

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 181.3 (1 C; CO), 177.5 (4 C; CO), 175.8 (2 C; CO), 170.9 (2 C; CO), 147.3 (1 C; *ipso*-C), 138.3 (1 C; C=O), 129.6 (2 C; Ph), 128.7 (1 C; Ph), 126.8 (2 C; Ph), 53.8 (2 C), 52.3 (2 C), 43.1 (1 C); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 2087(m), 2047(s), 2032(vs), 2010(m), 1989(m), 1961(w); (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 1515(w); MS (FAB):  $m/z$ : 998; korrekte Elementaranalyse.

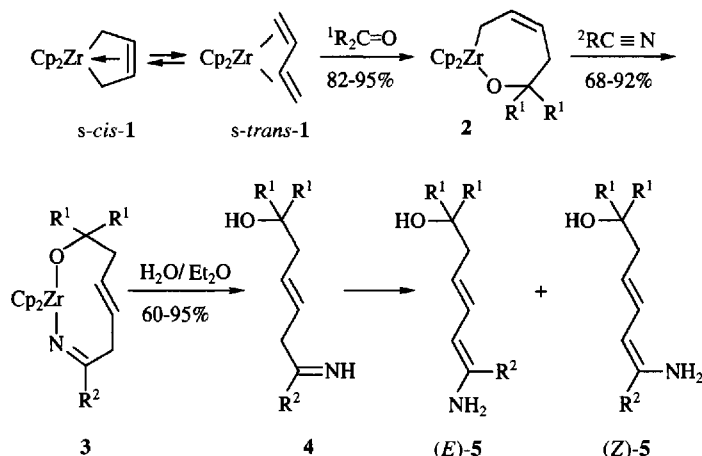
Eingegangen am 22. Januar 1994 [Z 6640]

## Eine Templatsynthese stabiler konjugierter primärer Enamine aus Ketonen, Nitrilen und Butadien\*\*

Luis López, Martin Berlekamp, Dorothee Kowalski und Gerhard Erker\*

H. Ahlbrecht et al. und andere Arbeitsgruppen haben in den siebziger Jahren gezeigt, daß  $\beta$ -Aryl-substituierte primäre Enamine und ihre Imin-Tautomere im Gleichgewicht bei Raumtemperatur ungefähr in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen<sup>[1–3]</sup>. Heute weiß man, daß die thermochemische Konjugationsenergie von (heteroatomfreien) Arylalkenen um ca. 2 kcal mol<sup>-1</sup> geringer anzusetzen ist als die der analogen konjugierten Diene<sup>[4]</sup>. Falls das auch für die H<sub>2</sub>N-substituierten Systeme gilt, sollten einfache konjugierte primäre Enamine im Gleichgewicht deutlich gegenüber ihren Imin-Tautomeren begünstigt sein. Wir haben durch eine Templatsynthese<sup>[5]</sup> Verbindungen hergestellt, mit denen dieser grundlegende Zusammenhang experimentell jetzt auch für die Stickstoff-substituierten Gerüste bestätigt wurde. Thermodynamisch kontrolliert können so auf einfache Weise stabile 1-Aminobutadiene erhalten werden, die keine weiteren Enamin-stabilisierenden Substituenten enthalten<sup>[2b]</sup>.

In den letzten Jahren haben wir gezeigt, daß (Butadien-)zirconocen mit zwei Moläquivalenten Nitril unter Bildung metallacyclischer Neunringverbindungen reagiert, die zu 1,6-Diaminohexatrienen hydrolysiert werden können<sup>[6]</sup>. Wir haben jetzt das (Butadien)zirconocen-Reagens **1**<sup>[7]</sup> zuerst mit Benzophenon zum Diphenyloxazirronacyclohepten **2a** umgesetzt<sup>[8]</sup> und dann ein Äquivalent 4-Methylbenzonitril zugegeben. Bei 60 °C erfolgt innerhalb 18 h die glatte C-C-Verknüpfung zum



**2a**, R<sup>1</sup> = Ph; **2b**, R<sup>1</sup> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; **2c**, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>

3–5	a	b	c	d	e	f	g	h
R <sup>1</sup>	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Ph	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	-CH=CHCN	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ph	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ph

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dr. L. López, Dipl.-Chem. M. Berlekamp, Dipl.-Chem. D. Kowalski  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung unterstützt. Dr. L. López dankt dem Ministerio de Educacion y Ciencia, Madrid, und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Forschungsstipendien. Herrn Prof. Dr. W. R. Roth danken wir für interessante Diskussionen und Anregungen.

