

(E,Z)-Gleichgewichte, 15<sup>[1]</sup>

# Synthesen und erhöhte Konfigurationslabilität von 2-Iminoindan-Derivaten mit Vorderseitenspannung

Rudolf Knorr<sup>a,\*</sup>, Kathrin Ferchland<sup>a</sup>, Johann Mehlstäubl<sup>a</sup>, Thi Phung Hoang<sup>a</sup>, Petra Böhrrer<sup>a</sup>, Hans-Dietrich Lüdemann<sup>b</sup> und Elmar Lang<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Karlstraße 23, W-8000 München 2

Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Universität Regensburg<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg

Received January 15, 1992

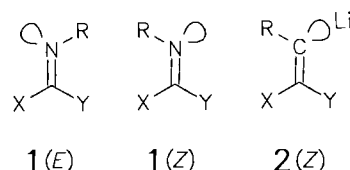
**Key Words:** Basicity / Diastereotopomerization, (E/Z) / Imines / Steric shielding / Steric strain

## (E,Z) Equilibria, 15<sup>[1]</sup>. – Syntheses and Lability of the Configuration of 2-Iminoindan Derivatives with Front Strain

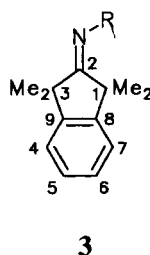
Syntheses and properties are described for sterically shielded imines  $R_2C=NR$  (**3c**, **e**, **g**–**k**), which are rather inert toward nucleophiles. Nucleophilic attack at the nitrogen atom of **3k** is indicated by the formation of the azine **4**. (E,Z) Configurational diastereotopomerization (*anti/syn*) is strongly dependent on *N* substituents [ $CH_3$ , phenyl, 1-naphthyl, acetyl,  $Si(CH_3)_3$ , cyano,  $SC_6H_5$ ,  $SOC_6H_5$ ,  $SO_2C_6H_5$ , and nitro]. It is accelerated

by front strain along the  $C=N$  bond in **3a**–**c**, **e**, **g**, **h**, **j**, and **k** and provides an energetic basis (by  $\Delta G^\ddagger$  and  $\Delta\Delta G^\ddagger$  values) for the gauging of force-field parameters. This (E,Z) stereomutation is characterized by a vanishing solvent dependence and a positive volume of activation ( $+10.2\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  for **3a**). In contrast to other  $\pi$  acceptor substituents, the *N*-nitro group in **3l** retards (E,Z) interconversion.

Imino-Derivate von Aldehyden oder von „unsymmetrischen“ Ketonen können in zwei diastereomeren Formen (E)-**1** und (Z)-**1** ( $X \neq Y$ ) auftreten. Diese geometrische Stereoisomerie verschwindet mit konstitutionsgleichen Substituenten  $X = Y$ , die in **1** diastereotop sind (*syn* und *anti*) und sich deswegen NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen. Die Mobilität der (E,Z)-Konfigurationsumwandlung (Diastereotopomerisierung, wenn  $X = Y$ ) hängt stark<sup>[2–4]</sup> von den Substituenten R ab. Erneute Hinweise auf gelegentlich ähnliche Substituentenabhängigkeiten fanden wir bei gewissen<sup>[5–7]</sup> Vinyl lithiumderivaten **2**, deren Carbanion-Teile als die isoelektronischen Analoga<sup>[4,8]</sup> von Iminen **1** aufgefaßt werden können. Sperrige Reste X und Y in **2** beschleunigen die Diastereotopomerisierung; am mechanistisch einfacheren Modell der Imine **1** ließe sich die sterisch verursachte Beschleunigung aber klarer als energetische Destabilisierung des Grundzustands interpretieren. Um in dieser Weise die intramolekular abstoßenden Wechselwirkungen zu quantifizieren, haben wir die Imine **3a**–**l** hergestellt und NMR-spektroskopisch nach den Geschwindigkeitskonstanten ihrer (E,Z)-Topomerisierung gesucht. Bei der mit **3b** verwandten Schiff-Base 3,5-Dimethyl-4-[(2,2,5,5-tetramethylcyclopentyliden)amino]-phenol hatte die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> bereits geometrische Hinweise auf die Vorderseitenspannung längs der CN-Doppelbindung ergeben.



ist durch Reduktion<sup>[1]</sup> des entsprechenden Oxims oder durch Ammonolyse<sup>[10]</sup> des Nitro-imins **3l** gut zugänglich. Die *N*-Acetylverbindung **3e** erhält man aus **3d** mit Acetylchlorid und Pyridin in Diethylether und daneben in äquivalenter Ausbeute **3d**-Hydrochlorid<sup>[1]</sup>; **3d** ist also in diesem Lösungsmittel wie in Chloroform<sup>[1]</sup> basischer als Pyridin. Nach der Schotten-Baumann-Reaktion mit Acetylchlorid in wäßrig-alkalischer Suspension wird **3d** unverändert zurückgewonnen. Im Gegensatz zu einigen der bekannten<sup>[11–13]</sup> *N*-Acylimine ist **3e** gegen verd. Natronlauge tagelang stabil. Aus  $CCl_4$ -Lösung wird **3e** durch 2 *N* HCl nicht extrahiert, doch hydrolysieren in diesem Zweiphasensystem während eines Tages etwa 20% **3e** zu 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon.



3	R	3	R
a	Methyl	g	SiMe <sub>3</sub>
b	Phenyl	h	Cyan
c	1-Naphthyl	i	S-Ph
d	H	j	SO-Ph
e	Acetyl	k	SO <sub>2</sub> -Ph
f	Li	l	Nitro

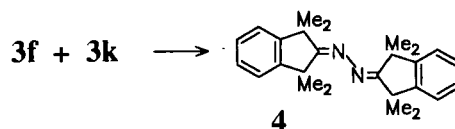
## A. Synthesen und Hydrolysestabilität der Imine

Zur Herstellung des *N*-(1-Naphthyl)imins **3c** aus 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon verwendet man am besten das Ti(IV)-Salz des 1-Aminonaphthalins. Dagegen reagiert das sterisch behinderte 1-Amino-2-methylnaphthalin selbst unter derartig verschärften Bedingungen weder mit jenem Keton noch mit dem *N*-unsubstituierten Imin **3d**. Dieses Imin

Das bereits beschriebene<sup>[1]</sup> *N*-Lithio-Derivat **3f** wird am besten in THF-Lösung zu **3g**, **h** oder **i** umgesetzt, wobei **3f** aus **3d** mit *n*-Butyllithium hergestellt werden kann. Zur Synthese des labilen *N*-Trimethylsilyl-Derivats **3g** ist aber die einleitende Titration<sup>[1]</sup> von **3d** mit Methyllithium bis zum Ende der Methan-Entwicklung (Gasbürette) vorzuziehen; denn nur bei vollständiger Bildung von **3f** läßt sich die Verunreinigung des Produkts **3g** durch das schwer abtrennbare Edukt **3d** in Grenzen halten. Da **3g** durch neutrales Wasser augenblicklich zum Imin **3d** hydrolysiert wird, darf das Reaktionsgemisch nur durch Eingießen in überschüssige verd. *Lauge* aufgearbeitet und nicht mit Natriumcarbonat-Lösung oder Wasser gewaschen werden; es enthält dann neben **3d** erstaunlicherweise auch das bekannte<sup>[14,15]</sup> Azin **4**. Bei der Behandlung mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin bleibt das Imin **3d** unverändert.

Schon ohne Optimierung der Bedingungen erhält man aus **3f** akzeptable Ausbeuten an **3h** mit Tosylcyanid oder an **3i** mit Diphenyldisulfid. Beide Produkte sind stundenlang gegen alkalisches und saures Wasser bei Raumtemperatur stabil; als nicht-basische Substanzen lassen sie sich leicht vom unverbrauchten Imin **3d** abtrennen. Auch bei der Umsetzung von **3d** mit Benzolsulfonylchlorid<sup>[16]</sup> erhält man das *N*-(Phenylthio)imin **3i**. Es reagiert nicht mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Chloroform-Emulsion bei +50 °C,

bildet aber mit *m*-Chlorperbenzoesäure viel *N*-Sulfonyl-Derivat **3k** neben dem Edukt **3i** und wenig *N*-Sulfinyl-Produkt **3j**. Die selektive Oxidation von **3i** zu **3j** gelingt mit dem Mg-Salz der Monoperoxyphthalsäure<sup>[17]</sup> unter Phasentransferkatalyse und Eiskühlung in wenigen Minuten; beim Erwärmen kann auch hier Weiteroxidation eintreten. Mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert **3j** ausschließlich **3k** (also keine *N*-Oxidation), das auch aus dem Imin **3d** mit Benzolsulfonylchlorid erhalten wird. Nach der Umsetzung des *N*-Lithio-Derivats **3f** mit Benzolsulfonylchlorid oder nach inversem Zusammengeben dieser Reaktanten läßt sich dagegen nur das nicht basische Azin<sup>[14,15]</sup> **4** isolieren. Zunächst entsteht dabei vermutlich **3k** und reagiert dann schnell mit **3f**, wie die Isolierung von **4** aus dem Kontrollexperiment mit **3f** und **3k** zeigte. Aus CDCl<sub>3</sub>-Lösung lassen sich **3j** und **k** nicht mit verd. Säure extrahieren; sie werden dabei aber während einiger Stunden zu 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon hydrolysiert.



Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Absorptionen in Tab. 1 folgt aus den Signalmultiplizitäten bei der Aufnahme <sup>1</sup>H-

Tab. 1. <sup>13</sup>C- und einige <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (δ) der Imine **3** und **4** in CDCl<sub>3</sub>

R =	<b>3c</b> 1-Naph	<b>3e</b> COCH <sub>3</sub>	<b>3g</b> SiMe <sub>3</sub>	<b>3h</b> CN	<b>3i</b> SPh	<b>3j</b> SOPh	<b>3k</b> SO <sub>2</sub> Ph	<b>3l</b> NO <sub>2</sub>	<b>4</b> Azin
Temp. [°C]	-60	-85	-71 <sup>[a]</sup>	-34	+23	+9	-71	+29	+25
1-CH <sub>3</sub>	29.1, 30.3	26.8	28.3	25.6	24.2	29.2	26.8	27.9	26.6
<i>H</i>	1.13 <sup>[b]</sup>	1.49	1.23	1.69	1.61	[c]	1.83 <sup>[e]</sup>	1.55	1.63
3-CH <sub>3</sub>	25.7, 31.6	30.1	28.3	29.0	30.1	29.5	29.2	29.5	30.1
<i>H</i>	1.67 <sup>[b]</sup>	1.49	1.23	1.47	1.43	[d]	1.40 <sup>[e]</sup>	1.53	1.53
C-1	48.8	48.5	48.9	51.6	49.1	50.3	50.4	48.8	47.2
C-2	189.1	185.1	195.6	221.6	183.8	200.0	202.2	178.2	179.1
C-3	49.1	48.5	48.9	50.4	50.5	50.3	51.8	50.0	47.5
C-4	122.8 <sup>[f]</sup>	122.6	123.2	122.6	122.59	122.5	122.6 <sup>[g]</sup>	122.5	122.5
C-5	127.6 <sup>[h]</sup>	127.7	127.2	128.3	127.5	127.8	128.0 <sup>[i]</sup>	128.5	127.4 <sup>[k]</sup>
C-6	127.5 <sup>[h]</sup>	127.7	127.2	128.3	127.5	127.8	127.8 <sup>[i]</sup>	128.5	127.2 <sup>[k]</sup>
C-7	122.2 <sup>[f]</sup>	122.6	123.2	122.7	122.61	122.5	122.5 <sup>[g]</sup>	122.1	122.5
C-8	147.6	145.6	147.7	145.2	148.1	146.3	146.7	146.0	148.9
C-9	146.4	145.6	147.7	144.6	147.4	146.3	144.0	144.6	147.4
<i>ipso</i> -C	145.5	184.7 <sup>[l]</sup>	1.9 <sup>[m]</sup>	112.4 <sup>[n]</sup>	140.4	146.7	140.7	-	-
<i>ortho</i> -C	113.1	26.3 <sup>[o]</sup>	0.27 <sup>[p]</sup>	-	123.6	125.5	126.9	-	-
<i>meta</i> -C	125.2, 133.3	-	-	-	128.8	129.0	128.9	-	-
<i>para</i> -C	122.5 <sup>[q]</sup>	-	-	-	125.4	131.2	132.9	-	-

<sup>[a]</sup> In THF/Ether (3:1). — <sup>[b]</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. — <sup>[c]</sup> 1.62 und 1.80 bei -48 °C. — <sup>[d]</sup> 1.40 und 1.50 bei -48 °C. — <sup>[e]</sup> Bei -47 °C. — <sup>[f-k]</sup> δ-Werte mit gleicher Markierung vertauschbar. — <sup>[l]</sup> Acetyl-CO. — <sup>[m]</sup> SiMe<sub>3</sub>. — <sup>[n]</sup> Cyan. — <sup>[o]</sup> Acetyl-CH<sub>3</sub>. — <sup>[p]</sup> SiMe<sub>3</sub>-Protonen. — <sup>[q]</sup> Unsicher; weitere CH bei 123.4, 125.2, 126.0.

gekoppelter Spektren und gegebenenfalls aus der paarweisen Koaleszenz der Signale konstitutionell äquivalenter C-Atome (Abschnitt B). Die *syn/anti*-Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzlinien ist für die folgende NMR-dynamische Untersuchung nicht wesentlich und wurde nur für **3h** gesichert (relativ zur angenommenen  $^1\text{H}$ -Sequenz der Methylgruppen), sonst aber in Analogie zur eindeutigen<sup>[1]</sup> Zuordnung von **3a** vorgenommen (lediglich **3c** analog zu **3b**).

## B. Stereodynamik der Imino-Funktionen

Zur Geschwindigkeitsmessung der (E,Z)-Konfigurationsumwandlung im System **5** eignen sich vorwiegend die NMR-Signalspaare der  $^{13}\text{C}$ -Kerne C-1/C-3, C-8/C-9 und 1-CH<sub>3</sub>/3-CH<sub>3</sub> oder der 1,3-Methylprotonen, soweit deren chemische Verschiebungen (Tab. 1) sich bei erhöhten Temperaturen im 1:1-Verhältnis mitteln (koaleszieren). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  ergeben sich daher durch Linienformanalysen für den Austausch ungekoppelter Spinsysteme<sup>[18,19]</sup> oder bei den jeweiligen Koaleszenztemperaturen  $T_c$  durch die Beziehung  $k(T_c) = \Delta\nu \cdot \pi / \sqrt{2}$  mit dem Frequenzabstand  $\Delta\nu$  im koaleszierenden Signalspaar. Die daraus berechneten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  sind unabhängig von der Temperatur, wenn die Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  null sind; die Fehlerangaben in Tab. 2 zu diesen Aktivierungsparametern berücksichtigen auch die Temperatur-Meßfehler<sup>[19]</sup>.

Bei *N*-Alkyliminen wie **6a** ist die (E,Z)-Konfigurationsumwandlung so langsam, daß sie konventionell verfolgt<sup>[8,20,21]</sup> und nur bei den höchsten erreichbaren Temperaturen auf die NMR-Zeitskala gebracht werden kann<sup>[21–23]</sup>. Da nur monomolekulare Mechanismen<sup>[24]</sup> eine direkte Interpretation der Stereodynamik erlauben, muß man die Möglichkeit konkurrierender bimolekularer Prozesse mit pseudo-erster Reaktionsordnung bei höheren Temperaturen besonders beachten. Wenn das Imin azide  $\alpha$ -Protonen wie in **7** besitzt, kann sich das *sec*-Enamin als Zwischenstufe bilden, über dessen wenig behinderte CN-Rotation dann die indirekte Konfigurationsumwandlung erfolgt. Diese Tautomerisierung kann sehr mobil sein<sup>[22]</sup> und sogar – erkannt oder unerkannt – die (E,Z)-Gleichgewichtseinstellung der sonst notorisch konfigurationsstabilen Hydrazone beeinflussen<sup>[25–27]</sup>. Da dieser Mechanismus in den Systemen **5** und **6** ausgeschlossen ist, vergleichen wir **3a** mit **6a**<sup>[8,20,22,23]</sup> (statt mit **7a**) und schließen daraus in Tab. 2 auf eine sterisch bedingte Beschleunigung  $\Delta\Delta G^\ddagger = -2.9$  kcal/mol. Die etwas höhere Barriere  $\Delta G^\ddagger = 23.9$  kcal/mol des Bis-*N*-

Tab. 2. Freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  und  $\Delta\Delta G^\ddagger$  (kcal/mol) sowie Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  (cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) der Imine **3** mit Vergleichsdaten<sup>[Lit.]</sup> von **6** und **7**

R	3	$\Delta G^\ddagger$	Solvens,	°C	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta\Delta G^\ddagger$
CH <sub>3</sub>	a	23.0 (±0.1)	Anisol,	147	ca. 0	-2.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	15.40 (±0.01)	Anisol,	25	-1.4 (±2)	-2.7
1-Naph	c	14.50 (±0.02)	Anisol <sup>[a]</sup> ,	25	-1.7 (±2)	-3.6 <sup>[b]</sup>
COCH <sub>3</sub>	e	8.3 (±0.1)	CDCl <sub>3</sub> ,	-85	-	> -4
CN	h	15.35 (±0.01)	CDCl <sub>3</sub> ,	25	0 (±2)	> -3.5
S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i	18.34 (±0.05)	Ph <sub>2</sub> O,	72	0 (±2)	-0.2
SO-Ph	j	12.85 (±0.01)	CDCl <sub>3</sub> ,	-24	-0.7 (±2)	-1.2
SO <sub>2</sub> -Ph	k	11.5 (±0.1)	CDCl <sub>3</sub> ,	-42	0 (±7)	-1.9

