

frequenz für die aromatischen Protonen hat den erwarteten wechselseitigen Effekt auf die Signale bei $\delta = 1.62$ und 3.54 , nicht jedoch auf das Signal bei $\delta = 1.41$. Diese intra- und intermolekularen Nuclear-Overhauser-Effekte sichern auch die Signalzuordnung in Abbildung 3.

Eingegangen am 22. November 1983 [Z 629]

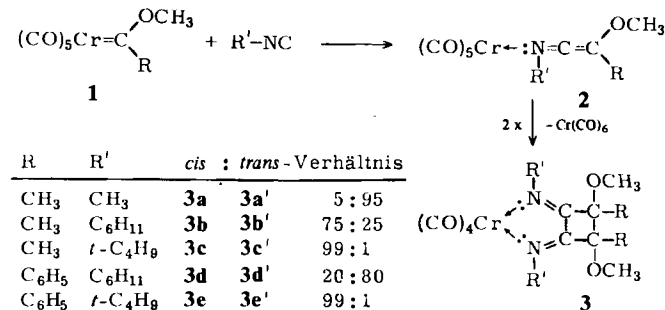
- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [2] Experimentelles: Die Kronenether DB18C6 und DB24C8 wurden von der Fa. Aldrich bezogen; DB21C7, DB27C9, DB30C10, DB33C11 und DB36C12 wurden nach einem mehrstufigen Verfahren (vgl. [1]) synthetisiert. Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$, Fp = 209–215°C, und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$, Fp = 159–164°C, wurden aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (R. B. King, *Organomet. Synth.* 1 (1965) 132) bzw. $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 3178) durch Umsetzung mit NH_3 ($\rho = 0.88$) und danach mit NH_4PF_6 hergestellt. Die kristallinen Addukte $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB30C10}][\text{PF}_6]$, Fp = 95–100°C, $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$, Fp = 135–145°C, und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}][\text{PF}_6]$, Fp = 118–129°C, wurden durch Überschieben ihrer Lösungen in CH_2Cl_2 oder $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ mit Diethylether (Stöchiometrie 1:1) erhalten. Alle neuen Kronenether, Komplexe und kristallinen Addukte ergaben konkrete Elementaranalysen und wurden durch spektroskopische Daten charakterisiert.
- [3] Kristalldaten: $[\text{RhC}_8\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{10}][\text{PF}_6]$, monoklin, $a = 9.268(2)$, $b = 34.335(7)$, $c = 13.421(3)$ Å, $\beta = 93.92(2)^\circ$, $V = 4261$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho = 1.45$ g cm⁻³. – $[\text{RhC}_8\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8][\text{PF}_6]$, monoklin, $a = 9.195(3)$, $b = 29.380(9)$, $c = 13.900(6)$ Å, $\beta = 93.04(3)^\circ$, $V = 3750$ Å³, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho = 1.49$ g cm⁻³. – $[\text{RhC}_7\text{H}_9(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8][\text{PF}_6]$, orthorhombisch, $a = 15.427(3)$, $b = 18.739(3)$, $c = 25.458(5)$ Å, $V = 7360$ Å³, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $\rho = 1.49$ g cm⁻³. Diffraktometer Nicolet R3m, Graphit-Monochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan. Strukturlösung mit Schweratommethoden, anisotrope Verfeinerung bis $R = 0.034$, 0.043 bzw. 0.047 für 3915, 3401 bzw. 2984 unabhängige Reflexe ($\theta < 50^\circ$, $|F_o| > 3\sigma(F_o)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607.
- [5] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1140.
- [6] S. Zushi, Y. Kodama, Y. Fukuda, K. Nishihata, M. Nishio, M. Hirota, J. Uzawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2113.

Metalltemplate zur symmetrischen [2 + 2]-Dimerisierung von Keteniminen**

Von Rudolf Aumann*, Heinrich Heinen und Carl Krüger

Übergangsmetall-Carbenkomplexe 1 vom Fischer-Typ reagieren mit Isocyaniden unter Insertion in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung glatt zu Keteniminkomplexen 2^[1–3], aus denen sich mit einem weiteren Äquivalent Isocyanid^[2] oder mit Pyridin bisher nicht bekannte Ketenimine freisetzen lassen. Im Komplex ist die Reaktivität von Ketenimin-Liganden umgepolt: Nucleophile (z. B. CH_3OH) werden am terminalen, nicht jedoch – wie beim freien Ketenimin – am zentralen Kohlenstoffatom addiert^[2]. Ein nucleophiler Angriff bewirkt gleichzeitig die Wanderung des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rests vom Stickstoff- zum zentralen Kohlenstoffatom^[1,2], wobei Aminocarbenkomplexe entstehen. Unter bestimmten Voraussetzungen können Aminocarbenkomplexe auch ohne Addition von Nucleophilen durch (radikalisch indu-

zierte) Isomerisierung der Keteniminkomplexe erhalten werden^[1,2].