- [1] G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1013; H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247.
- [2] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1682–1684.
- [3] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A. H. Wright, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 364–366; b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. E. Housecroft, M. Martinelli, *Organometallics* **1991**, *10*, 1260–1268.
- [4] a) H. Wadepohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 861–871; b) H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1294–1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1259–1260.
- [5] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 481–487; b) M. A. Gallop, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, **1988**.
- [6] a) J. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 2024–2030; b) N. El Murr, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, C9–C11.
- [7] a) Röntgenstrukturdaten von **3**: C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Os<sub>3</sub>,  $M_r$  = 976.89, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14, keine Standardaufstellung),  $a$  = 8.963(2),  $b$  = 16.687(3),  $c$  = 15.560(3) Å,  $\beta$  = 98.57(3)°,  $V$  = 2301.3(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber}}$  = 2.820 Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1744,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 16.57 mm<sup>-1</sup>,  $T$  = 293 K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer gesammelt, 3069 Reflexe im Bereich  $7.0 < 2\theta < 45.0^\circ$ . Eine semiempirische Absorptionskorrektur (Psi-Scan) wurde angewandt, max./min. Transmissionsfaktoren 1.0 bzw. 0.284. Strukturlösung mit einer Kombination aus Direkten Methoden und Fourier-Differenz-Techniken, verfeinert mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Göttingen, **1993**); Os-Atome und C-Atome des Phenylrings anisotrop verfeinert (alle H-Atome auf idealisierten Plätzen [C–H 0.96 Å]) gegen  $R_1$  = 0.068,  $wR_2$  = 0.188 für 2606 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1$  = 0.077,  $wR_2$  = 0.210 für alle Daten. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] a) S.-j. Wang, L. L. Miller, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *145*, 129–137; b) R. D. Adams, G. Chen, J. T. Tanner, *Organometallics* **1990**, *9*, 1530–1538.
- [9] Röntgenstrukturdaten von **4**: C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Os<sub>3</sub>,  $M_r$  = 992.89, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a$  = 9.380(2),  $b$  = 13.094(3),  $c$  = 17.939(4) Å,  $\beta$  = 95.68(3)°,  $V$  = 2192.5(8) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber}}$  = 3.01 Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1776,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 17.40 mm<sup>-1</sup>,  $T$  = 293 K. Die Daten wurden auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer gesammelt, 2961 Reflexe im Bereich  $7.0 < 2\theta < 45.0^\circ$ . Strukturlösung mit einer Kombination aus Direkten Methoden und Fourier-Differenz-Techniken, verfeinert mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  (SHELXL-93; G. M. Sheldrick, Göttingen, **1993**); Os-Atome, C-Atome des Phenylrings und das an das Clustergerüst koordinierte O-Atom anisotrop verfeinert (alle H-Atome auf idealisierten Plätzen [C–H 0.96 Å]) auf  $R_1$  = 0.054,  $wR_2$  = 0.141 für 2635 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1$  = 0.057,  $wR_2$  = 0.145 für alle Daten [7b].
- [10] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A*, 3. Aufl., Plenum, New York, **1990**, S. 12.
- [11] a) W. D. Harman, D. P. Fairlie, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8223–8227; b) Y.-H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298–303.
- [12] a) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1056–1058; b) W. E. Buhro, S. Georgiou, J. M. Fernández, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1986**, *5*, 956–965.

