

Sterischer Verlauf der Substitution am Cyclopropangerüst durch Cobal(I)oxim Synthese und Charakterisierung von Cyclopropylcobaloximen

Jürgen Schäffler, Bertold Deppisch und János Rétey*

Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie
und Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 30. Oktober 1981

7,7-Dibromdibenzo[*b,d*]norcaradien (**1**) sowie *exo*- und *endo*-7-Bromdibenzo[*b,d*]norcaradien (**2a** und **b**) wurden synthetisiert und mit Cobal(I)oxim umgesetzt. Aus **1** erhielt man (7-Bromdibenzo[*b,d*]norcaradien-7-yl)(pyridin)cobaloxim (**5**) neben (Dibenzo[*b,d*]norcaradien-7-yl)(pyridin)cobaloxim (**6**) und (Dibenzo[*a,c*]cycloheptatrien-6-yl)(pyridin)cobaloxim (**4**), während aus **2a** als einziges Alkylcobaloxim **6** gebildet wurde. **2b** war unter denselben Reaktionsbedingungen inert. **4–6** wurden durch Röntgenstrukturanalyse und Spektren charakterisiert. Die Substitution an **2a** erfolgte unter Retention, die analoge Substitution an den beiden enantiomeren 1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropanen (**8a** und **b**) dagegen unter Racemisierung. Dies zeigt, daß die im ersten Fall beobachtete Retention lediglich sterischen Effekten zuzuschreiben ist und in beiden Fällen eine freie Cyclopropyl-Radikal-Zwischenstufe auftritt.

Steric Course of the Substitution at the Cyclopropane Skeleton by Cobal(I)oxime. Synthesis and Characterisation of Cyclopropylcobaloximes

7,7-Dibromodibenzo[*b,d*]norcaradiene (**1**) as well as *exo*- and *endo*-7-bromodibenzo[*b,d*]norcaradiene (**2a** and **b**) were synthesized and reacted with cobal(I)oxime. (7-Bromodibenzo[*b,d*]norcaradien-7-yl)(pyridine)cobaloxime (**5**) was formed from **1** beside some (dibenzo[*b,d*]norcaradien-7-yl)(pyridine)cobaloxime (**6**) and (dibenzo[*a,c*]cycloheptatrien-6-yl)(pyridine)cobaloxime (**4**), whereas the reaction of **2a** yielded **6** as the sole alkylcobaloxime. Under the same conditions **2b** was inert. **4–6** were characterized by X-ray crystallography and spectroscopic methods. The substitution in **2a** took place with retention, whereas the analogous substitution in the two enantiomeric 1-bromo-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropanes (**8a** and **b**) occurred with racemisation. This shows that the observed retention was caused merely by steric effects and that cyclopropyl radical intermediates occurred in both cases.

Substitutionsreaktionen an Cyclopropanen sind von präparativem^{1–3)} und theoretischem^{4–8)} Interesse. Eine S_N2-Substitution unter Inversion ist am Cyclopropangerüst aus geometrischen Gründen erschwert und bis jetzt nur in einem besonderen intramolekularen Fall beobachtet worden²⁾.

Es war naheliegend, eine solche Substitution unter Anwendung eines „Supernucleophils“ wie Cobal(I)oxim zu versuchen. Bei Substitutionen mit Cobal(I)oxim am Cyclohexan-Gerüst⁹⁾ oder mit Cobal(I)oxim und Cobal(I)amin an einem primären C-Atom^{10–13)} wurde vorwiegend Inversion der Konfiguration festgestellt, was einen

klassischen S_N2 -Mechanismus zu stützen schien. Ein erster Versuch¹⁴⁾, den sterischen Verlauf einer Substitution am Cyclopropanring durch Cobal(I)oxim aufzuklären, führte zu keiner eindeutigen Aussage. Neuerdings scheinen Resultate nicht-stereochemischer Natur^{15,16)} gegen einen klassischen S_N2 -Mechanismus zu sprechen. Wir berichten hier über Ergebnisse, welche einen S_N2 -Mechanismus für die Substitutionen durch Cobal(I)oxim am Cyclopropan eindeutig widerlegen. Ein Teilaspekt unserer Arbeit ist bereits als Kurzmitteilung erschienen¹⁷⁾.

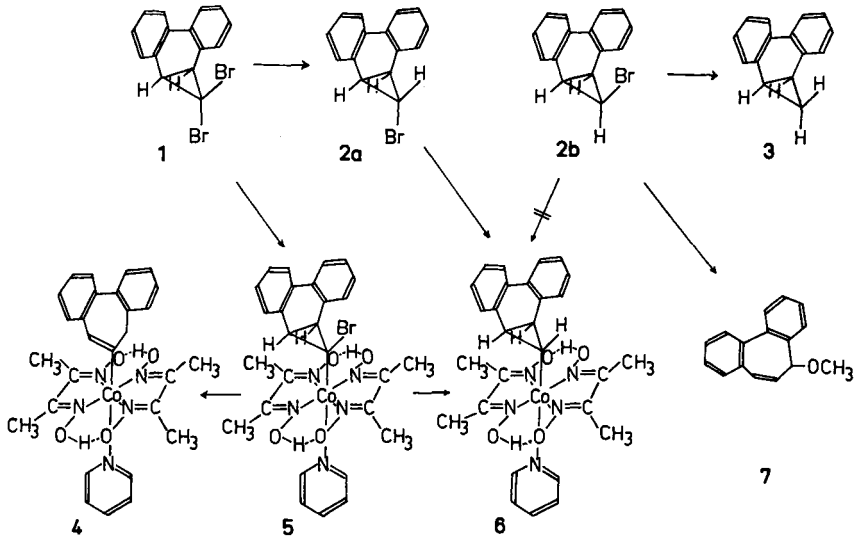
1. Synthese der benötigten Cyclopropylbromide

7,7-Dibromdibenzo[*b,d*]norcaradien (**1**) wurde durch Reaktion von Phenanthren mit Dibromcarben mit 13% Ausbeute erhalten. Das entsprechende Dichlorderivat war bereits bekannt¹⁸⁾. Reduktion von **1** mit Lithiumalanat gab das reine *endo*-7-Bromdibenzo[*b,d*]norcaradien (**2b**) mit 20% Ausbeute neben einem Gemisch des *exo*-7-Bromisomeren **2a** (9%) und Dibenzo[*b,d*]norcaradien (**3**) (24%). **2a** und **3** wurden aus **1** auch durch Reduktion mit Tri-*n*-butylzinnhydrid hergestellt, jedoch in geringen Ausbeuten (6 bzw. 2%). Für die Herstellung von **2a** erwies sich die Reduktion von **1** mit Natriumborarat in Gegenwart eines Cobaltsalzes am geeignetsten. Ausbeuten: **2a** 8% und **2b** 32%. Elementaranalysen, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren waren mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Entscheidend für die Konfigurationszuordnung war der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **2a** und **b**. Das Signal des einzelnen Methinprotons von **2b** erscheint bei $\delta = 3.71$ ($J = 8$ Hz), das entsprechende Signal von **2a** bei $\delta = 2.32$ ($J = 3$ Hz). Sowohl die starke anisotrope Verschiebung durch die flankierenden Benzolringe als auch die kleinere Kopplungskonstante führten zum Schluß, daß **2a** die *exo*-Konfiguration besitzt. Die Cyclopropanprotonen von Dibenzo[*b,d*]norcaradien (**3**) wurden bereits früher analog zugeordnet¹⁹⁾. (+)-(*S*)- und (-)-(*R*)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (**8a** und **b**) wurden nach der Methode von Walborsky et al.²⁰⁾ hergestellt.

