

Arbeitsvorschrift (vgl. Tabelle 1, Nr. 13)

20 ml (90 mmol) (+)-DAB und 20 ml n-Pentan werden unter Argon bei -80°C mit 10 mmol Butyllithium (2.7 M in n-Hexan) versetzt und mit einem Teflon-Flügelrührer gerührt. Das aus Pentan bestehende Bad wird durch Zugabe von flüssigem Stickstoff zum Erstarren gebracht (-130°C). Der Inhalt des Kolbens nimmt honigartige Konsistenz an. Man gibt innerhalb 5 min 10 mmol Benzaldehyd in 5 ml Pentan zu, wobei sich ein Niederschlag bildet. Nach der Zugabe erstarrt die Mischung gelegentlich und wird unrührbar. Man läßt langsam aufwärmen, fügt bei -50°C 2 ml Wasser zu, säuert unter Eiskühlung mit halbkonz. HCl an, spült mit Pentan in einen Scheidetrichter und extrahiert die wäßrige Phase mit Pentan. Die vereinigten Pentanphasen werden mit verdünnter HCl, NaHCO_3 und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation liefert 1.21 g (74%) 1-Phenyl-1-pentanol (gaschromatographisch rein); $K_p = 81^{\circ}\text{C}/0.8\text{ Torr}$; $[\alpha]_D = +5.74^{\circ}$ (ohne Lösungsmittel); $[\alpha]_{365} = +17.75^{\circ}$. Zur Rückgewinnung (90%, ohne Aktivitätsverlust) des DAB werden die gesammelten salzsauren Lösungen mit KOH gesättigt und mit Äther oder Benzol kontinuierlich extrahiert.

Eingegangen am 15. September 1969 [Z 101a]

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. H. Dörr,
Dr. B. Bastani und cand. chem. V. Ehrig
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] Einfache Äther wirken wesentlich schwächer: C. Blomberg u. J. Coops, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 83, 1083 (1964).

[2] a) G. F. Wright et al., *J. org. Chemistry* 18, 432 (1953); 22, 1 (1957); *Canad. J. Chem.* 42, 2474 (1964); b) J. D. Morrison u. R. W. Ridgway, *Tetrahedron Letters* 1969, 569, 573.

[3] H. Nozaki et al., *Tetrahedron Letters* 1968, 2087, 4097; 1969, 2265.

[4] Übersichten: H. Pracejus, *Fortschr. chem. Forsch.* 8, 493 (1967); D. R. Boyd u. M. A. McKervey, *Quart. Rev.* 22, 95 (1968); J. Mathieu u. J. Weill-Raynal, *Bull. Soc. chim. France* 1968, 1211.

[5] Auch Spartein im Überschuß erhöht p (Tabelle 1, Nr. 15, 16); es eignet sich aber schlechter als DAB für andere Li-Derivate.

[6] Drehsinn aller Produkte wie der der eingesetzten Weinsäure, von DAB-Pikrat umgekehrt; alle Daten, einschließlich der Drehwerte, in beiden Serien innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

[7] Entspricht 66% Ausbeute an einem Antipoden, was unseres Wissens der bisher höchste Wert für eine asymmetrische Lösungsmittelkatalyse einer irreversiblen [2b] Reaktion ist.

[8] a) P. A. Levene u. L. A. Mikeska, *J. biol. Chemistry* 97, 379, (1932); b) R. MacLeod, F. J. Welch u. H. S. Mosher, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 876 (1960).

[9] Mechanistische Schlüsse halten wir für verfrüht; es scheint, daß bei den Verbindungen LiR, die mit DAB Niederschläge bilden ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$) die Addition an die Carbonylverbindung bevorzugt von der anderen Seite wie bei den homogenen Lösungen bildenden Derivaten mit $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ eintritt. Die optischen Ausbeuten sind in der zweiten Gruppe deutlich höher.

[10] A. W. Ingersoll, *Org. Reactions* 2, 376 (1944), und dort zit. Lit.; J. Collins, W. A. Bonner u. L. T. Lester, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 460 (1959).

[11] D. Seebach, *Angew. Chem.* 79, 468 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 442 (1967).