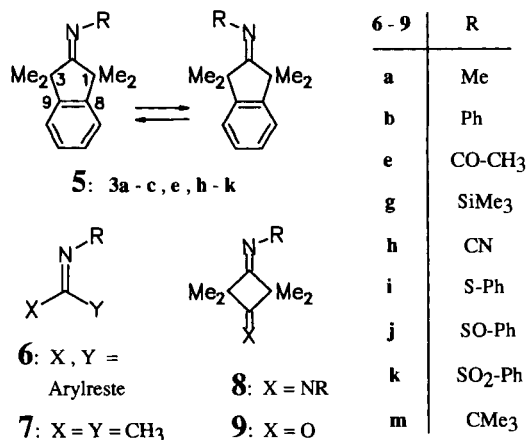
R	6	$\Delta G^\ddagger$	Solvens <sup>[Lit.]</sup>	7	$\Delta G^\ddagger$	Solvens <sup>[Lit.]</sup>
CH <sub>3</sub>	a	26.0; 25.7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>[c,8]</sup> ; Ph <sub>2</sub> <sup>[c,22]</sup>	a	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	18.1	CCl <sub>4</sub> <sup>[36]</sup>	b	20.3	Ph <sub>2</sub> O <sup>[37]</sup>
COCH <sub>3</sub>	e	< 13	Aceton <sup>[37]</sup>	e	-	-
CN	h	-	-	h	18.9	Aceton <sup>[54]</sup>
S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i	18.6; 18.4	CDCl <sub>3</sub> <sup>[59–61]</sup> ; DCB <sup>[d]</sup>	i	19.3	CDCl <sub>3</sub> <sup>[61]</sup>
SO-Ph	j	14.1	DCB <sup>[d]</sup>	j	17.0	- <sup>[64]</sup>
SO <sub>2</sub> -Ph	k	13.5; 13.0	CDCl <sub>3</sub> <sup>[60]</sup> ; DCB <sup>[d]</sup>	k	16.3 <sup>[e]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[65]</sup>

<sup>[a]</sup> Auch in CDCl<sub>3</sub>. – <sup>[b]</sup> Relativ zu **6b**. – <sup>[c]</sup> Auch in Diphenyläther<sup>[20,23]</sup>. – <sup>[d]</sup> In *o*-Dichlorbenzol<sup>[59]</sup>. – <sup>[e]</sup> *N*-(Phenylsulfonyl)imin von 3,4-Dimethyl-3-penten-2-on<sup>[65]</sup>.

methylimins **8a** in Trichlorbenzol<sup>[28]</sup> schreiben wir also des- sen geringerer Vorderseitenspannung<sup>[29]</sup> zu.

Ein weiterer bimolekularer Mechanismus der Konfigurationsumwandlung besteht in der Additions-Eliminierungsreaktion bei der Einwirkung nucleophiler Katalysatoren wie Benzoesäure<sup>[23]</sup> und Anilin<sup>[30]</sup> oder in der Rückseiten-Solvatation<sup>[31]</sup>; er kann auch bei **6** vorkommen<sup>[23]</sup>. Für das System **5** ist er aber wenig wahrscheinlich: Da alle Imine **3a–e** und **3h–l** sehr langsam oder gar nicht hydrolysiert werden, muß der nucleophile Angriff am sterisch abgeschirmten Zentrum C-2 sehr behindert sein. Die Bildung des Hydrazons<sup>[32]</sup> hatte ebenfalls lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen erfordert.

Um bimolekulare Mechanismen auch direkt auszuschließen und zugleich den Raumbedarf bei der Stereomutation zu prüfen, haben wir am Beispiel **3a** das Aktivierungsvolumen bestimmt, das für Reaktionen pseudo-erster Ordnung deutlich negativ sein sollte<sup>[33]</sup>. Bis 1500 bar steigt die Koaleszenztemperatur in 1,2-Dibrom-tetrafluorethan von ca. +188 (300 MHz) auf 194 °C. Da die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  sehr genau bestimmt werden müssen, weil ihre Druckabhängigkeit bei so hohen Temperaturen schon recht gering ist, haben wir diese  $^1\text{H}$ -NMR-Linienformmessungen bei variabler Temperatur vorgenommen und das Aktivie-



rungsvolumen  $\Delta V^\ddagger = +10.2 (\pm 1.5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  aus den  $k$ -Werten bestimmt, die bei  $+190^\circ\text{C}$  im Arrhenius-Diagramm interpoliert wurden. Abb. 1 zeigt auch, daß beim Solvenswechsel zum polarerer Anisol (bei 60 MHz) fast keine Änderung eintritt; im  $\Delta G^\ddagger$ -Wert (Tab. 2) drückt sich der geringe Unterschied nicht mehr aus. Über beide Lösungsmittel gemeinsam berechnet wird die Aktivierungsentropie etwa null, also ähnlich wie z. B. für **6a**<sup>[20]</sup>.

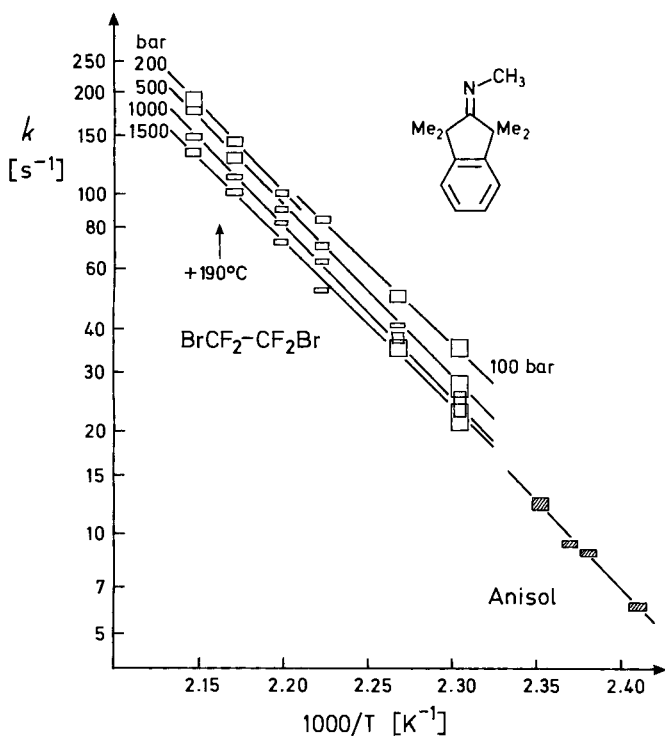
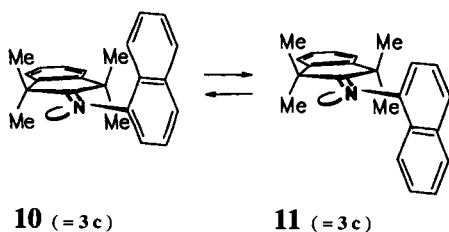


Abb. 1. Arrhenius-Diagramm der (*E,Z*)-Stereomutations-Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von **3a** bei unterschiedlichen Drucken in 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrafluorethan; schraffierte Meßpunkte in Anisol bei Normaldruck

Der für **3a** gefundene  $\Delta V^\ddagger$ -Wert erscheint also zuverlässig und übertrifft noch diejenigen von tertiären bicyclischen (*Z*)-Azoalkanen<sup>[34,35]</sup>. Stark positive Aktivierungsvolumina können bedeuten, daß der molekulare Übergangszustand mehr Platz beansprucht als der Grundzustand oder weniger polar ist (Elektrorelaxation<sup>[33]</sup> des Lösungsmittels). Die für **3a** zu vermutende<sup>[9]</sup> sterische Pressung<sup>[33]</sup> könnte in gleicher Richtung wirken; zwar können wir diese Faktoren nicht separieren, doch läßt die Größe des beobachteten  $\Delta V^\ddagger$  nur sehr wenig Spielraum für negative Beiträge durch erhöhte Polarität des Übergangszustands oder bimolekulare Mechanismen.



Die *N*-Phenylverbindung **3b** ist um fast 3 bzw. 5 kcal/mol konfigurationslabiler (Tab. 2) als die Modellsysteme **6b**<sup>[36]</sup> und **7b**<sup>[37]</sup>. Sowohl bei **9b**<sup>[37,38]</sup> mit geringerer Vorderseiten-spannung<sup>[29]</sup> als auch bei **6b** mit *o*-Tolyl- oder Fluorenyl-Substituenten<sup>[39,40]</sup> fehlt dieser beschleunigende Effekt.

Die Gerüstebenen der *N*-Arylgruppen in **3b** und erst recht in **3c** ( $= 10$ ) stehen zweifellos orthogonal zur CN-Doppelbindungsebene, wie durch die verwandten Strukturen eines Imins<sup>[9]</sup> und des mit **3b** isoelektronischen 2-Benzyliden-1,1,3,3,3-tetramethylindans<sup>[41]</sup> nahegelegt wird. Das *N*-(1-Naphthyl)imin **3c** ist somit chiral und seine (*E,Z*)-Konfigurationsumwandlung eine Enantiomerisierung, die laut Tab. 2 gegenüber **3b** noch einmal beschleunigt ist. Der Temperaturgang der den Aktivierungsparametern von **3c** zugrunde liegenden  $k$ -Werte ist in Abb. 2 gezeigt, um die hier vollkommene Übereinstimmung in den beiden Lösungsmitteln Anisol und Chloroform zu belegen. Unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  friert auch noch die CN-Einfachbindungs-Rotation (**10**  $\rightleftharpoons$  **11**) auf der NMR-Zeitskala ein, was sich durch vier gleichgroße NMR-Signale für die vier Methylgruppen in **10** verrät (Exp. Teil). Diese Rotation bedeutet ebenfalls Enantiomerisierung; sie erfordert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung  $\Delta G^\ddagger = \text{ca. } 11.3 \text{ kcal/mol}$  und in  $\text{CDCl}_3$   $10.7(1) \text{ kcal/mol}$  ( $^{13}\text{C}$ -Linienformanalyse). Bei C-(1-Naphthyl)-Rotationen der Imine von  $\alpha$ -Naphthylketonen sind dagegen höhere Energieschwellen gemessen worden<sup>[42–44]</sup>.

