

Komplex befindet sich ein Durolmolekül im Zentrum des nahezu rechteckigen Hohlraums. Der Grund hierfür liegt in geringfügigen, aber wichtigen Unterschieden der molekularen Struktur: 2 enthält Diphenylmethan-anstelle der Biphenyleinheiten; deren Methylenkohlenstoffatome bilden zwei der vier Ecken des rechteckigen Hohlraums – eine Konfiguration, die mit den Biphenyleinheiten von 1 nicht zustandekommt. Außerdem sind die Aminostickstoffatome von 2 im Gegensatz zu denen von 1 protoniert, wodurch 2 nicht nur wasserlöslich, sondern auch flexibler als 1 wird. Infolgedessen können zwei der Aminogruppen von 2 die restlichen beiden Ecken des rechteckigen Hohlraumes bilden. Die Auswirkungen einer Protonierung von 1 auf seine konformationelle Flexibilität bleibt noch zu klären.

Unsere Befunde machen deutlich, daß geringfügige Veränderungen der Struktur eines potentiellen Wirtmoleküls zu einem völlig andersartigen Komplexbildungsverhalten führen können. Dies ist auf das komplizierte Zusammenwirken schwacher intermolekularer Kräfte bei Wirt-Gast-Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch einfache Studien an CPK-Modellen in der Regel nicht erfaßt werden können.

Eingegangen am 16. Juli 1982 [Z 94]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1690–1701

- [1] W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344.
- [5] I. Tabushi, Y. Kimura, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1304.
- [6] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390.
- [7] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107.
- [16] G. Faust, M. Pallas, *J. Prakt. Chem.* 283 (1960) 148.
- [17] K. Odashima, A. Itai, Y. Ittaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2504.

7-Azanorbornadien**

Von Hans-Josef Altenbach, Bernd Blech,
Juan Alberto Marco und Emanuel Vogel*

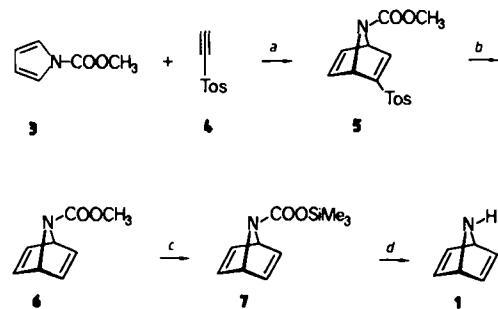
Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

7-Azanorbornadien 1, Stammverbindung der durch Diels-Alder-Reaktion von *N*-substituierten Pyrrolen mit Acetylenedicarbonsäureestern leicht zugänglichen, mehrfach substituierten 7-Azanorbornadiene, ist unter vielen Aspekten interessant. Sein erstes *C*-unsubstituiertes Derivat, *N*-Tosyl-7-azanorbornadien, konnte kürzlich von Prinzbach und Babsch^[2] auf mühevollstem Wege gewonnen werden, doch erwies es sich als problematisch, die Tosylverbindung durch Abspaltung der Schutzgruppe in 1 umzuwandeln. Parallelen in den Strukturen von 1 und 1,6-Imino[10]annulen^[3] und deren mögliche chemische Konsequenzen regten uns zur Synthese von 1 an. Schema 1 zeigt unser Konzept, nach dem es in der Tat gelang, 1 relativ leicht in präparativem Maßstab herzustellen.

Ethynyl-*p*-tolylsulfon 4^[4] bildet mit *N*-Methoxycarbonylpyrrol 3 das Addukt 5 (Fp = 95–96 °C). Die Desulfonierung von 5 mit 6proz. Natriumamalgam^[5] ergibt wie erwartet 6, das an Silicagel (Ether/Pentan) chromatographiert wird (farblose Flüssigkeit, Kp = 39 °C/5 · 10⁻⁵ Torr).

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach, B. Blech, Dr. J. A. Marco
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des
Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. J. A. M. dankt der Alexander-
von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.



Schema 1. a: 80–85 °C, 24 h; Ausb. 60%. – b: 6% Na/Hg, Na₂HPO₄ in THF/CH₃OH (1:1), –78 °C, 3 h; Ausb. 42%. – c: (CH₃)₃SiL, (CH₃)₂N in CHCl₃, 60 °C, 3 h; Ausb. 89%. – d: CH₃OH/CH₂Cl₂, Rückfluß, 10 min, Ausb. 80%.

Eine mäßige Ausbeute an 6 (42%) ist akzeptabel, da 5 bequem in größerer Menge hergestellt werden kann. Die Umwandlung von 6 in den Silylester 7 durch Erwärmen mit Trimethylsilyliodid^[6] gelingt problemlos (Kp = 45 °C/5 · 10⁻⁵ Torr), wenn Trimethylamin zugesetzt wird, um die sehr leicht eintretende säurekatalysierte Isomerisierung von 6 zu Methoxycarbonylanilin auszuschließen. Der Silylester 7 ergibt mit Methanol über die unterhalb –30 °C isolierbare Carbaminsäure das gesuchte 1, eine bis ca. 80 °C beständige farblose Verbindung von aminartigem Geruch (Kp = 39 °C/25 Torr).

