

Neue Reagenzien, II<sup>1)</sup>**1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium: Darstellung und Reaktionen**

Thomas Kauffmann\*, Dieter Berger, Björn Scheerer und Annegret Woltermann

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

Eingegangen am 25. November 1976

1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium (**1a**) reagiert mit prim. Alkylhalogeniden an N-1 zu Formaldehydalkylphenylhydrazonen (**2a–c**), mit Aldehyden und Ketonen an C-3 zu  $\alpha$ -Hydroxyaldehydphenylhydrazonen (**3a–e**) und mit Acenaphthylen unter 1,3-anionischer Cycloaddition zum Tetrahydropyrazol-Derivat **6b**. Die Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-1,2-diazaallyllithium (**1b**) an Dehydrobenzol führt zu 1,3-Diphenyl-1*H*-indazol (**8**).

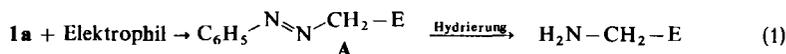
New Reagents, II<sup>1)</sup>**1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium: Preparation and Reactions**

1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium (**1a**) reacts with primary alkyl halides at N-1 to give formaldehyde alkylphenylhydrazones (**2a–c**) and with aldehydes and ketones at C-3 to yield  $\alpha$ -hydroxyaldehyde phenylhydrazones (**3a–e**). With acenaphthylene 1,3-anionic cycloaddition occurs with formation of the tetrahydropyrazol derivative **6b**. Cycloaddition of 1,3-diphenyl-1,2-diazaallyllithium (**1b**) to benzyne leads to 1,3-diphenyl-1*H*-indazole (**8**).

**1. Reaktion von 1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium mit Alkylhalogeniden und Carbonylverbindungen**

Bei Untersuchungen über Heteroallylmetall-Verbindungen<sup>2,3)</sup> fanden wir, daß Phenyllithium<sup>4)</sup> oder n-Butyllithium<sup>5)</sup> in Tetrahydrofuran bei –60 bis –70 °C Methylphenyldiazan nahezu quantitativ zu dem unbekanntem 1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium (**1a**) lithiiert.

Die Hoffnung, **1a** würde sich mit Elektrophilen (organische Halogenide, Carbonylverbindungen) zu Verbindungen des Typs A umsetzen, was nucleophile Aminomethylierungen nach Schema (1) ermöglicht hätte, erfüllte sich nicht.



<sup>1)</sup> 1. Mitteil.: Th. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann und D. Kuhlmann, Chem. Ber. 110, 2659 (1977).

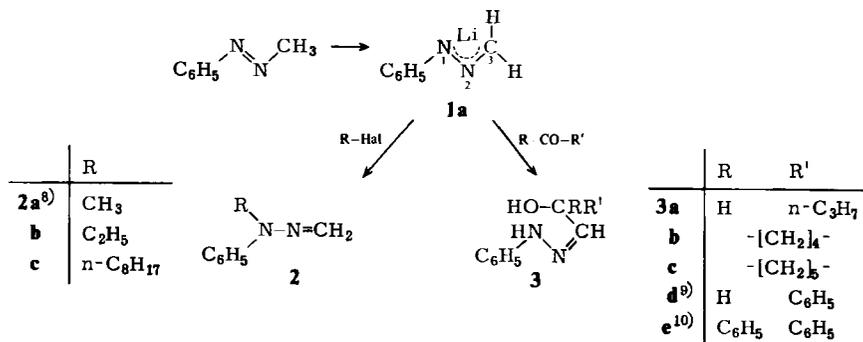
<sup>2)</sup> Th. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 715 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 627 (1974).

<sup>3)</sup> Th. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 321 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 291 (1974).

<sup>4)</sup> D. Berger, Dissertation, Univ. Münster 1970.

<sup>5)</sup> B. Scheerer, Diplomarbeit, Univ. Münster 1970.

Mit prim. Alkylhalogeniden reagierte **1a** an N-1 zu *N,N*-disubstituierten Formaldehydhydrazonen **2**<sup>6)</sup>. Mit Aldehyden und Ketonen erfolgte die Reaktion zwar wie erwartet an C-3, es bildeten sich jedoch keine Diazenylmethylierungsprodukte, sondern in mittleren bis guten Ausbeuten infolge Verschiebung eines Protons  $\alpha$ -Hydroxyaldehyd-phenylhydrazone **3** („Hydrazonomethylenierung“<sup>7)</sup>).