Die *N*-Acetylgruppe in **3e** ist als  $\pi$ -Akzeptor prädestiniert, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in einem linearen Übergangszustand **13** durch Mesomerie zu stabilisieren. In der Tat läßt sich der sehr kleine  $\Delta G^\ddagger$ -Wert  $8.3(1) \text{ kcal/mol}$

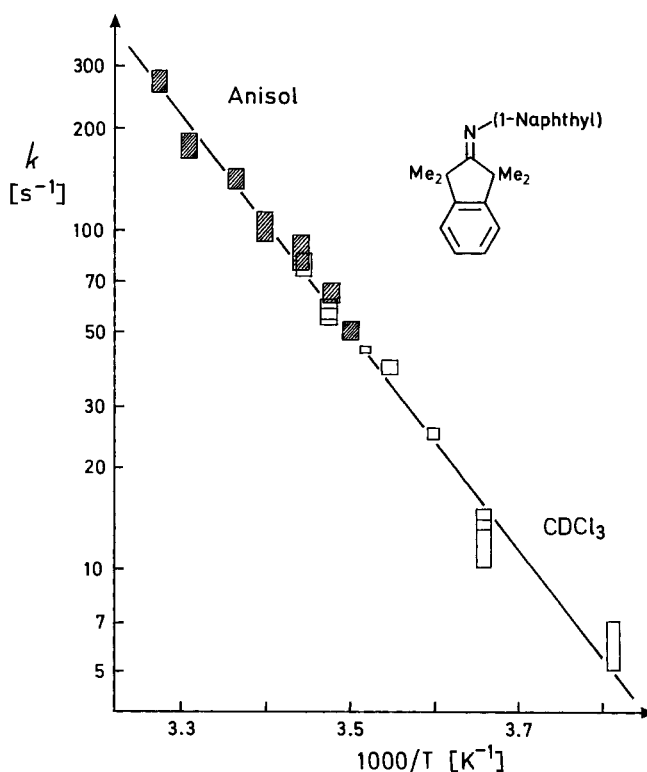
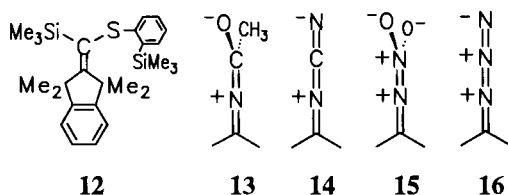


Abb. 2. Arrhenius-Diagramm der (*E,Z*)-Stereomutations-Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von **3c** in Anisol (schraffiert) und in  $\text{CDCl}_3$

(Tab. 2) nur wegen der großen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungsdifferenz der 1,3-Methylgruppen (Tab. 1) feststellen, die als einziges diastereotopes Paar erst unterhalb von  $-75^\circ\text{C}$  (100.6 MHz) eine Signalaufspaltung zeigen. Hierdurch und mit der sehr niedrig berechneten<sup>[13]</sup> Energieschwelle klärt sich, weshalb an anderen *N*-Acyliminen<sup>[11–13,37]</sup> wie **6e** keine Aufspaltung gefunden werden konnte ( $<13$  kcal/mol<sup>[37]</sup>). Als obere Schranke für ein sterisch nicht beschleunigtes *N*-Acetylimin **6e** kann man  $\Delta G^\ddagger = 12.5$  kcal/mol des entsprechenden Carbamins<sup>[45]</sup> ansehen. Die bekannten Strukturen dieser beiden Referenzverbindungen<sup>[13,45]</sup> zeigen, daß sogar in den gewinkelten Grundzuständen die Konjugation der *N*-Acylgruppen mit dem freien Elektronenpaar bevorzugt wird.



Die *N*-Trimethylsilylverbindung **3g** zeigt dagegen bis  $-70^\circ\text{C}$  überhaupt keine diastereotopie Aufspaltung. Nach Berichten über einige *N*-Silylimine<sup>[46–48]</sup> wie **6g** (oder sterisch überladene<sup>[49]</sup>) ist dies nicht überraschend. Auch die starke Winkeldeformation in der Struktur<sup>[50]</sup> des analogen Olefins **12** legt es nahe, eine große Beschleunigung durch Vorderseitenspannung zu erwarten; mit *N*-ständigen *tert*-Butylgruppen<sup>[20,22,28,51,52]</sup> beträgt sie schon ca.  $-5.5$  kcal/mol bei **6m**<sup>[20,22]</sup> (bezogen auf **6a**). Durch Ablösung des Silylrestes vom Stickstoff<sup>[53]</sup> kann bei **3g** die (*E,Z*)-Stereomutation nicht vorgetauscht sein, weil **3g** und **3f** in Koexistenz noch bei  $+25^\circ\text{C}$  separate NMR-Signale ergeben.

Daß der *N*-Cyan-Substituent in **7h**<sup>[54]</sup> die (*E,Z*)-Konfigurationslabilität noch etwas mehr als die *N*-Phenylgruppe in **7b**<sup>[37]</sup> erhöht, trifft auch für **3h** zu (Vergleich mit **3b** in Tab. 2). Bei  $^1\text{H}$ -NMR-Koaleszenztemperaturen um  $+28^\circ\text{C}$  (80 MHz) fällt die größere (*E,Z*)-Topomerisierungsrate im polareren  $\text{CDCl}_3$  gegenüber  $\text{CCl}_4$  zwar besonders auf, doch entspricht sie nur einer 2–3fachen Beschleunigung; sollte **14** den Übergangszustand beschreiben<sup>[55]</sup>, so ist dieser also kaum polarer als der Grundzustand. Gegenüber **7h** beträgt die sterisch verursachte Beschleunigung  $-3.5$  kcal/mol (Tab. 2) und liegt damit ähnlich wie bei *N*-Cyanchinonimininen<sup>[56]</sup>, in deren Struktur<sup>[57]</sup> ebenfalls Vorderseitenspannung erkennbar ist.

Die Fähigkeit der Schwefelfunktionen in **3i–k**, auch die (*E,Z*)-Stereomutation der Iminogruppe zu erleichtern, ist schon lange bekannt<sup>[58]</sup>. Im *N*-Phenylthio-Derivat **3i** ist die sterisch bedingte Beschleunigung auffallend gering (Tab. 2), wenn man mit **6i**<sup>[59–61]</sup> oder **7i**<sup>[61]</sup> vergleicht. Dem entspricht der nicht aufgeweitete Winkel<sup>[50]</sup>  $117.5(2)^\circ$  ( $\text{C}=\text{C}-\text{S}$ ) im analogen Olefin **12**. Die überraschend niedrige Barriere (13.7 kcal/mol<sup>[62]</sup>) eines *N*-(Methylthio)chinon-imins ist also möglicherweise durch eine unerkannte bimolekulare Katalyse vorgetauscht worden, doch lassen sich in dessen Struktur<sup>[62]</sup> auch Anzeichen von Vorderseitenspannung erkennen. Wie

bei **6i**<sup>[61]</sup> ist auch bei **3i** die Aktivierungsentropie effektiv null.

Wegen seiner „Sulfoxid“-Funktion bleibt das *N*-Phenylsulfinyl-Derivat **3j** im Unterschied zu **3c** auch bei rascher (*E,Z*)-Topomerisierung chiral und nimmt dabei effektive  $\text{C}_2$ -Symmetrie an, so daß man immer mindestens zwei Protonensorten für die vier Methylgruppen findet. Die bei  $-48^\circ\text{C}$  beobachteten vier Methylgruppensignale sind alle gleich intensiv, und die beiden inneren Komponenten ( $\delta = 1.50$  und  $1.62$ ) koaleszieren separat von den beiden äußeren ( $\delta = 1.40$  und  $1.80$ ). Wegen der obigen  $\text{C}_2$ -Symmetrie bedeutet dies, daß *trans*-ständige 1,3-Methylgruppen ihre Plätze tauschen. Die kürzlich publizierte<sup>[63]</sup> Struktur eines Acetophenon-sulfinylimins ist bei der genaueren Zuordnung weniger hilfreich als das Methylprotonenspektrum der *N*-Phenylsulfonyl-Verbindung **3k**, das nur die beiden äußeren Komponenten der Vierergruppe von **3j** aufweist. Deren  $\delta$ -Werte (Tab. 1) werden also vom Einfluß der  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{SO}$ -Sauerstoffatome geprägt, die der inneren Komponenten dagegen vom freien Elektronenpaar des Sulfoxid-Schwefels, so daß sie denen von **3i** gleichen.