Das ¹H-NMR-Spektrum von 1 (90 MHz, CDCl₃) zeigt ein Singulett bei δ = 2.63 (NH) und zwei verbreiterte Singulette bei δ = 4.73 (2 tert. H) und 7.06 (4 olef. H), das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) Signale bei δ = 66.28 (C-1,4) und δ = 145.57 (C-2,3,5,6) mit J_{C-1,H} = 159 Hz und J_{C-2,H} = 180 Hz. Im Massenspektrum beobachtet man das vorauszusehende Zerfalls muster [70 eV: m/z 93 (M⁺, 8%), 67 (M⁺ – C₂H₂, 100), 39 (M⁺ – C₃H₄N, 33)]. Das UV-Spektrum [(CH₃CN), λ = 220 nm (ε = 480), 252 sh (120)] ist dem des 7-Oxanorbornadiens sehr ähnlich.

1 ist im Unterschied zu 6 nicht säureempfindlich. Mit Chlorwasserstoff in Ether bildet 1 ein Hydrochlorid, das aus Acetonitril umkristallisiert werden kann [Fp = 200–201 °C (Zers.)]. Gegen wäßriges Alkali ist 1 beständig, doch schlugen Versuche, es mit Butyllithium in Tetrahydrofuran (–78 °C) zum Lithiumsalz umzusetzen und dieses mit Methyliodid abzufangen, fehl. Der erwartete Retroiden-Zerfall von 1 in Pyrrol und Acetylen macht sich erst oberhalb 80 °C bemerkbar (NMR-spektroskopisch in DMSO ermittelte Halbwertszeit bei 100 °C: 7.5 h). Dieser Prozeß ist durch den Gewinn der Pyrrol-Resonanzenergie offenbar so sehr begünstigt, daß die radikalische Spaltung einer der C—N-Bindungen, die via Benzolimin zu 1H-Azepin (und dessen Folgeprodukten) führen würde, keine Chance hat. Die Umwandlung von 1 in das *N*-Tosylat^[2] gelingt mit Tosylchlorid (Molverhältnis 1:1.5) in Pyridin (Raumtemperatur, 24 h).

Eingegangen am 8. April 1982 [Z 8]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1614–1621

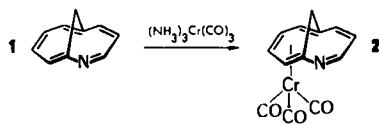
- [2] H. Prinzbach, H. Babsch, *Heterocycles* 11 (1978) 113.
- [3] E. Vogel, W. Pretzler, W. A. Böll, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3613; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015.
- [4] A. P. Davis, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 639; H.-J. Altenbach, B. Götz, H. Soicke, noch unveröffentlicht.
- [5] B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Streege, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3477.

- [6] T.-L. Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 88 (1976) 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 774; M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 315. Diese Methode ermöglichte die Herstellung des sehr labilen 1H-Azepins: E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1016.

Tricarbonyl-2,7-methanoaza[10]annulenchrom(0)**

Von Günter Hilken, Tonio Kinkel, Michael Schwamborn, Johann Lex, Hans Schmickler und Emanuel Vogel*

2,7-Methanoaza[10]annulen **1**^[1], das als aromatisches 10π-Analogon des Pyridins zu betrachten ist^[2], läßt bei der Umsetzung mit Carbonylchrom-Verbindungen σ- und/oder π-Koordination erwarten. Eine durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms vermittelte Komplexierung entspräche den Verhältnissen beim Pyridin und Chinolin und würde zu einem Komplex mit σ-Bindung zwischen Chrom und Stickstoff^[3] führen. Fungiert hingegen das 10π-Elektronensystem als Donor, so sollte ein dem Tricarbonyl-1,6-methano[10]annulenchrom(0) **3**^[4] entsprechender π-Komplex entstehen, in dem die (CO)₃Cr-Gruppe sehr wahrscheinlich gemäß **2** an den heteroatomfreien Teil des Annulenrings gebunden ist.



Wir erhielten aus **1** und Triammmintricarbonylchrom (Molverhältnis 1:2) in siedendem Hexan (72 h) den π-Komplex **2** in tiefroten Nadeln [nach Chromatographie an Aluminiumoxid und Umkristallisation aus Hexan; sintert ab 120 °C; Ausb. 20% bez. auf umgesetztes **1**; IR (*n*-Hexan): 1997, 1941, 1905 cm⁻¹ (CO)]. Das an der Luft beständige **2** ist unseres Wissens der erste Übergangsmetall-π-Komplex eines Aza[4n+2]annulens mit n > 1^[5].

