

1,3-Anionische Cycloadditionen, XIV¹⁾**Cycloaddition von 2-Azaallyllithium-Verbindungen an 1,3-Diene**

Thomas Kauffmann* und Rudolf Eidenschink

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

Eingegangen am 12. Mai 1976

Durch Cycloaddition von *trans,trans*-1,3-Diphenyl-, 1,1-Diphenyl- und 1,1,3-Triphenyl-2-azaallyllithium (1a–c) an Diene entstehen 3-Vinylpyrrolidine (3–5). Die Cycloadditionen ließen sich auch mit einer katalytischen Menge 2-Azaallyllithium-Verbindung + ca. 1 Moläquivalent des entsprechenden Azomethins durchführen.

1,3-Anionic Cycloadditions, XIV¹⁾

Cycloaddition of 2-Azaallyllithium Compounds to 1,3-Dienes

By cycloaddition of *trans,trans*-1,3-diphenyl-, 1,1-diphenyl-, and 1,1,3-triphenyl-2-azaallyllithium (1a–c) to dienes, 3-vinylpyrrolidines (3–5) are formed. Corresponding cycloaddition reactions were possible by applying a catalytic amount of the azaallyllithium compound + ca. 1 mol of the corresponding azomethine.

1. Umsetzung mit der äquimolaren Menge 2-Azaallyllithium-Verbindung

Da sich 2-Azaallyllithium-Verbindungen an phenyl-aktivierte CC-Doppelbindungen, nicht aber an isolierte, ungespannte CC-Doppelbindungen cycloaddieren²⁾, war zu erwarten, daß 1,3-Diene mit 2-Azaallyllithium-Verbindungen sehr selektiv zu 3-Vinylpyrrolidinen reagieren.

Dies hat sich bestätigt: Durch Umsetzung äquimolarer Mengen von *trans,trans*-1,3-Diphenyl- (1a), 1,1-Diphenyl- (1b) und 1,1,3-Triphenyl-2-azaallyllithium (1c) mit Butadien oder Isopren in THF/n-Hexan (ca. 9:1) wurden über die anionischen Cycloaddukte 2 die in der Tabelle aufgeführten 3-Vinylpyrrolidine (3a–e, 4 und 5) erhalten. Das Dien wurde dazu jeweils bei –65°C der Lösung von 1 (Darstellung durch H/Li-Austausch aus entsprechenden Azomethinen: s. exp. Teil) zugefügt, dann wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nur bei dem Versuch mit 1c mußte auf 66°C erhitzt werden.

Überraschend war, daß die Reaktionen von einer Ausnahme abgesehen regiospezifisch erfolgten. So addierten sich die unsymmetrisch substituierten 2-Azaallyllithium-Verbindungen 1b und c offenbar nur in derjenigen Orientierung an die 1,3-Diene, die zur stärkeren Gruppenhäufung führt, denn Produkte des Typs 6 konnten nicht nach-

¹⁾ XIII. Mitteil.: Th. Kauffmann, K. Habersaat und E. Köppelmann, Chem. Ber. 110, 638 (1977), vorstehend.

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

gewiesen werden. Außerdem addierte sich *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1a**) anscheinend nur an die elektronenärmere, sterisch weniger abgeschirmte CC-Doppelbindung des Isoprens. Das weniger selektive 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1b**) griff dagegen beide Arten von Doppelbindungen des Isoprens an.

Tab.: Reaktionen von Dienen: A mit der äquimolaren Menge 2-Azaallyllithium-Verbindung **1**; B mit einer katalytischen Menge (5 Mol-%) **1** + 95 Mol-% des entsprechenden Azomethins