R	R'	cis : trans-Verhältnis		
CH ₃	CH ₃	3a	3a'	5 : 95
CH ₃	C ₆ H ₁₁	3b	3b'	75 : 25
CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉	3c	3c'	99 : 1
C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	3d	3d'	20 : 80
C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	3e	3e'	99 : 1

Die Thermolyse von 2 führt unter neuartiger, symmetrischer [2 + 2]-Dimerisierung der Ketenimin-Liganden zu 1,2-Bis(imino)cyclobutanen. Offenbar geschieht dies unter Einfluß eines Metalltemplates, da die Dimerisierung freier Ketenimine zu Azetidinen, Diazetidinen oder offenkettigen Produkten^[4] führt. Die Verbindungen 2 reagieren bereits bei schwachem Erwärmen unter Dismutation zu $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und tiefblauen $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Komplexen 3, die ein 1,2-Bis(imino)cyclobutan als Chelatligand enthalten. Diese Komplexe 3 entstehen jeweils als *cis/trans*-Isomerenpaar (bezüglich der Bindung zwischen den beiden sp^3 -hybridisierten C-Atomen des Vierrings, vgl. Abb. 1). Mit zunehmendem Raumbedarf des Substituenten R' wird die Reaktion langsamer und ergibt mit höherer Selektivität das *cis*-Produkt.

Die spektroskopischen Daten von 3^[5] stimmen gut mit denen anderer Diazabutadienkomplexe^[6] überein.

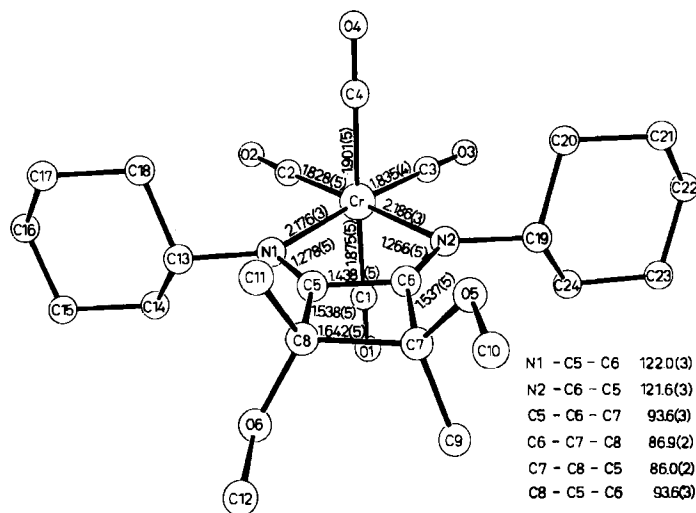


Abb. 1. Molekülstruktur des Chromkomplexes 3b' im Kristall mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]. Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 14.380(3)$, $b = 9.786(2)$, $c = 19.192(4)$ Å, $\beta = 102.65(2)^\circ$, $V = 2635.20$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.256$ g cm⁻³; $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 4.59$ cm⁻¹, $R = 0.051$, $R_w = 0.056$; 5958 Reflexe gemessen, davon 3283 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 298 verfeinerte Parameter. – Eine starke Spannung des Vierrings im Chelatliganden äußert sich sowohl in einer ungewöhnlich langen CC-Bindung im Ring (C7–C8 1.642(5) Å) als auch in einer Abweichung von der Planarität des Systems N1–C5–C6–N2: C7 –0.09 Å, C8 +0.11 Å. Axiale und äquatoriale Metall-Kohlenstoff-Abstände am oktaedrisch koordinierten Cr-Atom unterscheiden sich um 0.06 Å. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50679, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

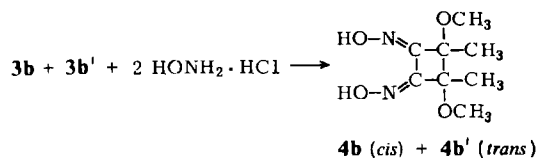
Die Verbindungen 3 sind in einem Eintopfverfahren^[7] leicht zugänglich und relativ stabil. Man kann sie als Depotverbindung der 1,2-Bis(imino)cyclobutane betrachten

[*] Prof. Dr. R. Aumann, Ing. Chem. H. Heinen
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Prof. Dr. C. Krüger
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

und als deren Syntheseäquivalente verwenden: z. B. ergibt die Umsetzung von **3b** und **3b'** mit zwei Äquivalenten Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol (50°C, 0.5 h) die kristallinen 1,2-Bis(hydroxyimino)cyclobutane **4b** und **4b'**^[8].



