

1,3-Anionische Cycloadditionen, XVIII¹⁾

Erweiterung des Anwendungsbereichs 1,3-Anionischer Cycloadditionen durch aktivierende Organoelementgruppen

Thomas Kauffmann*, Holger Ahlers, Klaus-Josef Echsler, Herbert Schulz und Hans-Joachim Tilhard

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

Eingegangen am 12. Februar 1985

Die Organoelementgruppen PhS-, PhSe-, Ph₂P-, Ph₂As-, Ph₃Ge-, Ph₂(O)P- und Ph₂(O)As- ermöglichen die Cycloaddition von 2-Azaallyllithium-Verbindungen an die Ethen-Doppelbindung, während die Gruppen PhTe-, Ph₂Sb-, Ph₃Sn- und Ph₃Pb- diesen Zweck nicht erfüllen.

1,3-Anionic Cycloadditions, XVIII¹⁾

Extension of the Scope of 1,3-Anionic Cycloadditions by Activating Organoelement Groups

The organoelement groups PhS-, PhSe-, Ph₂P-, Ph₂As-, Ph₃Ge-, Ph₂(O)P-, and Ph₂(O)As- make possible the cycloaddition of 2-azaallyllithium compounds to the double bond of ethene, whereas the groups PhTe-, Ph₂Sb-, Ph₃Sn-, and Ph₃Pb- fail to do this.

Der Anwendungsbereich des Reaktionstyps „1,3-Anionische Cycloaddition“^{2,3)} war bisher dadurch erheblich eingengt, daß zur Aktivierung der olefinischen Substrate Phenylreste nötig sind, die nach der Umsetzung praktisch nicht abgespalten werden können. Die bei Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-Dipolaren Cycloadditionen bewährten Carbonylgruppen sind bei 1,3-Anionischen Cycloadditionen wegen der hohen Nucleophilie der anionischen Reagenzien ungeeignet. Auch Cyangruppen erwiesen sich als unbrauchbar, da sie aufgrund ihrer acidifizierenden Wirkung zu unerwünschten Wasserstoff-Lithium-Austausch-Reaktionen am Substrat führen²⁾.

Wir versuchten daher, die Phenylreste im olefinischen Substrat durch aktivierende Organoelementgruppen zu ersetzen, die nach der Cycloaddition leichter entfernt werden können. Über die Ergebnisse wird hier ausführlich berichtet⁴⁾.

Cycloadditionen an Organoelement-substituierte Ethene

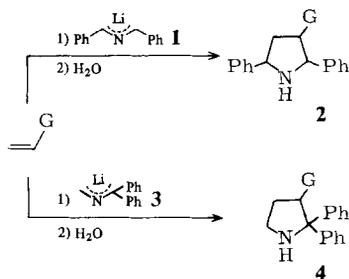
A. Einzelversuch

Den Anstoß zu diesen Untersuchungen gab eine Veröffentlichung von Popowski⁵⁾, in der gezeigt wurde, daß das von uns beschriebene Reagenz 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium²⁾ (**1**) sich an (Trimethylsilyl)- und (Triphenylsilyl)ethen im Sinne einer 1,3-Anionischen Cycloaddition anlagert. Wir prüften daraufhin, ob die Gruppen PhEl-

(El = S, Se, Te) und Ph_2El (El = P, As, Sb) die 1,3-Anionische Cycloaddition von 2-Azaallyllithium-Verbindungen an eine endständige CC-Doppelbindung ebenfalls ermöglichen. Diese Gruppen schienen besonders geeignet, da ihr Zentralatom aufgrund seiner Elektronegativität deutlich elektronenanziehend wirkt und außerdem zu erwarten war, daß diese Gruppen nach erfolgter Cycloaddition leicht entfernbare sind. Um einen lückenlosen Überblick zu gewinnen, wurden auch die Gruppen Ph_3El (El = Ge, Sn, Pb) in die Untersuchungen einbezogen.

Bei der Umsetzung der Organoelement-substituierten Ethene mit den Lithium-Reagenzien **1** und **3** in Tetrahydrofuran zeigte sich, daß alle genannten Organoelementgruppen, die als Zentralatom ein Element der zweiten und dritten Reihe des Periodensystems enthalten, Cycloadditionen nach Schema 1 ermöglichen.

Schema 1 (G = Organoelementgruppe)



Tab. 1. Synthese von Pyrrolidinen **2** mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1**) nach Schema 1

G	Nr.	Produkt Ausb. (%)	G	Nr.	Produkt Ausb. (%)
PhS	2a	68	Ph ₂ Sb	2f	0
PhSe	2b	77	Ph ₃ Si	2g	45
PhTe	2c	0	Ph ₃ Ge	2h	29
Ph ₂ P	2d	> 42	Ph ₃ Sn	2i	0
Ph ₂ As	2e	65	Ph ₃ Pb	2j	0

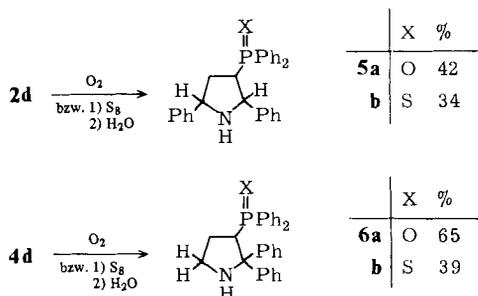
Tab. 2. Synthese von Pyrrolidinen **4** mit 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**3**) nach Schema 1

G	Nr.	Produkt Ausb. (%)	G	Nr.	Produkt Ausb. (%)
PhS	4a	54	Ph ₂ As	4e	0
PhSe	4b	43	Ph ₃ Si	4f	31
PhTe	4c	0	Ph ₃ Ge	4g	31
Ph ₂ P	4d	> 65	Ph ₃ Sn	4h	0

