

1,3-Anionische Cycloadditionen, XIII¹⁾**endo-exo-Isomere Cycloaddukte aus *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium und Acenaphthylen**

Thomas Kauffmann*, Kai Habersaat und Edgar Köppelmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 12. Mai 1976

trans,trans-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1**) cycloaddiert sich bei 0 oder -70°C unter Retention an Acenaphthylen zu einem Gemisch von *N*-Lithio-*syn*- und *N*-Lithio-*anti*-7,9-diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6*bH*-acenaphtho[1,2-*c*]pyrrol (**3a**, **4a**, R = Li) (ca. 1:1). Das *syn*-Isomere (*endo*-Cycloaddukt) lagert sich bei $+35^{\circ}\text{C}$ in das *anti*-Isomere (*exo*-Cycloaddukt) um.

1,3-Anionic Cycloadditions, XIII¹⁾**endo-exo-Isomeric Cycloadducts of *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium and Acenaphthylene**

trans,trans-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium adds at 0 or -70°C to acenaphthylene with retention of configuration to give a mixture of *N*-lithio-*syn*- and *N*-lithio-*anti*-7,9-diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6*bH*-acenaphtho[1,2-*c*]pyrrole (**3a**, **4a**, R = Li) (ca. 1:1). The *syn*-isomer (*endo*-cycloadduct) rearranges to the *anti*-isomer (*exo*-cycloadduct) at $+35^{\circ}\text{C}$.

1. Darstellung von *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (1**)**

1 ist in Lösung durch Einwirkung von Lithium-diisopropylamid auf *N*-Benzylidenbenzylamin in THF bei -60°C und Erwärmen auf Raumtemperatur sowie durch thermische Ringöffnung von *N*-Lithio-*cis*- oder -*trans*-2,3-diphenylaziridin auf $+65^{\circ}\text{C}$ und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur zugänglich^{2,3,4)} (s. exp. Teil).

Im ersten Fall entsteht, wie durch Abfangen mit *trans*-Stilben gezeigt³⁾, als Nebenprodukt das labile *cis,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**2**), das sich aber beim Erwärmen in das stabilere *trans,trans*-Isomere umlagert. Im zweiten Fall tritt entsprechend den Auswahlregeln für elektrocyclische Reaktionen⁵⁾ und wie durch Abfangen mit *trans*-Stilben⁴⁾ nachgewiesen **2** als Primärprodukt auf; in der auf Raumtemperatur gebrachten Lösung liegt aber ausschließlich **1** vor²⁾.

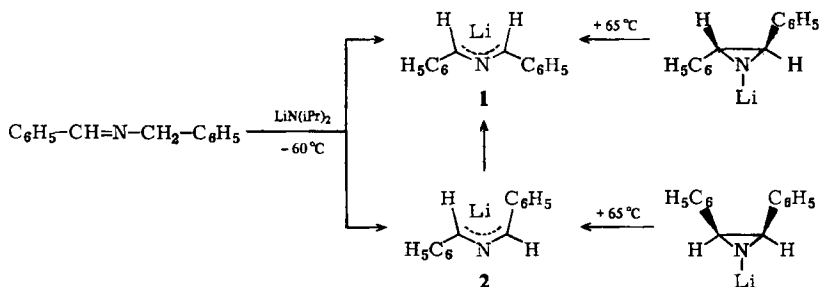
¹⁾ XII. Mitteil.: W. Bannwarth, R. Eidenschink und Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 476 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 468 (1974).

²⁾ Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 715 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 627 (1974).

³⁾ E. Köppelmann, Dissertation, Univ. Münster 1971.

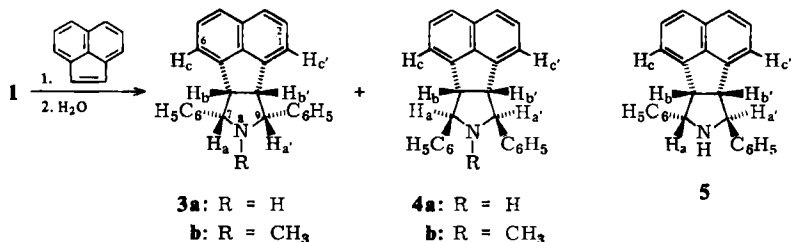
⁴⁾ K. Habersaat, Dissertation, Univ. Münster 1974.