Eingegangen am 21. Juli,
in veränderter Fassung am 27. Dezember 1983 [Z 483]

- [1] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* 101 (1968) 954.
[2] C. G. Kreiter, R. Aumann, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1223.
[3] Die gelben Komplexe **2**, R = CH₃, C₆H₅, R' = CH₃, C₆H₁₁, t-C₄H₉ wurden aus Hexan (-78°C) umkristallisiert und durch C,H,N-Analysen, Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.
[4] M. W. Barker, W. E. McHenry in S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Alkenes, and Related Compounds*, Wiley, New York 1980, Teil 2, S. 701-720.
[5] Zum Beispiel Werte für **3b** und **3b'**: UV: **3b** λ_{max} in C₆H₁₂ 660 nm (ε = 6060), in C₂H₅OH 610 (4900); **3b'** λ_{max} 680 (6850) bzw. 630 (4500). - IR: ν(C=O) für cis-L₂Cr(CO)₂ **3b** und **3b'** in Hexan 2007 (40), 1903 sh (100), 1845 (80); ν(C=N) 1590 cm⁻¹. - ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): **3b'** δ = 3.02 (OCH₃), 1.22 (CCH₃); **3b** δ = 3.15 (OCH₃), 1.15 (CCH₃). - ¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz): **3b'** δ = 15.26 (CH₃), 25.10, 25.21 (2C), 34.36, 34.47 (5CH₂), 53.11 (OCH₃), 67.44 (NCH), 88.90 (C-OCH₃), 170.56 (C=N), 213.0 (cis-CO), 232.1 (trans-CO); **3b** δ = 18.66 (CH₃), 25.06, 25.26 (2C), 34.11, 34.82 (5CH₂), 53.87 (OCH₃), 67.66 (NCH), 86.19 (C-OCH₃), 171.16 (C=N), 212.43, 213.01 (cis-CO), 232.29 (trans-CO). - FD-MS: **3b** m/z 498; **3b'** m/z 498.
[6] H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 78 (1966) 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 520; H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* 104 (1971) 110; L. H. Staal, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* 1978, 255; G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 151.
[7] Arbeitsvorschrift für die Synthese von Tetracarbonyl-[1,2-bis(cyclohexylimino)-2,3-dimethyl-2,3-dimethoxy-cyclobutan]chrom(0) (**3b** und **3b'**): In einem 3 mL-Gewindfläschchen werden (unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss) 250 mg (1 mmol) (CO)₂Cr(COCH₃)₂CH₃ [1] mit 1 mL Hexan „angelöst“, bei -78°C mit 109 mg (1 mmol) Cyclohexylisocyanid (FLUKA) in 1.5 mL Hexan vereinigt und anschließend 4 h auf 50°C erwärmt. Die tiefblaue Lösung wird an Silicagel (Säule 30 × 1.5 cm, Petrolether/Ether = 4 : 1) rasch (da die Komplexe auf der Säule zersetzlich sind) chromatographiert. Nach Cr(CO)₅ wird zunächst das ultramarinblaue **3b** (Hauptprodukt), dann das azurblaue **3b'** (Nebenprodukt) isoliert. Gesamtausbeute nach Umkristallisieren aus Hexan (-78°C) ca. 200 mg (80%).
[8] **4b** und **4b'** geben korrekte C,H,N-Werte. Bei Chromatographie an Silicagel wandert **4b** (Fp = 172°C) langsamer als **4b'** (Fp = 160°C). **4b'**: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.60 (CCH₃), 3.48 (OCH₃), 8.06 (br, OH); ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 75 MHz): δ = 13.52 (CH₃), 54.56 (OCH₃), 87.13 (C-OCH₃), 155.56 (C=N); MS (70 eV): m/z 185 (6%, M-OH), 168 (8, M-2OH), 153 (26, 168-CH₃), 101 (100, 153-NC-CN), 73 (56, 101-CO). - **4b**: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.60 (CH₃), 3.56 (OCH₃), 8.06 (br, OH); ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 75 MHz): δ = 17.34 (CH₃), 54.95 (OCH₃), 86.35 (C-OCH₃), 155.66 (C=N); MS (70 eV): wie **4b'**. Für die cis-Verbindung **4b** wird das ¹³C-Resonanzsignal von C-CH₃ bei tieferem Feld beobachtet als für **4b'**. Dieser Effekt wurde zur Konfigurationszuordnung auch bei den Komplexen **3b** und **3b'** herangezogen.