**3d**<sup>9)</sup> und **3e**<sup>10)</sup> waren bereits bekannt. Die Konstitution der übrigen Verbindungen darf aufgrund der analogen Darstellung sowie der analytischen und spektroskopischen Daten (exp. Teil) als gesichert gelten.

Die Produkte **3a–e** zeigen, daß Carbonylverbindungen mit dem ambidenten 1,2-Diazaallyl-Anion **1a** am Kohlenstoff (C-3) und nicht am Stickstoffatom N-1 reagieren. Dies entspricht den Verhältnissen bei der Umsetzung von 1-Azaallyllithium<sup>11)</sup> und 1-Azaallylmagnesium-Verbindungen<sup>12)</sup> mit Carbonylverbindungen und ist am einfachsten mit der Irreversibilität der Reaktion **1a** → **4a** und Reversibilität der Reaktion **1a** → **4b** unter den Versuchsbedingungen zu erklären. Eine Vororientierung der Carbonylgruppe durch Koordination an das Lithiumatom gemäß **5a**, wie sie analog von Wittig<sup>11)</sup> bei der Reaktion von 1-Azaallyllithium-Verbindungen mit Carbonylverbindungen postuliert wurde, könnte die Bildung von **3** ebenfalls begünstigen.

Was weitere Einzelheiten des Additionsprozesses betrifft, ist nicht auszuschließen, daß durch regiospezifische 1,3-anionische Cycloaddition zunächst **5b** entsteht, das dann Ringöffnung zu **4a** erleidet<sup>6)</sup>.

Daß die zu **2a–c** führenden Alkylhalogenide CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br bzw. n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br ausschließlich am Atom N-1 von **1a** reagieren (kinetische Kontrolle), mag überraschen, da

<sup>6)</sup> Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer und A. Woltermann, *Angew. Chem.* **82**, 987 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 961 (1970).

<sup>7)</sup> J. Mathieu und J. Weill-Raynal, *Formation of CC-Bonds*, Vol. I, Introduction of Functional Carbon Atom, G. Thieme Publishers, Stuttgart 1973.

<sup>8)</sup> Ohne Angabe von Analysenwerten und Stoffkonstanten erwähnt von S. Mataka und J.-P. Anselme, *J.S.C. Chem. Commun.* **1974**, 554.

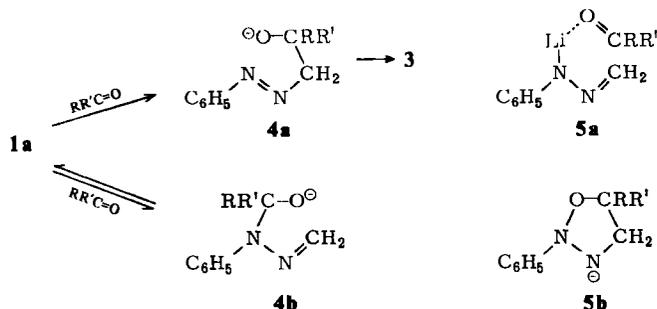
<sup>9)</sup> R. E. Bowman und C. S. Franklin, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1583.

<sup>10)</sup> E. Zerner und H. Goldhammer, *Monatsh. Chem.* **53/54**, 485 (1929).

<sup>11)</sup> G. Wittig und H. Reiff, *Angew. Chem.* **80**, 8 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 7 (1968).

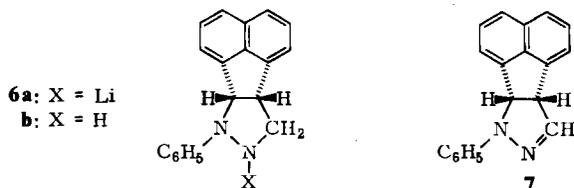
<sup>12)</sup> G. Stork und S. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2178 (1963); G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Pays-Bas* **89**, 1217 (1970); H. O. House, W. C. Liang und P. D. Weeks, *J. Org. Chem.* **39**, 3102 (1974).

1-Azaallyl-Anionen bei analogen Umsetzungen ganz überwiegend am Atom C-3 angegriffen werden<sup>11, 12</sup>). Der Befund steht jedoch in Übereinstimmung mit dem Allopolarisierungsprinzip<sup>13</sup>), da 1,2-Diazaallyl-Anionen einen größeren Polaritätsindex als 1-Azaallyl-Anionen aufweisen.