Wie aus Tab. 1 und 2 hervorgeht, wurden die besten Ausbeuten mit (Phenylthio)- und (Phenylseleno)ethen erzielt, also mit Substraten, die ein elektronegatives Element enthalten, während die von *Popowski*⁵⁾ bei Anwendung von (Triphenylsilyl)ethen erzielte Ausbeute von 86% trotz Variation der Bedingungen nicht erreicht werden konnte. Die oxidationsempfindlichen Diphenylphosphane **2d** und **4d** wurden nicht isoliert,

sondern nach Schema 2 in die entsprechenden Phosphanoxide **5a** und **6a** sowie Phosphansulfide **5b** und **6b** übergeführt und als solche abgetrennt und analysiert.

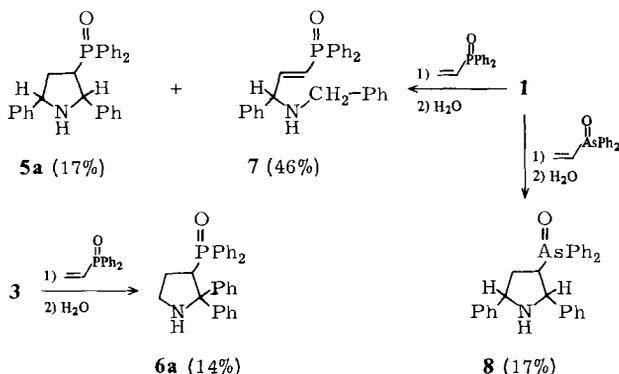
Schema 2 (Ausbeuteangaben bezogen auf **1** bzw. **3**)



Von den oben genannten Organoelementgruppen erwiesen sich diejenigen als Aktivatorgruppen ungeeignet, die als Zentralatom ein Element der vierten oder fünften Reihe des Periodensystems enthalten, also die Gruppen PhTe- , $\text{Ph}_2\text{Sb-}$, $\text{Ph}_3\text{Sn-}$ und $\text{Ph}_3\text{Pb-}$. Auch diese Gruppen üben einen elektronenanziehenden Effekt aus, der den der Gruppe $\text{Ph}_3\text{Ge-}$ sogar deutlich übertrifft^{4b)}. Daß sie als Bestandteile Organoelement-substituierter Ethene dennoch keine 1,3-Anionische Cycloaddition ermöglichen, dürfte auf ihre leichte Austauschbarkeit gegen ein Lithium-Atom zurückgehen (zum Organoelement-Austausch an diesen Gruppen siehe Lit.^{4b,6)}). Auf die Beschreibung im Experimentellen Teil der Cycloadditionsversuche, die zu keinem Cycloaddukt führten, wurde verzichtet.

Da sich die relativ stark elektronenanziehenden Gruppen PhS- und PhSe- als besonders gute Aktivatorgruppen erwiesen, lag der Gedanke nahe, die noch stärker elektronenanziehenden Gruppen $\text{Ph}_2\text{P(O)-}$ oder $\text{Ph}_2\text{As(O)-}$ könnten sich noch besser eignen. Versuche, Cycloadditionen mit den in Schema 3 angegebenen Ethen-Derivaten in Tetrahydrofuran zu erreichen, verliefen zwar völlig negativ, waren aber in Diethylether möglich (Schema 3), allerdings mit schlechten Ausbeuten (**5a**, **6a**, **8**).

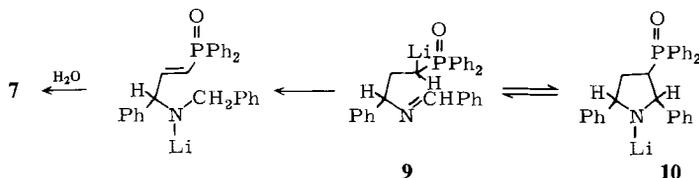
Schema 3 (Umsetzungen in Diethylether)



Die Cycloaddukte **5a** und **6a** sind mit Verbindungen identisch, die aus **2d** bzw. **4d** durch Lufoxidation erhalten wurden und auf diese indirekte Weise besser zugänglich sind.

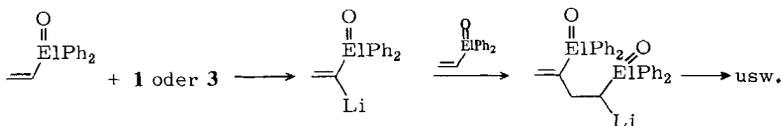
Neben dem Cycloaddukt **5a** wurde als Hauptprodukt zu 46% das offenkettige Amin **7** gefunden. Dessen Bildung kann am einfachsten damit erklärt werden, daß die offenkettige Organolithiumverbindung **9** entsteht (entweder als Vorstufe des Cycloaddukts **10** oder durch dessen Ringöffnung) und durch Hydridverschiebung in das *N*-Lithierungsprodukt des gefundenen offenkettigenamins **7** übergeht (Schema 4)⁷⁾. Hiermit wurde also eine Reaktion erkannt, die bei 1,3-Anionischen Cycloadditionen als Störreaktion auftreten kann.

Schema 4



Da bei diesen Versuchen die in Schema 3 angegebenen Vinylverbindungen weitgehend verbraucht wurden und keine weiteren niedermolekularen Produkte entstanden, ist zu vermuten, daß die Vinylverbindungen zum Teil nach Schema 5 zu höheren Oligomeren reagierten. Dies wird von uns geprüft werden.