Umsetzungsart	2-Azaallyl-Li-Verbindung	Dien	Produkte-pyrrolidin	Ausb. (%)
A	1,3-Diphenyl- (1a)	Butadien	2,5-Diphenyl-3-vinyl- (3a)	36
			1-(2-Butenyl)-2,5-diphenyl-3-vinyl- (4) ^{a)}	47
B	1,3-Diphenyl-	Butadien	3a	95
A	1,3-Diphenyl-	Isopren	3-Isopropenyl-2,5-diphenyl- (3b)	92
B	1,3-Diphenyl-	Isopren	3b	89
A	1,1-Diphenyl- (1b)	Butadien	2,2-Diphenyl-3-vinyl- (3c)	91
B	1,1-Diphenyl-	Butadien	3c	73
A	1,1-Diphenyl-	Isopren	3-Isopropenyl-2,2-diphenyl- (3d) ^{b)}	35
			3-Methyl-2,2-diphenyl-3-vinyl- (5) ^{b)}	13
B	1,1-Diphenyl-	Isopren	3d ^{b)}	16
			5 ^{b)}	7
A	1,1,3-Triphenyl- (1c)	Butadien	2,2,5-Triphenyl-3-vinyl- (3e)	43

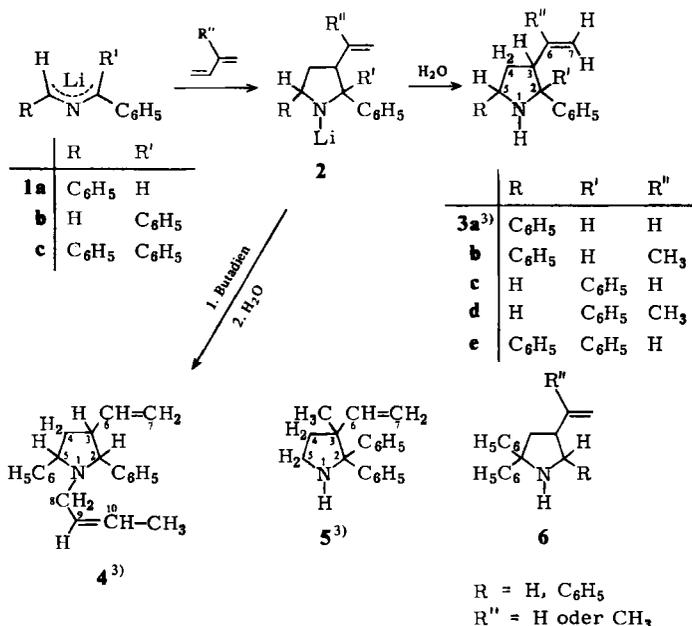
^{a)} Gemisch von zwei Isomeren (*cis,trans*-Isomerie am 2-Butenyl-Rest).

^{b)} Nur in Form eines Gemisches erhalten.

Bei der säulen- und gaschromatographischen Untersuchung sowie ¹H-NMR-Spektroskopie der Rohprodukte ergaben sich keine Anzeichen für das Auftreten von Stereoisomeren der isolierten Produkte. Somit verliefen die Cycloadditionen anscheinend *stereospezifisch*, was ebenso wie das Nichtauftreten von siebengliedrigen Cycloaddukten synchrone Cycloadditionsprozesse nahelegt.

Die Strukturen **3a–c** und **e** der rein dargestellten Pyrrolidine dürfen aufgrund der analytischen und spektroskopischen Befunde (exp. Teil) als gesichert gelten. Eine Entscheidung über die sterische Anordnung der Substituenten an den Pyrrolidin-Ringen war wegen der zweideutigen Lösungen der Karplus-Gleichung für die Torsionswinkel der einzelnen Paare vicinaler Protonen (z. B. 2- und 3-H von **3a**) ¹H-NMR-spektroskopisch nicht möglich. Da sich *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium an *cis*- und *trans*-Stilben sowie an Acenaphthylen nachweislich unter Retention cycloaddiert^{1,2)}, ist anzunehmen, daß sich die Phenylreste in den Verbindungen **3a**, **4** und **3b** jeweils in *cis*-Stellung zueinander befinden.