substituierten 1-Aza-3-oxa-2-zirconacyclonona-6,9-dien-System **3a**. Dieses enthält eine *trans*-Doppelbindung im Ring und ist chiral [ $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 200 MHz, 300 K): Cp-Resonanzsignale bei  $\delta = 6.06$  und 5.69; diastereotope Methylenprotonen an C8 und C5 (3.48, 3.13, 2.98, 2.74)]. **3a** ist ein metallorganisch/heterocyclisches Analogon zu *trans*-Cyclononen und hat wie erwartet eine ähnliche Aktivierungsbarriere für die intramolekulare Enantiomerisierung durch Ringinversion ( $\Delta G_{\text{ent}}^\ddagger$  (322 K) =  $15.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>. Die Hydrolyse von **3a** im Zweiphasensystem  $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  (Raumtemperatur, 1 h), liefert als einziges organisches Produkt (3*E*,5*Z*)-6-Amino-1,1-diphenyl-6-(*p*-tolyl)-3,5-hexadien-1-ol (*Z*)-**5a** (60%)<sup>[10]</sup>. (*Z*)-**5a** zeigt die typischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der 1-Aminobutadien-Einheit bei  $\delta = 146.7$ , 100.9, 130.5 und 121.8 ( $[\text{D}_6]$ Benzol). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der Aminogruppe wird bei  $\delta = 3.69$  registriert, das der OH-Funktion bei  $\delta = 2.71$ .

Mit Benzonitril und **2a** erhält man **3b**. Dessen Hydrolyse liefert ein Gemisch aus dem Ketimin **4b** (ca. 40%) und den konjugierten primären Enaminen (*Z*)-**5b** und (*E*)-**5b** (4:1). Nach 2 h in Benzol ist die Ketimin-Komponente nicht mehr nachweisbar.

Mit Terephthalsäuredinitril reagiert **2a** im Molverhältnis 1:1 hauptsächlich unter Bildung des metallacyclischen Neunringprodukts **3c**, das noch eine freie Cyangruppe enthält (IR:  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N}) = 2229 \text{ cm}^{-1}$ , Tabelle 1) und zu einem Gemisch der (*E*)/(*Z*)-isomeren Ketimine **4c** im Verhältnis 4:1 [ $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\text{=NH}) = 9.78$  und 9.43] hydrolysiert wird. In Lösung tautomerisieren die Ketimine schon bei Raumtemperatur rasch zu

Tabelle 1. (Fortsetzung)