2. Umsetzung der Dibenzo[*b,d*]norcaradienylbromide mit Cobal(I)oxim

Cobal(I)oxim wurde *in situ* aus den Komponenten in Gegenwart von Natriumborarat hergestellt und mit den Dibenzo[*b,d*]norcaradienylbromiden **1**, **2a** und **2b** zur Reaktion gebracht. Das *endo*-Bromid **2b** mit einer für den Rückseitenangriff günstigen Geometrie war inert oder wurde nach längerer Reaktionszeit zum Teil zu **3** reduziert, zum Teil erlitt es Methanolyse unter Ringerweiterung zu **7**. Dies weist im Einklang mit früheren Erfahrungen auf eine erschwerte S_N2 -Substitution am Cyclopropanring hin. Im Gegensatz dazu reagierte das *exo*-Bromid **2a** relativ schnell unter Bildung des Cyclopropyl-Cobalt-Derivates **6** und des Reduktionsproduktes **3**. **6** erhielt man auch bei der Umsetzung von **1** mit Cobal(I)oxim neben (7-Bromdibenzo[*b,d*]norcaradien-7-yl)(pyridin)cobaloxim (**5**) und (Dibenzo[*a,c*]cycloheptatrien-6-yl)(pyridin)cobaloxim (**4**). Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wurde aus **1** praktisch nur **5** (Ausbeute an kristallinem Produkt 41%) erhalten. Reines **5** wurde von Cobal(I)oxim glatt ohne Bruch der Cobalt-Kohlenstoffbindung²¹⁾ zu **6** und **4** reduziert. Die Reduktion mit Natriumborarat unter vergleichbaren Bedingungen, jedoch ohne Zusatz von Cobal(I)oxim, verlief weniger glatt und führte zu einer Mischung von Ausgangsmaterial **5**, reduzierten Komplexen **4** und **6** und Dibenzo[*b,d*]norcaradien (**3**).



Die alkylierten Cobaloxime waren orangefarbene Kristalle mit charakteristischen Maxima bei etwa 420–440 nm in ihren UV/VIS-Spektren.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6**¹⁷⁾ ist nur mit der *exo*-Konfiguration vereinbar. Entscheidend waren wieder die starke anisotrope Verschiebung des Signals für das einzelne Methinproton ($\delta = 0.70$) und dessen kleine Kopplungskonstante ($J = 4.5$ Hz) mit den beiden benzyllischen Protonen. Diese Zuordnung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Auch für **5** wurde durch Röntgenstrukturanalyse die *exo*-Konfiguration gefunden (siehe unten).

3. Röntgenstrukturanalyse von 4–6

6 kristallisiert aus Aceton/Wasser in der Raumgruppe Cc mit den Gitterkonstanten $a = 3192.8$ (6), $b = 1433.9$ (3), $c = 1259.3$ (3) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112.30$ (2) $^\circ$. Es befinden sich 8 Moleküle in der Elementarzelle ($d_{\text{ber}} = 1.39$ g/cm³, $d_{\text{exp}} = 1.39$ (1) g/cm³).

5 liefert aus Methanol/Methylenchlorid Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 1581.4$ (3), $b = 987.7$ (2), $c = 1986.6$ (4) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108.63$ (3) $^\circ$. Neben 4 Molekülen von **5** werden 4 Moleküle Methanol pro Elementarzelle eingebaut, dies ergibt eine berechnete Dichte von $d_{\text{ber}} = 1.51$ g/cm³, die der experimentell bestimmten Dichte von 1.52 (1) g/cm³ entspricht.

4 kristallisiert aus Methanol/Methylenchlorid in der Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 828.9$ (3), $b = 1845.5$ (6), $c = 919.2$ (3) pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.32$ (3) $^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich 2 Moleküle von **4** und 2 Moleküle Methanol ($d_{\text{ber}} = 1.40$ g/cm³, $d_{\text{exp}} = 1.39$ (1) g/cm³).

Die Lagen der Schweratome (Co und Br) wurden Patterson-Synthesen entnommen, nachfolgend gerechnete Fourier-Synthesen lieferten die Lagen der übrigen Nichtwasserstoffatome. Die Wasserstoffatome (ausgenommen die Methylwasserstoffe) waren in Differenz-Fourier-Synthesen klar zu erkennen, wurden aber in die Verfeinerungen mit dem Block-Kaskade-Verfahren überwiegend auf berechneten Lagen eingegeben.

Die Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren, die Methylgruppen wurden als starre Gruppe verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wasserstoffbrückenbindungen (zwi-

schen O(1) und O(4) sowie O(2) und O(3)) und die H-Atome von C(10) und C(23) wurden bei den Strukturen **4** und **5** mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen.

Das Strukturmodell **6** mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit konnte zwar bis zu einem R -Wert von 0.04 verfeinert werden, jedoch ergab sich aufgrund der starken Korrelationen zwischen den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit nur eine sehr schlechte Konvergenz für die Atomlagen. Deshalb sind die sich ergebenden Bindungslängen und -winkel recht ungenau und werden im folgenden nicht weiter diskutiert. Die Konfiguration läßt sich jedoch eindeutig bestimmen.

Die Verfeinerung der Struktur **5** mit 2075 Reflexen ($I > 2.5 \sigma(I)$) führte auf einen gewichteten R -Wert von $R_w = 0.039$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$). Der Gütefaktor (goodness of fit) beträgt $G = 1.2^*$). Der endgültige R -Wert der Struktur **4** ergab sich zu $R_w = 0.043$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$, goodness of fit $G = 0.99$) für 1481 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)^*$). Ein Molekül Methanol befindet sich sowohl bei **5** als auch bei **4** statistisch ungeordnet in der asymmetrischen Einheit. Dies spiegelt sich in den hohen Temperaturfaktoren des in die Verfeinerung eingegebenen CH_3OH -Moleküls wider.