Diastereoselektive Hydroxyalkylierungen in 1-Stellung von 2-Pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin über ein Magnesiumderivat

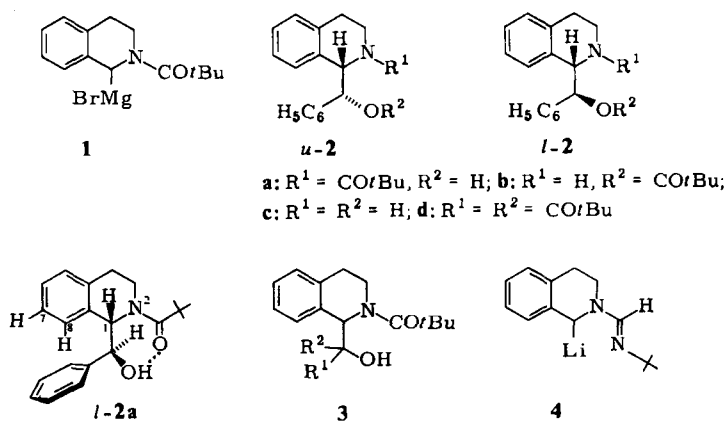
Von Dieter Seebach* und Max A. Syfrig

Amid-artige Derivate von 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin lassen sich in 1-Stellung lithieren und somit alkylieren^[1-4]. Es gelang zwar, diesen Prozeß enantioselektiv zu

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. M. A. Syfrig
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

modifizieren^[3], aber die Addukte der Lithioamide an Aldehyde konnten bisher nur mit sehr schlechter Diastereoselektivität erhalten werden^[2,4]. Wir fanden jetzt^[5], daß Zugabe von Magnesiumbromid-Ether zu Lösungen von lithiertem 2-Pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin in Tetrahydrofuran (THF) ein diastereoselektives Reagens **1** erzeugt^[6].

Gibt man bei -78°C Benzaldehyd zur Lösung von **1**^[6], so kann man nach der Aufarbeitung das *u*-Isomer von **2a** (Fp = 160°C) in 83% Ausbeute isolieren, *l*-**2a** ließ sich ¹H-oder ¹³C-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Wir fanden auch, daß das Amid *u*-**2a** sich beim Erhitzen unter Rückfluß in Methanol/conc. Salzsäure in 8 h in den Ester *u*-**2b** (Kp = 150°C/0.005 Torr) umlagert, während sich der diastereomere Ester *l*-**2b** (Fp = 76-78°C) beim zweistündigen Erhitzen von *u*-**2a** unter Rückfluß in Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid bildet. Beide Prozesse sind vollständig selektiv (NMR-Analyse) und verlaufen mit ca.



90% Ausbeute^[7]. Reduktive Spaltung der Ester *u*-**2b** und *l*-**2b** durch Erhitzen (6 h Rückfluß) mit LiAlH₄ in THF liefert (ca. 65%) die Aminoalkohole *u*-**2c** (Fp = 73-75°C) bzw. *l*-**2c** (Fp = 102-105°C). Im Gegensatz zum Magnesiumderivat **1** ergibt die entsprechende Lithiumverbindung nach Umsetzung mit Benzaldehyd und wäßriger Aufarbeitung eine ca. 2 : 1-Mischung des Amids *u*-**2a** und des Esters *l*-**2b**. Die Konfiguration *u* und *l*^[8] wurde aus den NMR-Spektren der vier *u*/*l*-Diastereomerenpaare von **2a**-**2d** abgeleitet. So ist in den *l*-Isomeren von **2a** und **2c** mit intramolekularer Wasserstoffbrücke das NMR-Signal von H-8 um bis zu 1 ppm nach hohem Feld verschoben^[9].

Die Addukte **3a**-**3d** von **1** an andere Aldehyde bilden sich ebenfalls vollständig selektiv (NMR-Analyse), ja sogar mit Acetophenon entsteht ein Diastereomer **3e** in 90% Ausbeute mit 96% Präferenz (siehe Tabelle 1). Die Konfiguration der Produkte **3** wurde analog der von **2** bestimmt.

Tabelle 1. Produkte **3** aus dem Magnesiumderivat **1** und Carbonylverbindungen. % *ds* gibt den Gehalt des Rohproduktes am Hauptisomer an: > 97% *ds* bedeutet, daß NMR-spektroskopisch nur ein Diastereomer nachgewiesen wurde. Die % *ds*-Angaben in Klammern gelten für das Lithiumderivat (**1**, Li statt MgBr). Alle Ausbeuten liegen > 70%. Wir nehmen an, daß jeweils das *u*-Isomer überwiegt, außer bei **3e**, das laut Verschiebung des NMR-Signals von H-8 *l*-Konfiguration aufweist.

3	R ¹	R ²	% <i>ds</i>	Fp [°C]
a	H	C ₂ H ₅	> 97 (75)	129
b	H	C ₆ H ₅ CH ₂	> 97	165
c	H	C ₆ H ₅ CH=CH	> 97	182
d [a]	H	3,4-(Methylenedioxy)phenyl	> 97	168
e	CH ₃	C ₆ H ₅	96 (70)	131

[a] Addukt von **1** an Piperonal.