## 2. Cycloaddition von 1-Phenyl- sowie von 1,3-Diphenyl-1,2-diazaallyllithium an Acenaphthylen bzw. Dehydrobenzol

Aus früher dargelegten Gründen<sup>2)</sup> war zu erwarten, daß 1,2-Diazaallyllithium-Verbindungen weniger zur 1,3-anionischen Cycloaddition neigen als 2-Azaallyllithium-Verbindungen. Dies hat sich bestätigt. Während sich 1,1- und 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium an Tolan, *trans*-Stilben, Styrol und Acenaphthylen cycloaddieren<sup>2)</sup>, griff **1a** nur das besonders reaktive Acenaphthylen<sup>14)</sup> an<sup>5)</sup>. Das dabei erhaltene Cycloaddukt **6a** reagierte mit Wasser zum Tetrahydropyrazol-Derivat **6b** und mit Ethylbromid durch formale Lithiumhydrid-Eliminierung<sup>15)</sup> zum Dihydropyrazol-Derivat **7**.

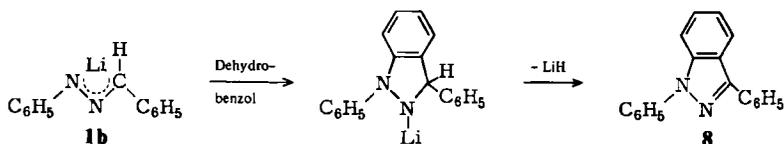


Im Gegensatz zu **1a** erwies sich das aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und *n*-Butyllithium quantitativ erhältliche 1,3-Diphenyl-1,2-diazaallyllithium (**1b**) auch gegenüber Acenaphthylen inert, cycloaddierte sich aber an das noch reaktivere Dehydrobenzol. Infolge spontaner Hydridabspaltung aus dem Cycloaddukt entstand 1,3-Diphenyl-1*H*-indazol (**8**) (9.5%). Da **1b** nicht ausreichend basisch ist, um aus Chlorbenzol Dehydrobenzol zu erzeugen, mußte bei dem geschilderten Versuch ein Moläquivalent *n*-Butyllithium zugesetzt werden.

<sup>13)</sup> R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).

<sup>14)</sup> In Konkurrenzversuchen wurden für die Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium an diese Substrate die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{rel} = 0.09, 1.00$  (Bezugswert), 1.54 und 11.80 ermittelt: A. Busch, Dissertation, Univ. Münster 1974.

<sup>15)</sup> Analogien sind bekannt. Vgl. z. B. Th. Kauffmann, R. Nürnberg und K. Udluft, *Chem. Ber.* **102**, 1177 (1969).



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — Alle Arbeiten mit Organolithium-Verbindungen wurden unter  $N_2$  in  $N_2$ -gesättigten, absol. 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. Umsetzungen mit 1-Phenyl-1,2-diazaallyllithium (**1a**)

1.1. *Darstellung von 1a*: Einer auf  $-70^\circ C$  gekühlten Lösung von 6.01 g (50 mmol) Methylphenyldiazien<sup>16)</sup> in 100 ml absol. THF ließ man 50 mmol n-Butyllithium in ca. 20 ml n-Hexan so langsam zutropfen, daß die Temp. nahezu konstant blieb. Es trat Verfärbung von gelb nach rotbraun ein. Vor den nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurde die Lösung noch 1 h gerührt. — Die Umsetzung mit Ethylbromid (vgl. 1.2., 1.3.) zeigt, daß der Lithierungsgrad mindestens 88% betrug<sup>17)</sup>.

1.2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen mit 1a*: Zu der nach 1.1. dargestellten Lösung ließ man bei  $-60$  bis  $-70^\circ C$  die Lösung einer äquimolaren Menge Alkylhalogenid, Carbonylverbindung oder Acenaphthylen in 100 ml THF tropfen. Anschließend wurde innerhalb 20 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach 3 h (Umsetzung mit Alkylhalogeniden) bzw. 15 h Rühren (Carbonylverbindungen bzw. Acenaphthylen) wurde unter Eiskühlung mit ca. 50 ml Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wurde die blaßgelbe organische Phase mit wenig Wasser bis zur schwach alkalischen Reaktion gewaschen. Beim Eindampfen der vereinigten, über Kaliumcarbonat getrockneten organischen Phasen und Versetzen des Rohprodukts mit wenig Petrolether<sup>18)</sup> trat in einigen Fällen Kristallisation ein. Kristalline Produkte wurden aus Benzol/Petrolether-Gemischen<sup>18)</sup> bis zum konstanten Schmp. umkristallisiert. Bei flüssigen Produkten wurde, soweit nichts anderes angegeben, das Reaktionsgemisch an einer Säule ( $Al_2O_3$ , Aktivitätsstufe II–III, Benzol/Petrolether<sup>18)</sup> 1:1) in Einzelsubstanzen getrennt, dann an einer zweiten Säule gleicher Art analog gereinigt.