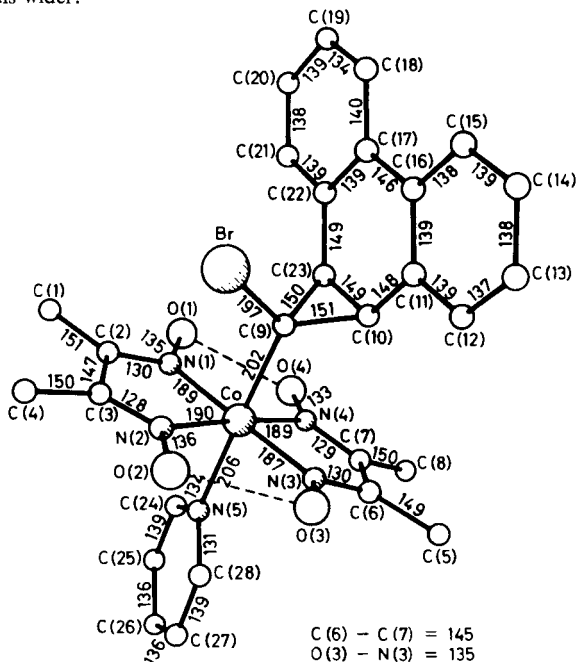


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Cyclopropylcobaloxims **5**. Angabe der Bindungslängen in pm

Die Abb. 1 und 2 zeigen in perspektivischer Darstellung die Konfiguration der Moleküle **5** und **4** mit den Bindungsabständen der Nichtwasserstoffatome. Die Standardabweichungen der Bindungslängen betragen im Mittel 1 pm. Die Moleküle von **6** haben die gleiche *exo*-Konfiguration.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie · Physik · Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50145, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Cyclopropanring von **5** ist nahezu gleichseitig, mit einer mittleren Bindungslänge von 150 pm. Die Bindungswinkel an C(9) betragen: $\text{Co}-\text{C}(9)-\text{C}(10) = 120.3 (5)^\circ$, $\text{Co}-\text{C}(9)-\text{C}(23) = 123.1 (5)^\circ$, $\text{Co}-\text{C}(9)-\text{Br} = 115.3 (4)^\circ$, $\text{Br}-\text{C}(9)-\text{C}(10) = 113.9 (4)^\circ$, $\text{Br}-\text{C}(9)-\text{C}(23) = 113.3 (4)^\circ$, $\text{C}(10)-\text{C}(9)-\text{C}(23) = 59.4 (6)^\circ$.

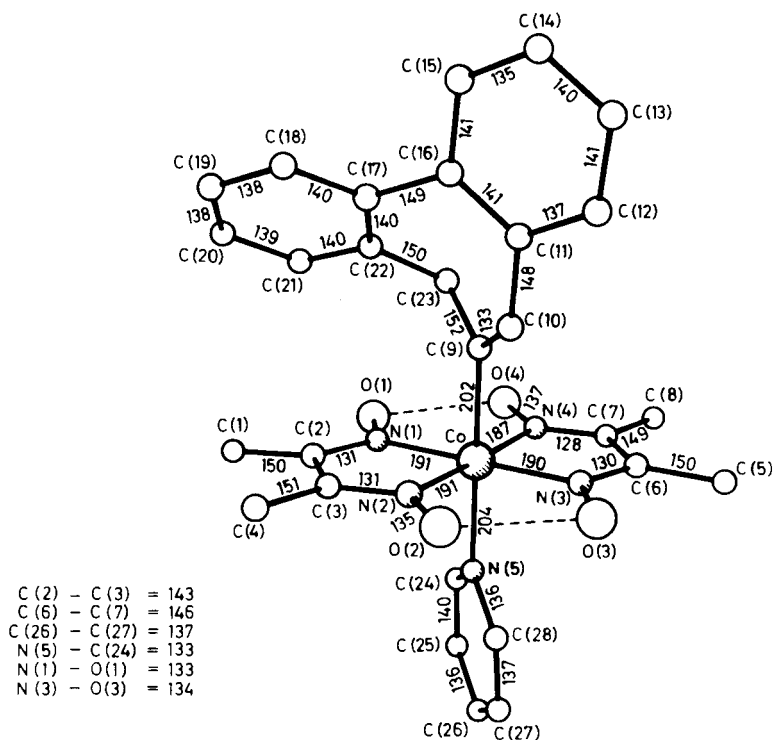


Abb. 2. Perspektivische Darstellung des Cycloheptatrienylcobaloxims **4**. Angabe der Bindungslängen in pm

Flohr, Pannhorst und Rétey²²⁾ fanden in einem überbrückten Cobaloxim am zu C(9) analogen C-Atom einen sehr großen $\text{Co}-\text{C}-\text{C}$ -Bindungswinkel von $128.5 (3)^\circ$. Eine ähnlich starke Aufweitung der $\text{Co}-\text{C}(9)-\text{C}$ -Winkel ist in **5** nicht zu beobachten. Der Winkel zwischen der $\text{Co}-\text{C}(9)$ -Bindung und der Normalen auf dem Dreiring beträgt 142.7° gegenüber 144.7° im regulären Tetraeder. Die Kohlenstoffatome des Sechsringsystems C(10) bis C(23) liegen fast in einer Ebene mit einer mittleren Abweichung von 1.6 pm von der Ebene. Die Normale dieses Sechsringsystems ist um 63.7° gegenüber der Normalen des Cyclopropanrings geneigt. Die $\text{Co}-\text{C}(9)$ -Bindung ist geringfügig um 2.8° gegenüber der Normalen der Äquatorialebene gekippt, ebenso die $\text{Co}-\text{N}(5)$ -Bindung mit 2.3° . Der Winkel $\text{C}(9)-\text{Co}-\text{N}(5)$ beträgt $176.9 (3)^\circ$. Die wasserstoffüberbrückten Sauerstoffatome der Äquatorialebene haben einen Abstand $\text{O}(1)-\text{O}(4) = 254 \text{ pm}$ und $\text{O}(2)-\text{O}(3) = 249 \text{ pm}$.