Die sterisch bedingte Beschleunigung ( $-1.2$  kcal/mol) von **3j** gegenüber **6j**<sup>[59]</sup> (anstelle von **7j**<sup>[64]</sup>) ist nicht groß, wächst aber etwa additiv mit der Einführung des zweiten Sauerstoffatoms in **3k** auf  $-1.9$  kcal/mol an (Vergleich mit **6k**<sup>[59,60]</sup> anstelle von **7k**<sup>[65]</sup>). Der Gang der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von **3a**, **b**, **h** und **k** ist auch demjenigen bei Imino-dithiolcarbonaten<sup>[66]</sup> verwandt.

An *N*-Nitroimininen wurde nie (*E,Z*)-Koaleszenz beobachtet<sup>[67–70]</sup>. Trotz der erwarteten Vorderseitenspannung zeigt auch **3l**<sup>[10]</sup> bis  $+170^\circ\text{C}$  scharfe NMR-Signale (also  $\Delta G^\ddagger \gg 24.3$  kcal/mol) und zersetzt sich dann zu 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon. In entsprechender Weise zerfallen auch sterisch unbelastete Nitrimine<sup>[71]</sup> noch leichter als belastete<sup>[67]</sup>. Wie beim Nitrimin des 4-Nitrocampfers<sup>[72]</sup> sollte sich die Nitrogruppe schon im Grundzustand von **3l** etwa orthogonal zur CN-Doppelbindungsebene einstellen. Diese Konformation wäre auch in einem linearen Übergangszustand **15** für die Delokalisation des freien Elektronenpaares geeignet; im Gegensatz zu **13** und **14** verhindert die Nachbarschaft der beiden positiven Formalladungen in **15** jedoch wie bei den Nitraminen<sup>[73]</sup> eine wirksame Mesomeriestabilisierung. Dieser Effekt dürfte auch die hohe Barriere von **16** (ca.  $28.2$  kcal/mol<sup>[55]</sup>) mit der als  $\pi$ -Akzeptor noch stärkeren<sup>[74]</sup> Diazoniumgruppe erklären. Konsequenterweise zeigen die phenyllog gebundenen Acetyl-, Cyan-, Nitro- und Diazonium-Gruppen jedoch ihre normalen Substituenteneinflüsse<sup>[75]</sup>.

### C. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Das Kohlenstoffatom der CN-Doppelbindung in **5** wird von den tertiären Alkylsubstituenten gegen nucleophile Reagentien stark abgeschirmt. Am  $\text{sp}^2$ -Stickstoffatom ist die Reaktivität gegenüber Chlortrimethylsilan und Acetylchlorid deutlich verringert, die Protonierung aber erst mit dem *N*-(1-Naphthyl)-Substituenten in **3c** sterisch behindert. Auch die nicht mehr basischen Imine **3e**, **j** und **k** werden durch

wäßrige Säure langsam hydrolysiert, also wohl nach der *N*-Protonierung ebenfalls nur schwer am Kohlenstoffatom angegriffen. Bimolekulare Mechanismen der (*E,Z*)-Stereo-mutation sind deswegen unwahrscheinlich, bei höheren Temperaturen allerdings nicht grundsätzlich auszuschließen. Aber sogar im Fall **3a** spricht das positive Aktivierungsvolumen gegen bimolekulare Katalyse durch unerkannte Verunreinigungen. Daß die (*E,Z*)-Stereo-mutation also monomolekular abläuft, ist auch mit den überall sehr kleinen Beträgen der Aktivierungsentropien vereinbar.

Aus diesen Gründen und wegen ihrer meistens sehr geringen konformativen Flexibilität eignen sich die vorgestellten Verbindungen zur Eichung von Kraftfeldparametern für die CN-Doppelbindung, bei denen insbesondere das Problem der Stickstoff-Inversion rechnerisch noch nicht befriedigend gelöst erscheint<sup>[76]</sup>. Eine erwünschte Erweiterung<sup>[76]</sup> der experimentellen Basis dafür bieten die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte (Tab. 2) der (*E,Z*)-Stereo-mutation, weil sie mit den Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  praktisch identisch sind. Die von uns versuchte Quantifizierung der Vorderseitenspannung ( $\Delta\Delta G^\ddagger$  in Tab. 2) drückt dies in anderer Weise aus und sollte sich auf die analoge (*E,Z*)-Topomerisierung der isoelektronischen Vinylolithiumverbindungen **2** anwenden lassen.

Ein klares Beispiel für den Einfluß der Vorderseitenspannung auf die Ethanolysegeschwindigkeit von Sulfonsäureestern haben Takeuchi et al.<sup>[77]</sup> soeben beschrieben und dabei auf die Notwendigkeit hingewiesen, starre Modellsysteme zu verwenden. Die dort gefundene Beschleunigung um  $-3$  kcal/mol<sup>[77]</sup> durch eine *syn*-Methylgruppe entspricht dem für **3a** in Tab. 2 angegebenen Wert.

Der Mechanismus der monomolekularen (*E,Z*)-Stereo-mutation kann an der chiralen *N*-(1-Naphthyl)-Verbindung **3c** noch nicht ermittelt werden. Denn die enantiomerisierende Rotation der 1-Naphthylgruppe um die CN-Einfachbindung ist der schnellste beobachtete Vorgang; er müßte durch weitere Substituenten verlangsamt werden, was an synthetischen Schwierigkeiten scheiterte.

Wegen der mangelnden Lösungsmittelabhängigkeit der Stereo-mutation wäre auch die Quantifizierung der elektronischen Substituenteneinflüsse nach Hammett durch *p*-substituierte Derivate von **3b** von Interesse. Aus synthetischen Gründen läßt sich dies aber zweckmäßiger bei sterisch noch stärker abgeschirmten Analoga<sup>[75]</sup> durchführen.

Substituenten-induzierte chemische Verschiebungen (SCS) können leicht aus Tab. 1 durch Subtraktion der <sup>13</sup>C-Daten<sup>[1]</sup> des Imins **3d** berechnet werden. Da die Zuordnungen zwar wahrscheinlich, aber nur für **3h** auf Relativbasis gesichert sind, werden die SCS-Werte hier nicht explizit angegeben; sie ähneln denjenigen von später zu publizierenden, isoelektronischen Olefinderivaten. Sicher erkennbar ist jedoch auch hier die Tendenz zur Polarisierung des Benzolringes<sup>[1]</sup>, die an C-8 und C-9 entweder zur Hochfeld- oder zur Tieffeldverschiebung (relativ zu  $\delta = 147.1$  für **3d**<sup>[1]</sup>) führt, wenn die *N*-Substituenten als elektronische Akzeptoren bzw. Donoren wirken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre großzügige Hilfe.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 125 oder Bruker IFS-45. — UV/Vis: PRQ 20 und DMR-10 (C. Zeiss). — MS: Finnigan MAT 90. — NMR: Varian VXR-400S, XL-100-IL und A-60 sowie Bruker WP-80-CW, WP-80-DS und MSL-300, interner Standard TMS.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Linienformanalysen wurden durch Vergleich mit Computer-simulierten<sup>[18]</sup> Spektren vorgenommen. Die Frequenzabstände  $\Delta\nu$  wurden aus Aufnahmen bei tieferen Temperaturen auf die Meßtemperaturen (Unsicherheit meistens max.  $\pm 1$  K) extrapoliert. Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter<sup>[19]</sup> verwendete man nur solche Spektren, in denen die Halbwertsbreiten der koaleszierenden Banden wenigstens 5mal größer waren als diejenige eines am Austausch nicht beteiligten Standardsignals. Da die Aktivierungsentropien im Rahmen der Fehlergrenzen nahe bei null lagen, wurde dies auch für Substanzen mit nur einem auswertbaren Koaleszenzpunkt angenommen, was bei Iminen meistens gerechtfertigt ist.

Zur <sup>1</sup>H-NMR-Koaleszenzmessung unter Druck<sup>[78]</sup> (Bruker MSL-300 bei 300.13 MHz) wurde 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrafluorethan (<sup>19</sup>F-Lock) mit CaO und aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> behandelt und von Molekularsieb 3 Å abdestilliert.

*N*-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanylidene)methylamin (**3a**)<sup>[1]</sup>: 20 mg **3a** in 1.0 g 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrafluorethan wurden bei Drucken bis zu 1500 bar untersucht und die <sup>1</sup>H-NMR-Linienformen zwischen 161 und 193°C ausgewertet (vgl. Abb. 1). In diesem Lösungsmittel ist der Abstand der gemessenen 1,3-Methylprotonensignale druck- und temperaturabhängig mit  $\Delta\delta = 0.2190 - p \cdot 5.67 \cdot 10^{-6}$  (ppm · bar<sup>-1</sup>) +  $(T - 373 \text{ K}) \cdot 3.3 \cdot 10^{-5}$  (ppm · K<sup>-1</sup>). Auch in Anisol wuchs der Abstand beim Erhitzen unter Normaldruck mit  $\Delta\delta = 0.00057 \cdot (T - 289 \text{ K})$  (ppm · K<sup>-1</sup>), also Singulett bei 16°C, während er in Chinolin umgekehrt bis +130°C auf null schrumpfte.