⁵⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).



2. Cycloadditionen

Versetzt man eine so dargestellte Lösung von **1** nach Abkühlung auf 0°C mit einem Moläquivalent Acenaphthylen und hydrolysiert mit Wasser, so bildet sich durch 1,3-anionische Cycloaddition in ca. 80proz. Gesamtausbeute ein Gemisch zweier isomerer 7,9-Diphenylacenaphtho[1,2-*c*]pyrrolidine (Schmp. 197°C und 178°C) im Mengenverhältnis ca. 1:1. Im gleichen Verhältnis (Gesamtausb. 86%) fielen die beiden Produkte an, als die Lösung von **1** nach Abkühlung auf -70°C mit Acenaphthylen versetzt und bei dieser Temperatur protolytisch wurde.



Tab.: δ_{TMS} -Werte [ppm] (CDCl_3) von **3** und **4**

	3a Schmp. 197°C	4a Schmp. 178°C	3b Schmp. 181°C	4b Schmp. 162°C
H _a , H _{a'}	4.81	4.09 ^{a)} (4.03) ^{b)}	3.96	3.30
H _b , H _{b'}	4.34	4.09 ^{a)} (3.97) ^{b)}	4.33	4.17
H _c , H _{c'}	5.92	—	5.78	—

^{a)} In CDCl_3 als Lösungsmittel fallen die Signale der Pyrrolidin-Protonen von **4a** zufällig zusammen.

^{b)} Lösungsmittel [D_6]DMSO.

Die in der Tabelle angegebene Zuordnung der beiden NMR-Signale der Protonen H_a, H_{a'} und H_b, H_{b'} beruht bei den NH-Verbindungen darauf, daß im Vergleich zu H_b und H_{b'} die Signale von H_a und H_{a'} wegen der größeren Nähe des N-Atoms bei tieferem Feld erscheinen sollten. Bei den NCH₃-Verbindungen basiert die Zuordnung darauf, daß durch Methylierung der NH-Verbindungen analog den Verhältnissen bei der Methylierung des Pyrrolidins⁶⁾ die Signale

⁶⁾ A. T. Bottini und D. J. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5203 (1958).

von H_a und H_a' weit stärker verschoben werden sollten als die von H_b und H_b' . Da keine Untersuchungen an gezielt dargestellten deuterierten Verbindungen durchgeführt wurden, ist die umgekehrte Zuordnung nicht mit Sicherheit auszuschließen. Eine falsch getroffene Zuordnung hätte aber keinerlei Einfluß auf die Zuordnung der *syn*- und *anti*-Konfiguration bei den beiden Isomeren-Paaren.

Von den stereoisomeren Strukturen **3a**, **4a** und **5**, die für die beiden Acenaphthopyrrolidine in Frage kommen, kann aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die einen hohen Symmetriegrad der Verbindungen anzeigen, **5** eindeutig ausgeschlossen werden⁷⁾, dagegen sind alle Befunde (s. u.) mit **3a** und **4a** vereinbar. Da sich bei diesen Strukturen die Phenylreste jeweils in *cis*-Stellung zueinander befinden, wurde *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1**) unter Retention an das Acenaphthylen angelagert, was den Erfahrungen bei der Anlagerung an *cis*- oder *trans*-Stilben²⁾ entspricht.

Aufgrund der gleichartigen Symmetrie von **3a** und **4a** sollten die mit a, a', b und b' bezeichneten Protonen der Acenaphthopyrrolidine **3a** und **4a** sowie ihrer *N*-Methyl-Derivate **3b** und **4b** (s. u.) jeweils das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines AA'BB'-Systems zeigen, sofern sich die konformative Beweglichkeit des Pyrrolidin-Ringes und bei **3a** und **4a** die Kopplung mit der NH-Gruppe nicht bemerkbar machen. Tatsächlich lassen die Spektren der vier Verbindungen ein – verständlicherweise etwas gestörtes – AA'BB'-System erkennen⁶⁾.

