, 1H, 4-H), 6.63 (d, $^3J = 11.9 \text{ Hz}$, 1H, 2-H). — **3b**: $\delta = 0.99$ [d, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.93 [sept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.30 (d, 5'-H), 3.56 (d, $^3J_{\text{tr}} = 16.0 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.34 (dd, $^3J_4 = 11.2 \text{ Hz}$, $^3J_2 = 11.7 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.08 (m, 4-H), 6.84 (d, $^3J = 11.7 \text{ Hz}$, 1H, 2-H). — +25°C: Koaleszenz, $\Delta G_{35^\circ\text{C}}^\ddagger = 14.4 \text{ kcal/mol}$. — +60°C, **3**: $\delta = 1.04$ [d, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.18 [sept, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.61 (dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.3 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 2.4 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 3.98 (dd, $^3J_{\text{tr}} = 16.3 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 2.4 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.69 (dd, $^3J_4 = 11.1 \text{ Hz}$, $^3J_2 = 12.4 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.16 (m, 1H, 4-H), 6.88 (d, $^3J = 12.4 \text{ Hz}$, 1H, 2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; –40°C), **3a**: $\delta = 24.63$ [q, $^1J = 123.2 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 48.38 [d, $^1J = 127.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 84.31 (t, $^1J = 152.2 \text{ Hz}$, C-5), 87.94 (d, $^1J = 144.3 \text{ Hz}$, C-3), 143.75 (d, $^1J = 137.3 \text{ Hz}$, C-4), 156.38 (d, $^1J = 147.2 \text{ Hz}$, C-2). — **3b**: $\delta = 27.47$ [q, $^1J = 121.8 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 59.75 [d, $^1J = 127.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 82.20 (t, $^1J = 153.6 \text{ Hz}$, C-5), 88.22 (d, C-3), 143.43 (d, $^1J = 136.9 \text{ Hz}$, C-4), 159.78 (d, $^1J = 137.81 \text{ Hz}$, C-2). — +60°C, **3**: $\delta = 23.94$ [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 46.05 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 88.65 (C-5), 90.20 (C-3), 142.44 (C-4), 156.83 (C-2).

(*Z,E*)-*N*-Propyl-1-azapentadienyllithium (**4**): Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.31 mmol LDA und dem Isomergemisch *E/Z*-**1c** (31.1 mg, 0.28 mmol); gelbe Reaktionslösung. Isomerenverhältnis bei –40°C: **4a**:**4b** = 90:10. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; –40°C), **4a**: $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH_2-CH_3), 1.49 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.77 (t, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.46 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.4 \text{ Hz}$, 1H, 5'-H), 3.85 (d, $^3J_{\text{tr}} = 15.9 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 4.49 (m, $^3J = 11.2 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 6.11 (m, 1H, 4-H), 6.74 (d, $^3J = 11.9 \text{ Hz}$, 1H, 2-H). — **4b**: $\delta = 0.77$ (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, CH_2-CH_3), 1.25 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.95 (t, $^3J = ?$, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), ≈ 3.25 (5-H), ≈ 3.60 (5'-H), ≈ 4.49

(3-H), 6.11 (m, 1H, 4-H), 6.78 (d, $^3J = 11.8$ Hz, 1H, 2-H). — +25°C: Koaleszenz, $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 15.0$ kcal/mol. — +60°C, **4**: $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.46 (m, $^3J = ?$, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$), 2.89 (t, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{N—CH}_2\text{—CH}_2$), 3.63 (d, $^3J_{\text{cis}} = 10.0$ Hz, 1H, 5'-H), 4.01 (d, $^3J_{\text{tr}} = 16.4$ Hz, 1H, 5-H), 4.67 (dd, 1H, 3-H), 6.17 (m, 1H, 4-H), 6.85 (d, $^3J = 12.1$ Hz, 1H, 2-H). — ^{13}C -NMR (90.56 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; -40°C): **4a**: $\delta = 13.23$ (q, $^1J = 123.5$ Hz, CH_3), 24.81 (t, $^1J = 124.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 54.30 (t, $^1J = 126.5$ Hz, N—CH_2), 87.29 (t, $^1J = ?$, C-5), 89.28 (d, $^1J = 144.1$ Hz, C-3), 142.99 (d, $^1J = 138.7$ Hz, C-4), 157.42 (d, $^1J = 147.1$ Hz, C-2). — **4b**: $\delta = 12.37$ (q, $^1J = 124.0$ Hz, CH_3), 26.25 (t, $^1J = 124.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 62.50 (t, $^1J = 126.3$ Hz, N—CH_2), 83.00 (t, C-5), 89.10 (d, $^1J = 144.0$ Hz, C-3), 143.1 (d, $^1J = 139.0$ Hz, C-4), 162.3 (d, $^1J = 138.2$ Hz, C-2). — +60°C: **4**: $\delta = 12.56$ (CH_3), 23.94 ($\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 46.06 (N—CH_2), 89.35 (C-5), 90.50 (C-3), 142.35 (C-4), 158.50 (C-2).