Die Struktur der als Gemisch erhaltenen Verbindungen, obgleich aufgrund der Bildungsweise sowie der analytischen und spektroskopischen Befunde kaum zweifelhaft,



bedarf der Untermauerung. In den ¹H-NMR-Spektren der Gemische sind jeweils die Signale der Methylprotonen besonders aufschlußreich: Bei **4** machen sich zwei verschiedene Methylgruppen durch Dubletts bei $\delta = 1.32$ und 1.48 ppm bemerkbar; sie weisen auf das Vorliegen von *cis,trans*-Isomeren hin, die sich durch die Konfiguration des *N*-Butenylrestes unterscheiden. Bei dem **3d/5**-Gemisch treten ebenfalls 2 Arten Methylprotonensignale auf. Sie sind dadurch zuzuordnen, daß die einen ($\delta = 1.35$ ppm), wie für **3d** zu erwarten, Allylkopplung zeigen, die anderen ($\delta = 1.20$ ppm) der Struktur **5** entsprechend dagegen nicht.

2. Umsetzung mit einer katalytischen Menge 2-Azaallyllithium-Verbindung + Azomethin

Falls die anionischen Cycloaddukte **2** in der Lage sind, die den 2-Azaallyllithium-Verbindungen entsprechenden Azomethine zu lithieren, sollten die Cycloadditionen als katalytische Prozesse durchführbar sein. Zur Prüfung wurden Butadien und Isopren auch mit 5 Mol-% Azaallyllithium-Verbindung **1a** oder **b** + 95 Mol-% des entsprechenden Azomethins (*N*-Benzylidenbenzylamin bzw. *N*-(Diphenylmethyl)ethylamin) umgesetzt (Tabelle, Umsetzungsart B). Abgesehen von dem *N*-substituierten Produkt **4** entstanden die gleichen Pyrrolidine wie bei den oben beschriebenen Versuchen; die Ausbeuten waren lediglich bei der Umsetzung **1b** + Isopren deutlich geringer.

Von besonderem Interesse ist, daß die Sekundärreaktion **2** → **4** bei der katalytischen Reaktionsführung vermieden wurde, wodurch das eigentliche Cycloadditionsprodukt **3a** in nahezu quantitativer Ausbeute anfiel. Die Unterdrückung der Sekundärreaktion

³⁾ Die Atombezeichnung in den Formelbildern dient der Zuordnung der ¹H-NMR-Signale im exp. Teil.

geht darauf zurück, daß das anionische Addukt 2 ($R = C_6H_5$, $R' = R'' = H$) durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Azomethin so rasch protoniert wird, daß die Reaktion mit Butadien unterbleibt.

Basenkatalysierte, zu cyclischen Verbindungen führende Vereinigungen von Azomethinen mit Alkenen, wie sie hier beschrieben sind, könnten technisch interessante Verfahren ermöglichen.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — Alle Arbeiten mit Organolithium-Verbindungen wurden unter N_2 in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer Infracord 137. — 1H -NMR: Varian A 56/60 und HA 100 (innerer Standard TMS). — MS: Varian CH-7 bei 70 eV.

1. Arbeitstechnik

1.1. *Umsetzung mit äquimolaren Mengen 2-Azaallyllithium-Verbindung (Methode A)*: Apparatur: Vierhals-Sulfierkolben mit Thermometer, KPG-Rührer, Rückflußkühler und kalibriertem Tropftrichter mit Druckausgleichrohr.

Die zur *Darstellung der jeweiligen 2-Azaallyllithium-Verbindung* benötigte Lithium-diisopropylamid-Lösung, im Tropftrichter aus absol. Diisopropylamin und der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in THF/*n*-Hexan (2 : 1) bei Raumtemp. dargestellt, ließ man nach 10 min langsam bei $-65^\circ C$ zur äquimolaren Menge des Azomethins [*N*-Benzylidenbenzylamin; *N*-(Diphenylmethyl)methylamin; *N*-Benzyliden-1,1-diphenylmethylamin] in absol. THF tropfen. Zur Vervollständigung der Lithierung wurden die tiefroten Lösungen der gebildeten 2-Azaallyllithiumverbindungen **1a**–**c** noch 30 min gerührt.

Zur *Cycloaddition* ließ man die THF-Lösung des Diens langsam bei $-65^\circ C$ zur Lösung der äquimolaren Menge **1** tropfen. Dann wurde entsprechend den Einzelvorschriften aufgeheizt. Zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurde mit ca. 15 ml Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert. Es wurde Ether zugefügt, bis sich zwei Phasen bildeten. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der vereinigten, getrockneten (K_2CO_3) organischen Phasen fielen in der Regel blaßgelbe Öle an, die entsprechend den Einzelvorschriften behandelt wurden.