Die in der Tabelle getroffene Zuordnung Schmp. $197^\circ\text{C}/\mathbf{3a}$ (= *syn*-Isomeres = *endo*-Cycloaddukt) und somit Schmp. $178^\circ\text{C}/\mathbf{4a}$ (= *anti*-Isomeres = *exo*-Cycloaddukt) basiert⁸⁾ einmal auf Beobachtungen von Huisgen und Mitarbb.^{10,11)}, daß in heterocyclischen 5-Ringen Ring-Protonen durch *trans-vic*-Phenyl entschirmt, durch *cis-vic*-Phenyl aber praktisch nicht beeinflusst¹⁴⁾ werden. Wie die Tabelle zeigt, treten die Protonen H_b und H_b' des Acenaphthopyrrolidins mit Schmp. 197°C (*syn*-Isomeres) bei deutlich tieferem Feld in magnetische Resonanz als die entsprechenden Protonen des Isomeren. Entsprechendes gilt für die Protonen H_a und H_a' . Dies deutet darauf hin, daß in ersterer Verbindung gemäß **3a** die Protonen H_b und H_b' *trans* zu den Phenylresten und die Protonen H_a und H_a' *trans* zum Naphthalin-System stehen. Für die beiden Methylderivate¹⁰⁾ ergibt sich die analoge Konfigurationszuordnung (s. Tabelle).

Durch die somit nahegelegte *syn*-Konfiguration von **3a** müssen sich, wie Molekülmodelle zeigen, die beiden *ortho*-Protonen H_c und H_c' des Naphthalin-Gerüsts des Produkts mit Schmp. 197°C direkt über der Ringebene der Phenylkerne befinden. Deren Ringstrom-Effekt sollte daher bewirken, daß H_c und H_c' bei einem für „aromatisch gebundene“ Protonen ungewöhnlich hohen Feld (s. Tabelle) in Resonanz treten. Das getrennte Erscheinen des entsprechenden Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung sowie ihres *N*-Methyl-Derivats, nicht jedoch bei den dazu isomeren Verbindungen, beweist die getroffene Zuordnung.

⁷⁾ Dies betrifft auch die Protonen des Naphthylenrestes: bei **5** müßte sich wegen des Ringstromeffekts des zum Naphthylenrest *syn*-ständigen Phenylrestes H_c durch Signale bei ca. 5.9 ppm bemerkbar machen.

⁸⁾ Die *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten sind bei gesättigten 5-Ringen bekanntlich sehr ähnlich und erlauben auch wegen der konformativen Flexibilität des Ringsystems keine sicheren Schlüsse auf die Konfiguration von Substituenten^{9,10)}.

⁹⁾ Vgl. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

¹⁰⁾ J. H. Hall und R. Huisgen, Chem. Commun. 1971, 1187.

¹¹⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. 100, 1802 (1967).

Während das Acenaphthopyrrolidin mit Schmp. 178°C, dem die *anti*-Konfiguration zugeordnet wird, in Ether bei Raumtemperatur mit Methyljodid glatt methyliert wurde, blieb das Isomere unter diesen Bedingungen unverändert. Hier gelang die Methylierung erst nach vorausgehender Überführung in die *N*-Lithioverbindung. Molekülmodelle erklären die erschwerte Methylierung: Bei dem *syn*-Isomeren ist die NH-Gruppe durch die aromatischen Reste stark bedrängt. Wenn man annimmt, daß dadurch diejenige Konformation der NH-Gruppe stabilisiert ist, die dem Proton am N-Atom mehr Raum bietet, ist das p-Orbital des N-Atoms gegen einen Angriff von außen stark abgeschirmt.

3. Umlagerung des labilen Cycloaddukts

Würde die getroffene Zuordnung noch einer weiteren Stütze bedürfen, so könnte dafür auch die Beobachtung dienen, daß sich das *N*-Lithio-Derivat des Acenaphthopyrrolidins mit Schmp. 197°C beim Erwärmen auf 40–50°C innerhalb einer Stunde quantitativ in das Lithio-Derivat des Isomeren umlagert, denn als Triebkraft dieser Isomerisierung kommt nur die sterische Entspannung beim Übergang der *syn*- in die *anti*-Konfiguration in Betracht.

Da unter ähnlichen Bedingungen die Cycloeliminierung eines *N*-lithiierten 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrolidins nachgewiesen wurde^{2, 12)}, ist es kaum zweifelhaft, daß die Isomerisierung nach einem Cycloeliminierungs-Cycloadditions-Mechanismus erfolgt, bei dem Acenaphthylen und *trans,trans*-Diphenyl-2-azaallyllithium intermediär frei auftreten.

