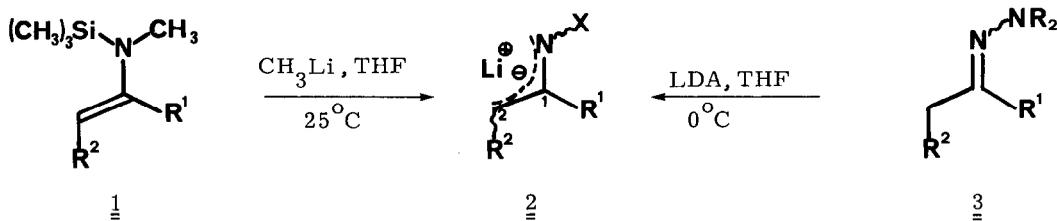


NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEPROTONIERTEN
 IMINEN UND HYDRAZONEN

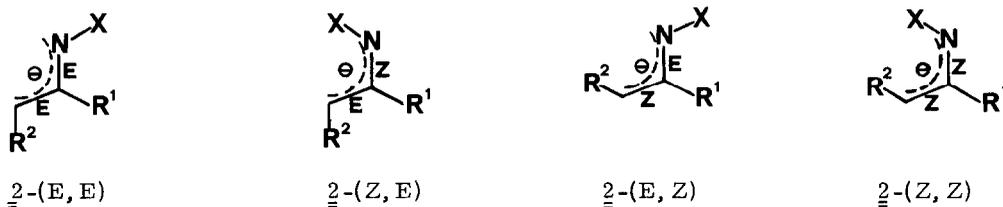
Hubertus Ahlbrecht⁺, Ernst O. Düber, Dieter Enders⁺, Herbert Eichenauer und
 Peuter Weuster

Institut für Organische Chemie, Justus Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58,
 D-6300 Lahn-Giessen 1

Deprotonierte Imine¹⁾ und Hydrazone²⁾ der allgemeinen Struktur 2 sind als Enolatäquiva-
 lente von großer synthetischer Bedeutung. Ihr Anwendungsbereich ist in jüngster Zeit da-
 durch erweitert worden, daß durch Verwendung chiraler Aminkomponenten auch enantio-
 selektive C-C-Verknüpfungen in hohen optischen Ausbeuten ermöglicht wurden^{3, 4)}. Vor
 allem für das Verständnis der asymmetrischen Induktion ist die Kenntnis der Konfigura-
 tion der Metallderivate 2 unerlässlich^{3b)}.



Für "1-Aza-allyl-anionen" des Typs 2 sind prinzipiell die folgenden vier verschiedenen
 Konfigurationen zu diskutieren.



Deprotonierte Keton-Hydrazone 2 (X = NR₂, R¹ = R² = Alkyl) liegen in der Regel als (Z,
 E)-Isomere vor^{2, 6)}. Dies gilt auch für die entsprechenden Aldehyd-Derivate (X = NR₂,
 R¹ = H, R² = Alkyl)^{2, 5)}. Unter speziellen Deprotonierungsbedingungen (LDA, THF,
 HMPA) gelang es in einem Fall [X = N(CH₃)₂, R¹ = H, R² = CH₃], auch das an der C-C-
 Bindung Z-konfigurierte Isomer zu erzeugen, wobei die Konfiguration bezüglich der C-N-
 Bindung noch nicht gesichert ist⁵⁾. Wir haben inzwischen diesen Befund an der chiralen
 Verbindung 2g bestätigt⁷⁾. Die Z-Form ist die thermodynamisch instabilere und lagert
 sich ab -5°C in die E-Form um. Im Falle der deprotonierten Imine 2 (X = Alkyl oder

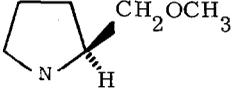
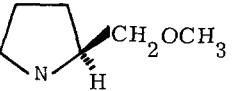
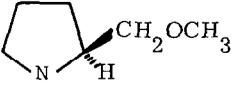
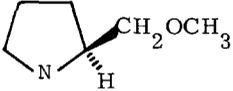
Aryl) liegen noch keine Konfigurationsuntersuchungen vor.