<b>5a</b> : 210 mg (60%) Öl, das noch ca. 5% Lösungsmittel und nicht identifizierte Verunreinigungen enthält; IR: $\tilde{\nu} = 3447, 3368, 3270 (\text{NH}_2, \text{OH}), 1617 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): $\delta = 7.49\text{--}7.14$ (m, 14H, arom.), 6.41, 5.37, 5.31 (m, je 1H, olef.), 3.69 (br. m, 2H, $\text{NH}_2$ ), 3.13 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.71 (br. s, 1H, OH), 2.32 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 146.7, 141.8, 138.0, 136.1 (\text{C}), 130.5, 129.0, 128.0, 126.7, 126.0, 125.3, 121.8, 100.9 (\text{CH}), 77.1 (\text{C}), 46.3 (\text{CH}_2), 21.1 (\text{CH}_3)$
<b>5b</b> : 260 mg (69%) Öl, 2 Isomere; IR: $\tilde{\nu} = 3539\text{--}3177, 1610 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Hauptkomponente: $\delta = 7.50\text{--}7.08$ (m, 15H, arom.), 6.43, 5.42, 5.34 (m, je 1H, olef.), 3.70 (br. s, 2H, $\text{NH}_2$ ), 3.15 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.69 (br. s, 1H, OH); Nebenkompente <b>5b'</b> : $\delta = 6.20$ (m, 1H), 5.15 (m, 1H, olef.), 2.94 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), sonst wie <b>5b</b> ; $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): $\delta = 146.7, 141.8, 139.0 (\text{C}), 130.4, 128.4, 128.2, 128.1, 126.7, 126.0, 125.5, 122.4, 101.6 (\text{CH}), 77.2 (\text{C}), 46.4 (\text{CH}_2)$
<b>5c</b> : 200 mg (60%) als Gemisch mit ca. 20% Terephthalsäuredinitril isoliert; IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3467, 3438, 3361 (\text{NH}_2, \text{OH}), 2232 (\text{C}\equiv\text{N}), 1602 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.57\text{--}7.1$ (m, 14H, arom.), 6.39, 5.52, 5.41 (m, je 1H, olef.), 3.66 (br. s, 2H, $\text{NH}_2$ ), 3.16 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.61 (br. s, 1H, OH); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 146.5 (\text{CNH}), 139.5 (\text{ipso-C, arom.}), 132.7 (\text{CH, arom., doppelte Intensität}), 132.3 (\text{ipso-C, arom.}), 132.2 (\text{C4}), 128.1, 126.8, 125.9 (\text{CH, arom.}), 125.4 (\text{C3}), 116.1 (\text{CN}), 111.0 (\text{ipso-C, arom.}), 104.6 (\text{C5}), 77.2 (\text{C1}), 46.3 (\text{C2})$
<b>5d</b> : 180 mg (64%) aus Benzol umkristallisiert, Schmp. $175^\circ\text{C}$ (DSC); korrekte Analyse (C,H,N); IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3530, 3460, 3375 (\text{NH}_2, \text{OH}), 2219 (\text{C}\equiv\text{N}), 1637 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.50\text{--}7.10$ (m, 10H, arom.), 6.66, 5.25 (AX, $^3J = 16.2 \text{ Hz}$ , 2H, $\text{CH}=\text{CHCN}$ ), 6.28 (m, 1H, 5,67 (m, 1H), 5.33 (m, 1H, olef.), 3.31 (br. s, 2H, $\text{NH}_2$ ), 3.16 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.39 (br. s, 1H, OH); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 148.2, 146.3, 136.6, 130.9, 128.3, 127.1, 126.0, 118.2, 116.1, 93.1, 77.2, 46.4$
<b>5e</b> : aus <b>2a</b> durch Umsetzung mit Pivalonitril und anschließende Hydrolyse, 170 mg (82%) Öl, 2 Isomere (9:1); Hauptkomponente: IR(NaCl): $\tilde{\nu} = 3527, 3481, 3398 (\text{NH}_2, \text{OH}), 1635 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.57\text{--}6.99$ (m, 10H, arom.), 6.20, 5.39, 4.92 (m, je 1H, olef.), 3.08 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.89 (br. s, 2H, $\text{NH}_2$ ), 2.56 (br. s, 1H, OH), 0.91 (s, 9H, <i>t</i> Bu); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 151.1, 147.8 (\text{C}), 131.4, 128.5, 126.8, 126.6, 120.1, 96.2 (\text{CH}), 47.0 (\text{CH}_2), 34.9 ((\text{CH}_3)_3\text{C}), 28.8 ((\text{CH}_3)_3\text{C})$