Aufgrund der Thermolabilität des *N*-lithiierten *syn*-Acenaphthopyrrolidins war es möglich, bei der Cycloaddition von **1** an Acenaphthylen durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf +35°C das *anti*-Acenaphthopyrrolidin **4a** zum alleinigen Reaktionsprodukt (82,5%) zu machen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert, Mettler FP 5. — Alle Arbeiten mit lithiumorganischen Verbindungen wurden unter N₂ in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-NMR: Varian HA 100 (innerer Standard TMS). — MS: Varian CH-7 bei 70 eV.

1. Darstellung von *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1**) in Lösung

a) Durch H/Li-Austausch an *N*-Benzylidenbenzylamin: Zu der auf –65°C gekühlten Lösung von 3,90 g (20 mmol) *N*-Benzylidenbenzylamin¹³⁾ in 150 ml absol. THF ließ man unter Rühren die äquimolare Menge Lithium-diisopropylamid (s. u.) in 25 ml THF so langsam tropfen, daß die Reaktionstemp. –60°C nicht überstieg. Die tiefrote Lösung wurde noch 3 h bei –60°C gerührt. — Das benötigte Lithium-diisopropylamid wurde im Tropftrichter direkt hergestellt, indem man zu 2,22 g (22 mmol) Diisopropylamin mit einer stickstoffgespülten Pipette 20 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (ca. 2 M Lösung) tropfen ließ. Die Mischung war nach 15 min gebrauchsfertig.

¹²⁾ Th. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat und B. Scheerer, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4047.

¹³⁾ Darstellung nach C. R. Hauser und D. Lednicer, *J. Org. Chem.* **24**, 46 (1959).

Eine so hergestellte 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium-Lösung wurde bei -60°C mit 1.1 ml (60 mmol) D_2O versetzt und analog 1.b) aufgearbeitet. Hochvak.-Destillation des öligen Rohprodukts ergab 3.1 g (80%) deuteriertes *N*-Benzylidenbenzylamin. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit dem Ausgangsazomethin wurde ein Deuterierungsgrad von 90% (Monodeuterium-Derivat = 100%) und somit ein Lithiierungsgrad¹⁴⁾ von 90% bei der obigen Umsetzung ermittelt.

b) *Durch therm. Ringöffnung von N-Lithio-cis-2,3-diphenylaziridin*: Einer Lösung von 1.95 g (10 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin¹⁵⁾ in 80 ml THF ließ man bei -60°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium in 7 ml *n*-Hexan zutropfen, wobei sich die Lösung blaßrosa färbte. Nach 10 min wurde aufgeheizt und $2\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt, wobei tiefe Rotfärbung die Bildung des 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithiums anzeigte. Dann wurde auf Raumtemp. abgekühlt.

Zum Nachweis der Ringöffnung wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit Ether extrahiert. Durch Eindampfen der vereinigten, getrockneten organischen Auszüge erhielt man 1.95 g (10.0 mmol, 100%) blaßgelbes Öl, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als *N*-Benzylidenbenzylamin identifiziert wurde. Dünnschichtchromatographisch ließen sich keine Nebenprodukte nachweisen.

c) *Durch therm. Ringöffnung aus N-Lithio-trans-2,3-diphenylaziridin*: Zu 100 mg (0.51 mmol) *trans*-Diphenylaziridin¹⁶⁾ in 15 ml THF wurde bei -60°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium in 0.3 ml *n*-Hexan gegeben. Nach 15 min wurde analog 1.b) weitergearbeitet. – Wie durch Hydrolyse mit Wasser nachgewiesen, wurde quantitative Ringöffnung erreicht¹⁷⁾.

2. Cycloaddition an Acenaphthylen

a) Bei 0°C : Einer nach 1.a) dargestellten tiefroten Lösung von **1** (ca. 18 mmol) ließ man bei 0°C eine Lösung von 3.04 g (20 mmol) Acenaphthylen in 30 ml absol. THF zutropfen, wobei die Färbung bestehen blieb. Nach Zusatz von 20 ml Wasser unter Eiskühlung und Trennung der Phasen wurde die wäßrige 3 mal ausgeethert. Eindampfen der getrockneten organischen Phasen bei ca. 40°C ergab blaßgelbe Kristalle, deren Umkristallisieren aus Ligroin 5.5 g (79%) eines aus 2 Komponenten bestehenden Gemisches (Schmp. $150-165^{\circ}\text{C}$) lieferte.