Umsetzung der N-Silylenamine 1 (dargestellt aus den entsprechenden Iminen analog Lit.⁸⁾) mit Methyllithium in Ether/THF liefert die Verbindungen 2a - c. Die ¹H-NMR-Spektren von 2a, b zeigen, daß wie bei den Hydrazonen die C-C-Bindung E-konfiguriert ist⁹⁾. Bei unserer Darstellungsweise ist dies die unter kinetischer Kontrolle zu erwartende Konfiguration (1a, b sind E-konfiguriert). Es handelt sich offenbar aber auch um die thermodynamisch stabilere Konfiguration, denn selbst mehrtägiges Stehen bei 25°C führt zu keiner Änderung des Spektrums. Die E-Konfiguration entsteht auch direkt bei der Deprotonierung der entsprechenden Aldehydimine, da sowohl die N-Silylierung¹⁰⁾ als auch die N-Protonierung¹¹⁾ stets das E-Enamin ergibt. Untersuchungen zur Bestimmung der Konfiguration an der C-N-Bindung werden derzeit durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 2 zusammengestellt. Wie sie zeigen, besteht zwischen den deprotonierten Iminen und Hydrazonen überraschenderweise kein wesentlicher Unterschied. So liegen für beide Systeme die ¹J-Kopplungskonstanten der C-Atome des Azaallyl-Systems mit 145-150 Hz in einem für sp²-Hybridisierung typischen Bereich und entsprechen den für Enolate gefundenen Werten¹²⁾. Auch die chemischen Verschiebungen von C¹ und C² stimmen in beiden Systemen gut überein (vergl. 2a mit 2d und 2g, 2b mit 2h, sowie 2c mit 2e und 2i). Eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares der Aminogruppe, die formal zu einem mit dem Butadien-dianion isoelektronischen System führen würde, ist nicht nachzuweisen. Andererseits legen die ¹³C-Daten eine starke Delokalisierung des Azaallyl-Systems nahe. Dies zeigt sich einmal in beträchtlichen Änderungen der chemischen Verschiebungen für C¹ (+ 17 ppm) und C² (-17.6 ppm), wenn man von der N-silylierten Verbindung 1a ($\delta C^1 = 135.9$ ppm, $\delta C^2 = 92.8$ ppm) zur lithiierten Verbindung 2a übergeht. Sie sind so groß, daß das 1-Azaallyllithium ¹³C-spektroskopisch dem entsprechenden Allyl-lithium außerordentlich ähnlich wird ($\delta C^1 = 145.2$ ppm, $\delta C^2 = 79.3$ ppm)¹³⁾. Zum anderen vergrößert sich das von House et al.¹²⁾ als Maß für die Delokalisierung angegebene $\Delta \delta C^2$ -Inkrement von 20-25 ppm bei Enolaten auf ca. 30 ppm bei 2 (siehe Tabelle 1).

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (En 109/2, 3) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. H. -O. Kalinowski für die Messung von NMR-Spektren.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten ^{a)} von 2

<u>2</u>	X	R ¹	R ²	C ¹	C ² ($\Delta\sigma\text{C}^2$) ^{b)}	$^1\text{J}_{\text{C}^1\text{H}}$ ^{c)}	$^1\text{J}_{\text{C}^2\text{H}}$ ^{c)}	Meß- bedingung ^{d)}
<u>IIa</u>	CH ₃	H	CH ₃	152.9	75.2 (-29.1)	146	148	THF, 25°C
<u>IIb</u>	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	149.8	92.4	145	148	THF, 25°C
<u>IIc</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	160.8	74.0	-	146-149	THF, 25°C
<u>II d</u>	N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	150.2	74.7 (-29.6)	-	-	e), + HMPA, -46°C
<u>IIe</u>	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	156.7	65.8	-	-	e), 25°C
<u>II f</u>	N(CH ₃) ₂			150.4	70.9	-	-	e), 25°C
<u>II g</u>		H	CH ₃	148.2 152.5 ^{g)}	74.8 (-29.5) 77.8 ^{g)}	149	150	f), 0°C f), -30°C
<u>II h</u>		H	i-C ₃ H ₇	145.2 ^{h)}	92.6 ^{h)}	-	-	f), 0°C
<u>II i</u>		C ₂ H ₅	CH ₃	158.3 163.6 ^{g)}	70.0 72.3 ^{g)}	-	-	f), +HMPA, -30°C f), -40°C
<u>II j</u>				152.6	70.3	-	-	f), + HMPA, -30°C

a) σ [ppm], bezogen auf TMS; J (Hz). Varian CFT-20 und XL-100 Spektrometer.