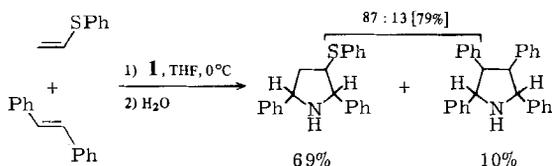
Schema 5



B. Konkurrenzversuche

Durch Konkurrenzversuche, bei denen – wie in Schema 6 an einem Beispiel formuliert – jeweils zwei Olefine mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1**) im Molverhältnis 1:1 umgesetzt wurden, ermittelten wir die in Schema 7 aufgeführten und erläuterten Werte. Die gefundene abgestufte Bereitschaft zur Cycloaddition in der Reihe PhS > PhSe > Ph₂As entspricht der relativen acidifizierenden Wirkung dieser Gruppen^{4b)} und dürfte darauf beruhen, daß mehr oder weniger elektronenarme 2π-Systeme vorliegen. Der Vergleich (Phenylthio)ethen: *trans*-Stilben – etwa 7mal schnellere Reaktion und leicht entfernbare Aktivierungsgruppe (siehe C) – zeigt den durch Anwendung einer elementorganischen Aktivierungsgruppe erzielten Fortschritt.

Schema 6



Bei der säulenchromatographischen Trennung erhielt man 2.31 g öliges Produkt, das bei Zugabe von 10 ml Ether kristallisierte. Umkristallisation aus Ether ergab 2.25 g (68%) farbloses, chromatographisch einheitliches, kristallines **2a** mit Schmp. 70–72°C. – ¹H-NMR (100 MHz)¹¹⁾: δ = 2.15 (1H, NH), 2.3 (2H, CH₂), 3.6 (1H, 3-H), 4.25 (1H, 2-H), 4.55 (1H, 5-H), 7.3 (15H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 331 (M⁺, 1%), 223 (2), 222 (11), 221 (7), 220 (7), 195 (100).

C₂₂H₂₁NS (331.5) Ber. C 79.70 H 6.38 N 4.24
Gef. C 79.42, 79.59 H 6.39, 6.42 N 4.22, 4.17

1.1.2. 2,2-Diphenyl-3-(phenylthio)pyrrolidin (**4a**): Zu einer nach 1.1.1. bereiteten Lösung von 10.0 mmol **3**¹²⁾ in 80 ml THF wurden 1.36 g (10.0 mmol) (Phenylthio)ethen¹⁰⁾ in 20 ml THF getropft, wobei die Temp. der Lösung zunächst –80°C betrug, dann aber auf Raumtemp. gebracht wurde. Nach 24 h Rühren wurde wie bei 1.1.1. aufgearbeitet, wobei 1.81 g gelbes Öl, das nicht kristallisierte, gewonnen wurden. Durch SC (SiO₂, Essigester/Benzin 1:4) erhielt man 0.88 g (54%) öliges, chromatographisch einheitliches **4a**, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. – ¹H-NMR (100 MHz)¹¹⁾: δ = 2.0 (2H, 4-H), 2.68 (1H, NH), 3.0 (2H, 5-H), 4.52 (1H, 3-H), 7.3 (15H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 331 (M⁺, 8%), 254 (1), 222 (2), 221 (2), 220 (3), 208 (6), 196 (8), 195 (70), 194 (100), 28 (62).

Pikrat: Schmp. 227–229°C (aus Ethanol).

C₂₈H₂₄N₄O₇S (560.6) Ber. C 59.99 H 4.32 N 9.99 Gef. C 60.19 H 4.30 N 9.55

1.2. An (Phenylseleno)ethen

1.2.1. 2,5-Diphenyl-3-(phenylseleno)pyrrolidin (**2b**): Einer Lösung von **1** in 40 ml THF, hergestellt aus 0.98 g (5.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin⁹⁾, wurde bei –40°C eine Lösung von 0.92 g (5.0 mmol) (Phenylseleno)ethen¹³⁾ in 10 ml THF unter Rühren zugetropft. Nach 10 h verblaßte allmählich die tiefrote Farbe der Lösung. Nach 22 h war sie gelb gefärbt, was zeigte, daß **1** verbraucht war. Die DC-Kontrolle (SiO₂, CHCl₃/Benzin 1:1) zeigte die Bildung eines neuen Produktes an. Nach Erwärmen auf 0°C wurde analog 1.1.1. aufgearbeitet. Das erhaltene braune Öl wurde durch SC (SiO₂, CHCl₃/Benzin 1:1) getrennt: 1. Fraktion: 0.13 g (14%) (Phenylseleno)ethen. 2. Fraktion: 0.040 g farblose Kristalle, die nicht näher untersucht wurden. 3. Fraktion: 0.060 g (11%) Benzaldehyd (identifiziert durch DC-Vergleich mit authentischer Probe), das in der Chromatographiersäule durch Hydrolyse des nicht umgesetzten Azomethins entstanden war. 4. Fraktion: 1.46 g (77%) öliges **2b** mit $n_D^{20} = 1.6301$. – ¹H-NMR (100 MHz)¹¹⁾: δ = 2.24–2.40 (m; 3H, CH₂ und NH), 3.59 (q; 1H, CHSe), 4.31 (d; 1H, 2-H), 4.46 (t; 1H, 5-H), 7.12–7.52 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 379 (M⁺, 3%), 316 (18), 314 (55), 312 (46), 311 (18), 310 (27), 234 (18), 223 (18), 222 (48), 221 (100), 220 (63), 219 (56).