*N*-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanylidene)anilin (**3b**)<sup>[1]</sup>: <sup>1</sup>H-NMR-Linienformanalyse (60 MHz) der Methylgruppen in Anisol zwischen +12.5 und +43.5°C, *T*<sub>c</sub> = 28°C,  $\Delta\delta = 0.283$  ppm temperaturkonstant.

1-[1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanylidene)amino]naphthalin (**3c**): Das für **3b** angegebene Verfahren<sup>[1]</sup> ergab in 2 h bei 190°C nur 13% **3c**. Daher ließ man zu 1.43 g (10 mmol)  $\alpha$ -Naphthylamin in 10 ml Mesitylen unter Eiskühlung und Rühren (Argonschutz) langsam 3.95 ml *n*-Butyllithium (2.53 N in Hexan) tropfen und kühlte die gelbe Suspension auf  $-78^\circ\text{C}$ . Beim Zutropfen von 0.280 ml (2.5 mmol) TiCl<sub>4</sub> in 2 ml Mesitylen wurde die Lösung schwarz. Man ließ auf Raumtemp. aufwärmen und tropfte eine Lösung von 950 mg (5 mmol) 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon<sup>[32]</sup> in 5 ml Mesitylen zu, destillierte das Hexan vollständig ab und erhitzte 17 h auf 190°C. Nach dem Abkühlen goß man auf eine Mischung von 20 ml verd. Salzsäure und 75 ml tiefsiedendem Petrolether, saugte ab und wusch die Titansalze und die Säurephase gut mit Petrolether nach. Die organischen Phasen wurden gewaschen, getrocknet und bei 12 Torr eingedampft. Der feste Rückstand wurde aus Petrolether oder Methanol umkristallisiert: 950 mg (60%) farblose Quader, an der Luft allmählich bläulich, Reinschmp. 155–157°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2920, 2858, 1689 (CN), 1575, 1486, 1391, 782, 761. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm (4.489), 266 (3.519), 273 (3.624), 306 (3.878), 326 (3.784). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.38$  (sehr br, alle CH<sub>3</sub>), 6.69 (mc, 1H), 7.03 (mc, 4H), 7.25 (mc, 4H), 7.60 (mc, 2H). — <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.78, 1.50, 1.63, 1.70$  (4 CH<sub>3</sub>) bei  $-78^\circ\text{C}$ , koalesziert zu  $\delta = 1.13$  (1-CH<sub>3</sub>) und 1.67 (3-CH<sub>3</sub>),  $\Delta G^\ddagger = 11.3(1)$  kcal/mol bei *T*<sub>c</sub> =  $-42(\pm 2)^\circ\text{C}$ ; weitere Koaleszenz  $\Delta G^\ddagger(+14^\circ\text{C}) = 14.4$  kcal/mol. — <sup>1</sup>H-NMR-Linienform (Anisol):

$\Delta\delta = 0.550$  ppm temperaturkonstant (Methyl); vgl. Abb. 2. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Linienform ( $\text{CDCl}_3$ , 25.15 MHz): 4 Methylsignale (Tab. 1) koaleszierten bei  $-52$ ,  $-44$  und  $-42^\circ\text{C}$  zu  $\delta = 28.8$  und  $29.8$  (bei  $-11^\circ\text{C}$ ),  $\Delta G^\ddagger = 10.7(1)$  kcal/mol; anschließend 4 Koaleszenzen für  $1/3\text{-CH}_3$ ,  $\text{C-1/3}$ ,  $\text{C-4/7}$  und  $\text{C-8/9}$  zwischen  $-11$  und  $+15^\circ\text{C}$  (Tab. 2).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}$  (313.4) Ber. C 88.13 H 7.40 N 4.47  
Gef. C 88.24 H 7.20 N 4.36

2-(Acetylimino)-1,1,3,3-tetramethylindan (**3e**): Die Lösung von 1.00 g (5.34 mmol) Imin **3d**<sup>[1]</sup> in 10 ml absol. Ether (mit oder ohne 0.68 ml Pyridin) wurde unter Argon mit Eis gekühlt und mit 0.455 ml (6.4 mmol) Acetylchlorid versetzt. Nach 10 min filtrierte man vom voluminösen Niederschlag (**3d**-Hydrochlorid<sup>[1]</sup>) ab und goß das Filtrat in 100 ml 2 N NaOH, die man dann dreimal ausetherte. Die mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschenen Etherextrakte wurden getrocknet und eingedampft. Die Kristallisation des Rohprodukts (880 mg) aus Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  lieferte 252 mg (21%) farbloses **3e**, Schmp.  $88\text{--}89^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2972\text{ cm}^{-1}$ , 2929, 2866, 1712 (CO), 1671 (CN), 1229, 762. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.43$  (s, 1,3- $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, Acetyl), 7.10 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $+9^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.45$  (s, 1,3- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, Acetyl), 7.21 und 7.29 (AA'BB'), keine Änderung bis  $-80^\circ\text{C}$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $+9$  oder  $+32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 25.8$  (q,  $^1J = 128$  Hz, Acetyl- $\text{CH}_3$ ), 28.7 (qq,  $^1J = 127$ ,  $^3J = 4.6$  Hz, 1,3- $\text{CH}_3$ ), 48.7 (m, C-1,3), 122.5 (dm,  $^1J = 158$  Hz, C-4,7), 127.8 (dm,  $^1J = 159$  Hz, C-5,6), 146.2 (m, C-8,9), 182.9 (q,  $^2J = 6.1$  Hz, CO, vgl. Lit.<sup>[13]</sup>), 185.1 (m,  $^3J = 4$  Hz, C-2); Koaleszenz bei  $-75^\circ\text{C}$ :  $\Delta\delta = 3.28$  ppm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$  (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11  
Gef. C 78.70 H 8.24 N 6.28

1,1,3,3-Tetramethyl-2-[(trimethylsilyl)imino]indan (**3g**): Aus 406 mg (2.17 mmol) Imin **3d** in 4.5 ml wasserfreiem THF wurde die Lithiumverbindung **3f** durch Titration mit 1.40 ml Methylolithiumlösung (1.6 M in Ether, Gasbürette) hergestellt<sup>[1]</sup>. Zu der gelblich getrübbten Lösung gab man 0.330 ml (2.60 mmol) Chlortrimethylsilan und prüfte  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch auf vollständige Umsetzung. Man verdünnte mit etwas Ether, schüttelte zweimal mit verd. Natronlauge aus und trocknete ohne vorheriges Waschen mit Wasser. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. lagen im Rohprodukt (404 mg) 72% **3g** neben Azin **4** und Imin **3d** vor. Es wurde in wasserfreiem Pentan aufgenommen (keinen Ether verwenden) und aus dem Mikrokölbchen destilliert: Mindestens 113 mg (20%) farblose Flüssigkeit **3g**, Sdp.  $58\text{--}60^\circ\text{C}$  (Badtemp.)/0.005 mbar. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ , 1746 (CN), 1070 (br). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.25$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.21 (s, 1,3- $\text{CH}_3$ ), 7.08 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF/Diethylether 3:1 bei  $+25^\circ\text{C}$ ): Wie Tab. 1, jedoch  $\delta = 148.2$  für C-8/9 und  $\delta$ -Werte um 0.3 ppm größer für  $1/3\text{-CH}_3$  und C-1/3. — MS:  $m/z$  (%) = 259 (37) [ $\text{M}^+$ ], 244 (53) [ $\text{M} - \text{CH}_3$ ], 160 (30), 145 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NSi}$  (259.5) Ber. C 74.07 H 9.71 N 5.40  
Gef. C 74.01 H 9.56 N 6.26

2-(Cyanimino)-1,1,3,3-tetramethylindan (**3h**): Wie oben wurden 900 mg (4.81 mmol) Imin **3d** in 9 ml wasserfreiem THF mit 3.1 ml Methylolithium (1.6 M in Ether) titriert<sup>[1]</sup>. Dann wurde unter Eiskühlung mit 917 mg (4.81 mmol) 95proz. 4-Toluolsulfonylcyanid versetzt, wobei sofort orange verfärbtes Lithiumtosylat ausfiel. Man goß in 80 ml 1 N NaOH, etherte dreimal aus, wusch den Ether neutral und trocknete mit  $\text{MgSO}_4$ . Das feste Rohprodukt (1.00 g) wurde aus Hexan umkristallisiert: 474 mg (46%) schwach gelbe, verwachsene Plättchen, Schmp.  $95\text{--}97^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2978\text{ cm}^{-1}$ , 2968, 2930, 2870, 2186 (CN), 1639 (C=N), 1483, 768. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.45$  (3- $\text{CH}_3$ ), 1.68 (1- $\text{CH}_3$ ), 7.20 (verbr. s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), temperaturkonstant bis  $-49^\circ\text{C}$ ;  $k = 13\text{ s}^{-1}$  ( $+23^\circ\text{C}$ ) und