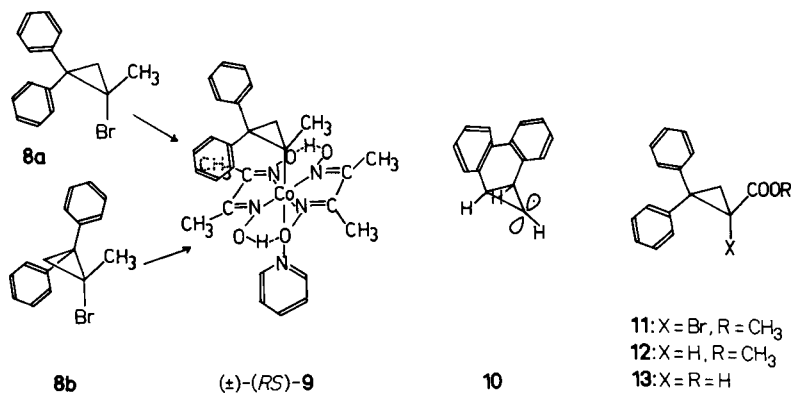
In Struktur **4** ist die Doppelbindung eindeutig zwischen C(9) und C(10) (133 pm) lokalisiert, daher wird C(23) tetraedrisch gebunden. Diese Geometrie bewirkt eine

Verdrehung der beiden Sechsringe um 45.5° gegeneinander. Die Bindungswinkel an C(9) betragen: $\text{Co}-\text{C}(9)-\text{C}(10) = 122.3 (6)^\circ$, $\text{Co}-\text{C}(9)-\text{C}(23) = 119.8 (6)^\circ$, $\text{C}(10)-\text{C}(9)-\text{C}(23) = 117.9 (6)^\circ$.

Der Winkel $\text{C}(9)-\text{C}(10)-\text{C}(11) = 128.9 (7)^\circ$ ist stark aufgeweitet. Die übrigen Bindungsverhältnisse entsprechen denen in Verbindung 5.

4. Umsetzung der Enantiomeren von 1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (**8a**, **b**) mit Cobal(I)oxim zu einem racemischen Cyclopropylcobaloxim

Die Umsetzung von (+)-(*S*)- und (-)-(*R*)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (**8a** und **b**) mit Cobal(I)oxim gab mit 13 bzw. 17% Ausbeute orangefarbenes kristallines (\pm)-(1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropyl)(pyridin)cobaloxim (**9**), das durch UV/VIS- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert wurde. Erwartungsgemäß geben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Dimethylglyoxim-Reste zu zwei Singulets Anlaß, da wegen des Asymmetriezentrums im axialen Liganden ihre zwei Methylgruppen diastereotop sind. In Abweichung von den Angaben in einer früheren Veröffentlichung¹⁴⁾ gab der in dieser Arbeit erhaltene Komplex **9** optisch durchlässige Lösungen. CD-Messungen in Acetonitril bis zu 350 nm hinunter zeigten jedoch, daß **9** optisch inaktiv²³⁾ ist, unabhängig davon, ob es aus **8a** oder aus **8b** gebildet worden war. Die Substitution der Cyclopropylbromide **8a** und **b** erfolgt daher unter Racemisierung. Damit ist die früher¹⁴⁾ offengebliebene Frage eindeutig beantwortet.



Diskussion

Um den sterischen Verlauf und Mechanismus der Substitution durch Cobal(I)oxim am Cyclopropangerüst zu untersuchen, wurden Cyclopropylbromide von verschiedener Geometrie eingesetzt. Würde die Substitution nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus erfolgen, wäre von den beiden achiralen Cyclopropylbromiden **2b** mit seiner sterisch ungehinderten Rückseite ein besseres Substrat als **2a** mit seiner stark gehinderten Rückseite. Im Experiment verhielten sich **2a** und **b** jedoch umgekehrt, d. h. **2a** gab das Substitutionsprodukt **6**, während sich **2b** nicht substituieren ließ. Die beobachtete Retention bei der Substitution von **2a** schließt einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus aus. Der in letzter Zeit von

verschiedenen Autoren¹⁴⁻¹⁷⁾ diskutierte Radikalmechanismus beinhaltet folgende Schritte: 1) Einelektronentransfer vom Cobalt(I) auf das gebundene Bromatom, 2) Entstehung des Cyclopropyl-Radikals unter Eliminierung eines Bromid-Ions, und 3) Rekombination des Cyclopropyl-Radikals mit dem paramagnetischen Cobalt(II). Wäre dabei ein freies, schnell invertierendes Cyclopropyl-Radikal²⁴⁾ Zwischenprodukt, könnte die Rekombination theoretisch von beiden Seiten des radikalischen Zentrums stattfinden. Radikal **10** besitzt jedoch zwei diastereotope Seiten, und da die eine Seite durch die Phenanthren-Flanke blockiert ist, entsteht nur das Produkt der retentiven Substitution, nämlich **6**.

Um diese Aussage zu überprüfen, wurde ein Substrat gewählt, aus dem ein Cyclopropyl-Radikal mit geometrisch identischen (z. B. enantiotopen) Seiten gebildet wird. Die bereits bekannten²⁰⁾ Enantiomeren von 1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (**8a** und **b**) entsprechen diesem Kriterium. Ihre Umsetzung mit Cobal(I)oxim führte zum erwarteten Cyclopropylcobaloxim unter Racemisierung. Damit wird die Zwischenprodukt-Natur des freien Cyclopropyl-Radikals weiter untermauert.

Ein weiteres Substrat, in welchem die S_N2-Substitution begünstigt sein könnte, ist 1-Brom-1-methoxycarbonyl-2,2-diphenylcyclopropan (**11**), das als Zwischenprodukt bei der Synthese von **8a** und **8b** anfällt. Umsetzung von **11** mit Cobal(I)oxim ergab jedoch kein Cyclopropylcobaloxim, sondern bewirkte eine reduktive Entfernung des Bromatoms in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Entstehung solcher enthalogener Cyclopropane (s. auch Umsetzungen von **1**, **2a** und **b**) läßt sich am plausibelsten durch die Konkurrenz eines Wasserstoffdonators (Lösungsmittel, Natriumborant?) und des Cobalt(II) um die Cyclopropyl-Radikal-Zwischenstufe erklären.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zur Bildung von **5** und **6** die Ringerweiterungen **5** → **4** und **2b** → **7** nicht radikalisch, sondern ionisch verlaufen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell unterstützt. J. Sch. dankt derselben Institution zusätzlich für ein Doktorandenstipendium. Herrn Professor Dr. G. Snatzke (Universität Bochum) danken wir für die CD-Messungen an Substanz **9**.

Experimenteller Teil

Schmp.: Glaskapillare im Apparat nach Tottoli, nicht korrigiert. – UV/VIS: Varian-Carry 14, Unicam SP 1800. – IR: Beckman IR-8. – ¹H-NMR: Bruker WH-90; TMS (0.0 ppm) als interner Standard. – MS (70 eV): Varian-MAT-CH-5. – CD: Dichrograph MARK III, Jobin-Yvon, [α]_D-Werte: Perkin-Elmer 141 Polarimeter. – Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel GF-254-Fertigplatten von Merck, SIL G-25-UV₂₅₄-Fertigplatten von Machery-Nagel für analytische Zwecke, SIL, G-100-UV₂₅₄-Fertigplatten von Machery-Nagel für präparative Zwecke, Plattengröße 20 × 20 cm. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0.05–0.2 mm (Merck).

