

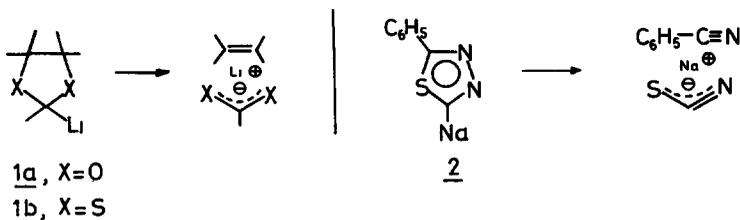
UMKEHRUNG 1,3-ANIONISCHER CYCLOADDITIONEN UNTER SPRENGUNG
VON CC- UND CN-BINDUNGEN (1)

Thomas Kauffmann[✉], Alfred Busch, Kai Habersaat
und Bjorn Scheerer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Munster,
44 Münster, Orléans-Ring 23 (Western Germany)

(Received in Germany 20 August 1973; received in UK for publication 5 September 1973)

Einige Cycloeliminierungen, die der Umkehrung des Reaktionstyps "1,3-anionische Cycloaddition" (2) entsprechen, sind bekannt: Die Eliminierung von Olefinen aus lithiierten 1,3-Dioxolanen (1a) und 1,3-Dithiolanen (1b) (3) in einer derartigen Reaktion hat präparative Anwendungen gefunden. Die weniger bekannte Aufspaltung von 2 in ein Nitril und Natriumrhodanid zeigt, daß auch aromatische Systeme nach diesem Prinzip zerfallen können (4).

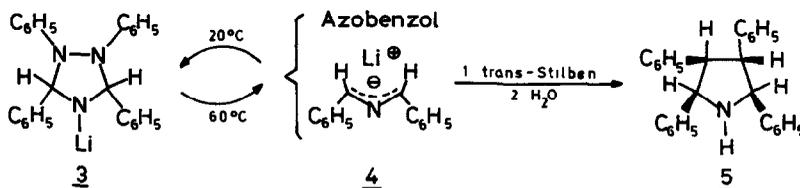


Während bei diesen und ähnlichen (3,4) Cycloeliminierungen energiearme Anionen entstehen, die sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht an ungesättigte Systeme zu cycloaddieren vermögen, haben wir jetzt analoge Reaktionen beobachtet, die zu relativ energiereichen, cycloadditionsfähigen Anionen führen.

s-Triazolidin-System:

Das lithiierte Triazolidin 3, das durch 1,3-anionische Cycloaddition von trans,trans-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (4) an Azobenzol in THF bei -60 bis +20°C in mehr als 73proz. Ausbeute entsteht (5), zerfällt im gleichen

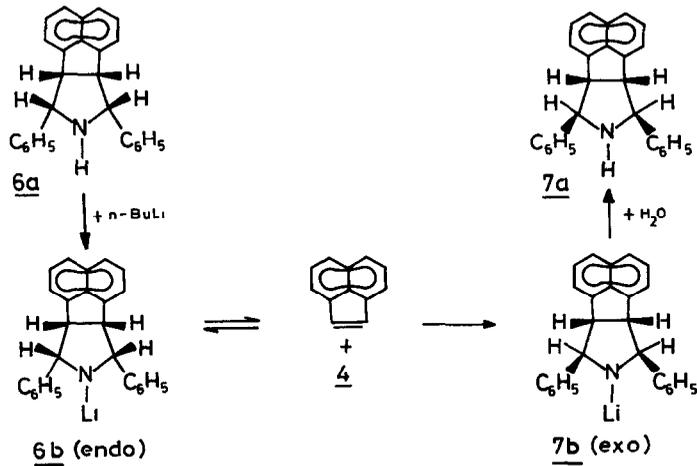
Lösungsmittel bei +65°C weitgehend in die Komponenten. Das dabei gebildete Azobenzol wurde durch Isolierung nachgewiesen (51 % Ausbeute nach 1 1/2stdg. Erwärmen auf 60°C). Die als zweites Fragment entstandene 2-Azaallyl-lithiumverbindung 4 (6) konnte mit trans-Stilben in Form des bekannten Pyrrolidin-Derivats 5 (7,8) (20 % Ausbeute) abgefangen werden.