1.3. *Umsetzungen von 1a mit Alkylhalogeniden bzw. Carbonylverbindungen*: Umsetzung und Aufarbeitung erfolgten gemäß 1.2.

*Formaldehyd-methylphenylhydrazon*<sup>8)</sup> (**2a**): Aus Methyljodid. Farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1.6042$ , Ausb. 87%. —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Benzol):  $\delta = 2.6$  (s, 3H), 6.0 (d, 2H), 7.0–7.4 (m, 5H). — MS:  $m/e = 134$  ( $M^+$ , 38%), 133 (35), 107 (11), 106 (50), 105 (12), 104 (12), 91 (15), 79 (30), 78 (23), 77 (100), 51 (30).

$C_8H_{10}N_2$  (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.87 Gef. C 71.48 H 7.49 N 20.85

<sup>16)</sup> Dargestellt nach J. Druey, K. Meyer und A. Stahelin, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1491 (1962).

<sup>17)</sup> Bei der Deuterolyse von **1a** entsteht ein Gemisch. Die Bestimmung des Lithierungsgrades durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie der Deuterolyseprodukte ist daher ungünstig.

<sup>18)</sup> Petrolether: Siedebereich  $40-60^\circ C$ .

**Formaldehyd-ethylphenylhydrazon (2b):** Aus Ethylbromid. Farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1.5908$ , Ausb. 88%. — IR (Film): 1600, 1570, 1490, 1450, 1425, 1355, 1260, 1200, 1180, 1160, 1110  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.18$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 3.3 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.0 (s, 2H), 6.6–7.3 (m, 5H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$  (148.2) Ber. C 73.00 H 8.17 N 18.91 Gef. C 72.77 H 8.14 N 18.85

**Formaldehyd-octylphenylhydrazon (2c):** Aus n-Octylbromid. Farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1.5711$ , Ausb. 45%. — IR (Film): 1600, 1570, 1500, 1430, 1360, 1180, 1120  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$  (t, 3H), 1.4 (s, 12H), 4.3 (t, 2H), 6.7 (q, 2H), 7.1–7.9 (m, 5H). — MS:  $m/e = 232$  ( $\text{M}^+$ , 7%), 133 (100), 105 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (232.3) Ber. C 77.56 H 10.40 N 12.06 Gef. C 77.44 H 10.24 N 11.79

**2-Hydroxyvaleraldehyd-phenylhydrazon (3a):** Aus Butanal. Farblose Kristalle, Schmp. 59°C (aus Benzol/Petrolether<sup>18</sup>) 1:1, Ausb. 47%. — IR (KBr): 1615, 1530, 1515, 1400, 1305, 1253, 1170, 1130  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 0.8$ –1.7 (m, 7H), 3.7 (s, 1H), 4.3 (q,  $J = 5$  Hz, 1H), 6.7–7.4 (m, 5H), 7.6 (s, 1H), 8.8 (s, 1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (191.2) Ber. C 69.08 H 7.91 N 14.64 Gef. C 69.13 H 8.07 N 14.53

**1-Hydroxy-1-cyclopentancarbaldehyd-phenylhydrazon (3b):** Aus Cyclopentanon. Farblose Kristalle, Schmp. 95°C (aus Benzol/Petrolether<sup>18</sup>) 1:2, Ausb. 77%. — IR (KBr): 1620, 1500, 1280, 1260, 1140, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 1.8$  (s, 8H), 3.85 (s, 1H), 6.7–7.2 (m, 5H), 7.23 (s, 1H), 8.8 (s, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (204.3) Ber. C 70.56 H 7.89 N 13.71 Gef. C 70.88 H 8.27 N 13.71

**1-Hydroxy-1-cyclohexancarbaldehyd-phenylhydrazon (3c):** Aus Cyclohexanon. Farblose Kristalle, Schmp. 105°C (aus Benzol/Petrolether<sup>18</sup>) 1:2, Ausb. 64%. — IR (KBr): 1610, 1500, 1270, 1180, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 1.6$  (s, 10H), 3.75 (s, 1H), 6.7–7.2 (m, 5H), 7.4 (s, 1H), 8.8 (s, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (218.3) Ber. C 71.52 H 8.31 N 12.83

Gef. C 71.80 H 8.56 N 12.74 Molmasse 216 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

**2-Hydroxy-2-phenylacetaldehyd-phenylhydrazon (3d):** Aus Benzaldehyd. Ausb. 53%, Schmp. 103°C (Lit.<sup>9</sup>): 103°C).