b) $\Delta\sigma\text{C}^2$ ist die Differenz zum N-Acetyl-enamin 1 [COCH₃ statt Si(CH₃)₃; $\sigma\text{C}^1 = 129.8$ ppm, $\sigma\text{C}^2 = 104.3$ ppm].

c) Die Bestimmung von $^1\text{J}_{\text{CH}}$ ist durch Signalverbreiterung auf Grund von Fernkopplungen mit einem Fehler von ca. ± 2 Hz behaftet.

d) 0.5 - 1.5 molare Lösungen. - e) Metallierungslösung, siehe Lit. ^{2, 5)}.

f) Metallierungslösung, siehe Lit. ⁷⁾. - g) (E, Z)- oder (Z, Z)-Isomer ⁷⁾.

h) Neben einem weiteren, noch unbekanntem Isomeren.

Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) a) G. Wittig, H.D. Frommeld und P. Suchanek, Angew.Chem. 75, 978 (1963), Angew. Chem. Int.Ed. 2, 683 (1963).
b) G. Wittig, Fortschr.Chem.Forsch. 67, 1 (1976).
c) G. Stork und S.R. Dowd, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2178 (1963); Organic Syntheses 54, 46 (1974).
- 2) E.J. Corey und D. Enders, Chem.Ber. 111, 1337, 1362 (1978), und dort zit.Lit.
- 3) a) A.I. Meyers, D.R. Williams und M. Druelinger, J.Amer.Chem.Soc. 98, 3032 (1976).
b) A.I. Meyers, G.S. Poindexter und Z. Brich, J.Org.Chem. 43, 892 (1978).
c) J.K. Whitesell und M.A. Whitesell, J.Org.Chem. 42, 377 (1977).
d) J.K. Whitesell und S.W. Felman, J.Org.Chem. 42, 1663 (1977).
e) S. Hashimoto und K. Koga, Tetrahedron Lett. 1978, 573.
- 4) D. Enders und H. Eichenauer, Angew.Chem. 88, 579 (1976), Angew.Chem. Int.Ed. 15, 549 (1976); Tetrahedron Lett. 1977, 191; H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz und D. Enders, Angew.Chem. 90, 219 (1978), Angew.Chem. Int.Ed. 17, 206 (1978).
- 5) Über erste Untersuchungen zur Konfiguration von lithiierten Dimethylhydrazonen siehe: M. Newcomb und D.E. Bergbreiter, J.C.S. Chem. Commun. 1977, 486.
- 6) M.E. Jung und T.J. Shaw, Tetrahedron Lett. 1977, 3305.
- 7) D. Enders, H. Eichenauer, D.E. Bergbreiter und M. Newcomb, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8) H. Ahlbrecht und D. Liesching, Synthesis 1976, 746.
- 9) 2a: $H^1 = 6.64$ ppm (d, $J = 12.5$ Hz), $H^2 = 3.18$ ppm (d/q, $J = 12.5/6.5$ Hz); 2b: $H^1 = 6.70$ ppm (d, $J = 12.2$ Hz), $H^2 = 3.28$ ppm (d/d, $J = 12.2/7.0$ Hz).
- 10) D. Liesching, Dissertation, Universität Giessen, in Vorbereitung.
- 11) R. Knorr, Universität München, Privatmitteilung 1977.
- 12) H.O. House, A.V. Prabhu und W.V. Phillips, J.Org.Chem. 41, 1209 (1976).
- 13) J. van Dongen, H. Dijkman und M. de Bie, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 93, 29 (1974).

(Received in Germany 13 July 1978; received in UK for publication 28 July 1978)