<b>5f</b> : aus <b>1</b> durch Umsetzung mit Cyclopentanon <b>2b</b> und Benzonitril und anschließende Hydrolyse, 540 mg (95%) Öl, 2 Isomere (7:3); Hauptkomponente: IR(NaCl): $\tilde{\nu} = 3557, 3467, 3364 (\text{NH}_2, \text{OH}), 1680, 1639, 1620 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.6\text{--}7.1$ (m, 5H, arom.), 6.31, 5.67, 5.44 (m, je 1H, olef.), 3.71 (br., 2H, $\text{NH}_2$ ), 2.41 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.9–1.3 (m, 9H, OH, $\text{CH}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 141.6, 140.2 (\text{C}), 129.2, 128.6, 128.1, 126.0, 124.7 (\text{CH}), 102.4, 81.5 (\text{C}), 45.8, 39.7, 24.3 (\text{CH}_2)$
<b>5g</b> : aus <b>1</b> durch Umsetzung mit <b>2b</b> und Pivalonitril und anschließende Hydrolyse, 1.24 g (89%) Öl, 2 Isomere (95:5); Hauptkomponente: IR(NaCl): $\tilde{\nu} = 3541, 3468, 3375 (\text{NH}_2, \text{OH}), 1634 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 6.18, 5.58, 5.12$ (m, je 1H, olef.), 2.97 (br., 2H, $\text{NH}_2$ ), 2.35 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.9–1.3 (m, 8H, $\text{CH}_2$ ), 1.15 (br. s, 1H, OH), 0.99 (s, 9H, H von <i>t</i> Bu); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 150.2 (\text{C}), 129.2, 122.4, 96.6 (\text{CH}), 81.5 (\text{C}), 45.8 (\text{CH}), 39.7 (\text{CH}_2), 34.9 (\text{C von } t\text{Bu}), 29.0 (\text{CH}_3 \text{ von } t\text{Bu}), 24.3 (\text{CH}_2)$
<b>5h</b> : aus <b>1</b> durch Umsetzung mit Aceton <b>2c</b> und Benzonitril und anschließende Hydrolyse, 320 mg (81%) Öl, 2 Isomere (4:1); Hauptkomponente: IR(NaCl): $\tilde{\nu} = 3548, 3437, 3364 (\text{NH}_2, \text{OH}), 1680, 1639, 1618 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.5\text{--}7.0$ (m, 5H, arom.), 6.18, 5.62, 5.52 (m, je 1H, olef.), 2.97 (br., 2H, $\text{NH}_2$ ), 2.24 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ), 1.34 (br. s, 1H, OH), 1.14 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 141.6, 140.1 (\text{C}), 129.0, 128.6, 128.1, 126.0, 124.5, 102.4 (\text{CH}), 70.3 (\text{C}), 48.1 (\text{CH}_2), 29.4 (\text{CH}_3)$
<b>6</b> : 160 mg (84%), Schmp. $100^\circ\text{C}$ (DSC); korrekter Molekülpeak im hochaufgelösten Massenspektrum; IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3479 (\text{OH}), 1677 (\text{C}=\text{O}), 1604 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.81\text{--}7.19$ (m, 14H, arom.), 5.85, 5.44 (m, je 1H, olef.), 3.64, 3.09 (m, je 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.98 (br. s., 1H, OH), 2.41 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 197.7, 146.6, 143.9, 133.9 (\text{C}), 129.4, 129.2, 128.8, 128.3, 128.1, 126.7, 125.9 (\text{CH}), 76.7 (\text{C}), 45.5, 42.1 (\text{CH}_2), 21.6 (\text{CH}_3)$
<b>8</b> : 140 mg (75%) Öl; korrekter Molekülpeak im hochaufgelösten Massenspektrum; IR(Film): $\tilde{\nu} = 1678 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.90\text{--}7.22$ (m, 14H, arom.), 4.73 (m, 1H), 3.58 (m, 1H), 3.08 (m, 1H), 2.64 (m, 2H), 2.42 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.26 (m, 1H), 1.77 (m, 1H); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 198.1, 146.9, 146.3, 143.8, 134.6 (\text{C}), 129.2, 128.3, 128.1, 128.0, 126.6, 125.8, 125.7 (\text{CH}), 88.1 (\text{C}), 75.5 (\text{CH}), 45.1, 38.6, 31.6 (\text{CH}_2), 21.6 (\text{CH}_3)$