C₂₂H₂₁NSe (378.4) Ber. C 69.83 H 5.61 N 3.70
Gef. C 69.94 H 5.78 N 3.57 Mol.-Masse 378 (MS)¹⁴⁾

Oxalat: Das in Ethanol hergestellte Salz schmolz nach Umkristallisieren aus CHCl₃ bei 159–161°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 90 MHz)¹¹⁾: δ = 2.25–2.46 (m; 3H, CH₂, NH), 3.59 (q; 1H, 3-H), 4.33 (d; 1H, 2-H), 4.48 (t; 1H, 5-H), 7.10–7.55 (m; 15H, Aromaten-H), 10.57 (s; 2H, Oxalsäure-H). – MS: *m/z* = 379 (M⁺, 3%), 195 (100).

C₂₄H₂₃NO₄Se (468.4) Ber. C 61.54 H 4.95 N 2.99
Gef. C 60.64 H 4.88 N 2.87 Mol.-Masse 469 (MS)^{14,15)}

1.2.2. 2,2-Diphenyl-3-(phenylseleno)pyrrolidin (**4b**): Einer Lösung von **3** in 40 ml THF, gewonnen aus 0.98 g (5.0 mmol) *N*-(Diphenylmethyl)methylamin¹²⁾, wurde bei –50°C eine Lösung von 0.92 g (5.0 mmol) (Phenylseleno)ethen¹³⁾ in 10 ml THF zugetropft. Da nach 1 h keine Farbänderung der dunkelrotbraunen Lösung erfolgte und im DC (SiO₂, Benzin/Essigester

5:1) kein Produkt erkennbar war, wurde auf -10°C erwärmt. Nach 5 h war die Lösung hellrot, das DC zeigte die Bildung eines Produktes. Trotz weiteren 19stdg. Rührens konnte durch DC keine Abnahme der Konzentration der Ausgangsverbindung festgestellt werden. Nach Aufarbeitung analog 1.1.1. erhielt man ein rotes Öl, das durch SC (SiO_2 , Benzin/Essigester 5:1) aufgetrennt wurde: 1. Fraktion: 0.47 g (51%) (Phenylseleno)ethen. 2. Fraktion: Gemisch aus *N*-(Diphenylmethyl)ethylamin und dessen Hydrolyseprodukt Benzophenon. 3. Fraktion: 0.80 g (43%) öliges **4b** mit $n_D^{20} = 1.6361$. – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz)¹¹⁾: $\delta = 1.91 - 2.11$ (m; 2H, 4-H), 2.55 (s; 1H, NH), 2.74 – 3.36 (m; 2H, 5-H), 4.63 (t; 1H, 3-H), 7.10 – 7.68 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: $m/z = 379$ (M^+ , 4%), 236 (5), 224 (3), 223 (6), 222 (7), 221 (10), 220 (10), 197 (16), 196 (100), 194 (63), 144 (98).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NSe}$ (378.4) Ber. C 69.83 H 5.61 N 3.70

Gef. C 71.04 H 5.83 N 3.42 Mol.-Masse 378 (MS)¹⁴⁾

Da **4b** nicht analysenrein und kristallin zu bekommen war, wurde in Ether das *Pikrat* (Schmp. $198 - 200^{\circ}\text{C}$; aus Essigester) hergestellt. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 90 MHz)¹¹⁾: $\delta = 1.90 - 2.15$ (m; 2H, 4-H), 2.50 (s; 1H, NH), 2.78 – 3.41 (m; 2H, 5-H), 4.67 (t; 1H, 3-H), 7.15 – 7.75 (m; 17H, Aromaten-H). – MS: $m/z = 379$ (M^+ , 8%), 195 (65), 194 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7\text{Se}$ (607.5) Ber. C 55.35 H 3.99 N 9.22

Gef. C 55.03 H 4.02 N 9.01 Mol.-Masse 608 (MS)^{14,15)}

1.3. An (Diphenylphosphino)ethen

1.3.1. 3-(Diphenylphosphino)-2,5-diphenylpyrrolidin (**5a**): 3.90 g (20.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin in 160 ml THF wurden mit 14.4 ml BuLi (20.0 mmol) bei Raumtemp. in **1** übergeführt⁹⁾. Nach 30 min Rühren unter Rückfluß wurde auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit in 40 ml THF gelösten 4.24 g (20.0 mmol) (Diphenylphosphino)ethen¹⁶⁾ versetzt. Die tiefrote Färbung von **1** blieb erhalten, auch als auf Raumtemp. erwärmt wurde. Die Farbe wechselte aber im Verlauf von 24 h nach Blauviolett.

Da das erwartete Cycloaddukt **2d** wegen der Sauerstoffempfindlichkeit nur unter beträchtlichem Aufwand hätte isoliert werden können, wurde das primäre Reaktionsprodukt a) mit Sauerstoff zu **5a** und b) mit Schwefel zu **5b** umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dazu mit Stickstoff zur Hälfte in einen zweiten trockenen Kolben übergepreßt. Die erste Hälfte wurde mit 100 ml Ether versetzt und mit ca. 50 ml 2 N HCl hydrolysiert, wobei sich ein schmieriger Hydrochlorid-Niederschlag abschied, von dem die Hauptmenge des Lösungsmittels dekantiert wurde. Dann wurde 12 h an der Luft stehengelassen, wobei sich der klebrige Niederschlag in eine feste amorphe Substanz verwandelte. Dieser Feststoff (1.97 g) war nur in Dimethylsulfoxid löslich. Durch Schütteln mit 20 ml wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung in Gegenwart von 100 ml Chloroform wurde die Base freigesetzt, die Chloroform-Phase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Umkristallisation des kristallinen Rückstandes aus Chloroform/Benzin (1:1) (Substanz in Chloroform lösen, Benzin hinzufügen) ergab 1.77 g (42%) chromatographisch einheitliches **5a** mit konstantem Schmp. 201°C . – IR (KBr): 3500 (NH Valenz), 1510 (NH Def.), 1280 cm^{-1} (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 2.16$ (sext, $^3J = 8\text{ Hz}$; 1H, CHH), 2.35 (m; 1H, NH), 2.63 (mc; 1H, CHH), 3.09 (mc; 1H, CHP=O), 4.54 (t, $^3J = 8\text{ Hz}$; 1H, PhCHCH₂), 4.71 (dd, $J = 12\text{ Hz}$; $J_{\text{P/H}} = 15\text{ Hz}$; 1H, PhCHCH), 7.02 – 7.81 (m; 20H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.36 MHz): $\delta = 38.91$ (CH₂), 53.56 ($J_{\text{P/C}} = 72\text{ Hz}$; CP=O), 60.62 (CPh) und 65.23 (CPh), 126.58 – 128.79, 129.83 – 131.58 (Aromaten-C), 140.56 (Aromaten-C-1). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 32.6$. – MS: $m/z = 423$ (M^+ , 7%), 319 (6), 306 (14), 305 (60), 222 (64), 221 (100), 220 (30).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NOP}$ (423.5) Ber. C 79.41 H 6.19 N 3.31 Gef. C 78.91 H 6.20 N 2.63