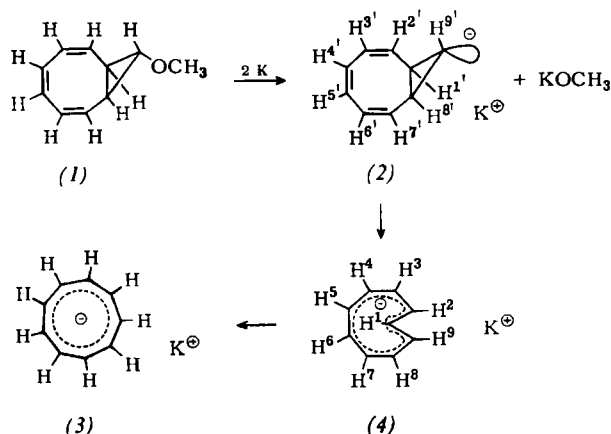
[12] Die optische Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die zu (R)-(-)-konfigurierte Mandelsäure führende Hydrolyse [11] von teilweiser Racemisierung begleitet war.

trans,cis,cis,cis-Cyclononatetraenyl-Anion, ein neues aromatisches 10π -Elektronensystem

Von G. Boche, D. Martens und W. Danzer[*]

Woodward und Hoffmann^[1] sagten voraus, daß die thermische Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions zum Allyl-Anion konrotatorisch verläuft. Im isoelektronischen System Aziridin/Azomethin-ylid konnten Huisgen et al.^[2] die erwartete thermische Konrotation und photochemische Disrotation nachweisen.

Durch Umsetzen von anti-9-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) mit Kalium in Tetrahydrofuran erhielten Katz und Garratt^[3] Kalium-cis,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (3) in praktisch quantitativer Ausbeute^[4]. Orbitalsymmetrie-Überlegungen^[1,5] würden jedoch erwarten lassen, daß das Cyclopropyl-Anion (2) durch konrotatorische Ringöffnung in Kalium-trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (4) übergeht.



Wir verfolgten daher erneut den Reaktionsablauf in $[\text{D}_8]$ -THF bei -40°C NMR-spektroskopisch und erhielten nach völligem Verbrauch von (1)^[6] ein Spektrum, das die Anwesenheit von nur $4 \pm 2\%$ (3) zeigt (scharfes Signal bei $\tau = 2.87$). Daß die restlichen Signale nicht der Kalium-Cyclopropanid-Verbindung (2), sondern dem aromatischen Kalium-trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (4) zuzuordnen sind, geht eindeutig aus der chemischen Verschiebung hervor: Zwischen $\tau = 3.0$ und 3.6 absorbieren die sechs Protonen H^3 – H^8 ; das Signal von H^2 und H^9 liegt als verbreitertes Dublett ($J = 15\text{ Hz}$) zentriert bei $\tau = 2.73$, und H^1 absorbiert als Triplett bei $\tau = 13.52$ ($J = 15\text{ Hz}$).

Wie etwa bei den aromatischen Annulenen^[7] führt in (4) die Delokalisierbarkeit der π -Elektronen im äußeren Magnetfeld zu einem Ringstrom, der die Protonen außerhalb des Ringes (H^2 – H^9) im NMR-Spektrum nach niedriger Feldstärke, das innere Proton H^1 nach hoher Feldstärke verschiebt^[8]. Würde (2) vorliegen, müßte man sechs Olefinprotonen ($\text{H}^{2'}$ – $\text{H}^{7'}$) und drei Cyclopropylanion-Protonen^[9] ($\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{8'}$, $\text{H}^{9'}$) beobachten. Die auch bei -40°C rasche Ringöffnung (2) \rightarrow (4)^[10] profitiert von der Entstehung des 10π -Aromaten (4). Im System Aziridin/Azomethin-ylid öffnet sich der Ring dagegen erst bei 100°C mit merklicher Geschwindigkeit^[2a]. Von den isolierbaren Cyclopropyl-Anionen ist keine Ringöffnung bekannt^[1,5,9].

