

# Reduktion von (Cyclobutadien)(cyclopentadienyl)- und (1,5-Cyclooctadien)-(cyclopentadienyl)nickel-Kationen<sup>1)</sup>

Ulrich Kölle<sup>\*\*</sup>, Ding Ting-Zhen<sup>\*)a</sup>, Hubert Keller<sup>a</sup>, B. L. Ramakrishna<sup>b</sup>, Eleonore Raabe<sup>c</sup>, Carl Krüger<sup>c</sup>, Gerhard Raabe<sup>d</sup> und Jörg Fleischhauer<sup>d</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>a</sup>,  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Zürich<sup>b</sup>,  
Winterthurer Straße 190, CH-8057 Zürich

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr<sup>c</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 4330 Mülheim/Ruhr

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>d</sup>,  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 3. Juli 1989

**Key Words:** Nickel sandwich complex / Voltammetry, cyclic / Electrochemistry / Reductive dimerization / ESR spectra

## Reduction of (Cyclobutadiene)(cyclopentadienyl)- and (1,5-Cyclooctadiene)(cyclopentadienyl)nickel Cations<sup>1)</sup>

Cyclic voltammetry of the four cationic Ni sandwich complexes  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{C}_4\text{R}'_4)]^+$  (**2**: R = H, R' = Ph; **3**: R = H, R' = Me; **4**: R = Me, R' = Ph; **5**: R = R' = Me) shows reversible one-electron reductions for the phenyl derivatives **2** and **4** and a peak pattern characteristic of reductive dimerization/oxidative monomerization for the methyl derivatives **3** and **5**. The product of the reduction of **3** was isolated and

characterized analytically and by an X-ray structure determination as the dimer **6** of **3**, linked through cyclobutenyl rings, the first example for a dimerization of an electron-rich sandwich complex at a *substituted* C atom. EPR spectra of the neutral complexes **2** and **4** are compared to those of (1,5-cyclooctadiene)(cyclopentadienyl)nickel (**7**) and are interpreted in terms of a substantial static Jahn-Teller distortion.

Unter den potentiellen Elektronenüberschuß-Sandwich-Komplexen verdient das System NiCp(CBD) (Cp =  $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ , CBD =  $\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4$ ) besonderes Interesse. In den letzten Jahren sind eine Reihe von metallorganischen Ni(I)-Komplexen der Konstitution NiCpL<sub>2</sub> mit L<sub>2</sub> = Diolefin<sup>2)</sup>, Bipyridin<sup>3,4)</sup> und Diphosphan<sup>4)</sup> bekannt geworden, deren Existenz die besondere Fähigkeit des Nickels zur Stabilisierung eines radikalischen Grundzustandes belegt. Daher sollte Nickel(I) am ehesten in der Lage sein, als Zentralmetall auch für einen paramagnetischen Cyclobutadien-Komplex zu fungieren.

Als Ausgangsverbindungen für die Erzeugung, eventuell kurzlebiger, neutraler 19-Elektronen-Komplexe NiCp(CBD) bieten sich die betreffenden Kationen an, deren elektrochemische Reduktion Hinweise auf die Existenz und Lebensdauer der Neutralverbindung liefert.

Aufschluß über die Elektronenverteilung im Neutralkomplex kann über die ESR-Spektren der paramagnetischen Cyclobutadien-Komplexe, insbesondere im Vergleich mit denen der neutralen Diolefin-Komplexe NiCp(diolefin), von denen wir das Cyclooctadienderivat in Substanz isoliert haben, erhalten werden.

### Ergebnisse

#### Synthesen

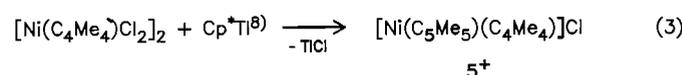
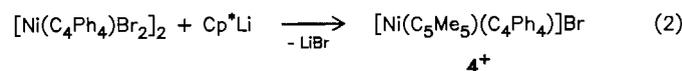
Als Ni(CBD)-Bausteine kommen die Halogeno-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Br}_2]_2$ <sup>5)</sup> und  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Cl}_2]_2$ <sup>6)</sup> in Betracht.

<sup>\*)</sup> Gast von der Quinhua Universität, Beijing, VR China.

Die Cyclopentadienylierung gelingt in beiden Fällen durch Umsetzung mit FeCp(CO)<sub>2</sub>Br bzw. [FeCp(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in siedendem Toluol<sup>7)</sup> nach Gl. (1). Für die Einführung eines Cp\*-Liganden (Cp\* =  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) in **1a** kann Cp\*Li dienen. Mit der Methylverbindung **1b** trat die gewünschte Reaktion nicht ein. Sie ließ sich schließlich mit SnCp\*Me<sub>3</sub> oder Cp\*Tl cyclopentadienylieren. Es wurden so die im Cp- und im CBD-Ring verschieden substituierten Derivate [**2–5**]X erhalten.



1	a	b	2 <sup>+</sup> : R = Ph <sup>5)</sup>
X	Br	Cl	3 <sup>+</sup> : R = Me
R	Ph	Me	



Die komplexen Kationen sind sämtlich luft- und hydrolysestabil. Ihre analytischen Daten (als PF<sub>6</sub>-Salze) enthält Tab. 8.

#### Elektrochemische Reduktion

Im cyclischen Voltammogramm der beiden *Phenyl*-Derivate **2** (Abb. 1a) und **4** beobachtet man eine nach den elek-

troanalytischen Kriterien (Peakpotential  $E_p$  und Peakseparation  $\Delta E_p$  unabhängig von der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit  $v$ , Peakstromverhältnis  $i_p^c/i_p^a = 1$ ,  $i_p/\sqrt{v} = \text{const.}$ ) reversible Einelektronenreduktion für  $v = 10$  bis  $500 \text{ mV/s}$  (Abb. 1). Nach einem kathodisch/anodischen Durchlauf treten keine Folgepeaks auf, die auf Zersetzungsreaktionen schließen ließen.

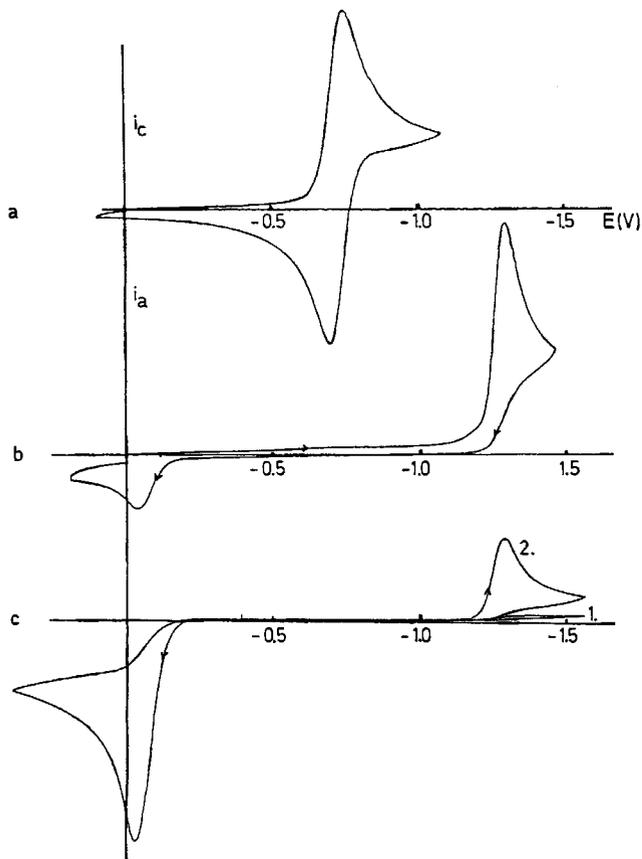


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme von a)  $[\text{NiCpC}_4\text{Ph}_4]\text{PF}_6$  ( $[\text{2}]\text{PF}_6$ ), b)  $[\text{NiCpC}_4\text{Me}_4]\text{PF}_6$  ( $[\text{3}]\text{PF}_6$ ), c)  $[\text{NiCpC}_4\text{Me}_4]_2$  (**6**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Leitsalz  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $v = 50 \text{ mV/s}$

Anders verhalten sich die *Methyl*-Derivate **3** und **5**. Wie Abb. 1b für **3** zeigt, ist hier die Reduktion irreversibel, und zwar bei allen erreichbaren Durchlaufgeschwindigkeiten  $v$  (bis  $100 \text{ V/s}$ ) und bei Konzentrationen bis unter  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Elektroanalytisch heißt dies, daß die durch die Reduktion gebildeten Neutralkomplexe mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 > 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  (s.u.) reagieren.

Als Folgepeak tritt eine, ebenfalls irreversible, anodische Stufe mit  $E_p^a = -0.015 \text{ V}$  (vs. GKE) (für **3**) auf. Elektroanalytische Parameter gibt die Tab. 1.

Das cyclovoltammetrische Muster von **3** und **5** ist diagnostisch für eine Dimerisierung des Reaktionsproduktes nach Reduktion bei  $E_1$ , wobei das Dimer bei  $E_2$  wieder oxidativ in die monomeren Kationen gespalten wird (Schema 1). Derartige Sequenzen für eine reduktive Dimerisierung/oxidative Monomerisierung sind von einer Reihe von Elektronenüberschuß-Sandwichkomplexen bekannt geworden<sup>8)</sup>.

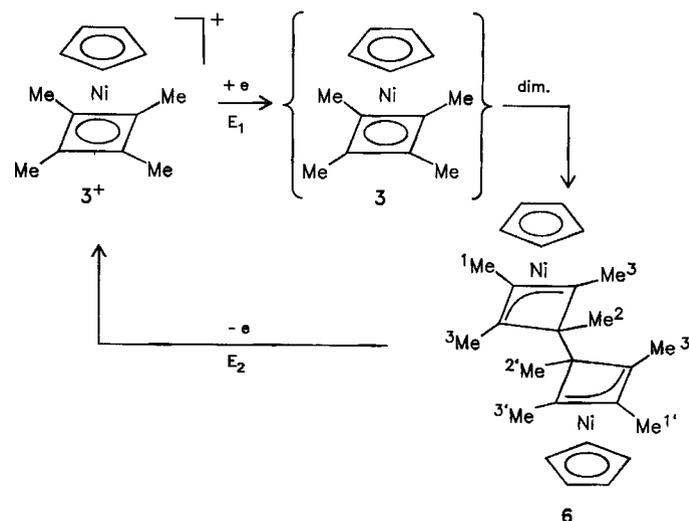
Tab. 1. Elektroanalytische Daten der Nickel-Komplexe **2–5** (Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

	$E_p^c$ [V] <sup>a)</sup>	$E_p^a$ [V]	$\Delta E_p$ [mV]	$E_1^b$ [V]	$i_p^a/i_p^c$	$n^c$	$E_{p2}^{a,d)}$ [V]
<b>2</b>	-0.76	-0.70	60	-0.73	1.01	0.98	—
<b>3</b>	-1.31	—	—	irreversibel (-1.36) <sup>e)</sup>	—	0.95	-0.09
<b>4</b>	-1.065	-1.005	60	-1.035	1.05	1.0	—
<b>5</b>	-1.57	—	—	irreversibel (-1.62) <sup>e)</sup>	—	0.88	-0.34
<b>7</b>	—	—	—	-0.412 <sup>b)</sup>	—	—	—

a) V gegen ges. Kalomelektrode. — b) Potential der Reduktion. — c) Elektronenzahl aus der Chronopotentiometrie. — d) Potential der oxidativen Spaltung der Dimeren. — e) Extrapoliert, vgl. Lit.<sup>11)</sup>.

Bei Elektrolyse kathodisch von  $E_1$  entsteht eine rote Lösung, welche nun den Peak bei  $E_2$  bereits beim ersten anodischen Durchlauf zeigt. Als Folgepeak tritt einzig die Reduktion des monomeren Kations bei  $E_2$  auf (Abb. 1c).

Schema 1



### Präparative Reduktion

Präparative Reduktionsversuche wurden mit  $2^+$ ,  $3^+$  und  $5^+$  durchgeführt. Eine Suspension von  $[\text{2}]\text{PF}_6$  in Toluol, die bei  $-30^\circ\text{C}$  mit Cobaltocen (Molverhältnis 1:1) oder in THF mit  $\text{NaHg}$  gerührt wird, bildet schnell eine tiefgrüne Lösung. Nach Tieftemperaturfiltration und Rückoxidation mit  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$  werden ca. 60% des Ausgangskations zurückerhalten. Der Neutralkomplex wird in Toluol, Dichlormethan u. a. Lösungsmitteln durch sein ESR-Spektrum (s. u.) nachgewiesen.

Auf dieselbe Weise ( $\text{NaHg}$  in THF) ließ sich die Bildung von neutralem **4** zeigen.

Beim Aufwärmen der Lösung von **2** und chromatographischer Aufarbeitung erhält man überwiegend **8**, ein Gemisch zweier Isomere bzgl. der Tautomerie des Cp-Rings (s. Schema 2), das früher als Umsetzungsprodukt von **1a** (oder  $2^+$ ) mit  $\text{NaCp}^9$ ) beobachtet worden war.

Die Amalgamreduktion der blaßgelben Dichlormethanolösung von  $[\text{3}]\text{PF}_6$  ergibt, ebenso wie die präparative Elektrolyse, eine rote Lösung ( $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ). Nach Entfernen

des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert aus dem Pentanextrakt des Rückstands das Dimer **6** in roten Kristallen. Die C–C-Verknüpfung in **6** über die CBD-Ringe, die bereits durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta = 5.08$  (s), 10H, Cp; 2.17 (s), 6H, CH<sub>3</sub><sup>(1)</sup>; 1.26, 6H, CH<sub>3</sub><sup>(3)</sup>; 0.90, 12H, CH<sub>3</sub><sup>(2)</sup> (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)] nahegelegt wird, konnte durch Kristallstrukturanalyse bewiesen werden.

### Struktur von **6**

**6** kristallisiert in der Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* mit drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Davon sind zwei um ein Inversionszentrum, das auf der Verbindung der beiden CpNi(C<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>)-Einheiten liegt, so angeordnet, daß die Elementarzelle insgesamt acht Moleküle enthält. Im Rahmen der Fehlergrenzen sind die drei Moleküle gleich. Eine Molekülansicht zeigt Abb. 2. In Tab. 2–4 sind die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse zusammengefaßt.

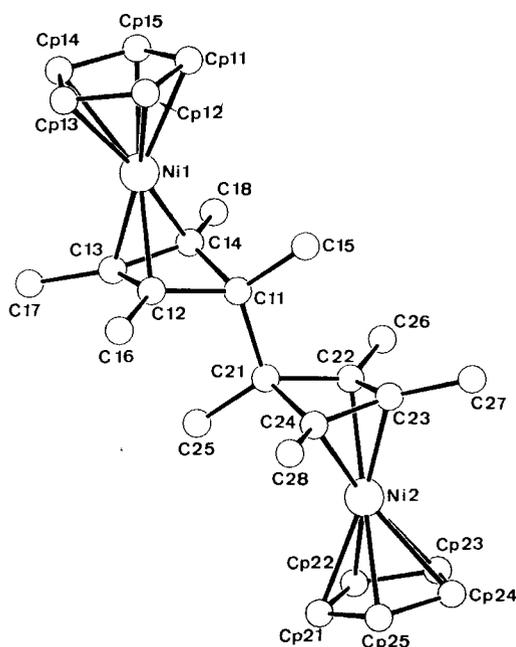


Abb. 2. Molekülstruktur von **6**

Das Molekül besteht aus zwei über eine C–C-Bindung verknüpften CpNi(cyclobutenyl)-Einheiten, deren Allylteile parallel stehen, Abb. 2. Die verknüpfende C–C-Bindung ist dabei mit im Mittel 1.586(6) Å ausgesprochen lang.

Die Bindungsverhältnisse am Zentralatom lassen sich mit denen in CpNi- $\pi$ -allyl vergleichen. Die Ebene des Cp-Rings schließt mit der Ebene des Allyldreiecks einen Interplanarwinkel von nur 1.6° ein. Der C(Cp)–Ni-Abstand beträgt 2.12(2) Å. In den Bindungslängen des Allyl-Teils zum Nickel findet sich eine lang-kurz-lang-Abfolge.

Das brückenbildende C-Atom (C11, C21, C31, C41) bildet mit 80.4(4)° einen recht kleinen Winkel zu den Kohlenstoff-Atomen im Vierring. Hierin drückt sich der geometrische Zwang in diesem Molekülteil aus. Die Torsionswinkel um diese Bindung herum betragen –91° (C12–C11–C21–C24) bzw. 180° (C12–C11–C21–C22).

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**<sup>\*)</sup>

Formel: C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>Ni<sub>2</sub>, Molmasse: 464.0, Kristallgröße: 0.25 x 0.32 x 0.18 mm, a = 17.672(2), b = 10.250(1), c = 25.837(3) Å,  $\beta = 98.93(1)^\circ$ , V = 4623.5 Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}} = 1.33 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 20.30 \text{ cm}^{-1}$ , Z = 8, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*,  $\lambda = 1.54179$  Å  
Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode  $\Omega/2\theta$ , gemessene Reflexe 10241 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ),  $\sin\theta/\lambda_{\text{max}}$  0.63, beobachtete Reflexe 4366, verfeinerte Parameter 505, R = 0.048, R<sub>w</sub> = 0.047, max. Restelektronendichte: 0.31 eÅ<sup>-3</sup>.

<sup>\*)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-53955, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter (Å<sup>2</sup>) für **6**.  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \hat{a}_i \cdot \hat{a}_j$

Atom	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Ni(1)	0.1274(1)	0.6522(1)	0.2536(1)	0.045(1)
Ni(2)	0.3662(1)	0.1528(1)	0.2560(1)	0.044(1)
C(11)	0.2117(3)	0.4497(5)	0.2478(2)	0.034(3)
C(12)	0.2348(3)	0.5970(5)	0.2482(2)	0.042(3)
C(13)	0.2188(3)	0.6139(5)	0.3006(2)	0.042(3)
C(14)	0.1735(3)	0.4977(5)	0.2949(2)	0.038(3)
C(15)	0.1581(3)	0.3988(5)	0.2000(2)	0.042(3)
C(16)	0.2845(3)	0.6719(5)	0.2170(2)	0.059(4)
C(17)	0.2479(3)	0.7034(6)	0.3454(2)	0.060(4)
C(18)	0.1332(3)	0.4253(5)	0.3330(2)	0.052(4)
C(21)	0.2824(3)	0.3540(5)	0.2643(2)	0.035(3)
C(22)	0.2593(3)	0.2069(5)	0.2646(2)	0.038(3)
C(23)	0.2724(3)	0.1911(5)	0.2115(2)	0.041(3)
C(24)	0.3188(3)	0.3061(5)	0.2165(2)	0.036(3)
C(25)	0.3365(3)	0.4060(5)	0.3119(2)	0.042(3)
C(26)	0.2099(3)	0.1324(5)	0.2952(2)	0.052(4)
C(27)	0.2395(3)	0.1023(5)	0.1675(2)	0.058(4)
C(28)	0.3566(3)	0.3801(5)	0.1778(2)	0.053(4)
Cp(11)	0.0160(3)	0.6529(6)	0.2097(3)	0.063(4)
Cp(12)	0.0609(3)	0.7395(7)	0.1873(2)	0.061(4)
Cp(13)	0.0847(4)	0.8376(6)	0.2250(3)	0.078(5)
Cp(14)	0.0526(4)	0.8073(8)	0.2691(3)	0.085(6)
Cp(15)	0.0123(4)	0.6916(8)	0.2599(3)	0.073(5)
Cp(21)	0.4822(3)	0.1521(7)	0.2923(3)	0.070(5)
Cp(22)	0.4407(3)	0.0720(6)	0.3201(2)	0.057(4)
Cp(23)	0.4105(3)	-0.0301(6)	0.2859(3)	0.067(4)
Cp(24)	0.4356(5)	-0.0113(8)	0.2387(3)	0.086(6)
Cp(25)	0.4770(4)	0.1027(9)	0.2419(3)	0.087(6)
Ni(3)	0.3834(1)	0.2515(1)	0.0047(1)	0.045(1)
C(31)	0.4642(2)	0.0469(5)	-0.0064(2)	0.032(3)
C(32)	0.4864(3)	0.1937(5)	-0.0097(2)	0.038(3)
C(33)	0.4813(3)	0.2145(5)	0.0441(2)	0.043(3)
C(34)	0.4356(3)	0.1001(5)	0.0443(2)	0.040(3)
C(35)	0.4033(3)	-0.0071(5)	-0.0500(2)	0.042(3)
C(36)	0.5303(3)	0.2646(5)	-0.0462(2)	0.058(4)
C(37)	0.5187(3)	0.3069(6)	0.0858(2)	0.066(4)
C(38)	0.4043(3)	0.0284(6)	0.0869(2)	0.057(4)
Cp(31)	0.2681(4)	0.2540(7)	-0.0289(5)	0.098(7)
Cp(32)	0.3073(5)	0.332(1)	-0.0565(3)	0.090(6)
Cp(33)	0.3364(4)	0.4309(8)	-0.0238(4)	0.086(6)
Cp(34)	0.3147(5)	0.4130(9)	0.0225(4)	0.094(7)
Cp(35)	0.2734(5)	0.299(1)	0.0205(4)	0.110(8)
Ni(4)	0.1223(1)	0.7479(1)	0.0075(1)	0.046(1)
C(41)	0.0351(2)	0.5462(5)	0.0098(2)	0.035(3)
C(42)	0.0134(3)	0.6941(5)	0.0099(2)	0.039(3)
C(43)	0.0324(3)	0.7129(5)	-0.0413(2)	0.045(3)
C(44)	0.0773(3)	0.5962(5)	-0.0357(2)	0.042(3)
C(45)	0.0849(3)	0.4937(5)	0.0589(2)	0.043(3)
C(46)	-0.0400(3)	0.7691(5)	0.0385(2)	0.056(4)
C(47)	0.0061(3)	0.8033(6)	-0.0862(2)	0.062(4)
C(48)	0.1189(3)	0.5226(5)	-0.0723(2)	0.053(4)
Cp(41)	0.2339(4)	0.7459(7)	0.0526(3)	0.072(5)
Cp(42)	0.1888(4)	0.8325(8)	0.0742(2)	0.073(5)
Cp(43)	0.1670(4)	0.9325(7)	0.0365(4)	0.078(5)
Cp(44)	0.1991(5)	0.9019(8)	-0.0072(3)	0.084(6)
Cp(45)	0.2377(4)	0.7858(8)	0.0023(3)	0.080(6)

### Isolierung von CpNi(COD) (7)

Die Reduktion des kationischen Diolefincomplexes NiCp(1,5-cyclooctadien)<sup>+</sup> (7<sup>+</sup>) bei tiefer Temperatur mit Cobaltocen lieferte nach Tieftemperaturextraktion mit Pen-

Tab. 4. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in 6

Mol 1		Mol 2		Mol 3	
Ni1 - C12	2.007(5)	Ni3 - C32	2.003(5)	Ni4 - C42	2.014(5)
Ni1 - C13	1.907(5)	Ni3 - C33	1.904(5)	Ni4 - C43	1.903(5)
Ni1 - C14	2.012(5)	Ni3 - C34	2.002(5)	Ni4 - C44	2.005(5)
Ni2 - C22	2.016(5)				
Ni2 - C23	1.906(5)				
Ni2 - C24	1.988(5)				
C11 - C12	1.564(7)	C31 - C32	1.562(7)	C41 - C42	1.564(7)
C11 - C14	1.561(6)	C31 - C34	1.573(6)	C41 - C44	1.572(7)
C11 - C15	1.528(6)	C31 - C35	1.535(6)	C41 - C45	1.526(6)
C11 - C21	1.593(7)	C31 - C31*	1.583(6)	C41 - C41*	1.582(6)
C12 - C13	1.438(7)	C32 - C33	1.422(7)	C42 - C43	1.427(7)
C12 - C16	1.494(7)	C32 - C36	1.499(7)	C42 - C46	1.499(7)
C13 - C14	1.431(7)	C33 - C34	1.426(7)	C43 - C44	1.431(7)
C13 - C17	1.504(8)	C33 - C37	1.508(8)	C43 - C47	1.501(8)
C14 - C18	1.498(7)	C34 - C38	1.499(7)	C44 - C48	1.491(7)
C21 - C22	1.563(7)				
C21 - C24	1.559(6)				
C21 - C25	1.533(6)				
C22 - C23	1.436(7)				
C22 - C26	1.478(7)				
C23 - C24	1.431(7)				
C23 - C27	1.503(7)				
C24 - C28	1.492(7)				

Mol 1		Mol 2		Mol 3	
C14 - Ni1 - C13	42.7(2)	C34 - Ni3 - C33	42.7(2)	C44 - Ni4 - C43	42.8(2)
C14 - Ni1 - C12	60.3(2)	C34 - Ni3 - C32	60.4(2)	C44 - Ni4 - C42	60.4(2)
C13 - Ni1 - C12	43.0(2)	C33 - Ni3 - C32	42.6(2)	C43 - Ni4 - C42	42.6(2)
C21 - C11 - C15	111.6(4)	C31* - C31 - C35	112.4(4)	C41* - C41 - C45	112.2(4)
C21 - C11 - C14	113.7(4)	C31* - C31 - C34	112.7(4)	C41* - C41 - C44	113.3(4)
C21 - C11 - C12	113.5(4)	C31* - C31 - C32	113.4(4)	C41* - C41 - C42	113.6(4)
C15 - C11 - C14	116.7(4)	C35 - C31 - C34	117.2(4)	C45 - C41 - C44	117.2(4)
C15 - C11 - C12	117.6(4)	C35 - C31 - C32	117.5(4)	C45 - C41 - C42	116.9(4)
C14 - C11 - C12	80.5(3)	C34 - C31 - C32	80.0(3)	C44 - C41 - C42	80.2(3)
C13 - C12 - C11	91.9(4)	C33 - C32 - C31	92.2(4)	C43 - C42 - C41	92.1(4)
C13 - C12 - Ni1	64.8(3)	C33 - C32 - Ni3	65.0(3)	C43 - C42 - Ni4	64.6(3)
C11 - C12 - Ni1	91.4(3)	C31 - C32 - Ni3	91.8(3)	C41 - C42 - Ni4	91.6(3)
C14 - C13 - C12	89.5(4)	C34 - C33 - C32	90.1(4)	C44 - C43 - C42	90.0(4)
C14 - C13 - Ni1	72.5(3)	C34 - C33 - Ni3	72.3(3)	C44 - C43 - Ni4	72.4(3)
C12 - C13 - Ni1	72.2(3)	C32 - C33 - Ni3	72.4(3)	C42 - C43 - Ni4	72.8(3)
C13 - C14 - C11	92.3(4)	C33 - C34 - C31	91.5(4)	C43 - C44 - C41	91.7(4)
C13 - C14 - Ni1	64.7(3)	C33 - C34 - Ni3	65.0(3)	C43 - C44 - Ni4	64.8(3)
C11 - C14 - Ni1	91.3(3)	C31 - C34 - Ni3	91.5(3)	C41 - C44 - Ni4	91.8(3)
C24 - Ni2 - C23	43.1(2)				
C24 - Ni2 - C22	60.7(2)				
C23 - Ni2 - C22	42.8(2)				
C25 - C21 - C24	117.6(4)				
C25 - C21 - C22	117.5(4)				
C25 - C21 - C11	111.5(4)				
C24 - C21 - C22	80.9(3)				
C24 - C21 - C11	112.7(4)				
C22 - C21 - C11	113.7(4)				
C23 - C22 - C21	91.3(4)				
C23 - C22 - Ni2	64.5(3)				
C21 - C22 - Ni2	90.9(3)				
C24 - C23 - C22	89.8(4)				
C24 - C23 - Ni2	71.5(3)				
C22 - C23 - Ni2	72.7(3)				
C23 - C24 - C21	91.6(4)				
C23 - C24 - Ni2	65.4(3)				
C21 - C24 - Ni2	92.0(3)				

tan den Neutralkomplex als luftempfindliches, jedoch im festen Zustand unter Schutzgas bei  $-30^\circ\text{C}$  einige Zeit haltbares Kristallpulver. Es konnte spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden. Das ESR-Spektrum des Komplexes wurde in gefrorener Lösung und in magnetischer Verdünnung in einer Matrix der betreffenden Cobalt-Verbindung  $\text{CoCp}(\text{COD})$  vermessen (Tab. 5). Nach derselben Methode kann auch  $\text{NiCp}(\text{norbordadien})^+$  erhalten werden. Dieses konnte jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit auch bei tiefer Temperatur nicht vollständig charakterisiert werden.

Ein thermisch stabiles Derivat entsteht, wenn als Diolefin 1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien<sup>10</sup> eingesetzt wird. (Cyclopentadienyl)(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel (CDNi) ist nicht nur bei Raumtemperatur haltbar, sondern auch, zumindest im festen Zustand, nicht erkennbar luftempfindlich. Das Redoxpotential  $\text{CDNi}^{0/+}$  ist, entsprechend früheren Erfahrungen<sup>11</sup>, durch Einführung des boracyclischen Liganden stark positiv verschoben.

## Diskussion

### Redoxpotentiale

Die Potentialwerte der Tab. 1 zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Substituenten am Cp- und am CBD-Ring. Für die Methyl-derivate **3** und **5** werden zwar nur Peakpotentiale gemessen, doch lassen sich hieraus Redoxpotentiale  $E$  mit einer für die gegenwärtige Diskussion hinreichenden Genauigkeit abschätzen. Aus den vier Potentialen  $E_1$  bzw.  $E_{p1}$  der Tab. 1 folgt für den Austausch von Substituenten:

H gegen Me im Cp-Ring 305 (2/4) bzw. 260 mV (3/5), d. h. 56 mV/Me

Ph gegen Me im CBD-Ring 630 (2/3) bzw. 585 mV (4/5), d. h. 152 mV/Me

Ein Maß für den unterschiedlichen Substituenteneinfluß an den beiden Ringen läßt sich dann gewinnen, wenn die Substituentenverschiebung Ph/H abzuschätzen ist. Erfahrungen an Phenylferrocenen<sup>12</sup> und anderen Sandwichkomplexen<sup>13</sup> zeigen, daß die Potentialverschiebung, hervorgerufen durch Substitution von H durch Phenyl am  $\pi$ -Liganden eines Sandwichkomplexes, immer dann gering ist, wenn letztere gegen die Ligandenebene verdreht sind, was auch in **2** und **4** der Fall ist<sup>14</sup>. Damit bedeuten die obigen Zahlen, daß die Potentialverschiebung durch eine Methylgruppe am CBD-Ring nahezu dreimal so groß ist wie am Cp-Ring. Ein ähnlich großer Substituenteneffekt wurde bei den Cyclobutadien-Co-Komplexen  $\text{CoCp}^*\text{C}_4\text{Ph}_4/\text{CoCp}^*\text{C}_4\text{Me}_4^{+/0\ 15}$  beobachtet. An einer Serie verschieden substituierter Kationenkomplexe  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{R}_6)(\text{C}_5\text{R}'_5)]^{2+/\ +/0}$  mit  $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}^{16}$  hatten wir durch Korrelation der Substituentenverschiebungen mit  $^1\text{H-NMR}$ - und ESR-Daten sowie mit Ergebnissen von SCF-Rechnungen gezeigt, daß dieser Substituenteneffekt ein Maß für die Bindungsordnung Metall-Ligandring darstellt. Daraus folgt für die vorliegenden Ni-Komplexe eine stärker kovalente Bindung zum CBD- gegenüber dem Cp-Ring und, zusammen mit den zitierten Beobachtungen an den Co-Sandwich-Kationen, ein Gang der Bindungsordnungen in der Reihenfolge 6-Ring < 5-Ring < 4-Ring.

### Dimerisierung

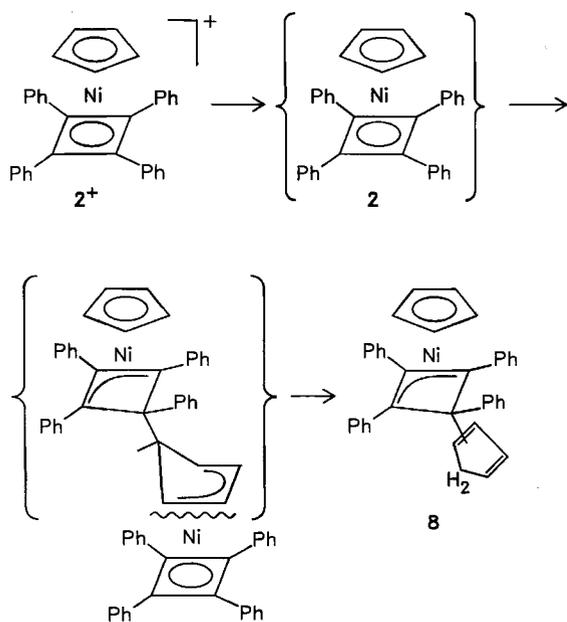
Ein verbreiteter Modus für die Valenzsättigung von Elektronenüberschuß-Sandwich-Komplexen ist die dimerisierende C-C-Verknüpfung über zwei Ringliganden. Bei den bekannten Beispielen erfolgt diese C-C-Verknüpfung al-

Tab. 5. Experimentelle ESR-Parameter der neutralen Nickel-Komplexe **2**, **4** und **7**

Nr.	Matrix	$g_1(g_y)$	$g_2(g_x)$	$g_3(g_z)$
<b>2</b>	Toluol	2.116		2.008
<b>2</b>	$\text{CoCpC}_4\text{Ph}_4$	2.142	2.024	2.006
<b>4</b>	THF, 70 K	2.143	2.035	1.993
<b>4</b>	$\text{CoCp}^*\text{C}_4\text{Ph}_4$ , 50 K	2.142	2.028	1.997
<b>7</b>	$\text{CoCpCOD}$	2.168		2.018

lerdings nur, wenn die betreffenden C-Atome keine weiteren Substituenten tragen<sup>8)</sup>. Im Falle von Substitution oder sterischer Abschirmung unterbleibt die Dimerisierung, bzw. es treten Ausweichreaktionen ein. So wird z.B. bei den Fe-CpC<sub>6</sub>R<sub>6</sub>-Neutralverbindungen die Dimerisierung über die Benzolringe nur dann beobachtet, wenn diese über mindestens drei benachbarte unsubstituierte C-Atome verfügen<sup>9)</sup>. Ebenso liefert etwa das Decamethylrhodocenium-Kation im Gegensatz zum unsubstituierten Rhodocenium<sup>80)</sup> eine im cyclischen Voltammogramm auch bei langsamsten Durchlaufgeschwindigkeiten reversible Einelektronenreduktion<sup>17)</sup>, ohne daß es allerdings bisher gelungen wäre, die Neutralverbindung auf diese Weise herzustellen. In den neutralen Ni-Komplexen **2**–**5** reicht offenbar die Triebkraft auch für die Bildung einer neuen C–C-Bindung über substituierte C-Atome aus. Für die Phenylderivate **2** und **4** ist dies, wie die Cyclovoltammetrie ausweist, eine langsame Reaktion. Aus der Abnahme der Signalintensität im ESR-Spektrum von **2** in THF läßt sich für den Neutralkomplex eine Halbwertszeit von ca. 2 min bei Raumtemperatur abschätzen. Hier scheint eine Verknüpfung über beide CBD-Ringe aufgrund der sterischen Hinderung durch die Phenylgruppen nicht möglich. Die nächstgünstige Verknüpfung ist die eines CBD- mit einem Cp-Ring, wie in Schema 2 gezeigt. Hierdurch erhält ein Nickel  $\eta^5$ -,  $\eta^3$ -, das andere allerdings  $\eta^4$ -,  $\eta^4$ -Koordination. Der angedeutete Zerfall des letzteren erklärt die stets beobachtete Bildung des Folgeproduktes **8**. Da die Reduktion bei tiefer Temperatur jedoch zunächst zu neutralem **2** führt, und da sich **8** nicht mehr oxidativ spalten läßt, wird die andere mögliche Bildungsweise von **8**, nämlich die Addition von abgespaltenem Cp<sup>-</sup> and **2**<sup>+</sup>, ausgeschlossen.

Schema 2



Für die Methylderivate **3** und **5** erfolgt die Dimerisierung auf der elektrochemischen Zeitskala rasch. Ein Zusatz von

Triphenylphosphan oder Diphos zur Elektrolyselösung ändert das elektroanalytische Muster nicht; es können keine Bruchstücke NiCp oder NiCBD nachgewiesen werden. Die cyclischen Voltammogramme von **5** weisen insofern eine Besonderheit auf, als hier in Acetonitril (nicht in Dichlormethan) bei Durchlaufgeschwindigkeiten  $v < 200$  mV/s der anodische Monomerisierungspeak bei  $E_2 = -0.25$  V ( $E_p$ ) zugunsten eines neuen, teilreversiblen Redoxpaares bei  $-0.04$  V zurücktritt, welches die Bildung eines Ni-Fragmentkomplex offenbar als Acetonitrilkomplex abfangen wird, anzeigt.

Das Auftreten eines einzigen anodischen Monomerisierungspeaks für die beiden Derivate in allen anderen Lösungsmitteln wird als Beweis eines einzigen Dimerisierungsmodus, und zwar über die CBD-Ringe unter Ausbildung der von Ni besonders bevorzugten  $\eta^3$ -,  $\eta^5$ -Koordination für beide Ni-Atome, angesehen. Die rote Farbe von **7** erscheint typisch für viele derartige Ni-Komplexe<sup>18)</sup>.

Die Potentialdifferenz  $E_2 - E_1$  zwischen kathodischer Dimerisierung und anodischer Spaltung gestattet die Abschätzung der Bindungsenergie der neu gebildeten C–C-Bindung, denn die anodische Verschiebung von  $E_2$  gegenüber  $E_1$  entspricht gerade der zusätzlichen Energie, welche für die Oxidation des Dimeren über die eines monomeren Radikals hinaus aufgebracht werden muß. Mit wie oben<sup>19)</sup> extrapolierten Redoxpotentialen für die Übergänge **2**<sup>+/0</sup> und **6**<sup>+/0</sup> erhält man für die Differenz  $E_2 - E_1 = -1.3$  V, entsprechend einer Bindungsenergie von 250 kJ/mol (60 kcal/mol), was einer nicht sehr starken C–C-Bindung entspricht. Hiermit in guter Übereinstimmung ist der in der Molekülstruktur ermittelte Wert von 1.59 Å für die betreffende Bindungslänge, der ebenfalls eine besonders lange Einfachbindung darstellt.

### MO-Rechnungen und ESR-Spektren

Orbitalschemata für den Sandwichtyp MCp(CBD) ( $M = \text{Co}$ ) sind von Clack und Warren<sup>21)</sup> und für eine Reihe weiterer Cyclobutadienkomplexe von Bursten und Fenske<sup>22)</sup> angegeben worden. Um eine Interpretation der ESR-Spektren vornehmen zu können, wurden die Molekülorbitale der Komplexe CpNiCBD und CpNiCOD nach der EHT-Methode mit den Orbitalexponenten nach Richardson et al.<sup>23)</sup> und mit einem Wolfsberg-Helmholz-Ansatz<sup>24)</sup> [ $H_{ij} = 0.5 \cdot k(H_{ii} + H_{jj})S_{ij}$ ;  $H_{ii}$  negatives Valenzionisationspotential (VOIP, Werte für C und H nach Lit.<sup>26)</sup>, für Ni nach Lit.<sup>27)</sup>, berechnet mit VOIP-Kurven aus Lit.<sup>28)</sup> des AOs  $\xi_i$ ,  $S_{ij}$  Überlappungsintegral,  $k = 1.8$ ] für die Nichtdiagonalelemente berechnet. C–C-Bindungslängen für den Cp- und den CBD-Ring waren 1.43 Å bzw. 1.48 Å für die Einfach- bzw. Doppelbindungen des COD-Ringes 1.52/1.54 bzw. 1.34 Å, für alle C–H-Bindungslängen 1.10 Å. Für die Bindungswinkel am Kohlenstoff wurden Standardwerte benutzt. Für den Abstand Ni–C<sub>Cp</sub> wurde für beide Komplexe der für Nickelocen in der Gasphase bestimmte Wert<sup>25)</sup> von 2.196 Å, für den Ni–C<sub>CBD</sub>-Abstand 2.10 und für den Abstand Ni–C<sub>COD</sub> 2.28 Å eingesetzt. Berechnete Ladungen und Orbitalpopulationen für die beiden Komplexe gibt die Tab. 6.

Tab. 6. Ladungen und Ni-Orbitalpopulationen von CpNiCBD, CpNiCOD und NiCp nach Löwdin ( $e_0$ )

AO	CpNiCBD	CpNiCOD	NiCp
4s	0.299	0.264	0.170
4p	0.271	0.259	0.148
3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	1.935	1.961	1.968
3d <sub>xz</sub>	0.995	1.196	1.561
3d <sub>yz</sub>	0.995	1.519	1.561
3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	1.895	1.893	1.898
3d <sub>xy</sub>	1.795	1.824	1.898
q(Ni)	+1.81	+1.08	+0.80
q(Cp)	-0.67	-0.77	-0.80
q(CBD)	-1.14		
q(COD)		-0.31	

In Abb. 3 ist der Grenzoritalbereich für die Komplexe CpNiCOD und CpNiCBD, wie ihn die EHMO-Rechnung gibt, wiedergegeben. Die Elektronenverteilung in beiden Komplexen ist insofern ähnlich, als das HOMO ein einfach besetztes d<sub>xz</sub> (bzw. d<sub>yz</sub>)-Orbital über einem Satz energetisch ähnlicher Orbitale von überwiegend Metallcharakter ist. Im Unterschied zum CBD-Komplex ist im COD-Komplex die Entartung von d<sub>xz</sub> und d<sub>yz</sub> aufgehoben. Hier resultieren nä-

herungsweise vier voll- und ein halbbesetztes Metallorbital, was formal einer d<sup>9</sup>-Konfiguration nahekommt. Entsprechend liefert eine Löwdinsche Populationsanalyse für das Ni-Atom eine Ladung von ca. +1. Für den unverzerrten CBD-Komplex besteht der unterhalb des einfach besetzten, entarteten HOMOs liegende MO-Satz nur aus drei Metall-d-Orbitalen (z<sup>2</sup>, x<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>, xy) mit insgesamt 6 Elektronen, woraus eine d<sup>7</sup>-Konfiguration resultiert. Hiermit in qualitativer Übereinstimmung ist die berechnete Ladungsverteilung (Tab. 6), die für den COD-Liganden eine negative Ladung von nur -0.3, für den CBD-Liganden hingegen -1.14 e<sub>0</sub> bei etwa gleicher Ladung für Cp ergibt.

In Tab. 5 sind die experimentellen g-Werte aus den Pulverspektren der CBD-Komplexe 2 und 4 und des COD-Komplexes 7 zusammengestellt. Die Tabelle sowie Abb. 4 zeigen eine prinzipielle Ähnlichkeit der Spektren, wobei etwas überraschend das Spektrum von 7 eher einer axialen Symmetrie zu entsprechen scheint als das von 2 und 4.

Für den nichtentarteten Grundzustand von 7 kann eine Interpretation der g-Werte mithilfe der Störungsrechnung 1. Ordnung<sup>29,30</sup> unter Verwendung der LCAO-Koeffizienten, die in Abb. 3 eingetragen sind, und der Einelektronen-

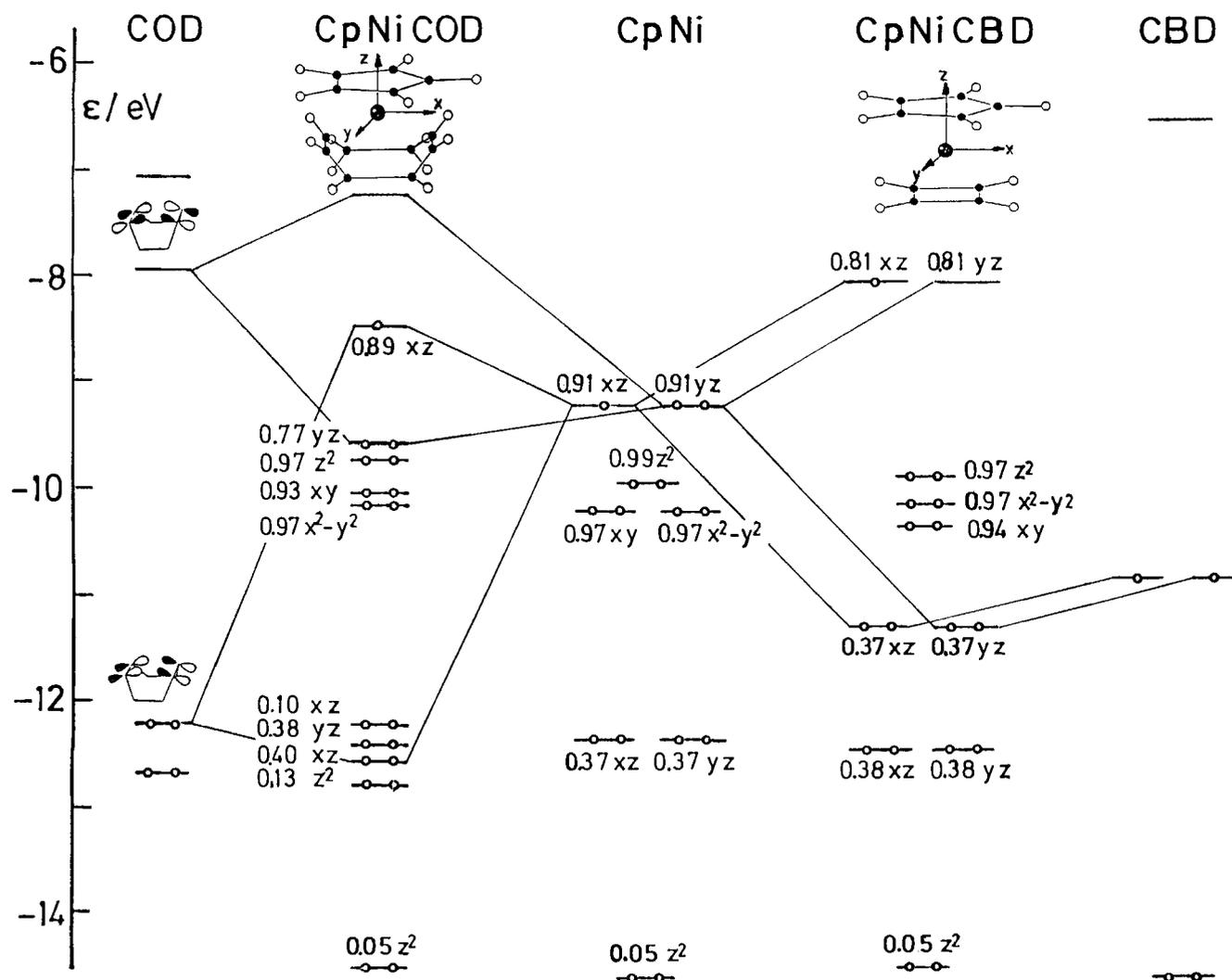


Abb. 3. EHMO-Diagramm für die Komplexe CpNiCOD und CpNiCBD

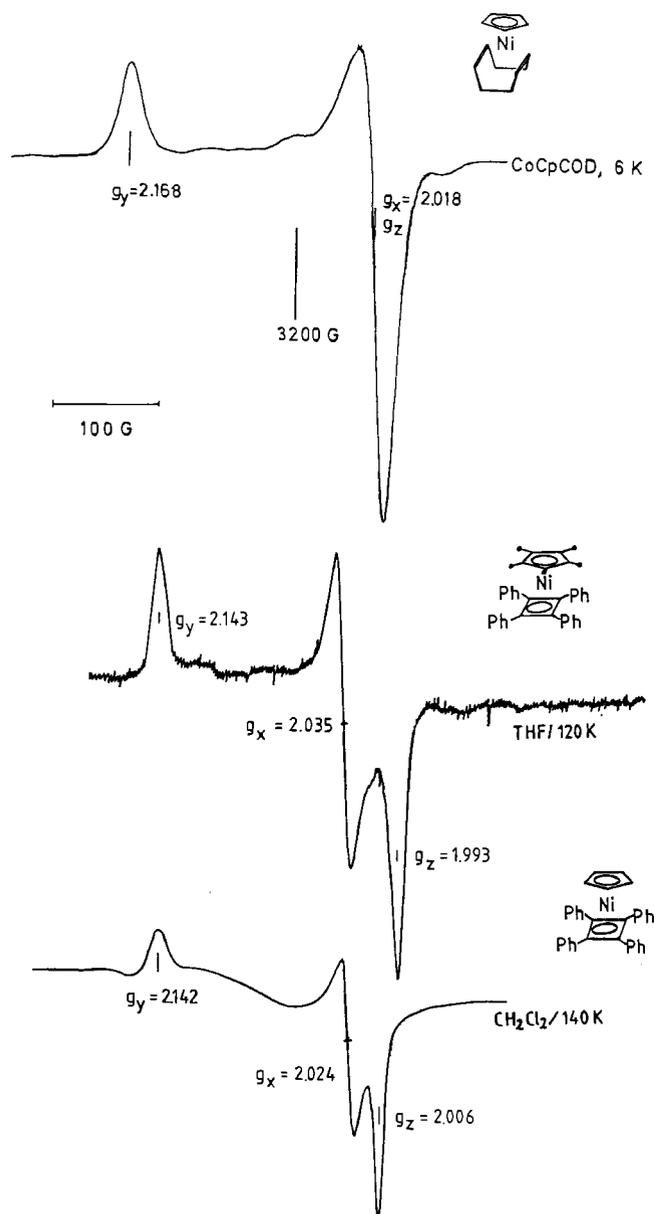


Abb. 4. X-Band-ESR-Spektrum von 7, 4 und 2

energien der EHT-Rechnung vorgenommen werden. Das Ergebnis ist in Tab. 7 aufgeführt. Qualitative Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum ergibt sich für die Reihenfolge der  $g$ -Werte  $g_y > g_x > g_z$  (Tab. 5).

Für den bahnentarteten ( ${}^2E$ ) Fall der CBD-Komplexe wurde der von Ammeter et al. für Jahn-Teller-verzerrte  $d^7$ -Systeme entwickelte Formalismus<sup>31)</sup> angewandt. Experimentelle Befunde, so die Beobachtbarkeit der Spektren bis

Raumtemperatur in flüssiger Lösung und die geringe Abhängigkeit der  $g$ -Werte von der Matrix in den Pulverspektren, sprechen dafür, daß bei diesen Verbindungen der Grenzfall statischer Jahn-Teller-Verzerrung ( $\delta \gg \zeta$ ) vorliegt. Hierbei sind zwei Komponenten,  $g_y, g_x > g_e$  und eine,  $g_z < g_e$ , zu erwarten. Die Reihenfolge der  $g$ -Werte bleibt dieselbe wie in 7 (Achsenystem s. Abb. 4). Aus der  $g$ -Anisotropie in der  $xy$ -Ebene,  $g_y - g_x$  und  $(g_y + g_x)/2 - g_e$ , ergibt sich mit den LCAO-Koeffizienten und den Einelektronenenergien der Abb. 4b ein Orbitalreduktionsfaktor  $k_{\perp} = 0.86$ , in guter Übereinstimmung mit Werten für stärker kovalente Sandwichkomplexe der ersten Übergangsmetallreihe<sup>16,31,32)</sup>.

Demgegenüber führt die nur sehr geringe beobachtete Hochfeldverschiebung von  $g_z$  ( $g_e - g_z \approx 0.01 \approx 1/\delta$ ) mit vertretbaren Werten des entsprechenden Orbitalreduktionsfaktors  $k_{\parallel}$  nach diesem Modell zu unrealistisch großer Jahn-Teller-Aufspaltung  $2\delta$ . Der Grund hierfür liegt vermutlich in den Beiträgen der unterhalb des HOMOs liegenden MOs mit  $d_{xz}/d_{yz}$ -Charakter, deren Beteiligung am angeregten Zustand zu einer Tieffeldverschiebung von  $g_z$  führt. Eine Abschätzung scheint angesichts der Tatsache, daß die Rechnungen für einen  $C_4H_4$ -Liganden vorgenommen wurden, die experimentellen Spektren sich jedoch auf den  $C_4Ph_4$ -Liganden beziehen, nicht sinnvoll.

Die  $g$ -Anisotropie, welche in 7 durch das bezüglich der  $xy$ -Ebene unsymmetrische  $\pi$ -Gerüst des COD-Liganden gegeben ist, ist in 2 und 4 wesentlich durch die statische Jahn-Teller-Aufspaltung bestimmt. In beiden Komplexen führt die kovalente Wechselwirkung des Metalls mit dem 4-Elektronen-Liganden zu  $xz/yz$ -Anteilen unterhalb des HOMOs, wodurch  $g_e - g_z$  klein wird.

Die Jahn-Teller-Aufspaltung in den CBD-Komplexen zeigt wiederum eine erhebliche Spindichte im Vierring an. Kann diese nicht auf Substituenten wie Phenylringe delokalisiert werden, so werden die Komplexe, wie im Falle von 3 beobachtet, instabil z. B. gegenüber Dimerisierung.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Dr. B. Hessner, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, danken wir für die Überlassung einer Probe 1,4-Diferrocenyl-1,4-diboracyclohexadien.

### Experimenteller Teil

Massenspektrometer: Varian MAT DM 5-DF. — NMR: Varian EM-360, Bruker WH 270 und Bruker SY 80 FT. — ESR: Varian X-Band-Spektrometer mit Oxford-He-Kryostat, NMR-Gaussmeter und EIP-Frequenzzähler. — UV-VIS: Perkin-Elmer 330. — Elektrochemie: EG&G/PAR-173-Potentiostat, -179-Coulometer, -175-Programmer, Pt-Inlayelektrode Beckmann. Alle Potentialangaben

Tab. 7. Einelektronen-Orbitalenergien (eV) und daraus berechnete<sup>29,30)</sup>  $g$ -Anisotropien von CpNiCOD

$\Delta g_y$ <sup>a)</sup> -4.5 $\zeta$ <sup>d)</sup>	$\Delta g_x$ <sup>b)</sup> -0.88 $\zeta$	$\Delta g_z$ <sup>c)</sup> -0.86 $\zeta$	$\Delta E_1 = E_{xz} - E_{z^2}$ <sup>e)</sup> -1.25	$\Delta E_2 = E_{xz} - E_{x^2 - y^2}$ -1.63
$\Delta E_3 = E_{xz} - E_{xy}$ -1.54	$\Delta E_4 = E_{xz} - E_{yz}$ -1.08			

<sup>a)</sup>  $\Delta g_y = g_y - g_e = -2\zeta[c_{xz}^2 \cdot c_{xz}^2/\Delta E_1 + c_{xz}^2 \cdot c_{x^2-y^2}^2/\Delta E_2]$ . — <sup>b)</sup>  $\Delta g_x = g_x - g_e = -2\zeta[c_{xz}^2 \cdot c_{xy}^2/\Delta E_3]$ . —

<sup>c)</sup>  $\Delta g_z = g_z - g_e = -2\zeta[c_{xz}^2 \cdot c_{xy}^2/\Delta E_4]$ . — <sup>d)</sup> Spin-Bahn-Kopplungskonstante. — <sup>e)</sup> Differenz der Einelektronenenergien.

Tab. 8. Analytische Daten der Nickel-Komplexe  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PF}_6]_2$  — 5

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ )	Ausb. (%) Reagens	Summenformel (Molmasse)	
			Ber. C	H
[2]Br	5.84 (s) 7.65 (m) ([D <sub>3</sub> ]Acetonitril)	79 [FeCp(CO) <sub>2</sub> Br] 41 (CpSnMe <sub>3</sub> )		
[3]PF <sub>6</sub>	1.97 (s) 5.76 (s) ([D <sub>6</sub> ]Aceton)	36 [CpFe(CO) <sub>2</sub> Br]	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> F <sub>6</sub> NiP (376.0)	41.42 4.54 41.33 4.48
[4]PF <sub>6</sub>	1.55 (s) 7.4 (m) ([D <sub>6</sub> ]Aceton)	60 (Cp*Li)	C <sub>38</sub> H <sub>35</sub> F <sub>6</sub> NiP (695.4)	65.68 5.07 65.58 5.33
[5]PF <sub>6</sub>	1.90 (s) 1.65 (s) ([D <sub>6</sub> ]Aceton)	47 (Cp*SnMe <sub>3</sub> ) 63 (Cp*Ti)	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> F <sub>6</sub> NiP (447.1)	48.35 6.10 48.26 6.15

sind auf die gesättigte Kalomelektrode bezogen, die gegen Ferrocen/Ferricenium kalibriert wurde.

(Cyclopentadienyl)(tetramethylcyclobutadien)nickel-bromid und -hexafluorophosphat ([3]Br und [3]PF<sub>6</sub>): 800 mg (1.90 mmol)  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{Cl}_2)_2$  (**1b**)<sup>6</sup> und 1.0 g (3.90 mmol) FeCp(CO)<sub>2</sub>Br werden in 20 ml Toluol 2 h auf 100–110°C erwärmt. Nach Abkühlen wird mit demselben Volumen Pentan verdünnt, filtriert und der Niederschlag mit Dichlormethan ausgezogen. Aus der eingeeengten Dichlormethanolösung wurden mit Ether 750 mg (36%) [3]FeBr<sub>4</sub> als braunes Kristallpulver gefällt, das über das Cyclovoltammogramm identifiziert wurde. Die Überführung in das Bromid wurde wie in Lit.<sup>7</sup> vorgenommen. Das mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> aus einer wäßrigen Lösung des Bromids gefällte Hexafluorophosphat wird zur Analyse aus Aceton/Ether umgefällt. Ausb. und Analyse s. Tab. 8.

(Pentamethylcyclopentadienyl)(tetraphenylcyclobutadien)nickel-hexafluorophosphat ([4]PF<sub>6</sub>): 2.00 g (1.74 mmol)  $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Br}_2]_2$ <sup>5</sup> werden mit 500 mg (3.52 mmol) Cp\*Li in 30 ml THF bei 40–60°C 4 h erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und aus der Wasserphase [4]PF<sub>6</sub> mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gefällt. Umfällen aus Methanol/Ether liefert 1.45 g (60%) rote Kristalle.

(Pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylcyclobutadien)nickel-hexafluorophosphat ([5]PF<sub>6</sub>)

a) Eine Suspension von 240 mg (0.25 mmol) **1b** in 10 ml Toluol wird mit 330 mg (1.1 mmol) SnCp\*Me<sub>3</sub> 2 h auf 100°C erwärmt, wobei sich die Mischung dunkel färbt. Nach Abkühlen wird zweimal mit 25 ml Wasser extrahiert und mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gefällt. Nach Umkristallisieren aus Methanol werden 210 mg (47%) blaßgelbe Kristalle erhalten.

b) Eine Suspension von 1.0 g (7.04 mmol) LiCp\* in THF wird mit 1.26 g (5 mmol) Ti-Acetat unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung färbt sich langsam gelb, und es scheidet sich etwas elementares Ti ab. Unter N<sub>2</sub>-Überdruck wird die orangegelbe Lösung von Cp\*Ti durch eine D<sub>4</sub>-Schutzgasfritte in ein gekühltes Schlenkrohr gedrückt, wobei möglichst wenig Lösung an der Schlenkrohrwand eintrocknen soll. Das Filtrat wird zu einer Lösung von 510 mg (1.06 mmol) **1b** in 20 ml Dichlormethan gegeben, wobei sich sofort TiCl<sub>4</sub> abscheidet. Es wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 600 mg (63%).

(Cyclopentadienyl)[4-(1,3-cyclopentadien-1- oder -2-yl)-1,2,3,4-tetraphenylcyclobutenyl]nickel (**8**): Eine Suspension von 500 mg

[2]Br in 20 ml THF wird mit einem Überschuß NaHg versetzt und bei –25°C gerührt, bis die Lösung rein grün erscheint. Danach wird auf Raumtemp. aufgewärmt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bei der Chromatographie des Rückstands an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% Wasser) mit Pentan/Toluol (4:1 bis 1:1) wird als Hauptfraktion eine grünbraune Zone eluiert, welche aus Pentan ausgeföhren das Isomerenmisch 8 ergibt. Schmp. 185°C (Zers.). — MS [*m/z* (bez. auf <sup>58</sup>Ni) > 300 (*I*<sub>rel.</sub> %): 544 (14), M<sup>+</sup>; 479 (44), M – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 478 (100), M – C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>; 420 (20), C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 414 (45), NiC<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>; 339 (18), NiC<sub>4</sub>Ph<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Isomer I:  $\delta$  = 2.89 (CH<sub>2</sub>), 4.75 (Cp), 5.40, 6.09, 6.56 (H<sub>O</sub>lefin); Isomer II: 2.76 (CH<sub>2</sub>), 4.78 (Cp), 5.59, 6.20 (H<sub>O</sub>lefin); Isomer III: 3.72 (CH<sub>2</sub>), 4.79 (Cp), 6.20, 6.50 (H<sub>O</sub>lefin).

Bis(cyclopentadienyl)- $\mu$ -[1,1',2,2',3,3',4,4'-octamethylbi-2-cyclobuten-1-yl]-dinickel (**6**): 320 mg (0.85 mmol) [3]PF<sub>6</sub> werden in 10 ml Dichlormethan bei –20°C bis Raumtemp. mit einem Überschuß NaHg gerührt. Nach 2 h ist die Lösung rot. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in Pentan über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck, 5% Wasser) chromatographiert. Aus der eingeeengten roten Pentanphase erhält man beim Abkühlen auf –30°C **6** in Form würfelförmiger, luftstabiler Kristalle. Zers.-P. 195°C. — MS [*M* = NiCpC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>; *m/z* > 100 bez. auf <sup>58</sup>Ni, (*I*<sub>rel.</sub> %): 462 (4), M<sub>2</sub>; 342 (4), M<sub>2</sub> – NiCp; 285 (16), M + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>; 271 (23), M + C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>; 258 (20), M + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>; 245 (20), M + CH<sub>3</sub>; 231 (100), M; 216 (28), M – CH<sub>3</sub>; 164 (34), NiC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>; 150 (37), NiC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>; 123 (45), NiCp. —  $^1\text{H-NMR}$  s. Text.

[C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Ni]<sub>2</sub> (464.0) Ber. C 67.31 H 7.39 Gef. C 67.22 H 7.29

(1,5-Cyclooctadien)(cyclopentadienyl)nickel (**7**): In einem Zwischenkesselschlenkrohr mit D<sub>3</sub>-Fritte werden zu 325 mg (1.02 mmol) [7]BF<sub>4</sub> in 5 ml Dichlormethan bei –30°C unter Rühren 158 mg (0.84 mmol) Cobaltocen in 7 ml Dichlormethan gegeben. Dann wird 45 min bei –25 bis –30°C gerührt. Bei derselben Temp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 0°C mit mehreren Portionen Pentan gerührt, wobei jedesmal die grün-schwarze Pentanlösung mit N<sub>2</sub> durch die Fritte in den anderen Schenkel gedrückt wird. Schließlich wird i. Vak. eingeeengt und **7** aus der konzentrierten Pentanlösung bei –78°C ausgeföhren. Ausb. 96 mg (49%). — MS [*m/z* (*I*<sub>rel.</sub> %): 231 (25, M<sup>+</sup>); 204 (8, M – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>); 202 (6, M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 191 (54, M – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>); 188 (100, NiCp<sub>2</sub>); 162 (18, NiC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Ni (232.0) Ber. C 67.31 H 7.39 Ni 25.31  
Gef. C 67.08 H 7.15 Ni 25.25

ESR-Spektrum in THF-Glas und in einer Matrix von CoCp(1,5-Cyclooctadien) s. Tab. 5.

**Rückoxidation von 7 mit I<sub>2</sub>:** Zur Pentanlösung der Reduktion wie oben werden bei 0°C 500 mg I<sub>2</sub> in 5 ml Toluol gegeben. Das ausgefallene schwarze Pulver wird mit Pentan gewaschen, getrocknet und einmal aus Nitromethan/Ether umgefällt. Ausb. 382 mg (72%) [7]I<sub>3</sub>. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum übereinstimmend mit dem des Ausgangssalzes.

(Cyclopentadienyl)(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel: Zu einer Lösung von 0,80 g (2,52 mmol) [7]BF<sub>4</sub> · 1,06 g (2,4 mmol) 1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien<sup>(10)</sup> in 30 ml Dichlormethan werden bei -30°C 0,45 g (2,4 mmol) Cobaltocen gegeben, und während 30 min wird auf Raumtemp. aufgewärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in Toluol aufgenommen und über 1,5 × 15 cm Kieselgel filtriert. Nach Einengen wird aus Toluol/Pentan kristallisiert. Ausb. 1,13 g (83%) rotbraune Kristalle, Zers.-P. 205°C. — ESR (THF, 77 K): *g<sub>y</sub>* = 2,147, *g<sub>x</sub>* = 1,983, *g<sub>z</sub>* = 1,968 (THF, Raumtemp.); *g<sub>iso</sub>* = 2,037.

C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>B<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ni (567,5) Ber. C 61,37 H 4,79 Ni 10,34  
Gef. C 61,18 H 4,92 Ni 10,19

#### CAS-Registry-Nummern

1b: 33112-02-6 / 2: 123307-73-3 / 2<sup>+</sup> Br: 1277-98-1 / 2<sup>+</sup> PF<sub>6</sub>: 123289-16-7 / 3<sup>+</sup> Br: 123289-09-8 / 3<sup>+</sup> FeBr<sub>4</sub>: 123289-10-1 / 3<sup>+</sup> PF<sub>6</sub>: 97638-61-4 / 4: 123289-14-5 / 4<sup>+</sup> PF<sub>6</sub>: 97638-63-6 / 5<sup>+</sup> PF<sub>6</sub>: 97638-65-8 / 6: 123289-12-3 / 7: 80010-11-3 / 7<sup>+</sup> BF<sub>4</sub>: 42088-01-7 / 7<sup>+</sup> I<sub>3</sub>: 123289-13-4 / 8 (Isomer 1): 123289-11-2 / 8 (Isomer 2): 123289-17-8 / Cp\*Li: 51905-34-1 / FeCp(CO)<sub>3</sub>: 12078-20-5 / [Ni(C<sub>4</sub>Ph)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: 12172-23-5 / SnCp\*Me<sub>3</sub>: 26167-94-2 / Cp\*Ti: 75296-97-8 / CpNiCBD: 123289-15-6 / 1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien: 68977-72-0 / (Cyclopentadienyl)(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel: 123289-08-7

- <sup>1)</sup> Einige elektroanalytische Ergebnisse sind in chinesischer Sprache erschienen: Ting-Zhen Ding, U. Koelle, *Acta Physico-Chimica Sinica* **1** (1985) 232 [Chem. Abstr. **103** (1985) 78194].
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> G. Lane, W. E. Geiger, *Organometallics* **1** (1982) 401. — <sup>2b)</sup> U. Kölle, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **221** (1981) 367.
- <sup>3)</sup> E. K. Barefield, D. A. Krost, D. S. Edwards, D. G. van Derveer, R. L. Trytko, S. P. O'Rear, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6219.
- <sup>4)</sup> E. Uhlig, H. Walter, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **409** (1974) 89.
- <sup>5)</sup> H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2194.
- <sup>6)</sup> R. Criegee, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **623** (1951) 1.
- <sup>7)</sup> P. M. Maitlis, A. Efraty, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 719.
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> FeCp(C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>)<sup>+</sup>: J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 758. — <sup>8b)</sup> A. N. Nesmeyanov, N. A. Volkenau, V. A. Petrakova, *Bull. Akad. Nauk. SSSR, Engl. Transl.* **23** (1974) 2083. — <sup>8c)</sup> RhCp<sub>2</sub><sup>+</sup>: N. El Murr, J. E. Sheats, W. E. Geiger, J. D. L. Holloway, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1443. — <sup>8d)</sup> CoCp(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup>: W. E. Geiger, T. Gennett, G. A. Lane, A. Salzer, A. L. Rheingold, *Organometallics* **5** (1986) 1352. — <sup>8e)</sup> CoCp(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+/0</sup> (Lit. <sup>11a)</sup>): *E* = -0,695 V bei *v* = 200 mV/s; [CoCp(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>/CoCp(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>]: *E<sub>p</sub>*<sup>a</sup> = 0,35 V, *k<sub>2</sub>* = 20 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, THF; U. Kölle, unveröffentlichte Messungen.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> R. B. King, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 528. — <sup>9b)</sup> R. Criegee, J. Färg, H.-A. Brune, D. Schönleber, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3461.
- <sup>10)</sup> G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) C36.

- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **152** (1978) 225. — <sup>11b)</sup> U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 327.
- <sup>12)</sup> Vgl. die Zusammenstellung bei A. J. Deeming in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, S. 481, Academic Press, London 1982.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> CoCp(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sup>0/+</sup>: *E<sub>a</sub>*<sup>a</sup> = 1,0 V bei 20 mV/s vs. GKE. CoCp(C<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>)<sup>0/+</sup>: *E* = 0,91 V; U. Kölle, *Inorg. Chim. Acta* **47** (1981) 13. — <sup>13b)</sup> NiCp(C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)<sup>0/+</sup>: 0,085 V, NiCp(C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)<sup>+2/+</sup>: 0,98 V; NiCp<sub>2</sub><sup>+0</sup>: -0,02 V, NiCp<sub>2</sub><sup>+1/+</sup>: 0,9 V, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; W. Kläui, L. Ramacher, *Angew. Chem.* **98** (1986) 107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 97.
- <sup>14)</sup> Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des Salzes [2]PF<sub>6</sub> zeigt die vier Phenylgruppen zwischen 38 und 65° gegen die Ebene des CBD-Ringes verdreht. Eine ähnliche Konformation ist auch für den Neutralkomplex anzunehmen; D. Schmitz, E. Raabe, U. Kölle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>15)</sup> U. Kölle, unveröffentlichte Messungen.
- <sup>16)</sup> U. Kölle, B. Fuss, M. V. Rajasekharan, B. L. Ramakrishna, J. H. Ammeter, M. C. Boehm, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4152.
- <sup>17)</sup> RhCp\*<sup>+0</sup>: *E* = -2,02 V, Δ*E<sub>p</sub>* = 60 mV, Acetonitril, *v* = 50 mV/s; U. Kölle, Ding Ting-Zhen, unveröffentlichte Messungen.
- <sup>18)</sup> Vgl. P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Bd. 1, Tab. VI-6, S. 368, Academic Press, London 1974.
- <sup>19)</sup> Das Fehlen eines Rückoxidationspeaks bei *E<sub>1</sub>* bei Durchlaufgeschwindigkeiten *v* bis zu 100 V/s und Konzentrationen *c* bis 5 · 10<sup>-4</sup> M ergibt für die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung *k<sub>2</sub>* > 10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> · M<sup>-1</sup>. Aus der pulsradiolytischen Reduktion von 3<sup>+</sup> (U. Kölle, P. P. Infelta, unveröffentlichte Messungen) läßt sich *k<sub>2</sub>* sogar zu 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> · M<sup>-1</sup> abschätzen. Mit diesem Wert ergibt sich eine kinetisch bedingte kathodische Verschiebung<sup>20)</sup> von *E<sub>1/2</sub>* gegenüber *E<sub>p</sub>* von 82 mV, was zusammen mit der anodischen Verschiebung wegen Irreversibilität von 23 mV<sup>20)</sup> für *E<sub>1/2</sub>* - *E<sub>p</sub>* = 60 mV ergibt. Mit einem ähnlichen Wert von *k* wird dann der der Spaltung zugehörige Peak bei *E<sub>2</sub>* ebenfalls 60 mV anodisch verschoben. Die gesamte Korrektur beträgt weniger als 10% der Differenz *E<sub>2</sub>* - *E<sub>1</sub>*, so daß auch deren Fehler jedenfalls unter 10% bleibt.
- <sup>20)</sup> A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, S. 454, John Wiley, New York 1980.
- <sup>21)</sup> D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **27** (1978) 105.
- <sup>22)</sup> B. E. Bursten, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1760.
- <sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell, W. F. Edgell, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1057. — <sup>23b)</sup> J. W. Richardson, R. R. Powell, W. C. Nieuwpoort, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 796.
- <sup>24)</sup> M. Wolfsberg, L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 837.
- <sup>25)</sup> L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1228.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> H. A. Skinner, H. O. Pritchard, *Trans. Farad. Soc.* **49** (1953) 1254. — <sup>26b)</sup> H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Rev.* **55** (1955) 745.
- <sup>27)</sup> F. D. Mango, J. H. Schachtschneider in *Transition Metals in Homogeneous Catalysis* (G. N. Schrauzer, Ed.), S. 223ff., M. Dekker, New York 1971.
- <sup>28)</sup> <sup>28a)</sup> H. Basch, A. Viste, H. B. Gray, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **3** (1965) 458. — <sup>28b)</sup> H. Basch, A. Viste, H. B. Gray, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 10.
- <sup>29)</sup> N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance*, S. 195ff., Ellis Horwood, Chichester 1973.
- <sup>30)</sup> J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, S. 269ff., McGraw Hill, New York 1972.
- <sup>31)</sup> <sup>31a)</sup> J. H. Ammeter, L. Zoller, J. Bachmann, P. Baltzer, E. Gamp, R. Bucher, E. Deiss, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1063. — <sup>31b)</sup> M. V. Rajasekharan, R. Bucher, E. Deiss, L. Zoller, A. K. Salzer, E. Moser, J. Weber, J. H. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7516. — <sup>31c)</sup> L. Zoller, E. Moser, J. H. Ammeter, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6632.
- <sup>32)</sup> M. V. Rajasekharan, S. Giezynski, J. H. Ammeter, N. Oswald, P. Michaud, J.-R. Hamon, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2400.

[207/89]

# Alkali-Salze des Octamethylcyclotetrasilazans – Synthese und Kristallstrukturen

Kerstin Dippel, Uwe Klingebiel\*, Thomas Kottke, Frank Pauer, George M. Sheldrick und Dietmar Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. Juli 1989

**Key Words:** Cyclotetrasilazane, octamethyl- / Alkali salts, dimeric

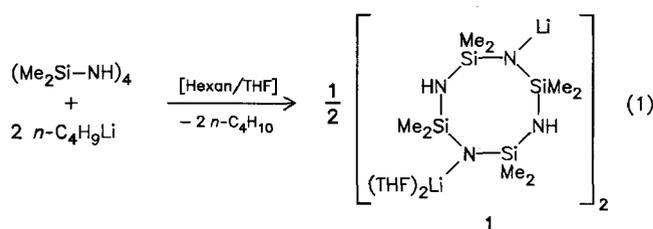
## Alkali Salts of Octamethylcyclotetrasilazane – Synthesis and Crystal Structures

Octamethylcyclotetrasilazane reacts with *n*-butyllithium or the elements sodium and potassium to give the alkali salts **1**, **2**, and **3**. **1**–**3** crystallize as dimeric THF adducts. In the dimers two eight-membered rings are connected by a planar alkali metal–nitrogen four-membered ring. Lithium is tricoordinated in **1**, sodium tetracoordinated in **2**, and potassium penta-

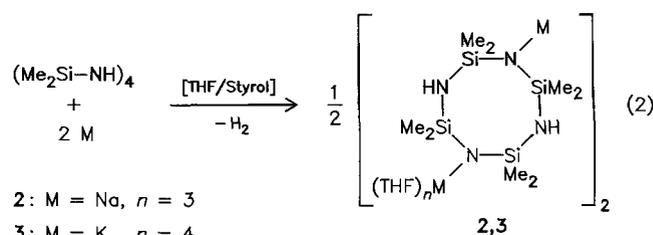
and hexacoordinated in **3**. The crystal structures of the alkali salts are discussed and compared with one another. The coordinatively bonded THF in the lithium compound **1** can be exchanged with the Lewis base TMEDA. The crystal structure of **4** shows a higher symmetry than that of **1**.

Die ersten Cyclosilazane wurden 1948 von Brewer und Haber erhalten. Bei der Ammonolyse von Dichlordimethylsilan werden das Hexamethylcyclotrisilazan und das Octamethylcyclotetrasilazan erhalten<sup>1)</sup>. Beide Verbindungen zeigen eine bemerkenswerte Reaktionsvielfalt. Umsetzungen mit Halogenwasserstoffen<sup>2,3)</sup>, fast allen Elementhalogeniden der 3. bis 6. Hauptgruppe<sup>4,5)</sup> und Alkoholen<sup>5,6)</sup> führen unter Spaltung der Si–N-Bindung zur Bildung acyclischer Silazane. Ringkontraktionen werden bei der Reaktion mit Dichlordimethylsilan<sup>3,7)</sup> Ringerweiterungen bei der Umsetzung mit Isocyanaten<sup>8)</sup> beobachtet. Reaktionen an der N–H-Bindung sind über die Zwischenstufe stabiler Lithium-Salze möglich. Auf diesem Weg konnten erstmals Substitutionreaktionen unter Erhaltung des Cyclotrisilazan-<sup>9)</sup> bzw. Cyclotetrasilazan-Gerüsts<sup>10)</sup> durchgeführt werden. Die Struktur und das Reaktionsverhalten lithierter Hexamethylcyclotrisilazan-Systeme wurden in den letzten zwanzig Jahren anhand zahlreicher Studien weitgehend aufgeklärt<sup>11,12)</sup>. Über die entsprechenden Verbindungen des Octamethylcyclotetrasilazans war vierzig Jahre nach der erstmaligen Synthese nur wenig bekannt. Die kürzlich von uns vorgestellte Kristallstruktur von Bis[1,5-dilithio-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethylcyclotetrasilazan–bis(tetrahydrofuran)]<sup>10)</sup> (**1**) veranlaßte uns, weitere Alkalimetallderivate des Octamethylcyclotetrasilazans zu synthetisieren und röntgenographisch zu untersuchen. Dabei galt unser besonderes Interesse einem Strukturvergleich der Lithium-, Natrium- und Kalium-Verbindung.

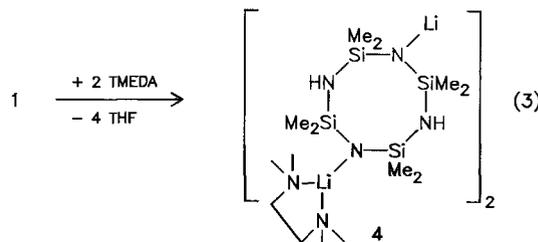
Das Dilithium-Salz **1** wird bei der Reaktion von Octamethylcyclotetrasilazan (OMCTS) mit *n*-Butyllithium im molaren Verhältnis von 1:2 in einer Hexan/THF-Lösung erhalten<sup>10)</sup>.



Zur Synthese eines entsprechenden Natrium- und Kalium-Derivates wird OMCTS mit elementarem Natrium bzw. Kalium in THF und in Gegenwart von Styrol umgesetzt. Die Reaktion führt unter H<sub>2</sub>-Abstraktion zu den ebenfalls dimetallierten Produkten **2** und **3**.



Die Alkalisalze **1**, **2** und **3** kristallisieren als dimere THF-Addukte. Bei der Umkristallisation von **1** in TMEDA wird ein Ligandenaustausch an den peripheren Lithium-Atomen beobachtet. Die Reaktion führt unter Erhaltung der dimeren Struktur zur TMEDA-kordinierten Lithium-Verbindung **4**.



Als Triebkraft für diese Austauschreaktion ist einerseits die stärkere Lewis-Basizität von TMEDA gegenüber THF, andererseits die mit der Bindung des zweizähligen Liganden TMEDA verbundene Entropiezunahme zu sehen.

### Kristallstruktur von 2

**2** (Abb. 1) liegt im festen Zustand als Dimer vor. Die beiden Si–N-Achtringe sind zentrosymmetrisch über einen planaren Na–N-Vierring verknüpft. Das an N1 gebundene Natrium-Atom tritt mit drei Stickstoff-Atomen des darüberliegenden Achtringes in Wechselwirkung und ist damit insgesamt vierfach koordiniert. Die an N3 bzw. N3a gebundenen äußeren Natrium-Atome sättigen ihre Koordinationssphäre durch die Bindung mit jeweils drei THF-Molekülen ab und sind damit wie die inneren Natrium-Atome vierfach koordiniert. Pro Dimer sind zwei nichtkoordinierte THF-Moleküle vorhanden. Die bindenden Na–N-Abstände betragen zwischen 233.9 und 272.9 pm (Tab. 1) und entsprechen damit den Literaturwerten für eine koordinative Bindung<sup>13</sup>. Der Abstand Na1a–N4 ist mit 290.2 pm für eine bindende Wechselwirkung zu groß. Der Silazan-Achtring liegt in einer Kronenkonformation vor. Der mittlere Si–N(Na)-Bindungsabstand ist mit 167.7 pm deutlich kürzer als der mittlere Si–N(H)-Abstand (174.7 pm).

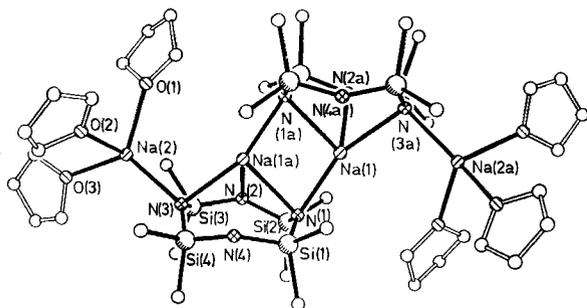


Abb. 1. Kristallstruktur von 2

### Kristallstruktur von 3

**3** (Abb. 2) bildet im Kristall ebenfalls ein Dimer. Analog den Verbindungen **1**<sup>10</sup> und **2** sind die beiden Dimerenhälften zentrosymmetrisch über einen planaren Alkalimetall–Stickstoff-Vierring gekoppelt. Das an N3 gebundene Kalium-Atom ist fünffach koordiniert, es bindet zusätzlich vier THF-Moleküle. K1 ist sechsfach koordiniert. Neben der Bindung an N1 und an vier Stickstoff-Atome des gegenüberliegenden Achtringes ist K1 an das Sauerstoff-Atom eines THF-Moleküls koordiniert. Auf diese Weise werden ein inneres und ein äußeres Kalium-Atom über ein THF-Molekül verbrückt. Die K–N-Abstände (Tab. 2) zeigen, daß das K1 nahezu zentrisch über dem Achtring steht. Ebenso wie in **1** und **2** liegt der Silazan-Achtring in einer Kronenkonformation vor. Der mittlere Si–N(K)-Bindungsabstand beträgt 166.0 pm und ist damit um 9.2 pm kürzer als der mittlere Si–N(H)-Abstand (175.2 pm).

### Vergleich der Kristallstrukturen von 1<sup>10</sup>, 2 und 3

Alle drei Alkalimetallderivate liegen in dimetallierter und dimerer Form vor. Der Silazan-Achtring nimmt in allen drei Verbindungen eine Kronenkonformation ein. Die Zunahme der Radien von Lithium zum Kalium führt zu einer Erhöhung der Koordinationszahl von 3 (**1**) über 4 (**2**) auf 5 bzw.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 2

Na(1)–N(1)	240,3(6)	N(1)–Na(1)–N(1a)	102,6(2)
Na(1)–N(1a)	247,9(6)	N(1a)–Na(1)–N(2a)	66,2(2)
Na(1)–N(2a)	272,9(8)	N(1)–Na(1)–N(3a)	158,8(2)
Na(1)–N(3a)	245,5(6)	N(1a)–Na(1)–N(3a)	98,6(2)
Na(2)–N(3)	233,9(7)	N(2a)–Na(1)–N(3a)	66,9(2)
Na(2)–O(1)	236,3(8)	N(3)–Na(2)–O(1)	114,8(3)
Na(2)–O(2)	231,3(12)	N(3)–Na(2)–O(2)	136,6(4)
Na(2)–O(3)	232,8(9)	O(1)–Na(2)–O(2)	90,1(4)
Si(1)–N(1)	167,1(8)	N(3)–Na(2)–O(3)	109,3(3)
Si(1)–N(4)	175,5(7)	O(1)–Na(2)–O(3)	114,9(3)
Si(2)–N(1)	167,4(9)	O(2)–Na(2)–O(3)	89,0(4)
Si(2)–N(2)	176,3(7)	N(1)–Si(1)–N(4)	111,8(3)
Si(3)–N(2)	174,3(8)	N(2)–Si(3)–N(3)	112,3(4)
Si(3)–N(3)	170,7(8)	Na(1)–N(1)–Si(1)	110,0(4)
Si(4)–N(3)	165,7(8)	Na(1)–N(1)–Si(2)	115,5(4)
Si(4)–N(4)	172,9(8)	Si(1)–N(1)–Si(2)	134,4(4)
		Na(1)–N(1)–Na(1a)	77,3(2)
		Si(1)–N(1)–Na(1a)	98,0(3)
		Si(2)–N(1)–Na(1a)	95,2(3)
		Si(2)–N(2)–Si(3)	133,0(5)
		Si(2)–N(2)–Na(1a)	84,9(3)
		Si(3)–N(2)–Na(1a)	82,4(3)
		Na(2)–N(3)–Si(3)	111,2(3)
		Na(2)–N(3)–Si(4)	111,2(4)
		Si(3)–N(3)–Si(4)	133,0(4)
		Na(2)–N(3)–Na(1a)	100,1(2)
		Si(3)–N(3)–Na(1a)	91,9(3)
		Si(4)–N(3)–Na(1a)	99,8(3)
		Si(1)–N(4)–Si(4)	132,6(5)

**6** (**3**). Die Alkalimetallkationen nehmen dabei mit steigender Größe eine zunehmend zentrische Position über dem Achtring ein. Gleichzeitig ist in der Reihe der Verbindungen **1**, **2** und **3** ein zunehmendes Auseinanderdriften der beiden Achtringe zu beobachten. Diese „Ringverschiebung“ resultiert aus der Abstandsvergrößerung der beiden Alkalimetallatome im Vierring und kann an dem N3–N1–M1a-Winkel (M = Alkalimetall) abgelesen werden. Dieser beträgt für **1** 72.3°, für **2** 78.3° und für **3** 87.7°. Die Überbrückung zweier Metallatome durch ein THF-Molekül in der Kristallstruktur von **3** ist bereits in der Struktur von **2** tendenziell erkennbar. Ein Vergleich des nichtbindenden M1–O-Abstandes von **1** (412 pm) und **2** (319 pm) zeigt für

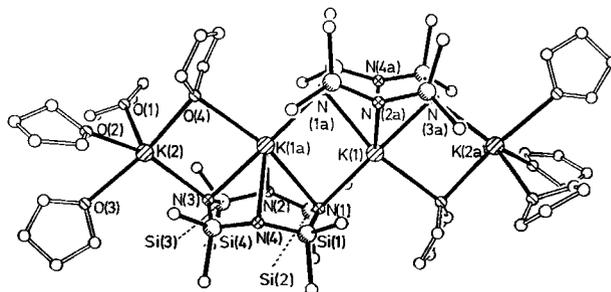


Abb. 2. Kristallstruktur von 3

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 3

K(1)-N(1)	279,0(3)	N(3a)-K(1)-O(4a)	82,6(1)
K(1)-N(1a)	289,5(3)	N(4a)-K(1)-O(4a)	110,4(1)
K(1)-N(2a)	311,2(3)	N(3)-K(2)-O(1)	124,1(1)
K(1)-N(3a)	283,8(3)	N(3)-K(2)-O(2)	135,3(1)
K(1)-N(4a)	300,6(3)	O(1)-K(2)-O(2)	100,4(1)
K(1)-O(4a)	300,9(3)	N(3)-K(2)-O(3)	100,6(1)
K(2)-N(3)	275,1(3)	O(1)-K(2)-O(3)	96,0(1)
K(2)-O(1)	281,8(3)	O(2)-K(2)-O(3)	77,3(1)
K(2)-O(2)	283,7(4)	N(3)-K(2)-O(4)	88,3(1)
K(2)-O(3)	274,0(3)	O(1)-K(2)-O(4)	89,1(1)
K(2)-O(4)	279,3(3)	O(2)-K(2)-O(4)	87,6(1)
Si(1)-N(1)	166,5(3)	O(3)-K(2)-O(4)	164,7(1)
Si(1)-N(4)	175,5(4)	N(1)-Si(1)-N(4)	112,3(2)
Si(2)-N(1)	165,3(3)	N(1)-Si(2)-N(2)	114,1(2)
Si(2)-N(2)	175,1(3)	N(2)-Si(3)-N(3)	113,5(2)
Si(3)-N(2)	175,2(4)	N(3)-Si(4)-N(4)	114,5(2)
Si(3)-N(3)	166,3(3)	K(1)-N(1)-Si(1)	111,7(1)
Si(4)-N(3)	165,8(3)	K(1)-N(1)-Si(2)	110,8(1)
Si(4)-N(4)	174,9(3)	Si(1)-N(1)-Si(2)	137,0(2)
		K(1)-N(1)-K(1a)	82,4(1)
		Si(1)-N(1)-K(1a)	94,9(1)
N(1)-K(1)-N(1a)	97,6(1)	Si(2)-N(1)-K(1a)	97,1(1)
N(1)-K(1)-N(2a)	121,6(1)	Si(2)-N(2)-Si(3)	132,4(2)
N(1a)-K(1)-N(2a)	56,7(1)	Si(2)-N(2)-K(1a)	87,6(1)
N(1)-K(1)-N(3a)	176,9(1)	Si(3)-N(2)-K(1a)	85,8(1)
N(1a)-K(1)-N(3a)	84,0(1)	K(2)-N(3)-Si(3)	110,4(1)
N(2a)-K(1)-N(3a)	57,1(1)	K(2)-N(3)-Si(4)	109,8(2)
N(1)-K(1)-N(4a)	124,5(1)	Si(3)-N(3)-Si(4)	136,3(2)
N(1a)-K(1)-N(4a)	57,5(1)	K(2)-N(3)-K(1a)	96,7(1)
N(2a)-K(1)-N(4a)	87,3(1)	Si(3)-N(3)-K(1a)	96,9(1)
N(3a)-K(1)-N(4a)	58,6(1)	Si(4)-N(3)-K(1a)	95,0(1)
N(1)-K(1)-O(4a)	96,0(1)	Si(1)-N(4)-Si(4)	130,3(2)
N(1a)-K(1)-O(4a)	165,6(1)	Si(1)-N(4)-K(1a)	89,2(1)
N(2a)-K(1)-O(4a)	118,8(1)	Si(4)-N(4)-K(1a)	87,4(1)
		K(2)-O(4)-K(1a)	92,1(1)

das Natrium-Derivat bereits eine zunehmende Annäherung eines THF-Moleküls an Na1. Diese Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit dem Auseinanderdriften der beiden Achtringe, da hierdurch die M1 – O-Wechselwirkung sterisch ermöglicht wird. Die mittleren Si – N(M)-Abstände nehmen in der Reihe der Lithium-, Natrium- und Kalium-Verbindungen deutlich ab, während die mittleren Si – N(H)-Abstände geringfügig zunehmen (Tab. 3). Beide Effekte wer-

Tab. 3. Mittlere Si – N-Bindungsabstände [pm] von OMCTS, 1, 2 und 3

	Si – N(H)	Si – N(M)
(Me <sub>2</sub> Si – NH) <sub>4</sub> <sup>14)</sup>	173,4 <sup>a)</sup> , 172,2 <sup>b)</sup>	—
1 <sup>10)</sup>	174,3	168,6
2	174,7	167,7
3	175,2	166,0

a) Sesselform. – b) Wannenförmig.

den durch den steigenden ionischen Charakter der N – M-Bindung hervorgerufen. Die aus der Relation kurze Bindung/lange Bindung errechnete Bindungsverkürzung beträgt für 1 3,3%, für 2 4,1% und für 3 5,4%.