1.3.2. *3-(Diphenylthiophosphinoyl)-2,5-diphenylpyrrolidin (5b)*: Die zweite Hälfte der nach 1.3.1. dargestellten Lösung von **2d** wurde bei Raumtemp. mit 0.32 g (10.0 mmol) sublimiertem Schwefel versetzt, wobei die Temp. um 6 °C anstieg. Nach 1 h Stehenlassen wurde analog 1.1.1. aufgearbeitet, wobei 2.01 g eines teilweise kristallinen Rohproduktes erhalten wurden. Umkristallisation aus Ethanol ergab 1.46 g (34%) DC-reines farbloses kristallines **5b** mit Schmp. 167–169 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3400 (NH Valenz), 1100 cm⁻¹ (Phenyl-P). – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.10 (mc; 3H, NH, 4-H), 3.45 (mc; 1H, 3-H), 4.60 (t; 1H, 5-H), 4.85 (d; 1H, 2-H), 6.90–7.90 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 439 (M⁺, 2%), 407 (2), 406 (7), 222 (63), 221 (100), 220 (29), 185 (8), 183 (12), 144 (10), 139 (7), 117 (8), 115 (12), 104 (14), 91 (7), 87 (6).

C₂₈H₂₆NPS (439.6) Ber. C 76.50 H 5.96 N 3.19 Gef. C 76.42 H 5.95 N 3.06

1.3.3. *3-(Diphenylphosphinoyl)-2,2-diphenylpyrrolidin (6a)*: Zu 25.6 ml (20.0 mmol) einer 0.125 M Lösung von 3¹² in 160 ml THF wurden bei 0 °C langsam 4.24 g (20.0 mmol) (Diphenylphosphino)ethen¹⁶, gelöst in 40 ml THF, getropft. Nach 2 h Rühren ließ man auf Raumtemp. erwärmen und preßte mittels Stickstoff die Hälfte der roten Lösung in einen zweiten trockenen und mit Stickstoff gespülten Sulfierkolben über. Die im Reaktionsgefäß verbliebene Hälfte des Reaktionsgemisches wurde analog 1.3.1. mit Luft oxidiert, wobei ein dunkelgelber amorpher Feststoff anfiel. Die analog 1.3.1. erhaltene freie Base wurde durch SC (SiO₂, Chloroform) gereinigt. Man erhielt 2.75 g (65%) **6a** mit Schmp. 72 °C (aus Ether/Petrolether). – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.88–2.16 (m, *J* = 12 Hz; 2H, 4-H), 2.24 (s; 1H, NH), 2.86 (m, *J* = 7 Hz; 2H, 5-H), 3.54 (dt, *J* = 12 und 7 Hz; 1H, 3-H), 7.06–7.84 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 423 (M⁺, 3%), 243 (6), 229 (11), 223 (44), 222 (100), 221 (35), 202 (26), 201 (31).

C₂₈H₂₆NOP (423.5) Ber. C 79.41 H 6.19 N 3.31 Gef. C 78.86 H 6.12 N 3.14

Pikrat: Schmp. 138 °C (aus Ethanol).

C₃₄H₂₉N₄O₈P (652.2) Ber. C 62.56 H 4.48 N 8.59 Gef. C 61.73 H 4.55 N 8.73

1.3.4. *3-(Diphenylthiophosphinoyl)-2,2-diphenylpyrrolidin (6b)*: Die zweite Hälfte der nach 1.3.3. dargestellten Lösung von **4d** wurde mit 0.40 g (12.5 mmol) Schwefel versetzt und 1 h gerührt. Es wurde analog 1.1.1. aufgearbeitet. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Essigester/Ether mit steigendem Ether-Anteil wurden 1.71 g (39%) **6b** mit Schmp. 240 °C erhalten. – IR (KBr): 3300 (NH Valenz), 1500 (NH Def.), 1110 cm⁻¹ (P-Phenyl). – ¹H-NMR (100 MHz)¹¹: δ = 2.50–4.10 (m; 6H, Aliphaten-H), 7.40 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: *m/z* = 439 (M⁺, 1%), 289 (1), 261 (1), 226 (1), 224 (6), 223 (44), 222 (100), 221 (34), 218 (9).