$23\text{ s}^{-1}$  ( $+32^\circ\text{C}$ ) durch  $\text{CH}_3$ -Linienformalanalyse. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-34^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 1.69 (s, 1- $\text{CH}_3$ ), 7.26, 7.29 und 7.37 (ABCC',  $\text{C}_6\text{H}_4$ );  $\Delta\delta = 0.234$  ppm temperaturkonstant bis  $-61^\circ\text{C}$ . Linienformalanalyse:  $k$  in  $\text{s}^{-1}/^\circ\text{C} = 11(1)/+13$ ,  $20.5(5)/+19$ ,  $24.5(9)/+21$ ,  $35(2)/+25$ ,  $63(3)/+32$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.0$  (C-1,3), 145.1 (C-8,9), 220.9 (C-2) bei  $+32^\circ\text{C}$ , sonst wie bei  $-34^\circ\text{C}$  (Tab. 1; C-1/3, C-8/9 und 1-/3- $\text{CH}_3$  differenziert durch selektives Entkoppeln<sup>[1]</sup>).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (212.3) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.20  
Gef. C 79.37 H 7.60 N 13.23

1,1,3,3-Tetramethyl-2-[(phenylthio)imino]indan (**3i**): Es empfiehlt sich, die Reagenzien in möglichst geringem Überschuß einzusetzen, weil sich sowohl restliches Diphenyldisulfid als auch sein Reaktionsprodukt mit Alkylolithium schlecht von **3i** abtrennen lassen. Restliches Imin **3d** kann dagegen mit Säure entfernt werden. Zu 1.280 g (6.83 mmol) **3d** in 11 ml wasserfreiem THF gab man nach der Titration wie oben mit 4.40 ml Methylolithium<sup>[1]</sup> (1.6 M in Ether) 1.565 g (7.17 mmol) festes Diphenyldisulfid, das sofort weiterreagierte. Die Aufarbeitung mit Natronlauge und Ether lieferte nach Neutralwaschen und Trocknen 2.090 g (103%) Rohprodukt mit ca. 3% Diphenyldisulfid. Aus Methanol kristallisierten 1.049 g (52%) farblose Nadeln, Schmp.  $115.5\text{--}117^\circ\text{C}$ .

Mit Benzolsulfonylchlorid<sup>[16]</sup> erhielt man nur 40% rohes **3i** aus **3d**, weil das dabei verwendete Pyridin weniger basisch als **3d** ist. Aus  $\text{CDCl}_3$ -Lösung wird **3i** erst mit konz. Salzsäure extrahiert und dabei teilweise zum Keton hydrolysiert. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ , 2965, 2924, 2865, 1628 (C=N verbr., w), 1582, 1477, 757, 735. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.45$  (3- $\text{CH}_3$ ), 1.63 (1- $\text{CH}_3$ ), 7.10 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.38 (mc,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Tab. 1. — Linienformalanalyse (Methylprotonen in Diphenylether,  $\Delta\delta = 0.17$  ppm temperaturkonstant):  $k$  in  $\text{s}^{-1}/^\circ\text{C} = 3.5(5)/+51.2$ ,  $4.0(5)/+54.5$ ,  $6.5(5)/+59.2$ ,  $8.0(5)/+62.5$ ,  $9.5(5)/+65.8$ ,  $12.0(5)/+69$ ,  $21(1)/+72.5$ ,  $26(1)/+76.3$ ,  $35(1)/+81$ ,  $38(3)/+82.5$ ,  $52(4)/+86.5$ ,  $80(5)/+91$ ; in  $\text{CDCl}_3$   $8.0(5)/+62.5$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NS}$  (295.4) Ber. C 77.24 H 7.17 N 4.74 S 10.85  
Gef. C 77.21 H 7.20 N 4.44 S 10.86

1,1,3,3-Tetramethyl-2-[(phenylsulfinyl)imino]indan (**3j**): Die Lösung von 500 mg (1.69 mmol) **3i** und 35 mg Tricaprylammoniumchlorid in 10 ml säurefreiem Chloroform wurde unter Eiskühlung gerührt und mit 985 mg (1.69 mmol) 85proz. Magnesiummonoperoxyphthalat<sup>[17]</sup> (Hexahydrat) in 5 ml dest. Wasser versetzt. Man rührte noch 25 min eiskühlt und verdünnte dann mit 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Phasen wurden getrennt und beide mit 60 ml gesätt. wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung behandelt, weil der Phasentransferkatalysator sonst die Schichtentrennung beim Ausschütteln erschwert. Der Etherextrakt der wäßrigen Phase wurde mit der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vereinigt, neutral gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (610 mg) kristallisierte aus Hexan mit Schmp.  $116\text{--}117^\circ\text{C}$ : 351 mg (67%) fast farblose Quader. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ , 2935, 2860, 1637 (s, C=N), 1094 (SO), 1074, 756. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $+9$  oder  $+32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.55$  und 1.60 (2 s,  $\text{CH}_3$  koalesziert), 7.20 und 7.29 (AA'BB',  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.51 (m, *m*- und *p*-H), 7.85 (m, *o*-H); ähnlich in  $\text{CCl}_4$  bei  $+32^\circ\text{C}$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $+9$  oder  $+32^\circ\text{C}$ ): Tab. 1. Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}/^3J_{\text{CH}}$  (Hz): q 128/q ca. 5 (1,3- $\text{CH}_3$ ), d 159/m (C-4,7), d 164/m (*o*-C), d 160/m (C-5,6), d 162/m (*m*-C), d 162/t 7.3 (*p*-C);  $^3J_{\text{CH}} = 3.9$  (C-2). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-48^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.40$  und 1.80 (2 s, 3,1- $\text{CH}_3$ , temperaturkonstant), 1.50 (s, 3- $\text{CH}_3$ ,  $-0.00107$  ppm/K), 1.62 (s, 1- $\text{CH}_3$ ,  $+0.000821$  ppm/K). Linienformalanalyse:  $k$  in  $\text{s}^{-1}/^\circ\text{C} = 12(2)/-31$ ,  $28(2)/-24$ ,  $40(3)/-21$ ,  $600(150)/+9$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NOS}$  (311.4) Ber. C 73.27 H 6.80 N 4.50 S 10.30  
Gef. C 73.52 H 6.79 N 4.00 S 10.30

**1,1,3,3-Tetramethyl-2-[(phenylsulfonyl)imino]indan (3k):** Zu 225 mg (0.72 mmol) **3j** in 4 ml ethanol- und säurefreiem Chloroform gab man 147 mg (0.72 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure und rührte noch 15 min. Nach Eingießen in 50 ml 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde mit viermal 15 ml Ether extrahiert und der Etherextrakt neutral gewaschen. Man trocknete mit MgSO<sub>4</sub>, dampfte ein und isolierte 204 mg (87%) Reinprodukt als farblose, feine Spieße mit Schmp. 135–136°C (Ethanol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2974 cm<sup>-1</sup>, 1633 (C=N), 1321, 1156, 745. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.58 (1,3-CH<sub>3</sub>), 7.18 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.48 (m, *m*- und *p*-H), 7.95 (m, *o*-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, +9 oder +23°C):  $\delta$  = 28.3 (qq, <sup>1</sup>J = 129.5, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1,3-CH<sub>3</sub>), 51.1 (m, C-1,3), 122.5 (dm, <sup>1</sup>J = 159 Hz, C-4,7), 126.9 (dm, <sup>1</sup>J = 168 Hz, *o*-C), 127.9 (dm, <sup>1</sup>J = 160 Hz, C-5,6), 128.8 (dm, <sup>1</sup>J = 161 Hz, *m*-C), 132.5 (dt, <sup>1</sup>J = 162, <sup>3</sup>J = 8 Hz, *p*-C), 141.8 (t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, *ipso*-C), 145.7 (m, C-8,9), 206.4 (m, C-2); vgl. Tab. 1. — Linienformanalyse (Methylprotonen  $\Delta\delta$  = 0.43 ppm temperaturkonstant und <sup>13</sup>C-Koaleszenzen in CDCl<sub>3</sub>):  $k$  in s<sup>-1</sup>/°C = 22(2)/-48.5, 61(2)/-44.5, 75(1)/-42, 76(4)/-42, 90(2)/-39, 138(5)/-37, 165(5)/-32.5.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S (327.4) Ber. C 69.69 H 6.47 N 4.28 S 9.77  
Gef. C 69.57 H 6.50 N 4.00 S 9.79

**1,1,3,3-Tetramethyl-2-(nitroimino)indan (3l):** Nach Literaturangabe<sup>[10]</sup> wurden 63% reines **3l** in zwei Fraktionen erhalten; Reinschmp. 78–80°C (Ethanol, Lit.<sup>[10]</sup> 65°C, <sup>1</sup>H-NMR stark abweichend). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.53 und 1.55 (2 s, 3- und 1-CH<sub>3</sub>), 7.16 (mc, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (Diphenylether und Anisol):  $\delta$  = 1.35 und 1.42 (2 s, 3- und 1-CH<sub>3</sub>), temperaturkonstant bis +170°C. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tab. 1.