(*Z,E*)-*N*-Cyclohexyl-1-azapentadienyllithium (**5**): Aus 0.31 mmol LDA und dem Isomerenmischung (*E/Z*)-**1d** (42.3 mg, 0.28 mmol); gelbe Lösung. Isomerenverhältnis bei -40°C: **5a**:**5b** = 70:30. — ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; -30°C): **5a**: $\delta = 1.0\text{--}2.0$ (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.90 (m, $^3J = ?$, 1H, $=\text{N—CH}$), 3.44 (d, $^3J_{\text{cis}} = 10.1$ Hz, 1H, 5'-H), 3.84 (d, $^3J_{\text{tr}} = 16.0$ Hz, 1H, 5-H), 4.59 (dd, $^3J_4 = 11.4$ Hz, $^3J_2 = 12.0$ Hz, 1H, 3-H), 6.18 (m, 1H, 4-H), 6.74 (d, $^3J = 12.0$ Hz, 1H, 2-H). — **5b**: $\delta = 1.0\text{--}2.0$ (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.49 (m, 1H, $=\text{N—CH}$), 3.38 (d, $^3J_{\text{cis}} = 9.9$ Hz, 1H, 5'-H), 3.70 (d, $^3J_{\text{tr}} = 16.0$ Hz, 1H, 5-H), 4.5 (dd, 1H, 3-H), 6.18 (m, 1H, 4-H), 6.98 (d, $^3J = 11.8$ Hz, 1H, 2-H). — +20°C, Koaleszenz $\Delta G_{20^\circ\text{C}}^\ddagger = 14.1$ kcal/mol. — +60°C, **5**: $\delta = 1.0\text{--}2.0$ (m, 10H, Cyclohexyl-H), 2.85 (m, 1H, $=\text{N—CH}$), 3.65 (d, 1H, 5'-H), 4.08 (d, $^3J_{\text{tr}} = 16.1$ Hz, 1H, 5-H), 4.83 (dd, $^3J = 11.2$ Hz, $^3J = 11.2$ Hz, 1H, 3-H), 6.25 (m, 1H, 4-H), 6.98 (d, $^3J = 11.8$ Hz, 1H, 2-H). — ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$; -40°C): **5a**: $\delta = 27.89$ (t, $^1J = 122.1$ Hz, $\text{N—CHCH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2$), 27.14 [t, $^1J = 125.1$ Hz, $\text{N—CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—})_2$], 35.51 [t, $^1J = 126.6$ Hz, $\text{N—CH}(\text{CH}_2\text{—})_2$], 57.99 (d, $^1J = 128.2$ Hz, $=\text{N—CH}$), 83.85 (t, $^1J = 155.7$ Hz, C-5), 87.45 (d, $^1J = 145.0$ Hz, C-3), 143.72 (d, $^1J = 137.7$ Hz, C-4), 156.33 (d, $^1J = 145.0$ Hz, C-2). — **5b**: $\delta = 27.9$ (t, $\text{N—CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.1 [t, $\text{N—CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—})_2$], 38.42 [t, $^1J = 125.1$ Hz, $\text{N—CH}(\text{CH}_2\text{—})_2$], 69.16 (d, $^1J = 128.5$ Hz, $=\text{N—CH}$), 81.91 (t, $^1J = 151.1$ Hz, C-5), 88.03 (d, $^1J = 149.5$ Hz, C-3), 143.48 (d, $^1J = 137.3$ Hz, C-4), 159.95 (d, $^1J = 140.4$ Hz, C-2).