C₂₈H₂₆NPS (439.6) Ber. C 76.50 H 5.96 N 3.19 Gef. C 75.60 H 5.90 N 3.10

Relative Molekülmasse Ber. 439.15235 Gef. 439.15232

1.4. An (Diphenylarsino)ethen

1.4.1. *3-(Diphenylarsino)-2,5-diphenylpyrrolidin (2e)*: Eine Lösung von 3.90 g (20.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin in 150 ml THF wurde bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge BuLi versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das tiefrote Reaktionsgemisch auf –40 °C gekühlt, tropfenweise mit 3.12 g (20.0 mmol) (Diphenylarsino)ethen^{17a} in 50 ml THF versetzt und dann 48 h bei –40 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase mit CHCl₃ extrahiert. Dann wurde analog 1.1.1. weitergearbeitet. Aus dem erhaltenen öligen Rohprodukt kristallisierten nach Zugabe von wenig Petrolether 5.40 g (65%) farbloses Cycloaddukt **2e** aus, Schmp. 113 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 2.10–2.30 (m; 2H, CH₂), 2.89 (q; 1H, CHAs), 4.26 (t; 1H, Benzyl-H), 4.29 (d; 2H, Benzyl-H, NH mit D₂O austauschbar), 7.00–7.70 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: *m/z* =

451 (M^+ , 6%), 375 (6), 374 (32), 229 (18), 227 (23), 222 (83), 221 (100), 220 (41), 195 (47), 194 (51).

$C_{28}H_{26}AsN$ (451.4) Ber. C 74.50 H 5.80 N 3.10 Gef. C 74.64 H 5.96 N 3.01

1.5. An (Triphenylsilyl)ethen

1.5.1. *2,5-Diphenyl-3-(triphenylsilyl)pyrrolidin (2g) analog Popowski*⁵⁾: 0.78 g (4.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin wurden in 32 ml THF mit 2.17 ml (4.0 mmol) BuLi bei 20°C in **1** übergeführt und bei -60°C mit einer Lösung aus 1.15 g (4.0 mmol) (Triphenylsilyl)ethen¹⁸⁾ in 15 ml THF versetzt. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt und 20 h gerührt. Dabei ging die dunkelrote Farbe von **1** in Gelb über. Es wurde analog 1.1.1. hydrolysiert und aufgearbeitet. Das entstandene blaßgelbe Öl wurde durch SC (SiO₂) getrennt, wobei zunächst Verunreinigungen mit Toluol aus der Säule gewaschen wurden. Dann wurde das Cycloaddukt mit Ethanol von der Säule eluiert. Das ethanolsche Eluat ergab beim Einengen ein zähes gelbes Öl (1.41 g), das in wenig Chloroform gelöst wurde. Bei Zugabe von etwas Ether erfolgte Kristallisation. Ausb. 0.61 g (45%), Schmp. 110–112°C (aus CHCl₃/Ether) (Lit.⁵⁾ 110–112°C; 85%).

1.5.2. *2,2-Diphenyl-3-(triphenylsilyl)pyrrolidin (4f)*: 1.43 g (5.0 mmol) (Triphenylsilyl)ethen¹⁸⁾ wurden bei -80°C zu einer Lösung von 5.0 mmol **3**¹²⁾ in THF getropft. Dann wurde auf Raumtemp. erwärmt, wobei das tiefrote Gemisch eine dunkelbraune Färbung annahm. Nach 20 h war bei der Hydrolyse einer Probe mit Wasser kein *N*-(Diphenylmethyl)ethylamin mehr nachzuweisen. Es wurde daher analog 1.1.1. aufgearbeitet. Es wurden 2.60 g gelbes Öl gewonnen, aus dem sich beim Anreiben mit wenig Benzol und Verdünnen mit Ether farblose Kristalle abschieden. Nach Umkristallisation aus Ethanol Ausb. 0.75 g (31%), Schmp. 176–178°C. – ¹H-NMR (100 MHz)¹¹⁾: δ = 1.84 (s; 1H, NH), 2.22 (dd; 2H, 4-H), 3.01 (dd; 1H, 3-H), 3.32 (dd; 2H, 5-H), 7.30 (m; 25H, Aromaten-H). – MS: m/z = 481 (M^+ , 9%), 480 (2), 442 (1), 441 (3), 440 (9), 261 (8), 260 (28), 259 (100), 222 (86).

$C_{24}H_{31}NSi$ (481.7) Ber. C 84.77 H 6.49 N 2.91 Gef. C 84.21 H 6.56 N 2.74

1.6. An (Triphenylgermyl)ethen

1.6.1. *2,5-Diphenyl-3-(triphenylgermyl)pyrrolidin (2h)*: 0.975 g (5.0 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin in 40 ml THF wurden bei Raumtemp. mit 5.0 mmol BuLi versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Man kühlte die rote Lösung auf -50°C und tropfte 1.65 g (5.0 mmol) (Triphenylgermyl)ethen¹⁹⁾ in 30 ml THF zu. Nach 38 h bei -50°C war die Lösung hellorange, nach 42 h gelb. Nach 43 h wurde analog 1.4.1. aufgearbeitet. Das anfallende gelbe Öl (2.80 g) wurde durch SC (SiO₂, CHCl₃) getrennt: 1. Fraktion: 1.10 g (Triphenylgermyl)ethen. 2. Fraktion: 0.41 g Benzaldehyd. 3. Fraktion: 0.75 g (29%) **2h** mit Schmp. 112°C (aus Benzin). – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 1.23 (mc; 1H, NH), 2.17–2.64 (m; 3H, CH₂, CHGe), 3.98–4.40 (m; 2H, CHPh), 7.05–7.55 (m; 25H, Aromaten-H). – MS: m/z = 525 (M^+ , 1%), 524 (2), 449 (4), 447 (4), 305 (17), 252 (43), 210 (20), 193 (20), 106 (90), 105 (100).