### Kristallstruktur von 4

Die Lithium-Atome Li1 und Li2 und ihre Symmetrie-äquivalente sind wie in der Kristallstruktur des THF-Addukts 1<sup>10)</sup> dreifach koordiniert. An die peripheren Lithium-Atome Li2 bzw. Li2a sind je ein Molekül der zweizähligen Liganden TMEDA koordiniert. Ein weiteres Molekül TMEDA befindet sich unkoordiniert in der Zelle. 4 (Abb. 3) weist im Vergleich zu 1 eine wesentlich höhere Symmetrie auf. Während in 1 Li1 nicht zentral über dem Ring steht – die nichtbindenden Abstände in 1 betragen 241 pm (Li1 – N2a) und 288 pm (Li1 – N4a)<sup>10)</sup> – ist in 4 Li1 (Li1 – N1a 265 pm) zentrisch über dem Achtring gebunden (Tab. 4). 4 besitzt somit eine Spiegelebene senkrecht zum Achtring.

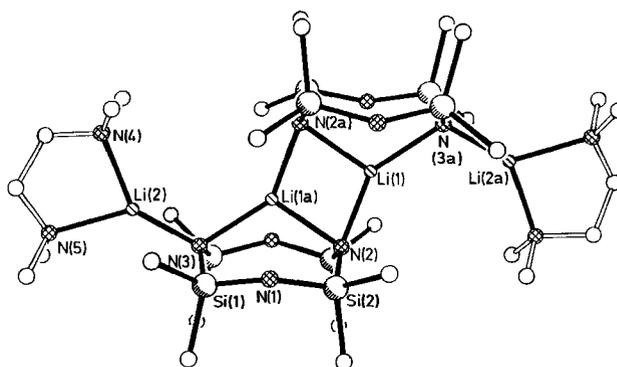


Abb. 3. Kristallstruktur von 4

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 4

Si(1)-N(1)	172,3(5)	Si(1)-N(1)-Si(2)	131,7(3)
Si(1)-N(3)	168,8(3)	Si(2)-N(2)-Li(1)	114,6(2)
Si(2)-N(1)	176,5(5)	Si(2)-N(2)-Si(2')	130,7(4)
Si(2)-N(2)	167,7(3)	Si(2)-N(2)-Li(1a)	98,2(2)
N(1)-Li(1a)	265,0(8)	Li(1)-N(2)-Li(1a)	74,0(5)
N(2)-Li(1)	209,4(13)	Si(1)-N(3)-Li(2)	107,2(2)
N(2)-Li(1a)	217,9(13)	Si(1)-N(3)-Si(1')	133,5(4)
N(3)-Li(2)	193,7(14)	Si(1)-N(3)-Li(1a)	95,9(2)
N(3)-Li(1a)	218,4(13)	Li(2)-N(3)-Li(1a)	116,1(6)
Li(2)-N(4)	209,9(14)	N(1)-Si(1)-N(3)	111,8(3)
Li(2)-N(5)	218,0(17)	N(1)-Si(2)-N(2)	109,7(2)
		N(2)-Li(1)-N(2a)	106,0(5)
		N(2)-Li(1)-N(3a)	143,5(7)
		N(2a)-Li(1)-N(3a)	110,5(5)
		N(3)-Li(2)-N(4)	140,6(8)
		N(3)-Li(2)-N(5)	133,6(8)
		N(4)-Li(2)-N(5)	85,8(5)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 10proz. Lösungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $^{29}\text{Si}$ -NMR: 10proz. Lösungen in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$  (2, 3) bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMEDA}$  (4); TMS extern, Bruker AM 250.

**Alkalisalze 2 und 3:** 0.010 mol Natrium (für 2) bzw. Kalium (für 3) werden in 20 ml THF unter Argon in einem 100-ml-Schlenk-Kolben vorgelegt. Zu der Natrium- bzw. Kalium-Suspension werden 0.010 mol OMCTS, in 20 ml THF gelöst, zusammen mit 0.005 mol Styrol hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt, bis das Alkalimetall vollständig abregiert ist. 2 und 3 kristallisieren unter Aufbewahrung bei 25°C nach ca. 2 d aus.

**Bis[2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-1,5-disiodocyclotetrasilazan-tris(tetrahydrofuran)] (2):** Ausb. 90%. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.15, 0.29$  ( $\text{SiMe}_2$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 1.32, 3.58$  ( $\text{SiC}_2$ ); 25.74 ( $\text{OC}_2\text{C}_2$ ); 67.78 ( $\text{OC}_2\text{C}_2$ ). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -24.47$ .

**Bis[2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-1,5-dipotassiocyclotetrasilazan-tetrais(tetrahydrofuran)] (3):** Ausb. 90%. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.13, 0.17-0.27$  (br.,  $\text{SiMe}_2$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 3.94, 6.53$  ( $\text{SiC}_2$ ); 26.09 ( $\text{OC}_2\text{C}_2$ ); 68.12 ( $\text{OC}_2\text{C}_2$ ). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -29.94, -19.84$  ( $\text{SiMe}_2$ ).

**Bis(1,5-dilithio-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethylcyclotetrasilazan-tetramethylethylendiamin) (4):** 0.01 mol der kristallinen Verbindung **1**<sup>(40)</sup> werden unter Argon in einen 100-ml-Schlenk-Kolben gefüllt und in 100 ml TMEDA gelöst. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **2**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Na(1)	216(1)	-702(1)	1410(3)	44(1)
Na(2)	-942(2)	2303(2)	1163(3)	65(1)
Si(1)	1117(1)	445(1)	571	41(1)
Si(2)	1055(1)	517(1)	2331(2)	41(1)
Si(3)	271(1)	1852(1)	2313(2)	45(1)
Si(4)	510(1)	1856(1)	572(2)	46(1)
N(1)	885(3)	241(3)	1454(5)	38(2)
N(2)	487(3)	1091(3)	2645(4)	46(2)
N(3)	74(3)	1847(3)	1366(4)	40(2)
N(4)	670(3)	1096(3)	214(5)	47(2)
C(11)	978(5)	-228(5)	-127(6)	53(3)
C(12)	2008(4)	627(5)	468(6)	59(3)
C(21)	1014(5)	-132(5)	3087(6)	56(4)
C(22)	1889(4)	871(5)	2454(7)	65(4)
C(31)	-439(5)	2085(5)	2916(6)	60(3)
C(32)	928(5)	2435(5)	2603(6)	66(4)
C(41)	1297(5)	2307(5)	655(8)	74(4)
C(42)	54(5)	2269(5)	-207(5)	65(4)
O(1)	-1813(3)	1695(4)	1650(5)	80(3)
C(51)	-2219(6)	1993(7)	2162(9)	96(6)
C(52)	-2548(7)	1492(8)	2575(10)	113(7)
C(53)	-2652(8)	1007(8)	2004(13)	148(10)
C(54)	-2066(6)	1083(6)	1460(10)	98(5)
O(2)	-1560(5)	2597(6)	118(6)	118(5)
C(55)	-1545(10)	3207(9)	-213(12)	146(9)
C(56)	-1878(14)	3122(9)	-949(11)	209(16)
C(57)	-2217(8)	2536(12)	-962(9)	152(10)
C(58)	-1956(8)	2193(9)	-300(10)	130(8)
O(3)	-925(4)	3377(4)	1544(6)	91(3)
C(59)	-1415(7)	3778(7)	1809(11)	121(7)
C(60)	-1083(15)	4331(9)	2080(19)	234(18)
C(61)	-433(14)	4198(13)	1947(24)	351(35)
C(62)	-357(8)	3707(9)	1601(17)	165(12)
O(4A)	5553(22)	1598(20)	4706(27)	243(16)
O(4B)	5248(23)	810(24)	5165(32)	256(17)
C(63)	5030(25)	1184(24)	4319(34)	329(19)
C(64)	5480(28)	853(28)	3734(30)	320(22)
C(65)	5904(30)	540(33)	4262(42)	388(30)
C(66A)	6036(17)	1203(20)	4307(24)	192(12)
C(66B)	5842(36)	1097(34)	5133(48)	133(23)

die Lösung zur Hälfte eingengt. Unter Aufbewahren bei +5°C kristallisiert **4** nach 24 h aus der Lösung aus. — Ausb. 60%. —  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = -37.45$ .

**Kristallstrukturanalysen von 2, 3 und 4**<sup>(15)</sup>: Die Intensitätsmessungen von **2**, **3** und **4** wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer bei graphitmonochromatisierter  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei -85°C. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern versehen; im Fall von **2** und **4** wurden die Nichtwasserstoff-Atome des in der Zelle vorhandenen, nicht koordinierten Lösungsmittels mit isotropen Temperaturparametern in die Verfeinerung einbezogen. Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen Temperaturparametern nach dem Reitermodell verfeinert; Atomkoordinaten und Temperaturparameter s. Tab. 5–7.

**Kristallographische Daten: 2:** Kristallgröße:  $0.9 \times 0.8 \times 0.5$  mm, Raumgruppe:  $P4_2bc$ ,  $a = 2076.2(3)$ ,  $b = 2076.2(3)$ ,  $c = 1748.2(2)$  pm,  $V = 7.536$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber.}} = 0.975$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.20$  mm<sup>-1</sup>, Anzahl der gemessenen Reflexe: 6861, unabhängige: 3419, beobachtet [ $F > 4\sigma(F)$ ]: 2494,  $R = 0.074$ ,  $R_w = 0.070$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.001 \cdot F^2$ ], Anzahl der verfeinerten Parameter 325, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum  $3.8 \times 10^2$ , größtes Minimum  $3.3 \times 10^2$  e nm<sup>-3</sup>.

**3:** Kristallgröße:  $0.8 \times 0.6 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>, Raumgruppe:  $P2_1/n$ ,  $a = 1268.8(2)$ ,  $b = 2029.0(2)$ ,  $c = 1479.9(1)$  pm,  $\beta = 103.12(1)^\circ$ ,  $V = 3.711$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.177$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.41$  mm<sup>-1</sup>, Anzahl

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **3**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
K(1)	-591(1)	10544(1)	10781(1)	31(1)
K(2)	1489(1)	8233(1)	7251(1)	37(1)
Si(1)	-1264(1)	10637(1)	8189(1)	32(1)
Si(2)	-2220(1)	9435(1)	9002(1)	31(1)
Si(3)	-1206(1)	8445(1)	7738(1)	31(1)
Si(4)	-332(1)	9656(1)	6887(1)	33(1)
N(1)	-1485(2)	10106(2)	8983(2)	29(1)
N(2)	-1607(3)	8709(2)	8736(2)	34(1)
N(3)	-304(2)	8939(2)	7428(2)	28(1)
N(4)	-301(3)	10345(2)	7602(2)	34(1)
C(11)	-2522(4)	10908(3)	7313(3)	62(2)
C(12)	-648(4)	11432(2)	8719(3)	50(2)
C(21)	-3633(3)	9478(2)	8235(3)	55(2)
C(22)	-2438(4)	9278(2)	10205(3)	49(2)
C(31)	-2439(4)	8268(3)	6794(3)	61(2)
C(32)	-611(4)	7609(2)	8076(3)	54(2)
C(41)	941(4)	9768(2)	6456(4)	62(2)
C(42)	-1498(4)	9756(3)	5851(3)	64(2)
O(1)	1990(3)	6960(1)	7984(2)	52(1)
C(51)	1881(4)	6603(2)	8787(3)	61(2)
C(52)	1162(5)	6032(3)	8446(5)	83(3)
C(53)	1293(6)	5921(3)	7484(5)	99(3)
C(54)	1899(6)	6493(3)	7257(4)	82(3)
O(2)	3357(3)	8502(2)	6564(2)	54(1)
C(55)	3658(5)	9100(3)	6192(4)	73(2)
C(56)	4358(5)	8924(3)	5547(4)	86(3)
C(57)	4518(4)	8183(3)	5633(3)	74(3)
C(58)	4182(4)	8034(3)	6498(4)	64(2)
O(3)	871(3)	7845(2)	5434(2)	72(1)
C(59)	1564(5)	7683(3)	4829(4)	88(3)
C(60)	912(5)	7607(4)	3914(4)	88(3)
C(61)	-48(5)	8025(3)	3898(4)	90(3)
C(62)	-68(5)	8143(3)	4890(4)	86(3)
O(4)	2591(2)	8764(2)	8943(2)	54(1)
C(63)	2781(4)	8327(3)	9698(4)	73(2)
C(64)	3645(5)	8626(3)	10409(4)	84(3)
C(65)	4279(4)	9043(3)	9895(4)	72(2)
C(66)	3610(4)	9056(3)	8921(3)	59(2)

Tab. 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **4**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	6203(1)	3544(1)	154(1)	36(1)
Si(2)	6182(1)	4474(1)	-1027(1)	32(1)
N(1)	6673(4)	4105(2)	-294(2)	42(2)
N(2)	5000	4716(2)	-830(3)	26(2)
N(3)	5000	3653(2)	479(3)	29(2)
C(11)	6328(5)	2918(2)	-421(4)	63(3)
C(12)	7142(5)	3442(3)	919(3)	52(2)
C(21)	6262(5)	4022(3)	-1832(3)	66(3)
C(22)	7187(4)	5016(3)	-1196(3)	54(2)
Li(1)	5000	5468(5)	-306(7)	34(4)
Li(2)	5000	3415(6)	1462(6)	50(5)
C(1)	4775(43)	3273(6)	2978(6)	91(17)
C(2)	4646(15)	2746(6)	2723(7)	92(10)
N(4)	5000	3733(3)	2501(4)	46(2)
N(5)	5000	2618(3)	1971(4)	87(4)
C(41)	5895(7)	4060(4)	2653(5)	107(4)
C(51)	5885(9)	2274(4)	1779(7)	154(6)
C(3)	0	302(5)	5068(7)	95(5)
N(6)	437(7)	683(5)	4640(6)	68(4)
C(61)	0	1216(6)	4944(7)	152(9)
C(62)	0	696(6)	3875(6)	121(7)

der gemessenen Reflexe: 4465, unabhängige: 4295, beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]: 3553,  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.052$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2$ ], Anzahl der verfeinerten Parameter: 350, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum  $3.4 \times 10^2$ , größtes Minimum  $3.7 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ .

**4**: Kristallgröße:  $0.7 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ , Raumgruppe:  $Cmca$ ,  $a = 1228.9(5)$ ,  $b = 2458.4(10)$ ,  $c = 1876.7(6) \text{ pm}$ ,  $V = 5.947 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.124 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.21 \text{ mm}^{-1}$ , Anzahl der

gemessenen Reflexe: 4310, unabhängige: 2045, beobachtet [ $F > 3\sigma(F)$ ]: 1485,  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.080$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.001 \cdot F^2$ ], Anzahl der verfeinerten Parameter: 157, letzte Differenz-Fourier-Synthese: größtes Maximum  $4.6 \times 10^2$ , größtes Minimum  $4.0 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$ .

- <sup>1)</sup> S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3888.
- <sup>2)</sup> U. Wannagat, E. Bogusch, F. Höfler, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) 203.
- <sup>3)</sup> U. Wannagat, E. Bogusch, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 1806.
- <sup>4)</sup> U. Wannagat, *Pure Appl. Chem.* **13** (1966) 263.
- <sup>5)</sup> O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **3** (1968) 281.
- <sup>6)</sup> K. A. Andrianov, V. V. Astkhin, V. B. Losev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1963**, 950.
- <sup>7)</sup> L. W. Breed, H. L. Budde, R. L. Elliot, *J. Organomet. Chem.* **6** (1966) 676.
- <sup>8)</sup> W. Fink, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1425.
- <sup>9)</sup> W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 2261.
- <sup>10)</sup> K. Dippel, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1074.
- <sup>11)</sup> E. Egert, U. Kliebisch, U. Klingebiel, D. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548** (1987) 89.
- <sup>12)</sup> U. Klingebiel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 1042.
- <sup>13)</sup> C. Schade, P. v. Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 169.
- <sup>14)</sup> G. S. Smith, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 1015.
- <sup>15)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320022, 320023, 320024, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[209/89]

# Redoxchemie, Zweikernkomplexe und Ru<sub>3</sub>-Clusterderivate des „Liganden“ [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn–CN]<sup>–</sup>

Benoît Oswald, Anne K. Powell, Farouk Rashwan, Jürgen Heinze\* und Heinrich Vahrenkamp\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie sowie Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 13. Juli 1989

**Key Words:** Cyanide complexes, organometallic, polynuclear / Redox chemistry / Ruthenium clusters

## Redox Chemistry, Dinuclear Complexes, and Ru<sub>3</sub>-Cluster Derivatives of the "Ligand" [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn–CN]<sup>–</sup>

By means of the compounds Na[Cp(CO)<sub>2</sub>MnCN] (**1a, b**) the abilities of the cyanide ion to link different organometallic units and to stabilize unusual electron counts in organometallic complexes were tested. The dinuclear complexes [Cp(CO)<sub>2</sub>Mn–CN–M]<sup>–</sup> [for M = MnCp(CO)<sub>2</sub> and W(CO)<sub>5</sub> as PPN salts **2a, 3a**] as well as Cp(CO)<sub>2</sub>Mn–CN–M [for M = MoCp(CO)<sub>3</sub> and NiCpPPh<sub>3</sub>, **4a, 5a**] were obtained in a pure

state. From the reactions with Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> the cluster derivatives HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>[μ–NC–Mn(CO)<sub>2</sub>Cp] (**6a, b**) and Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>[μ–NC–Mn(CO)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub> (**7b**) were characterized. One-electron transfers were investigated for the starting complex and for the two anionic dinuclear complexes **2a, 3a**. Crystal structures were determined of the dinuclear Mn–CN–Mn complex **2a** and of the two cluster derivatives **6b, 7b**.

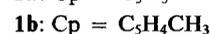
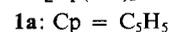
Das Cyanid-Ion als typischer Ligand der klassischen Koordinationschemie ist wegen seiner negativen Ladung und wegen seiner im Vergleich zu CO viel geringeren π-Akzeptorfähigkeit relativ wenig als Ligand in der metallorganischen Chemie benutzt worden. Dies, obwohl sich aus metallorganischen Cyanid-Komplexen reizvolle neue Produkte erschließen lassen (vgl. Arbeiten von Fehlhammer et al.<sup>1)</sup> oder obwohl das Vorkommen von Cyanid in Zusammenhang mit dem Phänomen der Gemischtvalenz bei klassischen Komplexverbindungen (Berliner Blau, Krogmanns Salze) es möglich erscheinen läßt, daß mit Cyanid als Ligand auch stabile gemischtvalente metallorganische Komplexe zugänglich sein sollten.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Redoxchemie von Mehrkernkomplexen<sup>2)</sup> wendeten wir uns daher den metallorganischen Cyanoverbindungen zu. Wir erhofften dabei, daß der Cyanidligand nicht nur durch doppelte End-on-Koordination zwei Organometall-Zentren verknüpfen kann, sondern daß er in Analogie zu den Nitril- oder Isonitrilliganden<sup>3)</sup> auch verbrückend über mehreren Metallatomen stehen kann. In Erweiterung seiner Eigenschaften als Zwei- oder Vierelektronen-Ligand könnte er dann ein Sechs- und maximal ein Achtelektronenligand (durch seine beiden freien Elektronenpaare und durch die beiden π-Elektronenpaare der Dreifachbindung) sein.

Eine Reihe der von den einfachen Metallcarbonylen durch CO-Substitution abgeleiteten Mono-Cyano-Komplexe ist beschrieben<sup>4,5)</sup>. In einigen Fällen waren daraus auch die entsprechenden homonuclearen Zweikernkomplexe des Typs [M–CN–M]<sup>–</sup> erhalten worden<sup>6)</sup>, und es hatte sich gezeigt, daß für M = Cr(CO)<sub>5</sub> auch die paramagnetischen Neutralkomplexe M–CN und M–NCS–M existenzfähig zu sein scheinen<sup>7)</sup>. Im Bereich der Metallcarbonyl-Cluster waren bisher aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Cyanid Produkte der CN<sup>–</sup>-katalysierten CO-Substitution oder der CN-ver-

brückte Doppelcluster [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>CN]<sub>2</sub><sup>2–</sup> erhalten worden<sup>8)</sup>. Eine gesicherte Ausgangsbasis für die angestrebten Untersuchungen war damit vorhanden.

Wir wählten als Ausgangsverbindung den Mangankomplex **1a**<sup>4)</sup>, variiert in Form seines Analogons **1b** aus Gründen der besseren Kristallisation. Denn elektrochemische Studien mit Cr(CO)<sub>5</sub>CN<sup>–</sup> verliefen unbefriedigend<sup>9)</sup>, während Redox-Untersuchungen mit nicht rein isolierten ein- und zweikernigen Derivaten der Cp(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheit gut durchführbar waren<sup>10)</sup>. Von den Verbindungen Cp(CO)<sub>2</sub>MnX hatten sich diejenigen mit X = NHR und SR sogar in der paramagnetischen Neutralform als stabil erwiesen<sup>11)</sup>, und phosphorsubstituierte CN-verbrückte zweikernige Mangancarbonyle waren stabil genug für die Untersuchung redoxinitiiertter Isomerisierungen<sup>12)</sup>. Die vorliegende Arbeit beschreibt nun unsere ersten Ergebnisse zur Redox-, Zweikern- und Vierkernkomplexchemie von **1a** und **1b**.

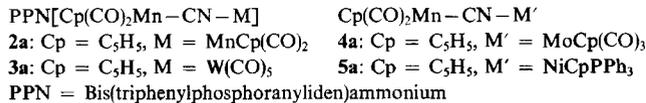


### Umsetzungen mit **1a** und **1b**

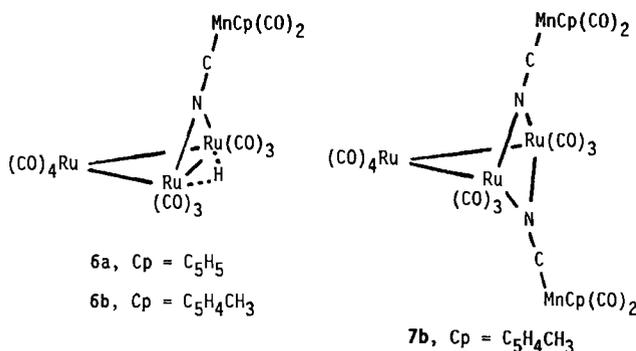
Die Versuche bestätigten die generelle Fähigkeit von **1a**, als Ligand zu fungieren und durch Koordination über das N-Atom anstelle von CO in Komplexe einzutreten. Schwierig war die Reingewinnung der entstehenden salzartigen Produkte durch Kristallisation. So konnten durch Koordination an Cr(CO)<sub>5</sub> oder Mo(CO)<sub>5</sub> nur ölige Substanzen erhalten werden. Photochemische CO-Substitution an CpMn(CO)<sub>3</sub> und W(CO)<sub>6</sub> ergab dagegen nach Zugabe von [PPN]Cl die reinen kristallinen Produkte **2a** und **3a**. Durch einen Kontrollversuch wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Cyanidligand sich bei diesen Reaktionen nicht umdreht: Aus NaW(CO)<sub>5</sub>CN, Cp(CO)<sub>2</sub>Mn · THF und [PPN]Cl ent-

stand eine unreine, nichtkristalline Substanz, die sich von **3a** außerdem durch eine hellere Farbe und geringfügig verschobene IR-Banden unterscheidet.

Bei den Versuchen, von **1a** aus durch Umsetzung mit Organometall-Halogeniden zu zweikernigen Neutralkomplexen zu kommen, war die Erfolgsquote vergleichbar hoch. Nicht zum Ziel führten die Reaktionen mit  $Mn(CO)_5Br$ ,  $FeCp(CO)_2Cl$  und  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ . Dagegen entstand mit  $MoCp(CO)_3Cl$  der Komplex **4a** und mit  $NiCp(PPh)_3Cl$  der Komplex **5a**. Die thermische und oxidative Stabilität dieser beiden Verbindungen ist ebenso wie die von **2a** und **3a** relativ gering.



Die Reaktionen von **1a** und **1b** mit  $Ru_3(CO)_{12}$  führten jeweils erst nach anschließendem Ansäuern zu isolierbaren Produkten. Aus den 1:1-Umsetzungen resultierten so **6a** und **6b**, in denen der „Ligand“ **1** eine Metall-Metall-Bindung überbrückt. Diese Bindungssituation ist ähnlich derjenigen in  $HRu_3(CO)_{10}(\mu-N=CHPh)$ , welches aus  $Ru_3(CO)_{12}$ , Benzonnitril und  $H_2$  entsteht<sup>13</sup>. Eine Verwandtschaft von **1a** bzw. **b** mit Nitrilen ist damit aufgezeigt. In den Komplexen **6** läßt sich das Cyanid-Ion als Sechselektronenligand zählen. Bei einem Übergang des CN-Bausteins in die von Nitrilen bekannte  $\mu_3$ -Koordination über den drei Ruthenium-Atomen unter Substitution einer weiteren CO-Gruppe von der  $Ru(CO)_4$ -Einheit würde das Cyanid zum Achtelektronenliganden. Nach längerem Erhitzen von **1a** mit  $Ru_3(CO)_{12}$  ließ sich in unreiner Form eine Substanz isolieren, deren Spektren (s.exp. Teil) mit dieser Annahme in Übereinstimmung sind. Speziell die Verschiebung des Hydrid-<sup>1</sup>H-NMR-Signals entspricht der beim Übergang vom Komplextyp  $HRu_3(CO)_{10}(\mu-X)$  zu  $HRu_3(CO)_9(\mu_3-X)$ <sup>14</sup>. Eine nähere Charakterisierung dieser Substanz gelang jedoch nicht.



Für den Fall von **1b** ließen sich auch zwei Äquivalente des „Liganden“ an die  $Ru_3$ -Einheit knüpfen. Dies erforderte Umsetzung in Gegenwart von  $Me_3NO$  zur Erleichterung der CO-Substitution. Die entstehende Verbindung **7b** enthält zwei  $\mu_2$ -verbrückende NCMn-Einheiten. In Analogie zu anderen Clustern des Typs  $Ru_3(CO)_{10}(\mu-X)_2$ <sup>15</sup> verlangt die

18-e-Regel, daß die doppelt verbrückte  $Ru_2$ -Einheit ohne Metall-Metall-Bindung gezählt wird.

Die Konstitutionen aller neuen Komplexe sind durch die Strukturanalysen der drei repräsentativen Vertreter (s. u.) gesichert. Von **6a** wurde zusätzlich das Molekül-Ion im EI-Massenspektrum beobachtet. Die spektroskopischen Daten (Tab. 1) sind in Übereinstimmung mit der Erwartung. Die IR-Spektren lassen sich grob aus denen der Komplexbausteine zusammensetzen. Charakteristische Merkmale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind die zwei getrennten Cp-Signale für die C- und die N-koordinierte  $Cp(CO)_2Mn$ -Einheit in **2a** und das Hydridsignal bei hohem Feld für **6a** und **b**.

Tab. 1. IR-  $[cm^{-1}]$  und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (int. TMS, ppm) der neuen Komplexe

	$\nu(CN)$	$\nu(CO)$				$\delta$
<b>2a</b> <sup>a)</sup>	2110 s	1913 st	1902 st	1840 st		4.20/4.30
<b>3a</b> <sup>a)</sup>	2100 s	2070 Sch	1917 st	1855 m	1848 m	4.30
<b>4a</b> <sup>b)</sup>	2080 m	2060 m	1970 st	1920 st	1865 m	4.47/4.40
<b>5a</b> <sup>b)</sup>	2100 m	1915 st	1850 st			4.76/4.10
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	2110 s	2080 st	2065 st	2035 sst	1983 m	4.24
		1975 m	1912 st	1835 st		-13.49
<b>6b</b> <sup>b)</sup>	2105 s	2075 st	2065 st	2032 sst	1988 m	4.12/1.05
		1980 Sch	1929 m	1922 m	1830 st	-13.55
<b>7b</b> <sup>b)</sup>	2134 s	2067 s	2019 m	1979 s	1905 s	4.25/1.60
					1850 m	

<sup>a)</sup> IR in THF, NMR in  $(CD_3)_2CO$ . — <sup>b)</sup> IR in  $C_6H_{12}$ , NMR in  $C_6D_6$ .

**Redoxchemie**

Das Redoxverhalten der Verbindungen **1a**, **2a** und **3a** wurde cyclovoltammetrisch<sup>16</sup> in hochgereinigtem THF mit  $TBAPF_6$  als Leitelektrolyt untersucht (TBA = Tetrabutylammonium). Ergänzend hierzu wurden auch AC-voltammetrische Messungen<sup>17</sup> durchgeführt. Die erhaltenen Redoxpotentiale sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Redoxpotentiale vs. Ag/AgCl für Ein- und Zweikernkomplexe

	$E_{R^+/R}^0$	$E_{R/R^-}^0$	$E_{R/R^{2-}}^0$
<b>1a</b>	—	0.37 <sup>a)</sup>	—
<b>2a</b>	0.83	0.11	-2.17 <sup>a)</sup>
<b>3a</b>	0.98 <sup>b)</sup>	0.26	-2.13 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Langsame Zersetzung. — <sup>b)</sup> Spitzenpotential nach schneller Folgereaktion.

Verbindung **1a** wird bei einem Redoxpotential von +0.37 V vs. Ag/AgCl reversibel zum Neutralradikal oxidiert. Das abnehmende Spitzenstromverhältnis  $i_{pa}/i_{pc}$  mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit beweist allerdings, daß die radikalische Spezies in einer langsamen Folgereaktion zu einem unbekanntem Produkt reagiert.

Aus den Cyclovoltammogrammen von **2a**, die ebenfalls durch Messungen in THF erhalten wurden, erschließt sich eine relativ hohe Stabilität der durch Oxidation bei  $E^0 = +0.11$  V gebildeten Radikalspezies. Es gelingt sogar, dieses System bei +0.83 V zum Kation weiterzuoxidieren (Abb. 1). Der Vergleich zwischen den beiden anodischen Wellen für

die erste wie auch die zweite Redoxstufe ergibt jedoch ein etwas höheres Stromsignal auf der zweiten Oxidationsstufe. Dies wird noch deutlicher, wenn man das AC-Voltammogramm analysiert (Abb. 1). Hier erscheinen zusätzlich eine schmale Welle bei +0.37 V sowie eine weitere als Schulter sichtbare Welle bei +0.74 V, die beide die Oxidation von Zerfallsprodukten anzeigen. Die Wellen verstärken sich bei mehrtägigem Aufbewahren der Probelösung. Dies beweist, daß sich bereits die Ausgangsspezies in THF langsam zersetzt. Aufgrund der Potentiallage ist eines der Zersetzungsprodukte wahrscheinlich die Verbindung **1a**.

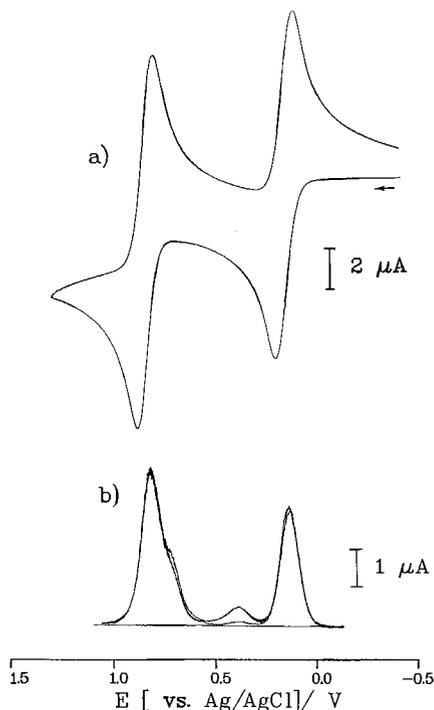


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramm der Oxidation von **2a** ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  M) in THF/TBAPF<sub>6</sub>,  $v = 200$  mV s<sup>-1</sup>,  $T = 273$  K; b) AC-Voltammogramm der Oxidation von **2a** in THF/TBAPF<sub>6</sub>,  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>,  $f = 33$  Hz,  $\Delta E = 10$  mV,  $T = 273$  K

Verbindung **3a** wird ebenfalls reversibel zum Radikal ( $\equiv R^{\bullet}$ ) oxidiert (Abb. 2). Die Weiteroxidation zum Kation ( $\equiv R^+$ ) verläuft jedoch irreversibel. Die entsprechende Welle besitzt die doppelte Stromhöhe wie die für den ersten Redoxschritt. Offensichtlich zerfällt der Komplex während der Oxidation der radikalischen Zwischenstufe, wobei eine weitere elektroaktive Spezies ( $\equiv A$ ) entsteht, die leichter oxidabel ist als das Radikal. Die Reduktion eines der Folgeprodukte wird im Umkehrsweep bei  $E_p = +0.54$  V sichtbar. Es liegt damit die typische Form einer ECE-Schrittfolge vor.

Neben der heterogenen Ladungstransferreaktion finden zusätzlich homogene Redoxprozesse statt. Dies wird durch einen starken Crossing-Effekt belegt, der bei tiefen Temperaturen im Umkehrvorschub sichtbar wird (Abb. 2). Das Phänomen, daß die Strom-Spannungskurve im kathodischen Vorschub die anodische Welle schneidet, zeigt an, daß nach der Umkehr der Spannungsanstiegsrichtung weiterhin

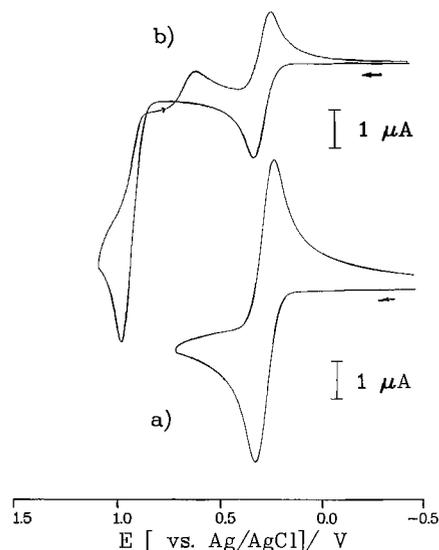
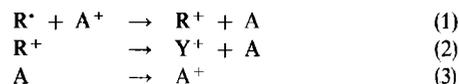


Abb. 2. Cyclovoltammogramme der Oxidation von **3a** ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  M) in THF/TBAPF<sub>6</sub>,  $T = 273$  K; a)  $v = 200$  mV s<sup>-1</sup>; b)  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>

ein anodischer Strom durch die Elektrode fließt. Dies bedeutet, daß in der Diffusionsschicht vor der Elektrode trotz der nun einsetzenden Reduktion eine oxidierbare Spezies vorhanden sein muß. Sie wird, wie mehrfach in der Literatur gezeigt, durch eine homogene Disproportionierungsreaktion erzeugt. Im vorliegenden Fall wird die aus **3a** entstehende radikalische Zwischenstufe  $R^{\bullet}$  durch eines der Folgeprodukte der ECE-Reaktion<sup>18,19</sup> weiteroxidiert. Es resultieren die autokatalytischen Reaktionsschritte (1) bis (3).



Obwohl die Disproportionierung thermodynamisch nicht begünstigt ist ( $E_{R^{\bullet}/R^+} > E_{A/A^+}$ ), läuft die Reaktion dennoch von links nach rechts ab, da das zunächst gebildete  $R^+$  sehr rasch in eine im untersuchten Potentialbereich inaktive Spezies  $Y^+$  und in das redoxaktive A (Gl. 2) zerfällt. A kann dann an der Elektrode erneut oxidiert werden, vorausgesetzt, daß das jeweilige Elektrodenpotential  $E(t)$  noch positiv zu  $E_{A/A^+}$  liegt. Genau dies ist der Fall im Bereich des Crossing-Effektes<sup>2,20</sup>. Über die Natur der Folgeprodukte  $Y^+$  und A ist nichts bekannt. Mit Sicherheit kann die direkte Bildung von  $W(CO)_6$  ausgeschlossen werden, das erst oberhalb von +1.5 V vs. Ag/AgCl irreversibel oxidiert wird<sup>21</sup>. Das relativ niedrige Redoxpotential für das A/A<sup>+</sup>-System deutet auf die Bildung eines Mn-haltigen Komplexes<sup>21</sup>.

Überraschenderweise lassen sich die beiden Verbindungen **2a** und **3a** bei sehr negativen Potentialen zu ihren Dianionen reduzieren (Tab. 1). Deren Stabilität ist jedoch sehr gering, und sie zerfallen innerhalb Sekunden zu unbekanntem Folgeprodukten.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Oxidation schlossen nicht aus, daß sich durch chemische Oxidation aus den Anionen paramagnetische Neutralkomplexe darstellen lassen würden, speziell bei den Zweikernkomplexen, in denen

das ungepaarte Elektron noch besser delokalisiert sein sollte<sup>10</sup>. Entsprechende Versuche blieben aber bis jetzt erfolglos. Als Oxidationsmittel wurden  $I_2$ ,  $PbO_2$ ,  $NOBF_4$  und  $AgBF_4$  in THF oder  $CH_2Cl_2$  eingesetzt. Als Produkte der Oxidationsversuche von **2a** und **3a** wurden neben unlöslichem Material nur **1a** und  $CpMn(CO)_3$  bzw.  $W(CO)_6$  beobachtet. Auf Grund der Tatsache, daß sowohl neutrales  $(CO)_5CrCN$ <sup>7</sup> als auch radikalische Komplexe des Typs  $[Cp(CO)_2Mn]_2(\mu-L)$ <sup>10</sup> als stabil beschrieben (aber nicht vollständig charakterisiert) sind, vermuten wir, daß eher die Art der Reaktionsführung als allein die mangelnde Stabilität der erwarteten Oxidationsprodukte für diese Mißerfolge verantwortlich sind.

### Strukturanalysen

Zweck der Strukturanalysen von **2a**, **6b** und **7b** war neben der Absicherung der Konstitutionen die Klärung der Frage, wie sich die zunehmende Metall-Koordination auf die Bindungssituation im Cyanidliganden auswirkt. Die drei beobachteten C–N-Abstände (115 pm in **2a**, 120 pm in **6b** und 118/119 pm in **7b**) liegen in dem sehr engen Bereich von C–N-Abständen klassischer Cyanokomplexe (110–120 pm)<sup>22</sup> und kovalenter Cyanide ( $115 \pm 2$  pm)<sup>23</sup>, in dessen Mitte der Wert für das Cyanid-Ion selbst (116 pm) liegt. Aussagen über signifikante Variationen des Bindungsgrades verbieten sich damit auch für diese Verbindungen.

Die Struktur des Anions von **2a** ist in Abb. 3 wiedergegeben. Im Kristall liegt in der Mitte der C–N-Bindung ein Symmetriezentrum, was bedeutet, daß die CN-Einheit fehlgeordnet ist und die beiden  $Cp(CO)_2Mn$ -Gruppen scheinbar symmetriegleich sind. Es bedeutet auch, daß die scheinbar beobachteten Abstände Mn–C bzw. Mn–N [194.8(5) pm] und C–N [115.0(7) pm] unzuverlässig sind, was sich speziell an dem zu langen Mn–C- bzw. Mn–N-Abstand zeigt. Die  $Cp(CO)_2Mn$ -Gruppen sind jedoch gut definiert und von normaler Geometrie. Erwähnenswert ist die praktisch lineare Mn–C–N–Mn-Koordination, charakterisiert durch den einen unabhängigen Winkel Mn–C–N von  $178.4(5)^\circ$ .

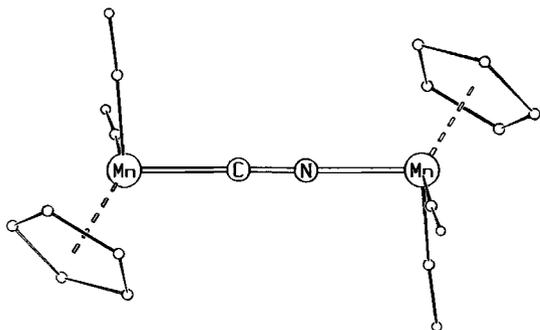


Abb. 3. Schematische Molekülstruktur des fehlgeordneten Anions von **2a**; kleine Kreise: C- und O-Atome

Die Strukturen von **6b** und **7b** gleichen sich (Abb. 4 und 5 und Tab. 3). Es ist jeweils ein  $Ru_3$ -Gerüst über einer Kante von zwei  $\mu_2$ -Liganden überbrückt. Zwar wurde für **6b** der zweite von diesen, der  $\mu_2$ -H-Ligand, kristallographisch nicht lokalisiert, doch zeigt sich seine Lage an der Offenheit der Ligandensphäre unterhalb des CN-Liganden und an der

praktisch gleichen Disposition aller CO-Liganden in **6b** und **7b**. Der wesentliche Unterschied bezüglich der  $Ru_3$ -Gerüste betrifft das Ausmaß der Metall–Metall-Bindung. **6b** gehört zu dem gut untersuchten Strukturtyp  $HRu_3(CO)_{10}(\mu-X)$ <sup>24</sup>, für den die 18-e-Regel drei Ru–Ru-Bindungen vorsieht, was sich auch an den mit  $279 \pm 1$  pm praktisch gleich langen Ru–Ru-Bindungen zeigt. Der Cyanidligand in **7b** bringt zwei Elektronen mehr ein als der Hydridligand in **6b**, was mit der Aufgabe einer Metall–Metall-Bindung einhergeht. Es ist dies die Bindung unter den  $\mu_2$ -Liganden, ebenfalls in

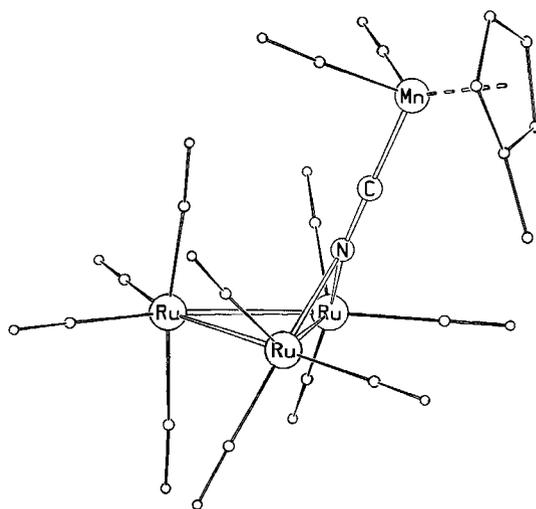


Abb. 4. Schematische Molekülstruktur von **6b**; kleine Kreise: C- und O-Atome

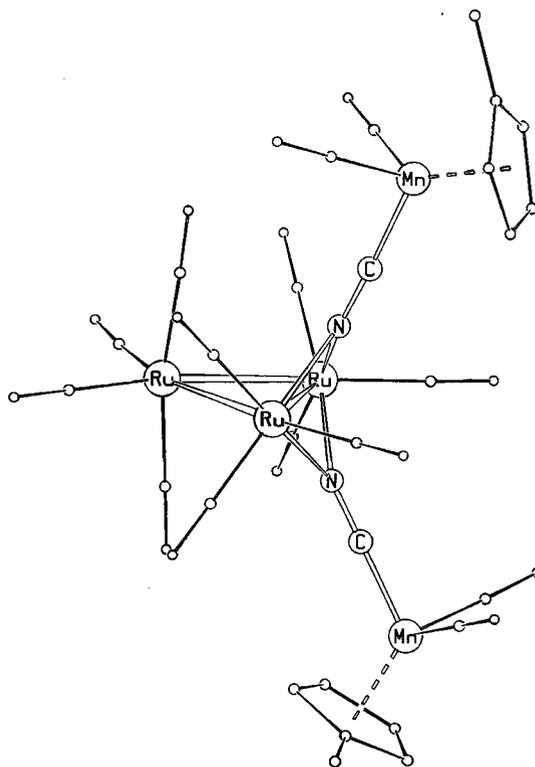


Abb. 5. Schematische Molekülstruktur von **7b**; kleine Kreise: C- und O-Atome

Analogie zu anderen Verbindungen des Typs Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-X)<sub>2</sub><sup>15</sup>. Zwar läßt die doppelte Verbrückung nur eine Aufweitung dieser Bindung um 20 pm zu, so daß der resultierende Abstand von 301 pm immer noch im Bereich von Ru–Ru-Bindungen ist. Aber der geometrische Effekt aufgrund der veränderten Elektronenzahl ist unübersehbar.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] bzw. -winkel [°] in **6b** und **7b**

	6b	7b
Ru–Ru (unverbr.)	280.3(1) 279.6(1)	281.3(1) 281.5(1)
Ru–Ru (verbr.)	278.1(1)	301.2(1)
Ru–N	212.3(6) 212.2(6)	215.1(4) 214.3(5)
N–C	120.3(8)	118.8(6)
C–Mn	179.7(6)	181.7(7)
Ru–N–Ru	81.8(2)	89.1(2)
Ru–N–C	140.6(6)	135.9(3)
Mn–C–N	137.5(6)	134.9(4)
	178.6(7)	179.4(5)

Der metallorganische Cyanidligand überspannt die Ru–Ru-Kanten in **6b** und **7b** wie ein verbrückender CO-Ligand, vgl. die Ru–N-Abstände und die Ru–N–Ru bzw. Ru–N–C-Winkel in Tab. 3. Die Ru–N-Abstände (214 ± 2 pm) sind deutlich länger als in der mit **6b** verwandten Verbindung HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ–N=CHPh)<sup>25</sup> (207 pm). Die damit aufgezeigten Unterschiede in der Art der Bindung zum μ-Imid- bzw. μ-NCMn(CO)<sub>2</sub>Cp-Liganden werden auch im Vergleich der C–N-Abstände wieder deutlich, die in **6b** bzw. **7b** 119 ± 1 pm und in HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ–N=CHPh) 127 pm betragen. Die Cp(CO)<sub>2</sub>Mn-Baueinheiten in **6b** und **7b** sind wieder normal: Sie haben die übliche Klavierstuhl-Geometrie, die Mn–C-Abstände (181 ± 1 pm) entsprechen der Erwartung, und die Mn–C–N-Einheiten sind praktisch linear (178–179°). Die wesentliche Information aller drei Strukturbestimmungen liegt damit in der konventionellen Geometrie und Bindungssituation der Organometall-Bausteine und in der Unempfindlichkeit des Cyanidliganden bezüglich des C–N-Bindungsgrades bei Änderung der Zahl daran koordinierter Metallatome.

Die vorliegende Arbeit hat erstmalig gezeigt, daß man mehr als zwei Organometall-Einheiten an einen Cyanidliganden binden kann. Die endgültige Absicherung der Vermutung, daß er auch an vier solcher Einheiten und damit als Achtelektronenligand koordiniert sein kann, steht aber noch aus.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Land Baden-Württemberg* im Rahmen des Forschungsschwerpunkts FR-NW 31 gefördert. F. R. dankt der *ägyptischen Regierung* für die Gewährung eines Stipendiums. Besonderer Dank gilt der *französischen Regierung*, die es ermöglichte, daß B. O. einen Teil dieser wissenschaftlichen Arbeit anstelle seines Wehrdienstes absolvieren konnte.

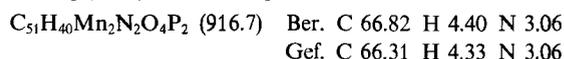
## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitstechniken, spektroskopischen Geräte und Computerprogramme waren wie beschrieben<sup>26</sup>. – Zur elektrochemischen Messung diente ein PAR-Polarographic-Analyser-Model

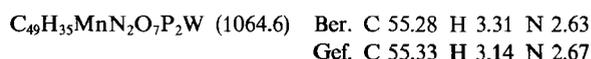
174 A in Verbindung mit einem Wenking-Voltage-Scan-Generator VSG 72. Für die AC-voltammetrischen Messungen wurde zusätzlich ein Lockin-Verstärker der Fa. Ithaco (Mod. 393) eingesetzt. Die Meßdaten wurden mit einem Philips-xy-Schreiber, Modell PM 8131, registriert. Die voltammetrischen Experimente wurden in einer Zelle<sup>16</sup> durchgeführt, die das Arbeiten unter supertrockenen Bedingungen ermöglicht. Alle elektrochemischen Untersuchungen erfolgten in hochgereinigtem THF als Lösungsmittel mit TBAPF<sub>6</sub> als Leitelektrolyt (0.1 M). Die Eichung der Redoxdaten wurde mit Ferrocen als internem Standard durchgeführt. [PPN]Cl ist Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid.

Der Ausgangskomplex **1a** wurde aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> nach der Vorschrift von Fischer und Schneider<sup>9</sup> erhalten. **1b** fiel völlig analog aus C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> als weißes Pulver mit 45% Ausbeute an: IR (THF) 2067 s, 1912 sst und 1843 sst cm<sup>–1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 4.15 (m, 4H) und 1.83 (s; 3H). **1a** und **1b** wurden als 0.1 M Maßlösung in THF eingesetzt. Alle erhaltenen Komplexe zersetzen sich bei ca. 100°C, ohne zu schmelzen.

**Dimangan-Komplex 2a**: 204 mg (1.00 mmol) CpMn(CO)<sub>3</sub> in 120 ml THF wurden durch Bestrahlung bei leichtem Unterdruck in das Intermediat Cp(CO)<sub>2</sub>Mn · THF übergeführt. Dann wurde mit 1.00 mmol (10 ml) **1a** in THF versetzt, 12 h gerührt, mit 574 mg (1.00 mmol) [PPN]Cl versetzt und i. Vak. zur Trockne eingengt. Chromatographie des Rückstandes mit THF/Hexan (1:1) über eine 1 × 30-cm-Kieselgel-Säule ergab das Produkt in der ersten, gelben Fraktion. Nach Umkristallisation aus THF/Ether fielen 0.71 g (49%) **2a** als orangefarbene Kristalle an.



**Mangan-Wolfram-Komplex 3a**: Völlig analog wie **2a** aus 352 mg (1.00 mmol) W(CO)<sub>6</sub>, 1.00 mmol **1a**-Maßlösung und 574 mg (1.00 mmol) [PPN]Cl. Ausb. nach Umkristallisation 0.41 g (38%) **3a** als gelbes Pulver.



Tab. 4. Kristallographische Details

	2a	6b	7b
Kristallisiert aus	THF/Ether	Hexan	Hexan/Benzol
Kristall-Länge [mm]	0.52	0.43	0.55
-Breite [mm]	0.32	0.24	0.32
-Dicke [mm]	0.29	0.20	0.20
Farbe	orange	rot	rotorange
Raumgruppe	P 1	P 2 <sub>1</sub> /c	P 1
Z	1	4	2
a [pm]	957.7(2)	934.9(1)	953.2(2)
b [pm]	1121.7(4)	2733.7(5)	1382.9(5)
c [pm]	1128.3(5)	1009.5(1)	1498.6(8)
α [Grad]	75.04(3)	90	76.31(4)
β [Grad]	80.63(3)	102.81(1)	70.22(4)
γ [Grad]	73.45(3)	90	72.75(3)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.117	2.516	1.755
<sup>d</sup> ber. [g cm <sup>–3</sup> ]	1.36	2.11	1.92
<sup>d</sup> gef. [g cm <sup>–3</sup> ]	1.34	2.09	1.94
μ [cm <sup>–1</sup> ]	7.1	24.7	21.5
Abs.-Korr.	nein	nein	empirisch
2θ-Bereich (°)	2–44	2–50	2–45
Reflexe	2602	4012	4404
Variable	233	318	425
R-Wert	0.039	0.039	0.028
Restelektronendichte [10 <sup>–6</sup> e/pm <sup>3</sup> ]	+ 0.3	+ 0.9	+ 0.6
	– 0.3	– 0.6	– 0.5

**Kontrollversuch:** Wie zuvor wurde aus je 1 mmol  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}$ ,  $\text{NaW}(\text{CO})_5\text{CN}^4$  und  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  der Komplex  $\text{PPN}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_5]$  erhalten. Er zersetzte sich z. T. bei der Chromatographie und fiel beim Versuch der Kristallisation aus THF/Ether als gelbes Öl an, dessen IR- und NMR-Spektrum das Vorliegen von Verunreinigungen anzeigten.

**Mangan-Molybdän-Komplex 4a:** Zu einer Lösung von 252 mg (0.90 mmol)  $\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{Cl}$  in 70 ml THF wurden 1.00 mmol (10 ml) der THF-Maßlösung von **1a** gegeben. Es wurde 10 h gerührt, dann i. Vak. zur Trockne eingengt und mit Benzol/Hexan (1:1) über eine  $1 \times 30$ -cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Nach einer violetten Vorfraktion von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  wurde **4a** in einer roten Fraktion eluiert. Umkristallisation aus Toluol/Hexan (1:1) bei  $-30^\circ\text{C}$  ergab 0.22 g (54%) **4a** als rote Kristalle.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{MnMoNO}_5$  (447.1) Ber. C 42.98 H 2.25 N 3.13  
Gef. C 42.28 H 2.23 N 3.19

**Mangan-Nickel-Komplex 5a:** Wie **4a** aus 421 mg (1.00 mmol)  $\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  in 50 ml Benzol und 10 ml (1.00 mmol) **1a** in THF in 2 h. Bei der Chromatographie fiel wenig  $\text{NiCp}_2$  in der Vorfraktion und **5a** in der folgenden dunkelroten Hauptfraktion an. Nach der Umkristallisation verblieben 0.38 g (65%) **5a** als schwarzrotes Pulver.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{MnNiNO}_2\text{P}$  (588.2) Ber. C 63.31 H 4.28 N 2.38  
Gef. C 62.91 H 4.23 N 2.45

**Mangan-Triruthenium-Komplex 6a:** Eine Suspension von 639 mg (1.00 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 90 ml THF wurde mit 1.00 mmol (10 ml) **1a** in THF versetzt und 12 h gerührt. Nach Einengen i. Vak. zur

Tab. 5. Atomparameter von **2a**

Atom	X	Y	Z	Ueq
Mn1	0.2809(1)	0.1555(1)	0.5797(1)	0.0422(5)
N1	0.5496(4)	0.9637(3)	0.4827(3)	0.062(4)
C40	0.7272(4)	0.7258(4)	0.5578(4)	0.050(4)
O40	0.7356(4)	0.6438(3)	0.6446(3)	0.083(4)
C41	0.6132(5)	0.7725(4)	0.3626(4)	0.058(4)
O41	0.5485(4)	0.7224(4)	0.3213(4)	0.099(4)
C50	0.9373(4)	0.8641(5)	0.4255(4)	0.088(6)
C51	0.8421(4)	0.9873(5)	0.3896(4)	0.092(7)
C52	0.7853(4)	0.9925(5)	0.2792(4)	0.100(7)
C53	0.8453(4)	0.8727(5)	0.2468(4)	0.114(9)
C54	0.9393(4)	0.7933(5)	0.3372(4)	0.103(7)
N2	0.0000(0)	0.5000(0)	1.0000(0)	0.070(6)
P1	0.0349(1)	0.6273(1)	0.9288(1)	0.0391(8)
C2	-0.1362(3)	0.8404(3)	0.7823(2)	0.056(4)
C3	-0.2677(3)	0.9308(3)	0.7550(2)	0.076(5)
C4	-0.3925(3)	0.9289(3)	0.8379(2)	0.092(7)
C5	-0.3859(3)	0.8365(3)	0.9481(2)	0.107(7)
C6	-0.2545(3)	0.7461(3)	0.9754(2)	0.075(5)
C1	-0.1296(3)	0.7480(3)	0.8925(2)	0.041(3)
C12	0.2232(3)	0.5946(2)	1.1017(2)	0.059(4)
C13	0.3005(3)	0.6364(2)	1.1706(2)	0.068(5)
C14	0.2865(3)	0.7666(2)	1.1550(2)	0.062(5)
C15	0.1952(3)	0.8551(2)	1.0706(2)	0.054(4)
C16	0.1179(3)	0.8133(2)	1.0016(2)	0.044(4)
C11	0.1319(3)	0.6830(2)	1.0172(2)	0.041(3)
C22	0.2710(3)	0.6556(3)	0.7522(3)	0.067(5)
C23	0.3495(3)	0.6466(3)	0.6379(3)	0.088(6)
C24	0.3011(3)	0.5945(3)	0.5575(3)	0.084(6)
C25	0.1743(3)	0.5512(3)	0.5914(3)	0.076(5)
C26	0.0958(3)	0.5602(3)	0.7056(3)	0.061(4)
C21	0.1442(3)	0.6123(3)	0.7861(3)	0.043(3)

Trockne wurde der Rückstand zweimal mit 30 ml Hexan gewaschen und dann mit 5 ml 50proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 30 ml Benzol geschüttelt. Die Benzolphase wurde abpipettiert und der Rückstand noch dreimal mit je 30 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden i. Vak. auf 10 ml eingengt und mit Hexan/Benzol (7:1) über eine  $1 \times 50$ -cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Nach einer gelben und einer roten Fraktion  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]$  enthielt die dritte, rote Fraktion **6a**, von dem nach Einengen und Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  0.45 g (58%) in Form eines roten Pulvers anfielen.

$\text{C}_{18}\text{H}_6\text{MnNO}_{12}\text{Ru}_3$  (786.4) Ber. C 27.49 H 0.77 N 1.78  
Gef. C 27.68 H 0.69 N 1.82  
Molmasse 787 (EI-MS, bezügl.  $^{102}\text{Ru}$ )

**Mangan-Triruthenium-Komplex 6b:** Wie **6a** aus 639 mg (1.00 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 90 ml THF und 1.00 mmol (10 ml) **1b** in THF. Bei der Kristallisation verblieben 0.50 g (62%) **6b** als dunkelrote Kristalle.

$\text{C}_{19}\text{H}_8\text{MnNO}_{12}\text{Ru}_3$  (800.4) Ber. C 28.51 H 1.01 N 1.75  
Gef. C 28.58 H 1.22 N 1.74

**Thermische Umwandlung von 6a:** Bei dem oben beschriebenen Reaktionsansatz zur Synthese von **6a** wurde 5 h zum Sieden erhitzt.

Tab. 6. Atomparameter von **6b**

Atom	X	Y	Z	Ueq
Ru1	0.0607(1)	0.1062(0)	0.1694(1)	0.0402(3)
Ru2	0.0438(1)	0.1463(0)	-0.0892(1)	0.0418(3)
Ru3	0.2549(1)	0.0754(0)	0.0139(1)	0.0383(3)
Mn1	0.5439(1)	0.1681(0)	0.3771(1)	0.0461(6)
N1	0.2892(6)	0.1184(2)	0.1932(6)	0.041(3)
C1	0.3901(7)	0.1386(3)	0.2680(7)	0.042(3)
C10	0.0894(9)	0.0689(3)	0.3369(9)	0.063(5)
O10	0.101(1)	0.0487(3)	0.4363(8)	0.120(6)
C11	-0.1390(9)	0.0901(3)	0.1163(8)	0.054(4)
O11	-0.2596(6)	0.0788(2)	0.0857(7)	0.75(4)
C12	0.0222(9)	0.1686(3)	0.2388(9)	0.058(5)
O12	0.0069(8)	0.2067(3)	0.2782(9)	0.097(5)
C20	0.0954(9)	0.1588(3)	-0.2600(8)	0.060(5)
O20	0.1265(8)	0.1660(3)	-0.3613(7)	0.091(5)
C21	0.1807(9)	0.1939(3)	0.0098(8)	0.052(4)
O21	0.2569(8)	0.2236(2)	0.0632(6)	0.077(4)
C22	-0.1194(9)	0.1914(3)	-0.1026(8)	0.052(4)
O22	-0.2141(8)	0.2166(3)	-0.1107(7)	0.086(4)
C23	-0.0850(9)	0.0918(3)	-0.1609(8)	0.058(4)
O23	-0.1624(8)	0.0619(3)	-0.2062(7)	0.083(4)
C30	0.3846(8)	0.0246(3)	0.1075(8)	0.051(4)
O30	0.4607(7)	-0.0053(3)	0.1585(7)	0.081(4)
C31	0.3954(8)	0.1078(3)	-0.0684(7)	0.050(4)
O31	0.4772(7)	0.1257(3)	-0.1173(7)	0.076(4)
C32	0.1905(9)	0.0390(3)	-0.1470(9)	0.055(4)
O32	0.1533(8)	0.0180(3)	-0.2446(7)	0.087(4)
C40	0.6206(9)	0.1814(3)	0.2358(9)	0.055(4)
O40	0.6693(8)	0.1909(3)	0.1427(7)	0.091(5)
C41	0.4546(9)	0.2270(3)	0.3553(8)	0.058(5)
O41	0.4042(9)	0.2646(3)	0.3406(8)	0.091(5)
C42	0.538(1)	0.1193(5)	0.542(1)	0.15(1)
C43	0.569(1)	0.1676(5)	0.592(1)	0.107(9)
C44	0.702(1)	0.1828(5)	0.560(1)	0.092(7)
C45	0.754(1)	0.1438(5)	0.490(1)	0.13(1)
C46	0.653(1)	0.1045(5)	0.479(1)	0.16(1)
C47	0.458(3)	0.072(1)	0.533(3)	0.15(1)
C48	0.620(4)	0.052(1)	0.450(3)	0.11(1)

Tab. 7. Atomparameter von **7b**

Atom	X	Y	Z	Ueq
Ru1	0.2352(1)	0.3169(0)	0.3819(0)	0.0446(4)
Ru2	0.5475(1)	0.3179(0)	0.3292(0)	0.0516(5)
Ru3	0.4377(1)	0.3134(0)	0.1782(0)	0.0461(4)
Mn1	0.0639(1)	0.6354(1)	0.1968(1)	0.0640(9)
Mn2	0.2378(1)	0.0149(1)	0.2793(1)	0.068(1)
N1	0.2403(5)	0.4218(3)	0.2489(3)	0.048(5)
C1	0.1683(6)	0.5054(4)	0.2277(4)	0.047(5)
N2	0.3062(5)	0.2121(3)	0.2813(3)	0.048(4)
C2	0.2790(6)	0.1348(4)	0.2801(4)	0.052(6)
C10	0.0202(6)	0.3189(4)	0.4051(4)	0.054(6)
O10	0.1032(5)	0.3212(4)	0.4209(4)	0.098(6)
C11	0.2000(6)	0.4154(5)	0.4583(4)	0.055(6)
O11	0.1776(5)	0.4735(4)	0.5075(3)	0.080(5)
C12	0.2615(7)	0.2142(5)	0.4850(5)	0.067(7)
O12	0.2756(6)	0.1517(4)	0.5482(4)	0.101(6)
C20	0.4828(7)	0.4651(5)	0.2996(4)	0.061(7)
O20	0.4484(6)	0.5513(4)	0.2834(4)	0.085(6)
C21	0.5514(7)	0.3277(5)	0.4534(5)	0.072(7)
O21	0.5489(6)	0.3385(5)	0.5274(4)	0.107(7)
C22	0.7564(8)	0.3130(5)	0.2566(5)	0.074(8)
O22	0.8814(6)	0.3103(5)	0.2118(4)	0.111(7)
C23	0.5791(7)	0.1716(5)	0.3519(5)	0.069(7)
O23	0.5978(6)	0.0848(4)	0.3668(4)	0.095(6)
C30	0.5509(7)	0.4099(5)	0.1054(4)	0.059(6)
O30	0.6218(6)	0.4674(4)	0.0606(3)	0.085(6)
C31	0.3388(7)	0.3145(5)	0.0820(4)	0.062(7)
O31	0.2850(6)	0.3164(4)	0.0255(4)	0.101(7)
C32	0.6068(8)	0.2072(5)	0.1384(4)	0.067(7)
O32	0.7098(6)	0.1427(4)	0.1134(4)	0.106(6)
C40	0.0639(7)	0.6680(5)	0.3038(5)	0.070(7)
O40	0.0638(7)	0.6891(4)	0.3741(4)	0.107(7)
C41	0.2360(8)	0.6732(5)	0.1327(4)	0.065(7)
O41	0.3486(6)	0.6990(4)	0.0899(3)	0.097(6)
C50	0.046(1)	0.0544(6)	0.3449(6)	0.10(1)
O50	-0.0817(7)	0.0822(6)	0.3901(5)	0.15(1)
C51	0.187(1)	0.0604(7)	0.1721(7)	0.11(1)
O51	0.155(1)	0.0904(6)	0.1002(5)	0.17(1)
C42	-0.0968(9)	0.7578(4)	0.1407(7)	0.12(1)
C43	-0.0209(9)	0.6871(4)	0.0745(7)	0.12(1)
C44	-0.0543(9)	0.5909(4)	0.1203(7)	0.17(2)
C45	-0.1508(9)	0.6020(4)	0.2149(7)	0.19(2)
C46	-0.1771(9)	0.7052(4)	0.2275(7)	0.15(1)
C52	0.4230(7)	-0.1059(4)	0.2188(4)	0.10(1)
C53	0.4666(7)	-0.0654(4)	0.2814(4)	0.10(1)
C54	0.3634(7)	-0.0802(4)	0.3746(4)	0.11(1)
C55	0.2560(7)	-0.1298(4)	0.3697(4)	0.12(1)
C56	0.2928(7)	-0.1457(4)	0.2734(4)	0.11(1)
C47	-0.085(2)	0.8721(9)	0.120(1)	0.21(2)
C57	0.504(1)	-0.1133(9)	0.1130(7)	0.14(1)

Dann wurde wie oben aufgearbeitet. Bei der Chromatographie enthielt die dritte Fraktion 0.12 g (30%) **6a**. Die vierte, orangefarbene Fraktion wurde nochmals bei Mitteldruck über eine Merck-LOBAR-Kieselgel-Fertigsäule mit Hexan/Benzol (7:1) chromatographiert. Dabei lieferte die erste, rote Fraktion nochmals wenig **6a**, aus der zweiten, gelben Fraktion fielen durch Einengen auf 5 ml und Kühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  34 mg eines orangefarbenen Pulvers aus. Dieses Pulver war nicht analysenrein, und sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen von Nebenprodukten an, die intensiven IR- und NMR-Banden sind aber nicht im Widerspruch zu der angenommenen Zusammensetzung  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NC-Mn}(\text{CO})_2\text{-}$

Cp]. – IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2110 s, 2090 m, 2072 st, 2035 sst, 1987 Sch, 1930 m, 1925 s, 1835 st. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , int. TMS):  $\delta = 4.22$  (Cp) und  $-16.33$  ( $\text{H}^-$ ).

**Dimangan-Triruthenium-Komplex 7b:** Zu einer Suspension von 639 mg (1.00 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 90 ml THF wurden 1.00 mmol (10 ml) **1b** in THF und 150 mg (2.00 mmol)  $\text{Me}_3\text{NO}$  gegeben. Es wurde 30 min gerührt, dann i. Vak. zur Trockne eingeengt, mit 20 ml Benzol gewaschen, der Rückstand mit 5 ml 50proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 30 ml Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolphase wurde abpipetiert und der Rückstand noch dreimal mit je 30 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolextrakte wurden i. Vak. auf 15 ml eingeengt und dann mit Hexan/Benzol (7:1) über eine  $1 \times 40\text{-cm}$ -Kieselgelsäule chromatographiert. Es wurden eine gelbe und zwei rote Fraktionen [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$  und **6b**] eluiert. Mit Hexan/Benzol (3:1) fiel dann in einer orangefarbenen Fraktion **7b** an, von dem nach Einengen auf 20 ml und Kühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  0.48 g (48%) als rote Kristalle verblieben.

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Ru}_3$  (1015.5) Ber. C 33.12 H 1.39 N 2.76  
Gef. C 33.21 H 1.50 N 2.55

**Oxidationsversuche:** Lösungen von jeweils ca. 0.05 mmol der Komplexe **2a** bzw. **3a** in ca. 10 ml THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden mit der äquimolaren Menge des Oxidationsmittels ( $\text{I}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NOBF}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$ ) versetzt und solange bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt (Sekunden bis Stunden), bis IR-Spektren kein Ausgangsmaterial mehr zeigten. Als einzige in Lösung verbleibende Substanzen fielen dabei  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  an, während als Folge von Zersetzungsreaktionen unlösliche Niederschläge auftraten.

**Strukturanalysen<sup>27)</sup>:** Alle kristallographischen Details sind in Tab. 4 zusammengefasst. Tab. 5–7 geben die Atomparameter für die drei Strukturen. Die Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten und die Strukturen mit Patterson-Methoden gelöst. Bei den Verfeinerungen wurden für **2a** die H-Atome mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem Temperaturfaktor miteinbezogen.  $\text{C}_6\text{H}_5$ -,  $\text{C}_5\text{H}_5$ -,  $\text{C}_3\text{H}_4$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen wurden als starre Körper behandelt. Außer den H-Atomen wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Zu den Berechnungen dienten Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ . Bei **2a** liegt ein Symmetriezentrum in der Mitte des Moleküls, wodurch das C- und N-Atom des Cyanidliganden ununterscheidbar werden. In **6b** ließ sich der Hydridligand nicht lokalisieren, und die Methylgruppe am Cp-Liganden ist über zwei Positionen fehlgeordnet, bei **7b** deuten die hohen Temperaturfaktoren der Cp-C-Atome ebenfalls eine Fehlordnung an. Von allen drei Strukturen wurden Abbildungen mit der vollständigen Atomnumerierung deponiert<sup>27)</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1a:** 12317-62-3 / **1b:** 122445-00-5 / **2a:** 122444-95-5 / **3a:** 122444-97-7 / **4a:** 122469-90-3 / **5a:** 122444-98-8 / **6a:** 122444-99-9 / **6b:** 122445-01-6 / **7b:** 122469-91-4 /  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NCMn}(\text{CO})_2\text{-Cp}]$ : 122469-92-5 /  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ : 12079-65-1 /  $\text{W}(\text{CO})_6$ : 14040-11-0 /  $\text{MoCp}(\text{CO})_3\text{Cl}$ : 12128-23-3 /  $\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ : 31904-79-7 /  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ : 15243-33-1 /  $\text{Me}_3\text{NO}$ : 1184-78-7 /  $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ : 21077-76-9

<sup>1)</sup> Vgl. E. Bär, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **353** (1988) 197, sowie darin zitierte Arbeiten; E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breiting, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **82** (1984) L 17; C. Götz, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 184; W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 461.

<sup>2)</sup> K. Hinkelmann, J. Heinze, H. T. Schacht, J. S. Field, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5078, sowie darin zitierte Arbeiten.

- <sup>3)</sup> E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1573; M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2385.
- <sup>4)</sup> E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) P 27, sowie darin zitierte Arbeiten.
- <sup>5)</sup> R. B. King, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 25.
- <sup>6)</sup> H. Behrens, J. Kohler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **306** (1960) 94; J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 86.
- <sup>7)</sup> H. Behrens, D. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 1236; H. Behrens, R. Schwab, D. Herrmann, *ibid.* **21** (1966) 590.
- <sup>8)</sup> G. Lavigne, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4647; G. Lavigne, N. Lugan, J. J. Bonnet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 957.
- <sup>9)</sup> W. P. Fehlhammer, C. Moinet, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) C 55.
- <sup>10)</sup> R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4865; **25** (1986) 498.
- <sup>11)</sup> D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 69; A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *ibid.* **96** (1984) 986, und **23** (1984) 975.
- <sup>12)</sup> G. A. Carriedo, N. G. Connelly, M. C. Crespo, I. C. Quarmby, V. Riera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1806.
- <sup>13)</sup> W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 643.
- <sup>14)</sup> C. E. Kampe, N. M. Boag, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1390; F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, P. J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 185.
- <sup>15)</sup> J. R. Norton, J. P. Collman, G. Dolcetti, W. T. Robinson, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 382; P. Mastropasqua, A. Riemer, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **148** (1978) C 40; C. E. Kampe, N. M. Boag, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1390.
- <sup>16)</sup> J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
- <sup>17)</sup> A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980.
- <sup>18)</sup> R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **37** (1965) 178.
- <sup>19)</sup> J. M. Savéant, *Electrochim. Acta* **12** (1967) 753.
- <sup>20)</sup> K. Hinkelmann, F. Mahlendorf, J. Heinze, H. T. Schacht, J. S. Field, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **99** (1987) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 352.
- <sup>21)</sup> C. J. Pickett, D. Pletcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 879.
- <sup>22)</sup> A. M. Golub, H. Köhler, V. S. Skopenko (Hrsg.), *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam 1986.
- <sup>23)</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984.
- <sup>24)</sup> M. I. Bruce in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 843, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>25)</sup> W. Bernhardt, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg, 1983; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **96** (1984) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 381.
- <sup>26)</sup> W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- <sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53920, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[218/89]

# Tris(trimethylsilyl)arsan als Edukt für Tri- und Tetraferrioarsonium-Salze; Kristallstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{AsOH}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Ingo-Peter Lorenz\*, Guido Effinger und Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 20. Juli 1989

**Key Words:** Arsonium salts, tri- and tetraferrio- / Arsane, tris(trimethylsilyl)- / Permetalated tetrahedral main group elements

## Tris(trimethylsilyl)arsane as a Starting Compound for Tri- and Tetraferrioarsonium Salts; Crystal Structure of $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{AsOH}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Tris(trimethylsilyl)arsane (**1**) reacts with an excess of  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (**2**) to give tetraferrioarsonium chloride  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{As}]\text{Cl}$  (**4a**), which may be converted into the corresponding tetraphenylborate **4b** by  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ . In the pres-

ence of water one organometallic ligand is hydrolysed to yield the triferriohydroxyarsonium tetraphenylborate **5** which crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  and shows a trigonal pyramidal configuration at the arsenic atom.

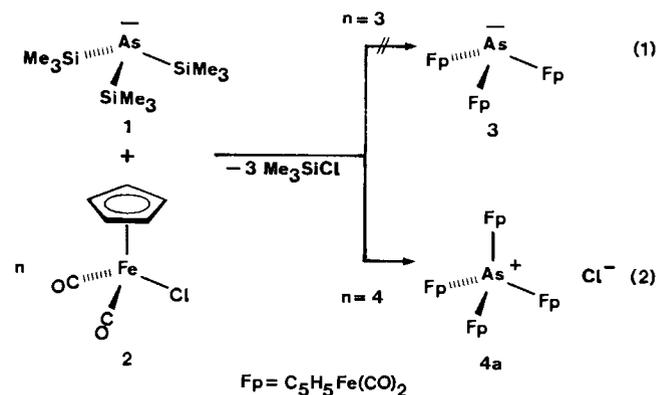
Die Synthese permetallierter Hauptgruppenelemente, in denen zwei, drei oder mehr Organo-Übergangsmetall-Fragmente über Ein- oder Mehrfachbindungen an ein Hauptgruppenelement geknüpft sind, ist ein äußerst aktuelles und interessantes Forschungsgebiet<sup>1)</sup>. Derartige Verbindungen mit substituentenfreien (= nackten) Elementen der 4., 5. oder 6. Hauptgruppe sind meist nicht gezielt dargestellt worden, sondern eher Zufallsentdeckungen; ausbaufähige Synthesekonzepte sind erst in jüngster Zeit, vor allem durch die Arbeiten von Herrmann et al.<sup>2)</sup>, erkennbar. Viele dieser Komplexe entstehen bei ungewöhnlichen Reaktionen ungewöhnlicher Edukte, bei extremen Reaktionsbedingungen und meist in niedrigen Ausbeuten. Die Valenzelektronenzahl der Komplexfragmente ist verantwortlich, ob sich Ein- oder Mehrfachbindungen zum Hauptgruppenelement mit der entsprechenden strukturellen Konsequenz formulieren lassen<sup>3)</sup>.

Wie wir zeigten, lassen sich die Silylphosphane  $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{SiMe}_3)_n$  ( $n = 1-3$ ) mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  zu den gemischten Organyldiferriophosphonium-Salzen  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{PPhR}]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{Me}, \text{H}$ ) umsetzen<sup>4,5)</sup>. Bei Verwendung von  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  wird nicht permetaltes Phosphan  $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{P}$  oder Phosphoniumsalz  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{P}]\text{X}$  erhalten, sondern lediglich das PH-funktionelle Triferriophosphoniumsalz  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{PH}]\text{X}$ <sup>4,5)</sup>. Offenbar ist das Phosphoratom zu klein und nicht in der Lage, ein viertes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragment zu koordinieren. Dies sollte aber bei gleichem Reaktionsverlauf beim größeren Arsenatom gelingen; deshalb sollten sich metallorganische Arsoniumsalze aus  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  (**1**) und  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (**2**) darstellen lassen.

### Resultate und Diskussion

In Analogie zu den oben genannten Ergebnissen<sup>4,5)</sup> wurde das persilylierte Arsan **1** mit einem Überschuß des komple-

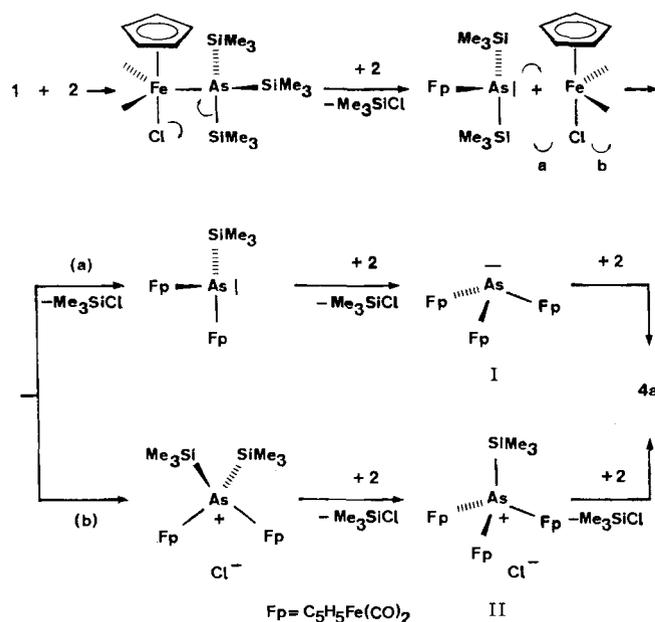
xen Halogenids **2** in Toluol umgesetzt; in keinem Falle konnte die Bildung des erwarteten Triferrioarsans **3** gemäß Gl. (1) nachgewiesen werden, es ist im Vergleich zum analogen auf andere Weise von Malisch et al. dargestellten Triferriostiban<sup>6)</sup> offenbar nicht stabil. Nach längerem Rühren entsteht stets das Tetraferrioarsonium-Salz **4a**, dessen Ausbeute bei einem mindestens vierfachen Überschuß von **2** gemäß Gl. (2) auf 60% optimiert werden kann.



Aufgrund früherer Ergebnisse<sup>4,5,7,8)</sup> kann ein Vorschlag zum Reaktionsverlauf gemacht werden. Wegen der leichten Verdrängung von Halogen in Komplexen des Typs **2** gegen Nucleophile liegt es nahe, einen primären Angriff von **1** über das Arsenatom mit nachfolgender Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung und intermediärer Bildung des Ferrioarsans  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$  anzunehmen, das mit noch vorhandenem Edukt **2** über die Stufe der Diferrioarsonium-Salze<sup>4,5)</sup> weiterreagieren kann. Dabei sind zwei unterschiedliche Bildungswege für das gleiche Produkt **4a** denkbar (vgl. Schema 1). Das möglicherweise zunächst resultierende Triferrioarsan **3** bzw. **I** ist noch so nucleophil, daß es mit weiterem **2** sofort unter Addition zum metallorganischen Arsonium-Salz **4a** reagiert. Andererseits könnte das silylierte Triferrioarsonium-Salz **II** noch ein weiteres  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Fragment gegen eine Me<sub>3</sub>Si-Gruppe austauschen. Im

Fälle der analogen Phosphor-Verbindung kann dagegen aus sterischen Gründen kein vierter CpFe(CO)<sub>2</sub>-Ligand addiert werden; unter Protonierung wegen nicht auszuschließender Hydrolyse stabilisiert es sich zum PH-funktionellen Triferriophosphonium-Salz [ $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{PH}\}\text{Cl}\}^{4,5}$ . Die Anordnung von vier komplexen Eisenfragmenten ist dagegen beim größeren Arsen eher möglich.

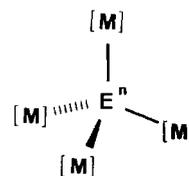
Schema 1



Verbindungen tetraedrisch konfigurierter permetalierter Hauptgruppenelemente sind hauptsächlich in der IV. Hauptgruppe bekannt<sup>9-14</sup>, in Heterometall-Verbindungen unter bestimmten elektronischen Voraussetzungen auch von Vertretern der V. Hauptgruppe<sup>6,15</sup>. Anionische Typen sind naturgemäß von den höheren Homologen der III. Hauptgruppe beschrieben<sup>16</sup>, aber auch überraschenderweise von Bismut<sup>17,18</sup> (vgl. Schema 2). Die isoelektronische Reihe fortsetzend kennt man vom kationischen Typ bisher nur ein einziges halboffenes Tetraeder-System (= Spirocyclus) mit Arsen als Zentralatom<sup>19</sup>. Wegen der ausbleibenden Decarbonylierung läßt sich aus **4a, b** kein analoger Spirocyclus erzeugen. Mit Ausnahme von [ $\{\text{Bi}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_4\}^-$ ] (10-Elektronensystem)<sup>18</sup> handelt es sich stets um normale 8-Elektronen-Systeme, wobei sich die Elemente der V. Hauptgruppe in allen drei Typen wiederfinden (vgl. Schema 2).