1,2,4-Triphenyl-1-azapentadienyllithium (**6**): Darstellung nach allgemeinem Verfahren aus 0.20 mmol LDA und 40 mg (0.13 mmol) 1,2,4-Triphenyl-1-aza-1,3-pentadien³⁰⁾; dunkelrote Reaktionslösung.



6

^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 5.00$ (d, $^2J_{\text{gem}} = 2.7$ Hz, 1H, 5'-H), 5.46 (s, 1H, 3-H), 5.82 (d, $^2J_{\text{gem}} = 2.7$ Hz, 1H, 5-H), 5.99 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 9-H), 6.24 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, 7-H, 7'-H), 6.69 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, 8-H, 8'-H), 7.05–7.25 (m, 6H, 12-H, 12'-H, 13-H, 16-H, 17-H), 7.46 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, 15-H, 15'-H), 7.57 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, 11-H, 11'-H). — ^{13}C -NMR (90.56

MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -40°C): $\delta = 105.49$ (t, $^1J = 155.3$ Hz, C-5), 106.34 (d, $^1J = 150.1$ Hz, C-3), 111.32 (d, $^1J = 157.5$ Hz, C-9), 118.00 (d, $^1J = 152.1$ Hz, C-7, C-7'), 126.67, 127.09 (2 d, C-13, C-17), 127.52, 127.88, 128.38, 128.46, 128.93 (5 d, C-8, C-8', C-11, C-11', C-12, C-12', C-15, C-15', C-16, C-16', Kopplungskonstanten nicht analysierbar), 146.69 (s, C-10), 147.25 (s, C-14), 147.90 (s, C-4), 157.58 (s, C-2), 158.43 (s, C-6).

- 1) ^{1a)} P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 125. — ^{1b)} R. D. Ernst, *Structure and Bonding* **57** (1984) 1. — ^{1c)} H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **285** (1985) 15. — ^{1d)} J. L. Wardell, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Ed.), Bd. I, S. 97 ff., Pergamon Press, Oxford, 1982. — ^{1e)} D. H. O'Brien, in *Comprehensive Carbanion Chemistry* (E. Bunel, T. Durst, Ed.), Teil A, S. 271, Elsevier, Amsterdam, 1980. — ^{1f)} H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 1481. — ^{1g)} W. T. Ford, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 309. — ^{1h)} R. Hoffmann, R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 943.
- 2) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **124** (1991) 655.
- 3) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3647.
- 4) G. Wolf, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1989.
- 5) F. Baumann, *Dissertation*, Universität Münster, 1990.
- 6) G. Stork, J. Benaim, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5938.
- 7) G. R. Kieczkowski, R. H. Schlessinger, R. B. Sulsky, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 597; vgl. auch: T. Kametani, Y. Suzuki, H. Furuyama, T. Honda, *J. Org. Chem.* **48** (1963) 31.
- 8) W. Oppolzer, W. Fröstl, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 587.
- 9) K. Takabe, N. Nagaoka, T. Endo, T. Katagiri, *Chem. Ind. (London)* **1981**, 540.
- 10) K. Takabe, H. Fuijwara, T. Katagiri, J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1237.
- 11) K. Takabe, H. Fuijwara, T. Katagiri, J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4375.
- 12) E. Vedejs, D. M. Gapinski, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4913.
- 13) M. Dojarenko, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60** (1927) 1536.
- 14) R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 205.
- 15) H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 1481.
- 16) S. Brenner, J. Klein, *Isr. J. Chem.* **7** (1969) 735.
- 17) G. J. Heiszswolf, H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **86** (1967) 807.
- 18) R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 560.
- 19) R. R. Fraser, J. Banville, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 47.
- 20) ^{20a)} R. R. Fraser, N. Chuaqui-Offermanns, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 3007. — ^{20b)} J. K. Smith, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, D. R. Williams, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3559.
- 21) R. R. Fraser, N. Chuaqui-Offermanns, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Organomet. Chem.* **206** (1981) 131.
- 22) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3415.
- 23) H. Ahlbrecht, D. Liesching, *Synthesis* **1976**, 746.
- 24) M. Schlosser, G. Rauchschalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3258.
- 25) 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.
- 26) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907; MNDO-Li-Parameter von: W. Thiel, MNDOC, QCPE No. 438 (1982).
- 27) 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.
- 28) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, S. 170, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 29) R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1947**, 708.
- 30) G. Reddelin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 2712.

[314/90]