Kalium-trans,cis,cis,cis-cyclononatetraenid (4) ist bei -40°C im geschlossenen Gefäß tagelang haltbar. Die Umwandlung in die all-cis-Verbindung (3) gelingt durch Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 19. September 1969 [Z 102]

[*] Dr. G. Boche, cand. chem. D. Martens und
cand. chem. W. Danzer
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).

[2] a) R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies u. H. Huber, *Tetrahedron Letters* 1966, 397; b) R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1753 (1967); c) R. Huisgen, W. Scheer u. H. Mäder, *Angew. Chem.* 81, 619 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 602 (1969); d) R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder u. E. Brunn, *Angew. Chem.* 81, 621 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 604 (1969); e) R. Huisgen u. H. Mäder, *Angew. Chem.* 81, 621 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 604 (1969).

[3] T. J. Katz u. P. J. Garratt, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964).

[4] Nach 12 Std. bei einer von -78 auf 25°C ansteigenden Reaktionstemperatur fanden Katz und Garratt im NMR-Spektrum neben den Banden des Lösungsmittels lediglich das scharfe Absorptionssignal der all-cis-Verbindung (3) bei $\tau = 2.96$.

[5] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2045 (1965).

[6] Die von der Rührgeschwindigkeit abhängige Reaktionszeit beträgt bei -40°C 3–6 Std.

[7] Zusammenfassung: F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M. V. Sargent u. R. Wolowsky, Spec. Publ. No. 21 (Chem. Soc., London), S. 75.

[8] J. A. Pople u. K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. 88, 4811 (1966).

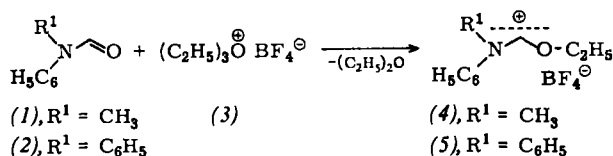
[9] NMR-Spektrum von Cyclopropyllithium: D. Seyferth u. H. M. Cohen, J. organometallic Chem. 1, 15 (1963/64).

[10] (2) konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

C–N-Spaltung bei O-alkylierten Formamiden^[1,2]

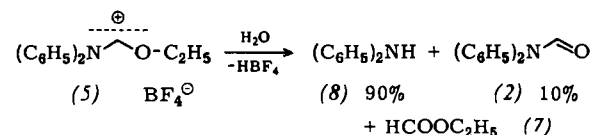
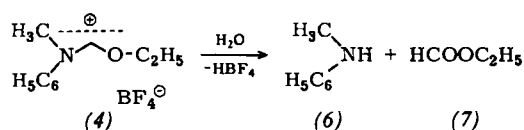
Von H. G. Nordmann und F. Kröhnke^[*]

Wir stellten aus N-Methylformanilid (1) und Diphenylformamid (2) durch Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorborat (3) die O-alkylierten Formamide (Äthoxy-N-methylanilino- bzw. Äthoxy-N,N-diphenylaminomethylum-tetrafluorborat) (4) bzw. (5) her^[3,4].

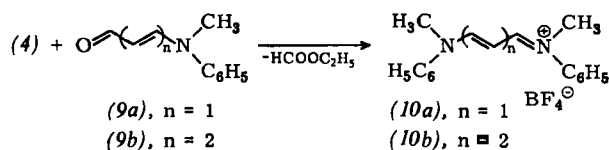


(4) und (5) sind kristalline, gegen Luftfeuchtigkeit relativ unempfindliche Substanzen, die sich aus Acetonitril/Äther umkristallisieren lassen. Ihre Struktur wurde durch Analysen und NMR-Spektren gesichert. Charakteristisch ist die durch Einführung der positiven Ladung hervorgerufene Verschiebung des Formyl-H-Signals von 8.27 ppm nach 8.48 ppm [(1) → (4)] und von 8.55 ppm nach 8.82 ppm [(2) → (5)] (δ-Werte; in CDCl_3 ; TMS als innerer Standard).

(4) reagiert mit überschüssigem Wasser bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu N-Methylanilin (6) und Ameisensäureäthylester (7); (5) ergibt dabei Diphenylamin (8), Diphenylformamid (2) und Ameisensäureäthylester (7) (Analytik: NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie),



(4) und (5) übertragen den Aminrest bei Raumtemperatur in Methylchlorid praktisch quantitativ auf vinyloge Säureamide (9) und ähnliche Carbonylverbindungen. Auf diese Weise lassen sich z.B. symmetrische vinyloge Amidiniumsalze (10) darstellen.