Wird bei der Salzmetathese des Chlorids **4a** mit NaBPh<sub>4</sub> auf sorgfältigsten Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren geachtet, läßt sich beim Arbeiten in Acetonitril/Aceton das entsprechende Tetraphenylborat **4b** gemäß Gl. (3) erhalten. Wird dagegen bei der Umsalzung in Wasser gearbeitet, so bildet sich beim Zusammengeben der Edukte gemäß Gl. (4) augenblicklich ein voluminöser Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus Essigester/Petrolether rote Kristalle des Triferrihydroxyarsonium-tetraphenylborats **5** ergibt, wie das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt. Die aufgrund der Isolobalbeziehung<sup>3</sup> Cp(CO)<sub>2</sub>Fe  $\leftrightarrow$  Alkyl (bzw. Aryl) vergleichbaren Hydroxytrialkyl- bzw. -arylarsonium-

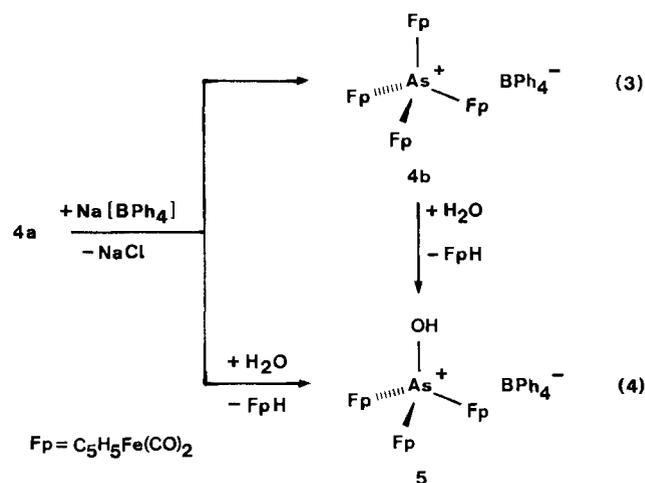
Schema 2. Permetalierter Hauptgruppenelemente mit (halb)offenem Tetraeder-Gerüst (HG = Hauptgruppe)



Typ:	anionisch	neutral	kationisch
n:	-1	0	+1
Beispiele:			
III. HG.:	[E{Co(CO) <sub>4</sub> }] <sup>-</sup> (E = In, Tl) <sup>16</sup>	—	—
IV. HG.:	—	C{HgR} <sub>4</sub> <sup>9</sup> E{Co(CO) <sub>3</sub> Co(CO) <sub>4</sub> (E = Si, Ge) <sup>10</sup> E{Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> (E = Ge, Sn) <sup>11,12</sup> Ge{Co <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> <sup>13</sup> E{Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> (E = Sn, Pb) <sup>14</sup>	—
V. HG.:	[Bi{Fe(CO) <sub>4</sub> }] <sup>3-17</sup> [Bi{Co(CO) <sub>4</sub> }] <sup>-18</sup>	P{Mo(CO) <sub>3</sub> Cp <sub>3</sub> W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>15</sup> , Sb{Fe(CO) <sub>2</sub> Cp <sub>3</sub> M(CO) <sub>5</sub> (M = Cr, W) <sup>6</sup>	[As{CoCoCp}] <sub>4</sub> <sup>+19</sup>

Salze sind nicht auf analogem Wege zugänglich; die As – C-Bindung ist gegen Hydrolyse stabil<sup>20</sup>.

Die roten bzw. violetten Verbindungen **4a, b** und **5** zersetzen sich oberhalb von 170°C; die Tetraphenylborate **4b** und **5** lösen sich in polaren organischen Solventien, dagegen nicht in unpolaren und Wasser, **4a** ist in Wasser und stark polaren Solventien gut löslich. Die in Acetonitril gemessenen molaren Leitfähigkeiten  $\Lambda_m = 98-110 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  weisen auf 1:1-Elektrolyte hin. Eine partielle Decarbonylierung von **4a, b** und **5** unter Ausbildung von  $\mu$ -CO-Brücken und Fe – Fe-Bindungen wird im Gegensatz zu den Di- und Triferriophosphonium-Salzen<sup>4,5</sup> nicht beobachtet.



Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **4a, b** und **5** sind in Tab. 1 aufgeführt und zugeordnet. In den IR-Spektren treten im 5- $\mu$ -Bereich jeweils zwei starke,

nahezu intensitätsgleiche und relativ lagekonstante Absorptionsbanden auf; auf der kurzwelligen Seite erscheint eine schwache Schulter. Daneben werden stets die charakteristischen Absorptionen des Cp-Liganden und für  $\delta(\text{MCO})$  sowie bei **4b** und **5** zusätzlich diejenigen des Borat-Anions registriert.

Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Ferrioarsonium-Salze **4a**, **b** und **5**

Salz	IR $\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]^{\text{a)}$	$^1\text{H-NMR}$ $\delta[\text{ppm}]^{\text{b)}$	FD-MS $m/z^{\text{c)}$
<b>4a</b>	2029 sch 2017 sst 1968 st	5,46 (s) $\text{C}_5\text{H}_5$	464 $[\text{M}-\text{M}_1]^+$ 354 $[\text{M}-\text{M}_2]^+$
<b>4b</b>	2031 sch 2018 sst 1969 st	6.8 - 7.5 (m) $\text{C}_6\text{H}_5$ 5.45 (s) $\text{C}_5\text{H}_5$	782 $[\text{M}]^+$
<b>5</b>	2037 sch 2017 sst 1980 sst	6.8 - 7.5 (m) $\text{C}_6\text{H}_5$ 5.43 (s) $\text{C}_5\text{H}_5$	622 $[\text{M}'-\text{H}]^+$

<sup>a)</sup> Fest/KBr. — <sup>b)</sup> In  $\text{CD}_3\text{CN}$ . — <sup>c)</sup> 8 kV;  $\text{M}' = [\text{M} - \text{Anion}]^+$ ;  $\text{M} - \text{M}_1 = \text{M}_2$  ( $\text{M}_1 = [\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{M}_2 = \{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{AsCl}$ ).

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a**, **b** und **5** beobachtet man für die Cp-Protonen lediglich Singulett-Signale bei 5.40–5.50 ppm, bei **4b** und **5** zusätzlich noch das Multiplett für die Phenylprotonen der Boratgruppe. Das Proton der Hydroxygruppe von **5** läßt sich wohl weniger wegen der ungünstigen Intensitätsverhältnisse (1:15:20), sondern vielmehr wegen sehr rascher H/D-Austauschphänomene nicht registrieren; wegen der ausschließlichen Löslichkeit von **5** in polaren Solventien lassen sie sich nicht umgehen.

Die Molmassen sämtlicher Verbindungen werden durch entsprechende Signale der Kationen in den FD-Massen-

spektren belegt. Während die der Borate **4b** und **5** die Signale  $[\text{M} - \text{BPh}_4]^+$  aufweisen, zeigt das von **4a** nur indirekt das Tetraferrioarsonium-Kation an; stets werden nur die beiden Bruchstücke  $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\text{AsCl}$  und  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  registriert, additiv ergeben sie die Molmasse von **4a**. Nach dem Umsalzen in das Borat **4b** entfällt diese Dissoziationsmöglichkeit, weshalb frisch bereitete Lösungen von **4b** das Signal für das Tetraferrioarsonium-Kation tatsächlich zeigen.

Die Kristallstrukturbestimmung von **5** bestätigt das Hydrolyseprodukt von **4b** und das offene Tetraeder-Gerüst um das zentrale Arsenatom (vgl. Abb. 1 und Tab. 2). Dementsprechend ist das trigonal pyramidale Arsenatom über nahezu gleichlange Bindungen von ca. 241 pm an die drei Eisenzentren gebunden. Die Bindungslänge zum Sauerstoff der Hydroxygruppe beträgt exakt 185 pm und belegt damit eindeutig die As—O-Einfachbindung<sup>21)</sup>. Die Bindungsabstände der CO- bzw. Cp-Liganden zu den jeweiligen Eisenzentren variieren geringfügig von 172–180 pm bzw. sind innerhalb der Fehlergrenzen praktisch gleich lang (208–210 pm). Die Bindungslängen innerhalb der Fe-ständigen Liganden liegen mit 111–117 pm (C—O) bzw. 137–140 pm (C—C der Cp-Ringe) im Erwartungsbereich. Auch die analogen Bindungswinkel innerhalb der As-ständigen Komplexfragmente entsprechen sich. Die pseudotetraedrischen Bindungswinkel am Arsen belegen innerhalb der Fehler-

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **5** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Winkel
As—Fe1	242.7(3)	Fe1—As—Fe2	117.4(1)
As—Fe2	240.4(3)	Fe1—As—Fe3	115.2(2)
As—Fe3	239.6(3)	Fe1—As—O1	101.6(3)
As—O1	185.0(1)	Fe2—As—Fe3	114.7(1)
Fe1—C11	173.0(2)	Fe2—As—O1	101.3(3)
Fe1—C12	173.0(3)	Fe3—As—O1	103.3(4)
Fe1—C(Cp1)	208.0(2)	As—Fe1—C11	92.6(7)
Fe2—C21	180.0(2)	As—Fe1—C12	87.7(6)
Fe2—C22	172.0(2)	C11—Fe1—C12	95.0(1)
Fe2—C(Cp2)	210.0(2)	As—Fe—C21	88.1(6)
Fe3—C31	174.0(2)	As—Fe—C22	88.7(5)
Fe3—C32	177.0(2)	C21—Fe—C22	96.0(2)
Fe3—C(Cp3)	210.0(2)	As—Fe3—C31	94.4(7)
C11—O11	117.0(2)	As—Fe3—C32	97.0(6)
C12—O12	115.0(3)	C31—Fe3—C32	90.5(9)
C—C(Cp1)	137.8(3)	Fe1—C11—O11	176.0(2)
C21—O21	111.0(3)	Fe1—C12—O12	177.0(2)
C22—O22	116.0(3)	Fe2—C21—O21	174.0(2)
C—C(Cp2)	140.2(3)	Fe2—C22—O22	173.0(1)
C31—O31	115.0(3)	Fe3—C31—O31	177.0(2)
C32—O32	112.0(3)	Fe3—C32—O32	174.0(2)
C—C(Cp3)	139.4(3)	C41—B—C51	105.0(1)
C41—B	165.0(3)	C41—B—C61	111.0(1)
C51—B	167.0(3)	C41—B—C71	114.0(1)
C61—B	163.0(2)	C51—B—C61	109.0(1)
C71—B	161.0(3)	C51—B—C71	112.0(1)
		C61—B—C71	106.0(1)

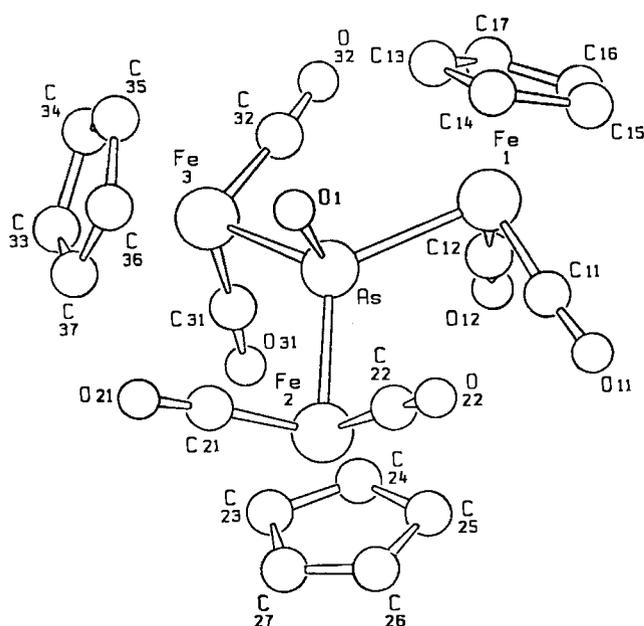


Abb. 1. Darstellung des Kations von **5**

grenzen eine nahezu exakte trigonal pyrimidale Anordnung. Von den drei Eisenzentren ausgehend betragen die basalen Winkel Fe—As—Fe am Arsen ca.  $116^\circ$ , diejenigen zum apikalen Sauerstoff jeweils ca.  $102^\circ$ . Die lineare Anordnung der Fe—C—O-Gruppierungen ist um maximale  $6^\circ$  gestört. Die Position des H-Atoms der Hydroxygruppe konnte nicht ermittelt werden. Die Bindungsabstände und -winkel im tetraedrisch konfigurierten  $B(C_6H_5)_4$ -Anion variieren wohl aus Packungsgründen zwischen 161 und 167 pm ( $B-C_{\text{phenyl}}$ ) bzw. um den Tetraederwinkel zwischen  $105$  und  $114^\circ$ . Die langen Fe...Fe-Abstände von ungefähr 404 pm schließen wie im Diferrriophosphoniumkomplex<sup>4,5)</sup> eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung aus.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. *W.-W. du Mont*, Universität Oldenburg, für die Überlassung von  $As(SiMe_3)_3$ ; Herrn Prof. Dr. *J. Strähle* danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturanalyse.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen und nachfolgende Operationen erfolgten unter Argon-Schutz in getrockneten (Na,  $LiAlH_4$ , Molekularsieb) und Ar-gesättigten Lösungsmitteln. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt bzw. erworben:  $As(SiMe_3)_3$ <sup>22)</sup>,  $CpFe(CO)_2Cl$ <sup>23)</sup> bzw.  $NaB(C_6H_5)_4$  (Merck). — Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer des Typs 598 mit Datenstation 3600. —  $^1H$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenz 80.13 MHz; int. Standard TMS). — Elementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo-Erba, Modell 1104. — Eisenbestimmungen: Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 4000. — Leitfähigkeiten: Universal-Digitalmeter DIGI 610 der Fa. WTW, Weilheim. — Einkristallstruktur: Automatisiertes Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft (Graphitmonochromator, monochromatische  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung).

1. *Tetrakis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio(II)]arsoniumchlorid (4a)*: Zu der fast schwarzen Suspension von 8.27 mmol (1.75 g) **2** in 120 ml Toluol gibt man bei  $50^\circ C$  2.06 mmol (0.60 ml) **1**. Nach 18stdg. Rühren und Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 978 mg (60%), Schmp.  $174^\circ C$  (Zers.).  $\Lambda_m = 98 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ .

$C_{28}H_{20}AsClFe_4O_8$  (818.2) Ber. C 41.11 H 2.46 Cl 4.33  
Gef. C 41.21 H 2.42 Cl 4.98

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten von **5**

Formel $C_{45}H_{36}AsBO_7Fe_3$	Formeleinheiten $Z = 2$
Molmasse 942.04	Dichte $d_{\text{ber.}} = 1.536 g/cm^3$
Kristallsystem triklin	Gesamtzahl der Reflexe 5286
Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2)	Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 2036
Gitterkonstanten	Verfeinerte Parameter 315
$a = 1208.1(3)$ pm	Meßbereich $\Theta_{\text{max}} 22^\circ$
$b = 1601.5(2)$ pm	Absorptionskoeffizient $19.084 cm^{-1}$
$c = 1110.9(2)$ pm	$R = 0.065$
$\alpha = 102.00(3)^\circ$	$R_w = 0.072$
$\beta = 92.97(3)^\circ$	Meßtemperatur $20^\circ C$
$\gamma = 75.59(3)^\circ$	
$V = 2036.2 \times 10^6 pm^3$	

2. *Tetrakis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio(II)]arsonium-tetraphenylborat (4b)*: Eine frisch bereitete Lösung von 0.77 mmol (0.63 g) **4a** in 40 ml Acetonitril vereinigt man mit 0.80 mmol (0.28 g)  $NaB(C_6H_5)_4$ , gelöst in 20 ml Aceton, wobei sofort ein rotbrauner Niederschlag ausfällt. Nach 30 min. Rühren wird abfiltriert,

Tab. 4. Lageparameter und Temperaturparameter  $B [Å^2]$  der Atome in **5**

Atom	x	y	z	B
As	0.0622(2)	0.2574(1)	0.1810(2)	3.65(4)
Fe1	0.1549(2)	0.1426(2)	0.2908(3)	4.85(7)
Fe2	-0.1185(2)	0.3507(2)	0.2588(3)	4.62(7)
Fe3	0.0739(2)	0.2158(2)	-0.0388(2)	5.21(7)
O1	0.1561(9)	0.3342(7)	0.219(1)	4.7(3)
O11	0.017(1)	0.219(1)	0.510(1)	9.6(5)
O12	0.003(1)	0.0388(9)	0.172(1)	9.6(5)
O21	-0.077(2)	0.4920(9)	0.154(2)	11.7(6)
O22	-0.017(1)	0.4077(9)	0.490(1)	7.7(4)
O31	-0.130(1)	0.150(1)	-0.070(1)	9.5(5)
O32	0.217(1)	0.0390(9)	-0.061(1)	8.4(5)
C11	0.070(2)	0.191(1)	0.420(2)	6.2(6)
C12	0.061(2)	0.082(1)	0.219(2)	6.0(6)
C13	0.313(2)	0.141(1)	0.221(2)	5.8(5)*
C14	0.307(2)	0.179(1)	0.345(2)	6.3(5)*
C15	0.294(2)	0.110(1)	0.408(2)	8.0(6)*
C16	0.287(2)	0.041(2)	0.319(2)	8.4(6)*
C17	0.303(2)	0.057(1)	0.208(2)	8.0(6)*
C21	-0.088(2)	0.435(1)	0.190(2)	7.8(7)
C22	-0.053(1)	0.379(1)	0.397(2)	4.9(5)
C23	-0.251(2)	0.323(1)	0.143(2)	7.3(6)*
C24	-0.209(2)	0.251(1)	0.196(2)	6.9(5)*
C25	-0.220(2)	0.281(1)	0.328(2)	6.3(5)*
C26	-0.274(2)	0.373(1)	0.349(2)	7.1(6)*
C27	-0.294(2)	0.395(1)	0.239(2)	7.0(5)*
C31	-0.048(2)	0.175(1)	-0.054(2)	7.7(7)
C32	0.161(1)	0.108(1)	-0.046(2)	5.5(5)
C33	0.033(2)	0.266(1)	-0.201(2)	8.2(6)*
C34	0.150(2)	0.220(1)	-0.202(2)	7.2(6)*
C35	0.195(2)	0.272(1)	-0.098(2)	7.6(6)*
C36	0.105(2)	0.339(1)	-0.041(2)	7.0(5)*
C37	0.007(2)	0.335(2)	-0.102(2)	8.5(6)*
C41	0.462(1)	0.785(1)	0.232(1)	3.6(4)*
C42	0.440(2)	0.768(1)	0.110(2)	6.1(5)*
C43	0.463(2)	0.819(1)	0.025(2)	8.0(6)*
C44	0.513(2)	0.885(1)	0.073(2)	6.9(5)*
C45	0.543(2)	0.904(1)	0.190(2)	6.2(5)*
C46	0.515(2)	0.854(1)	0.271(2)	5.7(5)*
C51	0.343(1)	0.809(1)	0.433(1)	3.7(4)*
C52	0.373(2)	0.843(1)	0.554(2)	5.5(5)*
C53	0.293(2)	0.913(1)	0.626(2)	6.3(5)*
C54	0.188(2)	0.946(1)	0.585(2)	7.2(6)*
C55	0.158(2)	0.915(1)	0.473(2)	7.1(5)*
C56	0.231(2)	0.847(1)	0.392(2)	5.3(4)*
C61	0.542(1)	0.686(1)	0.402(1)	3.4(3)*
C62	0.534(2)	0.646(1)	0.498(2)	5.3(4)*
C63	0.625(2)	0.598(1)	0.554(2)	6.0(5)*
C64	0.733(2)	0.588(1)	0.508(2)	5.5(4)*
C65	0.748(1)	0.625(1)	0.415(2)	5.2(4)*
C66	0.653(1)	0.672(1)	0.359(2)	4.4(4)*
C71	0.370(1)	0.654(1)	0.270(1)	3.5(3)*
C72	0.430(2)	0.585(1)	0.179(2)	5.5(5)*
C73	0.391(2)	0.509(1)	0.127(2)	7.6(6)*
C74	0.292(2)	0.503(1)	0.167(2)	6.8(5)*
C75	0.228(2)	0.565(1)	0.252(2)	5.4(4)*
C76	0.266(1)	0.638(1)	0.303(2)	5.0(4)*
B	0.429(2)	0.732(1)	0.331(2)	3.7(4)*

Die äquivalenten isotropen Temperaturparameter entsprechen der Formel  $B_{\text{eq}} = 4/3 [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cdot \cos\gamma + B_{13}ac \cdot \cos\beta + B_{23}bc \cdot \cos\alpha]$ . Die mit \* markierten Atomlagen wurden nur mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

einmal mit 10 ml Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 600 mg (71%), Schmp. 170°C (Zers.).  $\Lambda_m = 104 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{AsBF}_4\text{O}_8$  (1102.0) Ber. C 56.68 H 3.65 Fe 20.27  
Gef. C 56.80 H 3.87 Fe 19.92

3. *Tris[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferrio(II)]hydroxyarsonium-tetraphenylborat (5)*: Zu einer frisch filtrierten Lösung von 0.77 mmol (0.63 g) **4a** in 30 ml Wasser fügt man 10 ml einer wäßrigen Lösung von 1.0 mmol (0.34 g)  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ; der rote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und 12 h i. Vak. mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet; Ausb. 0.47 g (65%), Schmp. 175°C.  $\Lambda_m = 110 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{AsBF}_3\text{O}_7$  (942.04) Ber. C 57.37 H 3.85 Fe 17.78  
Gef. C 56.90 H 3.57 Fe 15.76

5. *Röntgenstrukturanalyse von 5*<sup>24)</sup>: Ein Einkristall der Größe  $0.2 \times 0.2 \times 0.3$  mm wurde aus Essigester/Aceton (10:1) und Petrolether (30–50°C) bei Raumtemp. durch Diffusionskristallisations-Technik erhalten und auf dem CAD-4 vermessen. Tab. 3 enthält ausgewählte Kristalldaten und Meßbedingungen, Tab. 4 die Lageparameter. Die Lösung der Struktur gelang mittels Patterson-Synthese; eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Die Restelektronendichte betrug  $0.519 e \cdot \text{Å}^{-3}$ . Alle Rechnungen erfolgten mit VAXSDP<sup>25)</sup> auf einer Micro VAX 3500, die graphische Darstellung von **5** mit SCHAKAL<sup>26)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 17729-30-5 / 2: 12107-04-9 / **4a**: 123149-00-8 / **4b**: 123149-02-0 / **5**: 123168-70-7

<sup>1)</sup> W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56.

<sup>2)</sup> Neuere Arbeiten: W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, H. Herdtweck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 433, 437, 445.

<sup>3)</sup> Die Isolobalanalogie erweist sich dabei als leistungsfähigstes Konzept: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew.*

*Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711; F. G. A. Stone, *ibid.* **96** (1984) 85 bzw. **23** (1984) 85.

<sup>4)</sup> G. Effinger, W. Hiller, I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1315.

<sup>5)</sup> G. Effinger, *Dissertation* Universität Tübingen, 1988.

<sup>6)</sup> W. Malisch, P. Panster, *Angew. Chem.* **88** (1976) 680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 618.

<sup>7)</sup> R. G. Hayter, L. F. Williams, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 613.

<sup>8)</sup> R. J. Haines, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 199.

<sup>9)</sup> D. K. Breiting, W. Kress, R. Sendelbeck, K. Ishiwada, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 245, und dort zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> G. Schmid, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **137** (1977) 367; G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, *ibid.* **112** (1976) 345.

<sup>11)</sup> D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) 335; **263** (1984) 67.

<sup>12)</sup> J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 264.

<sup>13)</sup> R. F. Gerlach, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 80.

<sup>14)</sup> G. Schmid, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 477.

<sup>15)</sup> V. Grossbruchhaus, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **141** (1988) 9.

<sup>16)</sup> W. R. Robinson, D. P. Schussler, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) C5.

<sup>17)</sup> M. R. Churchill, J. C. Fetting, K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 99.

<sup>18)</sup> J. C. Leigh, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **100** (1988) 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 396.

<sup>19)</sup> C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) 209.

<sup>20)</sup> S. Samaan in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.) Bd. 13/18, S. 360, Thieme, Stuttgart 1978.

<sup>21)</sup> A. Weiss, H. Witte, *Kristallstruktur und Chemische Bindung*, S. 329, 332, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

<sup>22)</sup> H. Bürger, U. Goetze, *J. Organomet. Chem.* **12** (1968) 451.

<sup>23)</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1953 bzw. 1872, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.

<sup>24)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53972, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>25)</sup> *Structure Determination Package VAX SDP*, Enraf Nonius, Delft, Holland.

<sup>26)</sup> E. Keller, *Programm SCHAKAL*, Universität Freiburg.

# Cr(CO)<sub>4</sub>(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>) und Cr(CO)<sub>4</sub>(CNCF<sub>3</sub>)(CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Isocyanid-Komplexe mit +I- und -I-substituierten Isocyaniden

Dieter Lentz\*, Brigitte Pötter, Robert Marschall, Irene Brüdgam und Joachim Fuchs

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 20. Juli 1989

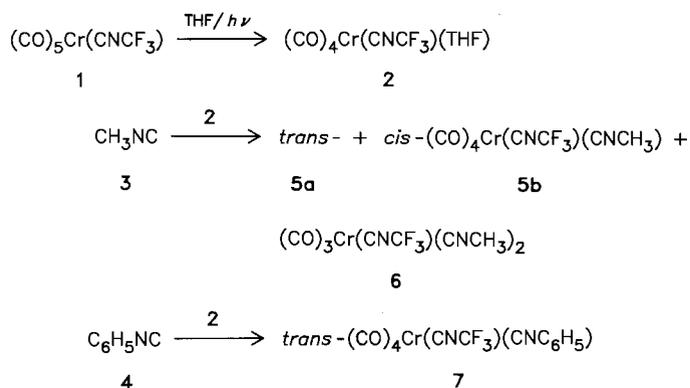
**Key Words:** Chromium isocyanide complexes / Isocyanide ligands

## Cr(CO)<sub>4</sub>(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>) and Cr(CO)<sub>4</sub>(CNCF<sub>3</sub>)(CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Isocyanide Complexes with +I- and -I-substituted Isocyanides

Pentacarbonyl(trifluoromethyl isocyanide)chromium (**1**) undergoes photolytic substitution of exclusively one carbonyl ligand by THF. According to the IR spectrum, (CO)<sub>4</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(THF) (**2**) consists of a mixture of the *trans* and *cis* isomer. **2** reacts with methyl isocyanide (**3**) and phenyl isocyanide (**4**) forming (CO)<sub>4</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>) (**5**) and (CO)<sub>4</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (**7**), respectively. **5** is obtained as a mixture of the *trans* and *cis* isomer (10:1), which can be separated by chro-

matography. In addition, a small amount of the disubstituted compound (CO)<sub>3</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**) is obtained, which according to its spectroscopic data contains the CNCF<sub>3</sub> ligand and one CNCH<sub>3</sub> ligand in *trans* position. In the case of **7**, the *trans* isomer is the only product observed. The structure of *trans*-**5** has been established by X-ray crystal structure determination.

Trifluormethylisocyanid hat sich als sehr starker  $\pi$ -Akzeptor-Ligand erwiesen<sup>1,2</sup>. Dies zeigt sich insbesondere bei der Liganden-Substitution an Cp\*Mn(CO)<sub>2</sub>(CNCF<sub>3</sub>) und bei der Untersuchung der schwingungsspektroskopischen Daten der hierbei erhaltenen Verbindungen des Typs Cp\*Mn(CO)(CNCF<sub>3</sub>)(L)<sup>3</sup>. Um zu untersuchen, ob der Trifluormethylisocyanid-Ligand bei Substitutionsreaktionen an oktaedrischen Komplexen den neu eintretenden Liganden *trans* oder *cis* dirigiert, setzten wir (CO)<sub>5</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>) (**1**) mit THF unter UV-Bestrahlung um.



Hierbei bildet sich in THF unter Abgabe von Kohlenmonoxid der THF-Komplex **2**. Das IR-Spektrum (Tab. 1) der THF-Lösung von **2** ist für das alleinige Vorliegen des *trans*-Isomeren [*C*<sub>4v</sub>-Symmetrie, A<sub>1</sub>(CO), E(CO), A<sub>1</sub>(CN)] zu bandenreich. Gegen das alleinige Vorliegen von *cis*-**2** spricht aber die bevorzugte Bildung der *trans*-Isomeren **5a** und **7** (s. u.), so daß wir annehmen, daß die Lösung aus einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-**2** besteht, die sich auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander umwandeln, da wir im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nur ein Signal beobachten können.

**2** reagiert mit überschüssigem Methylisocyanid (**3**) zu den isomeren Komplexen *trans*-(CO)<sub>4</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>) (**5a**) und *cis*-(CO)<sub>4</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>) (**5b**), die sich säulenchromatographisch trennen lassen. Das *trans*-Isomere **5a** überwiegt hierbei sehr stark (10:1). Gelegentlich beobachtet man noch geringe Mengen an (CO)<sub>3</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6**). Mit Phenylisocyanid (**4**) bildet **2** den entsprechenden Phenylisocyanid-Komplex **7**.

Aus den spektroskopischen Daten (Tab. 1) läßt sich für **5a** eindeutig die *trans*- und für **5b** die *cis*-Anordnung bestimmen. So zeigt das IR-Spektrum von **5a** die nach der lokalen C<sub>4v</sub>-Symmetrie erwarteten zwei CO-Valenzschwingungen. Im Ramanspektrum von **5a** beobachtet man ferner die B<sub>1</sub>(CO)-Valenzschwingung als stark depolarisierte Bande. Die NC-Valenzschwingung des Methylisocyanid-Liganden bei 2182.2 cm<sup>-1</sup> (Raman: 2201 cm<sup>-1</sup>) ist im Vergleich zum freien Methylisocyanid nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die NC-Bande des Trifluormethylisocyanid-Liganden von **5a** weist im Vergleich zum freien Trifluormethylisocyanid eine starke Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen auf und zeigt im IR-Spektrum eine unerwartete Aufspaltung, die vermutlich durch Fermi-Resonanz hervorgerufen wird. Für **5a** läßt sich nach Cotton und Kraihanzel<sup>4</sup>) in einfacher Weise die CO-Valenzkraftkonstante k<sub>CO</sub> = 16.24 Ncm<sup>-1</sup> berechnen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man die Resonanz der Carbonyl-Kohlenstoff-Atome bei  $\delta$  = 214.4. Die Resonanz des Isocyanid-Kohlenstoff-Atoms des Trifluormethylisocyanid-Liganden, die durch Kopplung mit den Fluor-Atomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe in ein Quadruplett aufgespalten ist, ist im Vergleich zum Isocyanid-Kohlenstoff-Atom des Methylisocyanid-Liganden um 84 ppm zu tieferem Feld verschoben. All dies zeigt deutlich die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Isocyanid-Liganden.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von  $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CNCF}_3)(\text{THF})$  (**2**), *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CNCF}_3)(\text{CNCH}_3)$  (**5a**), *cis*- $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CNCF}_3)(\text{CNCH}_3)$  (**5b**),  $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CNCF}_3)(\text{CNCH}_3)_2$  (**6**) und *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CNCF}_3)(\text{CNC}_6\text{H}_5)$  (**7**)

	IR <sup>a)</sup>	Raman <sup>b)</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>c)</sup> <sup>19</sup> F-NMR <sup>c)</sup>	<sup>13</sup> C-NMR <sup>c)</sup>
<b>2</b>	1980 (vs, CO) 1960 (vs, CO) 1938 (s, CO) 1895 (m, CO) 1752 (m, CNCF <sub>3</sub> )		-47.1	
<b>5a</b>	2182.2 (m, CNCH <sub>3</sub> ) 2070.5 (w, CO, A) 1971.0 (vs, CO, B) 1852.6 (m, CNCF <sub>3</sub> ) 1831.8 (m, CNCF <sub>3</sub> )	2201.0 (vs, p, CNCH <sub>3</sub> ) 2076.0 (s, p, CO, A) 2006.5 (s, dp, CO, B) 1968.0 (w, dp, CO, B) 1787.0 (w, p, CNCF <sub>3</sub> )	3.39 -46.9	30.2 <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> =145 Hz 115.3 <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> =258 Hz 157.3 (CNCH <sub>3</sub> ) 214.4 (CO) 241.5 (CNCF <sub>3</sub> ) <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =4.5 Hz
<b>5b</b>	2177.4 (m, CNCH <sub>3</sub> ) 2066.8 (m, CO) 1996.0 (w, CO) 1966.1 (Sch, CO) 1957.6 (vs, CO) 1868.0 (w, CNCF <sub>3</sub> )	2195.5 (m, CNCH <sub>3</sub> ) 2073.5 (m, CO) 2066.5 (m, CO) 1989.0 (s, CO) 1966.0 (w, CO) 1956.0 (m, CO) 1930.0 (w, CO) 1921.0 (w, CO)	3.36 -46.2	30.0 <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> =146 Hz 114.5 <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> =256 Hz 158.0 (CNCH <sub>3</sub> ) 213.9 (CO) 215.0 (CO) 217.2 (CO) 239.3 (CNCF <sub>3</sub> ) <sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =4 Hz
<b>6</b>	2179.0 (m, CNCH <sub>3</sub> ) 2153.0 (m, CNCH <sub>3</sub> ) 2027.0 (m, CO) 1952.0 (Sch, CO) 1946.0 (vs, CO) 1788.0 (m, CNCF <sub>3</sub> )	2209.0 (vs, CNCH <sub>3</sub> ) 2192.5 (vs, CNCH <sub>3</sub> ) 2027.0 (s, CO) 1936.0 (w, CO) 1921.5 (w, CO) 1758.5 (vw, CNCF <sub>3</sub> )	3.34 3.36 -46.15	
<b>7</b>	2137.6 (m, CNCH <sub>3</sub> ) 2060.4 (m, CO, A) 1975.2 (vs, CO, B) 1859.2 (m, CNCF <sub>3</sub> )	2149.0 (s, CNCH <sub>3</sub> ) 2143.0 (s, CNCH <sub>3</sub> ) 2072.5 (m, CO) 2063.0 (m, CO) 2006.5 (s, CO) 1985.0 (vw, CO) 1968.5 (w, CO) 1950.0 (w, CO)	7.81 -46.3	113.8 126.2 <sup>1</sup> J <sub>CF</sub> =259 Hz <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> =165 Hz 127.6 129.8 <sup>1</sup> J <sub>CH</sub> =166 Hz 169.3 (CNCH <sub>3</sub> ) 213.9 (CO) 235.4 (CNCF <sub>3</sub> )

<sup>a)</sup> Lösung in THF (**2**) bzw. *n*-Pentan (**5**, **6**, **7**). — <sup>b)</sup> Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**5a**), fest (**5b**, **6**, **7**). — <sup>c)</sup> Lösung in CDCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>, δ = 7.24 ppm), <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ = 77.1), <sup>19</sup>F-NMR (CFCl<sub>3</sub>, ext. Standard).

Die Schwingungsspektren des *cis*-Isomeren von **5b** sind aufgrund der niedrigen Symmetrie wesentlich bandenreicher. Auch hier ordnen wir die hochfrequente Bande wieder der NC-Valenzschwingung des Methylisocyanid-Liganden und die niedrigfrequente Bande der NC-Valenzschwingung des Trifluormethylisocyanid-Liganden zu. Die Bandenzahl der CO-Valenzschwingungen ist im Raman-Spektrum von festem **5b** infolge von Lageaufspaltung erhöht. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß je eine Resonanz für die beiden Isocyanid-Liganden und drei Resonanzen für die Carbonyl-Liganden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6** treten zwei Resonanzen für die Methyl-Gruppen der Methylisocyanid-Liganden auf. Daraus ergibt sich, daß in **6** der CF<sub>3</sub>NC-Ligand und ein CH<sub>3</sub>NC-Ligand die *trans*-Position besetzen, während der zweite CH<sub>3</sub>NC-Ligand hierzu *cis* angeordnet ist.

Die spektroskopischen Daten des Phenylisocyanid-Komplexes **7** belegen aus den schon für **5a** ausgeführten Gründen das Vorliegen des *trans*-Isomeren. Auch **7** zeigt im Raman-Spektrum eine Lageaufspaltung der CO- und CN-Valenzschwingungen. Die CO-Valenzkraftkonstante ergibt sich zu  $k_{\text{CO}} = 16.23 \text{ Ncm}^{-1}$ .

Der Trifluormethylisocyanid-Ligand dirigiert den neu eintretenden Donor-Liganden bevorzugt in die *trans*-Position, da der starke π-Akzeptor-Ligand Trifluormethylisocyanid hier die für die Rückbindung geeigneten t<sub>2g</sub>-Orbitale mit dem schwachen Akzeptor-Liganden Methyl- bzw. Phenylisocyanid teilen kann.

Um detailliertere Aussagen über die Bindungsverhältnisse treffen zu können, wurde von **5a** eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Aus konzentrierten Lösungen fällt **5a** in sehr dünnen nadelförmigen Kristallen an, die für eine Strukturbestimmung ungeeignet sind. Aus verdünnten Pentan-Lösungen erhält man bei 5°C gut geformte Kristalle.

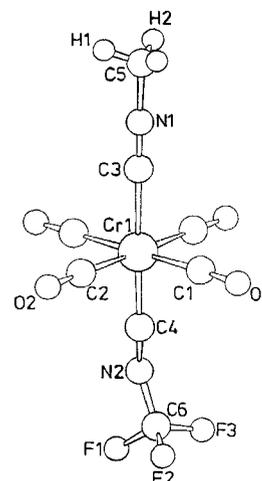


Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL<sup>3)</sup>) von *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CNCF}_3)(\text{CNCH}_3)$  (**5a**)

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und verfeinerte Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  (Cr, C, F, N, O) sowie der isotropen Temperaturfaktoren  $U$  (H-Atome) in **5a**

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{eq}}$ <i>U</i>
Cr1	0.21032(8)	0.25000(0)	0.14481(5)	0.0706(6)
C1	0.3353(5)	0.4160(6)	0.1592(3)	0.081(3)
C2	0.0831(5)	0.4155(7)	0.1292(3)	0.098(4)
C3	0.2432(5)	0.2500(0)	0.0082(4)	0.067(3)
C4	0.1846(7)	0.2500(0)	0.2681(4)	0.098(6)
C5	0.2889(9)	0.2500(0)	-0.1648(4)	0.094(7)
C6	0.1823(8)	0.2500(0)	0.4346(4)	0.089(7)
O1	0.4088(4)	0.5196(5)	0.1701(3)	0.113(3)
O2	0.0087(5)	0.5178(6)	0.1217(3)	0.148(4)
N1	0.2639(4)	0.2500(0)	-0.0687(3)	0.070(3)
N2	0.1687(10)	0.2017(9)	0.3487(5)	0.13(1)
F1	0.0910(9)	0.173(2)	0.4757(7)	0.21(4)
F2	0.185(2)	0.390(2)	0.457(2)	0.26(4)
F3	0.278(2)	0.184(2)	0.467(2)	0.23(2)
H1	0.215(9)	0.2500(0)	-0.197(7)	0.18(3)
H2	0.322(6)	0.161(8)	-0.182(4)	0.18(3)

Das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung (Abb. 1, Tab. 2, 3) leidet unter einer Fehlordnung der CF<sub>3</sub>-Gruppe und des Stickstoff-Atoms N2 der CF<sub>3</sub>NC-Gruppe sowie den sehr großen Temperaturfaktoren der CF<sub>3</sub>-Gruppe. Hierdurch sind die Bindungsabstände und -winkel der CF<sub>3</sub>NC-

Gruppe wesentlich ungenauer als dies durch die Standardabweichungen zum Ausdruck kommt. So erscheinen besonders die C–F-Abstände verfälscht und viel zu kurz.

Tab. 3. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von *trans*-(CO)<sub>4</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)(CNCH<sub>3</sub>) (5a)

C1–Cr1	188.2(5)	C2–Cr1–C1	88.9(2)
C2–Cr1	189.8(5)	C3–Cr1–C1	89.6(1)
C3–Cr1	201.7(5)	C3–Cr1–C2	90.0(1)
C4–Cr1	181.4(6)	C4–Cr1–C1	89.5(2)
O1–C1	114.7(5)	C4–Cr1–C2	90.9(2)
O2–C2	114.0(5)	C4–Cr1–C3	178.7(3)
N1–C3	113.9(6)	O1–C1–Cr1	177.7(4)
N2–C4	125.0(8)	O2–C2–Cr1	177.9(4)
N1–C5	142.4(7)	N1–C3–Cr1	179.0(5)
N2–C6	131.9(8)	N2–C4–Cr1	161.7(3)
F1–C6	128.4(10)	C5–N1–C3	179.7(3)
F2–C6	119(2)	C6–N2–C4	141.2(7)
F3–C6	123(1)		

Dennoch zeigen sich deutliche Unterschiede in den Bindungsverhältnissen des Methylisocyanid- und Trifluormethylisocyanid-Liganden (Tab. 3). Der nahezu lineare Methylisocyanid-Ligand zeigt einen langen Cr–C-Abstand von 201.7(5) pm, d. h. Methylisocyanid fungiert in erster Linie als  $\sigma$ -Donor-Ligand. Im Gegensatz dazu ist der Cr–C-Abstand mit 181.4(6) pm zum Trifluormethylisocyanid-Liganden sehr klein, sogar etwas kleiner als die mittleren Cr–C-Abstände zu den Carbonyl-Liganden. Zusätzlich beobachtet man eine deutliche Abwinkelung am Stickstoffatom N2. Diese Befunde verdeutlichen das extrem starke  $\pi$ -Akzeptorverhalten des Trifluormethylisocyanid-Liganden und den großen Effekt der Fluor-Substitution auf die Ligandeneigenschaften.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F-, <sup>13</sup>C-NMR: FX 90 Q der Fa. Jeol. – IR: Perkin-Elmer 883. – Raman: SPEX RAMALOG, Spectra Physics Laser, 647 nm. – MS: Varian MAT 711. – Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. – Photolysereaktionen: Philips-Hochdruck-Quecksilber-Dampflampe HPK125, Duran-Glas-Photoreaktor, 100 ml, mit Tauchlampe.

Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom<sup>1)</sup> (1), Methylisocyanid<sup>6)</sup> (3) und Phenylisocyanid<sup>7)</sup> (4) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Berechnung der CO-Valenzkraftkonstanten erfolgte nach der Methode von Cotton und Kraihanzel<sup>4)</sup> ohne Berücksichtigung von Kopplungen der CO-Valenzschwingungen mit den NC-Valenzschwingungen.

*Tetracarbonyl(tetrahydrofuran)(trifluormethylisocyanid)chrom* (2): 1.2 g (4.2 mmol) 1 werden unter Argon in 100 ml THF in einer Quarzumlauflampe 45 min mit einer 125-W-Hochdruck-Quecksilber-Dampflampe bestrahlt. Hierbei tritt heftige Gasentwicklung auf. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben einem schwachen Singulett bei  $\delta = -47.9$  (unumgesetztes 1) ein Singulett bei  $\delta = -47.1$ , das dem THF-Komplex 2 zuge-

ordnet wird. Im IR-Spektrum beobachtet man neben den Banden der CO-Valenzschwingungen  $\tilde{\nu} = 1980 \text{ cm}^{-1}$  (vs), 1960 (vs), 1938 (s), 1895 (m), eine charakteristische Bande bei  $\tilde{\nu} = 1752 \text{ cm}^{-1}$ , die der NC-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

*Tetracarbonyl(methylisocyanid)(trifluormethylisocyanid)chrom* (5), *Tricarbonylbis(methylisocyanid)(trifluormethylisocyanid)chrom* (6): Nach Zugabe von 2.0 g (48.8 mmol) 3 zu einer wie oben bereiteten Lösung von 2 wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Säulenchromatographie [ $l = 40 \text{ cm}$ ,  $d = 2.5 \text{ cm}$ ; Wasserkühlung, Kieselgel, Woelm, 63–200  $\mu\text{m}$ ; Petrolether (Siedebereich 40–60°C)] ergibt geringe Mengen 1 in der ersten Fraktion. Die zweite Fraktion enthält 5b, die dritte Fraktion 5a. Elution mit Dichlormethan ergibt eine weitere gelbe Fraktion, die 6 enthält. Die Fraktionen 2–4 werden im Rotationsverdampfer eingengt und aus *n*-Pentan kristallisiert. Ausb. 400 mg (32%) gelbe Kristalle 5a, Schmp. 54°C; 50 mg (4%) gelbe Kristalle 5b, Schmp. 46.8°C; 10 mg (1%) gelbe Kristalle 6, Schmp. 63°C. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von 5a werden durch Kristallisation aus verdünnten *n*-Pentan-Lösungen zwischen 5 und 0°C erhalten.

5a: Raman (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 2201.0 \text{ cm}^{-1}$  (vs, p), 2076 (s, p), 2006.5 (s, dp), 1968 (w, dp), 1787 (w, p), 1417.0 (s, p), 1223.0 (w, p), 1180 (vw, dp), 964.0 (w, p), 855.5 (vw, p), 708.5 (s, p), 669.0 (s, p), 625.0 (m, p), 533.0 (w, p), 488.0 (m, p), 463.0 (m, p), 433.5 (m, p), 392.0 (vvs, p), 344.0 (s, p), 289.5 (m, p), 263.0 (s, p). – MS (80 eV):  $m/z = 300$  [M<sup>+</sup>], 272 [M<sup>+</sup> – CO], 244 [M<sup>+</sup> – 2CO], 233 [CrC<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>], 205 [M<sup>+</sup> – CNCF<sub>3</sub>], 188 [M<sup>+</sup> – 4CO], 149 [CrC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 121 [CrC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO<sup>+</sup>], 93 [CrC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>], 78 [CrCN<sup>+</sup>], 52 [Cr<sup>+</sup>].

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>CrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (300.1) Ber. C 32.02 H 1.01 N 9.23  
Gef. C 32.49 H 2.02 N 9.33

5b: Raman (fest):  $\tilde{\nu} = 2195.5 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2073.5 (m), 2066.5 (m), 1989.0 (s), 1966.0 (w), 1956.0 (m), 1930 (w), 1921 (w), 1414.5 (m), 675.9 (w), 653.0 (vw), 537.0 (w), 454.0 (m), 394.5 (vs), 366.5 (w), 309.0 (w), 287.5 (m), 177.5 (w). – MS (80 eV):  $m/z = 300$  [M<sup>+</sup>], 272 [M – CO], 244 [M – 2CO], 233 [CrC<sub>5</sub>F<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>], 205 [M<sup>+</sup> – CNCF<sub>3</sub>], 188 [M – 4CO], 149 [CrC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 121 [CrC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO<sup>+</sup>], 93 [CrC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>], 78 [CrCN<sup>+</sup>], 52 [Cr<sup>+</sup>].

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>CrF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ber. 299.9450 Gef. 299.9453 (MS)

6: MS (80 eV):  $m/z = 313$  [M<sup>+</sup>], 285 [M<sup>+</sup> – CO], 257 [M<sup>+</sup> – 2CO], 238 [CrC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>F<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 229 [M<sup>+</sup> – 3CO], 210 [CrC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>], 189 [CrC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 161 [CrC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 134 [CrC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 119 [CrC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 93 [CrC<sub>2</sub>HN<sup>+</sup>], 78 [CrCN<sup>+</sup>], 52 [Cr<sup>+</sup>].

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>CrF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (313.2) Ber. C 34.52 H 1.93 N 13.42  
Gef. C 35.07 H 2.34 N 12.73

*trans-Tetracarbonyl(phenylisocyanid)(trifluormethylisocyanid)chrom* (7): 0.75 g (2.5 mmol) 1 in 100 ml THF werden unter Argon 45 min bestrahlt. Die Reaktionslösung wird mit 2.50 g (25 mmol) 4 versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird an Kieselgel [ $l = 40 \text{ cm}$ ,  $d = 2.5 \text{ cm}$ ; Kieselgel, Woelm, 63–200  $\mu\text{m}$ ; Petrolether (Siedebereich 40–60°C)] chromatographiert. Die erste hellgelbe Fraktion enthält geringe Mengen unumgesetztes 1. Die zweite gelbe Fraktion wird gesammelt. Nach dem Dünnschichtchromatogramm erwies sich die Fraktion als nicht einheitlich. Erneute Chromatographie an einer Mitteldrucksäule [Fa. Reichelt;  $l = 60 \text{ cm}$ ,  $d = 2.2 \text{ cm}$ ; Kieselgel 60, Merck, 0.015–0.040 mm; Petrolether (Siedebereich 40–60°C)] ergab in der ersten Fraktion Spuren Pentacarbonyl(phenylisocyanid)chrom, wie durch Vergleich der IR-Daten mit der Literaturdaten<sup>8)</sup> nachgewiesen wurde. Die zweite Fraktion enthält 7, das aus *n*-Pentan kristallisiert bzw. bei 40°C/10<sup>–2</sup> mbar subli-

miert werden kann. Ausb. 0.37 g (41%) gelbe Kristalle, Schmp. 69–70°C. — Raman (fest):  $\tilde{\nu} = 2149 \text{ cm}^{-1}$  (s), 2143 (s), 2072.5 (m), 2063.0 (m), 2006.5 (s), 1985.0 (vw), 1968.5 (w), 1950.0 (w), 1593.0 (s), 1489.0 (w), 1220 (w), 1196.0 (m), 1168.5 (m), 1002.0 (m), 856.5 (vw), 790.0 (w), 756.0 (vw), 686.0 (w), 647.0 (vw), 622.0 (w), 529.5 (m), 511.0 (vw), 457.0 (vw), 388.0 (vs), 328.0 (w, Sch), 316.5 (m), 259.5 (w), 193.0 (w). — MS (80 eV):  $m/z = 362$  [ $\text{M}^+$ ], 334 [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], 306 [ $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ], 278 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ], 250 [ $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ], 155 [ $\text{CrCNC}_6\text{H}_5^+$ ] und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{CrF}_3\text{N}_2\text{O}_4$  (362.2)

Ber. C 43.11 H 1.39 Cr 14.26 F 15.74 N 7.73

Gef. C 43.22 H 1.42 Cr 14.24 F 15.50 N 7.83

Ber. 361.9606 Gef. 361.9609 (MS)

Strukturdaten von **5a**: Orthorhombisch, *Pnma*,  $a = 1035.1(5)$ ,  $b = 814.1(4)$ ,  $c = 1455.3(6)$  pm,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{bet.}}$  =  $1.62 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{Mo}-K_\alpha = 71.069$  pm, 4573 gemessene Reflexe gemittelt zu 1164 kristallographisch unabhängigen Reflexen, davon 929 mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 9.7 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Programm DIFABS von Stuart und Walker<sup>9</sup>. Die Startkoordinaten der Cr-, C-, N- und O-Atome wurden mit Patterson-Methoden (SHELXS-86<sup>10</sup>) bestimmt. Eine isotrope Verfeinerung der Struktur mit dem Programm SHELX-76<sup>11</sup>) und Differenz-Fourier-Synthese ergab die Fluor-Atome in fehlgeordneten Positionen. Verfeinerung der Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Einbeziehung der H-Atomlagen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor führte zu  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.056$ . Da der Abstand N2–C6 mit 126.1(8) pm viel zu kurz erschien und die Differenz-Fourier-Synthese sehr dicht an N2 ein Elektronendichtemaximum aufwies, wurde versucht, N2 ebenfalls fehlgeordnet mit einem Populationsparameter von 0.5 zu verfeinern. Der *R*-Wert sank hierbei auf  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.052$  ( $w = [\sigma^2(F_o) + 0.00215 \cdot F_o^2]^{-1}$ ), 115 verfeinerte Parameter. Eine Verfeinerung der Struktur in der azentrischen Raumgruppe *Pn2<sub>1</sub>a* ergab keine signifikante Verbesserung des *R*-Werts und erscheint auch nicht sinn-

voll, da die *E*-Wert-Statistik die Struktur als zentrisch ausweist. Zudem führte die Verfeinerung in der azentrischen Raumgruppe zu wesentlich schlechteren Standardabweichungen der Bindungslängen und wies selbst am Ende der Verfeinerung noch hohe shift/error-Werte auf. Auch befand sich am Trifluormethyl-Kohlenstoff-Atom C6 noch eine hohe Restelextronendichte. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54073, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 88902-50-5 / *cis*-**2**: 122762-56-5 / *trans*-**2**: 122871-74-3 / **3**: 593-75-9 / **4**: 931-54-4 / **5a**: 122762-57-6 / **5b**: 122871-73-2 / **6**: 122762-58-7 / **7**: 122762-59-8

<sup>1)</sup> D. Lentz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415.

<sup>2)</sup> D. Lentz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 560; H. Oberhammer, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1271; D. B. Beach, W. L. Jolly, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1892; D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303.

<sup>3)</sup> D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1223.

<sup>4)</sup> F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4432.

<sup>5)</sup> E. Keller, *SCHAKAL-88* (A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models), Freiburg 1988.

<sup>6)</sup> J. Casanova, Jr., R. E. Schuster, N. D. Werner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4280.

<sup>7)</sup> C. Grundmann, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1380.

<sup>8)</sup> H. D. Murdoch, R. Henzi, *J. Organomet. Chem.* **5** (1966) 166.

<sup>9)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

<sup>10)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-86* (Program for Crystal Structure Solution), Göttingen 1986.

<sup>11)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge 1976.

[230/89]

# Zur Kenntnis B-funktionaler Diboryl-silyl- und Boryl-silyl-stannyl-amine

Theo Gasparis-Ebeling und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 21. Juli 1989

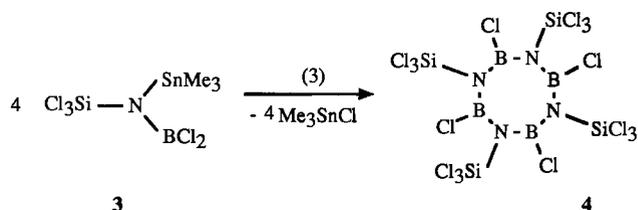
**Key Words:** Bis(dichloroboryl)silylamines / (Dichloroboryl)(dithiaborolan-2-yl)(trimethylsilyl)amine / 1,3,2-(Benzodioxaborol-2-yl)(dichloroboryl)(trimethylsilyl)amine / Stannazane cleavage

## Contributions to the Chemistry of Boron, 200<sup>1)</sup>. – B-Functional Diboryl-silyl- and Boryl-silyl-stannyl-amines

Stannazane cleavage of  $\text{Cl}_{3-n}\text{Me}_n\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  with an excess of  $\text{BCl}_3$  leads to bis(dichloroboryl)silylamines  $\text{Cl}_{3-n}\text{Me}_n\text{SiN}(\text{BCl}_2)_2$ . Reactions of equimolar amounts of  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  (1) with  $\text{BCl}_3$ , 2-chloro-1,3,2-dithiaborolane, or 2-chloro-1,3,2-benzodioxaborole produce boryl-silyl-stannyl-amines of type  $\text{X}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$  (2a–c).  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiCl}_3)\text{SnMe}_3$  (3) is obtained similarly from  $\text{BCl}_3$  and  $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$ . 3 decomposes

on heating with  $\text{SnN}$  cleavage and formation of  $(\text{Cl}_3\text{SiN}=\text{BCl})_4$  (4). Asymmetrically substituted diborylamines  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BX}_2)\text{BY}_2$  are prepared by substitution reactions using  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BCl}_2)\text{BY}_2$  or by stannazane cleavage of  $\text{Y}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{SnMe}_3$  (2) and an appropriate boron halide. Constitution and conformation of the new diboryl-amines are deduced from multinuclear resonance spectra.

Die Silanzerspaltung durch Borhalogenide hat sich seit ihrer Entdeckung<sup>2,3)</sup> zu einer vielseitigen Synthesemethode entwickelt, die den Zugang zu zahlreichen Bor-Stickstoff-Verbindungen<sup>4)</sup>, u. a. auch der Diborylamine<sup>5)</sup>, ermöglicht hat. Der Methode sind aber Grenzen gesetzt, da beim Einsatz von Tris(trimethylsilyl)amin die Methylierung des Borhalogenids gegenüber der Silanzerspaltung an Boden gewinnt, insbesondere dann, wenn anstelle von Borfluoriden<sup>6)</sup> Borbromide<sup>7)</sup> als Borkomponente eingesetzt werden. Dabei gelingt es ausgehend von  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{BBr}_3$  nicht, die Trisborylamine  $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$  bzw.  $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ <sup>8,9)</sup> darzu-

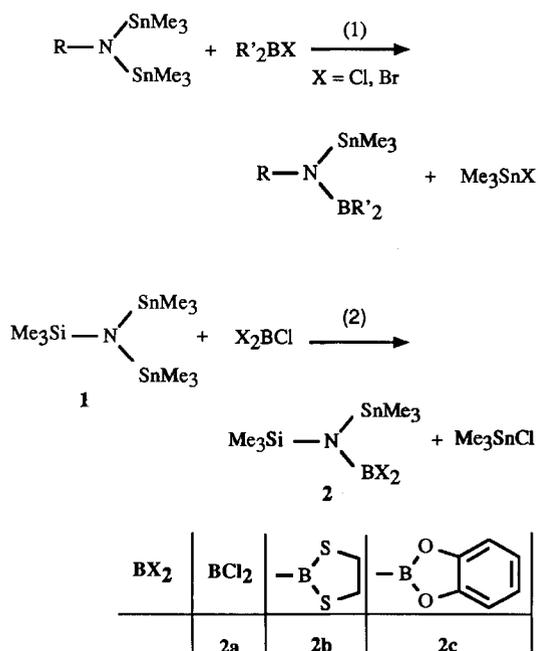


stellen. Mit  $\text{BCl}_3$  wird nämlich nur eine der drei  $\text{SiN}$ -Bindungen zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$  gespalten<sup>4d)</sup>; auch unter schärferen Reaktionsbedingungen läßt sich weder  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BCl}_2)_2$  noch  $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$  erzeugen<sup>10,11)</sup>. Die reaktiveren Stannylamine eröffnen jedoch einen Weg zu funktionalisierten Diboryl- und Triboryl-aminen<sup>12,13)</sup>. Über erstere wird hier berichtet.

### Boryl-silyl-trimethylstannyl-amine

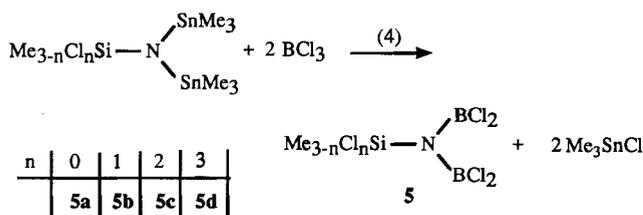
Umsetzungen von  $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$  mit Borhalogeniden führen über die Zwischenstufen  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NBCl}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{BCl}_2)_2$  zu Tris(dichloroboryl)amin  $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ <sup>12)</sup>. Dementsprechend ist auch eine schrittweise Abspaltung von  $\text{SnMe}_3$ -Gruppen aus Bis(stannyl)aminen  $\text{RN}(\text{SnMe}_3)_2$  zu erwarten. Diorganylborhalogenide reagieren in der Tat<sup>12)</sup> nach Gl. (1) bzw. Gl. (2). Erstaunlicherweise gelingt nicht nur die äquimolare Umsetzung von 1 mit  $\text{BCl}_3$  nach Gl. (2), sondern auch mit 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan oder 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol zu Verbindungen des Typs 2. Analog zu Gl. (2) erhält man aus  $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  und  $\text{BCl}_3$  das Dichloroboryl-trichlorsilyl-stannyl-amin 3.

Während 2b,c thermisch relativ stabil sind, zersetzen sich 2a und 3 leicht. 2a läßt sich zwar im Vakuum bei schneller Destillation analysenrein gewinnen, zerfällt aber langsam bereits bei Raumtemperatur unter  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Abspaltung zum Borazin  $(\text{Me}_3\text{SiN}=\text{BCl})_3$ . 3 zersetzt sich analog und liefert das achtegliedrige Ringsystem  $(\text{Cl}_3\text{SiN}=\text{BCl})_4$  (4) nach Gl. (3).

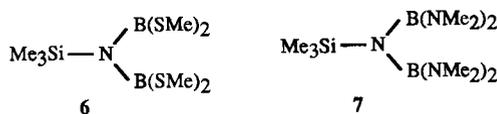


**Bis(boryl)silylamine**

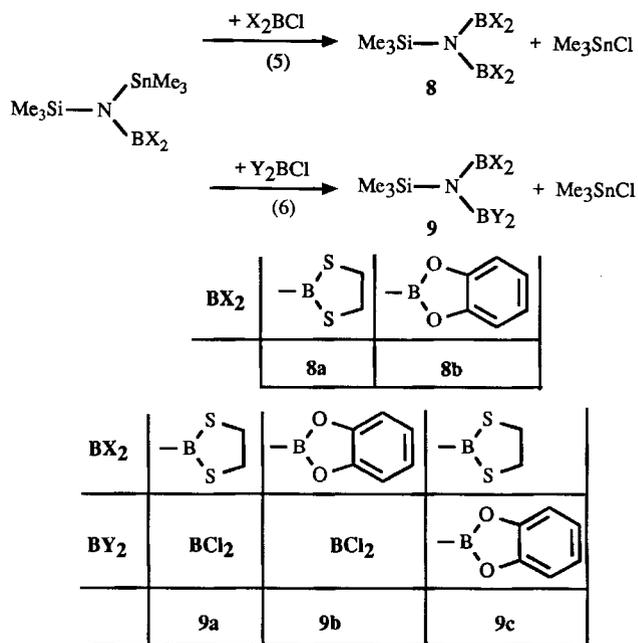
Doppelte Stannazanspaltung erreicht man nach Gl. (4) mit  $\text{BCl}_3$ -Überschuß. Dabei entstehen die Bis(dichlorboryl)silylamine **5**. Dies ist insbesondere für  $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  überraschend, da dessen Stickstoff-Atom wegen der elektro-negativen  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -Gruppe wesentlich weniger basisch sein sollte als in  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$ .



Bemerkbar macht sich die zunehmende Chlorsubstitution im Reaktionsablauf. Während  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  mit  $\text{BCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  zu **5d** reagiert, liegt nach Auftauen des Reaktionsgemisches von  $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  mit überschüssigem  $\text{BCl}_3$  von  $-78^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur ein 1:2-Gemisch von **5d** mit **2a** in Lösung vor. Erst nach mehrstündigem Erhitzen der Pentanlösung unter Rückfluß ist nur mehr **5d** nachweisbar. **5d** entsteht quantitativ und wurde in 91prozentiger Ausbeute isoliert. Aus  $\text{BBr}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  läßt sich kein  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BBr}_2)_2$  erzeugen: In einem NMR-Versuch kann man die Bildung von  $\text{Me}_2\text{BBr}$  und  $\text{MeBBr}_2$  nachweisen. Ihr Anteil an den neu entstehenden Bor-Verbindungen beträgt 26 bzw. 4%. Die restlichen 70% verteilen sich auf  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)\text{BMeBr}$  sowie vermutlich auf *B*-Methyl- und *B*-Bromborazine ( $\text{Me}_3\text{SiN})_3\text{B}_3\text{Me}_{3-n}\text{Br}_n$ . Die Chloratome von **5a** sind sehr reaktiv und daher leicht substituierbar. In siedendem Toluol werden sie mit  $\text{Pb}(\text{SMe})_2$  gegen die MeS-Gruppe zu **6** ausgetauscht. Die Einführung von Dimethylaminogruppen zu **7** gelingt mit  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ .

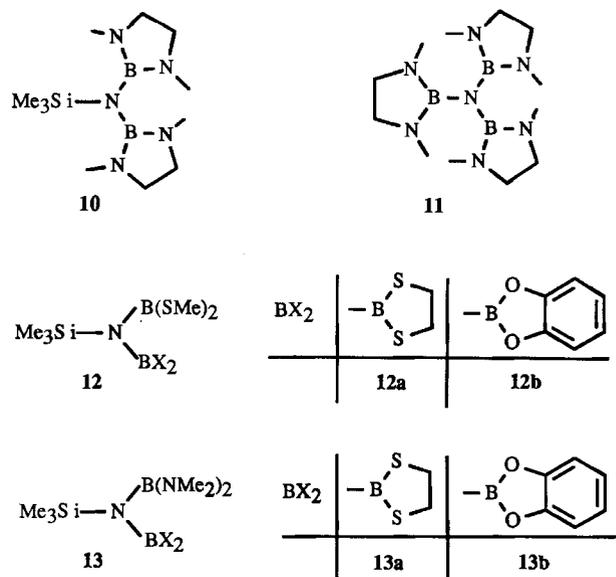


Die Boryl-silyl-trimethylstannylamine **2** sind einer weiteren Stannazanspaltung zugänglich. Gemäß Gl. (5) erhält man die symmetrisch substituierten Diboryl-trimethylsilylamine **8**, wenn man **2** mit einem Chlorboran  $\text{X}_2\text{BCl}$  umsetzt, dessen  $\text{X}_2\text{B}$ -Gruppe jener von **2** entspricht. Unsymmetrisch substituierte Diboryl-trimethylsilylamine **9** fallen bei der Stannazanspaltung von **2** mit einem Monochlorboran  $\text{BY}_2\text{Cl}$  an. **9c** läßt sich dabei sowohl aus **2c** und  $\text{ClB}(\text{SCH}_2)_2$  als auch aus **2b** und 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol in guten Ausbeuten darstellen. Daraus folgt, daß **8a,b** auch direkt aus  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  durch Umsetzung mit 2 Mol des Chlorborans erhalten werden. Sehr langsam setzt sich  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SnMe}_3)_2$  (**5a**) mit 2 Mol 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin um. Bei  $120^\circ\text{C}$  entsteht dabei ein 7:3-Gemisch von **10** und **11**. Dies ist einer der wenigen Fälle, in denen auch eine Silanzspaltung stattfindet. Die abnehmende Reaktivität korreliert mit der Lewis-Acidität der eingesetzten Borhalogenide.



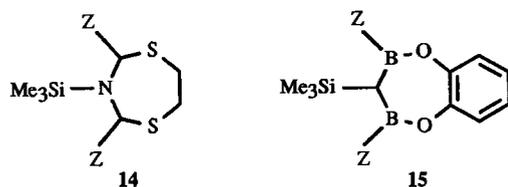
Die Reaktionen nach (5) und (6) mit den Borheterocyclen erfordern lange Reaktionszeiten oder erhöhte Temperatur. So benötigt die quantitative Bildung von **8a** aus **2b** und  $\text{ClB}(\text{SCH}_2)_2$  eine Woche bei Raumtemperatur.

Ausgehend von den Dichlorborylaminen **9a,b** erhält man durch Einwirkung auf  $\text{Pb}(\text{SMe})_2$  die Diborylamine **12a,b** und mit  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  die Diborylamine **13a,b**.



Die Inertheit der gemischt substituierten Diborylamine **9a,b**, **10** und **11** gegen eine Isomerisierung zu den (bisher unbekannt) Verbindungen vom Typ **14** bzw. **15** geht sicher auf die beachtliche Stabilität der Fünfringsysteme zurück. Borhaltige Siebenringsysteme sind zwar bekannt, jedoch ist noch nicht untersucht, ob sie bei höherer Temperatur zu Fünfringverbindungen isomerisieren.

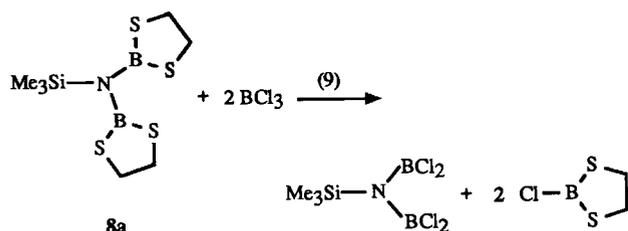
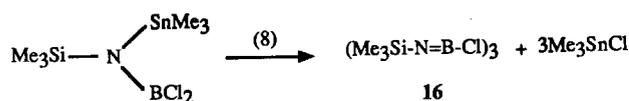
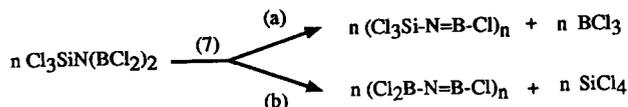
Alle neuen Diborylamine  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BX}_2)_2$  sind hydrolyseempfindlich. Qualitativ nimmt die Hydrolyseanfälligkeit



(Z = Cl, SMe, NMe<sub>2</sub>)

in der Reihe  $BX_2 = BCl_2 > B(SCH_2)_2 > B(O_2C_6H_4)$  ab. Typisch für die hier beschriebenen Diborylamine ist ihre im Vergleich mit peralkylierten Diborylaminen  $RN(BR_2)_2$  (R = R' = Me; R = Et, Pr, R' = Me, Et) erhebliche thermische Stabilität. Die meisten sind ohne Zersetzung im Vakuum destillier- oder sublimierbar. So sind alle Verbindungen vom Typ **5** in Substanz mindestens bis 100°C stabil. **5d** zersetzt sich selbst bei dreiwöchigem Erhitzen auf 140°C nur zu ca. 20% in  $BCl_3$  und  $(Cl_3SiN=BCl)_n$  gemäß Gl. (7a). Da kein  $SiCl_4$  entsteht, wird der durch Gl. (7b) beschriebene Zersetzungsweg unter Bildung des Borazins  $(Cl_2BN=BCl)_3$  nicht eingeschlagen. Als Grund dafür sehen wir die größere Lewis-Acidität der  $Cl_2B$ - im Vergleich zur  $Cl_3Si$ -Gruppe an. **2a** zerfällt in siedendem Dichlormethan nach Gl. (8) unter Bildung des Borazins **16**.

Die besonders leicht zugänglichen Diborylamine **8a, b** könnten sich zur Darstellung von  $Me_3SiN(BBR_2)_2$  eignen, etwa durch Umsetzung mit  $BBr_3$ . Um die mögliche Methylierung dieses Borhalogenids durch die  $Me_3Si$ -Gruppe auszuschließen, führten wir Reaktionen mit  $BCl_3$  durch. Zwischen **8b** und  $BCl_3$  beobachtet man aber nahezu keine Umsetzung bis 60°C. Im Gegensatz dazu zeigt das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Umsetzung von **8a** mit  $BCl_3$  eine praktisch quantitative Reaktion nach Gl. (9) an. Die destillative Trennung der Produkte gelang aber nicht<sup>14</sup>.



### NMR-Spektren Diborylamine

In der Reihe der Diborylamine  $Cl_nMe_{3-n}SiN(BCl_2)_2$  (vgl. Tab. 1) führt zunehmende Cl-Substitution am Silicium-Atom zu einer Tieffeldverschiebung des Protonen- und des

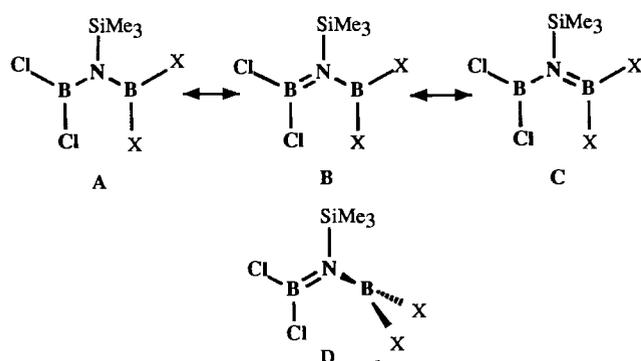
<sup>11</sup>B-Kernresonanzsignals, Folge des negativ induktiven Effektes der Cl-Atome. Der Ersatz einer  $Me_3Si$ -Gruppe gegen eine  $BCl_2$ -Gruppe in  $N(SiMe_3)_3$  erbringt einen Abschirmungsverlust  $\Delta^1H$  von je 0.12 ppm. Steigende  $Cl_2B$ -Substitution in der Reihe der Dichlorborylamine  $(Me_3Si)_{3-n}N(BCl_2)_n$  ( $n = 1-3$ ,  $\delta^{11}B = 36.7^{8,15}$ , 39.2, 39.9) bewirkt im ersten Schritt ( $n = 1$  nach  $n = 2$ ) einen relativ großen Abschirmungsverlust des Bor-Kerns, während die Entschirmung bei der Einführung der dritten  $Cl_2B$ -Gruppe nur mehr marginal ist. Da  $\delta^{11}B$  von BN-Verbindungen weitgehend von der  $\pi$ -Elektronendichte am B-Atom bestimmt wird<sup>16</sup>, bedeutet dieser Befund, daß die  $\pi$ -Elektronendichte an den Bor-Atomen in den Verbindungen **5** und  $N(BCl_2)_3$  praktisch gleich sind. Der Effekt der  $Cl_3Si$ -Gruppe ist jedenfalls größer als der einer  $Cl_2B$ -Gruppe. Die zunehmende Abschirmung des Bor-Kerns in der Reihe  $Y = SCH_2 < SCH_3 < Cl < N < O$  entspricht dem bei  $RBX_2$ -Verbindungen bekannten Trend<sup>17</sup>. Im Vergleich mit diesen Organylboranen sind die Bor-Kerne in den Diborylaminen aber stärker abgeschirmt, Hinweis auf eine  $\pi$ -Bindung zwischen trigonal-planar koordiniertem Stickstoff und den Bor-Atomen.

Tab. 1. <sup>11</sup>B-chemische Verschiebungen (in ppm) von Diboryl-trimethylsilylboranen (in  $CH_2Cl_2$ -Lösung). Halbhöhenbreiten  $h(1/2)$  in Hz

$BX_2$	$BY_2$	$\delta^{11}B$	$h(1/2)$	$BX_2$	$BY_2$	$\delta^{11}B$	$h(1/2)$
$BCl_2$	$BCl_2$	39.2		$BCl_2$		31.5	132
						62.1	176
$B(SMe)_2$	$B(SMe)_2$	47.5		$BCl_2$		34.7	
						30	
$B(NMe_2)_2$	$B(NMe_2)_2$	28.9		$B(SMe)_2$		56.0	
						47.1	
						27.9	300
				$B(SMe)_2$		55.0	542
						23.0	504
						55.1	210
						54.8	270
						27.5	330
					$B(NMe_2)_2$	48.3	250
					$B(NMe_2)_2$	27.0	27.0

Die gemischt substituierten Diborylamine zeichnen sich durch zwei <sup>11</sup>B-NMR-Signale aus, die beim Derivat **13b** zu einem schwach asymmetrischen <sup>11</sup>B-NMR-Signal zusammenfallen, da die  $NBN_2$ - und  $NBO_2$ -Strukturelemente im gleichen  $\delta$ -Bereich liegen. In der Reihe  $Me_3SiN(BCl_2)BX_2$  sind die <sup>11</sup>B-Kerne der  $BX_2$ -Gruppe im Vergleich mit  $Me_3SiN(BX_2)_2$  entschirmt. Dies werten wir als Hinweis dafür, daß die  $BN$ - $\pi$ -Wechselwirkung zur aciden  $BCl_2$ -Gruppe über jene der  $BX_2$ -Gruppe dominiert, d.h. daß der Grenzstruktur **B** ein größeres Gewicht zukommt als der Grenzstruktur **C**.

Aus den <sup>11</sup>B-NMR-Daten von **8a, 9a, c, 12** und **13** wird deutlich, daß die Gruppen  $B(SMe)_2$  und  $B(SCH_2)_2$  vonein-



ander unabhängig sind, während bei Einführung der Benzodioxaborol-2-yl-Gruppe die Abschirmung der  $B(SCH_2)_2$ -Gruppe zwar in beiden Verbindungen unbeeinflusst bleibt, das  $^{11}B$ -NMR-Signal der Dioxo-Verbindung **9c** sich aber um fast 5 ppm im Vergleich mit **12b** zu hohem Feld verschiebt. Ein wesentlich stärker abgeschirmter  $^{11}B$ -Kern der Dithia-borolanyl-Gruppe liegt in **13a** vor ( $\Delta^{11}B = 6.8$  im Vergleich zu **12a**). Grund dafür ist die vergleichsweise elektronenreiche  $B(NMe_2)_2$ -Gruppe. Davon profitiert der elektronenarme  $B(SCH_2)_2$ -Substituent durch Verstärkung seiner  $BN$ - $\pi$ -Bindung zum Diborylamin-Stickstoff.

Die Konformation der Triborylamine<sup>18)</sup> ist substituentenabhängig. Gleiches gilt auch für Diborylamine. Sehr sperrige Borylgruppen, z. B. die Di-*tert*-butylboryl-Gruppe bedingt, daß in Lösung das Konformer **D** „eingefroren“ wird. Einer der beiden  $\delta^{11}B$ -Werte entspricht dann einem borylierten Monoaminoboran<sup>19,20)</sup>. Diese Konformation wurde an einem Beispiel auch im festen Zustand ermittelt<sup>19)</sup>. In den meisten Fällen ist die  $BN$ - $\pi$ -Bindung der Diborylamine aber nicht so stark ausgeprägt, als daß die Rotation um die  $BN$ -Bindungen unterbunden würde und ein Molekül mit planarer  $N(BX_2)_2$ -Geometrie (lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie) vorläge. In den hier beschriebenen Diborylaminen beobachtet man in der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren nur die Anzahl von Signalen, die einer freien Rotation um die  $BN$ -Bindungen entspricht.

### Boryl-silyl-trimethylstannyl-amine

In Tab. 2 finden sich die  $\delta^{11}H$ -Werte der  $Me_3Si$ - und  $Me_3Sn$ -Gruppen, ferner die  $\delta^{11}B$ -Daten der untersuchten Boryl-silyl-trimethylstannyl-amine. Während die Abschirmung der Protonen der beiden  $Me_3E$ -Gruppen in der Reihe  $Y = S > Cl > O$  geschwächt wird, findet man für die  $^{13}C$ -Kerne dieser Gruppen eine Tieffeldverschiebung mit der Atomabfolge  $O < S < Cl$ , während für den  $^{11}B$ -Kern der Abschirmungsverlust mit  $O < Cl < S$  dem Trend der  $^1H$ -NMR-Signale genau entgegengesetzt gerichtet ist.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren belegen mit jeweils einem einzigen Signal für **2b** sowie mit drei  $^{13}C$ -NMR-Signalen für **2c** freie Rotation der Borylgruppen um ihre  $BN$ -Bindung. Geht man davon aus, daß bei gegebener  $BX_2$ -Gruppe, aber unterschiedlicher Anzahl von  $Me_3Si$ - und  $Me_3Sn$ -Gruppen, die Abschirmung des Bor-Kerns seiner Elektronendichte proportional ist, dann erkennt man aus dem Vergleich von  $(Me_3Si)_2NBCl_2$  mit **2a** sowie von  $(Me_3Si)_2NBMe_2$  ( $\delta^{11}B = 57.7$ )<sup>21)</sup> und  $Me_3SiN(SnMe_3)BMe_2$ <sup>22)</sup>, daß die  $Me_3Sn$ -Gruppe

zu einem Abschirmungsgewinn am  $B$ -Kern um 4 ppm führt, zurückführbar auf den elektropositiveren Charakter des Zinn-Atoms. Der Abschirmungsverlust, den die  $BCl_2$ -Gruppe beim Ersatz der  $Me_3Si$ -Gruppe in **5a** gegen den  $Cl_3Si$ -Substituenten in **3** erfährt ( $\Delta^{11}B = 3.9$  ppm), entspricht dem Trend nach dem Verbindungspaar  $Me_3SiN(BCl_2)_2$  und  $Cl_3SiN(BCl_2)_2$  ( $\Delta^{11}B = 1.2$  ppm) und unterstreicht den bereits von Wannagat et al.<sup>23)</sup> beobachteten stark elektronenziehenden Effekt der  $Cl_3Si$ -Gruppe.

Tab. 2. Ausgewählte kernresonanzspektroskopische Daten von Boryl-trimethylsilyl-trimethylstannyl-boranen (in  $CD_2Cl_2$ -Lösung)

		$\delta^1H/(\delta^{13}C)$		$\delta^{11}B$
		$Me_3Si$	$Me_3Sn$	
<b>2a</b>	$Me_3SiN(SnMe_3)BCl_2$	0.32 (4.15)	0.57 (0.49) <sup>a)</sup>	32.7
<b>3</b>	$Cl_3SiN(SnMe_3)BCl_2$	—	0.60	35.9
<b>2b</b>	$Me_3SiN(SnMe_3)B(SCH_2)_2$	0.24 (4.01)	0.49 (-0.32) <sup>b)</sup>	50.2
<b>2c</b>	$Me_3SiN(SnMe_3)B(O_2C_6H_4)$	0.42 (2.98)	0.62 (-2.83) <sup>c)</sup>	26.3
<b>5a</b>	$Me_3SiN(BCl_2)_2$	0.43	—	39.2
	$(Me_3Si)_2NBCl_2$	0.33	—	36.7

a)  $^1J(^{119}Sn^{13}C) = 395$ ,  $^1J(^{117}Sn^{13}C) = 377$  Hz. — b)  $^1J(^{119}Sn^{13}C) = 385$ ,  $^1J(^{117}Sn^{13}C) = 368$  Hz. — c)  $^1J(^{119}Sn^{13}C) = 393$ ,  $^1J(^{117}Sn^{13}C) = 376$  Hz.

### IR-Spektren

Obleich die IR-Spektren der Boryl-silyl-trimethylstannyl-amine und der Diboryl-silyl-amine sehr bandenreich sind, kann man zumindest bei den Dichlorboryl-Verbindungen die antisymmetrischen  $B_2N$ - und  $BCl_2$ -Valenzschwingungen zuordnen. Zum Vergleich dienen die IR-Spektren von  $Me_2NBCl_2$  und  $(Me_3Si)_2NBCl_2$ <sup>24)</sup>. Diese ausgewählten Daten enthält Tab. 3.

In der Reihe  $Cl_nMe_{3-n}SiN(BCl_2)_2$  schwächt sich die Stärke der  $BN$ -Bindung mit steigendem  $n$  deutlich ab. Die antisymmetrische  $B_2N$ -Valenzschwingung wandert nämlich von  $1340/1308$   $cm^{-1}$  ( $^{10}B^{11}B$ ) in **5a** nach  $1285/1250$   $cm^{-1}$ ,

Tab. 3. Zuordnung ausgewählter IR-Banden (in  $cm^{-1}$ ) von Bis(dichlorboryl)silyl-aminen und (Dichlorboryl)(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)amin

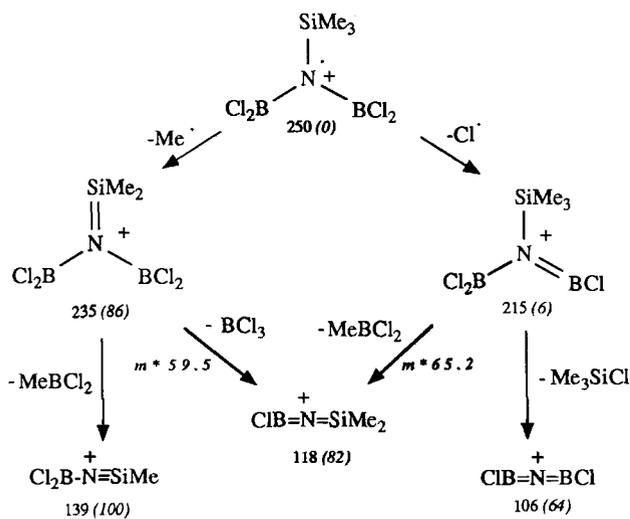
	$\nu_{as}B_2N$	$\nu_sB_2N$	$\nu_{as}BCl_2$	$\nu_sBCl_2$
$Me_3SiN(BCl_2)_2$	1340/1308	1270/1255	928/905	485
$ClMe_2SiN(BCl_2)_2$	1320/1300	1200/1175	940/915	525
$Cl_2MeSiN(BCl_2)_2$	1305/1275	1163	950/923	570
$Cl_3SiN(BCl_2)_2$	1285/1250	1154/1125	960/942	600
$(Me_3Si)N(BSCH_2)_2BCl_2$	1365/1322	1265/1248	963/942	624
	$\nu_{as}BN$	$\nu_{as}BX_2$	$\nu_sBX_2$	
$(Me_3Si)_2NBCl_2$	1326/1293	952/929		
$(Cl_3Si)_2NBCl_2$	1205/1175	1010/985	376	
$(Me_3Si)N(SnMe_3)BCl_2$	1365/1333	912/888	542/528	
$(Me_3Si)N(SnMe_3)B(SCH_2)_2$	1295/1265	915/897	534/526	

die  $\nu_{\text{B}_2\text{N}}$  zugeordneten Banden von 1270/1255 nach 1154/1125  $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{BCl}_2}$  wird als Doppelbande beobachtet. In Übereinstimmung mit einer schwächeren BN-Bindung verstärkt sich die BCl-Bindung, wie  $\nu_{\text{BCl}_2}$  bei 928/905  $\text{cm}^{-1}$  in **5a**, und 960/942  $\text{cm}^{-1}$  in **5d** belegen. Das Bandenpaar bei 912/888  $\text{cm}^{-1}$  in **3**,  $\nu_{\text{BCl}_2}$  zugeordnet, zeigt eine im Vergleich mit den Bis(dichlorboryl)aminen schwache BCl-Bindung an. Mit 1365/1333  $\text{cm}^{-1}$  für **3** liegt aber eine wesentlich stärkere BN-Bindung vor, wie dies für ein Monoaminoboran zu erwarten ist. In  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{BCl}_2)_2$  findet man  $\nu_{\text{BCl}_2}$  bei 952/929  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{BN}}$  bei 1326/1293  $\text{cm}^{-1}$ , d.h. die BCl-Bindung wird durch die Einführung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe verstärkt und die BN-Bindung geschwächt.

### Massenspektren

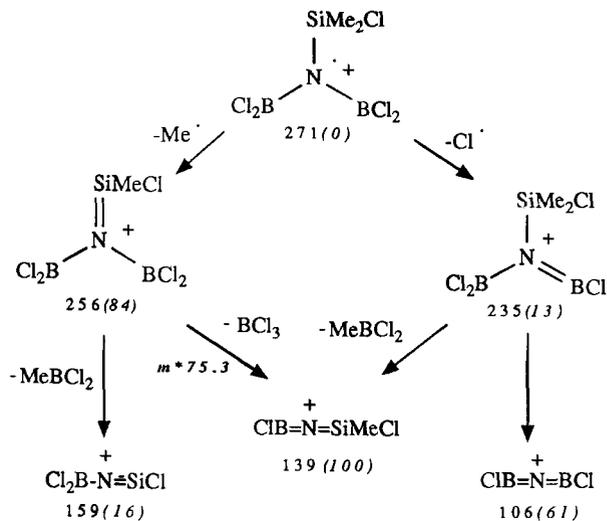
Die Fragmentierung der Bis(dichlorboryl)amine **5a–d** im Massenspektrometer (bei 70 eV) verläuft sehr übersichtlich. Das Molekül-Ion tritt nur bei  $\text{MeCl}_2\text{SiN}(\text{BCl}_2)_2$  und  $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{BCl}_2)_2$  auf. Dieses zerfällt unter Abspaltung eines Cl-Atoms bzw. einer Methylgruppe. Die Fragmente  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  und  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$  verlieren  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{Me}_{3-n}\text{SiCl}_{n+1}$ . Durch besondere Stabilität zeichnen sich Immonium-Ionen vom Typ  $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{N}=\text{SiX}_2^+$  bzw.  $\text{ClB}=\text{N}=\text{SiX}_2^+$  ab. In den Schemata 1–4 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Schema 1. Fragmentierung von **5a** (70 eV): Angabe der Massenzahlen und der relativen Intensitäten (Ziffern in Klammern). Durch metastabile Peaks gesicherte Zerfälle sind durch einen verstärkten Pfeil gekennzeichnet. Die Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope  $^{11}\text{B}$  und  $^{35}\text{Cl}$ ; die für die Fragment-Ionen berechneten und beobachteten Isotopenmuster stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein

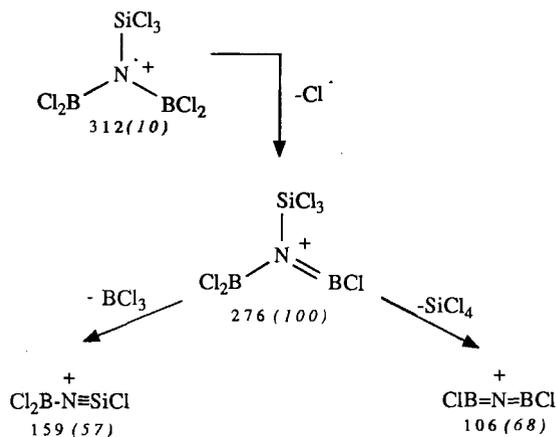


Typisch für den Zerfall von **8a** im Massenspektrometer ist die schrittweise Abspaltung von Ethylen. Der Basispeak entsteht aus dem Mutter-Ion (71% relative Intensität) unter Abgabe von  $\text{MeB}(\text{SCH}_2)_2$ : es bildet sich das Immonium-Ion  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}=\text{B}(\text{SCH}_2)_2^+$ . Ferner führt  $[\text{M}]^+$  zu  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ . Aus dem Mutter-Ion von **8b** spalten sich die Radikale  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  und  $\text{N}(\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$  ab. Ferner beobachtet man auch das doppelt positiv geladene Fragment  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2^{2+}$ .