***N,N'*-Bis(1,1,3,3-tetramethyl-2-indanylidene)hydrazin (4)**

a) Aus 451 mg (2.41 mmol) Imin **3d** in 4 ml wasserfreiem THF wurde wie oben die Lithiumverbindung **3f** hergestellt und innerhalb von 12 min zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.464 ml (3.62 mmol) dest. Benzolsulfonylchlorid in 1.5 ml wasserfreiem THF getropft. Die sofort entstandene Suspension wurde aufgewärmt und mit Wasser und Ether aufgearbeitet. Aus Ethanol kristallisierten 119 mg (27%) fast farblose Stäbchen mit Schmp. 171–172°C (Lit.<sup>[14]</sup> 172–173°C, gelb, 52%; Lit.<sup>[15]</sup> 160–162°C). Beim umgekehrten Zusammengeben der Reaktionspartner erhielt man ebenfalls nur das Azin **4** (8%), aber nicht **3k**.

b) Die Lithiumverbindung **3f** aus 58 mg (0.31 mmol) **3d** in 2 ml wasserfreiem THF reagierte mit 100 mg (0.31 mmol) der *N*-Phenylsulfonyl-Verbindung **3k** sofort. Der Rückstand der Aufarbeitung enthielt restliches **3k** und Imin **3d** neben 22% Azin **4**, das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und aus Ethanol bei 168–170°C schmolz. — IR (KBr): Wie Lit.<sup>[14,15]</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub>): Tab. 1, wie Lit.<sup>[14]</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Tab. 1; <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>/<sup>3</sup>J<sub>CH</sub> (Hz): q 128/q 4.6 (1,3-CH<sub>3</sub>), d 156/m (C-4,7), d 160/d 7 (C-5,6). — Mol.-Masse (osmometr. in Benzol): Ber. 372.6, gef. 365.

[1] 14. Mitteilung: R. Knorr, K. Ferchland, J. Mehlstäubl, P. Böhler, T. P. Hoang, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2033–2040, voranstehend.

[2] L. M. Jackman, F. A. Cotton, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1975**, S. 244–249.

[3] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* **1973**, *7*, 295; besonders S. 332–358.

[4] C. G. McCarty in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Ed.: S. Patai), Interscience, London, **1970**, S. 363–408.

[5] R. Knorr, E. Lattke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969–3972.

[6] E. Lattke, R. Knorr, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1600–1609.

[7] R. Knorr, T. von Roman, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 349–350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 366.

[8] D. Y. Curtin, J. W. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3474–3481.

[9] R. Knorr, K. Polborn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 1505–1508.

[10] F. S. Guziec, Jr., J. M. Russo, *Synthesis* **1984**, 479–481.

[11] S. Jendrzewski, W. Steglich, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1337–1342, und zitierte Literatur.

[12] R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688–690.

[13] R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1597–1605, und zitierte Literatur.

[14] F. S. Guziec, Jr., C. J. Murphy, E. R. Cullen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 107–113.

[15] A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke, M. Wilke, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 277–309.

[16] H. Lecher, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer, P. Stöcklin, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 409–416.

[17] P. Brougham, M. S. Cooper, D. A. Cummerston, H. Heaney, N. Thompson, *Synthesis* **1987**, 1015–1017.

[18] G. Binsch, *Top. Stereochem.* **1968**, *3*, 97–192.

[19] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445–463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411.

[20] W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd, R. M. Campbell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 1501–1506.

[21] H. Quast, G. Meichsner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1049–1058.

[22] W. B. Jennings, D. R. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7187–7188.

[23] W. B. Jennings, S. Al-Showiman, M. S. Tolley, D. R. Boyd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 1535–1539.

[24] Eine Unterscheidung zwischen Inversions- und Rotations-Mechanismen wird in dieser Arbeit nicht benötigt.

[25] J. P. Idoux, J. A. Sikorski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 921–923.

[26] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, D. Leibfritz, A. Pfeffer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1023–1032.

[27] G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2400–2405.

[28] J. Björge, D. R. Boyd, W. B. Jennings, P. M. Muckett, L. C. Waring, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3700–3704.

[29] Vgl. Struktur **5** in Lit.<sup>[9]</sup>

[30] D. R. Eaton, J. P. K. Tong, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 740–744.

[31] Für Oxonium-Ionen postuliert: D. Cremer, J. Gauss, R. F. Childs, C. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2435–2441.

[32] C.-P. Klages, J. Voß, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2255–2277.

[33] R. van Eldik, T. Asano, W. J. LeNoble, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 549–688; T. Asano, W. J. LeNoble, *ibid.* **1978**, *78*, 407–489.

[34] R. C. Neuman, C. T. Berge, G. A. Binagar, W. Adam, Y. Nishizawa, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4564–4568.

[35] R. van Eldik, H. Kelm, M. Schmittel, C. Rüchardt, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2998–3000.

[36] D. Y. Curtin, E. J. Grubbs, C. G. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2775–2786.

[37] D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 36–50.

[38] Vgl. auch **8b** bei J. J. Worman, E. A. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2463–2464.

[39] R. Knorr, A. Schnegg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3515–3519.

[40] Vgl. jedoch G. W. Buchanan, B. A. Dawson, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13*, 293–298.

[41] K. Polborn, R. Knorr, P. Böhler, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1992**, *48*, 490–492.

[42] W. B. Jennings, S. Al-Showiman, M. S. Tolley, D. R. Boyd, *Org. Magn. Reson.* **1977**, *9*, 151–154.

[43] D. R. Boyd, S. Al-Showiman, W. B. Jennings, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3335–3339.

[44] T. A. Hamor, W. B. Jennings, L. D. Proctor, M. S. Tolley, D. R. Boyd, T. Mullan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1990**, 25–30.

[45] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 591–596.

[46] R. J. Cook, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6703–6705.

[47] H. Ahlbrecht, E. O. Düber, *Synthesis* **1982**, 273–275.

[48] S. Nakahama, A. Hirao, I. Hattori, K. Yamaguchi, *Synthesis* **1982**, 461–462.

[49] J. B. Farmer, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1501–1502.

[50] R. Knorr, T. von Roman, H. Nöth, S. Böck, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1992**, 127–130.

[51] W. H. Dawson, D. H. Hunter, C. J. Willis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 874–875.

[52] P. Luthardt, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1705–1710.



- [53] D. J. Hart, K. Kanai, D. G. Thomas, T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 289–294.
- [54] C. G. McCarty, D. M. Wieland, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1787–1790. Vgl. M. Ramezani, A. B. Padias, F. D. Saeva, H. K. Hall, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1768–1771.
- [55] R. J. Bach, G. J. Wolber, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 239–245.
- [56] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142–164.
- [57] U. Schubert, S. Hünig, A. Aumüller, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1216–1222.
- [58] L. Craine, M. Raban, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 689–712.
- [59] F. A. Davis, E. W. Kluger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 302–303.
- [60] C. Brown, R. F. Hudson, B. T. Grayson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 156–157.
- [61] C. Brown, B. T. Grayson, R. F. Hudson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 427–434. Vgl. F. A. Davis, W. A. R. Slegier, J. M. Kaminski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 634–635.
- [62] J. M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, P. Seignette, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 9–20.
- [63] P. D. Robinson, D. H. Hua, J. S. Chen, S. Saha, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1991**, *47*, 594–596.
- [64] F. A. Davis, A. J. Friedman, E. W. Kluger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5000–5001.
- [65] M. Raban, E. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 685–691.
- [66] F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 51–56.
- [67] S. Adamopoulos, A. J. Boulton, R. Tadayoni, G. A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 2073–2077.
- [68] G. Büchi, H. Wüest, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4116–4120.
- [69] F. Bondavalli, P. Schenone, *Synthesis* **1979**, 830–832.
- [70] F. C. Brown, D. G. Morris, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 125–127.
- [71] J. Burdon, A. Ramirez, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 4195–4198.
- [72] T. S. Camcron, R. E. Cordes, D. G. Morris, A. M. Murray, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 300–303.
- [73] J. P. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2517–2520.
- [74] Neue Zusammenfassung: C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [75] R. Knorr, T.-P. Hoang, J. Mehlstäubl, M. Hintermeyer-Hilpert, H.-D. Lüdemann, E. Lang, G. Sextl, W. Rattay, P. Böhrer, in Vorbereitung.
- [76] M. Kontoyianni, A. J. Hoffman, J. P. Bowen, *J. Computat. Chem.* **1992**, *13*, 57–65.
- [77] K. Takeuchi, Y. Ohga, T. Kitagawa, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5007–5008.
- [78] G. Völkel, E. Lang, H.-D. Lüdemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 722–729.

[19/92]

## CAS-Registry-Nummern

**3a**: 142294-67-5 / **3b**: 89929-48-6 / **3c**: 142396-60-9 / **3d**: 92807-11-9 / **3e**: 142396-61-0 / **3g**: 142396-66-5 / **3h**: 142396-62-1 / **3i**: 142396-63-2 / **3j**: 142396-64-3 / **3k**: 142396-65-4 / **3l**: 92807-07-3 /

**4**: 89050-92-0 /  $\alpha$ -Naphthylamin: 134-32-7 / 1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon: 5689-12-3 / 4-Toluolsulfonylcyanid: 19158-51-1 / Diphenyldisulfid: 882-33-7