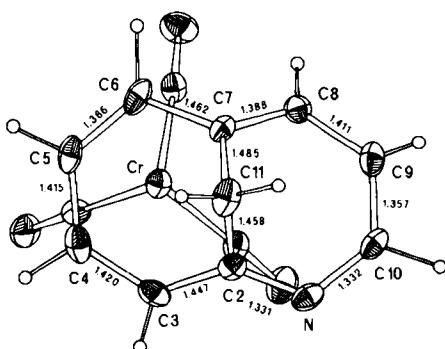


Fig. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Bindungslängen [Å]. C2—C11—C7 94.8°; C2—C7 2.168 Å.

Die aus den ¹H-NMR-Parametern von **2** gefolgerete unsymmetrische Bindung der (CO)₃Cr-Gruppe an den heteroatomfreien Teil des Annulenrings in *anti*-Position zur CH₂-Brücke wird durch die Röntgen-Strukturanalyse untermauert (Fig. 2). Sind im Komplex **3**^[4] (angenäherte m-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, G. Hilken, T. Kinkel, Dr. M. Schwamborn, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

Symmetrie) die Abstände des Metallatoms zu C3, C4, C5 und C6 nahezu gleich (2.194 bis 2.215 Å), so variieren sie in **2** erheblich (2.154 bis 2.230 Å). Noch stärker unterscheiden sich in **2** die Chromabstände zu C2 und C7 (2.69 bzw. 2.40 Å). In diesen und anderen relevanten Strukturdaten kommt zum Ausdruck, daß die schon in **1** angedeutete Verdrilling der Annulenring-Teile gegeneinander sich im Komplex verstärkt hat. Bemerkenswerterweise ist bei **2** der Brückenbindungswinkel (und somit der transanulare Abstand zwischen C2 und C7) gegenüber dem von **1** nur unwesentlich verändert, wogegen bei **3** der genannte Winkel im Vergleich zu dem im freien Liganden merklich kleiner ist. Die Delokalisierung des 10π-Elektronensystems von **1** bleibt bei der Komplexbildung erhalten, denn die Bindungslängen im Aza[10]annulenring von **2** lassen ungeachtet des Befundes, daß sich die Längen der C8—C9- und C9—C10-Bindungen relativ stark unterscheiden, keine Alternanz erkennen. Die C—C-Bindungslängen im komplexierten Ringteil stimmen mit den entsprechenden Bindungslängen bei **3** gut überein, während die N—C-Bindungslängen (wie auch in Derivaten von **1**^[2]) nahezu völlig gleich und pyridinartig sind. In Analogie zu **3** ist **2** somit als aromatisch zu bezeichnen.

Die Tendenz von **1**, die π- gegenüber der σ-Komplexbildung zu bevorzugen, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß **1** eine um nicht weniger als zwei pK_a-Einheiten geringere Basizität als Pyridin oder Chinolin aufweist.

Eingegangen am 28. Juni 1982 [Z 79]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1622–1629

- [1] M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 853; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015.
[2] Zur Röntgen-Strukturanalyse von 3-Brom-2,7-methanoaza[10]annulen siehe R. Destro, M. Simonetta, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2863; inzwischen liegen Strukturdaten auch von 2,7-Methanoaza[10]annulen-3-carbonsäure und -9-carbonsäureamid vor (J. Lex, unveröffentlicht).
[3] W. Hieber, F. Mühlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 221 (1935) 337; W. Hieber, W. Abeck, H. K. Platzer, *ibid.* 280 (1955) 252; W. Strohmeier, G. Matthias, D. von Hobe, *Z. Naturforsch. B* 15 (1960) 813.
[4] a) E. O. Fischer, H. Rühle, E. Vogel, W. Grimme, *Angew. Chem.* 78 (1966) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 518; b) H. Günther, R. Wenzl, W. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3808; c) P. E. Baikie, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* 1969, 328; d) die Annulenring-Atome in 1,6-Methano[10]annulen und in Tricarbonyl-1,6-methano[10]annulenchrom(0) **3** wurden zum Vergleich so nummeriert wie die in **1** und **2**.
[5] Zur Bildung von Carbonylchrom-π-Komplexen von Pyridinen siehe H.-G. Biedermann, K. Öfle, J. Tajtelbaum, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 321. Wir danken Dr. K. Öfle für Diskussionsbeiträge.

α-Verknüpfte Disaccharide aus O-(β-D-Glycopyranosyl)-trichloracetimidaten mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat als Katalysator**

Von Richard R. Schmidt* und Gerhard Grundler

Die stereoselektive Knüpfung glycosidischer Bindungen ohne Verwendung von Halogenosen und ohne Schwermetallsalz-Katalysatoren ist für effiziente Glycosid- sowie Di-

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, G. Grundler
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Glycosylimidate, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. – 5. Mitteilung: R. R. Schmidt, M. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 409.