den thermodynamisch begünstigten konjugierten primären Enaminen **5**. Nach 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  in Benzol wird NMR-spektroskopisch ein einziges Aminobutadienderivat gefunden, dem wir die Struktur des (3*E*,5*Z*)-6-Amino-6-(4-cyanphenyl)-1,1-diphenyl-3,5-hexadien-1-ols (*Z*)-**5c** zuschreiben.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ( $[\text{D}_6]$ Benzol) kann im Gleichgewicht bei diesem Sy-

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Verbindungen 3–8.

<b>3a</b> : 560 mg (72%), Schmp. $101^\circ\text{C}$ (Zers., DSC); korrekte Analyse (C,H,N); IR(KBr): $\tilde{\nu} = 1654 (\text{C}=\text{N}), 1640 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz, 300 K, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.64\text{--}7.11$ (mehrere m, 14H, arom.), 6.06, 5.69 (s, je 5H, Cp), 5.28 (m, 2H, 6-H, 7-H), 3.48, 3.13, 2.98, 2.74 (m, je 1H, $\text{CH}_2$ ), 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz, 300 K, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 167.6, 139.3, 137.0 (\text{C}), 131.8, 130.2, 129.3, 128.5, 128.0, 127.5, 127.1, 110.4 (\text{CH}_2), 86.3 (\text{C}), 47.7, 39.4 (\text{CH}_2), 21.3 (\text{CH}_3)$
<b>3b</b> : 430 mg (68%), Schmp. $108^\circ\text{C}$ (Zers., DSC); korrekte Analyse (C,H,N); IR(KBr): $\tilde{\nu} = 1653 (\text{C}=\text{N}) \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.69\text{--}7.10$ (m, 15H, arom.), 6.09, 5.68 (s, je 5H, Cp), 5.28 (m, 2H, 6-H, 7-H), 3.36, 3.06, 2.85, 2.66 (m, je 1H, $\text{CH}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 167.6, 139.3, 131.8, 130.3, 129.4, 128.6, 128.3, 127.1, 126.8, 110.5, 110.4 (\text{CH}), 86.3 (\text{C}), 47.8, 39.5 (\text{CH}_2)$
<b>3c</b> : wurde nur im Gemisch mit Terephthalsäuredinitril (ca. 30%) und dem Bisaddukt (ca. 10%) erhalten; IR(KBr): $\tilde{\nu} = 2229 (\text{C}\equiv\text{N}), 1654 (\text{C}=\text{N}) \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.40\text{--}7.15$ (m, 14H, arom.), 6.10, 5.62 (s, je 5H, Cp), 5.19 (m, 2H, 6-H, 7-H), 3.12, 2.68 (m, je 2H, $\text{CH}_2$ ). (Das 2:1-Addukt aus <b>2a</b> und Terephthalsäuredinitril zeigt Cp-Signale bei $\delta = 6.09$ und 5.72); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 165.6 (\text{C9}), 141.5 (\text{ipso-C, Ph}), 132.3, 132.0, 131.1, 130.6, 127.0, 126.8 (\text{C6, C7, CPh}), 119.0 (\text{CN}), 112.9 (\text{ipso-C, Ph}), 110.6 (\text{Cp}), 86.5 (\text{C4}), 47.5, 39.4 (\text{C8, C5})$
<b>3d</b> : 570 mg (72%) violette Kristalle, Schmp. $101^\circ\text{C}$ (Zers., DSC); korrekte Analyse (C,H,N); IR(KBr): $\tilde{\nu} = 2220 (\text{C}\equiv\text{N}), 1660 (\text{C}=\text{N}), 1635 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.39\text{--}7.08$ (m, 10H, arom.), 6.23, 5.17 (AX, $^3J = 16.4 \text{ Hz}$ , 2H, $\text{CH}=\text{CHCN}$ ), 5.85, 5.52 (br. s, je 5H, Cp), 5.03 (m, 2H, olef.), 3.02 (m, 1H), 2.61 (m, 2H), 2.38 (m, 1H, $\text{CH}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 164.4 (\text{C}), 147.1, 131.1, 129.9, 127.9, 126.9 (\text{CH}), 118.3 (\text{C}), 110.7, 101.0 (\text{Cp}), 86.7 (\text{C}), 47.3 (\text{CH}_2), 40.7 (\text{CH}_2), 1 \text{ ipso-C nicht beobachtet}$
<b>4b</b> : $^1\text{H}$ -NMR (im Gemisch mit den Enaminen, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 9.61$ (s, 1H, =NH), 7.52–6.91 (m, 15H, arom.), 2.8 (m, 4H, $\text{CH}_2$ ), OH nicht beobachtet
<b>4c</b> : $^1\text{H}$ -NMR (im Gemisch mit dem zweiten Imin-Isomer <b>4c'</b> und Terephthalsäuredinitril, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 9.78$ (s, 1H, =NH) <b>4c'</b> : 9.43]. 7.52–6.94 (m, 14H, arom.), 5.34, 5.07 (m, je 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ ), 2.82, 2.48 (m, je 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.22 (s, 1H, OH)
<b>4d</b> : wurde nur spektroskopisch charakterisiert, 2 Isomere; IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3444, 3376, 3236 (\text{OH, NH}), 2229, 2228 (\text{C}\equiv\text{N}), 1644 (\text{C}=\text{N}) \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , nur ein Isomer beobachtet): $\delta = 9.76$ (s, 1H, =NH), 7.44–7.16 (m, 10H, arom.), 6.93, 5.94 ( $^3J = 16.8 \text{ Hz}$ , 2H, $\text{CH}=\text{CHCN}$ ), 5.43 (m, 2H, olef.), 3.10, 2.95 (m, je 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.39 (m, 1H, OH); in $[\text{D}_6]$ Benzol wurden zwei Isomere im Verhältnis 3:2 beobachtet ( $\delta(\text{=NH}) = 9.77, 8.93$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 172.3 (\text{C}), 149.5 (\text{CH}), 146.2 (\text{C}), 133.8, 128.3, 127.2, 126.0, 125.2 (\text{CH}), 121.0 (\text{C}), 105.2 (\text{CH}), 45.5, 39.5 (\text{CH}_2)$ , quartäres C unter Solvenssignal