$C_{34}H_{31}GeN$ (526.2) Ber. C 77.61 H 5.94 N 2.66 Gef. C 77.54 H 6.07 N 2.59

1.6.2. *2,2-Diphenyl-3-(triphenylgermyl)pyrrolidin (4g)*: 0.98 g (5.0 mmol) *N*-(Diphenylmethyl)ethylamin in 40 ml THF wurden bei -80°C mit 5.0 mmol BuLi versetzt (tiefrote Färbung). Nach 40 min wurden bei -50°C 1.65 g (5.0 mmol) (Triphenylgermyl)ethen¹⁹⁾ in 30 ml THF zugegeben. Nach 44 h hatte sich die Lösung gelb gefärbt. Nach 48 h wurde analog 1.2.1. aufgearbeitet. Das anfallende gelbe Öl (2.74 g) wurde säulenchromatographisch (SiO₂, Essigester/Benzin 1:5) aufgetrennt. 1. Fraktion: 0.44 g (Triphenylgermyl)ethen. 2. Fraktion: 0.80 g (31%) **4g**. – ¹H-NMR (100 MHz): δ = 1.24 (mc; 1H, NH), 1.80–1.95 (m; 1H, CHGe), 2.20–2.36 (m; 2H, CH₂), 3.25–3.45 (m; 2H, CH₂N), 7.00–7.70 (m; 25H, Aromaten-H). – MS: m/z = 525 (M^+ , 0.4%), 524 (0.5), 486 (3), 450 (3), 449 (3), 305 (49), 303 (33), 223 (81), 222 (100), 144 (13).

$C_{34}H_{31}GeN$ (526.2) Ber. C 77.61 H 5.94 N 2.66 Gef. C 77.52 H 6.07 N 2.53

1.7. An (Diphenylphosphinoyl)ethen

1.7.1. *Synthese von 3-(Diphenylphosphinoyl)-1-phenyl-N-(phenylmethyl)-2-propen-1-amin (7) und 2,5-Diphenyl-3-(diphenylphosphinoyl)pyrrolidin (5a)*: 2.23 g (9.7 mmol) (Diphenylphosphinoyl)ethen¹⁶⁾ wurden bei -80°C als Feststoff zu einer nach Lit.⁹⁾ hergestellten Lösung von 10.0 mmol **1** in 50 ml Ether gegeben. Die rote Lösung verfärbte sich nach kurzer Zeit violett. Nach 0.5 h bei -80°C wurde noch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gemäß 1.1.1. und Eluieren des als amorpher Feststoff angefallenen Reaktionsproduktes mit 2mal 20 ml Ether ergaben 1.96 g (46%) **7** mit Schmp. $98-100^{\circ}\text{C}$ (aus Ether/Petrol-ether) als gelbe Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 2.47$ (s; 1 H, NH), 3.64 (d, $^3J = 2$ Hz; 1 H, CH), 4.86 (s; 2 H, CH_2), 6.19–6.35 (m; 1 H, =CH), 6.61–6.73 (m; 1 H, =CH), 7.02–7.68 (m; 20H, Aromaten-H). – MS: $m/z = 423$ (M^+ , 14%), 389 (53), 220 (100), 202 (46), 201 (73), 194 (76), 193 (79), 165 (31), 118 (55), 105 (41), 91 (44), 77 (47).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NOP}$ (425.5) Ber. C 79.02 H 6.63 N 3.29 Gef. C 79.28 H 6.97 N 3.46

Die beim oben erwähnten Eluieren erhaltenen Etherlösungen wurden auf 10 ml eingedampft. Nach 48 h Aufbewahren der Restlösung bei -30°C hatten sich daraus 0.72 g (17%) **5a** mit Schmp. 198°C (aus Benzin/Ether 5:1) abgeschieden. Es erwies sich durch Misch.-Schmp. mit dem bei 1.3.1. erhaltenen **5a** identisch.

1.7.2. *Synthese von 3-(Diphenylphosphinoyl)-2,2-diphenylpyrrolidin (6a)*: 1.12 g (5.0 mmol) (Diphenylphosphinoyl)ethen¹⁶⁾ wurden bei -80°C zu einer auf diese Temp. gekühlten, rötlich-braunen Lösung von 5.0 mmol 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**3**)¹²⁾ in 20 ml Ether gegeben. Die nach gelblich-braun verfärbte Mischung wurde anschließend noch 12 h bei gleichzeitigem Erwärmen von -80°C auf Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung analog 1.1.1. Ausb. 0.28 g (14%), Schmp. 72°C . Der Misch.-Schmp. mit dem nach 1.3.3. erhaltenen **6a** gab keine Depression.

1.8. An (Diphenylarsinoyl)ethen; *Synthese von 3-(Diphenylarsinoyl)-2,5-diphenylpyrrolidin (8)*: 1.42 g (5.2 mmol) (Diphenylarsinoyl)ethen^{17b)} in 50 ml Ether wurden bei -80°C zu 6.0 mmol **1**⁹⁾ in 20 ml Ether gegeben. Die Mischung wurde anschließend 0.5 h bei -80°C sowie 3 h bei gleichzeitigem Erwärmen von -80°C auf Raumtemp. gerührt. Das bei der Aufarbeitung analog 1.1.1. erhaltene Rohprodukt (1.82 g) wurde mit insgesamt 50 ml Ether gewaschen. Als Rückstand verblieben 0.38 g (17%) **8** mit Schmp. 185°C (aus Benzin/Ethanol 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 2.16$ (mc; 1 H, HCH), 2.68 (mc; 1 H, HCH), 3.21 (mc; 1 H, CHAsO), 3.72 (s; 1 H, NH), 4.32 (t, $J = 8$ Hz; 1 H, CHPh), 4.72 (d, $J = 8$ Hz; 1 H, CHPh), 7.12–7.78 (m; 20H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz): $\delta = 14.02$ (CH_2), 27.19 (CHAsO), 31.31 (CPh), 39.82 (CPh), 126.52–129.77 (*p*, *m*-Aromaten-C), 132.95–133.67 (*o*-Aromaten-C), 136.53 und 139.19 (Phenyl-C-1). – MS: $m/z = 467$ (M^+ , 10%), 458 (16), 413 (9), 274 (31), 246 (52), 229 (44), 227 (51), 221 (100), 144 (69), 104 (78).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{AsNO}$ (467.4) Ber. C 71.95 H 5.61 N 3.01 Gef. C 71.34 H 5.69 N 3.26