1.2. *Umsetzung mit einer katalytischen Menge 2-Azaallyllithium-Verbindung (Methode B)*: Die Lösung von je 10 mmol des Azomethins [*N*-Benzylidenbenzylamin, *N*-(Diphenylmethyl)methylamin] und des Diens (Butadien, Isopren) in 30 ml THF wurde unter N_2 in einem Schlenkrohr vorgelegt. Zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren wurde bei Raumtemp. aus einer Injektionspritze bis zur einsetzenden Rotfärbung eine 0.5 M Lösung von Lithium-diisopropylamid in THF zugefügt. Dann wurde zur Darstellung der Azaallyllithium-Verbindung (**1a**, **b**) noch 1.0 ml der Lithium-diisopropylamid-Lösung zugefügt. Es wurde gerührt (Magnetrührer), bis deutliche Farbaufhellung eintrat, und dann nach Zufügen von 100 ml Ether mit 10 ml Wasser hydrolysiert und analog 1.1. aufgearbeitet.

2. Cycloadditionen mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1a**)

2.1. Butadien

Methode A: 20 mmol **1a** in 60 ml THF wurden mit 20 mmol (1.08 g) 1,3-Butadien in 15 ml THF 1 h bei $-65^\circ C$ gerührt. Dann wurde rasch auf Raumtemp. erwärmt und 16 h bei dieser Temp. belassen. Die Auftrennung des erhaltenen Öls (4.5 g) erfolgte säulenchromatographisch

(Al₂O₃, Aktivitätsstufe II – III nach Brockmann; Benzol/Petrolether 1 : 1). Isoliert wurden 1.6g (36%) 2,5-Diphenyl-3-vinylpyrrolidin (**3a**) mit Sdp. 115°C/0.01 Torr.

IR (KBr): 3350 (NH), 990 (CH), 915 cm⁻¹ (CH₂). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 (m, 2H, 4-H, *J*_{gem} = 9.5, *J*_{4,5} = 7.5 Hz), 2.33 (s, 1-H, mit D₂O austauschbar), 2.75 (m, 3-H, *J*_{3,6} = 7.5, *J*_{3,2} = 8.5, *J*_{3,4} = 7.5 Hz), 4.00 (d, 2-H, *J*_{2,3} = 8.5 Hz), 4.40 (t, 5-H, *J*_{5,4} = 7.5 Hz), 4.88 (m, 2H, 7-H), 5.90 (m, 6-H, *J*_{6,7 trans} = 17, *J*_{6,7 cis} = 11, *J*_{6,3} = 7.5 Hz), 7.52 ppm (m, 10H arom.). – MS: *m/e* = 250 (6%), 249 (M⁺, 31), 196 (28), 195 (100), 194 (94), 129 (22).

C₁₈H₁₉N (249.4) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.62 Gef. C 86.92 H 7.63 N 5.53

Pikrat: Schmp. 155°C (aus Ether).

Zweite Fraktion der Säulenchromatographie: 1.3 g (47%) ölige Base mit Sdp. 128–132°C/0.01 Torr, aufgrund der Spektren sehr wahrscheinlich Gemisch von 1-(*trans*-2-Butenyl)- und 1-(*cis*-2-Butenyl)-2,5-diphenyl-3-vinylpyrrolidin (**4**) im Verhältnis 82 : 18⁴⁾ (¹H-NMR, Gaschromatographie).

IR (KBr): keine NH-Valenzschwingung, 1640 (C=C, Vinyl), 915 (CH), 965 cm⁻¹ (CH, CH=CH *trans*). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (d, CH₃)⁴⁾, 1.48 (d, CH₃)⁴⁾, 2.10 (m, 4-H), 2.63 (m, 3-H), 2.99 (m, 8-H), 3.52 (d, 2-H), 3.95 (t, 5-H), 4.58–6.12 (m, 6-, 7-, 9-, 10-H), 7.52 ppm (10H arom.). – MS: *m/e* = 304 (4%), 303 (M⁺, 27), 302 (6), 262 (20), 194 (100), 129 (27).