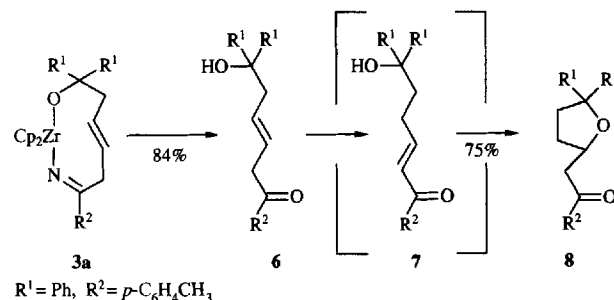
stem kein Ketimin mehr nachgewiesen werden. Ganz ähnlich verläuft die Reaktion von **2a** mit Fumarsäuredinitril. Bei der Umsetzung im äquimolaren Verhältnis wird sauber das metallorganische 1:1-Addukt **3d** gebildet. Nachfolgende Hydrolyse liefert unter kinetischer Kontrolle ein 3:2-Gemisch der Ketimine (*E*)-**4d** und (*Z*)-**4d**, aus dem sich unter Gleichgewichtsbedingungen als einziges Produkt das funktionalisierte Aminohexatrien (2*E*,4*Z*,6*E*)-4-Amino-9-hydroxy-9,9-diphenyl-2,4,6-nonatriennitril (*Z*)-**5d** bildet.

Es lassen sich auch aliphatische Ketone (Cyclopentanon **2b**, Aceton **2c**) als Bausteine bei dieser Templatsynthese verwenden (siehe Tabelle 1, **5f–h**). Wie erwartet<sup>[4]</sup> ist das primäre Enamin auch mit einem aliphatischen Substituenten in  $\alpha$ -Stellung unter Gleichgewichtsbedingungen energetisch günstiger als das Imin-Tautomer (**5g**). Auch in diesem Fall entsteht unter kinetischer Kontrolle zunächst das Imin.

Diese Experimente haben gezeigt, daß die thermochemische Konjugationsenergie einer zusätzlichen C-C-Doppelbindung ausreicht, um einfache konjugierte primäre Enamine unter Gleichgewichtsbedingungen energetisch deutlich gegenüber ihren Ketimin-Tautomeren zu begünstigen. Auf diese Weise sind 1-Aminobutadiene und verwandte Verbindungen unter thermodynamischer Reaktionskontrolle zugänglich geworden. Wir haben begonnen, auf dieser Basis einfache neue Zugänge zu diesen interessanten Synthesebausteinen und präparativen Anwendungen für sie zu entwickeln<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 8. Oktober,  
veränderte Fassung am 6. Dezember 1993 [Z 6402]

- [7] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300; G. Erker, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *ibid.* **1982**, *115*, 3311; H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuma, K. Lee, A. Nakamura, *Organometallics* **1982**, *1*, 388; G. Erker, K. Engel, C. Sarter in *Organometallic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 32.
- [8] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 494.
- [9] *trans*-Cyclononen hat eine Racemisierungsbarriere  $\Delta G_{\text{rot}}^{\ddagger}$  (263 K) von ca. 19 kcal mol<sup>-1</sup>: A. C. Cope, K. Banholzer, H. Keller, B. A. Pawson, J. J. Wang, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3644.
- [10] Dagegen liefert die Hydrolyse von **3a** mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20°C, 1 d) das Keton **6**. Behandlung von **3a** mit 2 N HCl in THF (20°C, 3 d) wiederum führt zum Tetrahydrofuran-Derivat **8**, das auch aus **6** mit HCl erhalten wird (siehe Tabelle 1). Wir nehmen an, daß dabei das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **7** als in situ gebildete Zwischenstufe auftritt.