Die obigen Ergebnisse stehen im Einklang mit der leichten hydrolytischen C–N-Spaltung bei O-alkylierten und O-acylierten vinylogen Säureamiden sowie bei vinylogen Formimidchloriden. Diese C–N-Spaltung ist die Grundlage für die

Bildung symmetrischer vinyloger Amidiniumsalze aus vinylogen Säureamiden in alkylierendem oder acylierendem Medium (= „Symmetrie-Reaktion“) sowie für die Synthese von β-Chlor-vinylaldehyden^[2].

Entsprechend liefert das Hydrochlorid des Dimethylformamidacetal (11) unter hydrolytischer C–N-Spaltung nach Meerwein^[4] quantitativ das Hydrochlorid des abgespaltenen Amins.

Demgegenüber fand Brederick^[5], daß das Dimethylformamid-acetal (12) – das bei der Dissoziation in einem inerten Lösungsmittel ebenfalls ein O-alkyliertes Formamid wie (4) oder (5) bildet – bei der Hydrolyse überwiegend C–O-Spaltung, d.h. Entalkylierung zum Dimethylformamid erfährt.



Äthoxy-N-methylanilino-methylum-tetrafluorborat (4)

19 g (100 mmol) (3) werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung mit 14.86 g (110 mmol = 13.50 ml) (1) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Aus der sich bildenden Ätherschicht kristallisiert (4) innerhalb von 30 min aus (Eiskühlung). Man saugt die Substanz ab und wäscht sie mit wasserfreiem Äther, bis sie farblos und trocken ist. Sie muß im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt werden. Ausbeute: 25.1 g (100%). Zur Reinigung wird (4) bei Raumtemperatur in trockenem Acetonitril gelöst, mit Aktivkohle behandelt und bei 0°C mit wasserfreiem Äther gefällt [2 ml Acetonitril/10 ml Äther/1 g (4)]. Farblose, schmale Blättchen, Fp = $104\text{--}106^{\circ}\text{C}$ (unscharf; im zugeschmolzenen Röhrchen). – Ähnlich wurde (5) dargestellt: farblose Stäbchen vom Fp = $92\text{--}94^{\circ}\text{C}$ (unscharf).

Methyl[3-(N-methylanilino)propenyliden]phenylammonium-tetrafluorborat (10a)

2.51 g (10 mmol) (4) werden in 10 ml wasserfreiem Methylchlorid gelöst. Man gibt 1.61 g (10 mmol) (9a) hinzu und rührt 2 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur. Die erhaltene orange Lösung wird mit Eis gekühlt und unter Anreiben mit 50 ml Äther versetzt. Dabei kristallisiert gelbes (10a) aus; es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 3.10 g (92%). Zur Reinigung löst man (10a) bei Raumtemperatur in Acetonitril und versetzt unter Anreiben mit Äther bis zur bleibenden Trübung [6 ml Acetonitril/100 ml Äther/1 g (10a)]. Zitronengelbe Stäbchen, Fp = 149 bis 151°C .

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 103]

[*] Dr. H. G. Nordmann und Prof. Dr. F. Kröhnke
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] Neuartige Cyanine, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: H. G. Nordmann u. F. Kröhnke, Angew. Chem. 81, 747 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 756 (1969).

[2] H. G. Nordmann, Dissertation, Universität Gießen 1968, dort weitere Literatur.

[3] H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956).

[4] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[5] H. Brederick, G. Simchen u. S. Rebsdat, Chem. Ber. 101, 1872 (1968).

Azachinodimethane^[1]

Von H.-U. Wagner und R. Gompfer^[*]

Die „push-pull“-substituierten Chinodimethane vom Typ (1) zeichnen sich durch intensive, langwellige Absorptionsbanden im Sichtbaren aus^[2]. Nach dem einfachen HMO-Modell entspricht diesen Banden ein Elektronenübergang vom höchsten besetzten Molekülorbital, Ψ^1 , in das tiefste