C₂₂H₂₅N (303.5) Ber. C 87.01 H 8.40 N 4.59 Gef. C 86.50 H 8.44 N 4.59

Methode B: Umsetzung nach 1.2. Die Entfärbung erfolgte nach 5h. Die Aufarbeitung analog 2.1. (Methode A) ergab 2.35 g (95%) **3a**.

2.2. Isopren

Methode A: Umsetzung analog 2.1. (Methode A) mit 20 mmol (1.36 g) Isopren statt Butadien. Durch Vak.-Destillation des öligen Rohprodukts (4.7 g) über eine 10 cm lange Kolonne (Stahlwendeln) erhielt man 3.5 g (66%) 3-Isopropenyl-2,5-diphenylpyrrolidin (**3b**) vom Sdp. 105–115°C/0.01 Torr. Die durch Gaschromatographie des Rohprodukts ermittelte tatsächliche Ausb. betrug 92%.

IR (KBr): 3400 (NH), 3070–2880 (CH), 1645 (C=C), 895 cm⁻¹ (CH₂). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.70 (s, CH₃, Allylkopplung *J* = 0.5 und 1 Hz), 2.20 (m, 2H, 4-H), 2.33 (s, 1-H, mit D₂O austauschbar), 2.71 (q, 3-H), 4.00 (d, 2-H, *J*_{2,3} = 8.5 Hz), 4.38 (m, 5-H, *J*_{5,4} = 7.5 Hz), 4.67 (m, 2H, 7-H), 7.52 ppm (m, 10H arom.). – MS: *m/e* = 263 (M⁺, 50%), 195 (100), 194 (50).

C₁₉H₂₁N (263.4) Ber. C 86.64 H 8.04 N 5.32 Gef. C 86.80 H 7.92 N 5.28

Pikrat: Schmp. 130°C (aus Ether).

Methode B: Umsetzung nach 1.2., Entfärbung nach 2h. Bei der Kugelrohrdestillation des öligen Rohprodukts (2.52 g) destillierten (Badtemp. 124–126°C) bei 0.1 Torr 2.34 g (89%) **3b**.

3. Cycloadditionen mit 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1b**)

3.1. Butadien

Methode A: Eingesetzt 20 mmol (3.91 g) *N*-(Diphenylmethyl)methylamin und 20 mmol (1.08 g) Butadien. Durch Vak.-Destillation des öligen Rohprodukts (4.5 g) erhielt man 3.7 g (74%) 2,2-Diphenyl-3-vinylpyrrolidin (**3c**) vom Sdp. 110°C/0.01 Torr. Gaschromatographisch ermittelte tatsächliche Ausb. 91%.

IR (KBr): 3400 (NH), 3080–2900 (CH), 1640 (C=C), 995 (CH), 915 cm⁻¹ (CH₂). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.92 (m, 2H, 4-H), 2.33 (s, 1-H, mit D₂O austauschbar), 3.10 (m, 2H,

⁴⁾ Die Flächeninhalte der ¹H-NMR-Signale bei δ = 1.48 und 1.32 ppm stehen in dem angegebenen Verhältnis; das erstere Signal dürfte von der *trans*-Verbindung stammen, da die IR-Bande bei 965 cm⁻¹ relativ stark ist.

5-H), 3.50 (q, 3-H), 4.78 (m, 2H, 7-H), 5.25–6.01 (m, 6-H), 7.52 ppm (m, 10H arom.). – MS: $m/e = 249$ (M^+ , 68%), 195 (77), 194 (100).

$C_{18}H_{19}N$ (249.4) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.62 Gef. C 86.87 H 7.72 N 5.59

Pikrat: Schmp. 231°C (aus Ether).

Methode B: Umsetzung nach 1.2., Entfärbung nach 16 h. Kugelrohrdestillation des öligen Rohprodukts (2.40 g) bei 0.01 Torr (Badtemp. 150–160°C) ergab ein Gemisch von **3c** und *N*-(Diphenylmethyl)ethylamin. Gaschromatographisch ermittelte Ausb. an **3c** 73%.

