

2-AZADIEN-SYNTHESEN MIT 1,1-DIPHENYL-3-TRIPHENYLSILYL- UND
1,1-DIPHENYL-3-DIPHENYLPHOSPHORYL-2-AZAALLYLLITHIUM (1)

Thomas Kauffmann^{*}, Ursula Koch, Fritz Steinseifer und
Annemarie Vahrenhorst

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

(Received in Germany 15 July 1977; received in UK for publication 1 August 1977)

Das Reagenz 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium 1 eröffnete einen neuen Zugang zu den noch wenig erforschten 2-Aza-1,3-dienen 2 (2). Die Ausbeute war jedoch jeweils gering (17-27 %, bezogen auf 1) und die Verfahrensweise umständlich, da die Wasserabspaltung nach der nucleophilen Addition einen gesonderten Reaktionsschritt erfordert.

Anbringen einer elementorganischen Gruppe G an 1 führte jetzt zu den wesentlich günstigeren Reagenzien 4a und 4b, die mit Ketonen und Aldehyden nach dem Prinzip der Peterson- bzw. Horner-Olefinierung unmittelbar und in präparativ brauchbaren Ausbeuten zu 2-Azadienen reagieren (Tabelle). Wegen der besseren Zugänglichkeit verdient 4a den Vorzug. - 4a und 4b entstehen praktisch quantitativ, wenn man die aus 1 und Triphenylchlorsilan bzw. Diphenylphosphorylchlorid in 58 bzw. 31proz. Ausbeute erhältlichen Verbindungen (Diphenylmetylenaminomethyl)-triphenylsilan 3a (3) und (Diphenylmetylenaminomethyl)-diphenylphosphanoxid 3b (Fp. 188°C, aus Chloroform/Ether [1:1]) (4) bei ca. 20°C in THF mit 1 Moläquivalent Lithiumdiisopropylamid oder mit n-Butyllithium umsetzt.

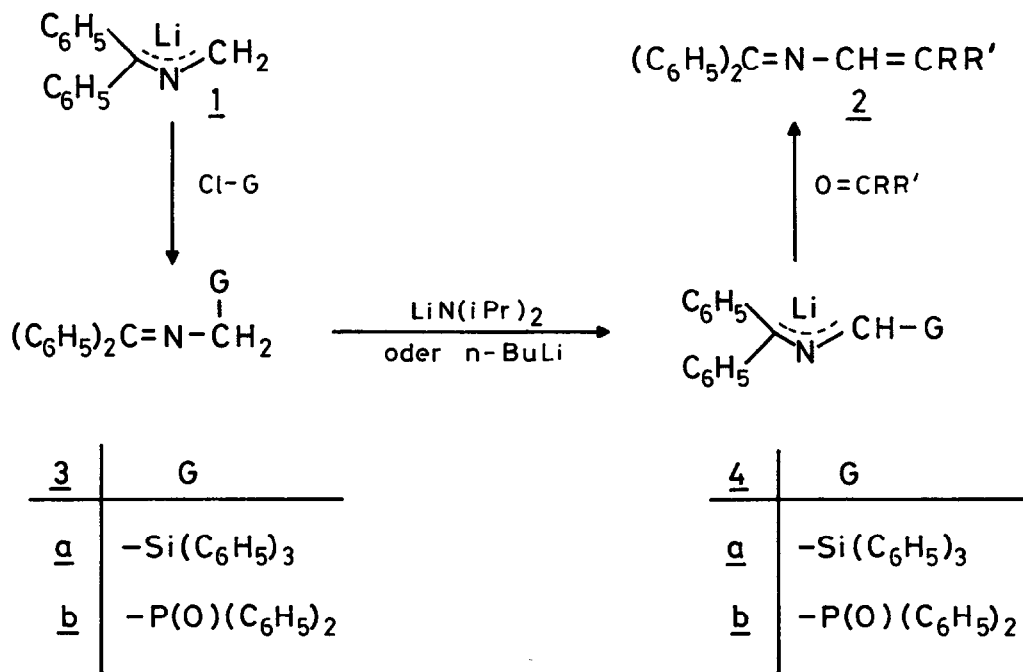


Tabelle. 2-Azadiene 2 durch 2stdg. Umsetzung in THF bei ca. 20°C.

Reagenz	O=CRR'	2-Azadien <u>2</u>		Ausb. (%)	Stoffkonstanten
		R	R'		
<u>4a</u> ^{a)}	Benzophenon	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	81	(Substanz beschrieben in (2))
<u>4b</u> ^{b)}	Benzophenon	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	92	
<u>4a</u> ^{a)}	Acetophenon	CH ₃	C ₆ H ₅	63	Fp. 105°C (aus Cyclohexan)
<u>4a</u> ^{a)}	Aceton	CH ₃	CH ₃	72	Fp. 70°C (aus Cyclohexan)
<u>4a</u> ^{b)}	Benzaldehyd	H	C ₆ H ₅	43	Fp. 76°C (aus Ethanol)
<u>4a</u> ^{b)}	Butyraldehyd	H	C ₃ H ₇	52	} Kp. 115°C/0.1 Torr Fp. 31°C (aus Ethanol)
<u>4b</u> ^{b)}	Butyraldehyd	H	C ₃ H ₇	56	

a) Lithiierung mit LiN(iPr)₂, b) Lithiierung mit n-Butyllithium.

Die Struktur der noch nicht beschriebenen Verbindungen ist durch Elementaranalysen sowie ¹H-NMR- und MS-Spektren gesichert.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-azabutadien

0.91 g (2 mmol) 3a (3) in 50 ml trockenem THF werden bei ca. 20°C mit 2 mmol Lithiumdiisopropylamid (frisch hergestellt aus 0.28 ml [2 mmol] Diisopropylamin und 0.89 ml [2 mmol] n-Butyllithium in 10 ml THF) versetzt. Nach 1stdg. Rühren gibt man zu der tiefroten Lösung bei ca. 20°C 0.36 g (2 mmol) Benzophenon in 10 ml THF, hydrolysiert nach 2stdg. Rühren die jetzt gelbe Lösung unter Eiskühlung mit 25 ml Wasser und ethert die wäßrige Phase aus. Durch Einengen der vereinigten, getrockneten organischen Phasen und fraktioniertes Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol erhält man ca. 0.58 g (81 %) des Azabutadiens mit Fp. 185°C (Ethanol/Benzol [1:1]; Lit. (2) 183°C) sowie ca. 0.17 g (18 %) nicht umgesetztes 3a.

DANK

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

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 7. Mitteilung. - 6. Mitteilung: Th. Kauffmann, R. Joußen und A. Woltermann, Angew. Chem., im Druck.
- (2) Th. Kauffmann, E. Köppelmann und H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 163 (1970); Th. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann und D. Kuhlmann, Chem. Ber., im Druck.
- (3) P. Hullot und Th. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 2989.
- (4) Die bescheidene Ausbeute an 3b bei der Umsetzung von 1 mit 0.8 Moläquivalenten Diphenylphosphorylchlorid in THF bei -70 bis +20°C ist durch die bisher nicht vermeidbare teilweise Weiterreaktion von 3b zu (Diphenylmethylaminomethylen)-bis(diphenylphosphanoxid) (Fp. 218°C, aus Ethanol) bedingt.