Schema 2. Fragmentierung von **5b** (vgl. Angaben zu Schema 1)



Schema 3. Fragmentierung von **5d** (vgl. Angaben zu Schema 1)

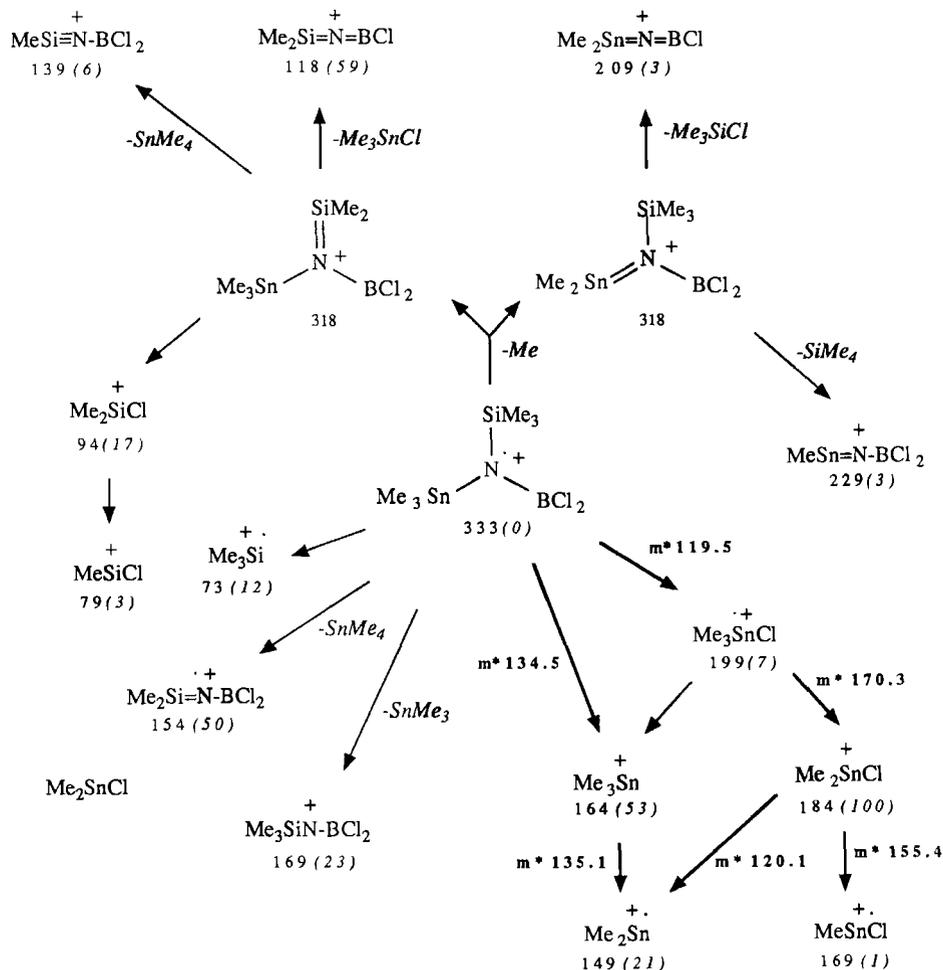


### Diskussion

Die Stannanzerspaltung von (Trimethylsilyl)bis(trimethylstannyl)amin erweist sich zur Gewinnung B-funktionalisierter Diborylamine der Silanzerspaltung an  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  überlegen<sup>4d,6,25</sup>. Dies zeigt etwa die Einwirkung von  $\text{BBr}_3$ , die bevorzugt zur Methylierung des Borbromids, nicht jedoch zu  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BBr}_2)_2$  führt<sup>7</sup>. Mit dem weniger Lewis-aciden  $\text{MeBBr}_2$  gelingt jedoch die Darstellung des Bor-funktionalisierten  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BMeBr})_2$ <sup>26</sup>. Letztere führt auch mit Diorganylborhalogeniden und den Disilazanen  $\text{RN}(\text{SiMe}_3)_2$  zum Erfolg und liefert Diborylamine vom Typ  $\text{RN}(\text{BR}_2)_2$ <sup>9</sup>.

Unter günstigen Bedingungen ergibt die direkte Aminolyse von  $\text{BCl}_3$  N-funktionalisierte Diborylamine; so wird z.B.  $t\text{BuN}[\text{N}(\text{H}t\text{Bu})_2]_2$  aus  $(t\text{BuNH}_2)_2\text{BCl}$  und  $t\text{BuNH}_2$  erhalten<sup>27</sup>. Die einzige Methode, die bisher in guten Ausbeuten zu Bis(dichlorboryl)aminen führt, ist die hier beschriebene Stannanzerspaltung. Ihre Überlegenheit gegenüber anderen Verfahren gründet sich auf die vergleichsweise hohe Basizität der Distannylamine und der einfachen Reaktionskontrolle. Der schrittweise Ersatz der  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Gruppen eröffnet zudem den Weg zu gemischt funktionalisierten Diborylaminen. Derartige Verbindungen sind auch durch Addition

Schema 4. Fragmentierung von 2a (vgl. Angaben zu Schema 1)



von Borhalogeniden  $R_{3-n}BX_n$  ( $X = F, Cl, Br$ ) an Iminoborane  $RB \equiv NR^{20}$  bzw. Amino-imino-borane  $R_2N \equiv B \equiv NR^{28}$  zugänglich. Man erhält dabei Diborylamine  $RXB-NR'-BX_nR_{2-n}$  bzw.  $R_2N(X)B-NR'-BX_nR_{2-n}$  ( $n = 0, 1, 2; X = F, Cl, Br$ ). Diese sind wertvolle Vorstufen zum Aufbau neuer und neuartiger Heterocyclen und Clusterverbindungen des Bors<sup>28,29</sup>. Sie liefern ferner interessante Beispiele für intramolekulare Koordination<sup>30</sup> und bieten sich nicht zuletzt als Modelle zum Studium ihrer Konformation und Konformationsänderung in Abhängigkeit vom Aggregatzustand an. Hierüber werden wir in weiteren Arbeiten berichten.

Für die Förderung unserer Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und der Chemetall mbH danken wir herzlich. Herrn Dr. W. Storch gilt Dank für Anregungen und Diskussionen sowie für die Ausarbeitung einer effizienten  $N(SnMe_3)_3$ -Synthese. Bei der Aufnahme von Spektren halfen Frau G. Hanatschek, Frau D. Ewald, Frau Dr. A. Sebald, Frau E. Eichin sowie Herr R. Rurländer. Die elementaranalytischen Arbeiten führten Frau L. Moser und Herr K. Schönauer durch. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle gedankt.

### Experimenteller Teil

Die hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Verbindungen erfordert das Arbeiten unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit, die Verwendung wasserfreier Lösungsmittel und das Arbeiten in geschlossenen Apparaturen, die vor Verwendung ausgeheizt und unter  $N_2$ -Schutzgas zusammengesetzt werden.

NMR-Spektren: Bruker WP 200 ( $^{13}C, ^{11}B, ^{14}N$ ); Jeol FX 90 ( $^1H, ^{13}C$ ); Standards: TMS intern ( $^1H, ^{13}C$ ) und  $Et_2O-BF_3$  extern ( $^{11}B$ ), positives Vorzeichen von  $\delta$  entspricht einer höheren Resonanzfrequenz relativ zum Standard. Als Lösungsmittel dienen  $CH_2Cl_2$  bzw.  $CD_2Cl_2$ . — IR-Spektren: Perkin Elmer 325, Film oder Nujol-Verreibung. — Massenspektren: Varian CH7, Elektronenstoß-Ionisation bei 70 eV. Berechnung von Isotopenmustern: Programm MASPEC<sup>31</sup>.

Nach Literaturvorschriften dargestellt wurden  $Me_3SiN(SnMe_3)_2$  (I) (92% Ausb., Sdp. 54°C/0.4 Torr, Schmp. 10°C),  $ClMe_2SiN(SnMe_3)_2$  (85%, Sdp. 65°C/0.1 Torr),  $Cl_2MeSiN(SnMe_3)_2$  (91%, Sdp. 75°C/0.1 Torr) und  $Cl_3SiN(SnMe_3)_2$  (92%, Sdp. 86°C/0.4 Torr, Schmp. 48°C)<sup>32</sup>. Hierzu erforderliches  $N(SnMe_3)_3$  wurde aus  $NaNH_2$  und  $Me_3SnCl$ <sup>33</sup> nach der von Storch modifizierten Vorschrift erhalten<sup>34</sup>. Ferner wurden dargestellt:  $Pb(SMe)_2$ <sup>35</sup>,  $Cl-$

$B(SCH_2)_2^{36}$ ,  $Me_3SiNMe_2^{37}$ ,  $ClB(O_2C_6H_4)^{38}$ ,  $ClB(NMeCH_2)_2^{39}$ .  $BCl_3$  war ein Produkt der Elektroschmelzwerke Kempten.

(*Dichlorboryl*) (*trimethylsilyl*) (*trimethylstannyl*) *amin* (**2a**): Eine Lösung von 13.9 g  $Me_3SiN(SnMe_3)_2$  (**1**) (33.5 mmol) in 25 ml Dichlormethan wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren, und 3.93 g  $BCl_3$  (33.5 mmol) werden hinzukondensiert. Bei  $-78^\circ C$  wird 30 min gerührt, danach das Gemisch in 3 h auf Raumtemp. erwärmt. Bei 10 Torr und  $0^\circ C$  entfernt man alles Flüchtige und sublimiert anschließend gebildetes  $Me_3SnCl$  bei  $0^\circ C/0.01$  Torr ab (Ausb. 6.2 g, 93%). Aus dem flüssigen Rückstand destillieren beim Sdp.  $60^\circ C/10^{-2}$  Torr 9.15 g **2a** (82%).

$C_6H_{18}BCl_2NSiSn$  (332.7)  
Ber. C 21.66 H 5.45 B 3.25 Cl 21.31 N 4.21  
Gef. C 21.70 H 5.48 B 3.2 Cl 21.15 N 4.34

(*1,3,2-Dithiaborolan-2-yl*) (*trimethylsilyl*) (*trimethylstannyl*) *amin* (**2b**): Zu einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung von 6.90 g  $Me_3SiN(SnMe_3)_2$  (**1**) (16.8 mmol) in 20 ml Toluol tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2.32 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan in 10 ml Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man weitere 14 h. Danach entfernt man alles Flüchtige bei  $20^\circ C/0.1$  Torr und erhält aus dem Rückstand beim Sdp.  $66^\circ C/10^{-3}$  Torr 5.35 g **2b** (90%).

$C_8H_{22}BNS_2SiSn$  (354.0)  
Ber. C 27.15 H 6.26 B 3.05 N 3.96  
Gef. C 27.70 H 6.40 B 2.99 N 4.11

(*1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl*) (*trimethylsilyl*) (*trimethylstannyl*) *amin* (**2c**): Wie vorstehend aus 13.54 g **1** (32.7 mmol) in 50 ml Toluol und 5.04 g 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol (32.7 mmol) in 10 ml Toluol; 2 h wird unter Rückfluß erhitzt. Nach Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen Ausb. 11.4 g **2c** (94%) vom Sdp.  $81^\circ C/10^{-2}$  Torr. Die farblose Flüssigkeit erstarrt nach längerem Stehenlassen.

$C_{12}H_{22}BNO_2SiSn$  (369.9)  
Ber. C 38.97 H 5.99 B 2.92 N 3.79  
Gef. C 39.10 H 5.86 B 2.86 N 4.00

*2,4,6,8-Tetrachlor-1,3,5,7-tetrakis(trichlorsilyl)-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetaborocan* (**4**): Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 7.50 g  $Cl_3SiN(SnMe_3)_2$  (15.7 mmol) in 40 ml Dichlormethan kondensiert man 1.84 g  $BCl_3$  (15.7 mmol). Bei  $-78^\circ C$  wird nach dem Auftauen 2 h gerührt, dann in 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Dichlormethan entfernt man danach bei  $0^\circ C/14$  Torr,  $Me_3SnCl$  bei  $20^\circ C/1$  Torr (3.02 g, 96%). Zurück bleibt festes  $Cl_3SiN(BCl_2)_2SnMe_3$  (**3**), das nur spektroskopisch charakterisiert wurde. **3** verliert bei  $30^\circ C/10^{-3}$  Torr weiteres  $Me_3SnCl$  (4 h). Der Rückstand liefert, aus Pentan (20 ml) umgelöst, 2.33 g **4** (76%) in würfelförmlichen Kristallen.

$B_4Cl_{16}N_4Si_4$  (778.9) Ber. B 5.55 Cl 72.83 N 7.19  
Gef. B 5.53 Cl 72.86 N 7.20

$Cl_3SiN(SnMe_3)BCl_2$  (**3**) (in  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta^1H = 0.60$ ,  $J(^1H^{119}Sn) = 58$ ,  $J(^1H^{117}Sn) = 55.5$  Hz. —  $\delta^{11}B = 35.9$ . — In  $CHCl_3$ :  $\delta^1H = 3.38$ , 3.20 (2:1).

*Bis(dichlorboryl)* (*trimethylsilyl*) *amin* (**5a**): Eine Lösung von 18.0 ml  $Me_3SiN(SnMe_3)_2$  (**1**) (60.1 mmol) in 150 ml Pentan wird auf  $-196^\circ C$  gekühlt. Anschließend kondensiert man 12.0 ml  $BCl_3$  (146 mmol) hinzu und läßt danach die Reaktionsmischung unter Rühren im Laufe von 2 h auf Raumtemp. kommen. Erneutes Abkühlen auf  $-60^\circ C$  führt in 8 h zum Auskristallisieren der Hauptmenge an gebildetem  $Me_3SnCl$  (22.2 g, 92.5%). In der Kälte wird die Lösung dekantiert und alles Flüchtige bei  $0^\circ C/10$  Torr entfernt. Der flüssige Rückstand ist bei  $29^\circ C/1.5$  Torr flüchtig und wird bei

$-78^\circ C$  kondensiert. Ausb. 14.5 g **5a** (95%), an Luft stark rauchende, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit.

$C_3H_9B_2Cl_4Si$  (250.6) Ber. B 8.63 Cl 56.58 N 5.59  
Gef. B 8.56 Cl 56.05 N 5.56

(*Chlordimethylsilyl*) *bis(dichlorboryl)* *amin* (**5b**): Wie vorstehend werden 8.8 ml  $ClMe_2SiN(SnMe_3)_2$  (30.6 mmol) in 70 ml Pentan mit 6.0 ml  $BCl_3$  (8.60 g, 73 mmol) umgesetzt. Nach Stehenlassen der Lösung bei  $-80^\circ C$  (8 h) trennt man 11.1 g  $Me_3SnCl$  (91%) ab. **5b** destilliert bei  $30^\circ C/1$  Torr und wird bei  $-40^\circ C$  kondensiert. Ausb. 7.4 g (89%), an Luft stark rauchende, farblose Flüssigkeit, löslich in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln.

$C_2H_6B_2Cl_5NSi$  (271.1) Ber. B 7.98 Cl 65.40 N 5.17  
Gef. B 7.90 Cl 64.98 N 5.11

*Bis(dichlorboryl)* (*dichlormethylsilyl*) *amin* (**5c**): Darstellung analog **5b** aus 9.8 ml  $Cl_2MeSiN(SnMe_3)_2$  (30 mmol), in 70 ml Pentan gelöst, und 6.0 ml  $BCl_3$  (8.60 g, 73 mmol). 10.7 g  $Me_3SnCl$  (89%) werden durch Ausfrieren ( $-78^\circ C$ ) isoliert. Ausb. 7.96 g **5c** (91%) vom Sdp.  $34^\circ C/1.5$  Torr.

$CH_3B_2Cl_6NSi$  (291.5) Ber. B 7.42 Cl 72.98 N 4.81  
Gef. B 7.33 Cl 72.16 N 4.79

*Bis(dichlorboryl)* (*trichlorsilyl*) *amin* (**5d**): Darstellung analog **5b** aus 20 ml  $Cl_3SiN(SnMe_3)_2$  (60 mmol) in 150 ml Pentan und 11.9 ml  $BCl_3$  (146 mmol). Nach dem Auftauen wird 15 h unter Rückfluß erhitzt, dann auf  $-78^\circ C$  gekühlt und nach 8 h von 22.2 g  $Me_3SnCl$  (93%) dekantiert. Der flüssige Rückstand siedet bei  $28^\circ C/1$  Torr. In der auf  $-78^\circ C$  gekühlten Vorlage sammeln sich 17.0 g **5d** (91%).

$B_2Cl_7NSi$  (311.9) Ber. B 6.93 Cl 79.57 N 4.49  
Gef. B 6.85 Cl 78.91 N 4.45

*Bis[bis(methylthio)boryl]* (*trimethylsilyl*) *amin* (**6**): 5.40 g  $Pb(SMe)_2$  (18 mmol) werden bei  $-78^\circ C$  in 20 ml Toluol aufgeschlämmt. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 1.27 g  $Me_3SiN(BCl_2)_2$  (**5a**) (1.0 ml, 5.1 mmol) in 5 ml Toluol zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen und hält danach 2 h unter Rückfluß. Unlösliches wird abfiltriert (G4-Fritte) und mit 5 ml heißem Toluol gewaschen. Vom Filtrat entfernt man bei 14 Torr alles Flüchtige und unterwirft den Rückstand der fraktionierenden Destillation. Beim Sdp.  $90^\circ C/10^{-2}$  Torr destillieren 1.03 g **6** (69%) als farblose, penetrant riechende Flüssigkeit.

$C_7H_{21}NS_4Si$  (297.2)  
Ber. C 28.29 H 7.12 B 7.27 N 4.71  
Gef. C 29.89 H 6.88 B 7.19 N 4.66

*Bis[bis(dimethylamino)boryl]* (*trimethylsilyl*) *amin* (**7**): Eine Lösung von 2.60 g **5a** (2.0 ml, 10.4 mmol) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit einer Lösung von 6.00 g  $Me_3SiNMe_2$  (51.2 mmol) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Danach erwärmt man auf  $-78^\circ C$ , rührt 10 min und läßt nach Entfernen des Kühlbades auf Raumtemp. kommen. Nach 4 h werden überschüssiges  $Me_3SiNMe_2$  und gebildetes  $Me_3SiCl$  i. Vak. abkondensiert. Aus dem Rückstand destilliert **7** bei  $52^\circ C/1$  Torr als blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 2.60 g (88%).

$C_{11}H_{33}B_2N_3Si$  (285.1)  
Ber. C 46.34 H 11.67 B 7.58 N 24.56  
Gef. C 46.61 H 10.85 B 7.52 N 24.57

*Bis(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)* (*trimethylsilyl*) *amin* (**8a**): Zu einer Lösung von 6.95 g  $Me_3SiN(SnMe_3)_2$  (**1**) (16.8 mmol) in 10 ml Toluol tropft man unter Rühren bei  $0^\circ C$  eine Lösung von 4.46 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (33.5 mmol) in 5 ml Toluol und läßt noch 7 d rühren. Danach wird Toluol und gebildetes  $Me_3SnCl$  (6.28 g, 94%) bei  $20^\circ C/1$  Torr abkondensiert. Aus dem Rückstand destilliert **8a**

bei 120–130°C/10<sup>-3</sup> Torr. Das zunächst flüssige Produkt erstarrt wachsartig, Schmp. 46°C, Ausb. 8.49 g (86%).

C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>B<sub>2</sub>NS<sub>4</sub>Si (293.2)  
Ber. C 28.68 H 5.85 B 7.37 N 4.78  
Gef. C 28.16 H 5.62 B 7.29 N 4.52

*Bis(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)(trimethylsilyl)amin (8b)*: Wie für **8a** beschrieben, werden 6.97 g **1** (16.8 mmol) in 25 ml Toluol mit 5.19 g 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol (33.6 mmol) in 20 ml Toluol umgesetzt (2 h bei Raumtemp., 14stdg. Erhitzen unter Rückfluß). Der von Toluol und Me<sub>3</sub>SnCl befreite Rückstand wird aus Pentan umgelöst. Ausb. 4.36 g **8b** (80%), Schmp. 260°C.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>B<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>Si (325.0)  
Ber. C 55.43 H 5.27 B 6.65 N 4.31  
Gef. C 54.40 H 5.39 B 6.57 N 4.31

*(Dichlorboryl)(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)(trimethylsilyl)amin (9a)*: Eine Lösung von 5.2 g **2b** (14.7 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird auf -78°C gekühlt. Dazu werden 1.72 g BCl<sub>3</sub> (14.7 mmol) kondensiert. Unter Rühren wird in 24 h auf Raumtemp. erwärmt, anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß gehalten (falls bei der NMR-Kontrolle die Umsetzung noch nicht quantitativ sein sollte). Man kondensiert das Lösungsmittel und Me<sub>3</sub>SnCl i. Vak. ab und entfernt vom zähflüssigen Rückstand alles Flüchtige bei 10<sup>-3</sup> Torr. Umlösen des Rückstandes aus wenig Pentan liefert 3.05 g **9a** (76%) in klaren, penetrant riechenden Kristallen vom Schmp. 48°C.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>Si (271.9)  
Ber. C 22.09 H 4.82 B 7.95 Cl 26.08 N 5.15  
Gef. C 22.37 H 4.90 B 7.83 Cl 25.86 N 5.17

*(1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl)(dichlorboryl)(trimethylsilyl)amin (9b)*: Wie vorstehend werden 1.50 g Me<sub>3</sub>SiN(SnMe<sub>3</sub>)BO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2c**) (4.0 mmol) in 10 ml Dichlormethan mit 0.47 g BCl<sub>3</sub> (4.0 mmol) umgesetzt. Neben 0.73 g Me<sub>3</sub>SnCl fallen 1.03 g **9b** (88%) vom Sdp. 64°C/10<sup>-3</sup> Torr an.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Si (287.8)  
Ber. C 37.56 H 4.55 B 7.51 Cl 24.64 N 4.87  
Gef. C 37.48 H 4.68 B 7.43 Cl 24.45 N 4.81

*(1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl)(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)(trimethylsilyl)amin (9c)*: Zu einer -78°C kalten Lösung von 1.90 g **2c** in 10 ml Toluol tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.71 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan in 5 ml Toluol. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (2 h) wird 24 h gerührt, dann werden bei 30°C i. Vak. Me<sub>3</sub>SnCl und Toluol abkondensiert (0.95 g Me<sub>3</sub>SnCl, 96%). **9c** destilliert beim Sdp. 90°C/10<sup>-3</sup> Torr. Ausb. 1.35 g **9c** (85%).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>B<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si (309.1)  
Ber. C 42.75 H 5.54 B 7.00 N 4.53  
Gef. C 42.94 H 5.69 B 6.94 N 4.39

*Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)(trimethylsilyl)amin (10) und Tris(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)amin (11)*: 4.15 g Me<sub>3</sub>SiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (10.0 mmol) und 6.8 g 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (51 mmol) werden ohne Lösungsmittel 2 h bei 120°C umgesetzt. Überschüssiges Borolodin sowie Me<sub>3</sub>SiCl und Me<sub>3</sub>SnCl destillieren bei 20–25°C/1 Torr ab. Aus dem Rückstand gehen beim Sdp. 54°C/10<sup>-2</sup> Torr 2.72 g Produkt über, das sich gemäß NMR-Analyse als Gemisch von 68 Mol-% **10** und 32 Mol-% **11** erwies. Eine destillative Trennung der Komponenten gelang nicht.

**10**: δ<sup>1</sup>H = 0.14, 2.45, 3.06. – δ<sup>11</sup>B = 27.8. – δ<sup>13</sup>C = 3.42, 34.79, 50.90.

**11**: δ<sup>1</sup>H = 2.54, 3.06. – δ<sup>11</sup>B = 27.8. – δ<sup>13</sup>C = 33.59, 50.90.

*[Bis(methylthio)boryl](1,3,2-dithiaborolan-2-yl)(trimethylsilyl)amin (12a)*: Eine Suspension von 3.03 g Pb(SMe)<sub>2</sub> (10 mmol) in 20 ml Benzol wird mit einer Lösung von 0.96 g **9a** (5 mmol) in 5 ml Benzol unter Rühren tropfenweise versetzt. Anschließend hält man 3 h unter Rückfluß; dabei nimmt die Suspension eine schmutzige-weiße Farbe an. Unlösliches filtriert man ab (G3-Fritte), entfernt Benzol bei 1 Torr und erhält aus dem öligen Rückstand beim Sdp. 106°C/10<sup>-3</sup> Torr 0.86 g **12a** (83%) als unangenehm riechende Flüssigkeit.

C<sub>7</sub>H<sub>19</sub>B<sub>2</sub>NS<sub>4</sub>Si (295.2)  
Ber. C 28.48 H 6.49 B 7.33 N 4.74  
Gef. C 28.69 H 6.77 B 7.28 N 4.76

*(1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl)[bis(methylthio)boryl](trimethylsilyl)amin (12b)*: Wie vorstehend aus 3.71 g Pb(SMe)<sub>2</sub> (12 mmol) in 20 ml Benzol und 1.16 g **9b** (4.0 mmol) in 5 ml Benzol. Ausb. 1.08 g **12b** (86%) vom Schmp. 92°C/10<sup>-3</sup> Torr; ölige Flüssigkeit.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>B<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si (311.1)  
Ber. C 42.46 H 6.16 B 6.96 N 4.50  
Gef. C 42.02 H 6.23 B 6.81 N 4.71

*[Bis(dimethylamino)boryl](1,3,2-dithiaborolan-2-yl)(trimethylsilyl)amin (13a)*: Eine Lösung von 1.40 g Me<sub>3</sub>SiN(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)BCl<sub>2</sub> (**9a**) (5.1 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird auf -78°C gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung von Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> (1.20 g, 10.2 mmol) in 15 ml Dichlormethan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. hält man 2 h unter Rückfluß. Danach wird alles Flüchtige (9.6 mmol Me<sub>3</sub>SnCl) bei 20°C/14 Torr entfernt und der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 1.18 g **13a** (79%) vom Sdp. 82°C/10<sup>-3</sup> Torr.

C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Si (289.2)  
Ber. C 37.38 H 8.70 B 7.48 N 14.53  
Gef. C 37.71 H 8.53 B 7.26 N 14.73

*(1,3,2-Benzodioxaborol-2-yl)[bis(dimethylamino)boryl](trimethylsilyl)amin (13b)*: Wie vorstehend aus 0.78 g **9b** (2.7 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.81 g Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> (6.9 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ausb. 0.70 g **13b** (85%), Sdp. 76°C/10<sup>-3</sup> Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (305.1)  
Ber. C 51.18 H 8.26 B 7.09 N 13.77  
Gef. C 51.00 H 8.22 B 6.99 N 13.96

*2,4,6-Trichlor-1,3,5-tris(trimethylsilyl)borazin (16)*: Eine Lösung von 2.49 g Cl<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)SnMe<sub>3</sub> (**2a**) in 15 ml Dichlormethan wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Sublimation von Me<sub>3</sub>SnCl (20°C/10 Torr; 1.44 g, 97%) wird der feste Rückstand aus wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgelöst. Ausb. 0.78 g **16** (78%), Schmp. 142°C.

C<sub>9</sub>H<sub>27</sub>B<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (400.4)  
Ber. C 27.00 H 6.80 B 8.10 Cl 26.56 N 10.49  
Gef. C 27.18 H 6.84 B 8.06 Cl 26.39 N 10.46  
Molmasse 400 (MS, <sup>11</sup>B, <sup>35</sup>Cl)

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 54123-88-5 / **2a**: 122566-90-9 / **2b**: 122566-91-0 / **2c**: 122566-92-1 / **3**: 122566-94-3 / **4**: 122566-93-2 / **5a**: 69815-21-0 / **5b**: 69815-20-9 / **5c**: 69815-19-6 / **5d**: 69815-18-5 / **6**: 122566-95-4 / **7**: 122566-96-5 / **8a**: 113132-30-2 / **8b**: 113110-94-4 / **9a**: 122566-97-6 / **9b**: 122566-98-7 / **9c**: 122566-99-8 / **10**: 122567-00-4 / **11**: 122567-01-5 / **12a**: 122567-02-6 / **12b**: 122567-03-7 / **13a**: 122567-04-8 / **13b**: 122567-05-9 / **16**: 6689-32-3 / BCl<sub>3</sub>: 10294-34-5 / Pb(SMe)<sub>2</sub>: 35029-96-0 / Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>: 2083-91-2 / Cl<sub>3</sub>SiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 54123-92-1 / ClMe<sub>2</sub>SiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 54123-90-9 / Cl<sub>2</sub>MeSiN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 54123-91-0 / 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan: 1870-71-9 / 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaborol: 55718-76-8 / 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin: 17739-11-6

- <sup>1</sup>) 199. Mitteilung: A. Brandl, G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 63.
- <sup>2</sup>) A. B. Burg, R. J. Kuljian, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 3103.
- <sup>3</sup>) S. Sijushi, S. Witz, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2447.
- <sup>4</sup>) <sup>4a)</sup> M. Becke-Goehring, H. Krill, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1059. — <sup>4b)</sup> H. Jenne, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 68. — <sup>4c)</sup> E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Wells, A. L. Collins, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1327. — <sup>4d)</sup> H. Nöth, J. M. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 11. — <sup>4e)</sup> E. W. Abel, D. A. Armitage, P. R. Bush, G. R. Wiley, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3674. — <sup>4f)</sup> G. Elter, O. Glemser, W. Herzog, *Chem. Ber.* **105** (1972) 115. — <sup>4g)</sup> R. H. Neilson, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 480. — <sup>4h)</sup> G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **69** (1974) 179.
- <sup>5</sup>) H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **16** (1961) 618; H. Nöth, W. Storch, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1028.
- <sup>6</sup>) W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **421** (1976) 105.
- <sup>7</sup>) K. Barlos, H. Nöth, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3460.
- <sup>8</sup>) Th. Gasparis, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1978.
- <sup>9</sup>) R. Lang, H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 86.
- <sup>10</sup>) W. Storch, H. Nöth, *Angew. Chem.* **88** (1976) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 235.
- <sup>11</sup>) W. Storch, H. Nöth, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1636.
- <sup>12</sup>) H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3020.
- <sup>13</sup>) Th. Gasparis, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* **91** (1979) 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 326.
- <sup>14</sup>) Bei erhöhter Temperatur bildet sich wieder BCl<sub>3</sub>, das als leichtest flüchtige Komponente teilweise abtrennbar ist; d.h. daß Gl. (9) als Gleichgewichtsreaktion zu formulieren ist.
- <sup>15</sup>) P. Geymeyer, E. G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 429.
- <sup>16</sup>) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **28** (1973) 416.
- <sup>17</sup>) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR-Spektroscopy of Boron Compounds*, Band 14 der Reihe *NMR Basic Principles and Applications* (R. Kosfeld, E. Fluck, P. Diehl, Eds.) Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1978.
- <sup>18</sup>) H. Nöth, R. Staudigl, W. Storch, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3024.
- <sup>19</sup>) D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-M. Rotsch, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 1.
- <sup>20</sup>) P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, V. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089; P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *ibid.* **118** (1985) 3205.
- <sup>21</sup>) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 49.
- <sup>22</sup>) H. Nöth, W. Storch, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1636.
- <sup>23</sup>) U. Wannagat, P. Schmidt, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4** (1968) 355.
- <sup>24</sup>) H. Bürger, F. Höfler, *Spectrochim. Acta, Part A*, **26** (1970) 31; A. J. Bannister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1964**, 995; H. J. Becher, *Spectrochim. Acta* **19** (1963) 575; H. J. Becher, H. J. Baechle, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **48** (1966) 359.
- <sup>25</sup>) H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) 357.
- <sup>26</sup>) K. Barlos, H. Christl, H. Nöth, *Liebigs Ann. Chem.* **1976** (1976) 2272.
- <sup>27</sup>) M. F. Lappert, M. K. Majumdar, *Adv. Chem. Ser.* **42** (1964) 208; *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 88.
- <sup>28</sup>) H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1603, und dort zitierte Literatur.
- <sup>29</sup>) R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913.
- <sup>30</sup>) H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460; *Angew. Chem.* **96** (1984) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 994.
- <sup>31</sup>) Programm von Dr. F. Bachmann für Olivetti-Rechner P6060.
- <sup>32</sup>) H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3186.
- <sup>33</sup>) K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 907.
- <sup>34</sup>) W. Storch, Univ. München.
- <sup>35</sup>) P. Chabrier, S. H. Renard, *C. R. Acad. Sci.* **228** (1949) 850.
- <sup>36</sup>) S. G. Shore, J. L. Christ, B. Lockman, J. R. Long, A. D. Coon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1123.
- <sup>37</sup>) M. J. C. Newson, R. Schmutzler, *Org. Synth.* **18** (1958) 180.
- <sup>38</sup>) W. Gerrard, M. F. Lappert, B. A. Mountfield, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1529.
- <sup>39</sup>) T. T. Wand, P. J. Busse, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2150.

[231/89]

# Synthesen und Strukturen neuer Komplexe des 2,2'-Bipyridins mit Niob, Molybdän, Wolfram und Rhenium in hohen Oxidationsstufen

Wolfgang A. Herrmann\*, Werner R. Thiel und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. Juli 1989

**Key Words:** Niobium complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Rhenium complexes

## Syntheses and Structures of New 2,2'-Bipyridine Complexes of Niobium, Molybdenum, Tungsten, and Rhenium in High Oxidation States

Exchange of oxo for chlorine ligands by means of hexamethyldisiloxane provides an easy and effective synthesis of the oxo halides (bipy) $M^{VI}OCl_3$  (bipy = 2,2'-bipyridine,  $C_{10}H_8N_2$ ;  $M = Nb$ , **1c**;  $Re$ , **2c**;  $W$ , **3c**) and (bipy) $M^{VI}O_2Cl_2$  ( $M = Mo$ , **6a**;  $W$ , **6b**). Starting from  $ReCl_5$  the structurally (X-ray) characterized byproduct (bipy) $Re^{IV}Cl_4$  (**2b**) is also formed. Dirhenium hepta-oxido (**7**) is converted into the complex (bipy) $Re^{VII}O_3Cl$  (**8**) upon treatment with chlorotrimethylsilane in the presence of

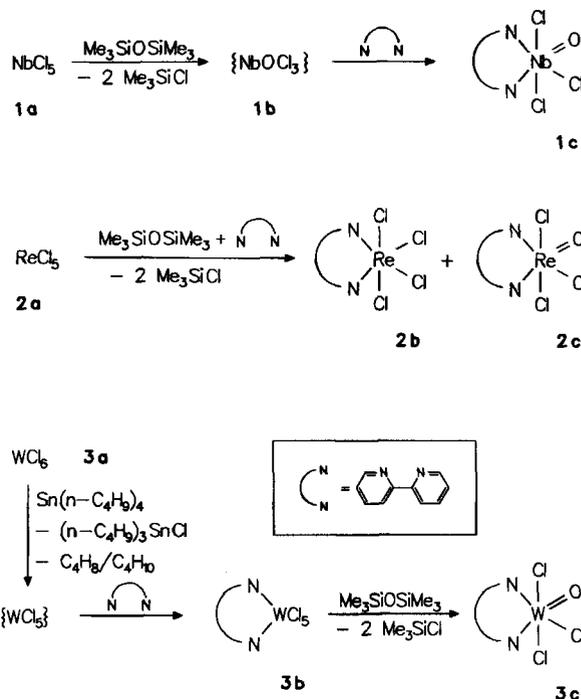
2,2'-bipyridine, thus being now easily available a key compound in rhenium chemistry. The new imido complexes of composition (bipy) $Mo^{VI}(NR)_2Cl_2$  [ $R = C(CH_3)_3$ , **9a**;  $C_6H_5$ , **9b**] are accessible from **6a** and the corresponding silylated amines. The rhenium and tungsten complexes **2b** and **6b**, resp., exhibit octahedral structures in the crystal, with that of **6b** being distorted as a result of different ligands and intermolecular contacts.

Über Reaktionen einfacher Übergangsmetallhalogenide mit Organosilicium-Reagenzien wird neuerdings häufiger berichtet<sup>1</sup>. Sie eröffneten Wege zu neuen Verbindungstypen [z. B.  $(CH_3)_3SiOReO_3$ ]<sup>2</sup>, zu Derivatisierungen bereits bekannter Komplexe [z. B.  $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3 \rightarrow (\eta^5-C_5Me_5)ReOCl_2$ ]<sup>3</sup>, und sie vereinfachten die Synthese von bislang nur mit größerem Aufwand erhältlichen Oxohalogeniden (z. B.  $MoO_2Cl_2$ ,  $WOCl_4$ )<sup>4</sup>. In diesem Beitrag stellen wir die Umsetzung von Organosilicium-Reagentien mit einigen Metallhalogeniden der Vanadium-, Chrom- und Mangan-Gruppen unter Zusatz von 2,2'-Bipyridin vor. In glatten Reaktionen lassen sich so sechsfach koordinierte, luftstabile Oxohalogenide erhalten, deren Verfügbarkeit bisher an teure Ausgangsmaterialien (z. B. Carbonyl-Komplexe)<sup>5</sup> oder an aufwendige Synthesen, wie Reaktionen von Metalloxiden mit -halogeniden im Bombenrohr<sup>6</sup>, gebunden war. Diese Verbindungen lassen sich ihrerseits mit Hilfe von Organosilicium-Reagentien gezielt derivatisieren. Das Prinzip der hier vorgestellten Reaktionen liegt in der Erzeugung von vierfach koordinierten Oxohalogeniden, die sich ohne Isolierung im Eintopf-Verfahren mit dem zweizähligen Chelatliganden 2,2'-Bipyridin zu stabilen, sechsfach koordinierten Komplexen umsetzen lassen.

mögen die von uns gewählte und ausgearbeitete Methodik verdeutlichen.

Niob- und Rhenumpentachlorid (**1a** bzw. **2a**) sind durch direkte Chlorierung der Metalle erhältlich. Sie können in Dichlormethan mit einem Äquivalent Hexamethyldisiloxan zu den Oxotrihalogeniden  $MOCl_3$  (z. B. **1b**) umgesetzt werden. Nach Zugabe von 2,2'-Bipyridin erhält man gemäß Schema 1 bei Raumtemperatur die stabilen Basenaddukte

Schema 1



## A. Präparative und spektroskopische Ergebnisse

### 1) Oxidationsstufe V

Strebt man den Komplexotyp (bipy) $MOCl_3$  an, so empfiehlt sich die in Schema 1 exemplarisch dargestellte Verfahrensweise. Startverbindungen sind die Pentachloride  $MCl_5$ , die in Abhängigkeit vom gewählten Metall entweder stabile, handelsübliche Substanzen sind oder aus anderen Wertigkeitsstufen (z. B.  $WCl_6$ ) in situ bereit werden. Drei Beispiele

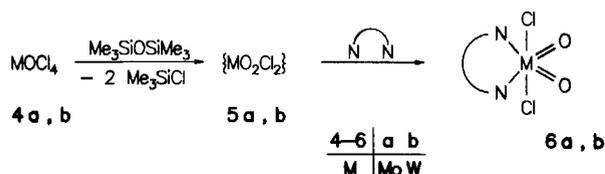
**1c** bzw. **2c**. Die Gesamtausbeute von **1c** ist größer als 90%. Geht man von Rheniumpentachlorid (**2a**) aus, so entsteht neben der Zielverbindung (bipy)ReOCl<sub>3</sub> (**2c**; Ausb. ca. 35%) der Komplex (bipy)ReCl<sub>4</sub> (**2b**; Ausb. ca. 55%). Als Reduktionsmittel fungiert hier 2,2'-Bipyridin. Diesem Reaktionstyp begegnet man auch bei der Umsetzung von Molybdänpentachlorid mit Pyridin (im Überschuß) bei Raumtemperatur, die neben dem Mo<sup>IV</sup>-Komplex MoCl<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> chlorierte organische Verbindungen liefert<sup>7</sup>.

Sinngemäß ist der Komplex (bipy)WOCl<sub>3</sub> (**3c**) nur zugänglich, wenn man Wolframhexachlorid (**3a**) zuerst reduziert, was durch Umsetzung mit Tetra-*n*-butylzinn in Diethylether in definierter Weise gelingt. Hierbei erhält man zunächst bei Einhaltung tiefer Temperaturen (−30°C) das Intermediat (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)WCl<sub>5</sub>, welches über β-Wasserstoff-Transfer und Butan/Buten-Abspaltung (GC-Nachweis) zu Wolframpentachlorid weiterreagiert. Letzteres läßt sich als ziegelroter Komplex **3b** der Formel (bipy)WCl<sub>5</sub> abfangen, d. h. stabilisieren. Durch Umsetzung dieser Verbindung mit einem Äquivalent Hexamethyldisiloxan in heißem Dimethylformamid (120°C) läßt sich dann quantitativ der W<sup>V</sup>-Zielkomplex (bipy)WOCl<sub>3</sub> (**3c**) gewinnen.

## 2) Oxidationsstufe VI

Addukte der Chelat-Base 2,2'-Bipyridin an Oxohalogenide vom Typ MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = Cl, Br) sind seit geraumer Zeit bekannt. Man hat sie zumeist durch Oxidation der Carbonyl-Komplexe (bipy)M(CO)<sub>4</sub> (M = Mo, W) mit den entsprechenden Halogenen dargestellt<sup>5</sup>. Kürzlich konnte die Substanzklasse MO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = Mo, **5a**; W, **5b**) mit Hilfe von Hexamethyldisiloxan erreicht werden<sup>4</sup>. Damit sind nun auch deren Addukte **6a, b**, mit 2,2'-Bipyridin einfach darstellbar. Wir gewinnen sie ausgehend von den Oxotetrachloriden **4a** (M = Mo) bzw. **4b** (M = W) durch selektiven Chlorid/Oxid-Austausch mit Hexamethyldisiloxan in Anwesenheit von 2,2'-Bipyridin in nahezu quantitativen Ausbeuten gemäß Schema 2. Die Zugabe dieses Liganden führt zu einer Verkürzung der Reaktionszeit von 12 h<sup>4</sup>) auf wenige Minuten, was Nebenreaktionen vollständig unterdrückt.

Schema 2

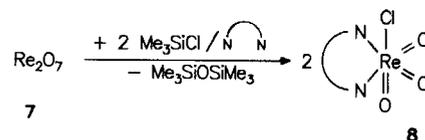


## 3) Oxidationsstufe VII

Chlorotrioxorhenium(VII), ReO<sub>3</sub>Cl, ist eine wichtige Verbindung in der Rheniumchemie. Man stellt diesen 14e-Komplex nach Wolf et al. durch Oxidation von ReO<sub>3</sub> mit Chlor<sup>8a</sup>), besser nach Dehnicke et al. aus ReCl<sub>5</sub> und Cl<sub>2</sub>O im Bombenrohr her<sup>8b</sup>). Die sehr reaktive Verbindung läßt sich mit Basen wie 2,2'-Bipyridin stabilisieren. Den sechsfach koordinierten 18e-Komplex (bipy)ReO<sub>3</sub>Cl (**8**) kann man jetzt

durch Umsetzung von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit Chlortrimethylsilan in Anwesenheit von 2,2'-Bipyridin nach Schema 3 auf viel einfachere Weise in einem Eintopfverfahren herstellen (93% Ausbeute).

Schema 3



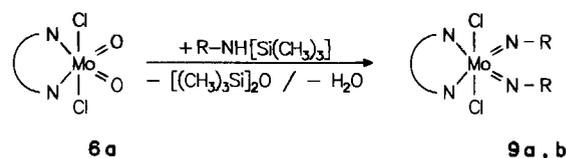
Treibende Kraft dieser Reaktion ist die koordinative und elektronische Absättigung von Chlorotrioxorhenium(VII) durch 2,2'-Bipyridin unter Ausbildung eines sechsfach koordinierten 18e-Komplexes. Die hier beschriebene Synthese von **8** ist gewissermaßen eine Umkehrung des in den Reaktionen der Schemata 1 und 2 vorgenommenen Chlor/Sauerstoffaustausches gemäß



## 4) Derivatisierungen

Die in den Abschnitten 1–3) vorgestellten Komplexe bieten sich als Ausgangsmaterialien für die Herstellung funktionalisierter Derivate an. Halogen-Liganden lassen sich prinzipiell durch Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Thiolato- oder Dialkylamino-Liganden ersetzen. Organosilicium-Reagentien werden für die letztgenannten Stoffklassen häufig verwendet. Oxo-Liganden können sehr einfach durch Imido-Gruppen ausgetauscht werden, wenn man die oben beschriebenen Komplexe mit silylierten Monoalkylaminen in Dimethylformamid umsetzt. Dabei werden Hexamethyldisiloxan und Wasser abgespalten. Als neues Beispiel beschreiben wir hier die sehr einfache Synthese der Mo(VI)-Komplexe **9a** und **9b** gemäß Schema 4.

Schema 4



Der hier eingeschlagene Syntheseweg verläuft im Gegensatz zur direkten Umsetzung des Oxohalogenids MoOCl<sub>4</sub> mit Monoalkylaminen und anschließende Stabilisierung der entstandenen Imido-Komplexe mit 2,2'-Bipyridin nicht unter Halogenwasserstoff-Abspaltung. Wie Vergleichsexperimente zeigten, führen die dadurch hervorgerufenen Nebenreaktionen zu einer drastischen Ausbeuteverminderung.

## 5) Spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der selbst in polaren Solventien schlechten Löslichkeit der meisten hier beschriebenen Verbindungen sind Kernresonanz-Daten nur schwer zu erhalten. Zudem wäre

die Aussagekraft hinsichtlich Konstitution und Struktur gering. Eine Ausnahme sind die Imido-Komplexe **9a** und **9b**, deren Zusammensetzung auch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch belegt werden konnte (Tab. 1). Dagegen liefert die Infrarot-Spektroskopie strukturchemische Informationen. Der Chelatligand 2,2'-Bipyridin zeigt eine Reihe charakteristischer Banden, die sich von denen des freien Liganden deutlich unterscheiden. Der Grund hierfür liegt in der durch die Komplexbildung erzwungenen nahezu coplanaren Lage der beiden Pyridyl-Ringe (vgl. Kristallstrukturanalysen von **2b** und **6b**). Dagegen sind die beiden Pyridyl-Ringe im freien Liganden, bedingt durch die sterische Hinderung der Protonen in 3-/3'-Stellung und der beiden freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, gegeneinander verdreht<sup>9</sup>). So erklärt sich das stark vereinfachte IR-Spektrum des komplexierten Liganden. Es finden sich alle Banden, die für einen Heteroaromaten erwartet werden ( $\text{C-H}$ -Streckschwingungen bei  $3115\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$  als drei bis vier Banden mittlerer Intensität;  $\text{C-H}$ -Deformationsschwingungen in zwei Bereichen: „in-plane“  $1028\text{--}1152\text{ cm}^{-1}$  st, „out-of-plane“  $776\text{ vs. }730, 655\text{ und }640\text{ cm}^{-1}$  m). Besonders charakteristisch sind die Streckschwingungen der Ligand-Metall-Bindungen. Weniger Aussagekraft bezüglich der Struktur besitzen die mittelstarken Metall-Chlor-Banden ( $300\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ ). Die  $\text{M=O}$ -Streckschwingungen finden sich im Bereich  $900\text{--}990\text{ cm}^{-1}$  (vs).

Tab. 1. Spektroskopische Daten der neuen Metallkomplexe

Verbindung	$\nu(\text{M=NR})$	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{M-Cl})$	$^1\text{H-NMR } \delta$ [ppm]
		$\nu(\text{M=O})$		
<b>1c</b>		943 vs	320 m	
<b>2c</b>		979 vs	a)	
<b>2b</b>			a)	
<b>3c</b>		972 vs	315 m	
<b>6a</b>		930, 908 vs	335 m	
<b>6b</b>		954, 913 vs	330 m	
<b>8</b>		946, 927, 918, 910 vs	360 m	
<b>9a</b>	1243, 1208 st		315 m	9.44 (6-H), 8.18 (3-H), 8.03 (4-H), 7.58 (5-H) [4 s, 4 $\times$ 2H], 1.60 [s, 18H]
<b>9b</b>	1308, 1282 st		315 m	9.41 (6-H, d), 8.27 (3-H, d), 8.12 (4-H, t), 7.16 (5-H, t), [4 $\times$ 2H] 7.64 ( $\text{H}_p$ , t) [2H], 7.36 ( $\text{H}_o$ , $\text{H}_m$ ) [8H]

a) Im IR-Spektrum des Gemisches von **2c** und **3c** (siehe Exp. Teil) finden sich  $\text{Re-Cl}$ -Streckschwingungen zwischen  $340$  und  $310\text{ cm}^{-1}$ .

## B. Kristall- und Molekülstrukturen der 2,2'-Bipyridin-Komplexe (bipy)ReCl<sub>4</sub> (**2b**) und (bipy)WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**6b**)

Die Rhenium- und Wolfram-Komplexe **2b** bzw. **6b** wurden strukturchemisch anhand von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen näher untersucht (Abb. 1, Tab. 2–5, Exp. Teil).

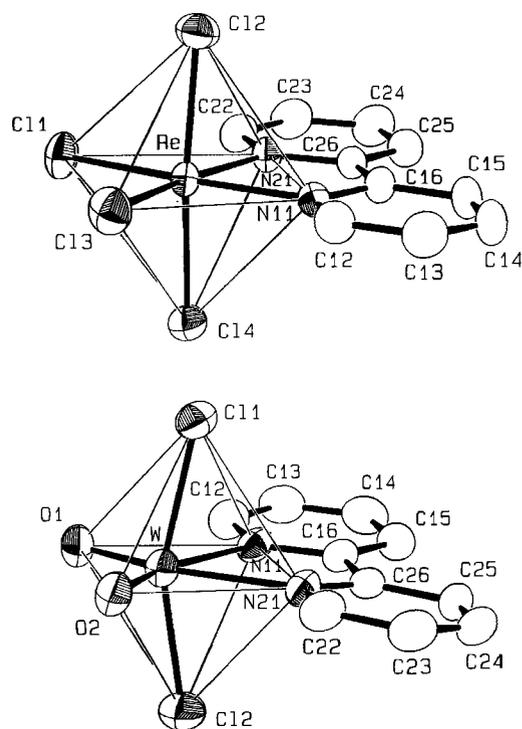


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) der Bipyridin-Komplexe **2b** (oben) und **6b** (unten) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen<sup>10)</sup>

[Re(bipy)Cl<sub>4</sub>] kristallisiert isostrukturell mit den bereits röntgenographisch charakterisierten Formelanaloga [Pd(bipy)Cl<sub>4</sub>]<sup>11)</sup> und [Pt(bipy)Cl<sub>4</sub>]<sup>12)</sup>. Hier wie dort besteht die Struktur aus diskreten, neutralen, oktaedrisch koordinierten Molekülen, deren intermolekulare Kontakte den Summen der van-der-Waals-Radien entsprechen. Mit  $232.4\text{ pm}$  sind im Mittel die  $\text{Re-Cl}$ -Abstände nur unwesentlich länger als die vergleichbaren  $\text{Pd-Cl}$  ( $229.8\text{ pm}$ ) und  $\text{Pt-Cl}$  ( $231.2\text{ pm}$ ) Werte. Im Vergleich jedoch liegen die  $\text{Re-N}$ -Abstände mit  $213.3\text{ pm}$  um mehr als  $9\text{ pm}$  deutlich über den  $\text{Pd-N}$  ( $204.0\text{ pm}$ ) bzw.  $\text{Pt-N}$  ( $204.1\text{ pm}$ ) Mittelwerten. Ein gegenseitig schwacher „Trans-Einfluss“ der axialen Chloratome Cl2 und Cl4 führt zur Verlängerung der entsprechenden  $\text{Re-Cl}$ -Abstände um  $2\text{ pm}$  und liegt damit in der gleichen Größe wie er für die Palladium- und Platinkomplexe beschrieben wird. Streng coplanar mit der äquatorialen Ligandensphäre am Rhenium ist der Bipyridinligand koordiniert. Die maximale Abweichung von der besten Ebene beträgt  $4\text{ pm}$  für Cl1 (vgl. Abb. 1).

Trotz einer nahezu gleichen Umrißgeometrie kristallisiert der Bipyridin-Komplex **6b** nicht wie zu erwarten isostrukturell mit dem Rhenium-Komplex **2b**. Ursächlich verantwortlich dafür sind intermolekulare Kontakte, ermöglicht durch sehr schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der stark unsymmetrischen Ligandensphäre und dem Bipyridin-Ringsystem ( $\text{O1}\cdots\text{C13}$   $332.0\text{ pm}$ ) und einer ebenfalls sehr schwachen Wasserstoffbrücke ( $\text{O2}\cdots\text{C25}$   $335.7\text{ pm}$ ). Entsprechend der Einbindung von O2 in eine Wasserstoffbrücke wird der Abstand  $\text{W-O}$  länger. Damit

Tab. 2. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für den Rheniumkomplex **2b**<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Re	1/2	0.29538(5)	1/4	2.076(5)
C11	0.7083(3)	0.0847(4)	0.2310(2)	3.63(6)
C12	0.4874(3)	0.1114(4)	0.3980(2)	3.39(6)
C13	0.7081(3)	0.5085(4)	0.3692(2)	3.62(6)
C14	0.4815(3)	0.4750(4)	0.0937(2)	3.34(5)
N11	0.2793(9)	0.462(1)	0.2488(5)	2.2(2)
N21	0.2795(9)	0.127(1)	0.1439(6)	2.3(2)
C12	0.290(1)	0.630(2)	0.3070(8)	3.1(2)
C13	0.139(1)	0.728(2)	0.3013(8)	3.7(2)
C14	-0.023(2)	0.656(1)	0.238(1)	3.7(2)
C15	-0.034(1)	0.484(2)	0.1815(9)	3.7(2)
C16	0.117(1)	0.385(2)	0.1884(8)	2.7(2)
C22	0.292(1)	-0.045(1)	0.0930(7)	2.9(2)
C23	0.144(1)	-0.148(1)	0.0264(8)	3.4(3)
C24	-0.020(1)	-0.075(1)	0.0100(8)	3.7(3)
C25	-0.034(1)	0.102(2)	0.0605(8)	3.2(2)
C26	0.116(1)	0.201(1)	0.1272(7)	2.4(2)

<sup>a)</sup> Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach  $B_{eq} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot B_{1,1} + \dots + ac(\cos \beta) \cdot B_{1,3}]$  (Å<sup>2</sup>).

Tab. 3. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für den Wolfram-Komplex **6b**<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
W	0.26937(3)	0.25365(2)	0.27992(3)	2.786(5)
C11	0.2301(2)	0.0280(1)	0.1560(2)	3.19(3)
C12	0.2256(2)	0.4689(2)	0.4250(2)	4.40(4)
O1	0.2636(5)	0.3181(4)	0.0936(4)	3.4(1)
O2	0.5018(5)	0.2044(4)	0.4365(4)	3.2(1)
N11	-0.0348(6)	0.2926(4)	0.1479(5)	2.7(1)
N21	0.1738(6)	0.1872(4)	0.4647(5)	2.6(1)
C12	-0.1375(8)	0.3407(6)	-0.0219(7)	3.4(2)
C13	-0.3253(9)	0.3620(6)	-0.1070(7)	3.7(2)
C14	-0.4101(9)	0.3334(6)	-0.0126(8)	3.9(2)
C15	-0.3094(8)	0.2863(6)	0.1609(7)	3.1(1)
C16	-0.1232(8)	0.2656(5)	0.2363(6)	2.7(1)
C22	0.2936(8)	0.1318(6)	0.6255(7)	3.4(2)
C23	0.2370(9)	0.1006(6)	0.7455(7)	3.9(2)
C24	0.0609(8)	0.1264(6)	0.7003(6)	3.5(1)
C25	-0.0658(8)	0.1815(6)	0.5353(7)	3.1(1)
C26	-0.0009(7)	0.2105(5)	0.4193(6)	2.7(1)

<sup>a)</sup> Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle. B<sub>eq</sub> siehe Tab. 2.

einher geht eine Verkürzung der transangularen W–N-Bindung (vgl. Tab. 5). Parallel dazu führen die unterschiedlichen W–N-Bindungen und die Packungseffekte im Kristall zur Verdrillung (Torsionswinkel 5.5°) der beiden Ringe im Bipyridinliganden. Gleichzeitig wird die streng coplanare Anordnung, wie sie in **2b** beobachtet wird, aufgegeben. Ähnliche Verzerrungen und intermolekulare Beziehungen im Festkörper werden für den Komplex [(bipy)ReO<sub>3</sub>Cl] beschrieben<sup>13)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die stets großzügige Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Einzelheiten zur allgemeinen Arbeitstechnik sind in Lit.<sup>14)</sup> angegeben. Die Startsubstanzen WCl<sub>6</sub> (Aldrich Nr. 21, 391–8), NbCl<sub>5</sub> (Aldrich Nr. 21, 579–1), Hexamethyldisiloxan (Aldrich Nr. 20, 538–9), Chlortrimethylsilan (Aldrich Nr. C7, 285–4), Tetra-*n*-butylzinn (Aldrich Nr. T600-8), 2,2'-Bipyridin (Fluka Nr. 14454),

Tab. 4. Kristallographische Daten der Komplexverbindungen **2b** und **6b**

	2b	6b
<b>Kristall-Parameter</b>		
Empirische Formel	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Re	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W
Formelgewicht a.m.u.	484.2	442.9
Kristall-Farbe	braune Prismen	hell-grüne Prismen
Kristalldimensionen mm	0.14·0.33·0.13	nicht vermessen
Temp, °C	24±1	24±1
Raumgruppe	Pc (̄a)	P1̄
	(Int.Tab. Nr. 7)	(Int.Tab. Nr. 2)
a, pm	823.8(1)	857.5(2)
b, pm	674.7(1)	994.3(2)
c, pm	1308.3(2)	838.8(2)
α, grad		97.90(2)
β, grad	112.91(1)	117.99(2)
γ, grad		76.78(2)
V, pm <sup>3</sup>	670·10 <sup>6</sup>	614·10 <sup>6</sup>
Z	2	2
ρ(calcd), g·cm <sup>-3</sup>	2.401	2.394
<b>Meßparameter</b>		
Scan-Typ	ω-scan	ω-scan
Scan-Zeit, s	maximal 60	maximal 90
Scan-Breite, grad	{0.80+0.35·tgθ}	{2.20+0.25·tgθ}
max. 2θ, grad	50	50
Gemessene Reflexe	2544; h(-9/9), k(0/7), l(-15/15)	4298; h(-10/10), k(-11/11), l(-9/9)
Ausgelöschte Reflexe	222	–
Reflexe mit I<0.0	26	19
unabhängige Reflexe, zur Verfeinerung benutzt	2296	2139
	2296 I>0.0	2139 I>0.0
<b>Verfeinerung</b>		
Absorptionskorrektur	numerisch	empirisch
	5 Flächen	
Transmissionsfaktoren	0.6921–1.000	0.1569–0.5282
μ(MoKα), cm <sup>-1</sup>	99.8	100.3
Wasserstoffatome	1 von 8 gefunden	keine gefunden
verfeinerte Parameter	154	154
R <sub>w</sub> <sup>b)</sup>	0.023	0.033
R <sub>w</sub> <sup>c)</sup>	0.032	0.027
Goodness of fit <sup>d)</sup>	3.881	3.370
Restelektronendichte	+2.76 e/Å <sup>3</sup> , 110 pm neben Schweratom Re	+2.72 e/Å <sup>3</sup> 79 pm neben Schweratom W

<sup>a)</sup> Die Verfeinerung in der enantiomeren Aufstellung erbringt deutlich schlechtere Ergebnisse:  $R = 0.050$ ;  $R_w = 0.061$ . – <sup>b)</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . – <sup>c)</sup>  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ . – <sup>d)</sup>  $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$ .

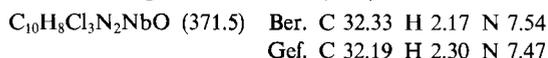
MoO<sub>3</sub> (Janssen Nr. 20.636.72) und Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Degussa) waren handelsübliche Präparate und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. ReCl<sub>5</sub> (Aldrich Nr. 30, 919-2) wurde durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. MoOCl<sub>4</sub> (**4a**)<sup>6a)</sup>, WOCl<sub>4</sub> (**4b**)<sup>4)</sup>, tert-Butyl(trimethylsilyl)amin<sup>15)</sup> und Phenyl(trimethylsilyl)amin<sup>15)</sup> wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. Dimethylformamid (z. Synth.) wurde eine Woche mit Molekularsieb 4 Å getrocknet und dann destilliert. Nitromethan wurde eine Woche mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, danach i. Vak. vorsichtig in einen Braunglaskolben umkondensiert und in diesem kühl gelagert. – Infrarot-Spektren: KBr-Preßlinge, Beckmann-Infrarot-Gitterspektrometer 4240, FT-Infrarot-Spektrometer Nicolet 5 DX. – NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JNM-GX 270 und JEOL-JNM-GX 400. – EI-Massenspektren: Varian MAT CH 7, Direktinlaß. – GC/MS-Analysen: Kapillar-Gaschromatograph HP 5890 A mit massenselektivem Detektor HP 5970 B (Fa. Hewlett-Packard).

1. (2,2'-Bipyridin)trichlorooxonio(*b*) (**1c**): Eine Lösung von 2.20 g (8.14 mmol) NbCl<sub>5</sub> in 50 ml Dichlormethan wird mit 1.72 ml (1.32 g, 8.14 mmol) Hexamethyldisiloxan versetzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich rasch. Man gibt nun 1.27 g (8.14 mmol) 2,2'-Bipyridin

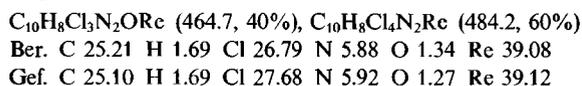
Tab. 5. Ausgewählte Strukturdaten der Komplexverbindungen **2b** und **6b**. Einander entsprechende Werte des Oktaedergerüsts ML<sub>6</sub> stehen in der Tabelle nebeneinander, vgl. Abb. 1

2b			6b		
<u>Bindungslängen [pm]</u>					
Re - C12	233.6(1)		W - C11	236.7(1)	
Re - C11	231.5(1)		W - O1	174.5(3)	
Re - C13	231.4(1)		W - O2	179.2(2)	
Re - C14	233.1(1)		W - C12	235.6(1)	
Re - N11	213.1(4)		W - N21	228.8(2)	
Re - N21	213.4(5)		W - N11	226.3(4)	
C12 - C11	334.9(8)		C11 - O1	310.1(4)	
C12 - C13	333.7(8)		C11 - O2	310.3(4)	
C12 - N11	312.1(14)		C11 - N21	302.3(5)	
C12 - N21	310.9(13)		C11 - N11	304.2(4)	
C14 - C11	332.0(7)		C12 - O1	309.3(4)	
C14 - C13	335.8(7)		C12 - O2	308.9(4)	
C14 - N11	310.0(17)		C12 - N21	302.0(5)	
C14 - N21	309.4(17)		C12 - N11	304.3(4)	
C11 - C13	338.2(8)		O1 - O2	283.7(4)	
C13 - N11	326.8(13)		O2 - N21	297.5(4)	
N11 - N21	267.9(21)		N21 - N11	260.9(5)	
N21 - C11	327.0(14)		N11 - O1	287.0(7)	
<u>Bindungswinkel [Grad]</u>					
C12 - Re - C14	174.2(<1)		C11 - W - C12	158.5(<1)	
C12 - Re - C11	92.1(<1)		C11 - W - O1	96.7(1)	
C12 - Re - C13	91.8(<1)		C11 - W - O2	95.5(1)	
C12 - Re - N11	88.4(2)		C11 - W - N21	81.0(1)	
C12 - Re - N21	87.4(1)		C11 - W - N11	82.1(1)	
C11 - Re - C13	93.9(<1)		O1 - W - O2	106.7(2)	
C11 - Re - N11	171.2(2)		O1 - W - N21	160.5(1)	
C11 - Re - N21	94.7(1)		O1 - W - N11	90.5(2)	
C11 - Re - C14	91.3(<1)		O1 - W - C12	96.8(1)	
C13 - Re - N11	94.8(2)		O2 - W - N21	92.8(1)	
C13 - Re - N21	171.4(1)		O2 - W - N11	162.8(1)	
C13 - Re - C14	92.7(<1)		O2 - W - C12	95.3(1)	
N11 - Re - N21	76.6(2)		N21 - W - N11	70.0(1)	
N11 - Re - C14	87.5(2)		N21 - W - C12	81.1(1)	
N21 - Re - C14	87.6(1)		N11 - W - C12	82.4(1)	

zu. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wäscht man die Substanz zuerst mit 30 ml Dichlormethan und anschließend zweimal mit je 40 ml Diethylether. Man trocknet im Ölpumpenvak. und erhält 2.54 g (84%) **1c** als weißes, luftbeständiges Pulver. — IR (KBr): Tab. 1.

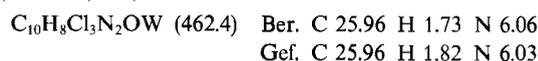


2. *Umsetzung von ReCl<sub>3</sub> mit Hexamethyldisiloxan und 2,2'-Bipyridin*: Zu der rotbraunen Lösung von 240 mg (0.66 mmol) ReCl<sub>3</sub> in 20 ml Dichlormethan gibt man 140 µl (0.107 g, 0.66 mmol) Hexamethyldisiloxan, worauf ein Farbwechsel nach grün stattfindet. Nach Zugabe von 100 mg (0.66 mmol) 2,2'-Bipyridin beginnt ein brauner Niederschlag auszufallen. Man läßt noch 2 h rühren, dekantiert das Lösungsmittel und wäscht dreimal mit je 30 ml Diethylether. Nach Trocknen im Ölpumpenvak. nimmt man den Rückstand in 20 ml Nitromethan auf und überschichtet die Lösung mit 60 ml Diethylether. Im Verlauf einer Woche erhält man auf diese Weise 280 mg (ca. 90%) eines Gemisches der Komplexe **2b** (3 Teile) und **2c** (2 Teile). Eine Trennung der beiden Komponenten gelang nicht. — IR (KBr): siehe Tab. 1.

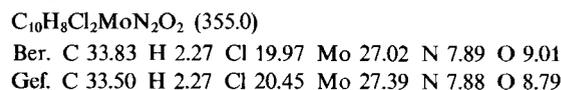


3. *(2,2'-Bipyridin)trichlorooxowolfram(V) (3c)*: Eine Lösung von 1.21 g (3.05 mmol) WCl<sub>6</sub> in 50 ml Diethylether wird bei -30°C mit 1.00 ml (1.05 g, 3.05 mmol) Sn(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> versetzt. Man läßt noch

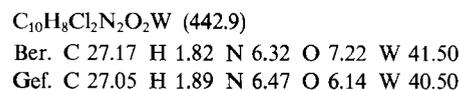
2 h bei dieser Temperatur rühren, erwärmt dann auf Raumtemp. und gibt 0.48 g (3.05 mmol) 2,2'-Bipyridin zu. Es fällt sofort ein ziegelroter Niederschlag aus, der zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Man erhält 1.50 g (95%) verunreinigtes (2,2'-Bipyridin)pentachlorowolfram(V) (**3b**). Für die weiteren Schritte ist eine Reinigung dieses Zwischenprodukts nicht nötig. Es wird in 40 ml absol. Dimethylformamid gelöst und mit 615 µl (470 mg, 2.90 mmol) Hexamethyldisiloxan versetzt. Man erwärmt auf 120°C. Nach 15 min ist die Farbe der Lösung von rot nach grün umgeschlagen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wird der klebrige Rückstand dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Man gibt nun 50 ml Nitromethan zu und erhitzt solange, bis sich alle festen Bestandteile aufgelöst haben. Beim langsamen Abkühlen bilden sich dunkelgrüne, luftbeständige Kristalle von **3c**. Ausb. 1.06 g (75%). — IR (KBr): Tab. 1.



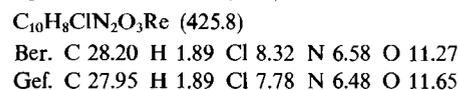
4. *(2,2'-Bipyridin)dichlorodioxomolybdän(VI) (6a)*: Eine Lösung von 1.40 g (5.52 mmol) MoOCl<sub>4</sub> in 40 ml Dichlormethan wird mit 1.17 ml (890 mg, 5.52 mmol) Hexamethyldisiloxan versetzt. Binnen 10 s entsteht eine gelbe Lösung, nach weiteren 20 s bildet sich eine rote Suspension. Man gibt dann 860 mg (5.52 mmol) 2,2'-Bipyridin zu, worauf sofort ein braungrüner Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der Rückstand im Ölpumpenvak. getrocknet. Man wäscht ihn dreimal mit je 30 ml heißem Acetonitril und anschließend zweimal mit je 30 ml Diethylether. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man 1.76 g (90%) **6a** als grüngelbes, luftbeständiges Pulver. — IR (KBr): Tab. 1.



5. *(2,2'-Bipyridin)dichlorodioxowolfram(VI) (6b)*: Eine Suspension von 1.84 g (5.40 mmol) sublimiertem WOCl<sub>4</sub> in 40 ml Dichlormethan wird mit 1.14 ml (870 mg, 5.40 mmol) Hexamethyldisiloxan und 840 mg 2,2'-Bipyridin versetzt. Im Verlauf von 15 min bildet sich ein hellgrüner Niederschlag. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der Rückstand zunächst dreimal mit je 30 ml warmem Dichlormethan und anschließend zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvak. erhält man 2.32 g (97%) **6b** als hellgrünen, luftbeständigen Feststoff. — IR (KBr): Tab. 1.



6. *(2,2'-Bipyridin)chlorotrioxorhenium(VII) (8)*: Eine Lösung von 1.11 g (2.29 mmol) Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.58 ml (0.50 g, 4.58 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Nach Zugabe von 720 mg (2.30 mmol) 2,2'-Bipyridin fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, der zweimal mit je 30 ml Tetrahydrofuran und anschließend mit 50 ml Diethylether gewaschen wird. Nach Trocknen im Ölpumpenvak. erhält man 1.81 g (93%) **8** als blaßgelben, luftbeständigen Feststoff. — IR (KBr): Tab. 1.

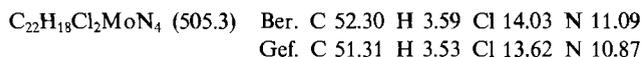


7. *(2,2'-Bipyridin)bis(tert-butylimido)dichloromolybdän(VI) (9a)*: Eine Suspension von 1.00 g (2.82 mmol) **6a** in 40 ml Dimethylformamid wird mit 2.22 ml (1.63 g, 11.27 mmol) *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin versetzt. Man erhitzt 10 min auf 120°C. Es entsteht eine orangebraune Lösung. Das Lösungsmittel wird im Öl-

pumpenvak. entfernt, der klebrige, braune Rückstand mit 30 ml Diethylether gewaschen und in 30 ml Dichlormethan aufgenommen. Man erhält eine rotbraune Lösung, die über eine Celite<sup>®</sup> (Aldrich Nr. 16, 743-6) belegte Fritte filtriert wird. Nach Übersichten der Lösung mit 60 ml Diethylether scheiden sich im Verlaufe einer Woche große, braune Kristalle ab. Ausb. 920 mg (70%) **9a**. — IR (KBr) und <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.



8. (2,2'-Bipyridin)dichlorobis(phenylimido)molybdän(VI) (**9b**): Eine Suspension von 1.00 g (2.82 mmol) **6a** in 40 ml Dimethylformamid wird mit 1.86 g (11.27 mmol) Phenyl(trimethylsilyl)amin versetzt. Man erhitzt 5 min auf 100°C. Es entsteht eine tiefrote Lösung. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt, der klebrige, schwarze Rückstand mit 30 ml Diethylether gewaschen und dann in 30 ml Dichlormethan aufgenommen. Man erhält eine dunkelrote Lösung, die über eine mit Celite<sup>®</sup> (Aldrich Nr. 16, 743-6) belegte Fritte filtriert wird. Die so erhaltene Lösung wird mit weiteren 0.93 g (5.84 mmol) Phenyl(trimethylsilyl)amin versetzt, über 30 g Molsieb (4 Å) 24 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend über eine Fritte filtriert. Nach Übersichten des Filtrats mit 60 ml *n*-Hexan scheiden sich im Verlaufe einer Woche dunkelrote Nadeln ab. Ausb. 1.04 g (79%) **9b**. — IR (KBr) und <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1.



9. Röntgenstrukturanalysen von (2,2'-Bipyridin)tetrachlororhenium(IV) (**2b**) und (2,2'-Bipyridin)dichlorodioxowolfram(VI) (**6b**): Die Kristallisation von **2b** und **6b** aus Nitromethan/Diethylether bei -35°C ergibt braune bzw. hellgrüne Prismen der Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Re (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>W). Die Gitterkonstanten wurden einer Least-squares-Verfeinerung entnommen<sup>16)</sup>. Auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo-K<sub>α</sub>, λ = 71.07 pm) erfolgte die Datensammlung bei Raumtemperatur (24 ± 1°C). Pro Reflex betrug die maximale Meßzeit 60 (90) s im ω-scan-Modus mit variabler Scanbreite ±25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren alle 3600 je 3 Reflexe auf Zersetzung und alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, Absorptionskorrektur und Mittelung gelang die Lösung mit einer Kombination von Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Technik<sup>17)</sup>. Alle Schweratome sind mit anisotropen Temperaturfaktoren „full-matrix-least-squares“-verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome<sup>18)</sup> und unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion<sup>19)</sup>. Die Wasserstoffatome sind auf der Basis von lokalisierbaren Positionen in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem Shift/Error <0.001. Der Gewichtungsfaktor ist bestimmt nach w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>). Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-II<sup>20)</sup> auf den institutseigenen Rechnerkonfigurationen VAX 11/730 und VAX 8200. Weitere Einzelheiten zur Meß- und Auswerterroutine sind in Tab. 4, ausgewählte Abstände sowie Winkel in Tab. 5 und die Ortskoordinaten in den Tab. 2 und 3 aufgelistet<sup>21)</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1c**: 124509-52-0 / **2b**: 17099-98-8 / **2c**: 124509-53-1 / **3b**: 50821-30-2 / **3c**: 77285-89-3 / **6a**: 56907-18-7 / **6b**: 124509-54-2 / **8**: 57526-16-6 / **9a**: 124419-65-4 / **9b**: 124419-66-5 / Hexamethyldisiloxan: 107-46-0 / *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin: 5577-67-3 / Phenyl(trimethylsilyl)amin: 3768-55-6 / Chlortrimethylsilan: 75-77-4

1) <sup>1a)</sup> G. R. Clark, A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, *Polyhedron* 7 (1988) 117. — <sup>1b)</sup> A. Antinolo, F. Urbanos, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) 25. — <sup>1c)</sup> A. J. Nelson, *Polyhedron* 7 (1988) 67.  
2) M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2667.  
3) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165.  
4) V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* 7 (1988) 579.  
5) C. G. Hull, M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (London)* 1965, 1633.  
6) <sup>6a)</sup> G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, 3. Aufl., S. 1544ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981. — <sup>6b)</sup> Lit. <sup>6a)</sup> S. 1568ff. — <sup>6c)</sup> *Inorg. Synth.* 9 (1967) 123. — <sup>6d)</sup> *Inorg. Synth.* 10 (1967) 54. — <sup>6e)</sup> *Inorg. Synth.* 14 (1973) 109.  
7) W. M. Carmichael, D. A. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1181.  
8) <sup>8a)</sup> J. C. Wolf, A. F. Clifford, W. H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4257. — <sup>8b)</sup> K. Dehnicke, W. Liese, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3959.  
9) K. Nakatsu, H. Yoschioka, M. Matsui, S. Koda, S. Ooi, *Acta Crystallogr., Sect. A* 28 (1972) 24.  
10) C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.  
11) L. R. Gray, D. J. Gulliver, W. Levason, M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 133.  
12) T. W. Hambley, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 42 (1986) 49.  
13) V. S. Sergienko, T. S. Khodashova, M. A. Porai-Koshits, L. A. Butman, *Koord. Khim.* 3 (1977) 1060.  
14) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.* 330 (1987) 365.  
15) <sup>15a)</sup> *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Erg.-W., Bd. 4, S. 4010, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974. — <sup>15b)</sup> Lit. <sup>15a)</sup>, Bd. 12, S. 1094 (1984).  
16) XRAY76-System, Programm PARAM, angepaßt an den Rechner VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Techn. Univ. München (1986).  
17) B. A. Frenz, The Enraf Nonius CAD4 SDP System, *Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft/Holland 1978.  
18) D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham/England 1974.  
19) D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham/England 1974.  
20) R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, STRUX-II, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg (1980) und Techn. Univ. München (1985/1987).  
21) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53890, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

# Bifunktionelle Katalyse der Reaktion von Kohlendioxid mit Oxiranen

Walter Dümmler und Horst Kisch\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 31. Juli 1989

**Key Words:** Catalysis / Kinetics / Carbon dioxide / Oxiranes / Carbonates

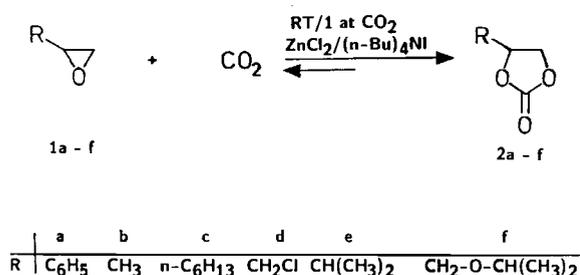
## Bifunctional Catalysis of the Reaction of Carbon Dioxide with Oxiranes

Kinetic investigation of the Lewis acid/Lewis base-catalyzed reaction of carbon dioxide with monosubstituted oxiranes **1** to cyclic carbonates **2** at atmospheric pressure reveals that the rate depends first order on substrates and the catalyst components  $\text{ZnCl}_2$  and  $(n\text{-Bu})_4\text{NI}$ . Electron-releasing substituents accelerate the reaction, except they are sterically demanding like the *tert*-butyl group in which case complete inhibition occurs; 2,2-disubstituted oxiranes are inert. The activation parameters are  $\Delta H^\ddagger = (71.4 \pm 3.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = (-49.2 \pm 9.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A rate law is established for the multi-step reaction mechanism and simplified for the extremes

of high and low pressure of carbon dioxide. The reactivity pattern of several catalyst combinations suggests that solvated zinc chloride and trihalogenozincates are the Lewis acids which catalyze the nucleophilic ring opening of the oxirane by iodide to the corresponding iodo alcoholate. This is stabilized by the Lewis acid as indicated by the investigation of the stereochemistry at the unsubstituted ring carbon atom by the use of [2-D]-2-phenyloxirane. Nucleophilic attack of the alcoholate at carbon dioxide leads to the linear carbonate which is transformed into the product by intramolecular substitution of iodide.

Im Zusammenhang mit der Synthese organischer Verbindungen aus leicht verfügbaren anorganischen Grundstoffen werden gegenwärtig Reaktionen von Kohlendioxid intensiv untersucht. Neben der Harnstoffsynthese, dem Kolbe-Schmitt-Verfahren zur Herstellung von Salicylsäure sowie der Methanolsynthese gehört die Umsetzung von Oxiranen zu 1,3-Dioxolan-2-onen zu den vier wichtigsten großtechnischen Prozessen, in denen Kohlendioxid für organische Synthesen genutzt wird<sup>1)</sup>. Die Verfahren zur Herstellung dieser cyclischen Carbonate bedienen sich der verschiedensten Katalysatoren, allen ist jedoch gemeinsam, daß sie hohen Druck (10–200 at  $\text{CO}_2$ ) und hohe Temperatur (100–200°C) benötigen. Wir berichteten über neue bifunktionelle Katalysatoren, Kombinationen aus Lewisäure und Lewisbase, welche die Synthese cyclischer Carbonate aus monosubstituierten Oxiranen und Kohlendioxid unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, 1 at  $\text{CO}_2$ ) in sehr guten Ausbeuten gestatten<sup>2)</sup>. Als aktivstes Katalysatorsystem erwies sich die Kombination  $\text{ZnCl}_2/(n\text{-Bu})_4\text{NI}$ , wobei nicht das Ammonium-Ion, sondern nur die Anwesenheit des Iodid-Ions für die Katalyse essentiell ist.

Schema 1



Die Umsetzung erfolgt unter Retention am substituierten Kohlenstoffatom, wodurch bei Verwendung chiraler Oxirane die Synthese chiraler 1,3-Dioxolan-2-one möglich wird<sup>2)</sup>. Wir postulierten

einen Reaktionsmechanismus, wonach im ersten Schritt ein elektrophil katalysierter nucleophiler Angriff des Halogenid-Ions am C-2-Atom stattfindet. Das unter Ringöffnung gebildete 2-Halogenalkoholat greift nun seinerseits  $\text{CO}_2$  nucleophil an. Nicht bekannt ist, ob dabei das cyclische Carbonat konzertiert gebildet wird oder ein zunächst gebildetes Alkylcarbonat-Ion durch innere Substitution des Halogenid-Ions zum Produkt reagiert. Zur Klärung dieser Fragen und um weitere experimentelle Hinweise für den vorgeschlagenen Mechanismus zu erhalten, haben wir kinetische Messungen durchgeführt, über die wir im folgenden berichten.

## Ergebnisse und Diskussion

Als Substrat wurde  $\alpha,\beta$ -Epoxystryrol (**1a**) verwendet, da dessen Dampfdruck bei 20–75°C klein ist, so daß sein Anteil am Gasvolumen über der Lösung vernachlässigt werden kann. Dimethylsulfoxid wurde als Lösungsmittel gewählt, da es Substrat, Produkt und Katalysatoren gleichermaßen gut löst und sein Dampfdruck bei 70°C nur 9.3 Torr beträgt<sup>3)</sup>. Das Katalysatorsystem  $\text{ZnCl}_2/(n\text{-Bu})_4\text{NI}$  hatte bei unseren früheren Untersuchungen die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben und wurde daher auch hier verwendet.

Da bekannt ist, daß Epoxide durch Lewisäuren polymerisiert<sup>4)</sup> oder in Ketone und Aldehyde umgelagert<sup>5)</sup> werden, haben wir geprüft, ob diese Reaktionen auch von  $\text{ZnCl}_2/(n\text{-Bu})_4\text{NI}$  katalysiert werden. Gibt man festes wasserfreies Zinkchlorid zu **1a**, findet augenblicklich in einer stark exothermen Reaktion Polymerisation statt. Lediglich in Gegenwart von Iodid-Ionen im Überschuß gegen  $\text{ZnCl}_2$  unterbleibt die Polymerisation, weil vermutlich der durch elektrophilen Angriff der Lewisäure aktivierte Ring schneller mit Iodid reagiert, als mit einem weiteren Epoxidmolekül. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch lassen sich keine Umlagerungs-

produkte nachweisen. Auch mit  $\text{ZnCl}_2/\text{I}^-$  (Molverhältnis 1:1–1:4) und **1a** unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in DMSO bei  $50^\circ\text{C}$  entstehen nach mehreren Stunden keine Nebenprodukte. Ist Zinkchlorid dagegen im Überschuß (4:1) vorhanden, tauchen nach 24 h im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale auf, die von Dimethylsulfid stammen; es ist bekannt, daß  $\text{Et}_2\text{O} - \text{BF}_3$  die Reaktion von Epoxiden mit DMSO zu Dimethylsulfid und  $\alpha$ -Hydroxyacetophenon katalysiert<sup>6,7</sup>.

Die vorliegende Umsetzung ist eine reversible Reaktion, deren Gleichgewicht bei Raumtemperatur nahezu vollständig auf der Seite des cyclischen Carbonats liegt. Die Reversibilität der Reaktion zeigt sich bei der Vakuumdestillation (Sdp.  $60\text{--}90^\circ\text{C}/0.4$  Torr) einer Lösung von **2a** in DMSO bei Anwesenheit katalytischer Mengen von  $\text{ZnCl}_2$  (1 Mol-%) und  $(n\text{-Bu})_4\text{NI}$  (4 Mol-%). Da hier  $\text{CO}_2$  ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird, finden sich in den erhaltenen Fraktionen neben DMSO und kleineren Mengen **2a** überwiegend **1a** sowie Spuren von Phenylacetaldehyd.

Da es sich bei der Umsetzung um eine heterogene Gas-Flüssig-Reaktion handelt, mußte sichergestellt werden, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen im Sättigungsbereich der  $\text{CO}_2$ -Konzentration gemessen wurde. Dies war der Fall, wie anhand von Abb. 1 zu erkennen ist, die den Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme in Abhängigkeit von der Zeit für ein repräsentatives Beispiel wiedergibt. Man erkennt deutlich, daß die Absorptionsgeschwindigkeit des Kohlendioxids wesentlich größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß die Sättigungskonzentration schon nach 2 min erreicht wird.

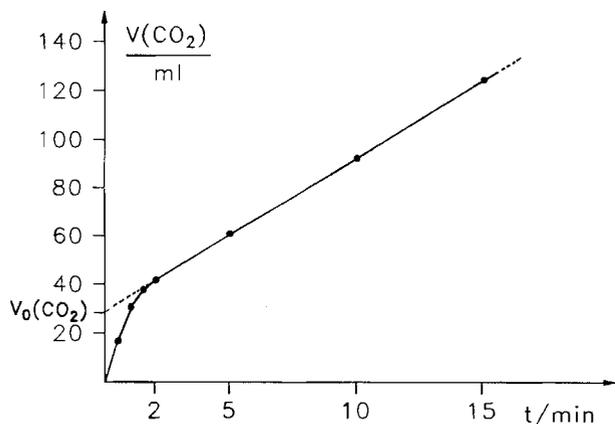


Abb. 1.  $\text{CO}_2$ -Verbrauch als Funktion der Zeit;  $c_0(\mathbf{1a}) = 3.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0(\text{ZnCl}_2) = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0[(n\text{-Bu})_4\text{NI}] = 0.140 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$

Durch quantitative IR-Spektroskopie wurde sichergestellt, daß die Bildung des Carbonats mit der aufgenommenen Menge an Kohlendioxid korreliert. Aus  $n(\text{CO}_2)/\text{l}$  und der Anfangskonzentration  $c_0(\mathbf{1})$  an Epoxid kann die aktuelle Konzentration  $c(\mathbf{1})$  nach Gl. (1) ermittelt werden.

$$c(\mathbf{1}) = c_0(\mathbf{1}) - n(\text{CO}_2)/\text{l} \quad (1)$$

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde die Integralmethode angewandt. Da die Konzentration aller Reaktionspartner außer der des Epoxids wäh-

rend der Umsetzung konstant bleibt, handelt es sich um eine reversible Reaktion pseudoerster Ordnung. Für die Gesamtreaktion (vgl. Schema 1) gilt mit den Konstanten  $k_+$  und  $k_-$  für die Hin- bzw. Rückreaktion<sup>8</sup>

$$c(\mathbf{1}) - c_\infty(\mathbf{1}) = [c_0(\mathbf{1}) - c_\infty(\mathbf{1})] \cdot \exp[-(k_+ \cdot c_0(\text{CO}_2) + k_-)t] \quad (2)$$

$$k_+ \cdot c_0(\text{CO}_2) + k_- = k_{\text{beob.}}$$

wobei  $c_0(\mathbf{1})$  und  $c_\infty(\mathbf{1})$  die Anfangs- bzw. die Gleichgewichtskonzentration an Epoxid darstellen. Durch Auftragung von  $\ln[(c(\mathbf{1}) - c_\infty(\mathbf{1}))]$  gegen  $t$  erhält man eine Gerade, aus deren Steigung sich  $k_{\text{beob.}}$  ergibt. Die Berechnung von  $k_+$  erfolgt über die Gleichgewichtskonstante, die aus  $c_\infty(\mathbf{1})$  und  $c_\infty(\mathbf{2})$  bestimmt wurde (s. Exp. Teil).