3.2. Isopren

Methode A: Eingesetzt 20 mmol (3.91 g) *N*-(Diphenylmethyl)ethylamin und 20 mmol (1.36 g) Isopren. Durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Aktivitätsstufe II–III nach Brockmann; Petrolether/Benzol 1:1) wurde das nicht umgesetzte Azomethin aus dem öligen Rohprodukt (4.5 g) abgetrennt. Anschließend Vak.-Destillation ergab 1.7 g eines Gemisches mit Sdp. 115 bis 118°C/0.01 Torr, das aufgrund der gaschromatographischen und 1H -NMR-spektroskopischen Analysen aus 3-Isopropenyl-2,2-diphenylpyrrolidin (**3d**) und 3-Methyl-2,2-diphenyl-3-vinylpyrrolidin (**5**) besteht. Die Trennung in die Komponenten gelang nicht. Durch Gaschromatographie des Rohprodukts wurde die Ausb. an **3d** und **5** zu 35 bzw. 13% bestimmt.

IR (KBr): 3400 (NH), 3090–2900 (CH), 1650 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.20$ (s, CH_3 von **5**), 1.35 (d, CH_3 von **3d**), 1.89 (m, 4-H), 2.33 (s, 1-H, mit D_2O austauschbar), 3.10 (m, 5-H), 3.70 (t, 3-H von **3d**), 4.71 (m, 7-H), 5.28 (m, 6-H von **5**), 7.52 ppm (m, 10H arom.). – MS: $m/e = 264$ (7%), 263 (M^+ , 39), 262 (10), 195 (30), 194 (100), 182 (55), 105 (78).

$C_{19}H_{21}N$ (263.4) Ber. C 86.64 H 8.04 N 5.32 Gef. C 86.68 H 7.87 N 5.17

Methode B: Umsetzung nach 1.2., Entfärbung nach 26 h. Kugelrohrdestillation des öligen Rohprodukts (2.32 g) bei 0.01 Torr (Badtemp. 150–160°C) ergab 2.18 g farbloses Öl, bestehend aus **3d** und **5** (gaschromatographisch ermittelte Ausbeute 16 bzw. 7%).

4. *Cycloaddition von 1,1,3-Triphenyl-2-azaallyllithium (1c) an Butadien*: Eingesetzt je 20 mmol (5.4 bzw. 1.08 g) *N*-Benzyliden-1,1-diphenylethylamin bzw. Butadien. Da sich nach 16 h Umsetzung bei Raumtemp. nur wenig Produkt gebildet hatte (DC), wurde 1 h unter Rückfluß (66°C) erhitzt. Zur Isolierung des Pyrrolidins aus dem öligen Rohprodukt (5.7 g) wurde dieses 1 h mit 50 ml 2 *N* HCl bei 50°C gerührt, wobei sich das unumgesetzte Azomethin und Nebenprodukte zu niedrig siedenden Produkten zersetzten. Vak.-Destillation der anschließend isolierten Basen ergab 2.8 g (43%) gaschromatographisch einheitliches 2,2,5-Triphenyl-3-vinylpyrrolidin (**3e**) vom Sdp. 132–136°C/0.01 Torr.

IR (KBr): 3400 (NH), 3080–2850 (CH), 1640 (C=C), 995 (CH), 915 cm^{-1} (CH_2). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.50$ (m, 2H, 4-H, $J_{4,3} = J_{4,5} = 7.5$ Hz), 2.33 (s, 1-H, mit D_2O austauschbar), 3.73 (q, 3-H), 4.38 (m, 5-H), 4.88 (m, 2H, 7-H), 5.04–5.80 (m, 6-H), 7.52 ppm (m, 15H arom.). – MS: $m/e = 325$ (M^+ , 14%), 271 (68), 270 (100).

$C_{24}H_{23}N$ (325.5) Ber. C 88.57 H 7.12 N 4.30 Gef. C 88.39 H 7.37 N 4.25

Pikrat: Schmp. 111°C (aus Essigester).