Diese Reaktion eröffnet einen dritten Zugang zu den 2-Azaallyl-lithiumverbindungen, die bisher nur durch Lithierung geeigneter Azomethine (5,8) und thermische Ringöffnung von N-Lithio-aziridinen (7) zugänglich waren.

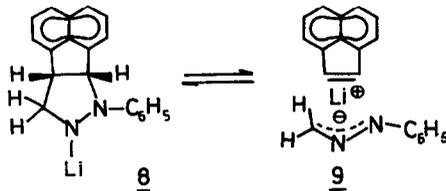
Pyrrolidin-System:

Bei der Umsetzung von 4 mit Acenaphthylen in THF bei 0°C wurden nach der Hydrolyse mit Wasser in etwa gleicher Menge die isomeren Cycloaddukte 6a und 7a erhalten (8,10). Analog zu entsprechenden Strukturbestimmungen an N-Phenyl-pyrrolidinen (9) konnte aufgrund der ¹H-NMR-Spektren dem Isomer mit Fp. 194°C die endo-Struktur 6a (schwächere Abschirmung der Pyrrolidin-Protonen) und dem mit Fp. 176°C folglich die exo-Struktur 7a zugeordnet werden (10). Die durch Einwirkung von n-Butyllithium bei 0°C aus 6a erhaltene Lithiumverbindung 6b ist bei dieser Temperatur in THF stabil, lagert sich aber, wie jetzt gefunden, bei 40-50°C innerhalb einer Stde. quantitativ in die thermodynamisch stabilere exo-Form 7b um. Es ist kaum zweifelhaft, daß diese Isomerisierung nach dem formulierten Cycloeliminierungs-Cycloadditions-Mechanismus abläuft, zumal im Reaktionsgemisch in geringer Menge Acenaphthylen nachweisbar war.



Pyrazolidin-System:

Das lithiierte Pyrazolidin 8 erleidet in THF oberhalb 20°C Cycloeliminierung; nach 15stdg. Aufbewahren bei 40°C und Hydrolyse mit Wasser konnten 23 % d. Th. Acenaphthylen und als eines der Hydrolyseprodukte von 9 qualitativ Benzolazomethan nachgewiesen werden. Da unter den gleichen Bedingungen ausgehend von den reinen Komponenten Acenaphthylen und 9 die entsprechende Cycloaddition (11) nachweisbar war, liegt ein Gleichgewicht vor.



DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) 1,3-Anionische Cycloaddition, 10. Mitteilung. - 9. Mitteilung: Th. Kaufmann, A. Busch, K. Habersaat und E. Köppelmann, Angew. Chem. 85, 584 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 569 (1973).

- (2) Der Begriff "Cycloaddition" wird im Sinne der Definition von R. Huisgen (Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968)) verstanden, ist also nicht auf 1-Stufenprozesse beschränkt.
- (3) Literaturzusammenstellung: D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969). Zum Mechanismus: K. D. Berlin, B. S. Rathore und M. Peterson, J. Org. Chem. 30, 226 (1965). Analoge Aufspaltung von 2-Phenyl-tetrahydrofuran und Tetrahydrofuran: R. L. Letsinger und D. F. Pollart, J. Amer. chem. Soc. 78, 6079 (1956) bzw. R. B. Bates, L. M. Kroposki und D. E. Potter, J. Org. Chem. 37, 560 (1972). Zu N₂ und einem substituierten Allylanion führende analoge Cycloeliminiierung: P. Eberhard und R. Huisgen, J. Amer. chem. Soc. 94, 1345 (1972).
- (4) A. Alemagna, T. Baccetti und C. Rizzi, Gazz. chim. ital. 102, 311 (1972). Vgl. auch J. Goerdeler, J. Ohm und O. Tegtmeyer, Chem. Ber. 89, 1534 (1956) sowie L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3673 (1903).
- (5) Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff und A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 986 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 960 (1970); A. Busch, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1974.
- (6) 4 wird bei 60°C auch durch Dimerisierung und sich anschließende Reaktionen verbraucht, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.
- (7) Vgl. Th. Kauffmann, K. Habersaat und E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 291 (1972).
- (8) Th. Kauffmann und E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 261 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 290 (1972).
- (9) J. H. Hall und R. Huisgen, Chem. Commun. 1971, 1187.
- (10) K. Habersaat, Dissertation Universität Münster, voraussichtlich 1974.
- (11) Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer und A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 987 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 961 (1970).