1,1-Dibrom-1a,9b-dihydro-1H-cyclopropa[l]phenanthren (7,7-Dibromdibenzo[b,d]norcaradien) (**1**): 10 g (0.26 mol) Kalium wurden unter Stickstoff in kleinen Stücken zu 250 ml *tert*-Butylalkohol (über Calciumhydrid dest.) gegeben. Nachdem sich der größte Teil des Kaliums gelöst hatte, wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, dann der *tert*-Butylalkohol abdestilliert, bis sich Kristalle formten. Danach gab man drei Portionen 500 ml *n*-Heptan zu und destillierte, bis sich

am Kolonnenkopf eine Temperatur von 96.5 °C einstellte. Danach destillierte man unter Wasserstrahlvakuum bis zur Trockene weiter.

Zu dem trockenen Kalium-*tert*-butylat¹⁾ gab man 40 g (0.22 mol) Phenanthren, gelöst in 350 ml Benzol (über Natriumhydrid dest.). Die Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt, und unter Stickstoff wurden 55 g (0.22 mol) Bromoform zugetropft. Nach der Zugabe rührte man noch 1 h bei 0 °C und 0.5 h bei Raumtemp., goß dann auf 500 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Man engte die braune Lösung im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 200 ml ein, woraufhin sich nach einiger Zeit gelbliche, nadelförmige Kristalle bildeten. Diese wurden abgesaugt und mit *n*-Pentan gewaschen (6.74 g). Man engte die Mutterlauge nochmal etwas ein und ließ über Nacht stehen, woraufhin weitere 2.42 g Produkt auskristallisierten. Man wiederholte die Prozedur so lange, bis Phenanthren (plättchenförmige Kristalle) auskristallisierte. Die vereinigten Produktfraktionen wurden aus Methylenchlorid/*n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 10.26 g (29.3 mmol, 13%) farblose Nadeln vom Schmp. 126 °C. – IR (KBr): 1480 (w), 1440 (w) 785 (m), 740 (s), 750 (w), 700 (w) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.42 (s, 2H), 7.2–7.6 (m, 6H), 7.85–8.05 (m, 2H). – MS (70 eV, T_d 60 °C): u. a. *m/e* = 269 (100%), 270 (19.5), 271 (98), 272 (17.5), M⁺ 348/350/352 (2.5/5/2.5).

C₁₅H₁₀Br₂ (350.1) Ber. C 51.47 H 2.88 Gef. C 51.42 H 2.73

exo- und *endo*-1-Brom-1a,9b-dihydro-1H-cyclopropa[l]phenanthren (*exo*- und *endo*-7-Brom-dibenzo[b,d]norcaradien) (**2a** und **b**)

a) Zu 1.05 g (3.0 mmol) **1** in 120 ml Ether (frisch über Lithiumalanat dest.) gab man unter Stickstoff, unter Eiskühlung und Rühren 150 mg (4.0 mmol) Lithiumalanat. Danach wurde 42 h bei Raumtemp. gerührt. Ein DC zeigte nach dieser Zeit, daß die Umsetzung nicht vollständig war. Es wurden nochmals 112 mg (2.96 mmol) Lithiumalanat zugegeben. Nach 2 h war dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen. Das überschüssige Lithiumalanat wurde mit 5 ml Wasser zersetzt und der Niederschlag mit 100 ml 20proz. Kaliumnatriumtartrat-lösung aufgelöst. Man trennte die wäßrige Phase ab und extrahierte dreimal mit 20 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Abdestillieren der Lösungsmittel führte zu 710 mg farblosem kristallinem Produkt. Dieses wurde an 40 g Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) mit Tetrachlormethan als Laufmittel chromatographiert. Dabei blieben sehr viel brauner Rückstand am Start. Es konnten zwei Fraktionen erhalten werden:

I: 211.6 mg farbloses öliges Produkt, das im Kühlschrank kristallisierte, ³R_F = 0.47 (Merck Kieselgel GF 254, 0.25 mm Schichtdicke, *n*-Heptan).

II: 161.7 mg farblose Kristalle, Schmp. 103–104 °C, ³R_F = 0.16.

Durch die NMR-Spektren wurde Fraktion II als **2b**, Fraktion I als eine Mischung von **2a** und 1a,9b-Dihydro-1H-cyclopropa[l]phenanthren (**3**)¹⁹⁾ im Verhältnis 1:1.8 identifiziert. Fraktion I konnte auch dünnschichtchromatographisch nicht weiter aufgetrennt werden. Ausb. 161.7 mg **2b** (0.60 mmol, 20%), 211.6 mg **2a** plus **3** (0.28 mmol, 9% **2a**; 0.7 mmol, 24% **3** aus NMR-Spektrum ermittelt).

Eine aus Methylenchlorid umkristallisierte Probe von **2b** hatte den Schmp. 104–105 °C. – IR (KBr): 1485 (m), 1445 (m), 1275 (w), 1255 (m), 1240 (w), 1050 (w), 1020 (m), 995 (w), 950 (w), 915 (w), 880 (w), 770 (s), 730 (s) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (2H), 3.71 (1H), (AB₂-System, *J* = 8 Hz), 7.3–7.5 (m, 6H), 7.9–8.2 (m, 2H). – MS (70 eV, T_d 45 °C): u. a. *m/e* = 191 (100%), 192 (26.5), M⁺ 270/272 (1/1).

C₁₅H₁₁Br (271.2) Ber. C 66.44 H 4.09 Gef. C 66.65 H 4.03

b) 25) 1.01 g (2.9 mmol) **1** und 377 mg (0.88 mmol) Tri-*n*-butylzinnbromid wurden in 25 ml Methanol (p. a.) und 25 ml Tetrahydrofuran (THF) (über Calciumhydrid dest.) aufgelöst. Zu der mit

Stickstoff gesättigten Lösung wurden portionsweise 214 mg (5.63 mmol) Natriumborant gegeben, wobei sie sich erwärmte und starke Gasentwicklung auftrat. Man rührte über Nacht bei Raumtemp., wonach ein DC nur sehr wenig Umsatz anzeigte. Man gab nochmal 110 mg (2.89 mmol) Natriumborant in 3 ml 1 M methanolischer KOH-Lösung zu und kochte 2 h unter Rückfluß, wonach im DC kein Ausgangsmaterial mehr zu sehen war. Man gab eine Spatelspitze Oxalsäure und 30 ml Wasser zu, um überschüssiges Natriumborant zu zerstören und extrahierte mit insgesamt 100 ml Methylenchlorid. Trocknen der Extrakte über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ergab 855 mg Rohprodukt. Im NMR-Spektrum waren neben Tributylzinnbromid eine kleine Menge **2a** und ein Solvolyseprodukt (**7**, siehe unten) von **2b** zu sehen.