Vor dem Trocknen i. Vak. lag das hygroskopische Produkt **8** als Dihydroxid vor und ergab die entsprechenden Analysenwerte:

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AsNO}_2$ (485.4) Ber. C 69.27 H 5.81 N 2.88 Gef. C 69.63 H 5.66 N 2.12

¹⁾ XVII. Mitteilung: Th. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat und E. Köppelmann, Chem. Ber. **116**, 492 (1983).

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

³⁾ Neuere Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen über 1,3-Anionische Cycloadditionen: L. Vo Quang und Y. Vo Quang, Tetrahedron Lett. **1978**, 4679; L. Vo Quang, H. Gaessler und Y. Vo Quang, Angew. Chem. **93**, 922 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 880 (1981); A. H.

- Schulthess und H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1322 (1981); L. Vo Quang und Y. Vo Quang, *J. Heterocycl. Chem.* **19**, 145 (1982); V. Dryanska, K. Popandova und C. Ivanov, *Synth. Commun.* **12**, 343 (1982); R. Grigg, H. Q. N. Gunaratne und J. Kemp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 41, 47.
- ⁴) Kurzzusammenfassung dieser Ergebnisse: ^{4a}) Th. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hamsen, H. Schulz, H.-J. Tilhard und A. Vahrenhorst, *Angew. Chem.* **89**, 107 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 119 (1977). – ^{4b}) Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **94**, 401 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 410 (1982).
- ⁵) E. Popowski, *Z. Chem.* **14**, 360 (1974).
- ⁶) Siehe dazu z. B. Th. Kauffmann und H. Ahlers, *Chem. Ber.* **116**, 1001 (1983).
- ⁷) Hydrid-Übertragungen aus Organometallverbindungen auf CN-Doppelbindungen sind bekannt: z. B. sogenannte „Grignard-Reduktion“ von Azomethinen, K. Nützel in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/2a, S. 366, Thieme, Stuttgart 1973.
- ⁸) Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82**, 783 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 751 (1970).
- ⁹) Th. Kauffmann, K. Habersaat und E. Köppelmann, *Chem. Ber.* **110**, 638 (1977).
- ¹⁰) Das bekannte (J. v. Braun und G. Kirschbaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 1399 (1920)) (Phenylthio)ethen wurde durch Umsetzung von S-Chlorthiophenol mit Vinylmagnesiumchlorid (Molverhältnis 1:1.6) in THF bei Raumtemperatur in 40proz. Ausbeute synthetisiert: H. Schulz, Diplomarbeit, Univ. Münster 1977.
- ¹¹) Von einigen der Cycloaddukte fehlen in Arbeiten, die der vorliegenden Publikation zugrunde liegen (H. Schulz, Diplomarbeit, Univ. Münster 1977; H. Ahlers, Diplomarbeit, Univ. Münster 1977), Angaben über die Multiplizität von NMR-Signalen. Da die entsprechenden Spektren und Substanzen nicht mehr vorliegen, konnten diese Angaben nicht ergänzt werden. – Die angegebene Struktur der betreffenden Verbindungen steht außer Zweifel.
- ¹²) Th. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann und D. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **110**, 2659 (1977).
- ¹³) H. J. Reich, W. W. Willis jr. und P. D. Clark, *J. Org. Chem.* **46**, 2775 (1981); H. Ahlers, Diplomarbeit, Univ. Münster 1977.
- ¹⁴) Die Mol.-Masse der Selenverbindung wurde unter Berücksichtigung der Selenisotope ermittelt.
- ¹⁵) Im Massenspektrometer zerfällt das Salz in die Säure und die Base, deren Molekülpeaks zusammen die Mol.-Masse ergeben.
- ¹⁶) K. D. Berlin und G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **26**, 2537 (1961).
- ¹⁷) H.-J. Tilhard, Dissertation, Univ. Münster 1980: ^{17a}) Das bekannte (Diphenylarsino)ethen (W. Brügel, T. Ankel und F. Krückeberg, *Z. Elektrochem.* **64**, 1121 (1960)) wurde durch Umsetzung von 8.68 g (100 mmol) Vinylmagnesiumchlorid mit 26.46 g (100 mmol) Chlor-diphenylarsan in THF bei 0°C in 75proz. Ausbeute synthetisiert. Die Verbindung wird in einer gesonderten Publikation beschrieben werden. – ^{17b}) Zur Synthese des bekannten (Th. Kauffmann und R. Joußen, *Chem. Ber.* **115**, 654 (1982)) (Diphenylarsinoyl)ethens wurden 5.12 g (20 mmol) (Diphenylarsino)ethen mit 2.24 g (20 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung in Aceton bei 0°C umgesetzt, wobei 1.21 g (22%) (Diphenylarsinoyl)ethen erhalten wurden.
- ¹⁸) J. J. Eisch und J. T. Trainor, *J. Org. Chem.* **28**, 487 (1963).
- ¹⁹) M. C. Henry und J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 555 (1960).

[27/85]