- [1] H. Ahlbrecht, F. Kröhnke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *701*, 126; H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4421; H. Ahlbrecht, S. Fischer, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2837; H. Ahlbrecht, G. Rauchsvalbe, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4897; H. Ahlbrecht, G. Papke, *ibid.* **1972**, 4443; *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2571; H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk, R. D. Kalas, *ibid.* **1972**, *28*, 5481; H. Ahlbrecht, S. Fischer, *ibid.* **1973**, *29*, 659; H. Ahlbrecht, J. Blecher, H. Hanisch, G. Papke, M. T. Reiner, *ibid.* **1973**, *29*, 3079; H. Ahlbrecht, W. Funk, M. T. Reiner, *ibid.* **1976**, *32*, 479; H. Ahlbrecht, R.-D. Kalas, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, *102*, zit. Lit.; siehe auch L. Duhamel, P. Duhamel, J.-C. Legal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 3230; J. P. Picard, J. M. Aizpurua, A. Elynsufi, P. Kowalski, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 13. Das  $\text{ArCH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{R}/\text{ArCH}_2\text{C}(\text{=NH})\text{R}$ -Verhältnis ist nach diesen Arbeiten solvensabhängig; die Enamin-Komponente wird durch polare Lösungsmittel stabilisiert.
- [2] Synthesen einfacher primärer Enamine unter kinetischer Kontrolle: a) J.-L. Ripoll, H. Lebrun, A. Thuillier, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2497; b) Y. Vallee, J.-L. Ripoll, D. Maume, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1988**, *14*, 171.
- [3] P. L. Pickard, D. J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 876; P. L. Pickard, G. W. Polly, *ibid.* **1954**, *76*, 5169; R. A. Clark, D. C. Parker, *ibid.* **1970**, *92*, 7257; C. Shin, M. Masaki, M. Onta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1657; P. Ollinger, W. Remp, H. Junek, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 346; M. Pfau, C. Ribiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2584; J.-M. Brocas, B. de Jeso, J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 217; B. de Jeso, J.-C. Pommier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 565; Y. Ohtsuka, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3231; P. L. Compagnon, F. Gasquez, T. Kimmy, *Synthesis* **1986**, 948; A. Sevin, D. Masure, C. Giessner-Pretre, M. Pfau, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 552; P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1708; Rechnung: B. J. Smith, L. Radom, *ibid.* **1992**, *114*, 36; Übersicht: B. A. Shainyan, A. N. Mirkova, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1979**, *48*, 107.
- [4] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499, zit. Lit.
- [5] Syntheseprinzip und Beispiele: H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120; H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 723; H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, J. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, *8*, 1139; G. Erker, F. Sosna, P. Betz, S. Werner, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 564; G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 450; G. Erker, F. Sosna, R. Noe, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 821; G. Erker, F. Sosna, R. Zwettler, C. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 16; G. Erker, F. Sosna, *Organometallics* **1990**, *9*, 1949; G. Erker, F. Sosna, R. Pfaff, R. Noe, C. Sarter, A. Kraft, C. Krüger, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 99; G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3559.
- [6] G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, M. Nolte, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1669; G. Erker, R. Pfaff, *Organometallics* **1993**, *12*, 1921; G. Erker, R. Pfaff, D. Kowalski, E.-U. Würthwein, C. Krüger, R. Goddard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6771.

## Synthese eines verzweigten Heptasaccharids durch regioselektive Glycosylierungen\*\*

Carlo Unverzagt\*

Die Oligosaccharide von Glycoproteinen und Glycolipiden werden zunehmend als Träger biologischer Information erkannt<sup>[1]</sup>; von besonderem Interesse sind dabei die Phänomene der zellulären Erkennung. Allerdings stehen die Untersuchungen über die Funktion der einzelnen Oligosaccharide von Glycoproteinen erst am Anfang. Es wurde gefunden, daß der Verzweigungsgrad der an Asparagin gebundenen Kohlenhydrate (*N*-Glycane) von rekombinantem Erythropoietin einen großen Einfluß auf dessen Wirksamkeit und Stabilität hat<sup>[2]</sup>. In Krebszellen korreliert das Auftreten einer zusätzlichen  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-Verzweigung der *N*-Glycane mit der Fähigkeit zur Bildung von Metastasen<sup>[3]</sup>. Um die Funktionen von *N*-Glycanen in Peptiden und Proteinen genauer untersuchen zu können, werden Modellverbindungen wie das Undecasaccharid-asparagin **1** in ausrei-

\*] Dr. C. Unverzagt  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85748-Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3210

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Leonhard-Lorenz-Stiftung und der Hoechst AG gefördert und beim siebten Europäischen Kohlenhydratsymposium 1993 in Krakau (Polen) vorgestellt. Prof. Dr. Horst Kessler danke ich für seine großzügige Unterstützung.