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich durch Messung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$ <sup>8</sup> (s. Exp. Teil). Die nach dieser Methode erhaltenen Werte von  $K = (321 \pm 49) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $k_+ = (0.168 \pm 0.007) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $k_- = (0.53 \pm 0.06) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  stimmen gut mit den nach der ersten Methode gemessenen Werten  $K = (325 \pm 45) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $k_+ = (0.176 \pm 0.011) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $k_- = (0.54 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  überein.

Die Reaktionsordnungen der einzelnen Komponenten im System  $\text{ZnCl}_2/(n\text{-Bu})_4\text{NI}/\mathbf{1a}/\text{CO}_2$  in DMSO wurden mit der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von  $\lg r_0$  gegen  $\lg c_0(i)$  kann die Ordnung  $n(i)$  direkt der Steigung der re-

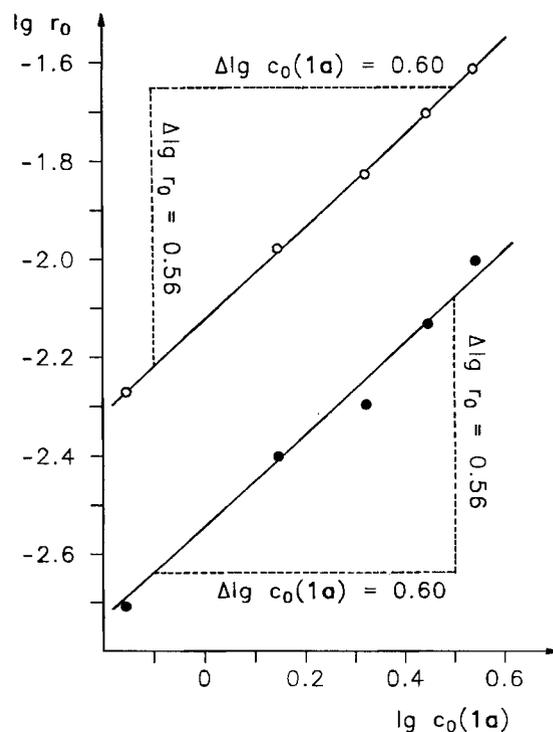
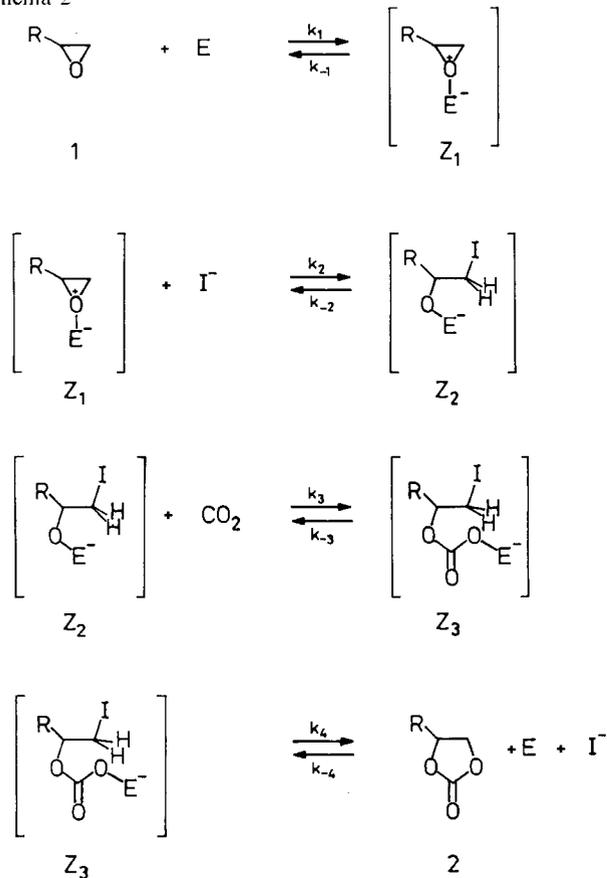


Abb. 2. Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration an **1a**,  $r_0$  in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet$ :  $c_0(\text{CO}_2) = 0.053 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0(\text{ZnCl}_2) = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0(\text{I}^-) = 0.133 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}\circ$ :  $c_0(\text{CO}_2) = 0.044 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0(\text{ZnCl}_2) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0(\text{I}^-) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$

sultierenden Geraden entnommen werden (vgl. Abb. 2). Die so erhaltenen Reaktionsordnungen  $n(i)$  bezüglich der jeweiligen Komponente sind:  $n(\mathbf{1a}) = 0.93$ ;  $n(\text{CO}_2) = 1.05$ ;  $n(\text{ZnCl}_2) = 0.61$ ;  $n[(n\text{-Bu})_4\text{NI}] = 0.84$ .

Zur Diskussion schlagen wir den in Schema 2 zusammengefaßten Reaktionsmechanismus vor.

Schema 2



Unter der Annahme, daß die gebildeten Zwischenstufen ( $\mathbf{Z}_1 - \mathbf{Z}_3$ ) in relativ geringer, zeitlich konstanter Konzentration vorliegen und unter Anwendung des Bodensteinschen Quasistationaritätsprinzips ( $dZ_n/dt = 0$ ) ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit von  $\mathbf{2}$

$$r = \frac{k_4 [K_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c(\text{E}) \cdot c(\text{CO}_2) + k_{-4} \cdot c(\mathbf{2}) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c(\text{E}) \cdot (k_{-2} + k_3 \cdot c(\text{CO}_2))]}{[k_{-2} + k_3 \cdot c(\text{CO}_2)] \cdot \left[ k_{-4} + k_{-3} - \frac{k_{-3} \cdot k_3 \cdot c(\text{CO}_2)}{k_{-2} + k_3 \cdot c(\text{CO}_2)} \right]} - k_{-4} \cdot c(\mathbf{2}) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c(\text{E}) \quad (3)$$

$(K_1 = k_1/k_{-1})$

Das Geschwindigkeitsgesetz läßt sich für zwei Grenzfälle diskutieren.

1.) Die Rückreaktion von  $\mathbf{Z}_2$  verläuft wesentlich schneller als die  $\text{CO}_2$ -Insertion. Mit  $k_{-2} \gg k_3 \cdot c(\text{CO}_2)$  und  $K_2 = k_2/k_{-2}$  gilt dann für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r \approx \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c(\text{E}) \cdot c(\text{CO}_2)}{(k_4 + k_{-3})} - k_{-4} \cdot \left[ 1 - \frac{k_4}{k_4 + k_{-3}} \right] \cdot c(\mathbf{2}) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c(\text{E}) \quad (4)$$

Die Reaktion wird in diesem Fall erster Ordnung bezüglich  $\text{CO}_2$ ,  $\text{I}^-$ , Elektrophil (E) und Epoxid. Der zweite Term des Geschwindigkeitsgesetzes kann bei der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten zur Bestimmung der Reaktionsordnungen vernachlässigt werden, da zum Zeitpunkt  $t = 0$  noch kein Produkt vorliegt.

2.) Die  $\text{CO}_2$ -Insertion verläuft schneller als die Rückreaktion von  $\mathbf{Z}_2$ . Mit  $k_{-2} \ll k_3 \cdot c(\text{CO}_2)$  gilt dann (5).

$$r \approx K_1 \cdot k_2 \cdot c(\mathbf{1}) \cdot c(\text{I}^-) \cdot c(\text{E}) \quad (5)$$

Bei hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen (unter hohem Druck) wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, was sich in den Ergebnissen von Rokicki et al.<sup>9)</sup> bezüglich der Bildung von 4-(Chlormethyl)-1,3-dioxolan-2-on aus  $\text{CO}_2$  und Epichlorhydrin mit dem Katalysatorsystem KI/18-Krone-6 andeutet. Die Autoren formulieren dort einen analogen Reaktionsmechanismus, wobei [18-Krone-6]  $\cdot \text{K}^+$  die Rolle des Elektrophils E einnimmt. Für kleine  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen (bei Normaldruck) wie in den vorliegenden Untersuchungen sollte der erste Fall vorliegen und das Geschwindigkeitsgesetz (4) gültig sein.

Tab. 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{beob}}$  von der Katalysatorzusammensetzung,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $c_0(\mathbf{1a}) = 1.39 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_0(\text{CO}_2) = (0.053 + 0.004) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , Katalysatorverhältnis in Klammern (Mol-% bezogen auf  $\mathbf{1a}$ )

Nr.	Katalysator		$\frac{k_{\text{beob.}}}{10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}}$
1	ZnCl <sub>2</sub> /(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:8)	2.54 ± 0.13
2	ZnBr <sub>2</sub> /(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:8)	2.66 ± 0.14
3	ZnI <sub>2</sub> /(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:8)	3.49 ± 0.11
4	ZnCl <sub>2</sub> /Et <sub>4</sub> NCl	(2:8)	0.56 ± 0.05
5	ZnCl <sub>2</sub> /(n-Bu) <sub>4</sub> NBr	(2:8)	0.99 ± 0.13
6	ZnCl <sub>2</sub> /KI	(2:8)	1.21 ± 0.5
7	Zn(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:12)	1.48 ± 0.19
8	K <sub>2</sub> [Zn(CN) <sub>4</sub> ]/(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:8)	0.07 ± 0.02
9	Zn(CN) <sub>2</sub> <sup>a)</sup> /(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:8)	1.38 ± 0.08
10	[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [ZnI <sub>4</sub> ]/(n-Bu) <sub>4</sub> NI	(2:4)	2.91 ± 0.25
11	[(n-Bu) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [ZnI <sub>4</sub> ]	(2)	2.21 ± 0.15

<sup>a)</sup> Katalysatorlösung wurde durch Auflösen von Zn(CN)<sub>2</sub> in (n-Bu)<sub>4</sub>NI/DMSO bereitet.

Der erste Schritt des vorgestellten Reaktionsmechanismus ist die Aktivierung des Oxiranrings durch Angriff eines Elektrophils E am Sauerstoffatom unter Bildung der kurzlebigen Zwischenstufe  $\mathbf{Z}_1$  (Schema 1). Bei der Frage nach der Natur der elektrophilen Komponente muß die Bildung komplexer Halogenozinkate berücksichtigt werden. So bilden ZnCl<sub>2</sub> und ZnBr<sub>2</sub> in Acetonitril bei Zugabe äquimolarer Mengen Cl<sup>-</sup> bzw. Br<sup>-</sup> quantitativ das entsprechende Trihalogenzinkat ( $K_1 > 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>10)</sup>, die Komplexbildungskonstanten für die zweite Stufe sind  $K_2 = 2188 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $K_2 =$

447 l · mol<sup>-1</sup>. Für das System ZnI<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> betragen die Konstanten 3090.3 l · mol<sup>-1</sup> und etwa 10 l · mol<sup>-1</sup>. Da in unserem Fall meist gemischte Halogenozinkate gebildet werden, sollten die Komplexbildungskonstanten zwischen den beiden Extremfällen ZnCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> und ZnI<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> liegen. [Für die Ausgangskonzentrationen c<sub>0</sub>(ZnCl<sub>2</sub>) = 0.0278 mol · l<sup>-1</sup> und c<sub>0</sub>(Cl<sup>-</sup>) = 0.1112 mol · l<sup>-1</sup> berechnet man für das Gleichgewicht: c(ZnCl<sub>2</sub>) ≈ 0, c([ZnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) = 0.0002 mol · l<sup>-1</sup>, c([ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) = 0.0276 mol · l<sup>-1</sup>, c(Cl<sup>-</sup>) = 0.0559 mol · l<sup>-1</sup>; für c<sub>0</sub>(ZnI<sub>2</sub>) = 0.0278 mol · l<sup>-1</sup> und c<sub>0</sub>(I<sup>-</sup>) = 0.1112 mol · l<sup>-1</sup> ergibt sich: c(ZnI<sub>2</sub>) = 0.0031 mol · l<sup>-1</sup>, c([ZnI<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) = 0.0132 mol · l<sup>-1</sup>, c([ZnI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) = 0.0115 mol · l<sup>-1</sup>, c(I<sup>-</sup>) = 0.0750 mol · l<sup>-1</sup>]. Somit können elektrophile und nucleophile Katalysatorkomponente nicht voneinander isoliert betrachtet werden. Die katalytische Aktivität der Katalysatorkombinationen nimmt in der Reihe ZnCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> < ZnCl<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> < ZnCl<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> < ZnBr<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> < ZnI<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> zu (Tab. 1). Tetraedrisch koordinierte Zinkate katalysieren die Reaktion nicht, die geringe Aktivität des (gut löslichen) K<sub>2</sub>[Zn(CN)<sub>4</sub>] ist auf die Bildung des entsprechenden trisubstituierten Zinkat-Ions zurückzuführen, wobei das Gleichgewicht jedoch im wesentlichen auf der Seite des thermodynamisch stabileren [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ions liegt. Das katalytisch wirksame Elektrophil im System Zn(CN)<sub>2</sub>/n-Bu<sub>4</sub>NI kann nur komplexes Cyano-iodo-zinkat sein, da sich Zn(CN)<sub>2</sub> in DMSO nicht<sup>3)</sup>, wohl aber in einer Lösung von n-Bu<sub>4</sub>NI in DMSO (vgl. Tab. 1, Fußnote a) löst. Durch Komplexbildung wird sowohl die aktive Konzentration an Nucleophil als auch an Elektrophil verringert. Große Komplexbildungskonstanten bedeuten hohen Anteil an katalytisch nicht aktivem [ZnX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und geringer X<sup>-</sup>-Konzentration. Die beiden Extremfälle ZnCl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> und ZnI<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> haben also nicht zufällig die niedrigste bzw. höchste katalytische Aktivität. Die gebrochenen Reaktionsordnungen der Katalysatorkomponenten liegen in der Bildung der komplexen Halogenozinkate begründet. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich ZnCl<sub>2</sub> bzw. I<sup>-</sup> wurde die eingesetzte Menge an Katalysator herangezogen. Da jedoch durch Erhöhung der Zinkchloridkonzentration gleichzeitig die Iodidkonzentration verringert wird, kann bei Auftragung von ln r<sub>0</sub> gegen c<sub>0</sub>(ZnCl<sub>2</sub>) nur eine Ordnung resultieren [n(ZnCl<sub>2</sub>) = 0.61], die kleiner ist als die tatsächliche Reaktionsordnung. Gleiches gilt für das Nucleophil [n(I<sup>-</sup>) = 0.84], da hier bei Zunahme der Iodidkonzentration der Anteil an katalytisch nicht aktivem [ZnX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> zunimmt. Wir postulieren daher, daß, wie für 1 und CO<sub>2</sub>, die Konzentrationen an Elektrophil und Nucleophil erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz eingehen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Iodidkonzentration als auch von der ZnCl<sub>2</sub>-Konzentration stark abhängt, kann ausgeschlossen werden, daß die Ringöffnung des Epoxids allein durch eine der beiden Komponenten katalysiert wird. Die Möglichkeit, daß ZnCl<sub>2</sub> lediglich als Aktivator von CO<sub>2</sub> fungiert, ist sehr unwahrscheinlich, da der Substituenteneinfluß (s. u.) darauf hindeutet, daß eine elektrophile Komponente an der Ringöffnungsreaktion beteiligt ist.

Den zweiten Schritt stellt die reversible nucleophile Ringöffnung des aktivierten Rings unter Bildung eines (2-Halogenalkoxy)halogeno-zinkats Z<sub>2</sub> dar. Rodewald et al.<sup>11)</sup>

hatten gefunden, daß die Nucleophilie der Halogenide in DMSO in der Reihe I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> zunimmt. Bezüglich des Nucleophils nimmt die katalytische Aktivität in unseren Systemen jedoch in der Reihe I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> ab, entsprechend der Zunahme an katalytisch nicht aktivem [ZnX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Damit im Einklang steht, daß die mittlere Bindungsenthalpie der zu lösenden Kohlenstoff-Halogen-Bindung von Chlor zu Iod hin abnimmt. Die erstaunlich geringe Aktivität des Systems KI/ZnCl<sub>2</sub> könnte daher rühren, daß K<sup>+</sup> und I<sup>-</sup> in DMSO teilweise als solvatisiertes Ionenpaar vorliegen, wodurch die Nucleophilie des Iodid-Ions herabgesetzt wird<sup>12)</sup>.

Die Natur des Substituenten im Oxiran hat einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k<sub>+</sub> gegen die polare Substituentenkonstante σ\* gemäß der Taft-Gleichung<sup>13)</sup> zeigt (s. Abb. 3), daß diese nur für sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten erfüllt wird. In diesem Fall ergibt sich ein Reaktionsparameter ρ\* = -0.14, der eine Beschleunigung der Reaktion durch elektronenliefernde Substituenten anzeigt. Das läßt sich damit erklären, daß die Gleichgewichtskonstante K<sub>1</sub> (Schema 2) umso größer werden sollte, je stärker der +I-Effekt der Substituenten am Oxiranring ist. Daß dadurch die Reaktivität von Z<sub>1</sub> gegenüber einem nucleophilen Angriff herabgesetzt wird, kommt in dem kleinen Wert für ρ\* zum Ausdruck. Umso erstaunlicher ist die deutliche Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit im Falle von 2-Isopropoxyloxiran sowie die völlige Unterdrückung der Reaktion im Falle von 2-tert-Butyloxiran. Auch die Tatsache, daß 2,2-disubstituierte Oxirane wie 2,2-Pentamethyloxiran und selbst 2,2-Dimethyloxiran überhaupt nicht reagieren, demonstriert den dominierenden sterischen Einfluß der Substituenten.

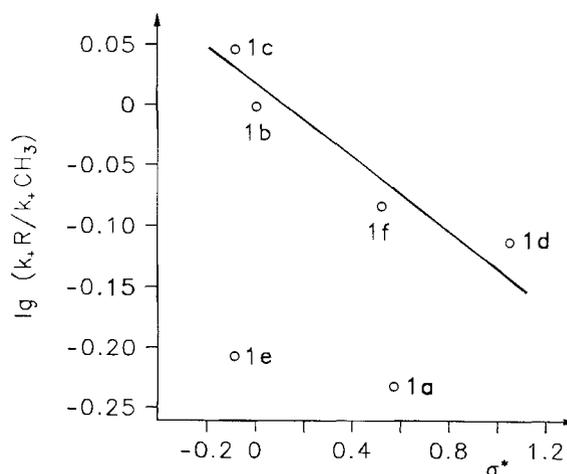
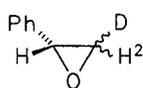


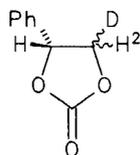
Abb. 3. Änderung der Relativgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der polaren Substituentenkonstante gemäß der Taft-Gleichung; lg(k<sub>+</sub>R/k<sub>+</sub>CH<sub>3</sub>) = ρ\* · σ\*

Die ermittelten Aktivierungsgrößen der Gesamtreaktion ΔH<sup>‡</sup> = (71.4 ± 3.7) kJ · mol<sup>-1</sup> und ΔS<sup>‡</sup> = (-49.2 ± 9.3) J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> stimmen fast mit den von Buddrus<sup>14)</sup> ge-

fundenen Werten [ $\Delta H^\ddagger = (74.5 \pm 2.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = (-41.0 \pm 5.9) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] für die nucleophile Ringöffnung von Epichlorhydrin durch  $\text{Cl}^-$  [aus  $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$ ] überein. Dies deutet darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die nucleophile Ringöffnung ist. Dagegen spricht jedoch die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und der beobachtete Substituenteneffekt, welcher im Einklang mit Lit.<sup>15)</sup> auf eine elektrophil katalysierte, nucleophile Ringöffnung hindeutet. Die Übereinstimmung ist somit zufällig, und die gemessene Aktivierungsenthalpie stellt die Summe der für die Ringöffnung und  $\text{CO}_2$ -Insertion notwendigen Aktivierungsenthalpien dar. Versuche, Zwischenstufen IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachzuweisen, brachten keinen Erfolg. Auch eine Aktivierung von  $\text{CO}_2$  durch das Katalysatorsystem, die durch eine Verschiebung der  $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande ( $\tilde{\nu} = 2340 \text{ cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum von in DMSO gelöstem  $\text{CO}_2$  erkennbar sein sollte, konnte nicht beobachtet werden.



cis/trans-3



cis/trans-4

Nachdem wir schon nachgewiesen hatten<sup>2)</sup>, daß die Umsetzung unter Retention am substituierten C-1-Atom abläuft, war noch der stereochemische Verlauf der Reaktion an C-2 zu untersuchen. Dazu wurde  $[\beta\text{-D}]\text{-}\alpha,\beta\text{-Epoxystryrol}$  (**3**) (*cis*-**3**/*trans*-**3** = 1:9) mit Lösungen von KI (4 Mol-% bezogen auf **3**) oder  $\text{ZnCl}_2/\text{KI}$  (1/4 Mol-%) in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  unter  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  [Bildung von  $[\beta\text{-D}]\text{Styrolcarbonat}$  (**4**) behandelt und die Isomerisierung über die Änderung der Integrale der Ringprotonensignale nach 24 h Reaktionsdauer (Raumtemperatur) im  $^1\text{H}$ -Spektrum beobachtet. Die Reaktion verläuft über ein Iod-Alkoholat-Ion, in dem die Iodmethylgruppe um die C-1–C-2-Bindung frei drehbar sein sollte. Da zur Isomerisierung eine Austauschreaktion von Iodid stattfinden muß<sup>16)</sup>, kann aus dem Isomerisierungsgrad die Lebensdauer der durch die Ringöffnung gebildeten Iodalkoholat-Ionen abgeschätzt werden. **3** isomerisiert in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  nach 24 h Reaktionsdauer nicht, auch Iodid alleine bewirkt keine Isomerisierung, was bedeutet, daß die Rückreaktion der nucleophil katalysierten Ringöffnung wesentlich schneller abläuft als die Iodid-Austauschreaktion. Bei zusätzlicher Anwesenheit von  $\text{ZnCl}_2$  erfolgt Gleichgewichtseinstellung bei einem *cis*:*trans*-Verhältnis von 1:1.2. Das intermediär gebildete Alkoholat wird demnach durch das Elektrophil soweit stabilisiert, daß die Austauschreaktion stattfinden kann. Damit kann ausgeschlossen werden, daß das Katalysatorsystem eine konzertierte Reaktion von **Z<sub>1</sub>** mit  $\text{CO}_2$  ermöglicht. Unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (praktisch vollständige Umsetzung zu **4**) tritt die Carbonatbildung in Konkurrenz zum Iodidaustausch. Die Bildungsgeschwindigkeit des offenkettigen Carbonats liegt in der Größenordnung der Geschwindigkeit für die Iodid-Austauschreaktion (*cis*-**4**:*trans*-**4** = 1:3) und muß daher wesentlich langsamer ver-

laufen als die Rückreaktion der nicht elektrophil katalysierten, nucleophilen Ringöffnung. Somit wird verständlich, daß Iodid zwar die Öffnung des Epoxidrings bewirkt, jedoch die Carbonatbildung nicht katalysiert. Diese tritt erst unter Druck<sup>9)</sup> (entsprechend einer hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentration) oder in Gegenwart des Elektrophils ein.

Im dritten Schritt reagiert das durch die Lewissäure stabilisierte 2-Halogenalkoholat unter Einschub eines Moleküls  $\text{CO}_2$  in die Metall-Sauerstoff-Bindung zum offenkettigen Carbonat **Z<sub>3</sub>**. Dieses ergibt dann im vierten Schritt über eine innere Substitution von Iodid das cyclische Carbonat und die beiden Katalysatorkomponenten. Um experimentelle Hinweise für die Einschubreaktion zu erhalten, versuchten wir, ein Zinkalkoholat zu synthetisieren und dessen Reaktion mit  $\text{CO}_2$  zu testen. Durch Umsetzung von Diethylzink mit einer gut gerührten Suspension von 2-Chlorethanol in *n*-Hexan bei  $-60$  bis  $0^\circ\text{C}$  wurde ein farbloser Niederschlag erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  zeigte nur ein breites Multiplett bei  $\delta = 3.6$  sowie Spuren von nicht vollständig ausgewaschenem 2-Chlorethanol ( $\delta = 5.0$  [s, 1H, OH], 3.8 [s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ]). Die zu niedrigen C,H-Werte der Elementaranalyse deuten darauf hin, daß ein Teil des entstandenen Halogenalkoholats die für Halogenhydrine typische Reaktion zu Ethylenoxid und  $\text{ZnCl}_2$  eingegangen war.

Das in obiger Umsetzung erhaltene Produkt wurde unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in Dioxan suspendiert und gerührt, bis die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme beendet war. Ein IR-Spektrum der jetzt klaren Lösung zeigte die Bildung von Ethylencarbonat ( $\tilde{\nu} = 1800$  und  $1780 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Intensität der Banden verstärkte sich durch Zugabe von  $(n\text{-Bu})_4\text{NI}$  nicht, woraus geschlossen werden kann, daß die Reaktion vollständig abgelaufen war oder Iodid die Insertion nicht beeinflusst. Diese schnelle Reaktion der (2-Halogenalkoxy)zink-Verbindung mit  $\text{CO}_2$  steht im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl})_3$ , welches  $\text{CO}_2$  im Molverhältnis 1:1 addiert, aber erst nach Zugabe einer Lewisbase (z. B.  $\text{PPh}_3$ ) das cyclische Carbonat bildet<sup>17)</sup>.

Versuche zur kinetischen Racemattrennung von Epoxiden durch Einsatz chiraler Lewissäuren (dargestellt z. B. in situ aus Diethylzink und Weinsäureestern) verliefen bislang negativ.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

IR: IMR 25 der Fa. Zeiss. —  $^1\text{H-NMR}$ : JNM-PMX 60 (60 MHz) und JNM GX 270 (270 MHz) der Fa. Jeol (Standard DMSO,  $\delta = 2.5$ ).

Die Epoxide waren käuflich (Reinheitsgrad „zur Synthese“), wurden mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet und anschließend fraktionierend destilliert. Zinkhalogenide und KI hatten den Reinheitsgrad p. a. und wurden bei  $100^\circ\text{C}$  bei 0.1 Torr entwässert.  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  wurden nach Lit.<sup>18)</sup>,  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{ZnI}_4]$  nach Lit.<sup>19)</sup>,  $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  nach Lit.<sup>20)</sup> sowie *trans*-**3** durch Epoxidierung von *trans*- $[\beta\text{-D}]\text{Styrol}$ <sup>21)</sup> dargestellt. Tetrabutylammoniumiodid (puriss.), Tetrabutylammoniumbromid (purum), Tetraethylammoniumchlorid (purum) und Diethylzink in *n*-Hexan waren käuflich und

wurden ohne weitere Reinigung verwendet. CO<sub>2</sub> wurde aus einer Stahlbombe entnommen und über eine mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllte Waschflasche direkt der Versuchsanlage zugeführt.

Um zu prüfen, ob ZnCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> Lewisäure-katalysierte Umlagerungen der Epoxide ebenfalls katalysieren, wurden Lösungen von ZnCl<sub>2</sub> und KI (im Molverhältnis 1:4) sowie **1a** in [D<sub>6</sub>]DMSO unter CO<sub>2</sub>-Gas mehrere Stunden bei 50°C gerührt; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte ausschließlich Signale von cyclischem Carbonat und Epoxid. Lediglich bei der Untersuchung der Reversibilität der Reaktion wurde Phenylacetaldehyd in geringen Mengen gefunden. Zum Nachweis Lewisäure-katalysierter Reaktionen von Epoxiden mit DMSO wurde **1a** in [D<sub>6</sub>]DMSO und auch in nicht deuteriertem DMSO mit ZnCl<sub>2</sub> und Tetrabutylammoniumiodid unter CO<sub>2</sub> umgesetzt, wobei das Katalysator-Verhältnis 4:1, 1:1, 1:2 und 1:4 [ZnCl<sub>2</sub>·(n-Bu)<sub>4</sub>NI] betrug. Nach 24 h wurde von jedem Ansatz ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. In deuteriertem DMSO konnten nur Epoxid und Carbonat nachgewiesen werden. Auch bei den Proben in nichtdeuteriertem DMSO wurden nur Spuren von nicht identifizierten Nebenprodukten gefunden. Ist dagegen ZnCl<sub>2</sub> im Überschuß vorhanden, läßt sich Dimethylsulfid <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (δ = 2.1, s) nachweisen, die Bildung von α-Hydroxyacetophenon ließ sich weder <sup>1</sup>H-NMR- noch IR-spektroskopisch bestätigen.

Für die kinetischen Messungen wurde ein thermostatischer Rührkessel aus Duran-Glas (Gesamtvolumen 40 ml, Reaktionsvolumen 25 ml) verwendet, der mit zwei Strömungsbrechern zur Vermeidung der Trombenbildung in der heftig gerührten Lösung (Magnetrührstäbchen) sowie einem aufgesetzten Tropftrichter (25 ml) versehen war. Die Thermostatisierung (±0.5°C) der Reaktionslösung erfolgte mit einem Tischthermostaten. Mit einer Injektionsspritze wurden über einen mit einem Septum verschlossenen Stutzen Proben entnommen bzw. Lösungen zugegeben. Das CO<sub>2</sub>-Gas wurde über eine Gasbürette (Fassungsvermögen 1100 ml) nach Lit.<sup>22</sup> zugeführt, mit der über einen Kompensationsschreiber (Servogor 311, Fa. BBC Goerz/Metrawatt) eine kontinuierliche Aufzeichnung des CO<sub>2</sub>-Verbrauchs möglich ist.

Da alle Reagenzien bzw. Lösungen stickstoffgesättigt eingesetzt werden, muß das Reaktionsgemisch zu Beginn mit CO<sub>2</sub> gesättigt werden; nach Erreichen der Sättigungskonzentration wird die CO<sub>2</sub>-Aufnahme allein durch den Reaktionsfortschritt bestimmt. Extrapolation der Reaktionskurve auf den Zeitpunkt *t* = 0 liefert den Ordinatenabschnitt *V*<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>), der der Sättigungskonzentration an CO<sub>2</sub> proportional ist (Abb. 1). Um zu überprüfen, ob die CO<sub>2</sub>-Konzentration während der gesamten Reaktionsdauer konstant bleibt, wurde bei 50°C die CO<sub>2</sub>-Sättigungskonzentration für zuvor entgaste Lösungen von 87 mmol **1a** bzw. 87 mmol **2a** in DMSO (ad 15 ml) ermittelt; im ersten Fall war *c*<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>) = 0.078 mol · l<sup>-1</sup>, im zweiten *c*<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>) = 0.076 mol · l<sup>-1</sup>. Beide Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, so daß die Sättigungskonzentration an CO<sub>2</sub> als über die gesamte Reaktionsdauer konstant angesehen werden kann.

Vor jeder Messung wurde die Apparatur 10 min mit getrocknetem CO<sub>2</sub> gespült, anschließend unter weiterem Spülen die Katalysatorlösung (15 ml) im Reaktionsgefäß sowie das Epoxid, pur oder in DMSO gelöst (ad 10 ml), im Tropftrichter vorgelegt. Dann wurde die Apparatur geschlossen und über den Dreiwegehahn mit der Gasbürette verbunden. Nachdem die Katalysatorlösung die Reaktionstemperatur erreicht hatte, wurde das Epoxid über den Tropftrichter zugegeben, der Magnetrührer in Betrieb gesetzt und der Papiervorschub des Kompensationsschreibers gestartet (*t* = 0). Die Sättigungskonzentration *c*<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>) wurde durch Änderung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks variiert. Dazu wurde statt reinem CO<sub>2</sub> ein Gemisch von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> (80–100 Vol.-% CO<sub>2</sub>) verwendet, welches

mit einer Gasmischpumpe (Typ 1M-300/a-F, Fa. H. Wösthoff oHG) aufbereitet wurde.

Die Geschwindigkeitskonstanten *k*<sub>+</sub> und *k*<sub>-</sub> wurden nach beiden beschriebenen Methoden bestimmt, wobei die angegebenen Werte den Mittelwert aus je zwei unabhängigen Messungen darstellen. Die Werte für *k*<sub>beob.</sub> sind die Mittelwerte aus drei unabhängigen Messungen nach der Integralmethode. Bei Messungen nach letzterer Methode wurden mindestens vier, bei der Bestimmung der Werte für *c*<sub>∞</sub>(**1a**) und *c*<sub>∞</sub>(**2a**), welche zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten *K* benötigt werden, sieben Halbwertszeiten abgewartet.

Die Gleichgewichtskonstante *K* läßt sich aus *c*<sub>∞</sub>(**1**) und *c*<sub>∞</sub>(**2**) nach (6) bestimmen.

$$\frac{k_+}{k_-} = K = \frac{c_\infty(\mathbf{2})}{c_\infty(\mathbf{1}) \cdot c_0(\text{CO}_2)} = \frac{c_0(\mathbf{1}) - c_\infty(\mathbf{1})}{c_\infty(\mathbf{1}) \cdot c_0(\text{CO}_2)} \quad (6)$$

Damit ist nun die Berechnung von *k*<sub>+</sub> aus *k*<sub>beob.</sub> nach (7) möglich.

$$k_+ = \frac{k_+ \cdot c_0(\text{CO}_2) + k_-}{1/K + c_0(\text{CO}_2)} = \frac{k_{\text{beob.}}}{1/K + c_0(\text{CO}_2)} \quad (7)$$

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ist gleich der Steigung der Konzentrations-Zeit-Kurve (Abb. 4) im Punkt *t* = 0; ihr Schnittpunkt mit der Zeitachse sei *t*<sub>1</sub>, dann gilt für *r*<sub>0</sub>

$$-[\text{dc}(\mathbf{1})/\text{dt}]_{t=0} = r_0 = c_0(\mathbf{1})/t_1 = k_+ \cdot c_0(\text{CO}_2) \cdot c_0(\mathbf{1}) \quad (8)$$

$$\text{und somit } k_+ = \frac{1}{t_1 \cdot c_0(\text{CO}_2)}$$

Weiter sei der Wert des auf die Zeitachse projizierten Schnittpunkts der Anfangssteigung mit der Steigung für (*t* = ∞) gleich *t*<sub>2</sub>, dann gilt (9).

$$r_0 = [c_0(\mathbf{1}) - c_\infty(\mathbf{1})]/t_2 = [k_+ \cdot c_0(\text{CO}_2) + k_-][c_0(\mathbf{1}) - c_\infty(\mathbf{1})] \quad (9)$$

Daraus folgt 1/*t*<sub>2</sub> = *k*<sub>+</sub> · *c*<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>) + *k*<sub>-</sub>. Damit kann *K* aus Gl. (7) ermittelt werden.

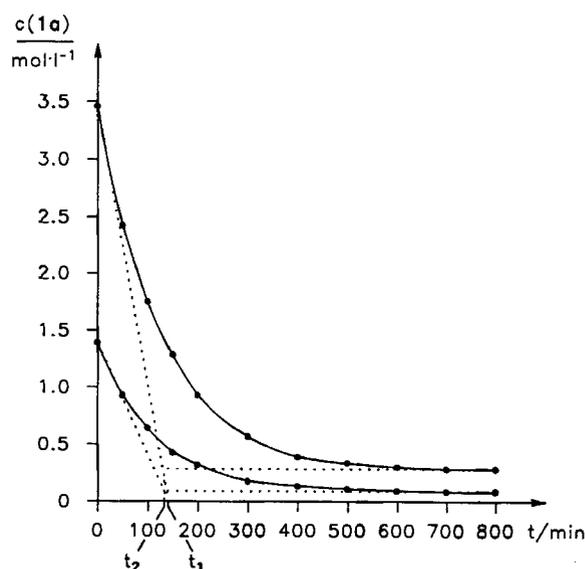
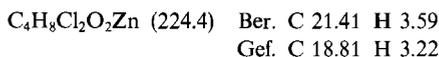


Abb. 4. Zur Bestimmung von *k*<sub>+</sub> und *K* nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten, *c*<sub>0</sub>(ZnCl<sub>2</sub>) = 0.050 mol · l<sup>-1</sup>, *c*<sub>0</sub>(I<sup>-</sup>) = 0.200 mol · l<sup>-1</sup>, *c*<sub>0</sub>(CO<sub>2</sub>) = 0.044 mol · l<sup>-1</sup>, *T* = 60°C

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Hinreaktion wurde  $k_+$  für 50, 54, 55, 59, 60, 64, 65, 70 und 75°C ermittelt. In einem Arrheniusdiagramm  $\ln k_+ = f(1/T)$  wurde die Steigung der Geraden zur Berechnung von  $\Delta H^*$  und der Abszissenabschnitt zur Berechnung von  $\Delta S^*$  ermittelt (Regressionskoeffizient  $r = 0.996$ ).

*Versuche zur Darstellung von „Zn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>“:* Die Apparatur, bestehend aus einem 250-ml-Rundkolben mit Hg-Überdruckventil und Tropftrichter, wurde zweimal i. Vak. ausgeheizt und mit trockenem N<sub>2</sub> gespült. Dann wurden 6.75 ml (0.095 mol) 2-Chlor-ethanol mit 50 ml *n*-Hexan im Kolben sowie 5.6 g (0.045 mol) Diethylzink in 50 ml *n*-Hexan im Tropftrichter vorgelegt, und der Kolben wurde auf -60°C (MeOH/CO<sub>2</sub>) gekühlt. Unter kräftigem Rühren (Emulsion, da 2-Chlorethanol in *n*-Hexan unlöslich ist) wurde langsam die ZnEt<sub>2</sub>-Lösung zugetropft (2 h). Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 0°C abfiltriert, dreimal mit 25 ml Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1.5, v/v) ausgewaschen und kurz i. Vak. getrocknet wurde.



*Umsetzung von „Zn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>“ mit CO<sub>2</sub>:* Unter Spülen mit CO<sub>2</sub> wurden 1 g des oben beschriebenen Produkts [= 4.5 mmol „Zn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>“] im Reaktionsgefäß und 10 ml mit CO<sub>2</sub> gesättigtes Dioxan im Tropftrichter vorgelegt. Die Apparatur wurde geschlossen und mit der Gasbürette verbunden. Unter kräftigem Rühren wurde das Dioxan zugegeben und die CO<sub>2</sub>-Aufnahme mit dem Kompensationsschreiber registriert. Innerhalb 5 min wurden 146 ml (6.0 mmol) CO<sub>2</sub> aufgenommen. Die Menge des aufgenommenen CO<sub>2</sub> kann nicht in Beziehung zur eingesetzten Menge an Zinkalkoholat gebracht werden, da dieses nicht analysenrein erhalten werden konnte. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte zwei intensive Banden bei  $\tilde{\nu} = 1800$  und  $1780 \text{ cm}^{-1}$  (Ethylencarbonat). Durch das Septum wurden 1 mmol (*n*-Bu)<sub>4</sub>NI in 2 ml DMSO zugegeben. Nach 5 min sowie nach 3 h wurde ein IR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Lage und Intensität der Banden hatten sich in beiden Fällen nicht verändert.

## CAS-Registry-Nummern

**1a:** 96-09-3 / **1b:** 75-56-9 / **1c:** 2984-50-1 / **1d:** 106-89-8 / **1e:** 1438-14-8 / **1f:** 4016-14-2 / CO<sub>2</sub>: 124-38-9 / ZnCl<sub>2</sub>: 7646-85-7 / ZnBr<sub>2</sub>: 7699-45-8 / ZnI<sub>2</sub>: 10139-47-6 / Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 54010-75-2 / K<sub>2</sub>[Zn(CN)<sub>4</sub>]: 14244-62-3 / Zn(CN)<sub>2</sub>: 557-21-1 / (Bu<sub>4</sub>N)(ZnI<sub>4</sub>): 21790-95-4 / Bu<sub>4</sub>NI: 311-28-4 / Et<sub>4</sub>NCl: 56-34-8 / Bu<sub>4</sub>NBr: 1643-19-2 / KI: 7681-11-0

- 1) <sup>1a)</sup> A. Behr, *Chem. Ing. Tech.* **5** (1985) 893. — <sup>1b)</sup> A. Behr, *Chem. Eng. Technol.* **1** (1987) 16.
- 2) H. Kisch, R. Millini, I. J. Wang, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1090.
- 3) W. L. Reynolds, *Prog. Inorg. Chem.* **12** (1970) 1.
- 4) K. H. Meyer, *High Polymers*, Bd. IV, S. 195, Interscience Publishers Inc., New York 1942.
- 5) R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* **59** (1959) 737.
- 6) T. Cohen, T. Tsuji, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1681.
- 7) M. A. Khuddus, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8389.
- 8) R. Schmid, V. N. Sapunov, *Non-Formal Kinetics*, 1. Aufl., S. 21, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- 9) G. Rokicki, W. Kuran, B. Pogorzelska-Marciniak, *Monatsh. Chem.* **105** (1984) 205.
- 10) D. P. Graddon, C. S. Khoo, *Polyhedron* **7** (1988) 2129.
- 11) R. F. Rodewald, K. Mahendran, J. C. Bear, R. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3703.
- 12) S. Winstein, L. G. Savedoff, S. Smith, I. D. R. Steven, J. S. Call, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 24.
- 13) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 4231.
- 14) J. Buddrus, W. Kimpenhaus, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1648.
- 15) <sup>15a)</sup> J. K. Addy, R. E. Parker, *J. Chem. Soc.* **1965**, 644. — <sup>15b)</sup> R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* **59** (1959) 737.
- 16) A. J. Parker, *J. Chem. Soc.* **1961** 1328; für den Austausch von I<sup>-</sup> in CH<sub>3</sub>I gegen radioaktives <sup>128</sup>I<sup>-</sup> in Aceton ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_2 = 8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .
- 17) M. Ratzenhofer, H. Kisch, *Angew. Chem.* **92** (1980) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 317.
- 18) G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, 2. Aufl., S. 952, Verlag F. Enke, Stuttgart 1962.
- 19) C. Furlani, A. Furlani, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1961**, 51.
- 20) E. J. Corey, K. Shimoji, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 169.
- 21) T. Yoshino, Y. Manabe, Y. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4670.
- 22) B. Bogdanović, B. Spliethoff, *Chem.-Ing.-Tech.* **55** (1983) 156. [239/89]

## Notizen / Notes

## Gold(I) Complexes of Primary Phosphanes: Pair Formation through Au...Au Interactions

Hubert Schmidbaur\*, Gabriele Weidenhiller, Oliver Steigelmann, and Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Received October 5, 1989

**Key Words:** Phosphanes, primary / Gold complexes / Gold—gold interactions(CO)AuCl reacts with (2,4,6-trialkylphenyl)phosphanes **1a–d** (alkyl = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu) to give the 1:1 complexes **2a–d**.The crystal structure of **2d** shows pairs of molecules with Au...Au contacts of 3.440(1) Å.

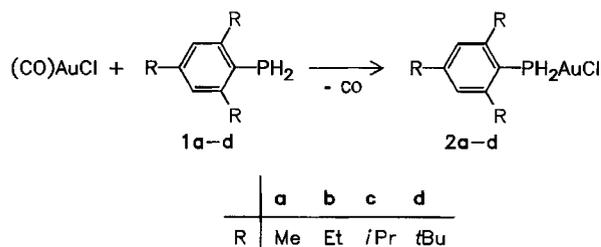
Tertiary phosphanes R<sub>3</sub>P are among the favourite ligands in the coordination chemistry of gold. In fact, much of the progress in gold chemistry in recent years is associated with the use of phosphanes as stabilizing auxiliary ligands<sup>1</sup>. In this context it is most surprising that secondary phosphanes R<sub>2</sub>PH have appeared on the scene rather late<sup>2,3</sup>, and that primary phosphanes RPH<sub>2</sub> have never been probed at all as ligands to gold. Gold(I) complexes of phosphane PH<sub>3</sub> are very unstable and have not been fully characterized<sup>4</sup>.

Intriguing observations in the chemistry of polyaurated species with nitrogen<sup>5</sup> and carbon<sup>6–8</sup> as the cluster centers have aroused our interest in complexes of secondary and primary phosphanes, as it appeared that such coordination compounds should be suitable precursors for polyaurated phosphorus compounds.

## Results and Discussion

Initial experiments have shown that primary phosphanes with small substituents R as ligands to gold are of very limited stability. Bulky 2,4,6-trialkylphenyl substituents were chosen in all further studies. These ligands are available by literature methods<sup>9–11</sup> except for (2,4,6-triethylphenyl)phosphane, which was obtained starting from 1-bromo-2,4,6-triethylbenzene with the sequence of reagents Mg, ClP(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, HCl, and LiAlH<sub>4</sub>.

In the reactions of (2,4,6-trialkylphenyl)phosphanes **1a–d** with carbonylchlorogold(I) in diethyl ether in an atmosphere of carbon monoxide at –20 °C (–50 °C for **1a**) evolution of CO was observed, and colourless crystalline 1:1 complexes RPH<sub>2</sub> · AuCl (**2a–d**) are precipitated by the addition of pentane and isolated in an analytically pure form. An excess of ligand **1** in the reaction mixture does not lead to complexes with a higher 1:Au ratio.



The stability of the products depends markedly on the bulkiness of the ligand. While the mesitylphosphane complex **2a** decomposes at temperatures as low as –20 °C both in solution and in the solid state, the triethyl-, triisopropyl- and tri-*tert*-butylphenylphosphane complexes **2b–d** are stable at ambient temperature.

The complexes are most easily characterized by their NMR spectra. The large triplet splitting of the <sup>31</sup>P resonances and the corresponding doublet splitting of the <sup>1</sup>H(P) resonances are direct proof for the conservation of the primary phosphane component in the complexes. As expected, the <sup>1</sup>J(PH) couplings are much larger in the complexes than in the free ligand, with a scalar increase of as much as 100%. δ(<sup>31</sup>P) Values show a large downfield shift of ca. 70 ppm for 1/2. Weak ν(PH<sub>2</sub>) IR absorptions have been observed for **2b–d** at 2369, 2382, and 2368 cm<sup>–1</sup>, respectively, δ(PH<sub>2</sub>) bands at 1055 (**2b**) and 1097 (**2d**), and ω(PH<sub>2</sub>) bands at 956, 940, and 934 cm<sup>–1</sup> (**2b–d**), in accordance with the rather limited literature data<sup>12</sup>. Reference values for **1d** are ν(PH<sub>2</sub>), 2284, m, and δ(PH<sub>2</sub>) 1107 cm<sup>–1</sup>, m.

Crystal Structure of Complex **2d**

The molecular structure of **2d** has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The monoclinic unit cell (space group P2<sub>1</sub>/n, Z = 4) contains pairs of the **2d** molecules with a center of symmetry halfway on the line connecting the two gold atoms (Figure 1). The individual molecule has no crystallographic symmetry, but its conformation closely approaches mirror symmetry. The de-

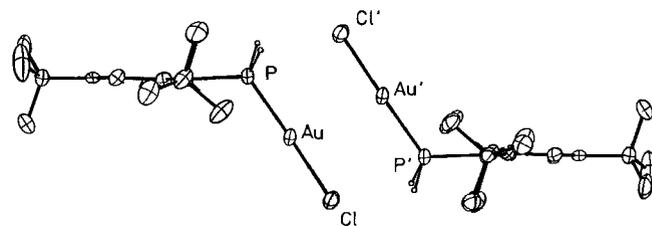


Figure 1. Pairs of molecules of [2,4,6-(*t*Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>]AuCl (**2d**) in the crystal. [ORTEP, 50% probability level; only the hydrogen atoms attached to the phosphorus atoms are shown (arbitrary radii).] Intermolecular distances [Å]: Au...Au' 3.440(1); Cl...P' 3.525(3) Å. The center of the line connecting the gold atoms is a crystallographic center of inversion

viation is largely due to the rotation of the *tert*-butyl group in the 4-position of the benzene ring (C231–C233) (Figure 2). The molecular geometry shows no major differences from standard parameters for the distances Au–Cl, Au–P, P–C, and C–C (Table 1), or for the C1–Au–P angle [177.6(1)].

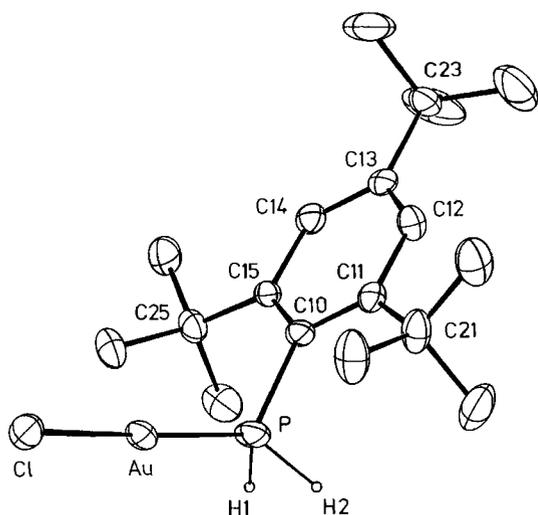


Figure 2. Molecular structure of [2,4,6-(*t*Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>]AuCl (**2d**) with atomic numbering. [ORTEP, 50% probability level; only the hydrogen atoms attached to the phosphorus atoms are shown (arbitrary radii).] For selected bond distances and angles see Table 1

The formation of molecular twins merits some comment, however. The head-to-tail pairing of the P–Au–Cl groups results in the sub-van-der-Waals distance Au...Au' of 3.440 Å. The only other intermolecular contacts are between the chlorine atoms and the PH<sub>2</sub> groups, reminiscent of other very weak hydrogen-bonding typical for heavier elements. A review of the structural chemistry of gold<sup>13</sup> shows intermolecular Au...Au contacts of 2.9–3.5 Å to be the rule rather than the exception, unless steric crowding is preventing a close approach of the molecules. For mononuclear complexes with tertiary phosphanes the latter is generally the case<sup>14</sup>, and it is therefore only with secondary<sup>4</sup>) and primary phosphanes that the phenomenon becomes also noticeable for phosphane complexes.

Table 1. Selected bond distances [Å] and angles [°] in complex **2d**

Au–C1	2.289(1)	Au...Au'	3.440(1)
Au–P	2.242(2)	C1...P'	3.525(3)
P–C10	1.835(5)		
P1–H1	1.368	P–Au...Au'–P'	180.0
P1–H2	1.350	C1–Au...Au'–C1'	180.0
P–Au–C1	177.6(1)		

It should be pointed out that for analogous compounds of the lighter coinage metals (Cu and Ag), by contrast, intermolecular contacts metal-to-halogen rather than metal-to-metal are the dominating structural features. The title compounds therefore provide further evidence for the structure-determining power of Au...Au contacts in gold chemistry due to relativistic effects<sup>15</sup>.

This work had been supported by the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Leibniz-Programm), by the *Fonds der Chemischen Industrie* as well as by the *Hoechst AG*. We thank the *Degussa AG* and the *W. C. Heraeus GmbH* for the donation of chemicals.

## Experimental

*Dichloro(2,4,6-triethylphenyl)phosphane*: A Grignard reagent is prepared from 1-bromo-2,4,6-triethylbenzene (46.9 g, 0.19 mol) and magnesium turnings (5.7 g, 0.24 mol) in 250 ml of diethyl ether. The reaction mixture is filtered through glass wool, cooled to –20°C and added slowly with stirring to a solution of chlorobis(diethylamino)phosphane (42.8 g, 0.20 mol) in 150 ml of the same solvent. The mixture is allowed to warm to room temp. and filtered. Solvent and excess reagents are removed by distillation. The residue [37 g of crude 2,4,6-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>P(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] is dissolved in 300 ml of pentane and 20 ml of dichloromethane and the solution cooled to –35°C. A stream of dry HCl is passed through this solution until the precipitate is observed to form bigger lumps. The excess of the HCl gas is driven out by a stream of dry nitrogen, the mixture is filtered, and the solids are washed with pentane. Fractional distillation of the combined organic phases yields 13.9 g (28%) of 2,4,6-Et<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>, b. p. 106°C/0.5 Torr.

(2,4,6-Triethylphenyl)phosphane (**1b**): 13.9 g (52.8 mmol) of the precursor in 100 ml of diethyl ether is treated slowly at –20°C with LiAlH<sub>4</sub> (1.67 g, 44 mmol). The resulting mixture is warmed to room temp. and finally to reflux for 45 min. After cooling, 4 ml of water is added, the mixture is filtered, the ether removed from the filtrate in vacuo, and the residue distilled to give 7.8 g (75%) of **1b**, b. p. 96°C/1.5 Torr. –<sup>31</sup>P NMR (no solvent): δ = –158.4 [t, *J*(PH) = 202 Hz. –<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.05 [d, *J*(PH) = 202.0 Hz, PH<sub>2</sub>], 1.54 (m), 2.85 and 3.05 (q each, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 7.19 [d, *J*(PH) = 1.8 Hz, CH].

*General Procedure for the Preparation of Complexes Chloro[(2,4,6-trimethylphenyl)phosphane]gold(I) (2a), Chloro[(2,4,6-triethylphenyl)phosphane]gold(I) (2d), Chloro[(2,4,6-triisopropylphenyl)phosphane]gold(I) (2c), and Chloro[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphane]gold(I) (2d)*: A suspension of 2–4 mmol of (CO)AuCl in 20 ml of Et<sub>2</sub>O was treated in a CO atmosphere at –25°C (–50°C for **1a**) with 1 equivalent of the primary phosphane **1a**<sup>9</sup>, **1b** (above), **1c**<sup>10</sup>, or **1d**<sup>11</sup>) in 20 ml of Et<sub>2</sub>O. CO gas evolved, and a precipitate formed on addition of pentane. The product was filtered, washed with pentane, and dried in vacuo. Et<sub>2</sub>O or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane mixtures may be used for recrystallisation. Details of the preparations are as follows:

**2a**: 0.84 g of (CO)AuCl (3.23 mmol), 0.87 g of **1a** (5.72 mmol, 75% excess), –50°C; yield 62%, dec. at –20°C. – **2b**: 0.69 g of (CO)AuCl (2.65 mmol), 0.77 g of **1b** (3.96 mmol, 50% excess), –20°C; yield 66%, dec. 84–85°C. – **2c**: 0.61 g of (CO)AuCl (2.34 mmol), 0.71 g of **1c** (3.00 mmol, 28% excess), –25°C; yield 26%, dec. 135–137°C. – **2d**: 0.89 g of (CO)AuCl (3.42 mmol), 1.67 g of **1d** (6.00 mmol, 70% excess), –25°C; yield 61%, dec. 138°C.

<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), **2a**: δ = –89.6 [t, *J*(PH) = 404 Hz]. – **2b**: –88.2 (404 Hz). – **2c**: –88.9 (408 Hz). – **2d**: –69.1 (401 Hz). –<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), **2a**: δ = 4.72 [d, *J*(PH) = 405.2 Hz, PH<sub>2</sub>]. – **2b**: 5.55 (411.1 Hz). – **2c**: 5.72 (410.7 Hz). – **2d**: 5.57 (401.9 Hz). – Resonances of the trialkylaryl substituents are as expected.

Elemental Analyses:

<b>2a</b> C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> AuCIP (384.6)	Decomposition
<b>2b</b> C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> AuCIP (426.7)	Calcd. C 33.78 H 4.49 Cl 8.31 Found C 33.69 H 4.44 Cl 8.14
<b>2c</b> C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> AuCIP (468.8)	Calcd. C 38.43 H 5.38 Cl 7.57 Found C 36.76 H 5.35 Cl 6.85
<b>2d</b> C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> AuCIP (510.8)	Calcd. C 42.32 H 6.12 Cl 6.94 Found C 42.06 H 6.14 Cl 7.19

*Crystal Structure Determination*: **2d**: C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>AuCIP, *M*<sub>r</sub> = 510.842, monoclinic, space group *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* (No. 14), *a* = 9.020(1), *b* =

24.284(2),  $c = 9.282(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.13(1)^\circ$ ;  $V = 1980.0 \text{ \AA}^3$ ,  $d_{\text{calcd.}} = 1.713 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 76.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1000$ ,  $T = -50^\circ\text{C}$ . Syntex P2<sub>1</sub> diffractometer, Mo-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , graphite monochromator. — A suitable crystal was sealed into a glass capillary under argon. 4223 reflections were measured and corrected for Lp and absorption effects (rel. transmission 0.60 to 1.00); 3845 unique structure factors, 3343 “observed” reflections with  $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ . The structure was solved by Patterson methods (SHELXS-86, MS-DOS version) and completed by difference Fourier syntheses. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. In the final refinement the hydrogen atoms (16 found including the PH hydrogens, 15 calculated at idealized positions) were included with fixed  $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ .  $R (R_w) = 0.031 (0.036)$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ , SHELX-76 for 190 refined parameters [ $\Delta\rho_{\text{min}} (\text{max/min}) = +0.97/-1.15 \text{ e \AA}^{-3}$  at Au]. The fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are presented in Table 2. Further crystal structure data may be obtained from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, on quoting the depository number CSD-54167, the names of the authors, and the literature citation.

Table 2. Fractional atomic coordinates and equivalent displacement parameters in complex 2d

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U (eq.)
AU	0.09402(3)	0.06118(1)	0.49247(2)	0.022
P	0.2940(2)	0.04790(6)	0.6826(2)	0.027
CL	-0.1053(2)	0.07793(6)	0.2959(2)	0.028
C10	0.3984(6)	0.1053(2)	0.7878(5)	0.019
C11	0.5246(6)	0.1295(2)	0.7438(5)	0.021
C12	0.6032(6)	0.1713(2)	0.8351(6)	0.024
C13	0.5653(6)	0.1896(2)	0.9643(5)	0.025
C14	0.4415(6)	0.1649(2)	1.0018(6)	0.025
C15	0.3525(7)	0.1235(2)	0.9160(6)	0.025
C21	0.5898(7)	0.1132(2)	0.6092(6)	0.026
C211	0.4715(7)	0.1087(3)	0.4636(6)	0.036
C212	0.6826(8)	0.0598(3)	0.6434(7)	0.043
C213	0.7052(8)	0.1568(3)	0.5800(6)	0.037
C23	0.6557(7)	0.2354(2)	1.0553(6)	0.027
C231	0.6093(9)	0.2894(3)	0.9792(8)	0.058
C232	0.8259(9)	0.2274(3)	1.071(1)	0.061
C233	0.632(1)	0.2378(4)	1.2108(9)	0.038
C25	0.2187(7)	0.1020(3)	0.9808(6)	0.027
C251	0.1764(8)	0.1426(3)	1.0951(7)	0.035
C252	0.0690(8)	0.0948(3)	0.8652(7)	0.040
C253	0.266(1)	0.0481(3)	1.0662(8)	0.041

- <sup>1)</sup> R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam 1978; H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **88** (1976) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 728; H. Schmidbaur, *Organogold Compounds in Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag 1980.
- <sup>2)</sup> H. Schmidbaur, A. A. M. Aly, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 23.
- <sup>3)</sup> R. G. Pritchard, D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, B. Beagley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 371; D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. Fields, *Hyperfine Interactions* **40** (1988) 327; D. B. Dyson, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. Fields, B. Beagley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 907.
- <sup>4)</sup> H. Schmidbaur, unpublished experiments.
- <sup>5)</sup> E. G. Perevalova, E. I. Smyslova, V. P. Dyadchenko, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.* **7** (1980) 1455; Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **277** (1964) 143.
- <sup>6)</sup> H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 419; F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **100** (1988) 1600; **27** (1988) 1542; F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *ibid.* **100** (1988) 1602; **27** (1988) 1544; F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, *ibid.* **101** (1989) 464; **28** (1989) 463.
- <sup>7)</sup> A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova, *J. Organomet. Chem.* **65** (1974) 131.
- <sup>8)</sup> J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, P. J. Jones, K. Meyer-Bäse, C. F. Erdbrügger, *Organometallics* **7** (1988) 997.
- <sup>9)</sup> G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 42.
- <sup>10)</sup> P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **121** (1988) 871.
- <sup>11)</sup> K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75.
- <sup>12)</sup> G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, p. 121 ff, J. Wiley & Sons, Chichester 1980.
- <sup>13)</sup> P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 102 and 159; **16** (1983) 114; **19** (1986) 46.
- <sup>14)</sup> S. Ahrland, K. Dreisch, B. Norén, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **41** (1987) 173.
- <sup>15)</sup> N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1989) 1357.

[323/89]

# Ungewöhnliche Reaktion eines Diazaphosphetidinthions mit Trimethylsilylazid

Matthias Gruber und Reinhard Schmutzler\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 10. Oktober 1989

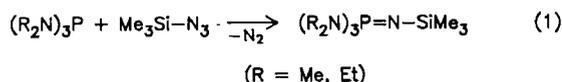
**Key Words:** Diazaphosphetidinthione / Trimethylsilyl azide / Migration, methyl group, trimethylsilyl group

## Unusual Reaction of a Diazaphosphetidinthione with Trimethylsilyl Azide

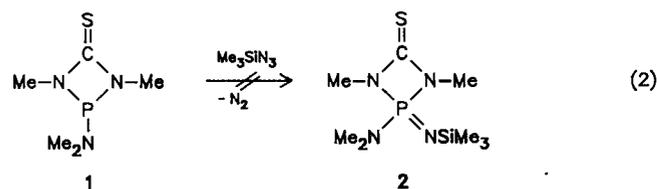
2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphetidine-4-thione (**1**) and trimethylsilyl azide do not react with formation of the expected phosphane imine **2**. Instead, (a) addition of trimethylsilyl azide to the  $\text{>C}=\text{S}$  group of **1**, (b) sulfurization of the phosphorus atom of **1** and formation of the racemic thio-

phosphoryl compound **3** (as a result of intramolecular methyl/trimethylsilyl migration) take place. For **3** two pairs of diastereomers are discussed, which have been studied by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy, and through a  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR correlation.

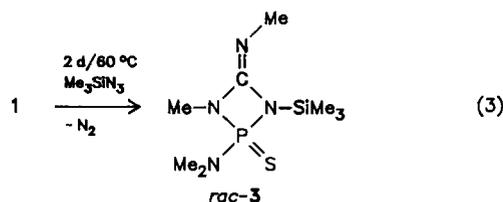
Die Staudinger-Reaktion von Phosphor(III)-Verbindungen mit Trimethylsilylazid ist wohlbekannt<sup>1,2</sup>. So ergibt z. B. die Reaktion von Tris(dimethylamino)phosphan<sup>3,4</sup> oder Tris(diethylamino)phosphan<sup>5</sup> mit Trimethylsilylazid die erwarteten Phosphanimine  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  entsprechend Gl. (1).



Die Umsetzung des Diazaphosphetidinthions **1** mit Trimethylsilylazid sollte entsprechend Gl. (2) zum Phosphanimin **2** führen.

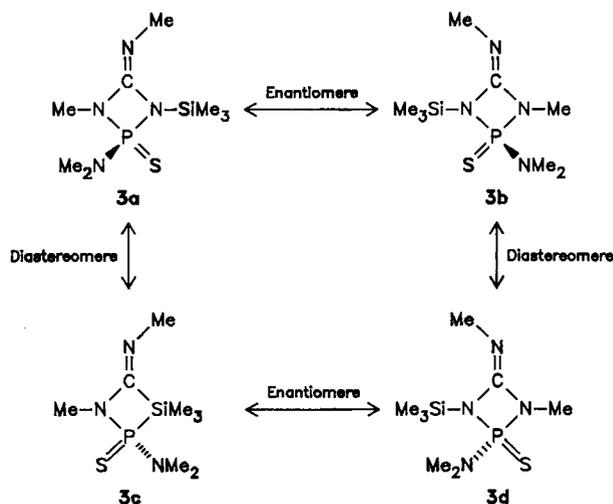


Die Bildung eines Phosphanimins im Sinne von Gl. (2) wurde jedoch nicht beobachtet. Nach 24stdg. Rühren der in Toluol gelösten Reaktanden bei Raumtemperatur wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet. Nach Erwärmung auf  $60^\circ\text{C}$  und 48stdg. Rühren enthält das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lediglich zwei Singulets bei  $\delta(^{31}\text{P})$  69.9 und 68.0 im Integrationsverhältnis 1:1. Durch Destillation bei  $73^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr konnte eine klare Flüssigkeit erhalten werden, die aus der racemischen Verbindung **3** bestand [Gl. (3) und Schema 1].



Es ist bekannt, daß Ketone mit Trimethylsilylazid in einer Additionsreaktion unter Einführung einer Azido-Gruppe reagieren<sup>6</sup>.

Schema 1

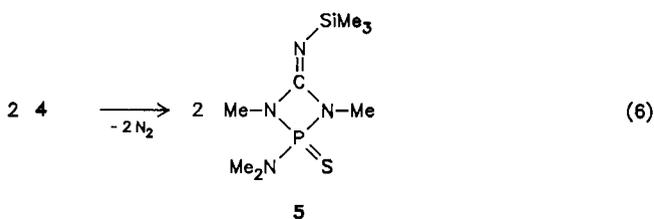
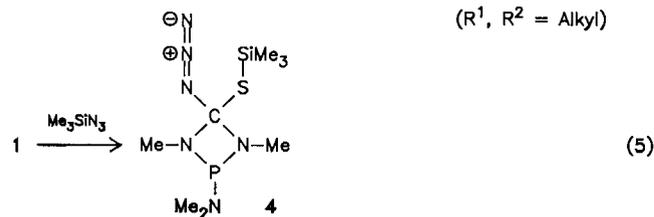
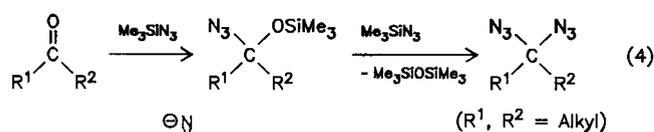


Unter Bildung von Hexamethyldisiloxan kann bei der Reaktion mit weiterem Trimethylsilylazid eine zweite Azid-Gruppe eintreten [Gl. (4)].

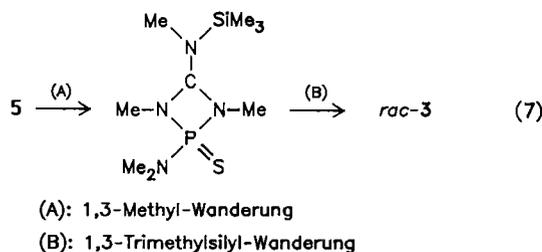
Möglicherweise wird das Kohlenstoffatom der  $\text{>C}=\text{S}$ -Gruppe in **1** in einem ersten Schritt von Trimethylsilylazid nucleophil angegriffen und es kommt entsprechend Gl. (5) zur Bildung des Monoazids **4**.

Zwei Moleküle der gebildeten Monoazidverbindung **4** könnten intermolekular miteinander reagieren. Die im Monoazid **4** [Gl. (5)] schon labilisierte S-C-Einfachbindung könnte das Phosphoratom eines zweiten Moleküls nucleophil angreifen. Dadurch würde die Wanderung der Trimethylsilylgruppe zum (vermutlich direkt am C-Atom gebundenen) Stickstoffatom der Azid-Einheit erleichtert. Unter Freisetzung von molekularem Stickstoff könnte sich **5** bilden [Gl. (6)].

In einer anschließenden 1,3-Verschiebung einer Methylgruppe des Ringsystems zum Iminostickstoffatom und der Trimethylsilylgruppe zu einem der Ringstickstoffatome kann es zur Bildung von vier Stereoisomeren kommen, wobei zwei Diastereomerenpaare auftreten [Schema 1 und Gl. (7)]. Triebkraft der Reaktion ist vermutlich die Begünstigung der  $\text{C}=\text{NMe}$ - gegenüber einer  $\text{C}=\text{N}$ -



SiMe<sub>3</sub>-Gruppierung, da die C=N-Doppelbindung auf Grund einer p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Wechselwirkung des Siliciumatoms zum Stickstoffatom möglicherweise etwas geschwächt wird.



Zu den bekanntesten 1,3-Kohlenstoffwanderungen gehört die Cope-Umlagerung. Dabei wandert beispielsweise eine Methylgruppe suprafacial unter Inversion der Konfiguration am Kohlenstoffatom<sup>7)</sup>.

Es ist bekannt, daß Trimethylsilylgruppen von einem Stickstoffatom über ein Kohlenstoffatom zu einem Sauerstoffatom<sup>8,9)</sup> wandern können. Gleiches gilt für die 1,3-Verschiebung einer Trimethylsilylgruppe von einem Stickstoffatom zu einem zweiten Stickstoffatom<sup>10,11)</sup>.

Die Bildung von **3** wird von den IR- und NMR-Daten (Tab. 1) gestützt. Im IR-Spektrum findet man bei  $\tilde{\nu} = 1715 \text{ cm}^{-1}$  eine intensive Bande, die einer C=N-Gruppe zugeordnet werden kann<sup>12)</sup>.

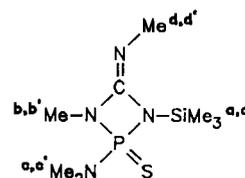
Die beobachteten  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von 69.9 und 68.0 erscheinen gegenüber den Tris(dialkylamino)-N-(trimethylsilyl)phosphanaminen [Alkyl = Methyl<sup>3)</sup>, Ethyl<sup>5)</sup>;  $\delta(^{31}\text{P}) = 14.8$  bzw. 5.5] deutlich zu tiefem Feld verschoben. Die  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte der entsprechenden Thiophosphorylverbindungen<sup>13)</sup> S=P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und S=P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> liegen dagegen bei 81.7 bzw. 77.8.

Die >C=S-Gruppe ist im Produkt **3** nicht mehr vorhanden. Für die Verbindung **1** erscheint die Resonanz des Kohlenstoffatoms der >C=S-Gruppe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 186.81$ . Für die Resonanz der sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome der Verbindung **3** erscheinen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Singulets bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 144.92$  und 145.29, wovon jeweils eine Resonanz **3a/3c** und **3b/3d** zukommt.

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren weisen auf das Vorliegen zweier diastereomerer Verbindungen im Integrationsverhältnis 1:1 (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P) hin. Die Zuordnung der NMR-Daten zu den beiden dia-

stereomeren Verbindungen wurde durch eine <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelation möglich. Durch selektive Phosphorentkopplung bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 68.0$  und 69.9 konnten die Resonanzen der NMe-Gruppen im Ring bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.59$  und 2.86 zugeordnet werden. Die NMe-Resonanzen der Iminogruppen [ $\delta(^1\text{H}) = 2.96$  und 3.01] blieben von dem Entkopplungsexperiment unberührt und waren als Singulets erkennbar.

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a)</sup> von *rac-3*



Gruppe	Index (Abb. 1)	$\delta(^1\text{H})$	$J(\text{PH})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$J(\text{PC})$
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a	0.18	—	-1.28	—
	a'	0.28	—	1.09	—
>NCH <sub>3</sub>	b	2.59 <sup>b)</sup>	15.3	25.40 <sup>b)</sup>	—
	b'	2.86 <sup>c)</sup>	15.7	29.58 <sup>c)</sup>	—
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	c	2.75	11.8	36.55	4.9
	c'	2.75	11.8	36.67	5.2
=NCH <sub>3</sub>	d	2.96	—	34.96	—
	d'	3.01	—	33.35	—
>C=N		—	—	144.92	—
		—	—	145.29	—

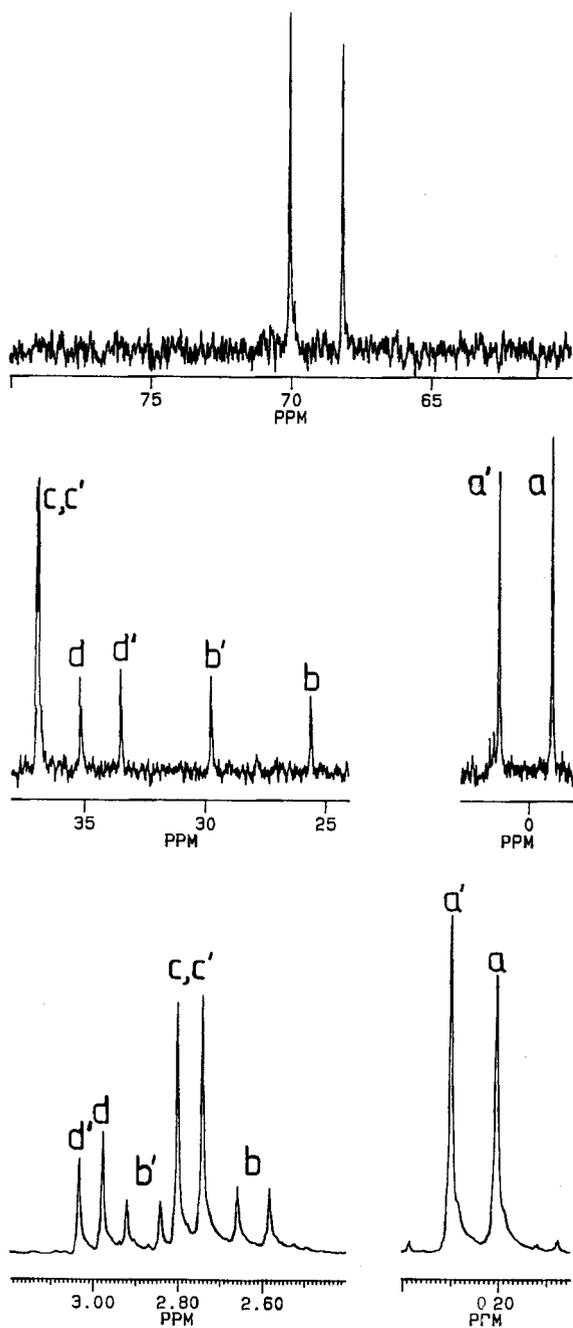
<sup>a)</sup> Zuordnung durch <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Korrelation. — <sup>b)</sup> Wurde dem  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert bei 68.0 zugeordnet. — <sup>c)</sup> Wurde dem  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert bei 69.9 zugeordnet.

In Abb. 1 sind die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von *rac-3* wiedergegeben. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man entsprechend den zwei erwarteten Signalsätzen die Resonanzen von zwei Trimethylsilylgruppen [ $\delta(^1\text{H}) = 0.18$  und 0.28]. Zwei Resonanzen für die NMe-Gruppen im Ring erscheinen bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.59$  und 2.86, wobei die <sup>3</sup>J(PH)-Kopplungskonstanten mit 15.3 bzw. 15.7 Hz sehr ähnlich sind. Die Resonanz der Dimethylaminogruppe erscheint bei 2.75 ppm und weist damit für beide Diastereomerepaare denselben  $\delta(^1\text{H})$ -Wert auf. Die NMe-Resonanzen der Imino-Einheit werden bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.96$  und 3.01 als Singulets beobachtet.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt ebenfalls ein doppelter Signalsatz vor. Die beobachteten Resonanzen entsprechen folgenden Moleküleinheiten, die jeweils zweifach auftreten: der Trimethylsilylgruppe [ $\delta(^{13}\text{C}) = -1.28$  und 1.09], der NMe-Gruppe des Ringsystems [ $\delta(^{13}\text{C}) = 25.40$  und 29.58], der NMe-Gruppe der Imino-Einheit [ $\delta(^{13}\text{C}) = 33.35$  und 34.96], der NMe<sub>2</sub>-Gruppe [ $\delta(^{13}\text{C}) = 36.55$  und 36.67] und dem sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom der >C=N-Gruppe [ $\delta(^{13}\text{C}) = 144.92$  und 145.29]. Die Resonanzen der NMe-Gruppen des Ringsystems sollten bei ca. 28 ppm und die der Imino-Einheit bei 40 ppm erscheinen.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen von *rac-3* bei  $\delta(^{31}\text{P}) = 68.0$  und 69.9.

Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Thiocarbonylfunktion bei der Umsetzung von Verbindung **1** mit Trimethylsilylazid verlorengegangen ist, ergab sich aus der Tatsache, daß das Reaktionsprodukt problemlos destilliert werden konnte. Diazaphosphetidithione sind thermisch wenig belastbar (max. 100°C) und daher wegen des erforderlichen Vakuums (ca. 10<sup>-4</sup> Torr) durch Destillation schwer zu isolieren<sup>14)</sup>.

Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3**

Im Massenspektrum von **3** ( $m/z = 264$ ;  $I = 10\%$ ) wurde der Molekülpeak beobachtet. Ein Fragmentierungsweg scheint über den Verlust einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $m/z = 249$ ;  $I = 16\%$ ) und anschließende Abspaltung von  $\text{MeN}=\text{C}=\text{NMe}$  ( $m/z = 179$ ;  $I = 65\%$ ) und Schwefel ( $m/z = 147$ ;  $I = 33\%$ ) zu verlaufen. Ein zweiter Fragmentierungsweg verläuft nach dem primären Verlust einer  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -Einheit ( $m/z = 221$ ;  $I = 100\%$ ) weiter unter Abspaltung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $m/z = 206$ ;  $I = 16\%$ ). Alle anderen Peaks erscheinen mit einer Intensität  $I < 10\%$ .

Wir danken den Firmen **BASF AG**, **BAYER AG**, **CHEMETALL GmbH** und **HOECHST AG** für die Unterstützung mit Chemikalien sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff<sup>15)</sup> durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet<sup>16)</sup>.

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker aufgenommen:  $^1\text{H}$  (200 MHz),  $^{13}\text{C}$  (50.3 MHz), und  $^{31}\text{P}$  (81.0 MHz). Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Das IR-Spektrum wurde mit einem Beckman-IR-4260-Spektrometer aufgenommen. Die Absorptionsfrequenzen sind in Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben.

**2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphetid-4-thion (1):** Zu einer Lösung von 30 g (0.288 mol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff in 400 ml Tetrahydrofuran wurden bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $-30^\circ\text{C}$  129 g einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (19.3 g; 0.3 mol *n*-Butyllithium) innerhalb 1 h zugegeben. Anschließend wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Mischung aus 41.6 g (0.285 mol) Dichlor(dimethylamino)phosphan und 32.3 g (0.32 mol) Triethylamin in 100 ml Diethylether innerhalb 1 h zugetropft. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, vom Niederschlag abfiltriert, und alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt (44 g) wurde in Toluol aufgenommen. Es kristallisierte nach 3 h bei  $-20^\circ\text{C}$ ; Ausb. 37.5 g (73%), Schmp.  $67^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57$ – $2.82$  [breit,  $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.00 [d,  $^3J(\text{PH}) = 7.4$  Hz,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$ ]. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , bei 245 K):  $\delta = 2.36$  [d,  $^3J(\text{PH}) = 3.0$  Hz,  $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ], 2.76 [d,  $^3J(\text{PH}) = 13.4$  Hz,  $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ], 2.88 [d,  $^3J(\text{PH}) = 7.4$  Hz,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.79$  [d,  $^2J(\text{PC}) = 9.0$  Hz,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$ ], 33–37 [breit,  $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ ], 187.92 [d,  $^2J(\text{PC}) = 8.0$  Hz,  $\text{C}=\text{S}$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , bei 255 K):  $\delta = 28.85$  [d,  $^2J(\text{PC}) = 8.7$  Hz,  $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$ ], 32.80 [d,  $^2J(\text{PC}) = 9.2$  Hz,  $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ], 39.18 [d,  $^2J(\text{PC}) = 46.2$  Hz,  $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ], 186.81 [d,  $^2J(\text{PC}) = 8.4$  Hz,  $\text{C}=\text{S}$ ]. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 110.3$  (s). — EI-MS (70 eV,  $30^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 177 (100) [ $\text{M}^+$ ], 162 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 60 (54) [ $\text{PNMe}^+$ ], 44 (28) [ $\text{NMe}_2^+$ ].

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_3\text{PS}$  (177.22) Ber. C 33.88 H 6.83 P 17.48

Gef. C 34.06 H 6.88 P 17.36

**rac-2-Dimethylamino-1-methyl-4-methylimino-3-trimethylsilyl-1,3-diaza-2 $\lambda^2$ -phosphetid-2-thion (3):** In 20 ml Toluol wurden 5.0 g (28.2 mmol) **1** gelöst und bei Raumtemperatur mit 3.5 g (30 mmol) Trimethylsilylazid versetzt und 24 h gerührt. Ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte, daß **1** noch vorhanden war. Deshalb wurde die Reaktionsmischung **2** d auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt und anschließend bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr/ $73^\circ\text{C}$  destilliert. Es wurden 3.8 g einer klaren, in der Kälte ( $-20^\circ\text{C}$ ) erstarrenden Flüssigkeit erhalten; Ausb. 3.8 g (51%), Sdp.  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr/ $73^\circ\text{C}$ . — IR (Toluol):  $\tilde{\nu} = 1715$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.18$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.28 [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.59 [d,  $^3J(\text{PH}) = 15.3$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ], 2.75 [d,  $^3J(\text{PH}) = 11.8$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.86 [d,  $^3J(\text{PH}) = 15.7$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ], 2.96 [s,  $\text{C}=\text{NCH}_3$ ], 3.01 (s,  $\text{C}=\text{NCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.28$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.09 [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.40 (s,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 29.58, (s,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 33.35 (s,  $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ ), 34.96 (s,  $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ ), 36.55 [d,  $^2J(\text{PC}) = 4.9$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 36.67 [d,  $^2J(\text{PC}) = 5.2$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 144.92 (s,  $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ ), 145.29 (s,  $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 69.93$  (s), 68.04 (s). — EI-MS: (70 eV,  $20^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  = 264 (10) [ $\text{M}^+$ ], 249 (16) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 221 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H}_3\text{CNCH}_2$ ], 179 (65) [ $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{MeNCNMe}$ ], 147 (33) [ $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{MeNCNMe} - \text{S}$ ].

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_4\text{PSSi}$  (264.39) Ber. C 36.34 H 8.01 N 21.19

Gef. C 35.1 H 7.8 N 21.4

## CAS-Registry-Nummern

1: 124442-67-7 / *rac*-3a: 124442-68-8 / *rac*-3c: 124460-88-4 / *N,N'*-Dimethylthioharnstoff: 534-13-4 / Dichlor(dimethylamino)phosphan: 683-85-2

- <sup>1)</sup> Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukin, *Tetrahedron* **37** (1981) 437.
- <sup>2)</sup> H. Wurziger, *MERCK Kontakte* **1987** (Nr. 2) 14.
- <sup>3)</sup> O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 275.
- <sup>4)</sup> J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **71** (1974) 159.
- <sup>5)</sup> E.-P. Flindt, H. Rose, H. C. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 155.
- <sup>6)</sup> K. Nishiyama, T. Yamaguchi, *Synthesis* **1988**, 106.
- <sup>7)</sup> J. A. Berson, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1096.
- <sup>8)</sup> C. H. Yoder, W. C. Copenhafer, B. DuBeshter, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4283.
- <sup>9)</sup> K. Itoh, M. Katsuda, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 302.
- <sup>10)</sup> K. Itoh, T. Katsuura, I. Matsuda, Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.* **34** (1972) 63.
- <sup>11)</sup> V. V. Negrebetskii, V. I. Kal'chenko, O. V. Balitskaya, L. N. Markovskii, M. Yu. Kornilov, *Zh. Obshch. Khim.* **56** (1986) 114.
- <sup>12)</sup> C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, S. 265, Academic Press, New York, London, 1963.
- <sup>13)</sup> V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer in *Topics in Phosphorus Chemistry* (M. Grayson, E. J. Griffith, Hrsg.), Bd. 5, S. 170 ff., Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1967.
- <sup>14)</sup> M. Gruber, R. Schmutzler, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>15)</sup> D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, S. 139 ff., R. E. Krieger, Publishing Co., Malabar, Florida, 1982, (Reprint).
- <sup>16)</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.

[330/89]

## Kurzzmitteilung / Short Communication

## An Uncomplexed 1,2,3-Triborolane Derivative

Anton Meller\*, Dietmar Bromm, Walter Maringgele, Andreas Heine, Dietmar Stalke, and George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Received October 18, 1989

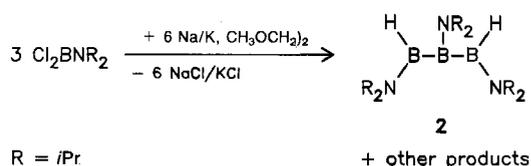
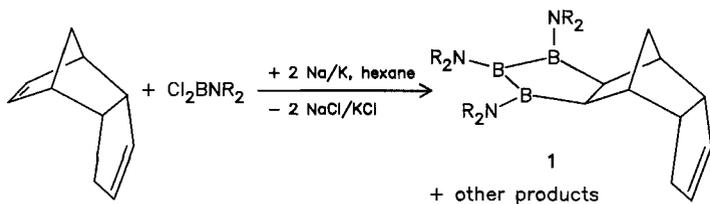
**Key Words:** 1,2,3-Triborolane / Dicyclopentadiene / Dichloro(diisopropylamino)borane, dehalogenation product of / Triborane(5), 1,2,3-tris(diisopropylamino)-

(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,4a $\beta$ ,7a $\beta$ ,8 $\beta$ ,8a $\alpha$ )-1,2,3-Tris(diisopropylamino)-1,2,3,3a,4,4a,5,7a,8,8a-decahydro-4,8-methanoindeno[5,6-d]-1,2,3-triborol (1) is formed from dicyclopentadiene and dichloro(diisopropylamino)borane upon treatment with sodium/potassium alloy in

hexane. 1,2,3-Tris(diisopropylamino)triborane(5) (2) was also obtained. 1 is characterized by elemental analyses, spectroscopic data, and by an X-ray structure analysis, 2 by its MS and NMR data.

Generally, C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> systems exist in form of carboranes<sup>1)</sup>, and C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>7</sub> is known as *nido*-1,2-dicarbapentaborane<sup>2)</sup>. So far C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> ring systems have been obtained only stabilized as  $\eta^5$ -ligands in transition-metal complexes<sup>3)</sup>. A triple decker, containing an ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>H<sub>5</sub> cluster, has been obtained by the reaction of Na[B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>] with CoCl<sub>2</sub> and Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] upon partial insertion of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> into the pentaborane anion<sup>4)</sup>. The formation of the species 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-2,3,4-trisilabicyclo[3.2.2]nona-6,8-diene from the reaction of the difluorocarbene analog SiF<sub>2</sub> has been reported<sup>5)</sup>.