Das Rohprodukt wurde mit Tetrachlormethan an 20 g Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 59 mg einer Mischung von **2a** und **3** im Verhältnis von etwa 4:1 (aus NMR-Spektrum). Ausb. 0.060 mmol **3** (2%), 0.17 mmol **2a** (6%).

c) 1.06 g (3.03 mmol) **1**, 27.3 mg (0.11 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 60 mg (0.50 mmol) Dimethylglyoxim, 0.11 ml 1 N Pyridin-Lösung in Methanol und 12 ml (12 mmol) 1 N KOH-Lösung in Methanol wurden in 40 ml Methanol und 40 ml THF gelöst. Die Lösung wurde mit Stickstoff gesättigt, dann gab man 457 mg (12 mmol) Natriumborant zu und rührte 4 h bei Raumtemp. Wie ein DC zeigte, war nach dieser Zeit der Umsatz noch unvollständig. Man gab weitere 123.5 mg (3.3 mmol) Natriumborant zu und rührte noch 2 h, danach unterbrach man die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Aceton. Die Lösungsmittel wurden im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid suspendiert und über 5 g Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und an 20 g Kieselgel mit Tetrachlormethan als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt drei Fraktionen:

I: 67 mg (0.25 mmol) reines *exo*-Bromid **2a** (8%).

II: 26 mg (0.075 mmol) Ausgangsmaterial **1** (2.5%).

III: 264.5 mg (0.98 mmol) *endo*-Bromid **2b** (32%).

2a wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert, Schmp. 111–112 °C. – IR (KBr): 1480 (w), 1440 (m), 1210 (w), 1190 (m), 1160 (w), 1020 (w), 975 (m), 780 (m), 730 (s), 670 (w) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.32$ (t, $J = 3$ Hz, 1H), 2.90 (d, $J = 3$ Hz, 2H), 7.3–7.6 (m, 6H), 7.95–8.05 (m, 2H). – MS (70 eV, T_i 125 °C): u. a. $m/e = 191$ (100%), 192 (17), M^+ 270/272 (4/4).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}$ (271.2) Ber. C 66.44 H 4.09 Gef. C 66.83 H 4.07

Cobal(I)oximlösungen: Zur Herstellung einer Lösung von 1.0 mmol Cobal(I)oxim wurden in der mit Stickstoff oder Argon gespülten Apparatur 239 mg (1.0 mmol) Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat und 233 mg (2.0 mmol) Dimethylglyoxim in Methanol p. a. gelöst. Dazu wurden 2 ml 1 M methanolische KOH-Lösung und 1 ml 1 M methanolische Pyridin-Lösung gegeben. Die vorher leicht rosafarbene Lösung wurde bei der Zugabe dunkelbraun. Man entgaste durch mehrfaches Evakuieren mit einer Wasserstrahlpumpe und anschließende Belüftung mit Schutzgas, kühlte auf 0 °C ab und gab etwa 80 mg (2 mmol) Natriumborant (aus Diglyme umkristallisiert⁴⁹) in 1 ml 1 M KOH zu, falls in der Versuchsbeschreibung nichts anderes angegeben ist. Die Lösung färbte sich in etwa 1 h tief blauschwarz.

Aufarbeitung der Alkylierungsansätze: Man destillierte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, nahm den Rückstand in Methylenchlorid auf, filtrierte, engte wieder im Rotationsverdampfer ein und chromatographierte wie in der Versuchsbeschreibung angegeben.

(1a,9b-Dihydro-1H-cyclopropa[1]phenanthren-1-yl)(pyridin)cobaloxim [(Dibenzo[b,d]norcadien-7-yl)(pyridin)cobaloxim] (6**)**

a) Aus **2a** und Cobal(I)oxim: Zu einer Lösung von 0.244 mmol Cobal(I)oxim in 5 ml Methanol wurde eine Lösung von 66.1 mg (0.244 mmol) **2a** in 5 ml THF getropft. Man rührte 17 h bei

Raumtemp. und arbeitete auf. Chromatographie an 20 g Kieselgel mit Essigester als Laufmittel ergab eine Fraktion von 29.6 mg, die aus Ausgangsmaterial und wenig Cyclopropaphenanthren **3** bestand, und 8.5 mg **6** (0.015 mmol, 6%), Schmp. 220°C. – UV, nm (ϵ): 246 (46000), 313 (13500), 420 (900). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.70$ (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 1.67 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 2.2 (s, 12H), 7.0–7.4 (m), 7.65–7.9 (m), 8.6 (m).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{CoN}_5\text{O}_4$ (559.5) Ber. C 60.11 H 5.40 N 12.52 Gef. C 60.38 H 5.58 N 12.45

b) *Aus 1 und Cobal(I)oxim*: Zu einer Lösung von 4.0 mmol Cobal(I)oxim in 100 ml Methanol, gebildet durch Reduktion von 4.0 mmol Cobal(II)oxim mit 240 mg (6.3 mmol) Natriumboratan, wurden 1.40 g (4.0 mmol) **1** in 20 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dieser Zeit gab man weitere 200 mg (5.25 mmol) Natriumboratan zu der dunkelgrünen Lösung und rührte über Nacht bei Raumtemp. weiter, wonach die Farbe nach orangebraun umgeschlagen war. Aufarbeitung und Chromatographie an 20 g Kieselgel zunächst mit Methylenchlorid als Laufmittel ergab eine nicht cobalthaltige Fraktion von 374.7 mg (farblose Kristalle). Mit Essigester wurden 853.3 mg (38%) orangegelbe Cobaltkomplexe eluiert. Aus dieser Fraktion wurden durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol 208.4 mg (9%) nicht bromhaltige Komplexe erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Produkts zeigte neben den Signalen von **6** noch zwei breite Singulets bei $\delta = 1.88$ und 2.00, ein Singulett bei 6.42 und ein Multiplett bei 8.76. Das Produkt wurde ein weiteres Mal aus dem gleichen Lösungsmittelsystem umkristallisiert und in der Mutterlauge zur Röntgenstrukturanalyse gegeben. An einem Kristall aus der Mutterlauge wurde die Molekülstruktur von (5*H*-Dibenzo[*a,c*]cyclohepten-6-yl)(pyridin)cobaloxim [(Dibenzo[*a,c*]cycloheptatrien-6-yl)(pyridin)cobaloxim] (**4**) ermittelt. Die Kristalle von **6** waren nach nochmaligem Umkristallisieren frei von **4**. Verbindung **4** konnte nicht frei von **6** erhalten werden.

Umsetzung von **2b** mit Cobal(I)oxim

a) Zu einer Lösung von 0.25 mmol Cobal(I)oxim in Methanol tropfte man eine methanolische Lösung von 70 mg (0.26 mmol) **2b**. Die Lösung wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt, wonach sich die Farbe von schwarz nach rotbraun verändert hatte. Auf DC (Kieselgel, Essigester) konnte kein alkyliertes Produkt nachgewiesen werden. Aufarbeitung und Chromatographie des Rohprodukts an 10 g Kieselgel mit Essigester als Laufmittel ergaben 62.2 mg einer farblosen, kristallinen Substanz, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sie als unverändertes **2b** aufwies. Ausb. 62.2 mg (88%).