**2-Hydroxy-2,2-diphenylacetaldehyd-phenylhydrazon (3e):** Aus Benzophenon. Ausb. 40%, Schmp. 132°C (Lit.<sup>10</sup>): 132°C).

#### 1.4. Cycloaddition von 1a an Acenaphthylen

**7-Phenyl-7,8,9,9a-tetrahydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrazol (6b):** Die Umsetzung von 7.61 g (50 mmol) Acenaphthylen erfolgte nach 1.2. Beim Verdampfen der getrockneten organischen Phase kristallisierte die Titelverbindung. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether<sup>18</sup> (1:1) ergab 4.36 g (32%) farblose Kristalle mit Schmp. 154.5°C. — IR (KBr): 1605, 1505, 1340, 1170, 1115  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 3.18$  (d,  $J = 4$  Hz, 2H), 3.6 (s, 1H), 4.4 (m, 1H), 6.0 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 7.8–8.3 (m, 11H). — MS:  $m/e = 272$  ( $\text{M}^+$ , 38%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (272.2) Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.28 Gef. C 83.79 H 5.93 N 10.29

**7-Phenyl-7,9a-dihydro-6bH-acenaphtho[1,2-c]pyrazol (7):** Das aus 7.61 g (50 mmol) Acenaphthylen nach 1.2. erhaltene dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. mit 5.45 g (50 mmol) Ethylbromid versetzt (keine Farbänderung). Nach 15 h Rühren unter Rückfluß wurde gemäß 1.2. aufgearbeitet und das Rohprodukt an einer Kieselgel-Säule (Benzol/Petrolether<sup>18</sup>) 1:1 chromatographiert. Aus Benzol/Petrolether<sup>18</sup> (1:1) 3.65 g (27%) farblose Kristalle, Schmp. 171°C. — IR (KBr): 1600, 1500, 1370, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol):  $\delta = 5.2$  (dd,  $J = 10$  und 1.2 Hz, 1H), 6.0 (d,  $J = 10$  Hz, 1H), 6.8 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 6.8–7.9 (m, 11H). — MS:  $m/e = 270$  ( $\text{M}^+$ , 51%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (270.3) Ber. C 84.41 H 5.22 N 10.36 Gef. C 84.29 H 5.48 N 10.21.

2. *Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-1,2-diazaallyllithium (1b) an Dehydrobenzol*<sup>19)</sup>: Eine Lösung von 5.91 g (30 mmol) Benzaldehyd-phenylhydrazon in 50 ml absol. THF wurde bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit 60 mmol n-Butyllithium (ca. 2 M Lösung in n-Hexan) versetzt, wobei ein roter Niederschlag ausfiel (1b oder Komplex dieser Verbindung mit n-Butyllithium). Es wurde auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt und die erhaltene klare rote Lösung innerhalb von 2–3 h unter Rühren tropfenweise mit 3.36 g (30 mmol) Chlorbenzol in 20 ml THF versetzt. Nach 15 h Rühren wurde mit Wasser hydrolysiert und gemäß 1.2. aufgearbeitet. In dem aus zahlreichen Substanzen bestehenden öligen Rückstand (6.46 g) wurde durch DC, GC (Mischchromatogramme mit authent. Vergleichssubstanz) und GC-MS-Kopplung (Säule SE 52, 2 m, Einspritzblock  $300^{\circ}\text{C}$ , Säulentemp.  $250^{\circ}\text{C}$ ) 1,3-Diphenyl-1H-indazol<sup>20)</sup> (8) in 9.5proz. Ausbeute nachgewiesen. Diese Ausbeute ist optimiert. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen.

Tab.: Ausbeute an 1,3-Diphenyl-1H-indazol (8) bei der Umsetzung von Phenylhalogeniden mit n-Butyllithium und 1b

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Hal	Reaktionstemp. ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	- 30	+ 20	+ 65
- F		4.8	
- Cl	3.1	9.5	5.3
- Br		1.1	
- I		2.0	

<sup>19)</sup> B. Scheerer, Dissertation, Univ. Münster 1976.

<sup>20)</sup> W. Borsche und W. Scriba, Liebigs Ann. Chem. **540**, 83 (1939).