We have isolated compound 1, which incorporates the first C<sub>2</sub>B<sub>3</sub> ring system without complexation, from the reaction of dicyclopentadiene with dichloro(diisopropylamino)borane upon treatment with sodium/potassium alloy in hexane. Apparently, a diradical [B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>B(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>••</sup> (R = *i*Pr) is added to one of the double bonds of dicyclopentadiene. If the dehalogenation of Cl<sub>2</sub>BNR<sub>2</sub> is performed in 1,2-dimethoxyethane or hexane without an equally reactive partner, 1,2,3-tris(diisopropylamino)triborane(5) (2) is obtained<sup>6)</sup>.

R = *i*Pr

+ other products

The spectroscopic data are consistent with the reported structures (see Experimental). However, for 1 the <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra are too complicated to allow unequivocal assignments.

**Crystal Structure of 1**

The molecular structure of 1 is depicted in Figure 1. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are

given in Table 1, selected bond lengths and angles in Table 2. The atoms B1, N1, C3, and C6 lie on a crystallographic mirror plane perpendicular to the B<sub>3</sub>C<sub>2</sub> five-membered ring. In this ring the B<sub>3</sub> and BCCB planes form an envelope.

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\times 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] of 1 [ $U(\text{eq})$  defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor]

	x	y	z	U(eq)
B(1)	1356(2)	2500	919(4)	32(1)
B(2)	1933(2)	3229(2)	1439(3)	33(1)
N(1)	747(2)	2500	128(3)	40(1)
N(2)	1846(1)	3791(1)	2544(2)	36(1)
C(1)	2675(1)	2974(2)	793(3)	33(1)
C(2)	2815(1)	3169(2)	-793(3)	43(1)
C(3)	2429(2)	2500	-1577(4)	48(2)
C(4)	3574(2)	2969(2)	-1206(3)	48(1)
C(5)	4146(2)	3192(2)	-193(4)	63(1)
C(6)	4434(2)	2500	397(5)	53(2)
C(7)	408(2)	3225(3)	-417(4)	82(2)
C(8)	-224(2)	3494(3)	355(5)	93(2)
C(9)	704(3)	3639(4)	-1473(9)	210(4)
C(10)	2403(1)	4271(2)	3208(3)	41(1)
C(11)	2786(2)	4787(2)	2130(3)	59(1)
C(12)	2891(2)	3773(2)	4126(3)	59(1)
C(13)	1155(2)	3927(2)	3167(4)	62(1)
C(14)	1122(2)	3738(3)	4738(4)	110(2)
C(15)	893(2)	4765(3)	2847(6)	117(2)

Table 2. Selected bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] of 1

B(1)-B(2)	1.724 (4)	B(1)-B(2A)	1.724 (4)
B(2)-C(1)	1.609 (4)	C(1)-C(2)	1.541 (4)
C(1)-C(1A)	1.591 (5)	C(2)-C(3)	1.533 (4)
C(2)-C(4)	1.547 (4)	C(3)-C(2A)	1.533 (4)
C(4)-C(5)	1.500 (4)	C(4)-C(4A)	1.575 (6)
C(5)-C(6)	1.401 (4)	C(6)-C(5A)	1.401 (4)
B(2)-B(1)-N(1)	134.1(1)	B(2)-B(1)-B(2A)	90.5(3)
N(1)-B(1)-B(2A)	134.1(1)	B(1)-B(2)-N(2)	127.3(3)
B(1)-B(2)-C(1)	106.1(2)	N(2)-B(2)-C(1)	124.0(2)
B(1)-N(1)-C(7)	124.0(2)	B(2)-C(1)-C(2)	117.3(2)
B(2)-C(1)-C(1A)	105.5(1)	C(2)-C(1)-C(1A)	102.3(1)
C(1)-C(2)-C(3)	102.7(2)	C(1)-C(2)-C(4)	111.0(2)
C(3)-C(2)-C(4)	100.3(2)	C(2)-C(3)-C(2A)	94.2(3)
C(2)-C(4)-C(5)	118.8(3)	C(2)-C(4)-C(4A)	102.5(2)
C(5)-C(4)-C(4A)	104.5(2)	C(4)-C(5)-C(6)	109.4(3)
C(5)-C(6)-C(5A)	112.1(4)		

The C1–C1A–B2A–B1–B2 ring and the C1–C1A–C2A–C3–C2 ring form a cradle with a distance of 3.115 Å between B1 and C3. This may result from steric effects involving the bulky *i*Pr groups. The mirror plane perpendicular to the plane of the C4–C4A–C5A–C6–C5 five-membered ring requires the double bond to be disordered, with an average apparent C–C bond length of 1.40 Å. Steric hindrance probably also accounts for the envelope form, because a planar ring with N(*i*Pr)<sub>2</sub> groups at each boron atom would be energetically less favorable.

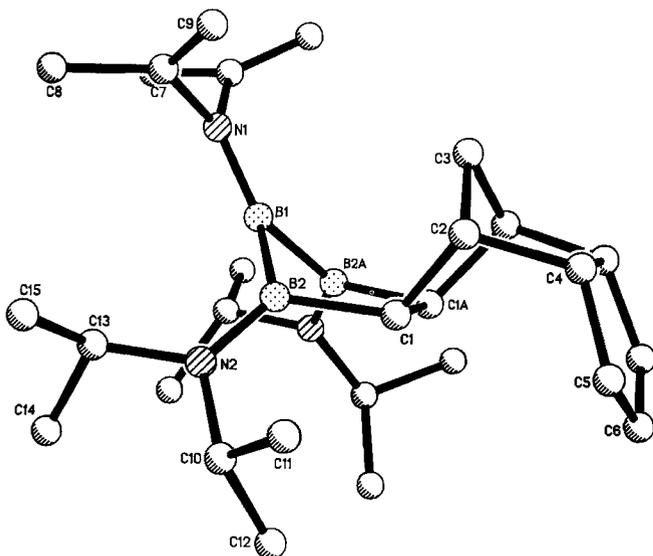


Figure 1. Molecular structure of **1**

Support by the Volkswagenstiftung and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

## Experimental

Elemental analyses: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — NMR (standards): <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (TMS, int.), <sup>11</sup>B (Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub>, ext.); Bruker AM 250. — MS: EI (70 eV), FI; Varian AMT CH 5. — Cl<sub>2</sub>BN(*i*Pr)<sub>2</sub><sup>7</sup>. — All reactions are performed in dry N<sub>2</sub> and in dry solvents.

(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,4 $\alpha\beta$ ,7 $\alpha\beta$ ,8 $\beta$ ,8 $\alpha\alpha$ )-1,2,3-Tris(diisopropylamino)-1,2,3,3a,4,4a,5,7a,8,8a-decahydro-4,8-methanoindeno[5,6-d]-1,2,3-triborol (**1**): Dicyclopentadiene (59.4 g, 0.45 mol) and dichloro(diisopropylamino)borane (82.0 g, 0.45 mol) are dissolved in hexane (250 ml). The mixture is added dropwise with vigorous stirring to a suspension of sodium/potassium alloy (5.75 g Na, 29.33 g K, 1.00 mol) in hexane (1 l) during 30 min. The reaction mixture is stirred for ca. 12 h and heated to reflux for 20 h. After filtration through a glass frit under N<sub>2</sub> pressure and distillation of the hexane, the green residue is kept at 0°C for 72 h, and colorless crystals are collected by filtration. The yield of **1** (after recrystallization from acetone) is 7.40 g [11% relative to Cl<sub>2</sub>BN(*i*Pr)<sub>2</sub>], mp 170°C. — MS(EI): *m/z* (%) = 465 (15); (FI): *m/z* (%) = 465 (100) [M]<sup>+</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta^{11}\text{B} = 55$  ( $h_{1/2} \approx 1180$  Hz), shoulder at 62.

C<sub>28</sub>H<sub>54</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (465.19) Calcd. C 72.29 H 11.70 B 6.97 N 9.04  
Found C 72.86 H 12.12 B 6.57 N 8.48

1,2,3-Tris(diisopropylamino)triborane(**5**) (**2**): This is obtained in varying quantities (5–15%) from dehalogenation reactions of Cl<sub>2</sub>BN(*i*Pr)<sub>2</sub> in hexane or 1,2-dimethoxyethane together with other products. It crystallizes from distillation fractions bp 50–75°C/0.1 mbar in colorless needles, mp  $\leq 30^\circ\text{C}$ . — MS (EI): *m/z* = 335; (FI): *m/z* (%) = 335 (100). — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta^{11}\text{B} = 44$  ( $h_{1/2} = 770$  Hz) and 58 ( $h_{1/2} \approx 755$  Hz), ratio 2:1;  $\delta^1\text{H} = 1.09$  (d), 1.11 (d), and 1.12 (d) (<sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.75 Hz, 12 CH<sub>3</sub>), 3.16 (sept), 3.34 (sept), and 3.60 (sept) (<sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.75 Hz 6CH), 4.8–5.6 (br., 2BH). — IR (KBr):  $\nu(\text{BH}) = 2390$  cm<sup>-1</sup> (br.).

C<sub>18</sub>H<sub>44</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (335.02) Calcd. C 64.53 H 13.24 B 9.68 N 12.54  
Found C 64.50 H 13.05 B 9.60 N 12.41

Crystal Data for C<sub>28</sub>H<sub>54</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub><sup>8</sup>: Single crystals were obtained from a solution of **1** in acetone. A crystal (0.7 × 0.7 × 0.7 mm) was mounted on a Stoe-Siemens four-circle diffractometer. Orthorhombic, space group *Pnma* with *a* = 9.342(1), *b* = 16.793(2), *c* = 19.248(2) Å, *V* = 3020 Å<sup>3</sup>, molecular mass 465.2 g/mol, *Z* = 4, *D*<sub>calc.</sub> = 1.023 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.05$  mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1032. Data were collected at –85°C using Mo-*K*<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) and a 2 $\Theta$  range of 8–50°. 3156 reflections were measured of which 2731 were independent, and 1971 considered observed with *F* ≥ 4 $\sigma$ (*F*) were used in the refinement. Absorption corrections were unnecessary. The structure was determined by direct methods (SHELXS-86)<sup>9</sup>. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. A riding model with idealized hydrogen geometry was employed for H-atom refinement, and the hydrogen thermal parameters were refined isotropically with those of atoms bonded to the same carbon atom constrained to be equivalent. The disorder involving the C=C bond was modelled successfully by refining the C5–C6 unit using partially occupied H atoms at C5. 160 parameters were refined, and a weighting scheme [*w*<sup>-1</sup> =  $\sigma^2 \cdot (|F_o|) + g \cdot |F_o|^2$ ; *g* = 0.0007] was used. The final values for *R* and *R*<sub>w</sub> were 0.077 and 0.082, respectively, with the final Fourier difference map showing a maximum of 0.32 and a minimum of –0.28 e Å<sup>-3</sup>.

## CAS Registry Numbers

**1**: 124442-69-9 / **2**: 124442-70-2 / Cl<sub>2</sub>BN(*i*Pr)<sub>2</sub>: 44873-49-6 / dicyclopentadiene: 77-73-6

- <sup>1</sup> Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry*, New Suppl. Ser., Boron Compounds 2, Berlin–Heidelberg–New York 1974.
- <sup>2</sup> D. A. Franz, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1438.
- <sup>3</sup> R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 420, and literature cited therein.
- <sup>4</sup> J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 10.
- <sup>5</sup> P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 940.
- <sup>6</sup> D. Bromm, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen 1986; H. Nöth, private communication.
- <sup>7</sup> K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne, *Chem. Ber.* **96** (1963) 2653.
- <sup>8</sup> Further details of the crystal structure investigation are available on request from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, on quoting the depository number CSD-54263, the names of the authors, and the journal citation.
- <sup>9</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen, 1986.

[341/89]

## Berichtigung / Correction

### Blei(II)-Verbindungen mit $\pi$ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylliganden – Synthesen, Strukturen und Bindungsverhältnisse

P. Jutzi\*, R. Dickbreder, H. Nöth\*

Chem. Ber. **122** (1989) 865–870

Die in Tab. 1 angegebenen Daten der Elementarzelle beziehen sich auf 20°C. Für –90°C gilt:  $a = 10.204(3)$ ,  $b = 11.751(3)$ ,  $c = 10.511(3)$  Å;  $\beta = 92.08(2)^\circ$ ;  $V = 1259.5$  Å<sup>3</sup>. Ferner ist in der Tab. 2 der  $U_{eq}$ -Wert für B 35(4) und nicht 53(4).

H. Nöth  
[B 317/88]

# Säurekatalysierte Umlagerung von Tetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-6-en-2-on

Junes Ipaktschi<sup>\*a</sup>, Jürgen Herber<sup>a</sup>, Hans-Otto Kalinowski<sup>a</sup>, Monika Amme<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Institut für Anorganische Chemie der Universität<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 29. Juni 1989

**Key Words:** Rearrangement, acid-catalyzed / Orbital interaction,  $\pi$ -CC–n-CO / 1,3-Dipolar cycloaddition / Pauson-Khand reaction

## Acid-Catalyzed Rearrangement of Tetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-6-en-3-one

The reaction of the enone **1** with formic acid selectively yields the formate **2**. The esters **3b** and **4** are isolated as side products. The mechanism of this rearrangement is discussed.

Die säurekatalysierte Umlagerung polycyclischer Verbindungen eröffnet häufig einen bequemen Zugang zu synthetisch wertvollen Verbindungen, deren gezielte Darstellung sich sonst sehr aufwendig gestaltet. Ein klassisches Beispiel ist die von Schleyer vor mehr als dreißig Jahren beschriebene, durch Aluminiumhalogenide katalysierte Umlagerung von Tetrahydrodicyclopentadien zu Adamantan<sup>1)</sup>. Das synthetische Potential dieser unter thermodynamischer Kontrolle ablaufenden polycyclischen Isomerisierungen wird durch die Synthese von Diamantan, Triamantan und anderer interessanter Käfigverbindungen eindrucksvoll demonstriert<sup>1)</sup>.

Die Vorhersage der jeweiligen Umlagerungsprodukte gestaltet sich mit zunehmender Molekülgröße und Flexibilität immer schwieriger. Die Selektivität der Produktbildung wird dabei zum einen durch den Energie-Inhalt der auf dem Reaktionspfad liegenden Zwischenstufen bestimmt, zum anderen durch den energetischen Unterschied verschiedener zur Verfügung stehender Reaktionskanäle auf der Energiehyperfläche der Reaktion<sup>2)</sup>.

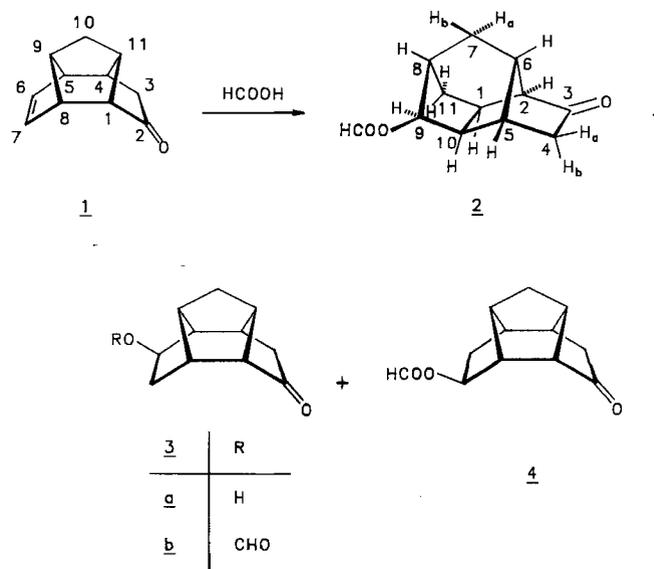
Im Falle einer selektiv verlaufenden Umlagerung kann das entstehende Produkt als das thermodynamisch stabilste Isomer, das Stabilomer<sup>2)</sup> einer gegebenen Summenformel angesehen werden. Eine Erweiterung des Konzepts der säurekatalysierten Umlagerungsreaktion an polycyclischen Verbindungen kann in dem Einsatz funktionalisierter Polycyclen bestehen<sup>3)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine selektiv ablaufende, säurekatalysierte Gerüstumlagerung des Tetracyclus **1**. Da **1** aus Cyclopentadien und *p*-Benzochinon leicht zugänglich ist<sup>4)</sup>, wird durch die vorliegende Umlagerungsreaktion eine einfache Darstellung von synthetisch wertvollen, funktionalisierten, polycyclischen Verbindungen in hoher Ausbeute ermöglicht.

## Addition von Ameisensäure an Tetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-6-en-2-on (**1**)

Erhitzen von **1** in siedender Ameisensäure (12 h) ergibt nach der Destillation ein farbloses Öl, aus dem als Hauptprodukt (3-Oxotetracyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]undec-9-yl)format (**2**), durch Umkristallisieren aus Diethylether analysenrein isoliert werden kann.

Zur Identifizierung der Nebenprodukte wurde die Reaktionsmischung einer HPLC-Trennung unterworfen. Danach sind neben unumgesetztem Ausgangsmaterial **1** (18%) und Format **2** (61%) zwei weitere Produkte enthalten.



Diese Nebenprodukte, (2-Oxotetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-6-yl)format (**3b**) und (2-Oxotetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-7-yl)format (**4**) (13 bzw. 7.5%), erwiesen sich als die di-

rekten Additionsprodukte der Ameisensäure an die CC-Doppelbindung von **1**.

Die Strukturzuordnung der Reaktionsprodukte **2** und **3b** konnte erst mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse eindeutig getroffen werden. Bei **2** traten auch in einem 500-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie im C-H-Korrelationspektrum starke Signalüberlagerungen im aliphatischen Bereich auf, so daß selbst nach der Kristallstrukturanalyse nicht alle Signale der Wasserstoffatome mit Gewißheit zugeordnet werden konnten.

Aufgrund der Vergleiche der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials **1** mit denen der Nebenprodukte **3b** und **4** konnte gezeigt werden, daß diese drei Verbindungen das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen. Auch die *exo*-Anordnung der Formatgruppe in **3b** und **4** konnte aufgrund der Aufspaltungsmuster sowie der Kopplungskonstanten der Protonen an C-6 und C-7 und insbesondere durch das Fehlen der Kopplung zum Brückenkopf-Proton sicher nachgewiesen werden<sup>5)</sup>.

Die Stellung der Formatgruppe (C-6 oder C-7) wurde aus der Kristallstrukturanalyse von **3a** bestimmt. **3b** konnte auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht in einer für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristallform erhalten werden. Deshalb wurde die Strukturanalyse an dem korrespondierenden Alkohol 6-Hydroxytetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-2-on (**3a**) vorgenommen. Abb. 1 zeigt die ORTEP-Zeichnungen der Verbindungen **2** und **3a**.

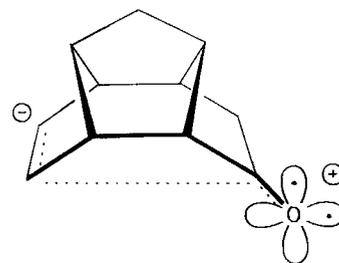
### Diskussion der Produktbildung

Umsetzung von **1** mit Ameisensäure führt mit 72% Ausbeute bezogen auf den Umsatz zu Format **2**, wobei die hohe Selektivität bemerkenswert ist, mit der **2** aus dieser Reaktion hervorgeht. Vermutlich wird die Umlagerung durch eine Protonierung der olefinischen CC-Doppelbindung durch die

Ameisensäure ausgelöst. Zwar ist a priori keine Präferenz der Protonierungsrichtung zu erkennen, der Bildung von **2** muß jedoch eine selektive Protonierung an C-6 vorausgehen. So läßt sich ein plausibler Mechanismus für die Bildung von **2** durch eine Kaskade kationischer Umlagerungen über die Ionen **6** und **7** formulieren.

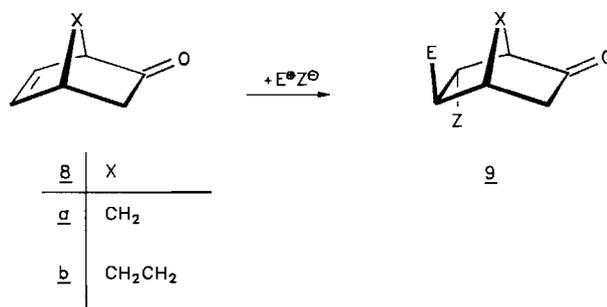
Dieser Reaktionsweg konnte nicht in allen Schritten durch die Isolierung von Abfangprodukten bewiesen werden. **7** ist offensichtlich als ein Stabilomer von **6** aufzufassen, und die beiden Produkte **2** und **3b** entstehen aus der gemeinsamen protonierten Vorstufe **6**, während Produkt **4** aus dem Carbenium-Ion **5** gebildet wird. Carbenium-Ion **5** ist offensichtlich nicht in der Lage, in Konkurrenz mit **6**, umgelagerte Folgeprodukte hervorzubringen und muß als eine Art „Sackgasse“ der Reaktion angesehen werden.

Da die Produkte **2** und **3a** zusammen über 87% der Reaktionsmischung ausmachen, ist die Bildung von **6** gegenüber **5** deutlich bevorzugt. Dieser Präferenz der Protonierungsrichtung kann mit einer eventuell über die Bindungen wirksamen transannularen Einflußnahme der n(CO)-Elektronen der Carbonylgruppe und der olefinischen Doppelbindung in Verbindung **1** erklärt werden<sup>6,7)</sup>. Eine derartige Wechselwirkung zwischen den π<sub>CC</sub>- und n<sub>O</sub>-Orbitalen führt dazu, daß im Gegensatz zu dem allgemein bekannten elektronenziehenden Effekt einer Carbonylgruppe, hier die Carbonylgruppe als ein Quasi-Elektronen-Spender wirkt und entsprechend zu **1A** die Elektronendichte an C-6 von **1** erhöht<sup>8)</sup>.

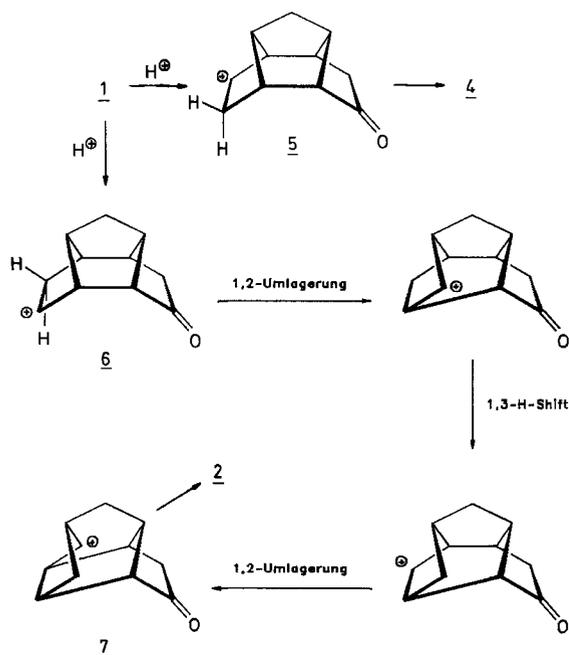


1A

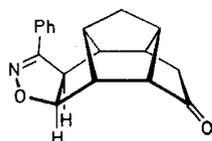
Die Regioselektivität bei der Addition von Ameisensäure an **1** findet eine Analogie bei der elektrophilen Addition an die endocyclische Doppelbindung von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**8a**) und Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on<sup>9)</sup> (**8b**). **8** reagiert unter kinetischen Bedingungen mit weichen Elektrophilen (E<sup>+</sup>Z<sup>-</sup>) mit hoher Selektivität zu dem entsprechenden Addukt **9**<sup>9)</sup>.



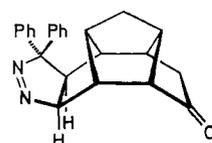
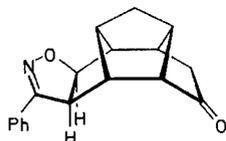
Diese transannulare Wechselwirkung ist aber offensichtlich so schwach, daß sie sich bei den Cycloadditionsreaktio-



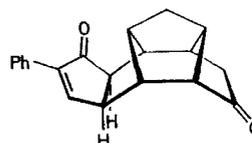
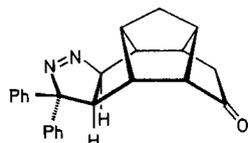
nen an die CC-Doppelbindung von **1** nicht mehr bemerkbar macht. **1** reagiert im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition und in einer Pauson-Khand-Reaktion mit Benzonitriloxid, Diphenyldiazomethan und Phenylacetylen in einem Verhältnis von annähernd 1:1 zu den Addukten **10a/10b**, **11a/11b** bzw. **12a/12b**. Entsprechend reagiert **8a** bei den analogen 1,3-dipolaren Cycloadditionen ebenfalls in einem ca. 1:1-Verhältnis zu den korrespondierenden Cycloaddukten<sup>10</sup>, dagegen zeigt Verbindung **8a** im Gegensatz zu **1** bei der Pauson-Khand-Reaktion eine merkliche Regioselektivität<sup>11</sup>.



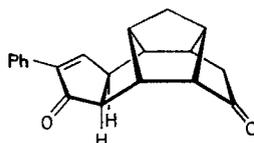
10a/b



11a/b



12a/b



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. — Elementaranalysen: Carlo-Erba Elementaranalyse Modell 1104. — IR-Spektren: Beckman IR 4250, Perkin Elmer 521. — NMR-Spektren: Bruker AM 400 und Varian XL 100. — Massenspektren: Varian MAT 311-A, Varian MAT 111. — Elektronenspektren (UV/VIS): Beckman Acta M VII. — Gaschromatographen: Carlo-Erba Fractovap. Modell 2900, Siliconphase OV 101, Carbowax; Varian Aerograph Series 2700, Siliconphase OV 101 und OV 17. — HPLC: Säulen: RP 18 (Merck LiChrosorb), Korngröße 7  $\mu\text{m}$ , SI 100 (Merck LiChrosorb), Korngröße 7  $\mu\text{m}$ , Länge: 250 mm, Durchmesser: 8 mm, Detektion: Zeiss-Spektralphotometer PM2 DLC, 254 nm. — Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die Kristalle aus den jeweils zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmitteln gezüchtet.

**Reaktion von 1 mit Ameisensäure:** 100 g (0.625 mol) **1**<sup>4</sup> werden in 300 ml Ameisensäure 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Destillation des braunen Rohprodukts im Kugelrohrfen bei 120°C (0.01 Torr) ergab 112 g eines hellgelben Öls. Laut analytischer HPLC und Gaschromatogramm enthält die-

ses Öl neben **1** die Verbindungen **2**, **3b** und **4** in einem Verhältnis von 18.2:61:13:7.8. Eine Trennung der Komponenten **3b** und **4** gelang durch eine stufenweise präparative HPLC-Trennung unter Verwendung einer RP-18-Säule [Laufmittel: Acetonitril/Wasser (40:60)] und einer SI-100-Säule, [Laufmittel: Ether/*n*-Hexan (15:85)]. Durch Zugabe von 200 ml Ether zu dem Destillat kristallisiert in der Kälte 49.8 g **2** mit Schmp. 82–83°C aus. — IR (KI):  $\tilde{\nu} = 1740$  (C=O), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  (A-Teil, 11a-H), 1.73 (A-Teil, dd, <sup>3</sup>J = 3 Hz, 6 Hz, 7a-H), 1.84 (B-Teil, t, <sup>3</sup>J = 4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16 Hz, 7b-H), 1.95 (A-Teil, 4a-H), 2.10 (B-Teil, <sup>3</sup>J = 3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 19 Hz, 4b-H), 2.15 (B-Teil, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 18 Hz, 11b-H), 2.16–2.35 (m, 1-H, 5-, 6- und 8-H), 2.42 (br. s, 2-H), 2.57 (d, <sup>3</sup>J = 5 Hz, 10-H), 4.95 (s, 9-H), 8.00 (s, Aldehyd-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 215.63$  (C=O), 160.37 (C=O), 82.11 (CH), 60.93 (CH), 47.51 (CH), 45.43 (CH), 43.96 (CH<sub>2</sub>), 41.74 (CH), 38.36 (CH), 37.00 (CH), 34.99 (CH<sub>2</sub>), 29.97 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z = 206.0945$  (ber. 206.0942).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (206.0) Ber. C 69.93 H 6.84  
Gef. C 70.02 H 6.87

**3b:** Schmp. 59°C (aus Ether/*n*-Hexan). — IR (KI):  $\tilde{\nu} = 1740$  (C=O), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.77$  (br. s, 2H), 2.10–2.21 (3 dd, 2H), 2.27–2.38 (m, 4H), 2.50–2.63 (m, 3H), 2.72 (br. s, 1H), 5.17–5.19 (dd, <sup>3</sup>J = 7.0 und 2.2 Hz, 1H), 7.95 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 220.97$  (C=O), 160.40 (C=O), 77.53 (CH), 55.76 (CH), 48.54 (CH), 47.51 (CH), 47.30 (CH), 45.66 (CH), 40.37 (CH), 40.37 (CH<sub>2</sub>), 38.43 (CH), 36.48 (CH<sub>2</sub>), 33.17 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z = 206.0947$  (ber. 206.0942).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (206.0) Ber. C 69.93 H 6.84  
Gef. C 70.06 H 6.88

**4:** Schmp. 77°C (Ether/*n*-Hexan). — IR (KI):  $\tilde{\nu} = 1730$  (C=O), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.67$ –1.70 (br. d, 1H), 1.79–1.82 (d, <sup>2</sup>J = 10.9 Hz, 1H), 2.09–2.15 (dd, <sup>2</sup>J = 18.9 Hz, 1H), 2.19–2.25 (dd, 2H), 2.35–2.47 (m, 5H), 2.60 (br. s, 1H), 2.70 (br. s, 1H), 4.96–4.99 (dd, <sup>3</sup>J = 6.9 und 2.6 Hz, 1H), 7.92 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 220.18$  (C=O), 160.20 (C=O), 77.42 (CH), 54.34 (CH), 53.03 (CH), 47.64 (CH), 47.33 (CH), 41.43 (CH), 40.83 (CH<sub>2</sub>), 39.06 (CH), 35.90 (CH<sub>2</sub>), 32.93 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z = 206.0939$  (ber. 206.0942).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (206.0) Ber. C 69.93 H 6.84  
Gef. C 69.92 H 6.77

(6-Hydroxytetracyclo[6.3.0.0<sup>4,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]undec-2-on (**3a**): 80 mg (3.9  $\times 10^{-4}$  mol) **3b** werden mit 1 g KOH in 10 ml Wasser 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man 64 mg (92%) **3a** als farblose Kristalle mit Schmp. 194–196°C (Ether/*n*-Pentan). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2$ –3.0 (m, 13H), 4.14–4.4 (dd, <sup>3</sup>J = 7 und 2 Hz, 1H). — MS (70 eV):  $m/z = 178.0994$  (ber. 178.0993).

**1,3-Dipolare Cycloaddition von 1 mit Benzonitriloxid zu 10a/10b:** 1.5 g (9 mmol) **1** werden mit 1.4 ml (10 mmol) Triethylamin und 20 ml absol. Diethylether versetzt und auf –50°C abgekühlt. Nach Zugabe von 1.38 g (9 mmol) Benzohydroxamsäurechlorid in 20 ml Diethylether wird innerhalb von 2 h auf 0°C erwärmt und anschließend vom Ammoniumsalz und Lösungsmittel befreit. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt die beiden Cycloaddukte **10a/10b** in einem Verhältnis von 56:44. Durch Umkristallisieren aus Pentan/Ether (1:1) erhält man 2.18 g (87%) **10a/10b** als farblose Kristalle. — IR (KI):  $\tilde{\nu} = 1730$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.67$ –7.61 (m, 4H), 7.42–7.37 (m, 6H), 5.08–5.06 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz), 4.98–4.96 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 3.97–3.94 (2d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2/8.3 Hz), 2.75–2.21 (mehrere m, 16H), 1.83–1.64 (3d, 4H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 220.83$  (C=O), 219.54 (C=O), 157.25 (C), 129.94 (CH), 129.89 (CH), 128.95 (C), 128.85 (2 CH),

128.82 (2 CH), 128.62 (C), 126.90 (CH), 126.84 (CH), 89.46 (CH), 88.66 (CH), 55.66 (CH), 55.12 (CH), 55.10 (CH), 54.95 (CH), 54.57 (CH), 54.34 (CH), 50.91 (CH), 49.76 (CH), 47.82 (CH), 47.76 (CH), 45.43 (CH), 45.36 (CH), 40.99 (CH<sub>2</sub>), 40.55 (CH<sub>2</sub>), 38.57 (CH<sub>2</sub>), 38.11 (CH), 32.63 (CH<sub>2</sub>), 32.62 (CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/z = 279.1261$  (ber. 279.1259).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (279.1) Ber. C 77.39 H 6.13 N 5.01  
Gef. C 77.48 H 6.15 N 4.92

**1,3-Dipolare Cycloaddition von 1 mit Diphenyldiazomethan zu (11a/11b):** 1.5 g (9 mmol) **1** werden in 20 ml Ether mit 1.94 g (10 mmol) Diphenyldiazomethan 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine rosafarbene, kristalline Masse. 1.0 g des so erhaltenen Produkts werden durch HPLC auf einer Kieselgelsäule SI-100 mit einem Laufmittelgemisch aus 20% Ether/1% Methanol/79% Hexan in zwei Komponenten im Verhältnis 46:54 getrennt.

**Komponente 1:** Schmp. 155–156°C. – IR (KI):  $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35\text{--}7.20$  (m, 10H), 5.10–5.08 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 3.14–3.12 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz), 3.11–3.08 (m, 1H), 2.73–2.67 (m, 1H), 2.59 (br. s, 1H), 2.45–2.40 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 19.3 Hz), 2.34–2.24 (m, 2H), 1.85 (br. s, 1H), 1.68–1.65 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12.6 Hz), 1.57–1.53 (dt, 1H), 1.43–1.40 (d, 1H, J = 11.1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 221.57$  (C=O), 142.34 (C), 141.41 (C), 128.53 (2 CH), 128.30 (2 CH), 127.74 (CH), 127.26 (5 CH), 104.57 (C), 99.11 (CH), 56.37 (CH), 49.35 (CH), 47.18 (CH), 46.39 (CH), 45.32 (CH), 44.96 (CH), 40.83 (CH<sub>2</sub>), 38.12 (CH), 32.97 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (354.1) Ber. C 81.33 H 6.25 N 7.90  
Gef. C 81.40 H 6.16 N 8.04

Durch die HPLC-Trennung konnte die zweite Komponente nicht in analysenreiner Form erhalten werden, die <sup>13</sup>C-NMR Resonanzen können jedoch zugeordnet werden. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 220.34$  (C=O), 142.59 (C), 141.76 (C), 128.59 (2 CH), 128.31 (2 CH), 127.87 (CH), 127.30 (5 CH), 104.26 (C), 99.14 (CH), 53.30 (CH), 49.61 (CH), 47.64 (CH), 46.03 (CH), 45.09 (CH), 44.20 (CH), 41.97 (CH<sub>2</sub>), 39.91 (CH), 32.34 (CH<sub>2</sub>).

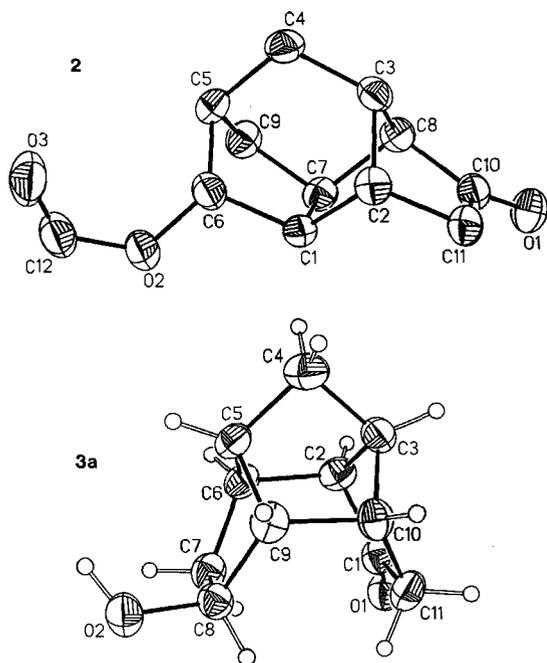


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der Verbindungen **2** (oben) und **3a** (unten)

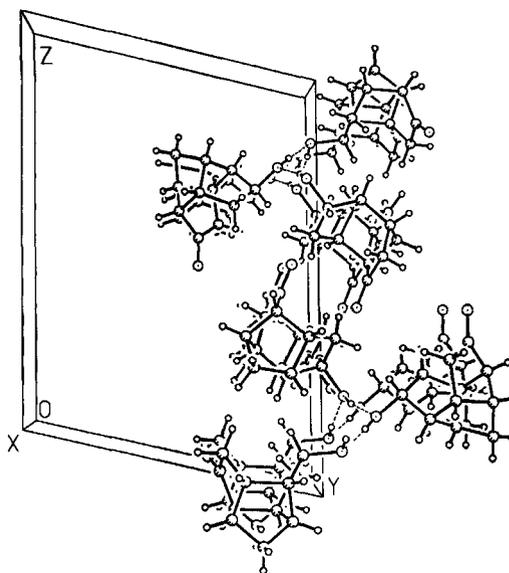


Abb. 2. Ausschnitt aus der Elementarzelle von **3a**

Tab. 1. Kristall- und Strukturdaten<sup>a)</sup> für **2** und **3a**

	<b>2</b>	<b>3a</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Zelle: <i>a</i> [Å]	12.087(3)	6.562(2)
<i>b</i> [Å]	6.804(2)	12.341(4)
<i>c</i> [Å]	12.511(6)	17.210(6)
$\alpha$ [°]	90	103.47(3)
$\beta$ [°]	106.23(3)	93.95(3)
$\gamma$ [°]	90	91.88(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	987.8(6)	1350.45(7)
Z	4	6
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 1
Meßtemperatur	Raumtemp.	Raumtemp.
Ber. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.39	1.31
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Meßbereich (2 $\theta$ ) [°]	3–50	3–45
Absorptionskorrektur	nein	nein
Extinktionskorrektur	nein	nein
Gesamtzahl unabhängiger Reflexe	1734	3508
Davon beobachtet	1431	2626
Beobachtungsgrenze [ <i>F</i> <sub>o</sub> > $\sigma$ ( <i>F</i> )]	3.5	4
<i>R</i>	0.040	0.046
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.037	0.050
Gewichtung <i>w</i> <sup>-1</sup> [ $\sigma^2(F_o) + G \cdot F_o^2$ ]		
<i>G</i>	0	11.87 · 10 <sup>-4</sup>
Parameterzahl	192	460
Kristallgröße [mm]	0.38 × 0.30 × 0.27	0.32 × 0.13 × 0.11
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.92	0.08

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54143, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Pauson-Khand-Reaktion von 1 mit Phenylacetylen zu Diketonen 12a/12b:** 1.2 g (7.5 mmol) **1** und 1.16 g (11.4 mmol) Phenylacetylen werden mit 0.18 g (0.52 mmol) Dicobaltoctacarbonyl und 13 ml

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für 2 (oben) und 3a (unten)

	x	y	z	$U_{eq}$
C(1)	8139(1)	1289(2)	-628(1)	40(1)*
C(2)	7560(1)	-735(2)	-743(1)	43(1)*
C(3)	6559(1)	-290(3)	-244(1)	44(1)*
C(4)	6965(1)	474(3)	953(1)	49(1)*
C(5)	7769(1)	2243(3)	1051(1)	46(1)*
C(6)	8758(1)	1628(3)	596(1)	45(1)*
C(7)	7081(1)	2736(2)	-889(1)	42(1)*
C(8)	6040(1)	1318(2)	-1104(1)	43(1)*
C(9)	7181(1)	3816(3)	209(1)	50(1)*
C(10)	5963(1)	326(3)	-2191(1)	46(1)*
C(11)	6936(1)	-1133(3)	-1967(1)	50(1)*
C(12)	10327(2)	3547(3)	1638(1)	64(1)*
O(1)	5278(1)	665(2)	-3085(1)	64(1)*
O(2)	9572(1)	3241(2)	660(1)	58(1)*
O(3)	10432(1)	2613(2)	2461(1)	79(1)*
O(1)	3248(4)	11136(2)	4699(1)	63(1)*
O(2)	3984(4)	9497(2)	7410(1)	54(1)*
C(1)	3113(5)	11530(3)	5403(2)	45(1)*
C(2)	1214(5)	11689(3)	5830(2)	46(1)*
C(3)	1782(5)	12666(3)	6550(2)	45(1)*
C(4)	428(5)	12458(3)	7189(2)	57(1)*
C(5)	1052(5)	11283(3)	7135(2)	46(1)*
C(6)	771(5)	10701(3)	6243(2)	45(1)*
C(7)	2346(5)	9804(3)	6149(2)	48(1)*
C(8)	3974(5)	10197(3)	6849(2)	44(1)*
C(9)	3387(5)	11367(3)	7238(2)	43(1)*
C(10)	3924(5)	12310(3)	6803(2)	46(1)*
C(11)	4904(5)	11969(3)	6011(2)	52(1)*
O(21)	-2878(4)	5891(2)	4858(1)	62(1)*
O(22)	140(3)	8650(2)	7646(1)	49(1)*
C(21)	-3170(5)	5938(3)	5551(2)	44(1)*
C(22)	-2131(5)	5279(3)	6077(2)	47(1)*
C(23)	-3657(5)	5248(3)	6711(2)	48(1)*
C(24)	-2362(6)	5179(3)	7456(2)	62(2)*
C(25)	-975(5)	6190(3)	7449(2)	48(1)*
C(26)	-246(5)	5974(3)	6602(2)	44(1)*
C(27)	170(5)	7147(3)	6476(2)	44(1)*
C(28)	-1175(4)	7900(2)	7026(2)	39(1)*
C(29)	-2423(4)	7120(2)	7397(2)	37(1)*
C(30)	-4303(5)	6459(3)	6861(2)	43(1)*
C(31)	-4671(5)	6649(3)	6025(2)	47(1)*
O(41)	10895(4)	13929(2)	9369(2)	76(1)*
O(42)	7281(4)	9899(2)	8524(2)	55(1)*
C(41)	9342(6)	13579(3)	9578(2)	57(1)*
C(42)	9082(5)	13146(3)	10312(2)	56(1)*
C(43)	6817(6)	13257(3)	10455(2)	65(1)*
C(44)	6261(7)	12324(4)	10838(2)	79(2)*
C(45)	7099(5)	11422(3)	10211(2)	56(1)*
C(46)	9295(5)	11846(3)	10143(2)	54(1)*
C(47)	9749(5)	11277(3)	9295(2)	50(1)*
C(48)	7652(5)	11081(3)	8808(2)	42(1)*
C(49)	6133(4)	11569(3)	9409(2)	41(1)*
C(50)	5909(5)	12859(3)	9577(2)	54(1)*
C(51)	7243(6)	13505(3)	9133(2)	62(1)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

trockenem Isooctan versetzt und 20 h unter Kohlenmonoxidatmosphäre bei 60°C gerührt. Nach Filtration über einer Kieselgelsäule und Chromatographie auf neutralem Aluminiumoxid der Ak-

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von 2 und 3a

2			
C(1)-C(2)	1.533 (2)	C(2)-C(3)	1.539 (2)
C(3)-C(4)	1.531 (2)	C(4)-C(5)	1.530 (2)
C(1)-C(6)	1.523 (2)	C(5)-C(6)	1.520 (2)
C(1)-C(7)	1.574 (2)	C(3)-C(8)	1.539 (2)
C(7)-C(8)	1.548 (2)	C(5)-C(9)	1.530 (2)
C(7)-C(9)	1.533 (2)	C(8)-C(10)	1.497 (2)
C(2)-C(11)	1.531 (2)	C(10)-C(11)	1.505 (2)
C(10)-O(1)	1.213 (2)	C(6)-O(2)	1.461 (2)
C(12)-O(2)	1.323 (2)	C(12)-O(3)	1.186 (2)
3a			
O(1)-C(1)	1.207 (4)	O(2)-C(8)	1.440 (4)
C(1)-C(2)	1.487 (4)	C(1)-C(11)	1.516 (4)
C(2)-C(3)	1.531 (4)	C(2)-C(6)	1.578 (5)
C(3)-C(4)	1.524 (5)	C(3)-C(10)	1.552 (5)
C(4)-C(5)	1.506 (5)	C(5)-C(6)	1.534 (4)
C(5)-C(9)	1.530 (4)	C(6)-C(7)	1.531 (5)
C(7)-C(8)	1.533 (4)	C(8)-C(9)	1.520 (4)
C(9)-C(10)	1.569 (5)	C(10)-C(11)	1.526 (5)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von 2 und 3a

2			
C(2)-C(1)-C(6)	108.3(1)	C(2)-C(1)-C(7)	102.7(1)
C(6)-C(1)-C(7)	104.8(1)	C(1)-C(2)-C(3)	100.1(1)
C(1)-C(2)-C(11)	109.7(1)	C(3)-C(2)-C(11)	102.5(1)
C(2)-C(3)-C(4)	113.0(1)	C(2)-C(3)-C(8)	94.0(1)
C(4)-C(3)-C(8)	113.6(1)	C(3)-C(4)-C(5)	111.6(1)
C(4)-C(5)-C(6)	107.6(1)	C(4)-C(5)-C(9)	109.5(1)
C(6)-C(5)-C(9)	101.4(1)	C(1)-C(6)-C(5)	101.6(1)
C(1)-C(6)-O(2)	107.7(1)	C(5)-C(6)-O(2)	111.2(1)
C(1)-C(7)-C(8)	102.7(1)	C(1)-C(7)-C(9)	105.0(1)
C(8)-C(7)-C(9)	108.1(1)	C(3)-C(8)-C(7)	99.7(1)
C(3)-C(8)-C(10)	103.0(1)	C(7)-C(8)-C(10)	106.3(1)
C(5)-C(9)-C(7)	100.7(1)	C(8)-C(10)-C(11)	106.3(1)
C(8)-C(10)-O(1)	127.3(1)	C(11)-C(10)-O(1)	126.4(1)
C(2)-C(11)-C(10)	102.2(1)	O(2)-C(12)-O(3)	126.7(2)
C(6)-O(2)-C(12)	116.7(1)		
3a			
O(1)-C(1)-C(2)	127.4(3)	O(1)-C(1)-C(11)	125.0(3)
C(2)-C(1)-C(11)	107.7(3)	C(1)-C(2)-C(3)	104.1(2)
C(1)-C(2)-C(6)	111.3(3)	C(3)-C(2)-C(6)	102.3
C(2)-C(3)-C(4)	104.2	C(2)-C(3)-C(10)	98.6
C(4)-C(3)-C(10)	104.7	C(3)-C(4)-C(5)	95.0
C(4)-C(5)-C(6)	105.5	C(4)-C(5)-C(9)	105.1
C(6)-C(5)-C(9)	98.9	C(2)-C(6)-C(5)	102.3
C(2)-C(6)-C(7)	115.9	C(5)-C(6)-C(7)	103.7
C(6)-C(7)-C(8)	106.1	O(2)-C(8)-C(7)	112.5(2)
O(2)-C(8)-C(9)	111.0(3)	C(7)-C(8)-C(9)	103.8
C(5)-C(9)-C(8)	103.3	C(5)-C(9)-C(10)	102.3
C(8)-C(9)-C(10)	117.0	C(3)-C(10)-C(9)	102.5
C(3)-C(10)-C(11)	103.2	C(9)-C(10)-C(11)	117.4
C(1)-C(11)-C(10)	104.0(3)		

tivitätsstufe III mit Diethylether als Laufmittel isoliert man eine Mischung der Diketone **12a/12b**. Diese werden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ether als weiße Nadeln mit Schmp. 182°C erhalten; Ausb. 222 mg (10%) **12a/12b**. HPLC-Trennung der Diketone über eine SI-100-Säule mit *n*-Hexan/Diethylether/Acetonitril (77:20:3) als Laufmittel ergab ein Verhältnis von 57:43. — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1750 (C=O), 1740 (C=O), 1705 (C=O), 1695  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 7.8–7.6 (m, 3H), 7.4–7.3 (m, 3H), 3.2 (m, 1H), 2.8–2.2 (m, 7H), 1.8–1.6 (m, 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 221.4 (C=O), 220.6 (C=O), 209.21 (C=O), 208.31 (C=O), 161.05 (CH), 160.84 (CH), 143.47 (C), 143.23 (C), 131.24 (C), 131.16 (C), 128.63 (CH), 128.58 (CH), 128.44 (CH), 127.10 (CH), 127.09 (CH), 54.67 (CH), 54.66 (CH), 54.27 (CH), 53.94 (CH), 49.36 (CH), 48.99 (CH), 47.72 (CH), 47.61 (CH), 47.10 (CH), 46.40 (CH), 45.60 (CH), 44.80 (CH), 44.51 (CH), 44.47 (CH), 41.35 (CH<sub>2</sub>), 41.05 (CH<sub>2</sub>), 39.58 (CH), 39.28 (CH), 32.54 (CH<sub>2</sub>), 32.43 (CH<sub>2</sub>).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (290.4) Ber. C 82.74 H 6.24  
Gef. C 82.89 H 6.19

**Kristall- und Molekülstrukturen der Reaktionsprodukte 2 und 3a:** Die Kristall- und Strukturdaten für **2** und **3a** sind in Tab. 1, Ortskoordinaten und äquivalente *U*-Werte in Tab. 2, die Bindungslängen in Tab. 3 und die wichtigsten Bindungswinkel in Tab. 4 aufgeführt. Schematische Strukturbilder für **2** und **3a** sind in Abb. 1 wiedergegeben. In der Elementarzelle von **3a** befinden sich, entsprechend Abb. 2, drei unabhängige Moleküle, zwei davon sind diastereomer, das dritte Molekül ist gleich dem ersten. Diese drei Moleküle sind in Schraubenachsen über Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxylgruppen verknüpft, so daß Säulen entstehen, mit einem Verhältnis von 1:2 der Sorten a und b. In der Zelle befindet sich über das Inversionszentrum verknüpft eine zweite Säule, dort ist entsprechend der Symmetrie das Verhältnis von a zu b gleich 2:1.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 114655-35-5 / **2:** 123877-55-4 / **3a:** 123776-43-2 / **3b:** 123776-41-0 / **4:** 123776-42-1 / **10a:** 123776-44-3 / **10b:** 123776-45-4 / **11a:** 123776-46-5 / **11b:** 123776-47-6 / **12a:** 123776-48-7 / **12b:** 123776-49-8 / Benzohydroxamsäurechlorid: 1821-34-7 / Diphenyldiazomethan: 883-40-9 / Phenylacetylen: 536-74-3

- <sup>1)</sup> P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3292; S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, W. T. Wipke, *Progr. Phys. Org. Chem.* **13** (1981) 63.
- <sup>2)</sup> S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, Y. Inamoto, Y. Fujikura, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2596.
- <sup>3)</sup> K. Kakiuchi, M. Ue, H. Tsukahara, T. Shimizu, T. Miyao, Y. Tobe, Y. Odaira, M. Yasuda, K. Shima, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3707.
- <sup>4)</sup> P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson, D. R. Hwang, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1445.
- <sup>5)</sup> A. P. Marchand, *Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems, in Methods in Stereochemical Analysis*, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- <sup>6)</sup> H. D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **98** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283.
- <sup>7)</sup> Das UV-Spektrum von **1** [ $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$  (22)]<sup>4)</sup> zeigt keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen der olefinischen Doppelbindung und der Carbonylgruppe.
- <sup>8)</sup> P. A. Carrupt, R. Gabioud, A. Rubello, P. Vogel, E. Honegger, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta.* **70** (1987) 1540; P. A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2879.
- <sup>9)</sup> K. A. Black, P. Vogel, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5341; F. Claret, P. A. Carrupt, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1886. Vgl. auch P. Vogel, in *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing  $\pi$ -Electrons, in Methods in Stereochemical Analysis* (W. H. Watson, Ed.), Bd. 3, S. 147, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, Florida 1983.
- <sup>10)</sup> W. Adam, N. Carballeira, E. Crämer, V. Luccini, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **120** (1987) 695.
- <sup>11)</sup> S. E. MacWhorter, V. Sampath, M. M. Olmstead, N. E. Schore, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 203.

[202/89]

# Synthese und seitenselektive Diels-Alder-Reaktion von Homodehydroisodicyclopentadien

Junes Ipaktschi\*<sup>a</sup>, Jürgen Herber<sup>a</sup>, Hans-Otto Kalinowski<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Institut für Anorganische Chemie der Universität<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 29. Juni 1989

**Key Words:** Diels-Alder reaction, face-selective / Isodicyclopentadiene, PE spectra, fragmentation

## Synthesis and Face-Selective Diels-Alder Reaction of Homodehydroisodicyclopentadiene

Under alkaline conditions the mesylate **6c**, obtained from the tetracyclic ketone **6b** fragments into the enone **8a**. The latter is transformed via alcohol **9** into the homodehydroisodicyclopentadiene **3** and via tosylhydrazone **8b** into the triene **4**. Cyclopentadiene **3** reacts with a series of non-acetylenic

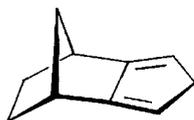
dienophiles from the sterically less hindered side to give the products **14–17**. Acetylenic dienophiles yield the adducts **19–22** in a 1:1 ratio. The UV and PE spectra of triene **4** are discussed.

In der organischen Chemie nimmt die Diels-Alder-Reaktion wegen der Möglichkeit, in einem Schritt bis zu vier stereogene Zentren zu bilden, eine herausragende Position ein.

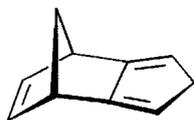
Die Stereochemie an den beiden Enden der neuen  $\sigma$ -Bindungen resultiert zum einen aus der Stereochemie des Dien- oder Dienophilmoleküls und zum anderen aus der Topologie (*exo/endo*) des Cycloadditionsschritts. Ein weiteres stereochemisches Merkmal ergibt sich, wenn einer der Reaktanden zwei stereochemisch unterschiedliche Seiten besitzt. Dieser Aspekt der Diels-Alder-Reaktion – die  $\pi$ -faciale Selektivität – ist in letzter Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>. In diesem Zusammenhang ist das Verhalten von Isodicyclopentadien **1**<sup>2,3)</sup> sowie dessen Dehydroderivat **2**<sup>2,3)</sup> besonders hervorzuheben.

**2** ist in **3** durch die zusätzliche Methylgruppe eine größere sterische Balance zwischen den beiden Seiten des Dien-Systems gegeben. Durch die Nähe zu einer Brückenkopf-C–H-Bindung im Gegensatz zu zweien wie in **1** und **2** ist ein anderer und merklich schwächerer Torsionseffekt zu erwarten. Schließlich sollte eine  $\sigma$ – $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der Dien-Einheit und dem  $\sigma$ -Gerüst wie in **1** hier keine Rolle mehr spielen. Daher erwarteten wir durch das Studium der Stereochemie der Cycloadditions-Reaktionen von **3** Aufschluß über das anormale Verhalten von **1**.

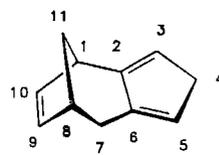
Die überraschende Bildung von **6b** durch die Addition von Ameisensäure an **5**<sup>8)</sup> eröffnete die Möglichkeit der Synthese von **3**. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung dieses unsymmetrischen Cyclopentadien-derivats, über einige seiner Cycloadditionsreaktionen sowie die Herstellung des zu **3** isomeren Triens **4**.



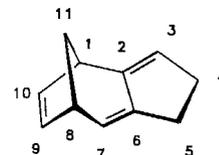
**1**



**2**



**3**



**4**

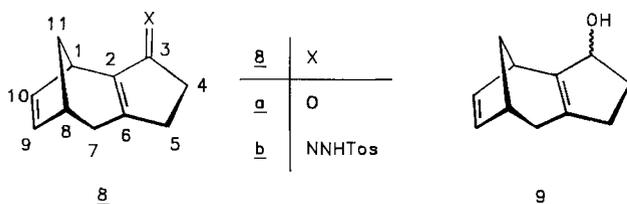
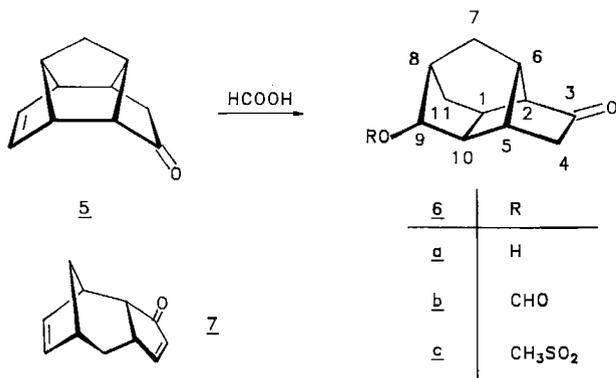
Der Ursprung der Seitenselektivität wird kontrovers diskutiert. So wird als Ursache für die hohe  $\pi$ -faciale Stereoselektivität z. B. die Produktstabilität<sup>4)</sup>, Polarisations-effekte<sup>5)</sup> oder ein Zusammenspiel von Torsions- und sterischen Effekten<sup>6)</sup> angeführt. Schließlich wird auch wie in **1** eine Verdrehung der  $\pi$ -Orbitale, verursacht durch eine  $\sigma$ – $\pi$ -Wechselwirkung der Dien-Orbitale mit dem  $\sigma$ -Gerüst des Norbornan-Ringes<sup>7)</sup>, diskutiert.

Im Zusammenhang mit der Frage nach  $\pi$ -facialem Verhalten gegenüber Dienophilen ist das unsymmetrische Cyclopentadienderivat **3** von Interesse. Im Vergleich zu **1** oder

### Synthese von Tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]undeca-2,5,9-trien (**3**) und Tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]undeca-2,6,9-trien (**4**)

Durch 12stdg. Erhitzen des Enons **5** in siedender Ameisensäure erhielten wir über eine Kaskade von Carbenium-Ion-Umlagerungen mit hoher Ausbeute das Format **6b**<sup>8)</sup>. Die annähernd antiperiplanare Anordnung des aciden, an C-4 von **6b** *exo*-ständigen Protons und der Estergruppe an C-9 bietet sich für eine fragmentierende Ringöffnung an. Das Format **6b** wurde daher nach der Hydrolyse mit wäßriger

Natronlauge in das Mesylat **6c** übergeführt. 1 stdg. Erhitzen von **6c** mit ethanolischer KOH ergab mit 88% Ausbeute, vermutlich über das Enon **7** als primäres Produkt der Fragmentierung, das Keton **8a**.



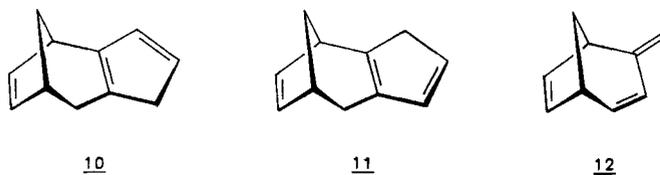
Durch Reduktion der Carbonylgruppe von **8a** bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit Diisobutylaluminiumhydrid zu einer *exo,endo*-Mischung der Alkohole **9** (ca. 1:1) und durch Dehydratisierung an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Raumtemperatur erhält man schließlich selektiv mit ca. 60% Ausb. das Cyclopentadienderivat **3**. Andere Isomere konnten nicht nachgewiesen werden.

Wurde jedoch das Keton **8a** zum Tosylhydrazon **8b** umgesetzt und dieses bei  $210^{\circ}\text{C}$  in Triethylenglycol mit Natrium behandelt, so konnte mit Ausbeuten bis zu 39% Verbindung **4** als ein neues, zu **3** isomeres Trien erhalten werden.

Bemerkenswert ist, daß auch hier, wie im Falle der Darstellung von **3**, bei optimaler Versuchsführung **4** als einziges Trien gebildet wird. Führt man die Eliminierung von **8b** nicht mit Na/Triethylenglycol sondern unter Shapiro-Bedingungen<sup>9</sup> mit *n*-Butyllithium in Diethylether durch, so erhält man nicht das Trien **4**, sondern mit 37% Ausbeute das Olefin **3**.

Die Strukturaufklärung, deren Ergebnis die sichere Bestimmung von **4** war, wurde über teilkoppelte 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie über die Messung der <sup>13</sup>C,<sup>13</sup>C-Spin,Spin-Kopplungen (INADEQUATE) durchgeführt<sup>12</sup>.

Mit dem Vorliegen von zwei quartären olefinischen C-Atomen kommen außer **4** die Triene **10** und **11** als Produkt der Bamford-Stevens-Reaktion in Frage.



Ausgangspunkt der Protonenzuordnung war das dreifache Dublett bei  $\delta = 2.02 - 1.97$ , das mit seinen fünf Linien im Verhältnis von 1:2:2:2:1 11-H<sub>syn</sub> zugeordnet wurde. Sättigung dieser Resonanz führt zu einem Singulett bei  $\delta = 1.71$  (11-H<sub>anti</sub>), ferner zu einem Doppeldublett bei  $\delta = 2.92$  und einem Dublett bei  $\delta = 3.36$ .

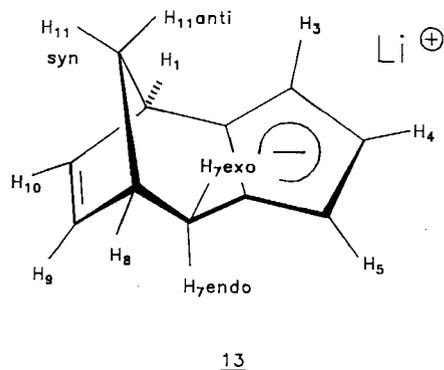
Aus dem <sup>13</sup>C-INADEQUATE-NMR-Spektrum kann direkt die Unabhängigkeit zweier aliphatischer Kohlenstoffatome zu den übrigen gesättigten C-Atomen abgelesen werden.

Die CH<sub>2</sub>-Gruppe ( $\delta = 44.0$ ) besitzt zwei CH-Einheiten als Nachbarn ( $\delta = 41.95$  und  $40.06$ ), von denen keine weiteren aliphatischen Kopplungen mehr ausgehen. Die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen bei  $\delta = 30.75$  bzw.  $27.29$  zeigen nur Kopplungen untereinander und bilden damit einen separaten aliphatischen Teil. Im Falle von **10** oder **11** ist eine aliphatische Vierereinheit vorhanden, die sich aus dem Spektrum aber nicht ergibt<sup>10</sup>.

Das UV-Spektrum von **4** ist sowohl im Aussehen als auch in der Lage des langwelligen Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 267 nm (8900), 250 (7560), 241 (7632), 232 (7488) und 225 (7920), überraschend. Auffällig ist zum einen die ausgeprägte Strukturierung des Spektrums, die auf ein starres Gerüst schließen läßt. Zum anderen kann die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums nicht mehr mit der Absorption einer aliphatisch substituierten *trans*-Dieneinheit erklärt werden<sup>11</sup>.

Als eine mögliche Ursache dieser bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums wird die Wechselwirkung des LUMOs der  $\Delta^{9,10}$ -Doppelbindung mit dem LUMO ( $\Psi_3$ ) des Dienteils angesehen. Qualitativ kann die Wechselwirkung der beiden LUMOs zu einer energetischen Absenkung des LUMOs der Dieneinheit führen und damit den  $\pi - \pi^*$ -Übergang zu längeren Wellenlängen hin verschieben. Die Ergebnisse der MNDO-Rechnungen bestätigen diese Annahme<sup>12</sup>. So ist die HOMO-LUMO-Differenz für **4** mit 9.08 eV etwas kleiner als die für das Dien **3** mit 9.27 eV. Ferner sind die Orbitalkoeffizienten im LUMO der Ethenobrücke in **4** deutlich größer als die entsprechenden Werte im Trien **3**, was zu einer stärkeren Wechselwirkung des LUMOs der Ethenobrücke mit dem LUMO ( $\Psi_3$ ) des Dienteils in **4** führt<sup>12</sup>.

Ein Vergleich der UV-Spektren von **4** und 2-Methylenbicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien (**12**) [ $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 243 nm (12000)]<sup>13</sup> zeigt auch nach der Einbeziehung des Inkrementen-



systems<sup>11)</sup> die deutliche bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von **4**, was auf eine starke Wechselwirkung im gesamten  $\pi$ -System hinweist.

Wird **4** über eine saure Aluminiumoxidsäule, wie sie zur Darstellung von **3** verwendet wurde, mit Pentan als Laufmittel chromatographiert, so kann mit 80% Ausbeute reines **3** isoliert werden.

Versuche, **3** analog der Beobachtungen bei **1**<sup>14)</sup> durch Metallierung und anschließende kinetische Protonierung zu isomerisieren, blieben erfolglos. Trien **3** wird bei 0°C in THF mit einer äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in das Lithium-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]undecatrienid (**13**) übergeführt, das als ein sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliches weißes Pulver isoliert werden kann.

Die Bildung des Anions **13** dokumentiert sich im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum ([D<sub>8</sub>]THF) durch eine Tieffeldverschiebung des Signals von C-4 um  $\Delta\delta = 62.5$  und durch eine relativ zu **3** beobachtete Hochfeldverschiebung der anderen vier C-Signale des Cyclopentadienrings. Die aufgrund der H,H- und C,H-COSY-NMR-Spektren getroffenen Zuordnungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale sind im experimentellen Teil zusammengefasst. Durch die kinetische Protonierung von **13** mit wässrigem THF konnte kein neues [1,5]-H-Shift-Isomeres erhalten werden. Man erhält lediglich **3** mit 95% Ausbeute zurück.

#### Photoelektronenspektren der Triene **3** und **4**

Abb. 1 und 2 zeigen die UV-Photoelektronenspektren der Verbindungen **3** und **4**.

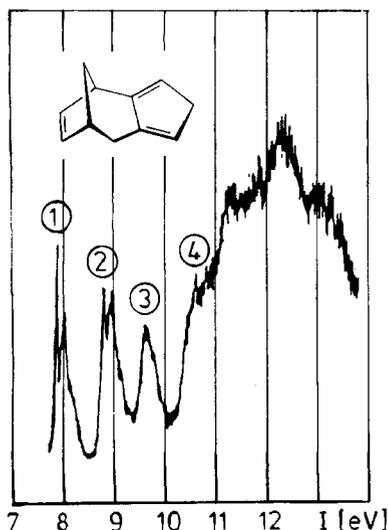


Abb. 1. Photoelektronenspektrum des Triens **3** (siehe auch Tab. 1)

Unter der Annahme von Koopmans' Theorem<sup>15)</sup> können die aus den Spektren experimentell ermittelten Ionisationsenergien näherungsweise den jeweiligen MO-Energien zugeordnet werden. Die Zuordnung der experimentell bestimmten Ionisationspotentiale zu bestimmten Molekülorbitalen in den Trienen **3** und **4** wurde zum einen durch Vergleich mit dem Spektrum von **2** durchgeführt, zum anderen wurden die berechneten Molekülorbitalenergien aus

den MNDO-Berechnungen als Vergleichsgrundlage herangezogen<sup>12)</sup>. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der Ionisationspotentiale einiger signifikanter Molekülorbitale in den Trienen **3** und **4** im Vergleich mit den entsprechenden Werten für die Verbindung **2**<sup>16)</sup>.

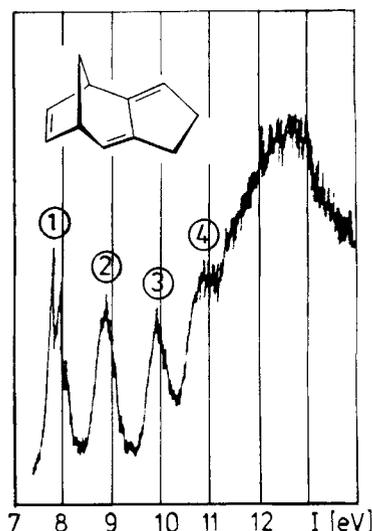


Abb. 2. Photoelektronenspektrum des Triens **4**

Die größere Energiedifferenz zwischen den  $\Psi_2$  und  $\Psi_1$  von **4**, im Vergleich zu den Verbindungen **2** und **3**, spricht, wie das UV-Spektrum auch, für eine Homokonjugation in diesem System.

Tab. 1. Vergleich einiger experimentell bestimmter Ionisationspotentiale der Verbindungen **2**, **3** und **4**

	<b>3</b> IP [eV]	<b>4</b> IP [eV]	<b>2</b> <sup>16)</sup> IP [eV]
① <sup>a)</sup> $\pi_a$ ( $\Psi_2$ )	7.88	7.72	8.06
② $\pi$ Ethenobrücke	8.80	8.84	8.90
③ $\pi_s$ ( $\Psi_1$ )	9.64	9.90	9.85
④ $\sigma$	10.6	10.8	10.5

<sup>a)</sup> Siehe Abb. 1.

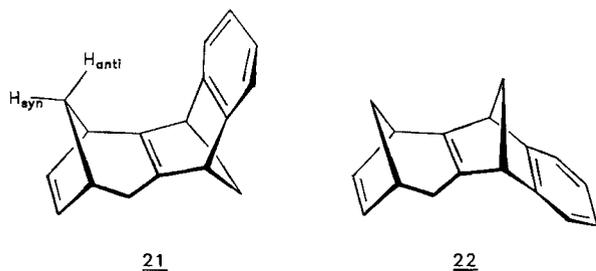
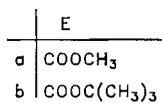
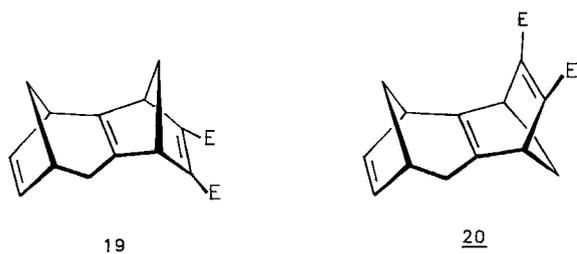
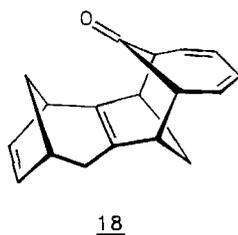
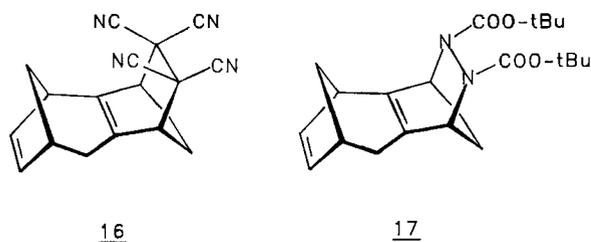
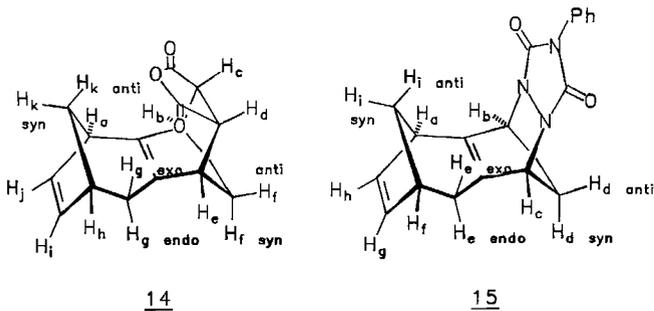
#### Diels-Alder-Reaktionen mit Trien **3**

Das Trien **3** reagiert glatt bei tiefen Temperaturen mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid, *N*-Phenyltriazolindion, Tetracyanethylen und Azodicarbonsäure-di-*tert*-butylester zu den Verbindungen **14**–**17**. Mit Tropon erhält man bei Raumtemp. in einer [6+4]-Cycloadditionsreaktion als einziges Produkt die Verbindung **18**.

Ein abweichendes Verhalten zeigt **3** dagegen bei der Reaktion mit acetylenischen Dienophilen. Unter völligem Zusammenbruch jeglichen selektiven Verhaltens reagiert **3** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder -di-*tert*-butylester nahezu im 1:1-Verhältnis zu den Addukten **19a**/**20a** und **19b**/**20b**. Mit Dehydrobenzol als Dienophil erhält man die beiden Produkte **21** und **22** in einem 3:2-Verhältnis. Nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (eine auffällige Du-

blettresonanz bei  $\delta = 0.68$  für  $H_{anti}$ ) ist **21** die Hauptkomponente dieser Reaktion.

Die Aufklärung der Stereochemie der Diels-Alder-Addukte gestaltete sich als aufwendig<sup>12)</sup>. Sie konnte mit Hilfe



teilkoppelter 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie über COSY- und NOESY-NMR-Spektren getroffen und bei **14** und **15** durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.

Aus den Kristallstruktur-Daten von **14** läßt sich keine „Out-of-Plane“-Deformation der inneren olefinischen C–C-Doppelbindung erkennen. Der Diederwinkel zwischen C5–C4–C10–C11 (Bezeichnung der C-Atome entsprechend ORTEP-Plot) beträgt 177.5° und die Doppelbindung ist damit nahezu planar. Dies war nicht notwendigerweise zu erwarten, da in *syn*- und *anti*-Sesquinorborenene die zentrale Doppelbindung bis zu 22° pyramidalisiert ist<sup>17)</sup>.

Die aus MNDO-Rechnungen für die Verbindung **3** erhaltene optimale Geometrie zeigt, im Gegensatz zu **1** und **2**, keine Deformation des  $\pi$ -Systems<sup>12)</sup>.

Dementsprechend erhält man bei den Cycloadditionen mit stäbchenartigen, acetylenischen Dienophilen, eine ca. 1:1-Mischung aus *syn*- und *anti*-Addukten. Die beobachtete

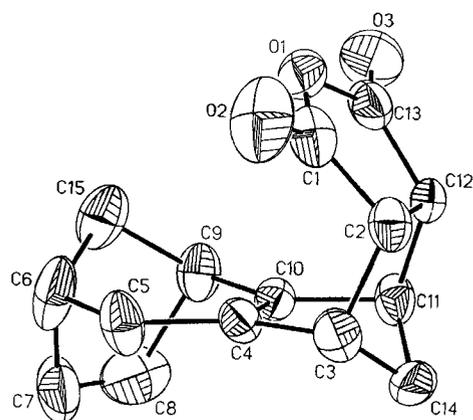


Abb. 3. ORTEP-Plot des Diels-Alder-Addukts **14**

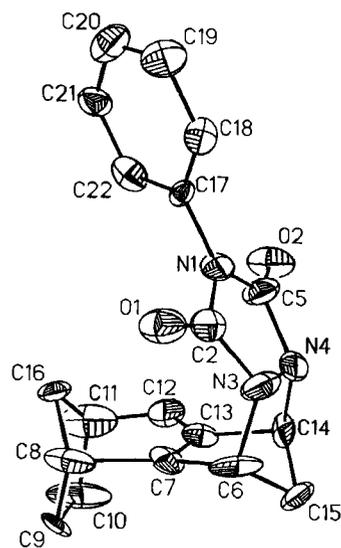


Abb. 4. ORTEP-Plot des Diels-Alder-Addukts **15**

Seitenselektivität bei der Addition von sterisch anspruchsvolleren Dienophilen ist daher im wesentlichen auf den im Vergleich zu  $H_{anti}$  an C-11 größeren Raumbedarf der  $\pi$ -Orbitale an C-9 und C-10 zurückzuführen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung und Herrn A. Flatow, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für die Messung der PE-Spektren.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Siehe Lit.<sup>8a)</sup>.

*Verseifung von 6b zum Alkohol 6a:* 40.0 g (0.19 mol) **6b**<sup>8a)</sup> werden bei Raumtemp. 12 h mit einer Lösung von 20 g NaOH in 150 ml Wasser gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 300 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand im Kugelrohrföfen bei 160°C (0.01 Torr) destilliert; Ausb. 32.1 g (95%) **6a**, Schmp. 57°C. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.99 (br. s, 1H), 2.42 (br. d, 1H), 2.35 (br. s, 1H), 2.26–2.15 (m, 3H), 2.11–2.08 (br. d, 2H), 2.06–2.02 (dd, 1H), 1.93–1.88 (d, 1H,  $^2J$  = 19.3 Hz), 1.79–1.75 (m, 2H), 1.63–1.59 (dd, 1H), 1.53–1.50 (d, 1H,  $^2J$  = 11.4 Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 217.54 (C=O), 79.95 (CH), 61.18 (CH), 49.98 (CH), 45.19 (CH<sub>2</sub>), 44.26 (CH), 41.88 (CH), 40.52 (CH), 37.04 (CH), 34.58 (CH<sub>2</sub>), 30.10 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  = 178.0993 (ber. 178.0993).

$C_{11}H_{14}O_2$  (178.1) Ber. C 74.12 H 7.92  
Gef. C 74.24 H 7.81

*9-Methylsulfonyltetracyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,10</sup>]jundecan-3-on (6c):* 30.0 g (0.17 mol) **6a** werden in einer Mischung aus 50 ml trockenem Pyridin und 100 ml absol.  $CH_2Cl_2$  bei –20°C mit 28.7 g (0.20 mol) Methansulfonylchlorid umgesetzt; Ausb. 40.2 g (94%) **6c** vom Schmp. 111–112°C (aus Ethanol). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.90 (br. d, 1H), 3.05 (s, 3H), 2.62–1.58 (m, 12H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 215.04 (C=O), 88.94 (CH), 60.91 (CH), 48.42 (CH), 45.84 (CH), 43.96 (CH<sub>2</sub>), 41.63 (CH), 39.63 (CH<sub>3</sub>), 38.83 (CH), 37.05 (CH), 34.80 (CH<sub>2</sub>), 30.12 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  = 256.0764 (ber. 256.0769).

$C_{12}H_{16}O_4S$  (256.0) Ber. C 56.23 H 6.30  
Gef. C 56.33 H 6.20

*Tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]jundeca-2,9-dien-3-on (8a):* 40 g (0.16 mol) **6c** werden in 20 ml  $CH_2Cl_2$  unter Rühren zu einer siedenden Lösung von 50 g KOH in 500 ml Ethanol getropft und 1 h unter Rückfluß gehalten. Die Mischung wird mit Wasser verdünnt und mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Kugelrohrföfen bei 120°C (0.02 Torr) destilliert; Ausb. 22.1 g (88%) **8a** als hellgelbes Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1700  $cm^{-1}$  (C=O), 1620 (C=C). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.23–3.21 (1-H, dd,  $^3J_{1,10}$  = 2.8 Hz,  $^3J_{1,11(syn)}$  = 3.6 Hz), 2.45–2.36 und 2.34–2.28 (4-, 5-H<sub>2</sub>, m und br. s), 2.61–2.54 (7-H<sub>exo</sub>, d,  $^3J_{7(exo),8}$  = 4.9 Hz), 2.16–2.11 (7-H<sub>endo</sub>, d,  $^2J_{AB}$  = 19.6 Hz), 2.90–2.87 (8-H, m), 5.77–5.74 (9-H, dd,  $^3J_{9,10}$  = 5.5 Hz,  $^3J_{9,8}$  = 2.8 Hz), 6.19–6.16 (10-H, dd,  $^3J_{10,1}$  = 2.8 Hz), 2.10–2.05 (11-H<sub>syn</sub>, ddd,  $^3J_{11(syn),1,8}$  = 4.8 Hz, 1.53–1.51 (11-H<sub>anti</sub>, s,  $^2J_{AB}$  = 9.9 Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 34.36 (C-1), 144.84 (C-2), 205.65 (C-3), 33.99 (C-4), 29.84 (C-5), 171.26 (C-6), 32.09 (C-7), 37.77 (C-8), 131.42 (C-9), 139.46 (C-10) und 41.08 (C-11). — MS (70 eV):  $m/z$  = 162.1045 (ber. 162.1044).

$C_{11}H_{14}O$  (162.1) Ber. C 81.43 H 8.40  
Gef. C 81.71 H 8.80

*(3-exo/endo)-Tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]jundeca-2(6),9-dien-3-ol (9):* 6.0 g (37 mmol) **8a** werden in 50 ml absol. Ether bei –20°C mit 8.4 g (60 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid umgesetzt. Nach 2 h bei 0°C wird mit Wasser zersetzt und mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Kugelrohrföfen bei 120°C (0.02 Torr), erhält man 5.1 g (87%) **9** als

hellgelbe Flüssigkeit. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.31–6.11 (m, 2H), 5.75–5.56 (dd, 2H), 4.78–4.50 (br. s, 2H), 3.00–2.63 (m, 4H), 2.48–1.37 (m, 18H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 143.32 (C), 143.02 (C), 140.45 (CH), 139.06 (CH), 134.74 (C), 133.93 (C), 130.54 (CH), 129.82 (CH), 78.99 (CH), 77.98 (CH), 41.97 (CH<sub>2</sub>), 41.77 (CH<sub>2</sub>), 38.05 (2 CH), 37.99 (CH), 36.61 (CH), 33.12 (CH<sub>2</sub>), 32.75 (CH<sub>2</sub>), 32.58 (CH<sub>2</sub>), 32.39 (CH<sub>2</sub>), 29.06 (CH<sub>2</sub>), 28.65 (CH<sub>2</sub>).

$C_{11}H_{14}O$  (162.1) Ber. C 81.43 H 8.70  
Gef. C 81.18 H 8.83

*Tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]jundeca-2,5,9-trien (3):* Auf eine Säule mit 100 g saurem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 1 werden nach Desaktivierung mit 1.5 ml Wasser 1.50 g (9.2 mmol) des Alkohol-Gemischs **9** aufgetragen. Das Produkt wird mit ca. 400 ml *n*-Pentan eluiert. Das Lösungsmittel wird im schwachen Vakuum entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur und 0.05 Torr in eine Kühlfalle umkondensiert; Ausb. 0.79 g (60%) **3** als farblose, bei –18°C mehrere Wochen haltbare Flüssigkeit. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 246 nm (5500). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.39–3.38 (1-H, dd,  $^3J_{1,10}$  = 2.8 Hz), 5.81 (3-H, d,  $^4J_{3,5}$  = 1.8 Hz), 2.81 (4-H<sub>exo</sub>, 4-H<sub>endo</sub> und 8-H, br. s), 5.98 (5-H, m), 2.68–2.61 (7-H<sub>exo</sub>, dd), 2.49–2.44 (7-H<sub>endo</sub>, d,  $^2J_{AB}$  = 16.8 Hz,  $^3J_{7(endo),8}$  = 1.7 Hz), 5.89–5.87 (9-H, dd,  $^3J_{9,10}$  = 5.5 Hz,  $^3J_{9,8}$  = 2.9 Hz), 5.98 (10-H, m), 2.16–2.11 (11-H<sub>syn</sub>, ddd,  $^3J_{11(syn),1}$  = 4.5 Hz,  $^2J_{AB}$  = 10.4 Hz), 1.74–1.71 (11-H<sub>anti</sub>, d). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 146.15 (C), 141.73 (C), 136.78 (CH), 134.02 (CH), 127.76 (CH), 120.48 (CH), 41.09 (CH), 40.51 (CH<sub>2</sub>), 39.36 (CH<sub>2</sub>), 38.14 (CH), 28.38 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  = 144.0936 (ber. 144.0936).

$C_{11}H_{12}$  (144.1) Ber. C 91.61 H 8.39  
Gef. C 91.31 H 8.37

*Tosylhydrazon 8b:* 5.0 g (30 mmol) **8a** werden in 15 ml Ethanol mit 6.5 g (35 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin 15 min auf 70°C erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Ether/Pentan (1:1) umkristallisiert; 9.0 g (91%) **8b** mit dem Schmp. 190–192°C. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.9 (br. d, 2H), 7.4 (br. d, 2H), 6.2 (dd, 1H), 3.3 (br. dd, 1H), 2.9 (m, 1H), 2.5 (s, 3H), 2.3–1.8 (m, 8H), 1.6 (d, 1H,  $^2J$  = 11 Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 165.69 (C=N), 152.59 (C), 143.72 (C), 141.67 (C), 139.48 (CH), 135.57 (C), 131.48 (CH), 129.35 (2CH), 128.13 (2CH), 41.04 (CH<sub>2</sub>), 38.08 (CH), 35.26 (CH), 32.21 (CH<sub>2</sub>), 30.86 (CH<sub>2</sub>), 25.27 (CH<sub>2</sub>), 21.59 (CH<sub>3</sub>).

$C_{18}H_{20}N_2O_2S$  (328.1) Ber. C 65.83 H 6.14 N 8.53  
Gef. C 65.85 H 6.04 N 8.58

*Tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]jundeca-2,6,9-trien (4):* Zu einer Lösung von 3.50 g (152 mmol) Natrium in 50 ml trockenem Triethylenglycol werden bei 210°C und 20 Torr portionsweise 5.00 g (15.0 mmol) **8b** gegeben. Gleichzeitig wird das Reaktionsprodukt im Argonstrom abdestilliert und in eine Reihe von Kühlfallen bei –78°C kondensiert. Der Inhalt dieser Kühlfallen wird mit *n*-Pentan extrahiert und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im schwachen Vakuum entfernt und die verbleibende gelbe Flüssigkeit an Kieselgel mit *n*-Pentan chromatographiert. Nach Befreien vom Lösungsmittel wird der Rückstand bei Raumtemperatur und 0.02 Torr in ein Schlenk-Rohr kondensiert; 0.84 g (39%) **4**. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.36–3.33 (1-H, dd,  $^3J_{1,10}$  = 3.5 Hz), 5.79–5.77 (3-H, m), 2.48–2.30 (4-H<sub>exo</sub>, 4-H<sub>endo</sub>, 5-H<sub>exo</sub> und 5-H<sub>endo</sub>, m), 5.72 bis 5.70 (7-H, m), 2.92–2.89 (8-H, ddd), 6.11–6.09 (9-H, dd,  $^3J_{9,10}$  = 5.2 Hz), 5.70–5.67 (10-H, dd), 2.02–1.97 (11-H<sub>syn</sub>, ddd), 1.72–1.69 (11-H<sub>anti</sub>, d,  $^2J_{AB}$  = 9.3 Hz). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 142.24 (C), 141.37 (C), 136.81 (CH), 128.13 (CH), 127.84 (CH), 118.23 (CH), 44.04 (CH<sub>2</sub>), 41.95 (CH), 40.06 (CH), 30.75 (CH<sub>2</sub>), 27.29 (CH<sub>2</sub>).

$C_{11}H_{12}$  (144.0) Ber. C 91.61 H 8.39  
Gef. C 91.54 H 8.46

*Lithium-tricyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]undecatrienid (13):* 450 mg (3.2 mmol) **3** werden in 10 ml absolutem THF gelöst und bei 0°C mit 3.2 mmol *n*BuLi in Hexan versetzt. Nach 90 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende weiße Pulver mit absolutem *n*-Pentan digeriert. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 3.13–3.08 (1-H, dd), 5.14–5.10 (3-, 4-, 5-H, m), 2.78–2.69 (7-H<sub>exo</sub>, H-8, br. d), 2.37–2.28 (7-H<sub>endo</sub>, d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 13.3 Hz), 5.48–5.45 (9-H, dd), 6.14–6.11 (10-H, dd), 2.04–1.96 (10-H, ddd), 1.86–1.81 (11-H<sub>syn</sub>, d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 10.5 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF): δ = 41.38 (C-1), 119.57 (C-2), 98.41 (C-3), 101.83 (C-4), 98.37 (C-5), 109.22 (C-6), 28.91 (C-7), 40.93 (C-8), 128.57 (C-9), 142.43 (C-10), 44.27 (C-11).