Säulenchromatographie (Silicagel/ CHCl_3) von 2.6 g lieferte – jeweils als farblose Kristalle – 780 mg (30%) *7-endo,9-endo-Diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrrol* (**3a**) mit Schmp. 197°C (Ligroin) und 850 mg (33%) *7-exo,9-exo-Diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrrol* (**4a**) mit Schmp. 178°C (Ligroin).

3a: IR (KBr): 3450 cm^{-1} (NH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.90$ (s, NH, mit D_2O austauschbar), 4.34 (d, 2H), 4.81 (dd, 2H), 5.92 (d, 2H), 6.90–7.60 ppm (m, 14 Ar–H). – MS: $m/e = 347$ (M^+ , 22%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$ (347.5) Ber. C 89.87 H 6.09 N 4.04 Gef. C 89.57 H 6.13 N 4.01

¹⁴⁾ Bei der entsprechenden Umsetzung in Ether statt THF betrug der Lithiierungsgrad 75%.

¹⁵⁾ Darstellung im Prinzip nach K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, T. Okada und K. Kitahonaki, Tetrahedron **24**, 3690 (1968), durch Umsetzung von Desoxybenzoin-oxim mit Lithiumalanat in THF. Der von den Autoren erwähnte Farbwechsel von grün nach tiefrot deutet darauf hin, daß bei der Reduktion das tiefrote 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium entsteht und somit ein Teil des gebildeten 2,3-Diphenyldiaziridins weiterreagiert, was die Ausbeute vermindern muß. In Abänderung der Literaturvorschrift wurde daher nach dem Farbumschlag sofort auf 0°C abgekühlt und das Lithiumalanat bei dieser Temp. durch Zutropfen von Wasser zerstört. Die Ausbeute an *cis*-2,3-Diphenylaziridin konnte so von 25 auf 62% gesteigert werden.

¹⁶⁾ Darstellung aus *erythro*-2-Iod-1,2-diphenylethylazid durch Reduktion mit Diboran nach A. Hassner, G. J. Matthews und F. W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5046 (1969).

¹⁷⁾ Die *trans,trans*-Konfiguration des entstandenen 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithiums wurde durch Cycloaddition an *trans*-Stilben (Cycloaddukt-Ausb. 81%) nachgewiesen⁴⁾.

4a: IR (KBr): 3450 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (s, NH, mit D_2O austauschbar), 4.09 (s, 4H), 7.08–7.94 ppm (m, 16 Ar–H); ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 3.32$ (s, NH), 3.97 (s,¹⁸⁾ 2H), 4.03 (s,¹⁸⁾ 2H), 7.03–7.95 ppm (m, 16 Ar–H). — MS: $m/e = 347$ (M^+ , 27%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}$ (347.5) Ber. C 89.87 H 6.09 N 4.04 Gef. C 90.08 H 6.12 N 4.06

b) Bei -70°C : Einer analog 1. b) aus 3.90 g (20.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin dargestellten Lösung ließ man bei -70°C rasch eine Lösung von 3.04 g (20.0 mmol) Acenaphthylen in 20 ml THF zutropfen. Es wurde noch 10 min bei -70°C gerührt und dann bei dieser Temp. mit 30 ml Methanol/Wasser (1:1) hydrolysiert. Die zu 2. a) analoge Aufarbeitung (ohne Säulenchromatographie) ergab 5.96 g (86%) kristallines Gemisch von **3a** und **4a** (Schmp. 153–165°C). Der Auswertung der Integrale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zufolge betrug das Isomerenverhältnis 1.0:1.0.

c) Bei $+35^\circ\text{C}$ (optimale Methode zur Darstellung von **4a**): Eine Lösung von 1.95 g (10.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin in 80 ml THF wurde bei -40°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in 5 ml *n*-Hexan versetzt. Nach 20 min wurde bei gleicher Temp. eine Lösung von 1.52 g (10.0 mmol) Acenaphthylen in 10 ml THF zugefügt. Es wurde 12 h auf 35°C erwärmt und dann analog 2. a) aufgearbeitet. Man erhielt 2.86 g (82.5%) nahezu reines Pyrrolidin **4a** (Schmp. 176°C).