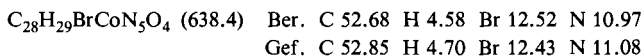
b) Eine Lösung von 0.97 mmol Cobal(II)oxim in 30 ml Methanol wurde mit 380 mg (10 mmol) Natriumboratan zur Cobalt(I)-Stufe reduziert. Zu dieser Reaktionsmischung tropfte man eine Lösung von 264 mg (0.97 mmol) **2b** in THF. Man rührte 6 d bei Raumtemp. und verfolgte die Reaktion dünnschichtchromatographisch. Es konnte kein alkylierter Komplex nachgewiesen werden. Die übliche Aufarbeitung ergab 220 mg eines braunen Öls, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale von Cyclopropaphenanthren **3** aufwies neben denen des Ringöffnungsprodukts 5-Methoxy-5*H*-dibenzocyclohepten (**7**) im Verhältnis von etwa 1 : 1. Das Rohprodukt wurde auf zwei Kieselgelplatten mit *n*-Hexan aufgetrennt. Man erhielt:

1. 48.7 mg (0.25 mmol) **3** (26%)

2. 80.1 mg (0.36 mmol) **7** (37%), farbloses Öl. Sdp. 110°C/10⁻³ Torr (Kugelrohr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.41$ (s, 3H), 4.25 (dd, $J_A = 4$, $J_B = 2$ Hz, 1H), 6.1 (dd, $J_X = 4$, $J_B = 10$ Hz, 1H), 6.5 (dd, $J_X = 2$, $J_A = 10$ Hz, 1H), 7.1–7.8 (m, 8H). – MS (70 eV, T_d 40°C): u. a. $m/e = 191$ (100%), 192 (34%); $M^+ 221/222/223$ (25/89/17).

(1-Brom-1*a*,9*b*-dihydro-1*H*-cyclopropa[*l*]phenanthren-1-yl)(pyridin)cobaloxim [(7-Bromdibenzo[*b,d*]norcaradien-7-yl)(pyridin)cobaloxim] (**5**): Zu einer Lösung von 4.08 mmol Cobal(I)oxim in 100 ml Methanol tropfte man bei 0°C 4.07 mmol Dibromid **1** in 20 ml THF. Nach dem Zutropfen wurde das Eisbad entfernt und 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dieser Zeit war die

Farbe der Lösung nach orange umgeschlagen, und orangefarbene Kristalle schieden sich ab. Man arbeitete auf wie üblich und filtrierte eine Methylenchlorid-Lösung des Rohprodukts über 20 g Kieselgel, wobei die Komplexe adsorbiert blieben und 543 mg einer Mischung von Ausgangsmaterial **1** und der Monobromide **2a** und **b** eluiert wurde (Verhältnis 13 : 1 : 7). Mit Essigester wurden 1.077 g eines orangefarbenen, kristallinen Produkts eluiert, das hauptsächlich aus Komplex **5** bestand, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigte. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol plus einige Tropfen Pyridin analysenreine intensiv rote Kristalle, Ausb. 1.077 g (1.682 mmol, 41%), Schmp. 163–164 °C (Zers.). – UV, nm (ε): 243 (38300), 310 (15300), 435 (550). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25 (s, 12H), 2.38 (s, 2H), 7.0–7.4 (m), 7.65–7.9 (m).



Reduktion von Komplex **5**

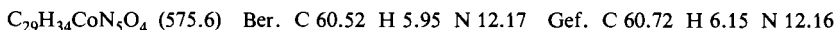
a) 64 mg (0.10 mmol) Komplex **5**, gelöst in 2 ml Diglyme, wurden unter Argon langsam zu einer Lösung von 0.10 mmol Cobal(I)oxim in 3 ml Methanol (durch Reduktion von 0.10 mmol Cobal(II)oxim mit 0.26 mmol Natriumborant) getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. war die Farbe der Lösung von blauschwarz nach orange umgeschlagen. Man engte im Rotationsverdampfer ein, nahm in Methylenchlorid auf, filtrierte über 20 g Kieselgel mit Essigester, engte ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol/Wasser um, was 47 mg (0.084 mmol) reduzierte Komplexe ergab (84%). Aus dem ¹H-NMR-Spektrum konnte ein Verhältnis von 3 : 5 für die Komplexe **6** und **4** ermittelt werden.

b) Statt Diglyme konnte auch Aceton als Lösungsmittel für **5** verwendet werden, jedoch verlief die Reduktion nicht vollständig. Die Reduktion von 64 mg (0.10 mmol) **5** in 6 ml Aceton mit 0.10 mmol Cobal(I)oxim in 3 ml Methanol mit 0.26 mmol Natriumborant ergab nach 2 h (Farbumschlag bereits nach beendetem Zutropfen) und Aufarbeitung wie oben 54 mg Komplexe. ¹H-NMR-Analyse des Produktgemisches ergab ein Verhältnis von etwa 1 : 2 : 2 für die Komplexe **5**, **6** und **4** (Ausb. 58% reduzierte Komplexe).

c) 186 mg (0.79 mmol) **5** wurden in 4 ml Diglyme gelöst. Man gab 14 mg (0.37 mmol) Natriumborant zu und rührte bei Raumtemp. unter Stickstoff im Dunkeln. Nach etwa 1 h färbte sich die vorher orangerote Lösung blauschwarz. Man rührte über Nacht, wonach die Lösung immer noch blau war. Auch ein Zusatz von 1 ml Methyljodid führte nicht zu einer Farbänderung. Man goß in Wasser und extrahierte mit Methylenchlorid. Filtrieren über Kieselgel und Einengen des Filtrats im Rotationsverdampfer ergaben 18 mg ölige, nicht cobalthaltige Produkte, im wesentlichen **3** (31%). Nach Spülen des Kieselgels mit Essigester, Einengen des Eluats und mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol/wenig Pyridin erhielt man 44 mg (24%) **5** und 24 mg (14%) einer Mischung von **6** und **4** im Verhältnis 2 : 1.