3. Reaktionen der Cycloaddukte

a) Umlagerung von *N*-Lithio-7-endo,9-endo- zu *N*-Lithio-7-exo,9-exo-diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrrol (**3a** \rightarrow **4a**, R = Li): 1.75 g (5.01 mmol) **3a** in 70 ml THF wurden bei 0°C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in 2.5 ml *n*-Hexan versetzt und die sofort tiefrot gewordene¹⁹⁾ Lösung 20 h gerührt. Da anschließend dünnschichtchromatographisch nur die Ausgangsverbindung nachweisbar war, wurde 1 h auf 40°C erwärmt. Aufarbeitung der Lösung analog 2. a) ergab 1.74 g (99%) nahezu reines Pyrrolidin **4a** (Schmp. 176°C).

b) Methylierungen

α) 8-Methyl-7-endo,9-endo-diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrrol (**3b**): Eine Lösung von 200 mg (0.57 mmol) **3a** in 20 ml THF wurde mit der äquimolaren Menge Methylolithium²⁰⁾ in 0.6 ml Ether versetzt. Nach 5 min ließ man unter Rühren 500 mg (3.5 mmol) Methyljodid zutropfen. Nach 10 min wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert und analog 3. b, γ) aufgearbeitet. Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes aus Ethanol ergab 155 mg (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 181°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.99$ (s, NCH_3), 3.94 (dd, 2H), 4.33 (d, 2H), 5.78 (d, 2H), 6.80–7.60 ppm (m, 14 Ar–H). — MS: $m/e = 361$ (M^+ , 22%), 241 (20), 209 (100), 208 (81), 194 (24), 165 (22).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}$ (361.5) Ber. C 89.71 H 6.41 N 3.88 Gef. C 89.71 H 6.31 N 3.88

β) Vergebliche Methylierungsversuche: 350 mg (1.00 mmol) **3a** wurden analog 3. b, γ) behandelt. Dabei trat kein Methojodid-Niederschlag auf. Man erhielt 91% unverändertes **3a**. — 125 mg (0.36 mmol) **3a** wurden in 30 ml Nitromethan mit 500 mg (3.5 mmol) Methyljodid versetzt und 30 min auf 100°C erwärmt. Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol ergaben 80% unverändertes **3a**.

γ) 8-Methyl-7-exo,9-exo-diphenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrrol (**4b**): 350 mg (1.00 mmol) **4a** in 35 ml THF wurden mit 800 mg (57 mmol) Methyljodid versetzt. Die nach 12 h

¹⁸⁾ Singulett mit Schulter.

¹⁹⁾ Da nach Hydrolyse einer Probe dünnschichtchromatographisch nur die Ausgangsverbindung nachweisbar war, dürfte die rote Färbung nicht durch gebildetes 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium verursacht worden sein. Vermutlich entsteht durch H/Li-Austausch an einer der 4 CH-Gruppen des Pyrrolidin-Rings von **3a** ein tiefgefärbtes Anion (Benzylanion-Typ).

²⁰⁾ Bei Verwendung des reaktiveren *n*-Butyllithiums betrug die Ausbeute an **3b** nur 52%. Vermutlich geht dies auf H/Li-Austausch an den CH-Gruppen des Pyrrolidin-Ringes zurück (vgl. Anmerkung¹⁹⁾).

Stehenlassen abgeschiedenen Kristalle mit Schmp. 270 °C (Methoiodid, 160 mg, 33%) und die Mutterlauge wurden 5 min mit 30 ml 20proz. Kalilauge geschüttelt. Man trennte die organische Phase ab und etherte 2 mal aus. Eindampfen der getrockneten organischen Phase und Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes ergaben 318 mg (88%) farblose Kristalle mit Schmp. 162 °C (aus Ethanol/n-Hexan 4:1).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.88 (s, NCH₃), 3.30 (dd, 2 H), 4.17 (d, 2 H), 7.10–7.80 ppm (m, 14 Ar–H).

– MS: *m/e* = 361 (M⁺, 27%), 210 (18), 209 (100), 208 (71), 194 (22), 165 (15).

C₂₇H₂₃N (361.5) Ber. C 89.71 H 6.41 N 3.88 Gef. C 89.63 H 6.31 N 3.77

[216/76]