(1-Methyl-2,2-diphenylcyclopropyl)(pyridin)cobaloxim (**9**)

a) Aus (+)-(*S*)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (**8**)²⁰: 379.8 mg (1.25 mmol) **8** ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +105.9^\circ$, CHCl₃, *c* = 2.102 g/100 ml) in 20 ml Methanol wurden bei 0 °C unter Argon zu einer Lösung von 1.26 mmol Cobal(I)oxim in 20 ml Methanol getropft und 5 h gerührt, wobei man die Temperatur bis auf Raumtemp. ansteigen ließ. Die übliche Aufarbeitung und Chromatographie ergab 285.3 mg einer Fraktion, die hauptsächlich aus Ausgangsmaterial bestand mit einem Drehwert von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +96.8^\circ$ neben 115.4 mg (0.20 mmol) Cobaltkomplex. Dieser wurde aus Methanol/Methylenchlorid mit etwas Pyridinzusatz umkristallisiert, was 91.5 mg (0.16 mmol, 13%) reinen Komplex ergab, Schmp. 141 °C (Zers.). – UV (CHCl₃), nm (ε): 246 (14700), 333 (6250), 434 (800). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3H), 0.54 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 1.46 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 1.62 (s, 6H), 1.92 (s, 6H), 6.8–7.4 (m, 12H), 7.45–7.7 (m, 1H), 8.36 (m, 2H). – CD: keine signifikante optische Aktivität²³).



b) Ein analoger Ansatz mit 65 mg (0.21 mmol) (*R*)-1-Brom-1-methyl-2,2-diphenylcyclopropan (**8**) ($[\alpha]_D^{25} = -98.1^\circ$, CHCl_3 , $c = 1.300 \text{ g}/100 \text{ ml}$) ergab 10.8 mg Komplex (17%), der ebenfalls nicht optisch aktiv war.

*Reaktion von 1-Brom-2,2-diphenylcyclopropan-carbonsäure-methylester*²⁰⁾ (**11**) mit Cobal(I)-oxim: 828 mg (2.5 mmol) **11** wurden mit 2.5 mmol Cobal(I)oxim in 60 ml Methanol unter Stickstoff 4.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die übliche Aufarbeitung ergab keinen Organocobaltkomplex. Als einziges Produkt erhielt man 666 mg einer farblosen kristallinen Verbindung (**12**). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.62$ (dd, $J = 4.5, J = 8 \text{ Hz}$, 1H), 2.20 (dd, $J = 4.5, J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 2.60 (dd, $J = 8, J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 3.48 (s, 3H), 7.1–7.5 (m, 10H).

517 mg dieser Verbindung wurden verseift, und die erhaltene Säure wurde zweimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert, was ein Produkt mit einem Schmp. von 168–169°C ergab, der übereinstimmt mit dem Literaturwert²⁶⁾ von 2,2-Diphenylcyclopropan-carbonsäure (**13**). Ausb. 435.7 mg Säure (1.83 mmol, 89%); daraus Ausb. an **12** 592.7 mg Methylester (2.36 mmol, 94%). – IR (CHCl_3): 3300–2500 (s), 1700 (s), 1600 (w), 1490 (m), 1440 (s), 1420 (s), 1350 (w), 1270 (m), 1210 (m), 1130 (w), 1110 (w), 1080 (w), 1025 (w), 980 (w), 960 (w), 910 (w), 890 (w), 860 (w), 830 (w), 690 (s) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.66$ (dd, $J = 4.5, J = 8 \text{ Hz}$, 1H), 2.12 (dd, $J = 4.5, J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 2.50 (dd, $J = 8, J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 7.1–7.4 (m, 10H).

Röntgenstrukturanalysen: Die Intensitätsmessungen der Röntgenreflexe wurden mit automatischen Vierkreisdiffraktometern durchgeführt (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die vermessenen Kristalle waren in jeder Dimension zwischen 0.1 und 0.25 mm groß. Die Rechnungen zur Strukturbestimmung und die Anfertigung der Moleküldarstellungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem²⁷⁾ auf einem Nova-3-Rechner.

- 1) K. Kobayashi und J. B. Lambert, *J. Org. Chem.* **42**, 1254 (1977).
- 2) D. Seebach, R. Dammann, H. J. Lindner und B. Kitschke, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1143 (1979); siehe auch: W. Kirmse und Th. Engbert, *Angew. Chem.* **91**, 240 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 228 (1979).
- 3) D. Seebach, H. Neumann und R. Dammann, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1162 (1979).
- 4) W. D. Stohrer, *Chem. Ber.* **107**, 1795 (1974).
- 5) W. D. Stohrer und K. R. Schmieder, *Chem. Ber.* **109**, 285 (1976).
- 6) H. B. Schlegel und K. Mislow, *Theor. Chim. Acta* **44**, 245 (1974).
- 7) L. A. Singer und J. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 939.
- 8) R. C. Bingham und M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7180, 7182 (1973).
- 9) F. R. Jensen, V. Madan und D. H. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1414 (1970).
- 10) H. L. Fritz, J. H. Espenson, D. A. Williams und G. A. Molander, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2376 (1974).
- 11) M. Fountoulakis, J. Rétey, W. E. Hull und B. Zagalak in *Vitamin B₁₂*, Proceedings of the Third European Symposium on Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor, B. Zagalak und W. Friedrich, Eds., S. 169, Walter de Gruyter, Berlin 1979.
- 12) A. Cheung, R. Parry und R. H. Abeles, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 384 (1980).
- 13) A. Gaudemer, J. Zylber, N. Zylber, M. Baran-Marszac, W. E. Hull, M. Fountoulakis, A. König, K. Wölfe und J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **119**, 279 (1981).
- 14) F. R. Jensen und D. H. Buchanan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 153.
- 15) R. Breslow und P. L. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1298, 6765 (1976).
- 16) M. Tada und M. Okabe, *Chem. Lett.* **1980**, 201.
- 17) J. Schäffler und J. Rétey, *Angew. Chem.* **90**, 906 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 845 (1978).
- 18) G. C. Joshi, N. Singh und L. M. Pande, *Synthesis* **1972**, 317.
- 19) H. Kessler, E. Mueller und H. Sahr, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 423.

- ²⁰⁾ *H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3283 (1964).
²¹⁾ *M.-N. Ricroch, C. Bied-Charreton und A. Gaudemer*, Tetrahedron Lett. **1971**, 2859.
²²⁾ *H. Flohr, W. Pannhorst und J. Rétey*, Helv. Chim. Acta **61**, 1565 (1978).
²³⁾ Chirale Alkylcobaloxime zeigen deutliche chiroptische Aktivität: *D. Dodd und M. D. Johnson*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 571.
²⁴⁾ *H. M. Walborsky*, Tetrahedron **37**, 1625 (1981), und die dort zitierte Literatur.
²⁵⁾ Leicht veränderte Prozedur für die *in situ*-Herstellung von Tributylzinnhydrid nach *E. J. Corey und J. W. Suggs*, J. Org. Chem. **40**, 2555 (1975).
²⁶⁾ *A. Burger, D. G. Markees, W. R. Nes und W. L. Yost*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3307 (1949).
²⁷⁾ *G. M. Sheldrick*, SHELXTL-Programmsystem, private Mitteilung, 1980.

[389/81]