*Diels-Alder-Addukt von Maleinsäureanhydrid und 3:* Die Umsetzung von 750 mg (5.2 mmol) **3** und 510 mg (5.2 mmol) Maleinsäureanhydrid bei –70°C ergab nach 16 h 959 mg (76%) **14** mit dem Schmp. 108°C [Ether/*n*-Pentan (1:2)]. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (Zuordnung siehe Formel): δ = 6.28–6.25 (H<sub>j</sub>, dd, <sup>3</sup>J<sub>i,l</sub> = 5.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>j,a</sub> = 2.8 Hz), 5.68–5.65 (H<sub>i</sub>, dd, <sup>3</sup>J<sub>i,h</sub> = 2.6 Hz), 3.62–3.53 (H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>, m), 3.39–3.36 (H<sub>e</sub>, m), 3.09–3.06 (H<sub>b</sub>, m), 2.75–2.72 (H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, m), 2.24–2.17 [H<sub>g</sub> (exo), d, <sup>3</sup>J<sub>g(exo),h</sub> = 5.0 Hz], 2.03–1.98 [H<sub>g</sub> (endo), d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 18.5 Hz], 1.95–1.89 [H<sub>k</sub> (syn), ddd], 1.68–1.64 [H<sub>f</sub> (syn), dt, <sup>3</sup>J<sub>(syn),e</sub> = 1.6 Hz], 1.48–1.44 [H<sub>f</sub> (anti), dt, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 8.7 Hz], 1.43–1.40 [H<sub>k</sub> (anti), d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 10.0 Hz]. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.81 (C=O), 171.47 (C=O), 146.96 (C), 140.42 (CH), 135.47 (C), 130.77 (CH), 53.42 (CH<sub>2</sub>), 49.63 (CH), 48.42 (CH), 47.78 (CH), 41.87 (CH<sub>2</sub>), 39.02 (CH), 38.32 (CH), 28.23 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.1) Ber. C 74.35 H 5.83  
Gef. C 74.31 H 5.70

*Cycloaddition des Triens 3 an N-Phenyltriazolindion zu 15:* 0.62 g (4.3 mmol) **3** werden in 10 ml absolutem Ether bei –90°C mit 0.75 g (4.3 mmol) *N*-Phenyltriazolindion versetzt. Die Lösung wird innerhalb 2 h auf 0°C erwärmt; Ausb. 1.12 g (82%) **15** mit dem Schmp. 146–148°C (Ether/Pentan). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (Zuordnung siehe Formel): δ = 7.47–7.33 (5 arom. H), 6.30–6.28 (H<sub>b</sub>, dd, <sup>3</sup>J<sub>hg</sub> = 5.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>ha</sub> = 2.6 Hz), 5.72–5.70 (H<sub>g</sub>, dd, <sup>3</sup>J<sub>gf</sub> = 2.8 Hz), 5.07 und 4.80 (H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub>, br. s), 2.99–2.97 (H<sub>a</sub>, dd), 2.8–2.79 (H<sub>f</sub>, d), 2.45–2.39 [H<sub>e</sub> (exo), d, <sup>3</sup>J<sub>e(exo),f</sub> = 4.9 Hz], 2.23–2.18 [H<sub>e</sub> (endo), d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 18.7 Hz], 2.16–2.13 (H<sub>d</sub>, d), 2.04–1.99 [H<sub>i</sub> (syn), ddd], 1.85–1.82 [H<sub>d</sub> (anti), d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 8.7 Hz], 1.18–1.15 [H<sub>i</sub> (anti), d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 9.9 Hz]. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 159.16 (C=O), 159.04 (C=O), 143.73 (C), 140.08 (CH), 133.74 (C), 131.62 (C), 130.93 (CH), 129.16 (2CH), 128.18 (CH), 124.92 (2CH), 68.38 (CH), 68.33 (CH), 48.43 (CH<sub>2</sub>), 42.25 (CH<sub>2</sub>), 38.63 (CH), 38.22 (CH), 28.26 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (319.2) Ber. C 71.44 H 5.36 N 13.16  
Gef. C 71.19 H 5.22 N 13.06

*Cycloaddition des Triens 3 an Tetracyanethylen zu 16:* 300 mg (2.1 mmol) **3** werden in 20 ml Ether mit 266 mg (2.1 mmol) Tetracyanethylen versetzt und 16 h gerührt; Ausb. 518 mg (92%) **16** mit Schmp. 169–171°C (Aceton). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.32 bis 6.30 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 5.5 und 2.8 Hz), 5.82–5.80 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz), 3.91 (1H, br. s), 3.62 (d, J = 1.5 Hz), 3.02–3.00 (1H, dd), 2.92 bis 2.91 (1H, d), 2.69–2.63 (1H, dd, <sup>3</sup>Jδ = 5.1 Hz, J<sub>AB</sub> = 18.8), 2.17–2.06 (4H, m), 1.77–1.74 (d, J<sub>AB</sub> = 10.3 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.82 (C), 140.72 (C), 139.82 (CH), 132.61 (CH), 113.86 (CN), 113.80 (CN), 113.14 (CN), 112.86 (CN), 60.02 (CH), 59.91 (CH), 48.31 (CH), 48.25 (CH), 47.84 (CH<sub>2</sub>), 41.87 (CH<sub>2</sub>), 39.50 (CH), 38.46 (CH), 28.58 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (272.1) Ber. C 74.97 H 4.44 N 20.58  
Gef. C 75.01 H 4.27 N 20.84

*Cycloaddition des Triens 3 an Azodicarbonsäure-di-tert-butylester zu 17:* 500 mg (3.47 mmol) **3** werden in 5 ml CHCl<sub>3</sub> mit 800 mg

(3.47 mmol) Azodicarbonsäure-di-tert-butylester für 12 h bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ether/*n*-Pentan (1:6) erhält man 980 mg (75%) **17** mit Schmp. 118–120°C. — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1700 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.26–6.23 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz), 5.73–5.70 (1H, dd), 4.84 (2H, m), 2.98 (br. s, 1H), 2.76 (br. s, 1H), 2.54–2.46 (dd, 1H, <sup>2</sup>J = 18.5 Hz, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz), 2.06–1.82 (m, 2H), 1.61–1.49 (m, 21H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 157.94 (C=O), 139.83, 131.24, 81.04, 68.33, 68.19, 67.94, 47.74, 42.25, 38.23, 28.18. — MS (70 eV): *m/z* = 374.2218 (ber. 374.2205).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (374.2) Ber. C 67.34 H 8.08 N 7.48  
Gef. C 67.30 H 8.07 N 7.36

*[6+4]-Cycloaddition des Triens 3 an Tropon zu 18:* 450 mg (3.1 mmol) **3** werden in Benzol mit 335 mg (3.1 mmol) Tropon versetzt. Nach 12 d bei Raumtemp. erhält man 566 mg (72%) **18** mit Schmp. 148°C. — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.24–6.22 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz), 6.01–5.94 (1H, m), 5.74–5.72 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz), 5.70–5.65 (1H, m), 3.25–3.23 (1H, m), 2.90 (1H, s), 2.73–2.71 (1H, d), 2.69–2.67 (1H, dd), 2.61–2.59 (1H, dd), 2.18–2.12 (1H, d, J = 4.9 Hz), 2.07–2.04 (1H, d, J<sub>AB</sub> = 11.5 Hz), 1.94–1.88 (2H, m), 1.41–1.38 (1H, d, J<sub>AB</sub> = 10.0 Hz), 1.40–1.36 (1H, d, J<sub>AB</sub> = 11.5 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 208.24 (C=O), 145.48 (C), 139.56 (CH), 134.75 (C), 131.40 (CH), 128.94 (CH), 128.65 (CH), 126.73 (CH), 126.34 (CH),

Tab. 2. Kristall- und Strukturdaten<sup>a)</sup> für **14** und **15**

	14	15
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Zelle: <i>a</i> [Å]	23.396(5)	9.260(4)
<i>b</i> [Å]	7.742(3)	12.621(5)
<i>c</i> [Å]	27.296(10)	27.210(9)
α [°]	90	90
β [°]	100.08(2)	90
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4868(3)	3180(2)
<i>Z</i>	16	8
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>Pca2<sub>1</sub></i>
Meßtemperatur	Raumtemp.	Raumtemp.
Ber. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.322	1.334
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Meßbereich (2θ) [°]	3–50	3–45
Absorptionskorrektur	nein	nein
Extinktionskorrektur	nein	nein
Gesamtzahl unabhängiger Reflexe	4290	5681
Davon beobachtet	1717	4275
Beobachtungsgrenze		
[ <i>F</i> <sub>o</sub> > σ( <i>F</i> )]	4	4.5
<i>R</i>	0.064	0.085
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.058	0.095
Gewichtung <i>w</i> <sup>-1</sup> = [σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) + <i>G</i> · <i>F</i> <sup>2</sup> ]		
<i>G</i>	0.00029	0.0005
Parameterzahl	373	464
Kristallgröße [mm]	0.23 × 0.13 × 0.11	0.27 × 0.21 × 0.18
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.85	0.83

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54144, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

57.34 (CH), 56.48 (CH), 51.72 (CH), 50.96 (CH), 41.97 (CH<sub>2</sub>), 38.55 (CH), 38.41 (CH), 32.79 (CH<sub>2</sub>), 27.77 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O (250.1) Ber. C 86.35 H 7.25  
Gef. C 86.41 H 7.18

*Cycloaddition von 3 an Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu 19a/20a:* 0.65 g (4.5 mmol) **3** werden in 20 ml Ether mit 0.64 g (4.5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester für 12 h umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel mit Ether/*n*-Pentan (1:4) und anschließende Destillation bei 140°C (0.01 Torr) im Kugelrohrföfen ergibt 1.15 g (90%) einer 1:1-Mischung von **19a** und **20a**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.29–6.27 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.4/2.6 Hz), 6.03–6.01 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.4/5.2 Hz), 5.73–5.71 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.4/2.6), 5.46–5.44 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 5.4/5.2 Hz), 3.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.69–3.65 (br. d, 1H), 3.51–3.48 (br. d, 1H), 2.99–2.93 (m, 2H), 2.75–2.69 (m, 4H), 2.33–2.26 (dd, 1H, <sup>2</sup>J = 18.2 Hz, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz), 2.19–2.14 (m, 3H), 1.98–1.95 (2 d, 3H), 1.93–1.88 (ddd, 1H), 1.87–1.82 (ddd, 1H), 1.73–1.68 (2 d, 2H), 1.25–1.22 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 9.5 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ =

Tab. 3b

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
N(1)	6149(1)	1275(3)	3727(4)	52(1)*
C(2)	6047(2)	1993(4)	4808(7)	54(1)*
N(3)	6470(2)	2395(3)	5320(5)	68(1)*
N(4)	6866(2)	1828(4)	4672(5)	80(1)*
C(5)	6654(2)	999(5)	3680(6)	70(2)*
C(6)	6633(3)	2330(4)	6833(7)	68(2)*
C(7)	6580(2)	1189(4)	7362(5)	52(1)*
C(8)	6166(2)	503(6)	8210(6)	102(2)*
C(9)	6502(2)	-28(7)	9486(5)	94(2)*
C(10)	6800(3)	-730(5)	8906(7)	116(2)*
C(11)	6657(3)	-985(7)	7502(9)	110(2)*
C(12)	7006(3)	-450(5)	6625(7)	85(2)*
C(13)	6919(2)	679(3)	6691(5)	43(1)*
C(14)	7196(1)	1467(4)	5850(5)	48(1)*
C(15)	7148(2)	2446(4)	6802(6)	75(2)*
C(16)	6162(2)	-596(4)	7220(5)	64(1)*
C(17)	5804(1)	809(2)	2829(3)	34(1)*
C(18)	5519	1421	1896	51(1)*
C(19)	5175	940	990	77(2)*
C(20)	5116	-153	1018	77(2)*
C(21)	5401	-766	1952	59(1)*
C(22)	5745	-284	2857	55(1)*
O(1)	5644(1)	2299(3)	5215(4)	71(1)*
O(2)	6857(1)	352(3)	3000(4)	79(1)*
N(51)	3836(1)	3692(3)	786(4)	37(1)*
C(52)	3952(2)	2946(3)	-292(5)	41(1)*
N(53)	3486(2)	2573(3)	-778(6)	51(1)*
N(54)	3115(1)	3222(3)	-60(5)	51(1)*
C(55)	3344(2)	3901(4)	746(5)	45(1)*
C(56)	3394(2)	2608(4)	-2435(8)	63(2)*
C(57)	3471(2)	3722(4)	-2804(5)	45(1)*
C(58)	3855(3)	4192(6)	-3759(6)	101(2)*
C(59)	3573(5)	4897(11)	-5063(16)	190(2)*
C(60)	3308(3)	5611(5)	-4814(7)	93(2)*
C(61)	3459(3)	5944(5)	-3159(10)	136(2)*
C(62)	3088(2)	5505(3)	-2430(8)	79(2)*
C(63)	3108(2)	4305(3)	-2250(6)	46(1)*
C(64)	2778(2)	3605(5)	-1335(6)	73(2)*
C(65)	2798(2)	2572(5)	-2193(8)	80(2)*
C(66)	3882(3)	5387(6)	-3293(17)	202(2)*
C(67)	4205(1)	4181(2)	1653(3)	47(1)*
C(68)	4492	3558	2566	54(1)*
C(69)	4844	4027	3454	51(1)*
C(70)	4909	5119	3430	53(1)*
C(71)	4622	5742	2518	63(1)*
C(72)	4270	5273	1629	41(1)*
O(51)	4358(1)	2706(2)	-670(4)	70(1)*
O(52)	3148(1)	4608(5)	1443(5)	109(1)*

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (× 10<sup>3</sup>) [Å<sup>2</sup>] für **14** (Tab. 3a) und **15** (Tab. 3b).

Tab. 3a

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
O(1)	1243(2)	3557(5)	934(1)	83(2)*
O(2)	1550(2)	5877(6)	1381(2)	137(3)*
O(3)	1157(2)	1056(6)	539(1)	111(2)*
C(1)	1657(3)	4499(9)	1249(2)	76(3)*
C(2)	2202(2)	3415(7)	1381(2)	66(2)*
C(3)	2328(2)	2784(7)	1930(2)	73(2)*
C(4)	1759(2)	2033(6)	2040(2)	55(2)*
C(5)	1359(2)	2781(7)	2365(2)	79(2)*
C(6)	812(2)	1708(10)	2323(2)	103(3)*
C(7)	1001(3)	71(9)	2624(3)	117(4)*
C(8)	1132(2)	-1070(9)	2319(2)	120(3)*
C(9)	1088(2)	-357(7)	1774(2)	68(2)*
C(10)	1646(2)	630(6)	1779(2)	49(2)*
C(11)	2132(2)	338(7)	1486(2)	63(2)*
C(12)	2067(2)	1790(6)	1081(2)	54(2)*
C(13)	1462(2)	2035(7)	812(2)	70(2)*
C(14)	2636(2)	1105(7)	1853(2)	84(3)*
C(15)	620(2)	963(7)	1840(2)	88(3)*
O(1')	2111(1)	3633(4)	4552(1)	73(1)*
O(2')	1966(2)	1595(5)	3965(1)	106(2)*
O(3')	2049(2)	5389(5)	5186(1)	98(2)*
C(1')	1828(2)	2174(6)	4327(2)	70(2)*
C(2')	1361(2)	1624(6)	4608(2)	61(2)*
C(3')	733(2)	1814(6)	4301(2)	61(2)*
C(4')	704(2)	3597(6)	4068(2)	47(2)*
C(5')	724(2)	4072(6)	3539(2)	65(2)*
C(6')	724(2)	6050(7)	3479(2)	77(2)*
C(7')	145(2)	6732(8)	3541(2)	86(3)*
C(8')	150(2)	7095(7)	4009(2)	78(3)*
C(9')	727(2)	6660(6)	4321(2)	61(2)*
C(10')	715(2)	4747(6)	4430(2)	46(2)*
C(11')	763(2)	3779(6)	4915(2)	51(2)*
C(12')	1385(2)	2941(6)	5022(2)	58(2)*
C(13')	1865(2)	4152(7)	4962(2)	68(2)*
C(14')	414(2)	2155(6)	4735(2)	65(2)*
C(15')	1113(2)	6891(7)	3915(2)	75(2)*

\* Äquivalente isotrope *U* definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*<sub>ij</sub>-Tensors.

165.79 (2 C=O), 165.71 (2 C=O), 152.78 (C), 152.72 (C), 152.60 (2 C), 152.31 (C), 150.84 (C), 142.91 (C), 140.97 (C), 140.26 (CH), 137.98 (CH), 131.01 (CH), 129.86 (CH), 70.60 (CH<sub>2</sub>), 68.25 (CH<sub>2</sub>), 56.17 (CH), 55.94 (CH), 55.87 (CH), 55.76 (CH), 51.88 (2 CH<sub>3</sub>), 51.82 (2 CH<sub>3</sub>), 42.51 (CH<sub>2</sub>), 40.99 (CH<sub>2</sub>), 40.55 (CH), 39.65 (CH), 38.98 (CH), 38.40 (CH), 31.10 (CH<sub>2</sub>), 30.06 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.1) Ber. C 71.29 H 6.34  
Gef. C 71.32 H 6.32

\* Äquivalente isotrope *U* definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*<sub>ij</sub>-Tensors.

**Umsetzung von 3 mit Acetylendicarbonsäure-di-tert-butylester zu 19b/20b:** 0.60 g (4.16 mmol) **3** werden in 3 ml  $\text{CHCl}_3$  mit 0.94 g (4.16 mmol) Acetylendicarbonsäure-di-tert-butylester versetzt. Nach 18 h erhält man durch Destillation im Kugelrohrföfen bei  $140^\circ\text{C}$  (0.04 Torr) 1.33 g einer 1:1-Mischung von **19b** und **20b**. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6$ . (dd, 1H), 6.0 (dd, 1H), 5.7 (dd, 1H), 5.4 (dd, 1H), 3.7 (bs, 2H), 3.4 (br. s, 2H), 3.1–1.6 (mehrere m), 1.5 (br. s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.03$  (C=O), 164.71 (2C=O), 164.25 (C=O), 153.32 (C), 152.86 (C), 152.76 (C), 152.17 (C), 151.85 (C), 151.09 (C), 143.20 (C), 140.76 (C), 140.22 (CH), 138.17 (CH), 131.02 (CH), 129.30 (CH), 84.78 (O–C), 80.87 (O–C), 80.74 (O–C), 80.69 (O–C), 68.65 ( $\text{CH}_2$ ), 66.79 ( $\text{CH}_2$ ), 56.66 (CH), 56.09 (CH), 55.87 (CH), 55.38 (CH), 42.62 (CH), 40.77 (2 $\text{CH}_2$ ), 39.82 (CH), 39.12 (CH), 38.50 (CH), 31.00 ( $\text{CH}_2$ ), 30.04 ( $\text{CH}_2$ ), 28.17 (6  $\text{CH}_3$ ), 27.88 (6  $\text{CH}_3$ ).  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (370.2) Ber. C 74.55 H 8.17 Gef. C 74.51 H 8.23

**Cycloaddition des Triens 3 an Dehydrobenzol:** 800 mg (5.55 mmol) **3** werden in 30 ml Dimethoxyethan unter Rückfluß erhitzt. Binnen 20 min werden eine Lösung von 764 mg (5.55) mmol Anthranilsäure in 5 ml Dimethoxyethan und 1 ml Isoamylnitrit, ebenfalls in 5 ml Dimethoxyethan, zutropft. Nach weiteren 20 min wird mit Wasser verdünnt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Ausweis des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind in der Reaktionsmischung **21** und **22** im Verhältnis 3:2 enthalten. Durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan als Laufmittel erhält man 876 mg (72%) **21/22** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3$ –6.8 (m, 8H), 6.4–6.3 (dd, 1H), 5.8–5.7 (dd, 1H), 5.68–5.58 (dd, 1H), 5.15–5.08 (dd, 1H), 3.65 (br. s, 2H), 3.42 (br. d, 2H), 3.02–1.25 (m, 21H), 0.68 (d, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153.44$  (C), 152.99 (C), 152.16 (C), 152.02 (C), 151.84 (C), 149.83 (C), 148.95 (c), 143.06 (C), 140.21 (CH), 137.67 (CH), 131.26 (CH), 128.34 (CH), 125.96 (CH), 123.86 (CH), 123.76 (CH), 123.63 (CH), 121.16 (CH), 120.76 (CH), 120.50 (CH), 120.17 (CH),

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **14** und **15**

14			
O(1)–C(1)	1.386 (7)	O(2)–C(1)	1.168 (8)
C(1)–C(2)	1.517 (8)	C(2)–C(3)	1.558 (7)
C(3)–C(4)	1.531 (7)	C(4)–C(5)	1.515 (7)
C(5)–C(6)	1.513 (8)	C(6)–C(7)	1.533 (10)
C(7)–C(8)	1.288 (10)	C(8)–C(9)	1.574 (9)
C(4)–C(10)	1.300 (6)	C(9)–C(10)	1.512 (6)
C(10)–C(11)	1.518 (7)	C(2)–C(12)	1.504 (7)
C(11)–C(12)	1.566 (7)	O(1)–C(13)	1.350 (7)
O(3)–C(13)	1.207 (6)	C(12)–C(13)	1.489 (7)
C(3)–C(14)	1.519 (8)	C(11)–C(14)	1.528 (6)
C(6)–C(15)	1.438 (8)	C(9)–C(15)	1.532 (7)
15			
N(1)–C(2)	1.380 (7)	C(2)–N(3)	1.344 (8)
N(3)–N(4)	1.425 (7)	N(1)–C(5)	1.417 (6)
N(4)–C(5)	1.509 (8)	N(3)–C(6)	1.470 (8)
C(6)–C(7)	1.533 (8)	C(7)–C(8)	1.624 (8)
C(8)–C(9)	1.638 (8)	C(9)–C(10)	1.316 (10)
C(10)–C(11)	1.395 (11)	C(11)–C(12)	1.421 (10)
C(7)–C(13)	1.285 (7)	C(12)–C(13)	1.450 (8)
N(4)–C(14)	1.485 (6)	C(13)–C(14)	1.472 (6)
C(6)–C(15)	1.407 (9)	C(14)–C(15)	1.526 (7)
C(8)–C(16)	1.668 (9)	C(11)–C(16)	1.458 (9)
N(1)–C(17)	1.385 (5)	C(2)–O(1)	1.220 (7)
C(5)–O(2)	1.172 (7)		

66.78 ( $\text{CH}_2$ ), 64.77 ( $\text{CH}_2$ ), 53.14 (CH), 52.96 (CH), 52.88 (CH), 52.82 (CH), 42.46 ( $\text{CH}_2$ ), 41.00 ( $\text{CH}_2$ ), 40.85 (CH), 39.40 (CH), 38.84 (CH), 38.45 (CH), 29.60 ( $\text{CH}_2$ ), 29.10 ( $\text{CH}_2$ ). — MS (70 eV):  $m/z = 220.1241$  (ber. 220.1252).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}$  Ber. C 92.67 H 7.33 Gef. C 92.54 H 7.30

**21, die Hauptkomponente der Mischung, konnte durch Gaschromatographie an einer Carbowax-Säule abgetrennt werden.** —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.11$ –7.07 (m, 2H), 6.82–6.79 (m, 2H), 6.26–6.24 (dd, 1H,  $^3J = 5.5/2.6$  Hz), 5.70–5.68 (dd, 1H,  $^3J = 5.5/2.8$ ), 3.57 (br. s, 1H), 3.33 (br. s, 1H), 2.83 (dd, 1H), 2.54 (m, 1H), 2.12–2.04 (m, 3H), 1.98–1.91 (dd, 1H,  $^2J = 18.0$  Hz,  $^3J = 4.8$  Hz), 1.73–1.68 (ddd, 1H), 0.68 (d,  $^2J = 9.3$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.99$  (C), 152.16 (C), 152.02 (C), 143.06 (C), 140.21 (C), 131.26 (CH), 123.86 (CH), 123.76 (CH), 120.76 (CH), 120.50 (CH), 66.78 ( $\text{CH}_2$ ), 53.14 (CH), 52.96 (CH), 42.46 ( $\text{CH}_2$ ), 39.40 (CH), 38.45 (CH), 29.10 ( $\text{CH}_2$ ).

**Kristall- und Molekülstruktur der Cycloaddukte 14 und 15:** Die Kristall- und Strukturdaten für die Produkte **14** und **15** sind in Tab. 2, Ortskoordinaten und äquivalente *U*-Werte in Tab. 3, die

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **14** und **15**

14			
C(1)–O(1)–C(13)	111.0(4)	O(1)–C(1)–O(2)	120.7(6)
O(1)–C(1)–C(2)	108.9(5)	O(2)–C(1)–C(2)	130.4(6)
C(1)–C(2)–C(3)	114.3(5)	C(1)–C(2)–C(12)	104.3(4)
C(3)–C(2)–C(12)	104.4(4)	C(2)–C(3)–C(4)	106.4(4)
C(2)–C(3)–C(14)	98.5(4)	C(4)–C(3)–C(14)	98.8(4)
C(3)–C(4)–C(5)	128.2(4)	C(3)–C(4)–C(10)	108.1(4)
C(5)–C(4)–C(10)	123.6(4)	C(4)–C(5)–C(6)	110.3(4)
C(5)–C(6)–C(7)	104.7(4)	C(5)–C(6)–C(15)	114.5(5)
C(7)–C(6)–C(15)	100.1(5)	C(6)–C(7)–C(8)	107.4(6)
C(7)–C(8)–C(9)	112.8(6)	C(8)–C(9)–C(10)	104.7(4)
C(8)–C(9)–C(15)	93.0(4)	C(10)–C(9)–C(15)	107.2(4)
C(4)–C(10)–C(9)	121.3(4)	C(4)–C(10)–C(11)	108.3(4)
C(9)–C(10)–C(11)	130.2(4)	C(10)–C(11)–C(12)	106.1(4)
C(10)–C(11)–C(14)	99.2(4)	C(12)–C(11)–C(14)	98.8(4)
C(2)–C(12)–C(11)	103.4(4)	C(2)–C(12)–C(13)	104.6(4)
C(11)–C(12)–C(13)	114.0(4)	O(1)–C(13)–O(3)	119.4(5)
O(1)–C(13)–C(12)	111.1(4)	O(3)–C(13)–C(12)	129.4(5)
C(3)–C(14)–C(11)	95.4(4)	C(6)–C(15)–C(9)	105.1(4)
15			
C(2)–N(1)–C(5)	112.3(4)	C(2)–N(1)–C(17)	125.4(4)
C(5)–N(1)–C(17)	122.2(4)	N(1)–C(2)–N(3)	109.5(5)
N(1)–C(2)–O(1)	127.8(6)	N(3)–C(2)–O(1)	122.5(5)
C(2)–N(3)–N(4)	107.8(4)	C(2)–N(3)–C(6)	124.9(5)
N(4)–N(3)–C(6)	98.4(4)	N(3)–N(4)–C(5)	108.6(4)
N(3)–N(4)–C(14)	107.6(4)	C(5)–N(4)–C(14)	117.6(5)
N(1)–C(5)–N(4)	100.3(4)	N(1)–C(5)–O(2)	130.2(5)
N(4)–C(5)–O(2)	129.4(5)	N(3)–C(6)–C(7)	109.2(4)
N(3)–C(6)–C(15)	105.9(5)	C(7)–C(6)–C(15)	101.4(5)
C(6)–C(7)–C(8)	136.4(5)	C(6)–C(7)–C(13)	104.6(5)
C(8)–C(7)–C(13)	117.5(5)	C(7)–C(8)–C(9)	100.4(4)
C(7)–C(8)–C(16)	100.7(4)	C(9)–C(8)–C(16)	93.3(5)
C(8)–C(9)–C(10)	109.1(5)	C(9)–C(10)–C(11)	111.5(7)
C(10)–C(11)–C(12)	103.6(7)	C(10)–C(11)–C(16)	110.2(7)
C(12)–C(11)–C(16)	110.6(7)	C(11)–C(12)–C(13)	109.8(6)
C(7)–C(13)–C(12)	129.2(5)	C(7)–C(13)–C(14)	106.3(4)
C(12)–C(13)–C(14)	124.3(5)	N(4)–C(14)–C(13)	106.8(4)
N(4)–C(14)–C(15)	97.0(4)	C(13)–C(14)–C(15)	101.7(4)
C(6)–C(15)–C(14)	90.7(4)	C(8)–C(16)–C(11)	100.2(5)
N(1)–C(17)–C(18)	120.7(2)	N(1)–C(17)–C(22)	119.3(2)

Bindungslängen in Tab. 4 und die wichtigsten Bindungswinkel in Tab. 5 gegenübergestellt. Schematische Strukturbilder für **14** und **15** sind in Abb. 3 und 4 wiedergegeben.

## CAS-Registry-Nummern

**3**: 123903-02-6 / **4**: 123903-04-8 / **6a**: 124018-52-6 / **6b**: 124018-51-5 / **6c**: 124018-53-7 / **8a**: 123903-01-5 / **8b**: 123903-03-7 / (*exo*)-**9**: 124018-54-8 / (*endo*)-**9**: 124018-55-9 / **13**: 123903-05-9 / **14**: 124018-56-0 / **15**: 124018-57-1 / **16**: 123903-06-0 / **17**: 123903-07-1 / **18**: 124018-58-2 / **19a**: 124018-59-3 / **19b**: 123903-08-2 / **20a**: 124018-60-6 / **20b**: 124018-61-7 / **21**: 123903-09-3 / **22**: 124018-62-8 / [(NC)<sub>2</sub>C≡<sub>2</sub>: 670-54-2 / (tBuO<sub>2</sub>CN≡<sub>2</sub>: 870-50-8 / (MeO<sub>2</sub>CC≡<sub>2</sub>: 762-42-5 / (tBuO<sub>2</sub>CC≡<sub>2</sub>: 66086-33-7 / 2-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 118-92-3 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6 / *N*-Phenyltriazolindion: 4233-33-4 / Tropon: 539-80-0

- <sup>1)</sup> M. J. Fisher, W. J. Hehre, S. D. Kahn, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4625. — A. Köver, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron* **44** (1988) 6831. — L. A. Paquette, M. Gugelchuk, M. L. McLaughlin, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4732. — J. M. Coxon, M. J. O'Connell, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4726. — F. K. Brown, K. N. Houk, D. J. Burnell, Z. Valenta, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3050. — P. A. Carrupt, F. Berchier, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 1716.
- <sup>2)</sup> W. H. Watson, *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing  $\pi$ -Electrons*, in *Methods in Stereochemical Analysis*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, 1983.
- <sup>3)</sup> L. A. Paquette, M. Gugelchuk, L. Y. Hsu, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3864.
- <sup>4)</sup> M. Avenati, J. P. Hagenbuch, C. Mahaim, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3167. — J. P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1818.
- <sup>5)</sup> C. Mahaim, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 866.
- <sup>6)</sup> F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1971. — L. A. Paquette, J. A. McKinney, M. L. McLaughlin, A. L. Rheingold, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5599.
- <sup>7)</sup> M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1186. — R. Gleiter, L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 328. — L. A. Paquette, R. V. C. Carr, P. Charumilind, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4922.
- <sup>8)</sup> J. Ipaktschi, J. Herber, H. O. Kalinowski, M. Amme, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 299, voranstehend. — <sup>8b)</sup> J. Ipaktschi, J. Herber, H. O. Kalinowski, R. Boese, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3467.
- <sup>9)</sup> R. H. Shapiro, *Organic Reactions*, Bd. 23, S. 405, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- <sup>10)</sup> Für die Interpretation entscheidend ist die Tatsache, daß die Kreuz-Peaks der CH-Gruppe bei  $\delta = 41.95$  und der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\delta = 27.3$  nicht Spin-Spin-gekoppelt sind. Das beobachtete Signal resultiert aus der Kopplung mit den benachbarten olefinischen C-Atomen.
- <sup>11)</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1979.
- <sup>12)</sup> J. Herber, *Dissertation*, Univ. Gießen, 1988.
- <sup>13)</sup> M. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 6.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> P. D. Bartlett, C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 100. — <sup>14b)</sup> W. N. Washburn, R. A. Hilson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4575.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworth & Co., London, 1982. — <sup>15b)</sup> T. Koopmans, *Physica (Amsterdam)* **1** (1934) 104.
- <sup>16)</sup> M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7218.
- <sup>17)</sup> L. A. Paquette, L. Waykole, C. C. Shiu, U. S. Racherla, R. Gleiter, E. Litterst, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4213. — H. Künzer, E. Litterst, R. Gleiter, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4740. — L. A. Paquette, H. Künzer, K. E. Green, O. DeLucci, G. Licini, L. Pasquato, G. Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3455. — L. A. Paquette, K. E. Green, L. Y. Hsu, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3650. — O. DeLucci, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 596. — O. Ermer, C. D. Bödecker, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 943. — B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Strege, *Tetrahedron Lett.* **17** (1976) 3477. — W. E. Truce, R. J. McManimie, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 5745.

[203/89]

1,4-Photoadditions of  $\alpha$ -Morpholinoacrylonitrile to 1-Aclynaphthalenes

Dietrich Döpp\* and Hamid Reza Memarian

Fachgebiet Organische Chemie, Universität-Gesamthochschule Duisburg,  
Postfach 101503, D-4100 Duisburg 1 (FRG)

Received July 6, 1989

**Key Words:** Cycloadditions, regio- and stereoselective, light-induced / 1,4-Ethanonaphthalenes / Captodative alkenes / Di- $\pi$ -methane rearrangement

Photoexcited 1-naphthaldehyde (**1a**), 1-acetonaphthone (**1b**), and 1-naphthophenone (**1c**) add  $\alpha$ -morpholinoacrylonitrile (**2a**) in a [4 + 2] mode with exceptional regio- and stereoselective formation of only one diastereomer of the two possible regioisomeric 1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalene adducts. An independently formed 1,2-adduct **4** was detected and isolated in very low yield. **4** is thermally and photochemically (313-nm

excitation) cleaved into the starting materials with no indication of direct interconversion into **3b**. Compound **3b** is stable towards 313-nm radiation, but is efficiently isomerized to give the dihydrobenzosemibullvalene **7** upon 254-nm excitation. — All observations point to the first excited triplet state as the starting point for the 1,4-additions.

Captodative<sup>2)</sup> alkenes are interesting study subjects in all kinds of cycloaddition reactions. Earlier we reported on the successful 1,4-photoaddition of  $\alpha$ -(*tert*-butylthio)acrylonitrile (**2b**) to photoexcited 1-acetonaphthone (**1b**) along with attempts to add the same alkene to 1-naphthaldehyde (**1a**) and 1-naphthophenone (**1c**)<sup>1b</sup>. In the presence of  $\alpha$ -morpholinoacrylonitrile (**2a**), photoexcited **1a–c** form the 1,4-photoadducts **3a–c** with uniquely high regio- and stereoselectivity albeit in varied yields<sup>1c</sup>. The *syn* orientation of the benzenoid ring and the donor substituent X introduced from the captodative alkenes added has so far been verified by either X-ray structural analysis (for **3b**<sup>1c</sup>, **3d**<sup>1b</sup>), or NOE experiments in various other cases<sup>1b,3</sup>.

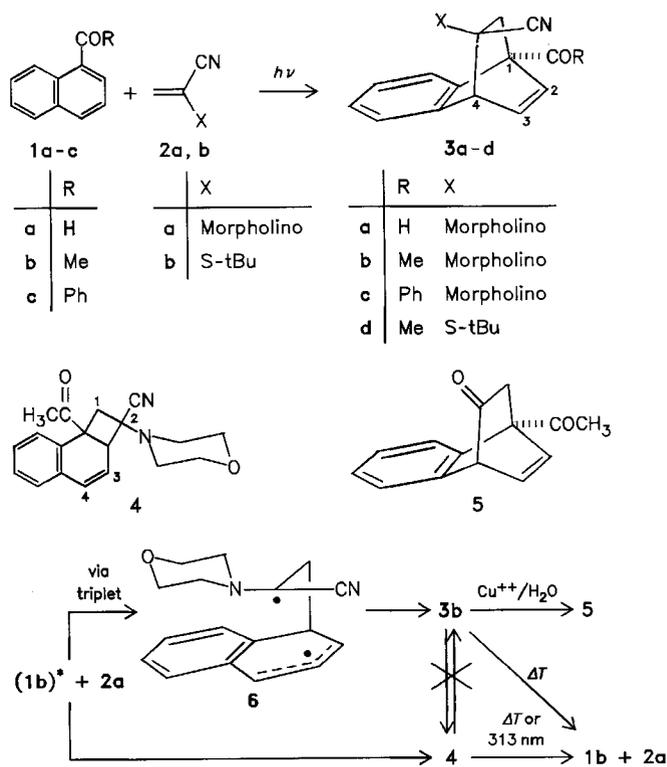
Here we report details of the addition of **2a** to photoexcited **1a–c**.

## A. The Photoproducts and Their Structural Properties

From comparison of the UV spectra (taken in cyclohexane solution) of **1a–c** with that of **2a**, it may be concluded that practically all of the 313-nm emission of the high-pressure mercury source will be absorbed by **1a–c** when equimolar solutions of reactants are used.

Irradiation ( $\lambda \geq 280$  nm) of 0.1 M solutions of either **1a**, **1b**, or **1c**, respectively, containing equimolar amounts of  $\alpha$ -morpholinoacrylonitrile<sup>4)</sup> (**2a**) and continuously purged with a stream of nitrogen, resulted in the formation of C=O-deconjugated products. This was monitored for the conversion of **1a–c** by the build-up of new absorptions at 1735 (representing **3a**), 1705 (**3b**), and 1675  $\text{cm}^{-1}$  (**3c**), respectively, at the expense of the absorptions of the respective starting materials (**1a**: 1685, **1b**: 1675, **1c**: 1655  $\text{cm}^{-1}$ ). In cyclohexane as solvent, conversions of 29% (**1a**), 26% (**1b**) and 4% (**1c**) were achieved and the 1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalene products **3a–c** were isolated by precipitation either during photolysis or upon concentration.

Scheme 1



Since the structure of **3b** had been unambiguously derived from an X-ray structural analysis<sup>1b</sup> earlier, the assignments for **3a** and **3c** mainly rest on comparison of their <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-chemical shifts and couplings with those obtained for **3b** (see experimental part) and on their UV spectra: The C=C double bond present in **3a,c** must be isolated from

the benzenoid ring as in **3b** since the intensities of the absorptions of **3a** agree well with those of **3b** and related cases reported by other authors<sup>5</sup>. Additional UV absorptions and enhanced intensities observed for **3c**, which still are below those observed for various naphthalene 1,2-adducts<sup>6,7</sup> including **4** (vide infra) with styrene-type conjugation of benzenoid ring and residual double bond, may be accounted for by superposition of the absorptions of the benzoyl moiety<sup>8</sup> on those of the 1,4-dihydronaphthalene.

Product **3b** was hydrolyzed to give the 1,4-diketone **5** following a published procedure<sup>9</sup>. **5** resembles the 1,4-adduct of ketene to **1b**, and thus **2a** may be regarded a synthetic equivalent for ketene<sup>10</sup>. In contrast to **3b**, which in chloroform solution at 50 °C has an approximate half life of six days, **5** survives 3.5 hours of heating at 160 °C (well above the melting point) without any indication of loss of ketene.

In addition to **3b**, a 1,2-photoadduct **4** from **1b** and **2a** was detected and isolated by HPLC in very low yield (0.13% based on the amount of **1b** used). The gross structure may be derived from the significant chemical shift difference for the 1-*endo* and 1-*exo* protons and an ABX pattern for 4-, 3-, and 2a-H (see experimental part for details), the configuration at C-2, however, has not yet been determined. The UV spectrum (in chloroform solution) exhibits intense (log  $\epsilon = 3.8$ ) absorptions at 270 and 262 nm and resembles well the spectra of other 1,2,2a,8b-tetrahydrocyclobuta[a]-naphthalenes<sup>6,7</sup>.

The low yield of **4** is certainly due to its lability against 313-nm radiation — the wavelength at which it is formed. This is an unsurmountable problem, since the same wavelength is needed to separately excite its precursor **1b** in the presence of **2a**. **4** is first retrocleaved into **1b** and **2a** and not isomerized into **3b** (the ultimate photolysis product of **4**) directly. Any **3b** assayed for by HPLC analysis of a photolyzing (313 nm) acetonitrile solution of **4** is formed after complete decomposition of **4** into the starting materials. Likewise, there is no indication of a thermal transformation of **4** into **3b** both in solution or in the melt as examined by TLC. Thus **4** has to be regarded as an independent product insofar as it is not linked to **3b** by a common precursor, i. e. the diradical **6**.

## B. Photoisomerization of the 1,4-Dihydro-1,4-ethanonaphthalene **3b** into a Dihydrobenzosemibullvalene

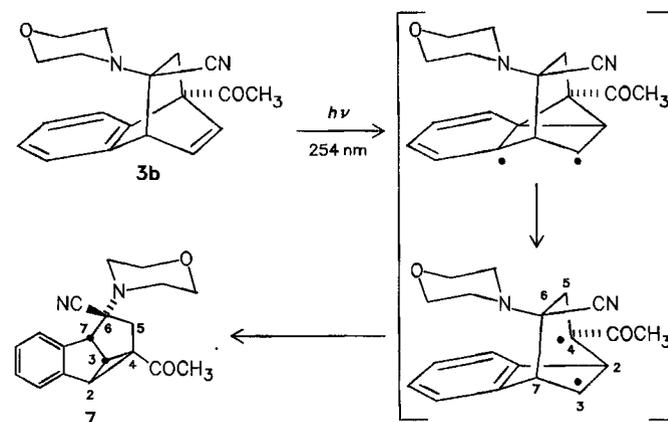
The main product **3b** from **1b** is stable towards light of  $\lambda \geq 280$  nm, it does undergo, however, an efficient isomerization under 254-nm irradiation. The reaction spectrum within the 240–380 nm range does not show isosbestic points. Plots of absorbancy vs. time for 7 different wavelengths show only a slight curvature and plots of absorbancy at 260 nm vs. absorbancy at six other wavelengths (so-called E-diagrams<sup>11</sup>) are practically linear, which points to a uniform reaction of the type **A**  $\rightarrow$  **B** or to consecutive events employing intermediates to which the stationary state hypothesis may be applied<sup>11,12</sup>.

Structure **7** is assigned to the photo-isomer on the basis of the following findings. Due to the absence of olefinic protons the structure has to be tetracyclic. The low wavenumber

of the carbonyl absorption (1680  $\text{cm}^{-1}$ ) suggests that the acetyl group is attached to a cyclopropane ring and experiencing additional conjugation to the benzenoid ring via that cyclopropane moiety. The 5-CH<sub>2</sub> protons form an AX pattern with  $\delta_A = 1.27$  (*endo*-5-H) and  $\delta_X = 2.92$  (*exo*-5-H), the low-field portion of which is additionally split by 2.1 Hz due to a long-range (W type) interaction with 7-H ( $\delta = 4.036$ ). Bridgehead carbon atoms 3 and 2, each bearing one proton, show <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-coupling constants of 175.2 Hz (C-3) and 182.5 Hz (C-2), respectively, which supports the assumption that these bridgehead carbons are part of a cyclopropane ring<sup>13</sup>. All assignments are supported by decoupling experiments (see experimental part for details). The *endo* orientation of the morpholino ring has been established by nuclear Overhauser effect signal intensity difference determinations. For example, irradiation at the resonance frequency of the lower-field N–CH multiplet leads to an intensity enhancement in the high-field one-proton aryl signal at  $\delta = 6.98$  and the 7-H signal, irradiation with the O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> frequency enhances the signal intensity of the aryl-H signal at 6.98 and slightly affects the signals of the 5-CH<sub>2</sub> group. Reversely, irradiation at the frequency of the 6.98 signal enhances the morpholino O(CH<sub>2</sub>) and low-field N–CH multiplets.

The most logical pathway leading to **7** would be a di- $\pi$ -methane rearrangement<sup>14</sup> involving initial “benzo-vinyl-bridging”<sup>15</sup> between C-8a and C-2 (see Scheme 2).

Scheme 2



The full sequence of events would generate **7** while maintaining the *syn* orientation of benzenoid ring and morpholino group. Although being a product obtained from a secondary photolysis, the dihydrobenzosemibullvalene **7** may be looked at as a 1,3-adduct of **2a** to the naphthalene skeleton (but not as a direct 1,3-photoadduct to **1b**!). It is noteworthy that a 1,4-, a 1,2-, and a 1,3-adduct of an olefin to an acylnaphthalene are formed from one pair of reactants.

## C. Course of the 1,4-Addition of **2a** to Electronically Excited **1a–c**

A first rationalization of the regio- and stereoselectivities observed has been offered in our previous paper<sup>1b</sup>. Detailed

investigations have been carried out on the photoaddition of **1b** to **2a**.

There is little dependency of the extent of conversion of starting materials on solvent polarity. Irradiation of solutions of the same concentration (0.1 M) in both reactants were irradiated for identical intervals (2 h) under otherwise the same conditions and the following conversions were achieved: In cyclohexane (see above) 26%, in benzene 25%, in acetonitrile 26.5%, and in methanol  $\leq$  38%. Thus, medium effects on the reaction course are not dramatic.

In methanol, the quantum yield of conversion of **1b** upon 313 nm irradiation in the presence of **2a** reaches a limiting value of  $\Phi = (2.16 \pm 0.15) \times 10^{-2}$  at  $[\mathbf{2a}] = 4.2 \times 10^{-3}$  M. This value is high enough for practical purposes, it may be, on the other hand, thus a low quantum yield is a prerequisite for high selectivity.

The photoaddition in methanol may be quenched completely by  $4.7 \times 10^{-3}$  M tetramethyl-3,4-dihydrodiazete dioxide, a well-known low-energy triplet quencher<sup>16</sup>, which was shown to quench the lowest triplet-excited state of **1b** at a rate close to diffusion control<sup>17</sup>. Rate constants for quenching of triplet-excited **1b** by **2a** and analogous olefins have also been determined to be significantly below the diffusion-controlled limit<sup>17</sup>. This allows for addition of triplet-excited **1b** to the olefins to form diradicals as **6**. It is proposed that from the various conformations accessible to **6**, only the one with additional attractive interaction between donor group (here morpholino) and benzenoid ring forms a 1,4-adduct, all other conformations, if ever formed at all, return to starting materials. The probably independent pathway, by which compound **4** is formed, remains to be clarified.

This work has been supported by *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Deutsche Forschungsgemeinschaft, and Fonds der Chemischen Industrie*. H. R. M. is indebted to *Deutscher Akademischer Austauschdienst* for a scholarship. The authors acknowledge advice and technical help by Prof. Dr. G. Gauglitz and Mr. R. Bär, Universität Tübingen.

## Experimental

All melting points were determined with a Kofler microscope (Reichert Thermovar) and are uncorrected. — NMR spectra: Bruker WP 80 (80 MHz, <sup>1</sup>H) and Bruker WM 300 (300 MHz, <sup>1</sup>H and 75.47 MHz, <sup>13</sup>C). — IR spectra: Perkin-Elmer 397. — UV spectra: Perkin-Elmer 554 (sh = shoulder). — Mass spectra: EI mode; 70 eV (temperature of inlet system given), and field desorption (FD) mode (at  $-5.0$  kV, no filament heating): MAT 311 A spectrometer. — Elemental analyses: Carlo Erba 1106 CHN analyzer. — HPLC: Waters modular system (analytical) and DuPont preparative chromatograph. — Unless stated otherwise, preparative irradiations were carried out using a 150-W high-pressure Hg vapour burner through a water-cooled immersion well made out of Duran glass ( $\lambda \geq 280$  nm) under continuous purging with purified nitrogen or argon. All solvents have been purified by standard procedures prior to use.

*rel-(1R,4R,9R)-1-Formyl-1,4-dihydro-9-morpholino-1,4-ethanonaphthalene-9-carbonitrile (3a)*: A solution of 1.952 g (12.5 mmol) of **1a** and 1.727 g (12.5 mmol) **2a** in 125 ml of dry benzene was irradiated

for 48 h and concentrated. Upon treatment with 10 ml of cyclohexane/acetone (3:1), 1.06 g (29% based on the amount of **1a**) of a pale brown precipitate was collected. IR and <sup>1</sup>H-NMR spectra of the concentrated mother liquor revealed that the product had not been separated off completely. Crystallization of the precipitate from cyclohexane containing a few drops of acetone gave 628 mg (17% based on **1a**) of pale yellow crystals, m. p. 131–134°C, which could be further purified by crystallization from acetone, m. p. 136–138°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2230$  (CN), 1735  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.21$  (A) and 1.91 (B) (AB system,  $|^2J_{AB}| = 12.3$  Hz, 10-H<sub>2</sub>), 2.55 and 2.76 [two m, 2H each, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], 3.54 [m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], 6.99 (A, 2-H), 6.76 (B, 3-H), and 4.48 (X, 4-H) (ABX system,  $^3J_{AB} = 7.7$  Hz,  $^4J_{AX} = 0.7$  Hz,  $^3J_{BX} = 6.4$  Hz), 7.16–7.25 (m, 4H, aromatic H), 10.40 (s, 1H, CHO). — 75.47-MHz <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 41.32$  (t,  $J = 137.4$  Hz, C-10), 45.68 (d,  $J = 139.2$  Hz, C-4), 48.68 (t,  $J = 135.2$  Hz, CH<sub>2</sub>N), 56.19 [d,  $^2J(\text{CHO}) = 19.1$  Hz, C-1], 65.93 (s, C-9), 66.31 (t,  $J = 144.0$  Hz, CH<sub>2</sub>O), 118.63 (s, CN), C-5,-6,-7,-8 at 120.55 (d,  $J = 160.4$  Hz), 125.64 (d,  $J = 157.9$  Hz), 126.39 (d,  $J = 164.2$  Hz), 126.5 (d,  $J = 162.3$  Hz), 134.24 (d,  $J = 176.0$  Hz, C-2), 135.36 (d,  $J = 175.8$  Hz, C-3), 137.0 (s) and 140.52 (s) (C-4a, -8a), 200.26 (d,  $J = 175.8$  Hz, CHO). — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 284, sh (1.57), 269 sh (2.27), 261 sh (2.41), 257 nm sh (2.39). — EI-MS (119°C):  $m/z$  (%) = 267 (32) [ $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ], 238 (26), 156 (64), 138 (100), 128 (88), 111 (40), 80 (44), 69 (64). — FD-MS:  $m/z$  (%) = 294 (14) [ $\text{M}^+$ ], 268 (65), 267 (61), 214 (12), 156 (100), 138 (63).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (294.3) Calcd. C 73.45 H 6.16 N 9.52  
Found C 73.08 H 5.98 N 9.43

*Irradiation of 1-Acetonaphthone (1b) in the Presence of  $\alpha$ -Morpholinoacrylonitrile (2a)*: A solution of 1.702 g (10 mmol) of **1b** and 1.382 g (10 mmol) of **2a** in 100 ml of dry cyclohexane was irradiated for 2 h, during which time 698 mg (23% based on **1b**) of colourless crystals precipitated, m. p. 152–156°C. Crystallization from benzene gave 542 g of **3b** (18% based on **1b**, 68% based on converted **1b**), m. p. 156–159°C. The mother liquor was combined with the filtrate from the photolysis and concentrated. The residue (2.29 g) showed only the <sup>1</sup>H-NMR-signals of both starting material present in a 1:1 molar ratio, thus a 26% conversion had been achieved. The residue was dissolved in 15 ml of acetonitrile. HPLC ( $\mu$ -Bondapak C18 column, flow rate 0.9 ml/min, acetonitrile/water, 45:55, absorbancy detection at 254 nm) revealed, besides the intense peaks assigned to **1b** and **2a**, a new peak with low intensity, retention time 9.4 min (retention time of the main product **3b**: 8.6 min), assigned to compound **4**. The latter was isolated by preparative HPLC [1-ml injection volume each run, Zorbax ODS reversed-phase column, length 25.0 cm, diameter 21.2 mm, flow rate 10 ml/min, eluent stepwise changed from acetonitrile/water (1:1) to acetonitrile/water (4:1)] and crystallized from hexane/acetone (1:1), yield 20 mg (2.6%, based on converted starting material), m. p. 172–175°C.

Under otherwise identical conditions, 10-mmol quantities each of **1b** and **2a** were irradiated for 2 h in the solvents mentioned below. Except for methanol as solvent, where most of the product crystallized during the photolysis or upon concentration, the product were isolated by the addition of 10 ml of cyclohexane to the residue of concentration. The following yields of product and starting material recoveries (the values refer to 1:1 molar mixtures of **1b** and **2a**) have been achieved: a) benzene: 558 mg (72%) of **3b**, m. p. 157–160°C (from benzene), and 2.310 g (75%) of recovered starting material; b) acetonitrile: 571 mg (70%) of **3b**, m. p. 157–159°C (from benzene), and 2.266 g (74%) of recovered starting material; c) methanol: 647 mg (55%) of **3b**, m. p. 156–159°C (from benzene), and 1.91 g (62%) of recovered starting material.

*rel-(1R,4R,9R)-1-Acetyl-1,4-dihydro-9-morpholino-1,4-ethanonaphthalene-9-carbonitrile (3b)*: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2225 (CN), 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — 300-MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.21 (A) and 1.92 (B) (AB system,  $|^2J_{\text{AB}}|$  = 12.5 Hz, 10-H), 2.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.56 and 2.74 [two  $m_c$ , 2H each,  $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ], 3.54 [symmetric  $m_c$ , 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ], 6.93 (A, 2-H), 6.77 (B, 3-H), and 4.45 (X, 4-H) (ABX system,  $^3J_{\text{AB}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{AX}}$  = 1.1 Hz,  $^3J_{\text{BX}}$  = 6.4 Hz), 6.98 ( $m_c$ , 1H, aromatic H), 7.17–7.27 (m, 3H, aromatic H). — 75.47-MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.87 (q,  $J$  = 127.9 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 42.30 (t,  $J$  = 137.5 Hz, C-10), 45.49 (d,  $J$  = 142.6 Hz, C-4), 48.74 (t,  $J$  = 134.0 Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 59.12 (s, C-1), 66.35 (s, C-9, and t,  $J$  = 143.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 118.85 (s, CN), C-5,-6,-7,-8 at 120.88 (d,  $J$  = 160.0 Hz), 125.41 (d,  $J$  = 159.9 Hz), 126.26 (d,  $J$  = 161.1 Hz), and 126.61 (d,  $J$  = 160.6 Hz), 134.24 (d,  $J$  = 175.0 Hz, C-2), 137.5 (d,  $J$  = 172.7 Hz, C-3), 136.81 (s) and 141.89 (s) (C-4a, -8a), 207.41 (s, C=O). — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 284 (1.38), 268 (2.23), 261 (2.38), 254 nm (2.33). — EI-MS (107°C):  $m/z$  (%) = 281 (30) [ $\text{M}^+$  - HCN], 238 (15), 213 (11), 170 (39), 155 (100), 138 (67), 127 (72), 111 (35), 80 (41), 69 (54), 57 (50), 43 (46). — FD-MS:  $m/z$  (%) = 308 (79) [ $\text{M}^+$ ], 281 (38), 170 (100), 138 (32), 127 (39), 118 (39).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (308.4) Calcd. C 74.00 H 6.54 N 9.09  
Found C 73.91 H 6.41 N 9.04

*8b-Acetyl-1,2,2a,8b-tetrahydro-2-morpholinocyclobuta[a]-naphthalene-2-carbonitrile (4)*: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2215 (CN), 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — 300-MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36–2.54 [symmetric m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ], 2.67 (dd,  $|^2J|$  = 12.11 Hz,  $^4J_{1,2a}$  = 0.86 Hz, 1-endo-H), 3.31 (dd,  $|^2J|$  = 12.11 Hz,  $^4J_{1,2a}$  = 0.58 Hz, 1-exo-H), 3.72 [symmetric  $m_c$ , 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ], 6.73 (A, 4-H), 5.76 (B, 3-H), and 3.24 (X, 2a-H) (ABX system,  $^3J_{\text{AB}}$  = 9.8 Hz,  $^3J_{\text{BX}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{AX}}$   $\leq$  0.2 Hz, perceptively simple X part shows additional averaged  $^4J_{1,2a}$  = 0.72 Hz), 6.94 ( $m_c$ , 1H, aromatic H), 7.12–7.28 (m, 3H, aromatic H). — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 320 (2.93), 282 sh (3.51), 270 (3.81), 262 nm (3.77). — EI-MS (140°C):  $m/z$  (%) = 281 (4) [ $\text{M}^+$  - HCN], 263 (42), 194 (11), 178 (20), 170 (36), 155 (70), 141 (16), 138 (100), 127 (30), 80 (16), 69 (39). — FD-MS:  $m/z$  (%) = 281 (19) [ $\text{M}^+$  - HCN], 263 (100), 138 (58).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (308.4) Calcd. C 74.00 H 6.54 N 9.09  
Found C 74.13 H 6.55 N 9.15

*rel-(1R,4R,9R)-1-Benzoyl-1,4-dihydro-9-morpholino-1,4-ethanonaphthalene-9-carbonitrile (3c)*: A solution of 2.322 g (10 mmol) of 1-naphthophenone (1c) and 1.382 g (10 mmol) of 2a in 100 ml of dry cyclohexane was irradiated for 5 h, during which time 298 mg (8% based on 1c) of a colourless solid precipitated, which was crystallized from ethanol to give 161 mg of 3c (4.3% based on 1c, 46% based on converted 1c), m. p. 148–151°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2220 (CN), 1675  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — 300-MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.05 (A) and 2.39 (B) (AB system,  $|^2J_{\text{AB}}|$  = 12.9 Hz, 10-H), 2.60 and 2.76 [two  $m_c$ , 2H each,  $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ], 3.53 [symmetrical  $m_c$ , 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ], 6.88 (A, 2-H), 6.71 (B, 3-H), and 4.56 (X, 4-H) (ABX system,  $^3J_{\text{AB}}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{AX}}$   $\leq$  1 Hz,  $^3J_{\text{BX}}$  = 6.4 Hz), 6.88 ( $m_c$ , 1H, aromatic H, superimposed on A part of ABX system); remaining aromatic H give rise to five  $m_c$  at 7.11 (1H), 7.23 (2H), 7.58 (1H) and 7.73 (2H). — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 342 (1.66), 322 sh (1.97), 295 (2.87), 266 sh (3.48), 258 (3.87), 246 (4.08), 240 nm (4.01). — EI-MS (150°C):  $m/z$  (%) = 343 (12) [ $\text{M}^+$  - HCN], 265 (29), 232 (100), 155 (59), 138 (41), 127 (41), 105 (37), 80 (27), 77 (37), 69 (17). — FD-MS:  $m/z$  (%) = 370 (100) [ $\text{M}^+$ ], 343 (19), 265 (19), 232 (92), 138 (14), 127 (11).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (370.4) Calcd. C 77.81 H 5.99 N 7.56  
Found C 77.60 H 6.04 N 7.56

*Photoisomerization of 3b*. — *rel-(2R,3S,4S,6S,7S)-4-Acetyl-6-morpholinotetracyclo[6.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]dodeca-8,10,12-triene-6-carbonitrile*

(7): A solution of 300 mg (0.97 mmol) of 3b in 50 ml of acetonitrile contained in a quartz cell was carefully purged with argon and irradiated by means of a high-intensity mercury burner (75 W, 254 nm), wound to a flat spiral to match the cell diameter, in connection with a suprasil filter to eliminate all 185-nm radiation. The reaction progress was followed by IR analysis (emerging C=O absorption at 1682 at the expense of the 1705  $\text{cm}^{-1}$  band). After 15 h of irradiation an almost total conversion of 3b was reached. PLC (one plate, 48 cm wide, 20 cm high, 1.0-mm layer of air-dried silica gel, Merck PF<sub>254</sub>) using hexane/ethyl acetate (1:1) gave one major zone ( $R_f$  = 0.27) yielding 240 mg (80%) of 7. Crystallization from hexane/ethyl acetate (3:1) gave 150 mg (50%) of colourless crystals, m. p. 128–131°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2210 (CN), 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — 300-MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (d,  $|^2J|$  = 13.4 Hz, 1H, 5-endo-H), 2.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 and 2.75 [two  $m_c$ , 2H each,  $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ], 2.92 (dd,  $|^2J|$  = 13.4 Hz,  $^4J_{5,7}$  = 2.1 Hz, 1H, 5-exo-H), 3.35 (A, 2-H), 3.49 (B, 3-H), and 4.036 (X, 7-H) (ABX system,  $^3J_{\text{AB}}$  = 6.7 Hz,  $^4J_{\text{AX}}$  = 0 Hz,  $^3J_{\text{BX}}$  = 5.0 Hz, X part additionally split by  $^4J_{5,7}$  = 2.1 Hz), 3.70 [ $m_c$ , 4H,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ], 6.98 (m, 1H, aromatic H); 7.16–7.34 (several m, 3H, aromatic H). — Homonuclear decoupling experiments (position of signal, at which irradiation was performed/effect observed): 1.267 (5-endo-H)/2.92, d only,  $^4J_{5,7}$  = 2.1 Hz (5-exo-H); 2.92 (5-exo-H)/1.267, s only, 4.036 (7-H), d only,  $^3J$  = 5.0 Hz; 3.498 (3-H)/3.35 (2-H), s only, 4.036 (7-H), s only; 4.036 (7-H)/AB for 1H and 2H, long-range coupling absent in 2.92 signal for 5-exo-H. — NOE Intensity difference experiments (position of signal, at which irradiation was performed/signals with enhanced intensity):  $\delta$  = 2.75 [ $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ]/4.036 (7-H) and 6.98 (1 aromatic H); 2.55 [ $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ]/1.27 and 2.92; 3.70 [ $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ]/6.98 (1 aromatic H); 6.98 (1 aromatic H)/4.036 (7-H), 3.70 and 2.55 (morpholino ring). — 75.47-MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.18 (q,  $J$  = 127.7 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 32.02 (t,  $J$  = 135.7 Hz, C-5), 43.60 (d,  $J$  = 175.2 Hz, C-3), 46.27 (s, C-4), 46.30 (d,  $J$  = 182.5 Hz, C-2), 49.67 (t,  $J$  = 134.2 Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 54.19 (d,  $J$  = 147.3 Hz, C-7), 66.09 (t,  $J$  = 143.7 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 79.99 (s, C-6), 119.27 (s, CN), C-9, -10, -11 and -12 at 124.61 (d,  $J$  = 160.9 Hz), 126.16 (d,  $J$  = 163.6 Hz), 126.36 (d,  $J$  = 160.3 Hz), and 128.20 (d,  $J$  = 160.7 Hz), C-1 and -8 at 140.21 (s) and 140.86 (s), 202.57 (C=O). — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 300 (1.26), 281 (2.57), 274 (2.74), 268 nm sh (2.83). — EI-MS (126°C):  $m/z$  (%) = 308 (11) [ $\text{M}^+$ ], 281 (37), 238 (42), 170 (47), 155 (100), 138 (34), 127 (89), 80 (53).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (308.4) Calcd. C 74.00 H 6.54 N 9.09  
Found C 74.04 H 6.51 N 9.02

*rel-(1R,4R)-1-Acetyl-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalene-9-one (5)*: In adaption of a published procedure<sup>9</sup>, a suspension of 1.125 g (4.5 mmol) of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  and 322 mg (0.9 mmol) of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 15 ml of water, 25 ml of methanol, and 25 ml of acetone was stirred for 10 min. 924 mg (3.0 mmol) of 3b was added, the mixture stirred for 6 h, and further 215 mg (0.6 mmol) of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  was added. After stirring for 72 h at room temp. the organic material was extracted with 100 ml of chloroform, the extract was dried with  $\text{MgSO}_4$  and concentrated to give 792 mg of 5. PLC [as described before on 6 plates using ether/pentane (2:1)] gave one major zone ( $R_f$  = 0.43) of 583 mg (92%), which was crystallized from hexane to give 426 mg (67%) of colourless material, m. p. 84–85°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1725, 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — 80-MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.33 (broadened, 2H, 10-H), 2.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.91 (A, 2-H), 6.79 (B, 3-H); and 4.51 (X, 4-H) (ABX system,  $^3J_{\text{AB}}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{AX}}$  = 1.4 Hz,  $^3J_{\text{BX}}$  = 6.3 Hz), 7.01–7.43 (m, 4H, aromatic H). — EI-MS (64°C):  $m/z$  (%) = 212 (3) [ $\text{M}^+$ ], 184 (1), 170 (71), 155 (100), 141 (24), 127 (48), 115 (15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (212.2) Calcd. C 79.23 H 5.69  
Found C 79.30 H 5.66

A 100-mg sample of **5** was heated for 3.5 h to 160°C in a stream of argon. Upon cooling, the melt resolidified. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the sample resembled that of the same before heating.

Quantum yields of conversion of **1b** have been determined using a Bausch & Lomb High Intensity grating monochromator to isolate the 313-nm emission from a 200-W Hg super pressure lamp (Osram HBO 200 W) and ferrioxalate actinometry<sup>18</sup>. Argon-saturated solutions,  $7.0 \times 10^{-4}$  M in **1b** and of varied concentration in **2a** (see below) in methanol, were irradiated under continuous argon purging, and the amounts of starting material **1b** converted were determined photometrically. Using the specified concentrations of **2a**, the following quantum yields [mmol/mEinstein] were obtained:

a)  $0.7 \times 10^{-3}$  M:  $(8.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ ; b)  $1.4 \times 10^{-3}$  M:  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ ; c)  $2.8 \times 10^{-3}$  M:  $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ ; d)  $4.2 \times 10^{-3}$  M:  $(2.16 \pm 0.15) \times 10^{-2}$ ; e)  $5.6 \times 10^{-3}$  M:  $(2.15 \pm 0.15) \times 10^{-2}$ .

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Taken in part from the doctoral thesis of H. R. Memarian, Universität Duisburg, 1986. — <sup>1b)</sup> Part IV: D. Döpp, H. R. Memarian, C. Krüger, E. Raabe, *Chem. Ber.* **122** (1989) 585. —

<sup>1c)</sup> Parts of this report have been communicated in preliminary form: D. Döpp, C. Krüger, H. R. Memarian, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1048.

<sup>2)</sup> Recent review: H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1635, and pertinent references cited therein.

<sup>3)</sup> Unpublished results from the planned doctoral thesis of B. Mühlbacher, Universität Duisburg.

- <sup>4)</sup> S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 1714.  
<sup>5)</sup> N. C. Yang, J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 9228.  
<sup>6)</sup> C. Pak, T. Sugioka, K. Mizuno, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 238.  
<sup>7)</sup> J. J. McCullough, R. C. Miller, W. S. Wu, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 2909.  
<sup>8)</sup> UV spectrum of acetophenone in solution: J. G. Calvert, J. N. Pitts, jr., *Photochemistry*, p. 378, J. Wiley & Sons, New York, 1966.  
<sup>9)</sup> G. Büchi, P. H. Liang, H. Wüest, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2763.  
<sup>10)</sup>  $\alpha$ -Aminoacrylonitriles as ketene equivalents in thermal Diels-Alder-additions: J.-L. Boucher, L. Stélla, *Tetrahedron* **41** (1985) 875.  
<sup>11)</sup> H. D. Scharf, J. Fleischhauer in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), vol. 4, pt. 5a, p. 21, Thieme Stuttgart, 1975.  
<sup>12)</sup> Reaction spectra, *E(t)* and *E* diagrams, were kindly recorded for us by Prof. G. Gauglitz and Dr. H. Bär, Universität Tübingen.  
<sup>13)</sup> H.-A. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, p. 444, Thieme, Stuttgart 1984.  
<sup>14)</sup> D. Döpp, H. E. Zimmerman, *Di- $\pi$ -methan-Umlagerungen in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), vol. IV, pt. 5, p. 413–432, Thieme, Stuttgart, 1975. — S. S. Hixon, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.* **73** (1973) 531.  
<sup>15)</sup> H. E. Zimmerman, R. S. Givens, R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6096.  
<sup>16)</sup> P. Singh, D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3935. — E. F. Ullman, P. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5077.  
<sup>17)</sup> D. Döpp, H. R. Memarian, A. M. J. van Eijk, C. A. G. O. Varma, *J. Photochem. (A)*, in the press.  
<sup>18)</sup> C. G. Hatchard, C. Parker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **235** (1956) 518.

[212/89]

# Konformationsanalyse am Beispiel des *N*-Benzylpyridinium-bromids: Vergleich von kristallstrukturanalytischen Daten mit den Ergebnissen von semiempirischen Berechnungen (MINDO/3, MNDO, AM1 und PM3)

Ernst Anders<sup>\*a</sup>, Jürgen G. Tropsch<sup>a</sup>, Erhard Irmer<sup>b</sup> und George M. Sheldrick<sup>\*b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>b</sup>,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 7. Juli 1989

**Key Words:** *N*-Benzylpyridinium bromide / MO calculations versus crystal structure determinations / Conformational analysis

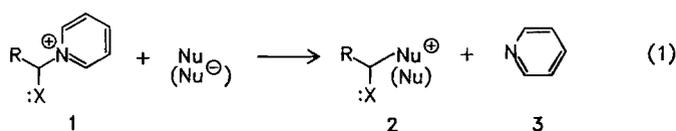
## Conformational Analysis of *N*-Benzylpyridinium Bromide: A Comparison of Crystal Structure Data with Results of Semiempirical Calculations (MINDO/3, MNDO, AM1, and PM3)

The conformation of the title compound **1b** is investigated by X-ray analysis and semiempirical MO methods (MINDO/3, MNDO, AM1, PM3). For the calculation of bond lengths and bond angles, AM1 and MINDO/3 are superior. Without complete calculation of the hypersurfaces of the variables *D1*, *D2* and the relative energy (e. g. Figure 2), AM1 and MNDO can lead to false interpretations. Cuts through these surfaces (Figure 1) are calculated within moderate CPU time. Normally,

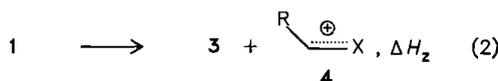
these cuts are sufficient to characterize the conformational situation. The electronic influence of the phenyl group on the N1–C7 bond length of *N*-alkylpyridinium salts and on the dissociation energy  $\Delta H_z$  (eq. 2) is estimated. The comparison of the data of **1a** and **1b** reveals that this group causes an elongation of this bond by 2 pm and a decrease of the dissociation energy by 200 kJ/mol.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zum Verständnis elektronischer Einflüsse auf die Qualität von Gruppenübertragungsreagenzien fanden wir kürzlich, daß für *N*-Alkylpyridinium-Salze **1** der anomere Effekt die nucleophile Substituierbarkeit des Pyridins maßgeblich erleichtert [Gl. (1), Bildung von **2** und **3**]<sup>1)</sup>.

Ein Vergleich der MNDO-berechneten und der gemessenen N1–C7-Bindungslänge von **1a** [150 bzw. 146(2) pm] läßt jedoch eine erhebliche Diskrepanz erkennen; der Einfluß des anomeren Effekts wird erst als Trend nach Berechnung einer entsprechend gewählten Reihe von Derivaten **1** mit variablem Substituenten X deutlich<sup>1)</sup>.

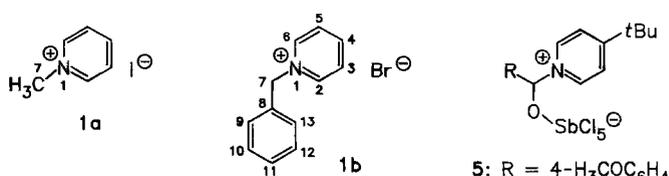


R, X: vgl. Lit.<sup>1)</sup>



Eine qualitative Sequenz der Substituenten X wurde auf der Basis von MNDO-Berechnungen aufgestellt. Sie reflektiert die zunehmende Wechselwirkung von Elektronenpaaren des Zentrums X mit dem  $\sigma^*$ -Orbital der N1–C7-Bindung. Zusätzlich zeigte sich, daß die Zunahme dieses Effekts von der Abnahme der Dissoziationswärme  $\Delta H_z$  des Zerfalls von **1** in **4** und **3** begleitet wird.

Experimentelle Basis dieser Untersuchungen bildet neben einigen Umsetzungen (1) die Kristallstruktur des *N*-Methylpyridinium-iodids (**1a**, R = X = H)<sup>2)</sup> und die des betainischen Addukts **5**.



5: R = 4-H<sub>3</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Die von uns bisher durchgeführten experimentellen Tests entsprechend Gl. (1) mußten aus präparativen Gründen mit aromatisch substituierten Derivaten **1** (R = Aryl) realisiert werden. Aufgrund bisher fehlender kristallstrukturanalytischer Ergebnisse ist insbesondere der Einfluß dieses Aryl-Rests auf die Länge der genannten Bindung unklar. Ein charakteristisches Beispiel hierzu ist etwa die Verbindung **5**, hier überlagert sich der Einfluß des Aryl- mit dem des O–SbCl<sub>5</sub>-Substituenten.

Mit dem Ziel, den alleinigen Einfluß des Aryl-Substituenten abschätzen zu können, berichten wir hier über den Vergleich von MO-Berechnungen mit den gemessenen Strukturdaten des Salzes **1a** und des *N*-Benzylpyridinium-bromids (**1b**). Wir verbinden dies mit einem Qualitätsvergleich der zur Zeit zur Verfügung stehenden semiempirischen Me-

thoden MINDO/3, MNDO, AM1 und PM3<sup>3a-d,4a,b)</sup> unter besonderer Berücksichtigung der konformativen Flexibilität des Kations **1b** (Tab. 1–5).

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Salzes **1a**<sup>a)</sup>

Bindung/ Winkel	X-ray	MINDO/3	MNDO	PM3	AM1
1–2	136(2)	136.5	138.7	137.6	137.0
1–6	134(2)	136.3	138.5	140.0	136.9
1–7	146(2)	145.2	150.0	148.1	145.6
1–2–3	121(2)	120.8	120.4	120.2	121.1
2–1–7	120(1)	119.4	119.4	119.4	119.8

<sup>a)</sup> Die Numerierung der Zentren folgt den Angaben in der Strukturformel für **1b**.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] des Salzes **1b**<sup>a)</sup>

Bindung	X-ray <sup>b)</sup>		MINDO/3	MNDO	PM3	AM1
	I	II				
1–2	134.4(5)	134.1(5)	136.5	138.5	137.5	136.7
1–6	134.6(5)	134.6(5)	136.5	138.4	137.5	137.0
1–7	149.5(5)	149.3(5)	147.8	152.0	150.2	147.8
7–8	150.4(6)	149.6(6)	150.8	150.7	149.2	149.2
8–9	138.9(6)	139.0(6)	142.7	141.7	139.8	140.0
8–13	139.8(6)	139.9(6)	142.7	141.7	139.6	140.0

<sup>a)</sup> S. Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1. — <sup>b)</sup> Molekül I umfaßt die Atome N1 bis C113, Molekül II die Atome N2 bis C213.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel [°] des Salzes **1b**<sup>a)</sup>

Winkel	X-ray <sup>b)</sup>		MINDO/3	MNDO	PM3	AM1
	I	II				
2–1–7	119.4(3)	118.9(3)	120.4	120.3	120.1	120.6
1–7–8	111.9(3)	111.6(3)	116.8	111.5	111.1	113.7
7–8–9	120.6(4)	120.2(3)	122.1	121.1	120.4	119.9
7–8–13	120.4(4)	121.8(4)	121.6	120.7	119.6	120.1

<sup>a)</sup> S. Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1. — <sup>b)</sup> Molekül I umfaßt die Atome N1 bis C113, Molekül II die Atome N2 bis C213.

Tab. 4. Ausgewählte Diederwinkel [°] des Salzes **1b**<sup>a)</sup>

Dieder- winkel	X-ray <sup>b)</sup>		MINDO/ 3	MNDO	PM3	AM1
	I	II				
7–1–2–3	176.0 <sup>o)</sup>	179.6 <sup>o)</sup>	179.4	–179.6	–179.6	178.7
8–7–1–2 (D1)	–85.4 <sup>o)</sup>	–88.2 <sup>o)</sup>	90.0	100.0	90.0	37.3
9–8–7–1 (D2)	69.1 <sup>o)</sup>	115.5 <sup>o)</sup>	90.5	98.5	90.0	79.8
13–8–7–1	–113.3 <sup>o)</sup>	–66.2 <sup>d)</sup>	–85.7	–78.4	–92.4	–97.0

<sup>a)</sup> S. Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1. — <sup>b)</sup> Molekül I umfaßt die Atome N1 bis C113, Molekül II die Atome N2 bis C213. — <sup>o)</sup> Die Standardabweichung der Diederwinkel beträgt 0.4°. — <sup>d)</sup> Die Standardabweichung des Diederwinkels beträgt 0.5°.

Obschon eine breite Palette von *N*-Benzylpyridinium-Salzen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Pyridin-Teil kristallstrukturanalytisch untersucht wurde<sup>5)</sup>, fehlt in dieser Reihe bisher die Stammverbindung **1b**. Dieses Bromid **1b** erweist sich als extrem hygroskopisch, so daß zur Her-

stellung geeigneter Kristalle und deren Vermessung Schutzmaßnahmen erforderlich sind (s. Exp. Teil).

Tab. 5. Dissoziationsenergien  $\Delta H_z$  [kJ/mol] (Gl. 2)

$\Delta H_z$	MINDO/3	MNDO	PM3	AM1
<b>1a</b>	467.28	352.62	432.38	410.94
<b>1b</b>	190.52	143.04	211.93	185.97

## Berechnungen

Orientierend erfolgt die Suche nach stabilen Konformeren von **1b** durch Drehung des Benzyl-Rests um die N1–C7-Bindung bei vorgegebenem Diederwinkel *D1* (C2/N1/C7/C8; Intervall 0–180°).

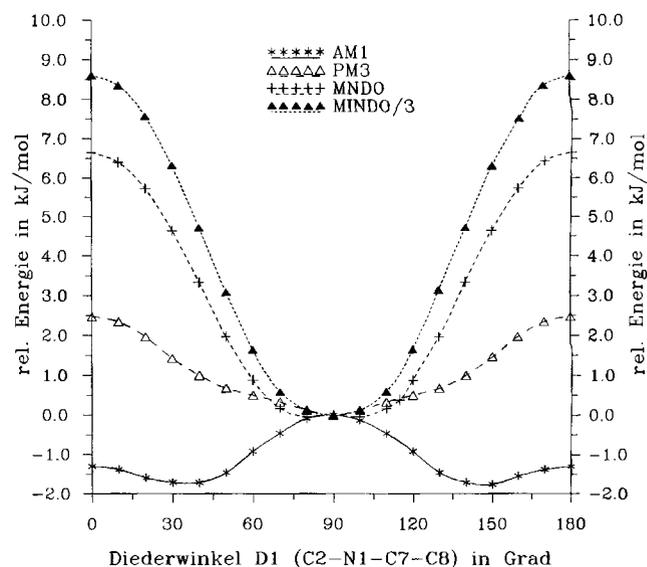


Abb. 1. *N*-Benzylpyridinium-Kation **1b**; relative Energie [kJ/mol] der Konformationen in Abhängigkeit vom Diederwinkel *D1* (C2/N1/C7/C8).  $\Delta H_z$ -Werte für *D1* = 0°: 878.13 (AM1), 865.59 (PM3), 890.05 (MNDO), 876.04 (MINDO/3)

Aufgrund der freien Rotationsmöglichkeit um die C7–C8-Bindung (variabler Diederwinkel *D2*: N1/C7/C8/C9) wird so jeweils eine vernünftige konformative Anordnung des Phenyl-Rings relativ zur Pyridinium-Ringebene gefunden. Die Ergebnisse (Abb. 1) können jedoch Artefakte dieses Verfahrens sein, indem sie nicht den eigentlichen Minima entsprechen müssen. Die sichere Auffindung des optimalen *D2*-Werts bei vorgegebenem *D1*-Wert kann ohne Überprüfung nicht den semiempirischen MO-Programmen überlassen werden. Der Test beruht auf der vollständigen Berechnung der dreidimensionalen Hyperfläche der Variablen *D1*, *D2* und der relativen Energie.

## Ergebnisse

Es zeigt sich nun, daß die Aussagen des Diagramms in Abb. 1 mit denen von Hyperflächenberechnungen gut übereinstimmen: Die Kurven in Abb. 1 lassen sich als Schnitte durch diese Flächen interpretieren und können zudem re-

lativ rasch berechnet werden<sup>6)</sup>. Zur besseren Orientierung wurde dieser Schnitt in die AM1-Hyperfläche (Abb. 2) eingezeichnet.

Die ungünstigste Konformation ( $D1 = D2 = 0^\circ$ ) läßt eine kräftige Wechselwirkung zweier *ortho/ortho'*-Wasserstoff-Atome erwarten. Energetisch unterscheidet sie sich nur wenig in den vier MO-Methoden, mit ca. 48 kJ/mol liegt sie deutlich über den  $\Delta H_f$ -Werten der „stabilen“ Konformationen im gesamten  $D1$ -Bereich zwischen 0 und  $180^\circ$ . Bemerkenswert ist jedoch der qualitative Unterschied der Kurvenverläufe in diesem energetisch engen (nur ca. 10.5 kJ/mol umfassenden) Intervall.

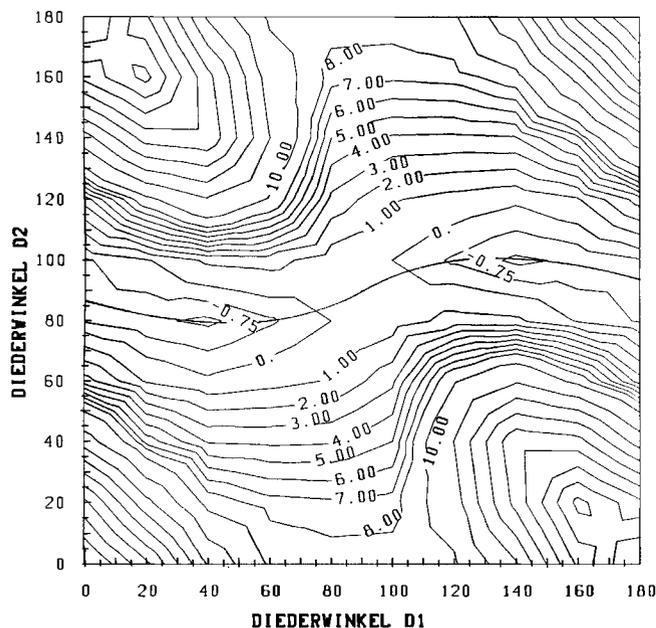


Abb. 2. Relative Energie [kJ/mol] von **1b** in Abhängigkeit von den Diederwinkeln  $D1$  (C2/N1/C7/C8) und  $D2$  (N1/C7/C8/C9); AM1-Berechnungen

Während AM1 und MNDO zwei „spiegelsymmetrische“ Konformere – im Fall von AM1 mit einem  $D1$ -Wert von  $37.3^\circ$  und  $142.7^\circ$  – vorhersagen, betont MINDO/3 das erwartete Minimum bei  $D1 = 90^\circ$ . Im Fall der AM1- und der MNDO-Methode repräsentiert die entsprechende Kurve in Abb. 1 somit eine Reaktionskoordinate, in diesen Fällen also den Weg des geringsten Energieaufwands zur gegenseitigen Umwandlung zweier Konformere.

Die Aktivierungsenergie des Gleichgewichts der beiden AM1-Konformere beträgt ca. 1.70 kJ/mol und entzieht sich der experimentellen Überprüfbarkeit. PM3 differenziert im  $D1$ -Bereich zwischen ca.  $52^\circ$  und ca.  $128^\circ$  wenig zwischen den „stabilen“ Konformationen. Insgesamt nehmen wir dies zum Anlaß, vor voreiligen Schlüssen aus singulären MO-Berechnungen bei konformationsanalytischen Problemen zu warnen.

Die Dehnung der N1–C7-Bindung beim Übergang von **1a** zu **1b** beträgt methodenunabhängig ca. 2 pm<sup>7)</sup>, der Phenyl-Rest hat hinsichtlich dieses Strukturmerkmals somit einen geringeren Einfluß als die für den anomeren Effekt wichtigen Substituenten NH<sub>2</sub>, F, OH oder OSiMe<sub>3</sub><sup>1)</sup>. Die

Dissoziationsenergien  $\Delta H_z$  für **1a** und **1b** unterscheiden sich deutlich in allen semiempirischen Methoden (Tab. 5). Zusammen mit den genannten Bindungsveränderungen wird die im Vergleich zum Methyl-Kation experimentell gefundene erleichterte Abspaltbarkeit des Benzyl-Kations<sup>8)</sup> durch die MO-Methoden auch quantitativ überzeugend reproduziert.

### Kristallstruktur des Salzes **1b**

Das *N*-Benzylpyridinium-bromid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. In den zwei Molekülen finden sich unterschiedliche Konformationen I und II, die sich nur in der Stellung des Phenyl-Ringes unterscheiden (s. Abb. 3).

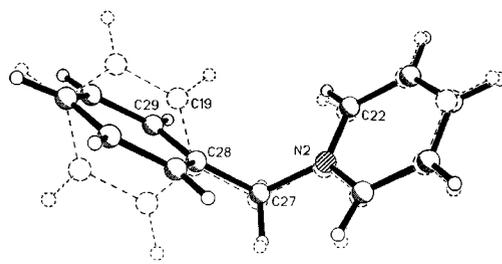


Abb. 3. Vergleich der Konformationen I und II im Kristall des *N*-Benzylpyridinium-bromids (**1b**)

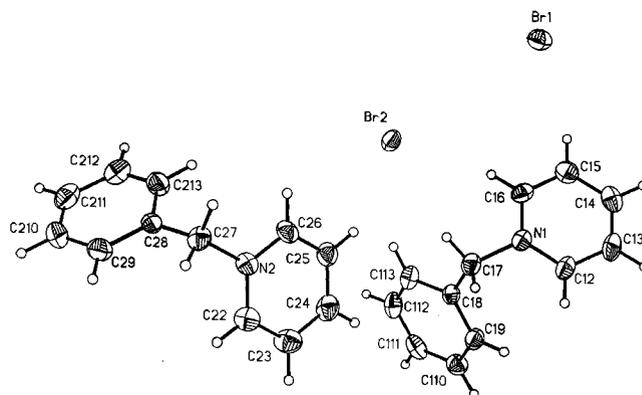


Abb. 4. Anordnung der Konformationen I und II im Kristall des *N*-Benzylpyridinium-bromids (**1b**): 50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide für Nichtwasserstoff-Atome

Ein Least-Squares-Fit der beiden unabhängigen Moleküle unter Weglassen der *ortho*- und *meta*-ständigen C-Atome des Phenyl-Ringes ergibt eine gewichtete mittlere Abweichung von 4.35 pm. Bei Torsionswinkeln  $D2$  von  $69.1^\circ$  und  $115.5^\circ$  handelt es sich um gleichwertige Konformationen, die sich durch Drehungen von etwa  $\pm 20^\circ$  bis  $\pm 25^\circ$  aus der idealen  $90^\circ$ -Stellung der planaren Ringe ergeben. Eine Beeinflussung der Konformation des Kations durch die Bromid-Ionen kann ausgeschlossen werden, da die nächsten nichtbindenden Abstände zu Nichtwasserstoff-Atomen größer als 360 pm sind (Abb. 4). Die Anionen scheinen Lücken in der Packung der Kationen auszufüllen, wie

man auch aus Kalottenmodellen der Kristallpackung erkennen kann.

Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel sind in Tab. 2–4 aufgeführt.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2$ ] von **1b**<sup>a)</sup>

	x	y	z	U(eq) <sup>b)</sup>
Br(1)	6541(1)	1946(1)	5154(1)	350(2)
N(1)	9636(3)	6161(4)	4425(1)	264(10)
C(12)	9596(4)	7505(5)	4678(2)	330(14)
C(13)	8396(5)	8007(5)	4886(2)	386(16)
C(14)	7262(4)	7114(5)	4836(2)	365(15)
C(15)	7345(4)	5714(5)	4593(2)	381(15)
C(16)	8540(4)	5256(5)	4386(2)	319(14)
C(17)	10914(4)	5676(5)	4170(2)	302(13)
C(18)	11023(3)	6310(5)	3619(2)	267(13)
C(19)	11217(4)	7857(5)	3540(2)	305(14)
C(110)	11328(4)	8446(5)	3037(2)	357(15)
C(111)	11263(4)	7484(6)	2601(2)	392(16)
C(112)	11076(4)	5951(6)	2675(2)	406(16)
C(113)	10936(4)	5346(5)	3179(2)	336(14)
Br(2)	9771(1)	1557(1)	3872(1)	321(2)
N(2)	15439(3)	1070(4)	3849(1)	264(10)
C(22)	16168(4)	2234(5)	3665(2)	343(14)
C(23)	15557(4)	3593(5)	3550(2)	403(16)
C(24)	14184(4)	3750(5)	3620(2)	392(15)
C(25)	13460(4)	2555(5)	3805(2)	334(14)
C(26)	14103(4)	1211(5)	3926(2)	319(14)
C(27)	16136(4)	-399(5)	3974(2)	309(13)
C(28)	16178(4)	-1416(4)	3500(2)	275(13)
C(29)	17410(4)	-1801(5)	3282(2)	361(15)
C(210)	17452(4)	-2759(6)	2850(2)	442(16)
C(211)	16279(5)	-3339(5)	2626(2)	434(17)
C(212)	15041(4)	-2969(5)	2834(2)	408(16)
C(213)	15001(4)	-2038(5)	3270(2)	378(15)

<sup>a)</sup> Die Numerierung der Zentren entspricht derjenigen von Abb. 4. – <sup>b)</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

### Vergleich der Kristallstrukturdaten mit den berechneten Ergebnissen

Bindungslängen von *N*-Alkylpyridinium-Ionen werden von AM1 – gefolgt von MINDO/3 – mit großer Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen berechnet; dies wird insbesondere am Beispiel der N1–C7-Bindung von **1a** und des exocyclischen Teils von **1b** erkennbar (Tab. 1, 2). PM3 und MNDO sind hier unterlegen. Bindungswinkel werden von allen Methoden recht gut beschrieben (Tab. 3, 4).

Auch unter Berücksichtigung der voranstehenden Diskussion über die konformative Situation von **1b** bevorzugen wir aufgrund der besseren Ergebnisse für Bindungslängen und -winkel die AM1-Methode. Die Unsicherheit dieser Methode bei der Berechnung von Konformationen, die durch eine sehr niedrige Energiebarriere voneinander getrennt sind, wird bewußt in Kauf genommen.

E. A. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *NATO Scientific Affairs Division* für die Förderung. J. G. T. dankt der *Universität Erlangen-Nürnberg*

und der *Studienstiftung des deutschen Volkes e.V.* für ein Promotionsstipendium. Herrn Dr. G. v. Kiedrowski (Göttingen) und Herrn Prof. Dr. A. R. Katritzky (Gainesville, Florida, USA) danken wir für anregende Diskussionen. Herrn Dipl.-Chem. J. Manero (Erlangen) gilt unser Dank für die Überlassung einer für Compaq-Computer angepaßten Version von MOPAC 3.0.

### Experimenteller Teil

*N*-Benzylpyridinium-bromid (**1b**): 0.81 ml (10 mmol) Pyridin (über KOH vorgetrocknet und von  $\text{CaH}_2$  destilliert) werden mit 1.18 ml (10 mmol) Benzylbromid (destilliert und mit Molekularsieb 4 Å getrocknet) in 50 ml absolutem Diethylether unter  $\text{N}_2$  und Feuchtigkeitsausschluß 10 h zum Rückfluß erhitzt. Das entstandene Salz **1b** wird anschließend abfiltriert ( $\text{N}_2$ -Schutz), kurz im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) getrocknet und aus absolutem Aceton zur Gewinnung von kristallstrukturanalytisch verwendbarem Material umkristallisiert. Analyse und Schmelzpunkt konnten aufgrund der extremen Hygroskopie nicht angefertigt werden. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 9.55$  (d, 2H, 2-, 6-H von  $\text{Py}^+$ ), 8.37 (m, 1H, 4-H von  $\text{Py}^+$ ), 7.97 (m, 2H, 3-, 5-H von  $\text{Py}^+$ ), 7.70–7.25 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 145.5, 145.0, 133.1, 129.9, 129.7, 129.6, 128.4, 63.9$ .

*Kristallstrukturanalyse von 1b*<sup>9)</sup>: Für die Datensammlung wurde ein  $0.7 \times 0.7 \times 0.2$  mm großer Einkristall ausgewählt. Der stark hygroskopische Kristall wurde unter  $\text{N}_2$ -Schutz auf einem Glasfaden montiert und mit einer Schutzschicht aus einem perfluorierten Polyether im Kaltgasstrom bei  $-85^\circ\text{C}$  eingefroren. Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) verwendet. Es wurden 3306 Reflexe im  $2\Theta$ -Bereich von  $8-45^\circ$  vermessen (2856 unabhängige), davon 2514 mit  $F > 4\sigma(F)$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (SHELX-76, vom Autor verbesserte Version). Die Wasserstoff–Kohlenstoff-Abstände wurden als „Restraint“ auf einem Wert von 96 pm gehalten, und die Wasserstoff-Atome wurden mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Der maximale Peak in der Differenz-Fourier-Synthese betrug  $0.448 \times 10^{-6} \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}$ , die Anzahl der verfeinerten Parameter 326. – Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 988.8(1)$ ,  $b = 878.9(1)$ ,  $c = 2525.7(3)$  pm;  $\beta = 91.45(1)^\circ$ ;  $V = 2.194 \text{ nm}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 3.67 \text{ mm}^{-1}$ ;  $R = 0.0357$ ;  $R_w = 0.0357$ ,  $w^{-1} = [\sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2]$ . – Derselbe Kristall wurde außerdem bei  $-65$  und  $-45^\circ\text{C}$  vermessen. Die diskutierten Bindungslängen, -winkel und Torsionen zeigen jedoch nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 930-73-4 / **1b**: 2589-31-3

<sup>1)</sup> E. Anders, F. Markus, H. Meske, J. Tropsch, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 735.

<sup>2)</sup> R. A. Lalancette, W. Furey, J. N. Costanzo, P. R. Hemmes, F. Jordan, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 2950.

<sup>3)</sup> Verwendet wurde das VAMP-Programmpaket (T. Clark, unveröffentlicht). VAMP ist eine vektorisierte Version von AMPAC 1.0 für CONVEX-C-Computer, die Parametrisierung entspricht MOPAC 4.0. – <sup>3a)</sup> MINDO/3: R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285, 1294, 1302, 1307, 1311. – <sup>3b)</sup> MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899. – <sup>3c)</sup> AM1: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902. – <sup>3d)</sup> PM3: J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10** (1989) 207, 221. – Für alle Berechnungen: Anwendung der PRE-CISE-Option von VAMP bzw. AMPAC.

- <sup>4)</sup> Konformationsstudien an Systemen ähnlicher Größe:  
<sup>4a)</sup> MINDO/3 und MINDO: S. M. Adams, S. Bank, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 470. — <sup>4b)</sup> AM1 und ab initio: W. M. F. Fabian, *J. Comput. Chem.* **9** (1988) 369.
- <sup>5)</sup> A. R. Katritzky, D. Lamba, R. Spagna, A. Vacagio, R. Prewo, J. H. Bieri, J. J. Stezowski, G. Musumarra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1391.
- <sup>6)</sup> Die Berechnung einer vollständigen Hyperfläche benötigt bei Verwendung einer Anlage IBM 3090-300E ca. 12 Stunden, die Berechnung einer Reaktionskoordinate (siehe Abb. 1) dagegen nur ca. 55 Minuten CPU-Zeit. Die Übereinstimmung der Aussagen von Abb. 1 und denen der Hyperflächen sprechen für die Optimierungsroutinen des AMPAC- bzw. MOPAC-Programmpakets.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> Der Einfluß des Phenyl-Rests auf die N1–C7-Bindungslänge wurde zusätzlich mit einer MMX-Kraftfeldberechnung<sup>7b)</sup> untersucht. Der experimentell gefundene Unterschied zwischen diesen beiden Kationen wird nicht reproduziert: Für **1a** und **1b** ergibt sich jeweils derselbe Wert (149 pm). Die MMX-Resultate lassen sich jedoch als Ausgangsgeometrie für diese MO-Berechnungen verwenden und verkürzen somit deutlich die erforderliche CPU-Zeit für semiempirische Berechnungen. — <sup>7b)</sup> Verwendet wurde das Programm PCMODEL-PI 3.0 (Serena Software, Bloomington, Indiana, USA). Es basiert auf dem MM2-Kraftfeld (Allinger) und verwendet die Parametrisierung von C. Still. Für die RHF-VESCF-Rechnung wurden die  $\pi$ -Systeme als planare Systeme angenommen.
- <sup>8)</sup> A. R. Katritzky, C. H. Watson, Z. Dega-Szafran, J. R. Eyler, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320010 (für **1b**) bzw. CSD-320011 und CSD-320012 (für die Strukturbestimmungen bei  $-65$  und  $-45^\circ\text{C}$ ), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[215/89]

# Regiospecific Synthesis, Structure, and Fluorescence Properties of Highly Substituted Imidazo[1,2-*a*]pyridines and Pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles

Hans-Joachim Knölker<sup>a\*</sup>, Roland Boese<sup>b</sup>, and Rainer Hitzemann<sup>a</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Hannover<sup>a</sup>,  
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Received July 14, 1989

**Key Words:** Dimethyl acetylenedicarboxylate / Imidazo[1,2-*a*]pyridines / Pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles / Fluorescence, imidazo[1,2-*a*]pyridines

1-(Arylacetyl)imidazoles **1** react with acetylenedicarboxylic esters to provide highly functionalized imidazo[1,2-*a*]pyridines **2** in up to 89% yield. The scope and limitations of this novel condensation reaction have been investigated, and a mechanistic interpretation is presented. A strong effect on the yield of this reaction is observed for electron-donating and electron-withdrawing substituents in the *para* position of the aryl ring. Moreover, the transformation is shown to proceed in a regio-

specific manner starting with 4,5-unsymmetrically substituted 1-(arylacetyl)imidazoles (**1d–g**) and is extended to the synthesis of the corresponding pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles **12**. The crystal structure of derivative **2a** has been determined by X-ray analysis. Imidazo[1,2-*a*]pyridines **2** and pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles **12**, obtained by this procedure, are highly fluorescent in the visible region with characteristically large Stokes shifts.

The imidazo[1,2-*a*]pyridine ring system has been synthesized first by Tschitschibabin more than 60 years ago by reaction of a 2-aminopyridine with an  $\alpha$ -halocarbonyl compound<sup>2)</sup> and has been the subject of theoretical studies as a 10- $\pi$  electron heteroaromatic containing a bridgehead nitrogen atom<sup>3)</sup>. Accumulating interest in these heterocycles in recent time is derived from their broad range of useful pharmacological activities, e.g. antifungal<sup>4)</sup>, anthelmintic<sup>4)</sup>, antibacterial<sup>5)</sup>, sedative<sup>6,7)</sup>, anticonvulsant<sup>6,7)</sup>, anxiolytic<sup>6,8)</sup>, analgetic<sup>6)</sup>, and local anesthetic<sup>9)</sup> activity. Several derivatives have also been described as cardiotonics<sup>10,11)</sup>, vasodilators<sup>10)</sup>, and blood platelet inhibitors<sup>10,12)</sup>. Most striking, however, was the report of a Schering-Plough group about the gastric antisecretory and cytoprotective properties of imidazo[1,2-*a*]pyridines<sup>13)</sup>. The gastric antisecretory activity has been assigned to an inhibition of the H<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ATPase enzyme<sup>14)</sup>. This mechanism of action promotes these compounds as promising novel antiulcer agents, a fact which led to an increased research activity in this area by several groups<sup>6,9b,15)</sup>. An extensive structure-activity study concerning the gastric antisecretory and cytoprotective properties of substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines has been carried out by Kaminski et al.<sup>16)</sup>

By far most of the described imidazo[1,2-*a*]pyridines have been synthesized using the Tschitschibabin method<sup>2)</sup> or modifications of the imidazole ring closure<sup>17,18)</sup>. In contrast, only a few limited syntheses involve a construction of the pyridine ring<sup>18,19)</sup>. The ready availability of imidazole derivatives and the increasing interest in imidazo[1,2-*a*]pyridines led us to investigate novel methodologies for pyridine an-

nulations. In this context we recently reported two novel syntheses of the imidazo[1,2-*a*]pyridine framework<sup>1,20)</sup>. The cyclization of the pyridine ring was achieved by condensation of either 1-(phenylacetyl)imidazole<sup>20)</sup> or 2-(phenacyl)imidazole<sup>1)</sup> with dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD). We now report the scope and limitations of the former reaction leading to various functionalized imidazo[1,2-*a*]pyridines and pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles as well as a first investigation of their remarkable fluorescence properties.

## The Imidazolide-DMAD Condensation Reaction

DMAD reacts with one equivalent of 1-(phenylacetyl)imidazole (**1a**)<sup>21)</sup> to provide directly the imidazo[1,2-*a*]pyridine **2a**<sup>20)</sup> in 64% yield along with dimethyl (1-imidazolyl)fumarate (**3**)<sup>22)</sup> (Scheme 1). The structure of **2a** is assigned on the basis of <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra and has been confirmed by X-ray analysis (see below). Two features of the <sup>1</sup>H-NMR spectrum provide important information about the conformation of **2a** in solution. The 3-H signal shows up at  $\delta = 8.50$  (Table 1), a value which is 0.90 ppm more downfield than reported for the parent compound (7.60<sup>3b)</sup>). This deshielding indicates that the 5-methoxycarbonyl group in **2a** adopts a conformation where the carbonyl oxygen is directed towards 3-H. Furthermore the signal of the 7-phenyl group appears as a narrow multiplet at  $\delta = 7.37–7.43$ . Coplanarity of the two aromatic rings and the resulting resonance interaction should lead to a broad multiplet for the phenyl signal. Thus it is concluded that the 6-methoxycarbonyl substituent enforces a conformation



### Variations of the Acetylenic Ester

More vigorous conditions are required for the condensation of **1a** with di-*tert*-butyl acetylenedicarboxylate probably due to steric hindrance in the elimination step. In refluxing acetonitrile the di-*tert*-butyl ester **2aa** is obtained in 61% yield together with the corresponding *trans*-addition product **3a**<sup>20)</sup> (Scheme 1). The downfield shift of the 3-H signal in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum of **2aa** (0.41 ppm) in comparison to the parent compound<sup>3b)</sup> is substantially smaller than observed for the corresponding dimethyl ester **2a** (Table 1). This observation may be rationalized by a more out-of-plane arrangement of the carbonyl group at C-5 of **2aa** because of the steric requirements.

Table 1. <sup>1</sup>H-NMR data of imidazo[1,2-*a*]pyridine ring protons ( $\delta$  values in ppm and coupling constants in Hz; solvent: CDCl<sub>3</sub>, internal standard: TMS)

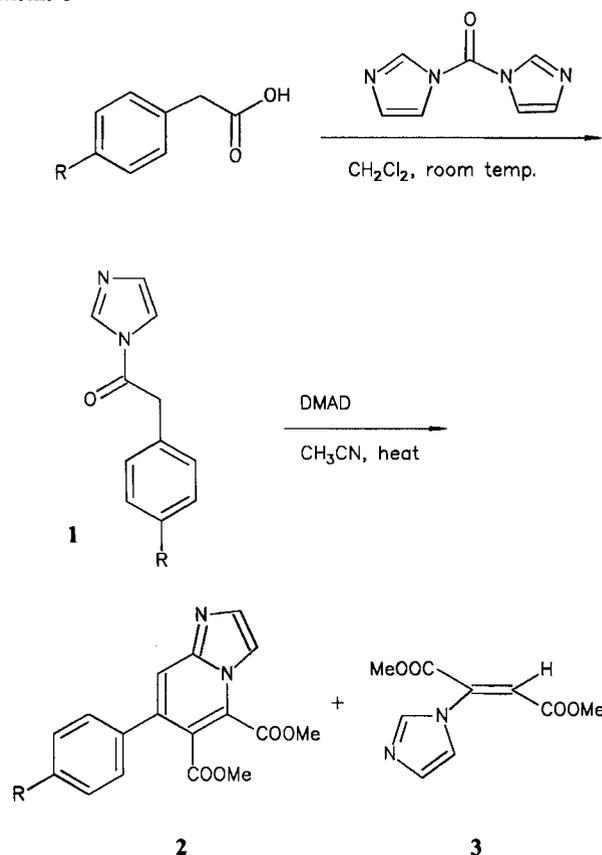
Compound	2-H	3-H	8-H	J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,8</sub>
<b>2a</b>	7.84 (d)	8.50 (dd)	7.83 (d)	1.35	0.75
<b>2aa</b>	7.76 (d)	8.01 (dd)	7.67 (d)	1.35	0.75
<b>2b</b>	7.82 (d)	8.49 (dd)	7.80 (d)	1.3	0.7
<b>2c</b>	7.89 (d)	8.51 (dd)	7.85 (d)	1.3	0.7
<b>2d</b> <sup>a</sup>	-	8.24 (t)	7.76 (d)	-	0.7
<b>2e</b> <sup>a</sup>	-	8.23 (t)	7.67 (d)	-	0.6

An analogous condensation of methyl propiolate with **1a** is not observed. This failure might be explained by the lower electrophilicity of the triple bond bearing only one acceptor group and/or the fact that there is no possibility for cyclization by Michael addition following the nucleophilic attack onto the  $\beta$ -carbon atom of methyl propiolate (compare **6**, Scheme 2).

### Variations of the Arylacetyl Side Chain

We next investigated the effect of electron-donating and -withdrawing substituents in the *para*-position of the phenyl ring of **1** on the condensation reaction with DMAD (Scheme 3). The required substituted 1-(arylacetyl)imidazoles were prepared by reaction of Staab's reagent (1,1'-carbonyldiimidazole)<sup>21,27)</sup> with the corresponding acid. It is evident that donor substituents in this position increase the yield of the imidazo[1,2-*a*]pyridines significantly. Thus starting with the imidazolide of (*p*-methoxyphenyl)acetic acid (**1b**) the imidazo[1,2-*a*]pyridine **2b** is obtained in 89% yield. On the other hand, electron-withdrawing groups in the arylacetyl moiety (R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>) lead to poor yields of the desired condensation products with DMAD. The decreased nucleophilicity of the enol double bond in **6** (see Scheme 2) and the resulting reduced tendency for cyclization rationalizes this outcome. The positive electronic influence of the *para*-methoxy group on this condensation has also been observed in the reaction of 4,5-substituted 1-(arylacetyl)imidazoles (Scheme 4).

Scheme 3



R	1 (% yield)	T [°C]	2 (% yield)
<b>a</b> H	<b>1a</b> (94)	60	<b>2a</b> (64)
<b>b</b> OMe	<b>1b</b> (96)	60	<b>2b</b> (89)
<b>c</b> NO <sub>2</sub>	<b>1c</b> (77)	82	<b>2c</b> (11)

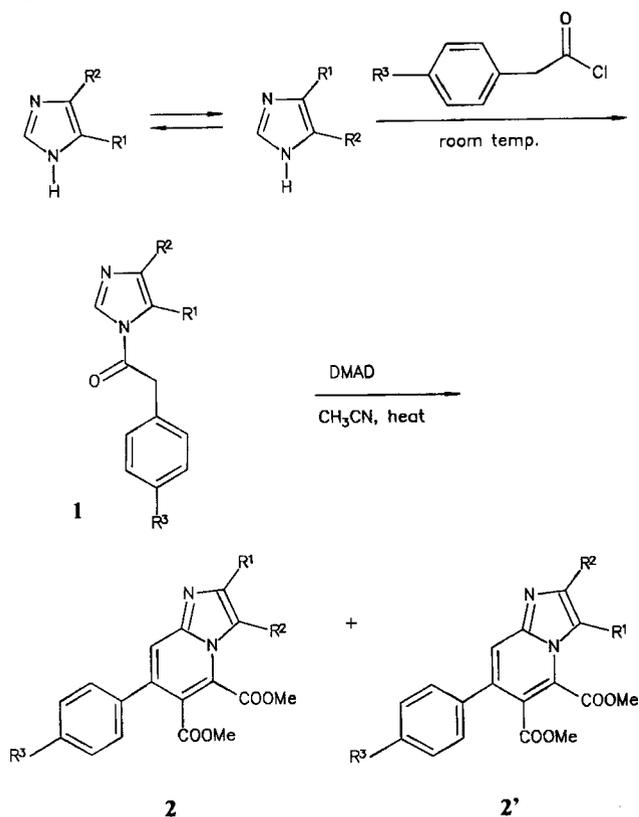
In the <sup>1</sup>H-NMR spectra the 3-H signal of **2b** and **2c** shows again the same significant downfield shift as observed for **2a** (Table 1). It is important to note that a very characteristic cross-ring coupling between the 3-H and 8-H signals<sup>3b,18b,28)</sup> is found for the imidazo[1,2-*a*]pyridines **2a–c** ( $J_{3,8}$  = 0.7–0.75 Hz). This observation turned out to be very useful for the structure assignment of regioselectively 2- or 3-substituted derivatives.

### Regiospecific Synthesis of 2,3-Substituted Imidazo[1,2-*a*]pyridines

The described condensation reaction with DMAD is highly regiospecific starting with 4,5-unsymmetrically substituted 1-(arylacetyl)imidazoles **1** and yields the products **2** resulting from attack of the electrophile on the imine nitrogen (Scheme 4).

Although the separation of 4,5-unsymmetrically substituted N–H imidazoles is impossible because of the tautomeric nature exhibited by the imidazole nucleus, they are known to undergo electrophilic substitutions out of one of the tautomeric forms with preference<sup>24,29)</sup>. Because of this

Scheme 4



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	<b>1</b> (%)	T <sub>f</sub> [°C]	<b>2</b> (%)	<b>2'</b> (%)
<b>d</b>	H	Me	H	<b>1d</b> (97)	60	<b>2d</b> (25)	<b>2d'</b> (4)
<b>e</b>	H	Me	OMe	<b>1e</b> (92)	60	<b>2e</b> (39)	<b>2e'</b> (2)
<b>f</b>	COOEt	Me	H	<b>1f</b> (95)	60	<b>2f</b> (12)	<b>2f'</b> (-)
<b>g</b>	COOEt	Me	OMe	<b>1g</b> (80)	82	<b>2g</b> (47)	<b>2g'</b> (-)
<b>h</b>	Me	Me	H	<b>1h</b> (78)	60	<b>2h</b> (15)	
<b>i</b>	Me	Me	OMe	<b>1i</b> (75)	82	<b>2i</b> (20)	
<b>j</b>	H	Ph	OMe	<b>1j</b> (75)	82	<b>2j</b> (-)	<b>2j'</b> (-)
<b>k</b>	Ph	Ph	OMe	<b>1k</b> (83)	82	<b>2k</b> (-)	

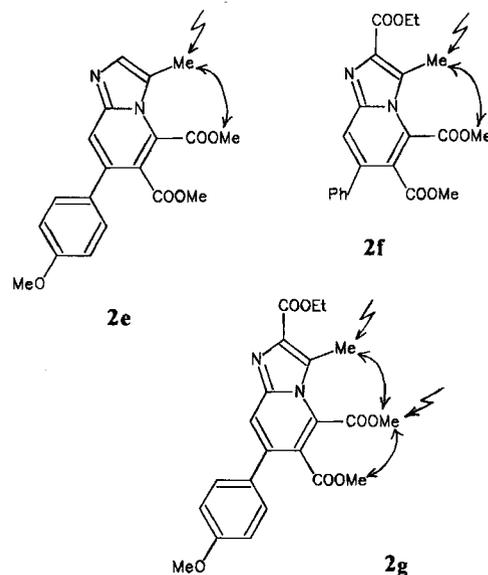
imidazole tautomerism and the reversibility of the *N*-acylation, exclusive formation of the thermodynamically more stable 4,5-substituted 1-acylimidazole usually is observed<sup>24a,30</sup>. Thus the acylation of the 4(5)-substituted imidazoles using the appropriate arylacetyl chlorides leads to only one of the two possible regioisomers as depicted in Scheme 4. In the unsymmetrically substituted compounds **1** the more bulky methyl or phenyl groups hold the sterically less hindered 4-position. This regiochemical outcome was elucidated by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR data and is in agreement with literature precedence in analogous cases<sup>30a,c</sup>.

As to be expected according to our proposed mechanism the conversion of these regioselectively 4,5-substituted imidazoles **1** to the imidazo[1,2-*a*]pyridines **2** is highly regio-specific (Scheme 4). A substituent R<sup>1</sup>, which is in the

4-position of the intermediate imidazolidine **1**, ends up in the imidazole 5-position of the product **2** (3-position using imidazo[1,2-*a*]pyridine numbering). This outcome is explained by the known behaviour of imidazoles being attacked at the imine nitrogen atom by electrophiles under "neutral conditions" (S<sub>E</sub>2' mechanism)<sup>24,29</sup>. Only in the case of the DMAD condensation of the 4-methylimidazolidines **1d** and **1e** minor amounts (2–4%) of the regioisomeric products **2d'** and **2e'** could be detected. The formation of the regioisomeric imidazo[1,2-*a*]pyridines is rationalized in terms of steric hindrance exhibited by the 4-methyl substituent in the 4-methyl-1-(arylacetyl)imidazoles **1d** and **1e**.

Structural assignments of the compounds **2d–g** are based on the presence of the cross-ring coupling *J*<sub>3,8</sub> mentioned above in the case of **2d'** and **2e'** (see Table 1) and on NOE experiments, representative results of which are illustrated in Scheme 5.

Scheme 5. NOE experiments



Better yields of the 2,3-substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines **2** have been obtained in each case starting with the 1-[4-methoxyphenylacetyl]imidazoles **1e**, **1g**, and **1i**, an observation that demonstrates again the useful electronic effect of donor groups in this position on the condensation reaction. However, the 4-phenyl- and the 4,5-diphenylimidazolidines **1j** and **1k** did not undergo the condensation with DMAD even using more drastic conditions, which is explained by electronic<sup>24b</sup> as well as steric factors.

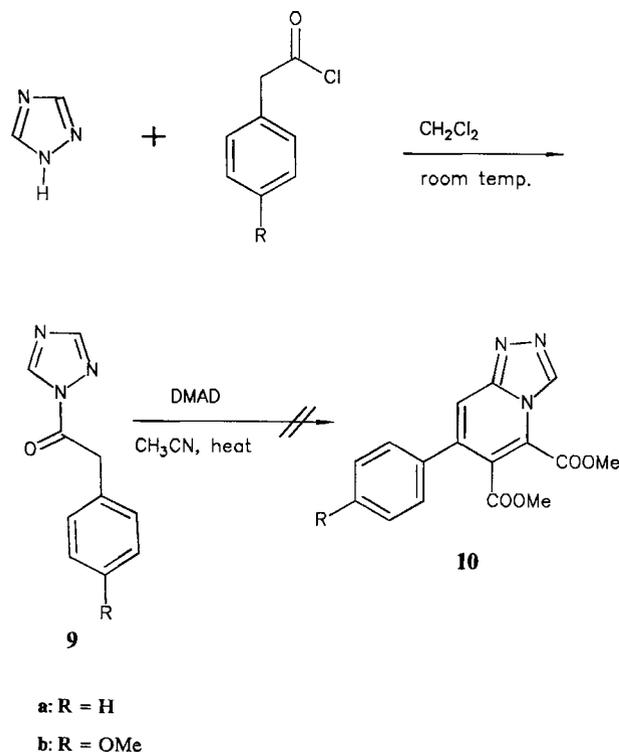
Very high chemo- and regioselectivity is observed in transformations of the 5- and 6-methoxycarbonyl groups of the imidazo[1,2-*a*]pyridines **2**. These results will be published in the near future.

#### Synthesis of Pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles

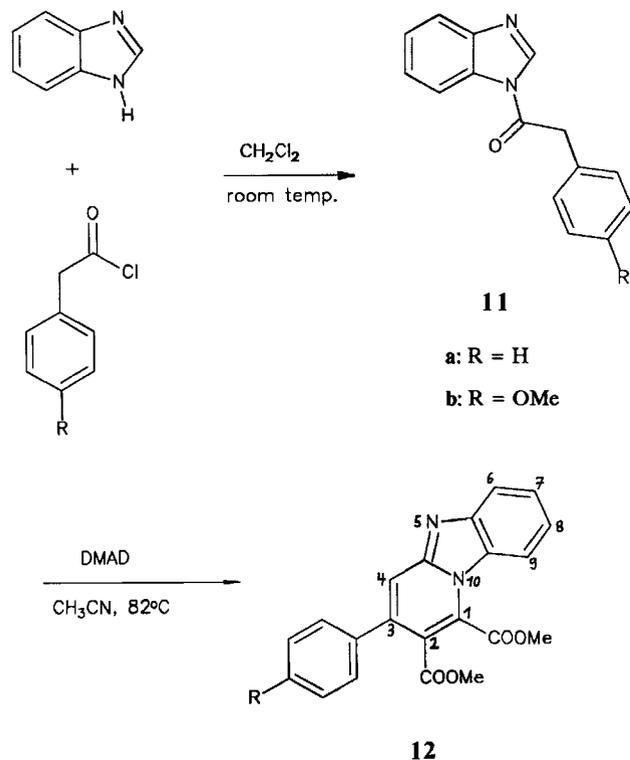
1-Acyl-1,2,4-triazoles are prepared regioselectively by acylation of 1,2,4-triazole<sup>21</sup>. However, reaction of the 1-(arylacetyl)-1,2,4-triazoles **9** did not provide the desired 1,2,4-

triazolo[4,3-*a*]pyridines **10** (Scheme 6), but led to the recovery of the starting material. The decreased reactivity of 1,2,4-triazoles in electrophilic reactions<sup>31)</sup> might be responsible for this failure.

Scheme 6



Scheme 7



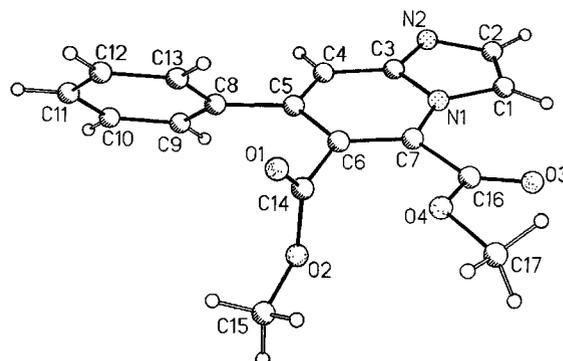
The imidazolid-DMAD condensation reaction has been successfully applied in the preparation of the corresponding pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles **12** starting with 1-(aryl-acetyl)benzimidazoles **11** (Scheme 7). The structures of compounds **12** are confirmed unambiguously by their <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR data. The signals of the pyridine ring protons (4-H) appear at  $\delta = 7.73$  (**12a**) and 7.70 (**12b**) as singlets as observed for the corresponding protons (8-H) of the imidazo[1,2-*a*]pyridines **2d**, **2e**, and **2f**—i due to the missing cross-ring coupling. Although only moderate yields have been obtained so far in the cases investigated, this method gives access to the pyrido[1,2-*a*]benzimidazole framework<sup>32)</sup> in a one-pot reaction.

### Crystal Structure

A report<sup>33)</sup> concerning the synthesis of **2a** but giving data for this compound different from ours led us to confirm our structure by X-ray analysis. Moreover, it was of interest to gather more information about the structural features of the described imidazo[1,2-*a*]pyridines because of their remarkable fluorescence properties.

The molecular structure of **2a** and the crystallographic atom numbering used in this section are presented in Figure 1. Table 3 shows the crystallographic data and the data collection procedure. Atomic coordinates and the equivalent isotropic displacement factors, bond lengths, and bond angles are listed in Tables 4–6<sup>34)</sup>. Complete planarity is found for the imidazo[1,2-*a*]pyridine ring. It is evident that the carbonyl group of the C7 methyl ester (crystallographic numbering) is almost in plane with the heteroaromatic ring system, while the carbonyl group at C6 is nearly orthogonal to the ring plane. Because of the steric requirements the C5 phenyl group is twisted out of the imidazo[1,2-*a*]pyridine ring plane (Figure 2a) and cannot adopt the electronically favored coplanar arrangement, which would provide complete resonance interaction due to  $\pi$  overlap. The absence of resonance interaction between the phenyl ring and the heterocycle is further supported by the C5–C8 bond length of 1.497 Å (Table 5). NMR data suggest a similar preferred conformation of **2a** in solution (see above).

Figures 2a–c represent the torsional angles, which have been determined exactly in the crystalline state. The phenyl ring at C-5 is twisted out of the heteroaromatic ring plane

Figure 1. Crystal structure of **2a**

by  $55.6^\circ$  (Figure 2a). While the angle of the 6-carbonyl group relative to the ring plane is  $84.6^\circ$  (Figure 2b), the 7-carbonyl group is rotated out of plane merely by  $10.2^\circ$  (Figure 2c). Our first results concerning the investigation of the photophysical properties of these compounds indicate that this special arrangement and the resulting conformation of the substituents are of great importance for the observed fluorescence (see below).

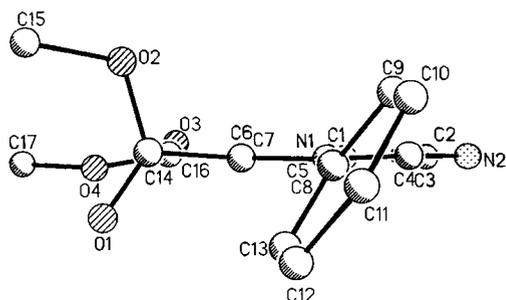


Figure 2a. View along the C8–C5 bond (torsional angle C4,C5–C8,C9:  $55.6^\circ$ ) in **2a**

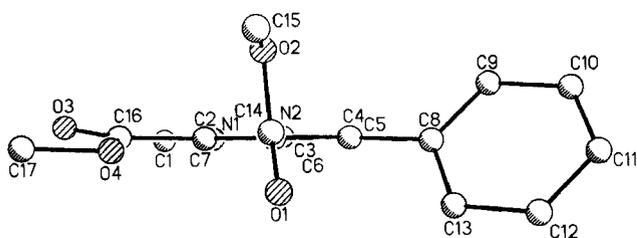


Figure 2b. View along the C14–C6 bond (torsional angle C5,C6–C14,O1:  $84.6^\circ$ ) in **2a**

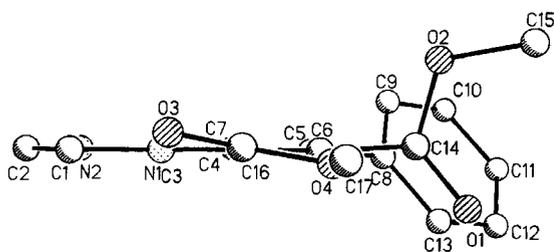


Figure 2c. View along the C16–C7 bond (torsional angle N1,C7–C16,O3:  $10.2^\circ$ ) in **2a**

In this context it is important to note that compounds of type **2a** are also highly fluorescent in the crystalline state. The influence of crystal packing mode on the fluorescence of crystals has been shown recently<sup>39</sup>. Because of this connection it was of interest to get information about the arrangement of the imidazo[1,2-*a*]pyridine molecules in the lattice. The crystal packing of compound **2a** is depicted in Figure 3 with the imidazo[1,2-*a*]pyridine rings being arranged in parallel layers. A side view of the unit cell (projection on the crystallographic *y,z* plane, Figure 3a) shows that pairing of the molecules of **2a** occurs in the lattice. The overlapping of two molecules is shown in Figure 3b (projection on the crystallographic *x,y* plane), looking perpen-

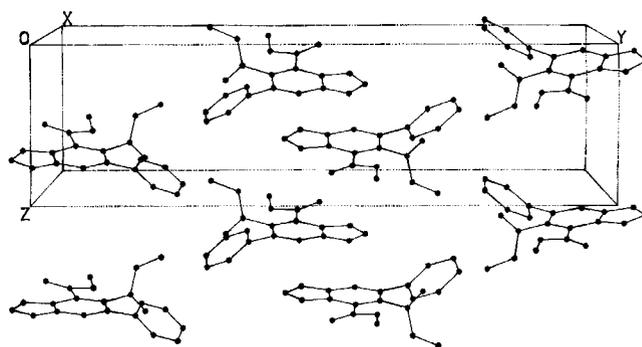


Figure 3a. Crystal packing of **2a**: Side view of the unit cell

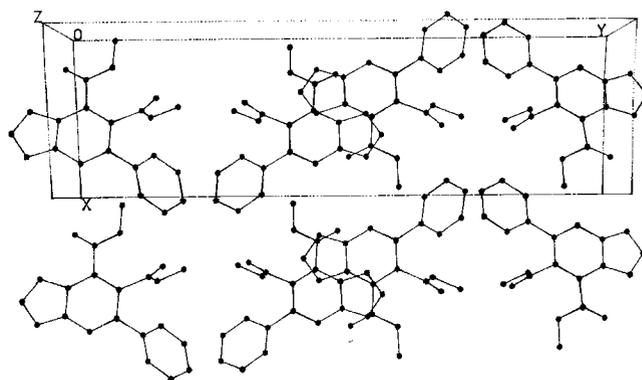


Figure 3b. Crystal packing of **2a**: View perpendicular to the aromatic rings (rotated by  $90^\circ$  about the *y* axis)

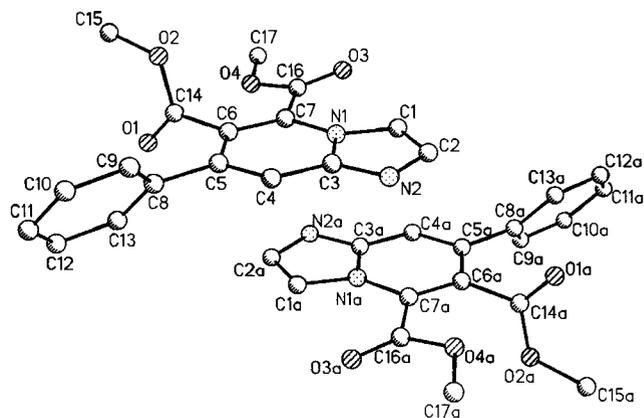


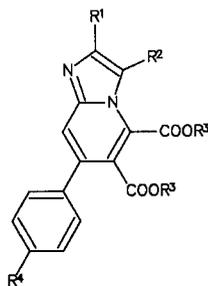
Figure 4. Stacking mode of **2a** in the crystal (average intermolecular distance between the two imidazole ring planes: 3.37 Å)

dicular to the aromatic rings. The electron-rich imidazole heterocycle is always arranged above or underneath the carbonyl group of a C7 methyl ester. The average intermolecular distance between two molecules in such a pair (3.37 Å) as represented in Figure 4 confirms significant  $\pi$ - $\pi$  interactions in the crystal lattice.

#### Fluorescence Properties

A first investigation of the photophysical properties of the imidazo[1,2-*a*]pyridines described above was performed in order to explore their remarkable fluorescence behaviour.

Table 2. UV absorption, fluorescence emission maxima, and Stokes shifts of imidazo[1,2-*a*]pyridines **2** and pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles **12** (in nm, solvent: methanol)



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$	$\Delta_{\text{ST}}$
<b>2a</b>	H	H	Me	H	360	478	118
<b>2aa</b>	H	H	t-Bu	H	343	469	126
<b>2b</b>	H	H	Me	OMe	364	488	124
<b>2d'</b>	Me	H	Me	H	355	479	124
<b>2e</b>	H	Me	Me	OMe	350	525	175
<b>2e'</b>	Me	H	Me	OMe	369	489	120
<b>2f</b>	COOEt	Me	Me	H	348	514	166
<b>2g</b>	COOEt	Me	Me	OMe	348	515	167
<b>2h</b>	Me	Me	Me	H	350	524	174
<b>2i</b>	Me	Me	Me	OMe	355	527	172
<b>12a</b>	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		Me	H	350	522	172
<b>12b</b>	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		Me	OMe	365	523	158

There have been only few examples mentioned before in the literature of fluorescent imidazo[1,2-*a*]pyridines (see for instance ref.<sup>17b,36</sup>).

Most of the described dialkyl 7-arylimidazo[1,2-*a*]pyridine-5,6-dicarboxylates **2** are highly fluorescent in the visible region by UV excitation. Several derivatives show even a fluorescence as crystals. The pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles **12** exhibit a similar fluorescence in the visible region (preliminary results in Table 2). The UV-absorption and the fluorescence spectra were taken in methanol as the solvent and their maxima given in nm. The resulting large Stokes shifts ( $\Delta_{\text{ST}} = 118\text{--}175\text{ nm}$ ) are characteristic of a considerable structural difference in the molecular geometry between the ground state and the fluorescent excited singlet state. It is suggested by the data that electron-donating groups in the *para*-position of the phenyl ring affect the wavelength of the fluorescence emission maximum only to a small extent. However, a substituent in the 3-position of the imidazo[1,2-*a*]pyridine ring results in a significant shift of the emission to longer wavelengths. This observation is tentatively explained by the change of the twist angles of the substituents in the pyridine ring (see above) caused by a substituent in the 3-position. We believe that the large Stokes shifts are a consequence of the twist observed for the 7-aryl substituent in the ground state (see above). Structural relaxation in the excited singlet state would lead to a coplanar con-

formation of the aryl ring and the imidazo[1,2-*a*]pyridine ring plane in the emitting species. Similar pathways have been proposed for the fluorescence of other aryl-substituted heterocycles<sup>37</sup>.

A more detailed study of the fluorescence of substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines and pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles is in progress and will be reported in due course.

This work was supported by the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (grant Kn 240/3-1). A generous gift of several imidazoles and DMAD by Dr. *K.-H. Geiß*, *BASF AG*, Ludwigshafen, is gratefully acknowledged. We wish to thank Dr. *V. Wray*, *Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF)*, Braunschweig-Stöckheim, for the <sup>13</sup>C-NMR spectra and the NOE experiments and Dr. *F. Sasse* (GBF) for recording the fluorescence spectra.

## Experimental

**Fluorescence spectra:** Jobin Yvon Spectrofluor JY3, in methanol. — **UV:** Beckman 3600, in methanol. — **IR:** Perkin-Elmer 580 and 1710 (FTIR), in chloroform or KBr. — <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR: Bruker WP-200, AM-300, and WM-400, in CDCl<sub>3</sub>, internal standard tetramethylsilane or chloroform, coupling constants in Hz. — **Mass spectra:** Finnigan MAT-312, 70 eV. — **Elemental analyses:** Heraeus CHN-Rapid. — **Flash chromatography:** Baker silica gel (0.03–0.06 mm) with eluents given.

The 1-(arylacetyl)imidazoles **1**, 1-(arylacetyl)-1,2,4-triazoles **9**, and 1-(arylacetyl)benzimidazoles **11** were prepared by adaption of literature procedures using the reagent introduced by Staab<sup>21,27</sup> (Method A), by a modified Gerngroß procedure<sup>38</sup>, which is especially useful for the regioselective synthesis of 4,5-unsymmetrically substituted 1-(arylacetyl)imidazoles (Method B), and by a further modification of the Gerngroß procedure, which has been reported by Regel<sup>23b</sup> (Method C).

**Method A:** 1,1'-Carbonyldiimidazole (1.05 eqs.) is added in small portions to a solution of the arylacetic acid (1 eq.) in dry dichloromethane at room temp. under nitrogen. The reaction mixture is stirred for 4 h at room temp. under N<sub>2</sub>, subsequently washed with water to remove imidazole and the organic layer dried with magnesium sulfate. Evaporation of the solvent gives the product, which is crystallized from diethyl ether.

**Method B:** The arylacetyl chloride (1 eq.) is added dropwise to a solution of the azole (2 eqs.) in dry dichloromethane at room temp. under N<sub>2</sub>. After stirring for 1.5 h the reaction mixture is washed with water to remove the azole hydrochloride. The organic layer is dried with magnesium sulfate and the solvent removed in vacuo. The product is usually crystallized from diethyl ether.

**Method C:** To a solution of the azole (1 eq.) in dry acetonitrile is added at room temp. under N<sub>2</sub> first triethylamine (1.2 eqs.) and then dropwise the arylacetyl chloride (1 eq.). After stirring for 2.5 h at room temp. the solvent is removed in vacuo. The residue is taken up in dichloromethane and washed with an equal amount of water to remove the triethylamine hydrochloride. The organic layer is dried with magnesium sulfate, the solvent evaporated, and the product crystallized from diethyl ether.

**1-(Phenylacetyl)imidazole (1a):** Method A; 1.36 g (10 mmol) of phenylacetic acid in 30 ml of dry dichloromethane, 1.70 g (10.5 mmol) of 1,1'-carbonyldiimidazole. Yield 1.75 g (94%), colourless crystals; m.p. 52–54°C (ref.<sup>21</sup>) 53°C. — **IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 3150\text{ cm}^{-1}$ , 3124, 1748, 1526, 1498, 1476, 1457, 1409, 1373, 1327, 1235, 1076, 957, 729. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.18$  (s, 2H), 7.09 (dd, *J* = 1.5, 1.0, 1H), 7.26–7.43 (m, 5H), 7.51 (t, *J* =

1.5, 1H), 8.21 (t,  $J = 1.0$ , 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  41.9 (t), 116.4 (d), 127.7 (d), 128.9 (d, 2C), 129.2 (d, 2C), 130.9 (d), 132.0 (s), 136.5 (d), 167.6 (s). — MS (20°C):  $m/z$  (%) = 186 (11) [ $\text{M}^+$ ], 118 (75), 91 (100), 90 (24), 89 (15), 68 (45).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  (186.2) Calcd. C 70.95 H 5.41 N 15.04  
Found C 70.66 H 5.51 N 14.99

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]imidazole (1b)*: Method A; 8.30 g (50 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetic acid in 150 ml of dry dichloromethane, 8.53 g (52.7 mmol) of 1,1'-carbonyldiimidazole. Yield 10.4 g (96%), colourless crystals; m.p. 82–83°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3147\text{ cm}^{-1}$ , 3132, 2970, 1741, 1615, 1516, 1483, 1471, 1380, 1240, 1177, 1099, 1026, 962, 826. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$  (s, 3H), 4.12 (s, 2H), 6.90 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 6.98 (d,  $J = 0.9$ , 1H), 7.20 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.51 (t,  $J = 1.5$ , 1H), 8.23 (m, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.0$  (t), 55.0 (q), 114.3 (d, 2C), 116.1 (d), 123.5 (s), 130.0 (d, 2C), 130.6 (d), 136.3 (d), 159.0 (s), 167.5 (s). — MS (50°C):  $m/z$  (%) = 216 (15) [ $\text{M}^+$ ], 148 (24), 121 (100), 91 (10).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  Calcd. 216.0899 Found 216.0898 (MS)

*1-[(4-Nitrophenyl)acetyl]imidazole (1c)*: Method A; 9.05 g (50 mmol) of (4-nitrophenyl)acetic acid in 200 ml of dry dichloromethane, 8.53 g (52.7 mmol) of 1,1'-carbonyldiimidazole. Yield 8.99 g (77%), pale yellow crystals; m.p. 113–115°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3130\text{ cm}^{-1}$ , 3116, 3084, 2905, 1734, 1608, 1521, 1478, 1352, 1230, 1202, 1119, 956, 734. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.33$  (s, 2H), 7.16 (dd,  $J = 1.7$ , 0.8, 1H), 7.50 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.53 (t,  $J = 1.5$ , 1H), 8.26 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 8.26 (m, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.6$  (t), 116.2 (d), 124.1 (d, 2C), 130.4 (s), 130.5 (d, 2C), 131.6 (d), 136.3 (d), 138.7 (s), 166.1 (s). — MS (110°C):  $m/z$  (%) = 231 (17) [ $\text{M}^+$ ], 185 (1), 163 (100), 136 (50), 133 (33), 106 (28), 89 (81).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  Calcd. 231.0644 Found 231.0644 (MS)

*4-Methyl-1-(phenylacetyl)imidazole (1d)*: Method B; 8.20 g (100 mmol) of 4-methylimidazole in 150 ml of dry dichloromethane, 6.6 ml (50 mmol) of phenylacetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 9.69 g (97%), colourless crystals; m.p. 74–75°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3128\text{ cm}^{-1}$ , 1722, 1584, 1494, 1418, 1392, 1374, 1298, 1262, 1231, 1190, 967, 941, 849, 787, 738, 704, 611. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.22$  (d,  $J = 1.2$ , 3H), 4.13 (s, 2H), 7.20 (quint,  $J = 1.2$ , 1H), 7.25–7.40 (m, 5H), 8.13 (d,  $J = 1.2$ , 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.4$  (q), 41.8 (t), 112.5 (d), 127.7 (d), 128.9 (d, 2C), 129.2 (d, 2C), 132.2 (s), 136.1 (d), 140.3 (s), 167.3 (s). — MS (60°C):  $m/z$  (%) = 200 (16) [ $\text{M}^+$ ], 118 (60), 91 (100), 90 (17), 89 (10), 83 (44), 82 (10), 81 (8).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (200.2) Calcd. C 71.98 H 6.04 N 13.99  
Found C 71.74 H 6.10 N 13.77

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]-4-methylimidazole (1e)*: Method B; 8.20 g (100 mmol) of 4-methylimidazole in 150 ml of dry dichloromethane, 7.2 ml (50 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride<sup>39</sup>; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 10.6 g (92%), colourless crystals; m.p. 99–101°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3130\text{ cm}^{-1}$ , 2839, 1723, 1614, 1519, 1493, 1444, 1380, 1304, 1264, 1187, 1175, 1030, 970, 794, 611. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.22$  (d,  $J = 1.1$ , 3H), 3.80 (s, 3H), 4.07 (s, 2H), 6.89 (d,  $J = 8.8$ , 2H), 7.19 (d,  $J = 8.8$ , 2H), 7.20 (m, 1H), 8.13 (d,  $J = 1.2$ , 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.4$  (q), 41.1 (t), 55.2 (q), 112.4 (d), 114.4 (d, 2C), 123.9 (s), 130.1 (d, 2C), 135.9 (d), 140.3 (s), 159.2 (s), 167.4 (s). — MS (50°C):  $m/z$  (%) = 230 (34) [ $\text{M}^+$ ], 199 (1), 166 (22), 152 (21), 148 (40), 135 (32), 121 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  Calcd. 230.1055 Found 230.1055 (MS)

*Ethyl 4-Methyl-1-(phenylacetyl)-5-imidazolecarboxylate (1f)*: Method B; 7.00 g (45 mmol) of ethyl 4-methyl-5-imidazolecarbox-

ylate in 100 ml of dry dichloromethane, 3.2 ml (22.5 mmol) phenylacetyl chloride. Yield 5.82 g (95%), colourless crystals; m.p. 72–74°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3116\text{ cm}^{-1}$ , 2979, 1760, 1707, 1578, 1517, 1456, 1367, 1228, 1196, 1161, 938, 789, 722. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (t,  $J = 7.1$ , 3H), 2.83 (s, 3H), 4.25 (s, 2H), 4.38 (q,  $J = 7.1$ , 2H), 7.18–7.44 (m, 5H), 8.13 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.3$  (q), 14.2 (q), 43.5 (t), 60.8 (t), 127.5 (s), 128.0 (d, 2C), 128.7 (s), 129.1 (d, 2C), 129.3 (d), 131.4 (s), 136.2 (d), 162.9 (s), 169.0 (s). — MS (130°C):  $m/z$  (%) = 272 (5) [ $\text{M}^+$ ], 226 (2), 154 (32), 125 (20), 117 (53), 109 (38), 108 (28), 91 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  Calcd. 272.1161 Found 272.1161 (MS)

*Ethyl 1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]-4-methyl-5-imidazolecarboxylate (1g)*: Method B; 15.4 g (100 mmol) of ethyl 4-methyl-5-imidazolecarboxylate in 200 ml of dry dichloromethane, 7.2 ml (50 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 12.1 g (80%), colourless crystals; m.p. 89–91°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3122\text{ cm}^{-1}$ , 2841, 1761, 1704, 1619, 1577, 1517, 1441, 1368, 1226, 1184, 1163, 1030, 938, 790. —  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (t,  $J = 7$ , 3H), 2.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.18 (s, 2H), 4.38 (q,  $J = 7$ , 2H), 6.90 (d,  $J = 8.7$ , 2H), 7.18 (d,  $J = 8.7$ , 2H), 8.08 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.2$  (q), 14.2 (q), 42.6 (t), 55.1 (q), 60.6 (t), 114.4 (d, 2C), 123.3 (s), 130.1 (d, 2C), 130.2 (s), 136.0 (d), 138.9 (s), 159.2 (s), 162.9 (s), 169.3 (s). — MS (110°C):  $m/z$  (%) = 302 (11) [ $\text{M}^+$ ], 256 (3), 154 (35), 148 (100), 125 (17), 121 (83).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  Calcd. 302.1267 Found 302.1267 (MS)

*4,5-Dimethyl-1-(phenylacetyl)imidazole (1h)*: Method C; 9.60 g (100 mmol) of 4,5-dimethylimidazole in 150 ml of dry acetonitrile, 16.7 ml (120 mmol) of triethylamine, 13.2 ml (100 mmol) of phenylacetyl chloride. Yield 16.7 g (78%), yellow crystals; m.p. 55–57°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2926\text{ cm}^{-1}$ , 1729, 1611, 1497, 1455, 1391, 1374, 1272, 1232, 937, 730, 696. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.13$  (q,  $J = 0.7$ , 3H), 2.36 (q,  $J = 0.7$ , 3H), 4.16 (s, 2H), 7.23–7.41 (m, 5H), 8.03 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.2$  (q), 12.0 (q), 43.0 (t), 123.9 (s), 127.5 (d), 128.8 (d, 2C), 129.1 (d, 2C), 132.4 (s), 135.4 (d), 136.4 (s), 166.8 (s). — MS (20°C):  $m/z$  (%) = 214 (16) [ $\text{M}^+$ ], 118 (24), 97 (57), 96 (64), 95 (31), 91 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  Calcd. 214.1106 Found 214.1106 (MS)

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]-4,5-dimethylimidazole (1i)*: Method B; 9.60 g (100 mmol) of 4,5-dimethylimidazole in 200 ml of dry dichloromethane, 7.2 ml (50 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 9.01 g (75%), colourless crystals; m.p. 98–100°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3107\text{ cm}^{-1}$ , 2835, 1728, 1613, 1515, 1497, 1441, 1372, 1292, 1254, 1210, 1181, 1036, 942, 790, 742. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.13$  (q,  $J = 0.7$ , 3H), 2.36 (q,  $J = 0.7$ , 3H), 3.78 (s, 3H), 4.10 (s, 2H), 6.88 (d,  $J = 8.8$ , 2H), 7.18 (d,  $J = 8.8$ , 2H), 8.03 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR and DEPT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 12.1 ( $\text{CH}_3$ ), 42.2 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 114.4 (2 CH), 123.9 (C), 124.3 (C), 130.2 (2 CH), 135.3 (CH), 136.6 (C), 159.1 (C), 169.1 (C=O). — MS (20°C):  $m/z$  (%) = 244 (16) [ $\text{M}^+$ ], 166 (6), 147 (67), 121 (100), 96 (22), 95 (20).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  Calcd. 244.1212 Found 244.1211 (MS)

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]-4-phenylimidazole (1j)*: Method B; 7.20 g (50 mmol) of 4-phenylimidazole in 150 ml of dry dichloromethane, 3.6 ml (25 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 5.44 g (75%), colourless crystals; m.p. 146–149°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3139\text{ cm}^{-1}$ , 1733, 1610, 1514, 1498, 1386, 1247, 1180, 1032, 961, 790, 768, 698. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.79$  (s, 3H), 4.14 (s, 2H), 6.90 (d,

$J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.21 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.30–7.44 (m, 3H), 7.76 (d,  $J = 1.3, 1\text{H}$ ), 7.77–7.82 (m, 2H), 8.23 (d,  $J = 1.3, 1\text{H}$ ). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.2$  (t), 55.2 (q), 111.0 (d), 114.6 (d, 2C), 123.7 (s), 125.4 (d, 2C), 128.0 (d), 128.7 (d, 2C), 130.2 (d, 2C), 132.4 (s), 136.7 (d), 143.6 (s), 159.3 (s), 167.5 (s). — MS (110°C):  $m/z$  (%) = 292 (61) [ $\text{M}^+$ ], 278 (13), 148 (93), 144 (66), 135 (100), 122 (97).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (292.3) Calcd. C 73.95 H 5.52 N 9.58  
Found C 74.00 H 5.55 N 9.69

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]-4,5-diphenylimidazole (1k)*: Method B; 5.50 g (25 mmol) of 4,5-diphenylimidazole in 100 ml of dry dichloromethane, 1.8 ml (12.5 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 3.84 g (83%), colourless crystals; m.p. 143–146°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3062\text{ cm}^{-1}$ , 2836, 1747, 1612, 1515, 1444, 1359, 1253, 1228, 1179, 1031, 967, 942, 794, 773, 698. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.78$  (s, 3H), 3.84 (s, 2H), 6.84 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.05 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.15–7.50 (m, 10H), 8.30 (s, 1H). — Partial  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.7$  (t), 55.2 (q), 114.3 (d, 2C), 127.3 (d, 2C), 128.2 (d, 2C), 128.9 (d, 2C), 130.2 (d, 2C), 130.7 (d, 2C), 137.1 (d), 159.1 (s), 169.0 (s). — MS (150°C):  $m/z$  (%) = 368 (11) [ $\text{M}^+$ ], 220 (100), 219 (57), 165 (21), 148 (18), 121 (26).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  Calcd. 368.1525 Found 368.1525 (MS)

*1-(Phenylacetyl)-1,2,4-triazole (9a)*: Method B; 6.90 g (100 mmol) of 1,2,4-triazole in 150 ml of dry dichloromethane, 6.6 ml (50 mmol) of phenylacetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 8.56 g (92%), colourless crystals; m.p. 61–62°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3133\text{ cm}^{-1}$ , 3031, 1768, 1585, 1512, 1499, 1455, 1402, 1379, 1278, 1185, 1114, 955, 787, 724, 667. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.42$  (s, 2H), 7.30–7.40 (m, 5H), 8.06 (s, 1H), 8.92 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.9$  (t), 127.6 (d), 128.5 (s), 128.7 (d, 2C), 129.6 (d, 2C), 143.7 (d), 152.8 (d), 168.6 (s). — MS (20°C):  $m/z$  (%) = 187 (1) [ $\text{M}^+$ ], 136 (18), 118 (58), 91 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  Calcd. 187.0746 Found 187.0746 (MS)

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]-1,2,4-triazole (9b)*: Method B; 6.90 g (100 mmol) of 1,2,4-triazole in 200 ml of dry dichloromethane, 7.2 ml (50 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 8.27 g (76%), colourless crystals; m.p. 75–76°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3104\text{ cm}^{-1}$ , 2839, 1753, 1616, 1518, 1388, 1279, 1251, 1179, 1123, 1031, 956, 792, 672. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.79$  (s, 3H), 4.35 (s, 2H), 6.88 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.28 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 8.06 (s, 1H), 8.91 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.2$  (t), 55.2 (q), 114.3 (d, 2C), 123.7 (s), 130.7 (d, 2C), 143.8 (d), 153.1 (d), 159.3 (s), 168.9 (s). — MS (20°C):  $m/z$  (%) = 216 (2) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 165 (6), 147 (18), 121 (34), 69 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$  Calcd. 216.0773 Found 216.0773 (MS)

*1-(Phenylacetyl)benzimidazole (11a)*: Method B; 3.54 g (30 mmol) of benzimidazole in 50 ml of dry dichloromethane, 2 ml (15 mmol) of phenylacetyl chloride; the product is recrystallized from ethyl acetate. Yield 3.22 g (91%), colourless crystals; m.p. 117°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3092\text{ cm}^{-1}$ , 1726, 1606, 1504, 1499, 1477, 1452, 1366, 1315, 1289, 1205, 1152, 1135, 1100, 753, 720. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.31$  (s, 2H), 7.28–7.47 (m, 7H), 7.78 (m, 1H), 8.27 (m, 1H), 8.43 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.8$  (t), 115.7 (d), 120.5 (d), 125.1 (d), 126.0 (d), 127.8 (d), 129.0 (d, 2C), 129.1 (d, 2C), 131.6 (s), 132.2 (s), 141.1 (d), 143.8 (s), 169.2 (s). — MS (80°C):  $m/z$  (%) = 236 (44) [ $\text{M}^+$ ], 119 (36), 118 (100), 91 (67), 90 (23).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (236.3) Calcd. C 76.25 H 5.12 N 11.86  
Found C 76.12 H 5.16 N 11.66

*1-[(4-Methoxyphenyl)acetyl]benzimidazole (11b)*: Method B; 5.90 g (50 mmol) of benzimidazole in 150 ml of dry dichloromethane, 3.6 ml (25 mmol) of (4-methoxyphenyl)acetyl chloride; the product is crystallized from diethyl ether. Yield 5.34 g (80%), colourless crystals; m.p. 94–96°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3076\text{ cm}^{-1}$ , 2834, 1730, 1610, 1512, 1449, 1373, 1284, 1251, 1204, 1150, 1035, 963, 772. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.79$  (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 6.91 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.25 (d,  $J = 8.8, 2\text{H}$ ), 7.40 (m, 2H), 7.78 (m, 1H), 8.27 (m, 1H), 8.45 (s, 1H). —  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.9$  (t), 55.2 (q), 114.5 (d, 2C), 115.6 (d), 120.3 (d), 124.0 (s), 125.1 (d), 125.9 (d), 130.1 (d, 2C), 131.5 (s), 141.1 (d), 143.6 (s), 159.2 (s), 168.5 (s). — MS (60°C):  $m/z$  (%) = 266 (2) [ $\text{M}^+$ ], 118 (100), 91 (41).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  Calcd. 266.1055 Found 266.1056 (MS)

*General Procedure for the Preparation of the Imidazo[1,2-a]pyridines 2 and the Pyrido[1,2-a]benzimidazoles 12*: A solution of 1.1 eqs. of dialkyl acetylenedicarboxylate in dry acetonitrile is added very slowly to a solution of the 1-(arylacetyl)imidazole 1 or the 1-(arylacetyl)benzimidazole 11 in dry acetonitrile under nitrogen at the temp. given (60 or 82°C). After stirring of the reaction mixture for ca. 12 h at the same temp. under nitrogen the solvent is removed in vacuo. Flash chromatography of the residue with the eluent given yields the product, which is recrystallized in some cases.

*Dimethyl 7-Phenylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2a)*: 0.238 ml (1.94 mmol) of DMAD in 25 ml of dry acetonitrile is added to 300 mg (1.61 mmol) of 1-(phenylacetyl)imidazole (1a) in 10 ml of dry acetonitrile at 60°C. Flash chromatography (diethyl ether) and recrystallization from ethyl acetate/diethyl ether yields 160 mg (64%) of 2a, yellow crystals; m.p. 141°C. — UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ , 285, 250 (qual.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3192\text{ cm}^{-1}$ , 3034, 2953, 1739, 1731, 1628, 1601, 1579, 1465, 1442, 1428, 1344, 1308, 1294, 1282, 1239, 1147, 1114, 1086, 1003, 735. —  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.65$  (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 7.37–7.43 (m, 5H), 7.83 (d,  $J = 0.75, 1\text{H}$ ), 7.84 (d,  $J = 1.35, 1\text{H}$ ), 8.50 (dd,  $J = 1.35, 0.75, 1\text{H}$ ). —  $^{13}\text{C}$  NMR and DEPT (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 53.3 ( $\text{CH}_3$ ), 114.7 (CH), 121.8 (CH), 124.7 (C), 125.1 (C), 128.30 (CH), 128.34 (2 CH), 128.39 (2 CH), 135.6 (C), 136.2 (CH), 137.8 (C), 145.1 (C), 161.8 (C=O), 166.7 (C=O). — MS (90°C):  $m/z$  (%) = 310 (100) [ $\text{M}^+$ ], 295 (1), 279 (20), 251 (5), 236 (7), 235 (6), 220 (21), 219 (12), 194 (51).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  (310.3) Calcd. C 65.80 H 4.55 N 9.03  
Found C 65.84 H 4.57 N 9.00

*Crystal Structure Determination of 2a*: Data are enclosed in Tables 3–6.

Table 3. Crystallographic data and data collection procedure for 2a

Formula  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ , crystal size 0.34 · 0.27 · 0.19 mm, monoclinic, space group  $\text{P}2_1/\text{c}$   
 $a = 7.991(1)$ ,  $b = 26.083(5)$ ,  $c = 7.298(2)$  Å;  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 102.42(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$   
 $V = 1485.6(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.094\text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 293\text{ K}$ ,  $d_{\text{calcd}} = 1.3874\text{ g/cm}^3$   
Mo-K $\alpha$  radiation,  $2\theta_{\text{max}} 45^\circ$ , independent reflections 1933, observed reflections 1706  
[ $F_o \geq 3.5\sigma(F_o)$ ],  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.068$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.01522 F_o^2$ ], maximal residual electron density 0.25 e/Å<sup>3</sup>  
Hydrogen atoms refined as rigid groups, all non-hydrogen atoms refined anisotropically<sup>34</sup>.  
Data collection and calculations were carried out using a Nicolet R3m/V four-circle diffractometer with a Microvax II computer and SHELXTL-PLUS software.

*Di-tert-butyl 7-Phenylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2aa)*: 0.663 ml (3.23 mmol) of di-tert-butyl acetylenedicarboxylate in 50 ml of dry acetonitrile is added to 500 mg (2.69 mmol) of 1a in 20 ml of dry acetonitrile at 82°C. Flash chromatography (diethyl ether/petroleum ether 2:1) yields 325 mg (61%) of 2aa, colourless

Table 4. Atomic coordinates ( $\cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement factors ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) for **2a**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
N(1)	4565(2)	5063(1)	7216(2)	36(1)*
N(2)	2410(3)	4561(1)	5710(3)	50(1)*
O(1)	5844(2)	6779(1)	7149(2)	54(1)*
O(2)	4827(2)	6577(1)	9678(2)	47(1)*
O(3)	7737(2)	5111(1)	9687(3)	66(1)*
O(4)	7820(2)	5954(1)	9298(2)	50(1)*
C(1)	5103(3)	4557(1)	7463(3)	44(1)*
C(2)	3783(3)	4274(1)	6551(4)	50(1)*
C(3)	2897(3)	5041(1)	6142(3)	39(1)*
C(4)	1998(3)	5495(1)	5634(3)	41(1)*
C(5)	2744(3)	5961(1)	6150(3)	35(1)*
C(6)	4431(3)	5973(1)	7295(3)	33(1)*
C(7)	5329(3)	5529(1)	7822(3)	35(1)*
C(9)	96(2)	6492(1)	5772(2)	39(1)*
C(10)	-896(2)	6913(1)	5028(2)	45(1)*
C(11)	-235(2)	7278(1)	3978(2)	49(1)*
C(12)	1418(2)	7221(1)	3670(2)	53(1)*
C(13)	2411(2)	6800(1)	4414(2)	46(1)*
C(8)	1750(2)	6435(1)	5464(2)	35(1)*
C(14)	5156(3)	6484(1)	7995(3)	36(1)*
C(15)	5501(4)	7051(1)	10546(4)	67(1)*
C(16)	7083(3)	5498(1)	9038(3)	40(1)*
C(17)	9506(3)	5969(1)	10507(4)	63(1)*

\* Equivalent isotropic  $U$  defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Table 5. Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) of **2a**

N(1)–C(1)	1.389 (3)	N(2)–C(2)	1.361 (3)
C(1)–C(2)	1.341 (3)	N(1)–C(3)	1.395 (3)
N(2)–C(3)	1.328 (3)	C(3)–C(4)	1.395 (3)
C(4)–C(5)	1.369 (3)	C(5)–C(6)	1.425 (3)
N(1)–C(7)	1.388 (3)	C(6)–C(7)	1.373 (3)
C(9)–C(10)	1.395 (1)	C(10)–C(11)	1.395 (1)
C(11)–C(12)	1.395 (1)	C(12)–C(13)	1.395 (1)
C(5)–C(8)	1.497 (2)	C(9)–C(8)	1.395 (1)
C(13)–C(8)	1.395 (1)	O(1)–C(14)	1.192 (3)
O(2)–C(14)	1.332 (3)	C(6)–C(14)	1.500 (3)
O(2)–C(15)	1.440 (3)	O(3)–C(16)	1.187 (3)
O(4)–C(16)	1.324 (3)	C(7)–C(16)	1.491 (3)
O(4)–C(17)	1.444 (3)		

oil. – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 343 nm, 283, 247 (qual.). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2988  $\text{cm}^{-1}$ , 1721, 1628, 1478, 1456, 1394, 1370, 1343, 1310, 1256, 1150, 1095, 840, 699. –  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.23 (s, 9H), 1.70 (s, 9H), 7.35–7.45 (m, 5H), 7.67 (d,  $J$  = 0.75, 1H), 7.76 (d,  $J$  = 1.35, 1H), 8.01 (dd,  $J$  = 1.35, 0.75, 1H). – MS (90°C):  $m/z$  (%) = 394 (12) [ $\text{M}^+$ ], 338 (21), 294 (3), 282 (100), 265 (10), 238 (76), 181 (45), 57 (62).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  Calcd. 394.1893 Found 394.1892 (MS)

**Dimethyl 7-(4-Methoxyphenyl)imidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2b)**: 2.1 ml (16.5 mmol) of DMAD in 100 ml of dry acetonitrile is added to 3.24 g (15 mmol) of 1-[4-methoxyphenyl]acetyl]imidazole (**1b**) in 20 ml of dry acetonitrile at 60°C. Flash

Table 6. Bond angles ( $^\circ$ ) of **2a**

C(1)–N(1)–C(3)	105.4(2)	C(1)–N(1)–C(7)	133.5(2)
C(3)–N(1)–C(7)	121.2(2)	C(2)–N(2)–C(3)	104.2(2)
C(14)–O(2)–C(15)	115.6(2)	C(16)–O(4)–C(17)	116.1(2)
N(1)–C(1)–C(2)	105.7(2)	N(2)–C(2)–C(1)	113.1(2)
N(1)–C(3)–N(2)	111.6(2)	N(1)–C(3)–C(4)	119.3(2)
N(2)–C(3)–C(4)	129.1(2)	C(3)–C(4)–C(5)	120.8(2)
C(4)–C(5)–C(6)	118.8(2)	C(4)–C(5)–C(8)	118.2(2)
C(6)–C(5)–C(8)	123.0(2)	C(5)–C(6)–C(7)	121.2(2)
C(5)–C(6)–C(14)	117.8(2)	C(7)–C(6)–C(14)	121.0(2)
N(1)–C(7)–C(6)	118.7(2)	N(1)–C(7)–C(16)	115.8(2)
C(6)–C(7)–C(16)	125.5(2)	C(10)–C(9)–C(8)	120.0(1)
C(9)–C(10)–C(11)	120.0(1)	C(10)–C(11)–C(12)	120.0(1)
C(11)–C(12)–C(13)	120.0(1)	C(12)–C(13)–C(8)	120.0(1)
C(5)–C(8)–C(9)	119.1(1)	C(5)–C(8)–C(13)	120.7(1)
C(9)–C(8)–C(13)	120.0(1)	O(1)–C(14)–O(2)	124.4(2)
O(1)–C(14)–C(6)	125.8(2)	O(2)–C(14)–C(6)	109.7(2)
O(3)–C(16)–O(4)	124.3(2)	O(3)–C(16)–C(7)	124.1(2)
O(4)–C(16)–C(7)	111.6(2)		

chromatography (methyl *tert*-butyl ether/petroleum ether 5:1) and recrystallization from ethyl acetate/diethyl ether yields 2.13 g (89%) of **2b**, yellow crystals; m.p. 157–158°C. – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 364 nm, 282, 255 (qual.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957  $\text{cm}^{-1}$ , 1741, 1723, 1641, 1520, 1435, 1342, 1298, 1250, 1182, 1117, 1036, 841. –  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.69 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 6.96 (d,  $J$  = 8.9, 2H), 7.32 (d,  $J$  = 8.9, 2H), 7.80 (d,  $J$  = 0.7, 1H), 7.82 (d,  $J$  = 1.3, 1H), 8.49 (dd,  $J$  = 1.3, 0.7, 1H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 52.6 (q), 53.3 (q), 55.2 (q), 113.9 (d, 2C), 114.7 (d), 121.7 (d), 124.4 (s), 125.4 (s), 129.5 (d, 2C), 130.0 (s), 135.3 (s), 136.0 (d), 145.2 (s), 159.7 (s), 161.8 (s), 166.9 (s). – MS (120°C):  $m/z$  (%) = 340 (100) [ $\text{M}^+$ ], 308 (9), 277 (6), 249 (10), 224 (28), 207 (5), 178 (6).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  (340.3) Calcd. C 63.53 H 4.74 N 8.23  
Found C 63.29 H 4.82 N 8.27

**Dimethyl 7-(4-Nitrophenyl)imidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2c)**: 1.4 ml (11 mmol) of DMAD in 120 ml of dry acetonitrile is added to 2.31 g (10 mmol) of 1-[4-nitrophenyl]acetyl]imidazole (**1c**) in 30 ml of dry acetonitrile at 82°C. Flash chromatography (methyl *tert*-butyl ether) yields 198 mg (11%) of **2c**, yellow crystals; m.p. 178–181°C. – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 313 nm, 286, 242 (qual.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2954  $\text{cm}^{-1}$ , 1734, 1600, 1521, 1462, 1435, 1350, 1299, 1245, 1115, 996, 860, 753. –  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.70 (s, 3H), 4.06 (s, 3H), 7.58 (d,  $J$  = 8.9, 2H), 7.85 (d,  $J$  = 0.7, 1H), 7.89 (d,  $J$  = 1.3, 1H), 8.31 (d,  $J$  = 8.9, 2H), 8.51 (dd,  $J$  = 1.3, 0.7, 1H). – MS (140°C):  $m/z$  (%) = 355 (100) [ $\text{M}^+$ ], 323 (12), 278 (16), 239 (53), 220 (18).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$  Calcd. 355.0804 Found 355.0804 (MS)

**Dimethyl 3-Methyl-7-phenylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2d) and Dimethyl 2-Methyl-7-phenylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2d')**: 2.8 ml (22 mmol) of DMAD in 150 ml of dry acetonitrile is added to 4.00 g (20 mmol) of 4-methyl-1-(phenylacetyl]imidazole (**1d**) in 30 ml of dry acetonitrile at 60°C. Flash chromatography is performed with diethyl ether/cyclohexane (4:1). The byproduct **2d'** is obtained as the less polar fraction and the main product **2d** as the more polar fraction, which crystallizes from diethyl ether.

**2d**: Yield 810 mg (25%), yellow crystals; m.p. 82–83°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2956  $\text{cm}^{-1}$ , 1742, 1730, 1438, 1361, 1312, 1282, 1257, 1238, 1114, 976, 756, 700. –  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.43

(d,  $J = 0.8$ , 3H), 3.59 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 7.33–7.41 (m, 5H), 7.53 (d,  $J = 0.8$ , 1H), 7.67 (s, 1H). — MS (180°C):  $m/z$  (%) = 324 (100) [ $M^+$ ], 292 (10), 277 (30), 205 (95).

$C_{18}H_{16}N_2O_4$  (324.3) Calcd. C 66.66 H 4.97 N 8.64  
Found C 66.47 H 4.90 N 8.72

**2d'**: Yield 138 mg (4%), yellow oil. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 355$  nm, 302, 258 (qual.). — IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 3020$  cm<sup>-1</sup>, 2960, 1730, 1540, 1495, 1435, 1360, 1290, 1255, 1170, 1110, 910, 700, 665. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.52$  (d,  $J = 0.8$ , 3H), 3.64 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 7.30–7.45 (m, 5H), 7.76 (d,  $J = 0.7$ , 1H), 8.24 (t,  $J = 0.77$ , 1H). — MS (20°C):  $M/z$  (%) = 324 (36) [ $M^+$ ], 293 (5), 234 (7), 233 (5), 208 (34), 136 (31), 92 (20), 91 (100).

$C_{18}H_{16}N_2O_4$  Calcd. 324.1110 Found 324.1110 (MS)

*Dimethyl 7-(4-Methoxyphenyl)-3-methylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2e) and Dimethyl 7-(4-Methoxyphenyl)-2-methylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2e')*: 1.0 ml (7.7 mmol) of DMAD in 100 ml of dry acetonitrile is added to 1.60 g (7 mmol) of 1-[(4-methoxyphenyl)acetyl]-4-methylimidazole (1e) in 20 ml of dry acetonitrile at 60°C. Flash chromatography with methyl *tert*-butyl ether/ethyl acetate (5:1). The byproduct **2e'** is obtained as the less polar fraction, which crystallizes from diethyl ether and the main product **2e** as the more polar fraction. Compound **2e** is recrystallized from ethyl acetate/diethyl ether.

**2e**: Yield 475 mg (39%), yellow crystals; m.p. 130–131°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 350$  nm, 283, 252, 226 (qual.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2840$  cm<sup>-1</sup>, 1738, 1610, 1519, 1495, 1437, 1309, 1252, 1183, 1129, 1035, 842. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.42$  (d,  $J = 0.7$ , 3H), 3.64 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 6.95 (d,  $J = 8.85$ , 2H), 7.29 (d,  $J = 8.85$ , 2H), 7.51 (d,  $J = 0.7$ , 1H), 7.64 (s, 1H). — <sup>1</sup>H NMR NOE experiments (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Irradiation at 2.42, observed NOE 4.03. — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.0$  (q), 52.6 (q), 53.2 (q), 55.3 (q), 114.0 (d, 2C), 119.2 (d), 119.6 (s), 122.0 (s), 129.2 (d, 2C), 129.4 (s), 131.1 (s), 134.9 (s), 135.6 (d), 145.9 (s), 159.6 (s), 162.7 (s), 166.8 (s). — MS (110°C):  $m/z$  (%) = 354 (100) [ $M^+$ ], 323 (7), 294 (7), 246 (25).

$C_{19}H_{18}N_2O_5$  (354.4) Calcd. C 64.40 H 5.12 N 7.91  
Found C 64.46 H 5.10 N 7.90

**2e'**: Yield 25 mg (2%), yellow crystals; m.p. 123–126°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 369$  nm, 290, 259 (qual.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2954$  cm<sup>-1</sup>, 2842, 1745, 1735, 1609, 1520, 1435, 1280, 1251, 1185, 1170, 1107, 1045, 1027, 840. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.52$  (d,  $J = 0.77$ , 3H), 3.68 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 6.95 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.31 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.67 (d,  $J = 0.6$ , 1H), 8.23 (t,  $J = 0.66$ , 1H). — MS (100°C):  $m/z$  (%) = 354 (100) [ $M^+$ ], 322 (8), 291 (9), 263 (8), 238 (57).

$C_{19}H_{18}N_2O_5$  Calcd. 354.1216 Found 354.1216 (MS)

*2-Ethyl 5,6-Dimethyl 3-Methyl-7-phenylimidazo[1,2-a]pyridine-2,5,6-tricarboxylate (2f)*: 1.4 ml (11 mmol) of DMAD in 100 ml of dry acetonitrile is added to 2.72 g (10 mmol) of ethyl 4-methyl-1-(phenylacetyl)-5-imidazolecarboxylate (1f) in 20 ml of dry acetonitrile at 60°C. Flash chromatography (methyl *tert*-butyl ether/petroleum ether 4:1) yields 489 mg (12%) of **2f**, yellow crystals; m.p. 49–52°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 348$  nm, 302, 251 (qual.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2955$  cm<sup>-1</sup>, 1742, 1630, 1557, 1496, 1437, 1354, 1286, 1219, 1132, 702. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.45$  (t,  $J = 7.1$ , 3H), 2.77 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 4.47 (q,  $J = 7.1$ , 2H), 7.29–7.45 (m, 5H), 7.75 (s, 1H). — <sup>1</sup>H NMR NOE experiments (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Irradiation at 2.77, observed NOE 4.05. — <sup>13</sup>C NMR and DEPT (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.8$  (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), 52.7 (CH<sub>3</sub>), 53.5 (CH<sub>3</sub>), 61.2 (CH<sub>2</sub>), 120.3 (CH), 121.3 (C), 127.8 (2CH), 128.0 (C), 128.4 (CH), 128.6 (2CH), 130.0 (C),

134.9 (C), 137.4 (C), 138.0 (C), 143.8 (C), 162.1 (C=O), 163.5 (C=O), 166.1 (C=O). — MS (140°C):  $m/z$  (%) = 396 (100) [ $M^+$ ], 395 (34), 365 (10), 351 (17), 324 (67), 322 (97), 306 (70), 292 (15), 270 (13), 265 (29).

$C_{21}H_{20}N_2O_6$  Calcd. 396.1321 Found 396.1321 (MS)

*2-Ethyl 5,6-Dimethyl 7-(4-Methoxyphenyl)-3-methylimidazo[1,2-a]pyridine-2,5,6-tricarboxylate (2g)*: 1.3 ml (10.5 mmol) of DMAD in 70 ml of dry acetonitrile is added to 2.88 g (9.5 mmol) of ethyl 1-[(4-methoxyphenyl)acetyl]-4-methyl-5-imidazolecarboxylate (1g) in 20 ml of dry acetonitrile at 82°C. Flash chromatography (methyl *tert*-butyl ether/cyclohexane 5:1) and recrystallization from ethyl acetate/diethyl ether yields 958 mg (47%) of **2g**, yellow crystals; m.p. 104–105°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 348$  nm, 281, 252 (qual.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2955$  cm<sup>-1</sup>, 2840, 1742 (br), 1610, 1524, 1437, 1293, 1252, 1216, 1182, 1131, 1031, 838. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.47$  (t,  $J = 7$ , 3H), 2.76 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 4.04 (s, 3H), 4.48 (q,  $J = 7$ , 2H), 6.96 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.28 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.73 (s, 1H). — <sup>1</sup>H NMR NOE experiments (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Irradiation at 2.76, observed NOE 4.04; irradiation at 3.86, observed NOE 6.96; irradiation at 4.04, observed NOE 2.76, 3.65. — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.7$  (q), 14.2 (q), 52.6 (q), 53.3 (q), 55.1 (q), 60.9 (t), 114.0 (d, 2C), 119.8 (d), 121.4 (s), 127.9 (s), 128.9 (d, 2C), 129.5 (s), 130.1 (s), 134.8 (s), 136.7 (s), 143.8 (s), 159.7 (s), 162.0 (s), 163.4 (s), 166.1 (s). — MS (150°C):  $m/z$  (%) = 426 (100) [ $M^+$ ], 411 (5), 395 (8), 381 (9), 352 (33), 337 (25).

$C_{22}H_{22}N_2O_7$  (426.4) Calcd. C 61.97 H 5.20 N 6.57  
Found C 61.95 H 5.23 N 6.68

*Dimethyl 2,3-Dimethyl-7-phenylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2h)*: 7.0 ml (55 mmol) of DMAD in 250 ml of dry acetonitrile is added to 10.7 g (50 mmol) of 4,5-dimethyl-1-(phenylacetyl)imidazole (1h) in 90 ml of dry acetonitrile at 60°C. Flash chromatography (diethyl ether) yields 1.26 g (15%) of **2h**, yellow crystals; m.p. 82–86°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 350$  nm, 300, 258 (qual.). — IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2960$  cm<sup>-1</sup>, 1735, 1625, 1495, 1438, 1285, 1255, 1200, 1105, 700. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.34$  (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.58 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 7.30–7.47 (m, 5H), 7.58 (s, 1H). — <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.9$  (q), 13.5 (q), 52.5 (q), 53.2 (q), 117.9 (s), 118.1 (d), 119.0 (s), 128.0 (d, 2C), 128.5 (d, 2C), 129.1 (s), 129.4 (d), 135.1 (s), 138.9 (s), 143.5 (s), 144.1 (s), 162.8 (s), 166.8 (s). — MS (70°C):  $m/z$  (%) = 338 (20) [ $M^+$ ], 306 (2), 274 (18), 260 (51), 228 (28), 115 (46), 91 (100).

$C_{19}H_{18}N_2O_4$  Calcd. 338.1267 Found 338.1264 (MS)

*Dimethyl 7-(4-Methoxyphenyl)-2,3-dimethylimidazo[1,2-a]pyridine-5,6-dicarboxylate (2i)*: 2.1 ml (16.5 mmol) of DMAD in 100 ml of dry acetonitrile is added to 3.66 g (15 mmol) of 1-[(4-methoxyphenyl)acetyl]-4,5-dimethylimidazole (1i) in 20 ml of dry acetonitrile at 82°C. Flash chromatography (methyl *tert*-butyl ether) and recrystallization from ethyl acetate/diethyl ether yields 546 mg (20%) of **2i**, yellow crystals; m.p. 147–148°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 355$  nm, 292, 259, 227 (qual.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2957$  cm<sup>-1</sup>, 2843, 1746, 1735, 1611, 1520, 1440, 1355, 1279, 1257, 1216, 1183, 1103, 1031, 840. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.33$  (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 6.95 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.28 (d,  $J = 8.9$ , 2H), 7.56 (s, 1H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.9$  (q), 13.3 (q), 52.3 (q), 52.9 (q), 55.0 (q), 113.7 (d, 2C), 117.4 (s), 117.7 (d), 118.8 (s), 128.5 (s), 128.9 (d, 2C), 130.9 (s), 134.2 (s), 143.2 (s), 143.9 (s), 159.3 (s), 162.6 (s), 166.7 (s). — MS (100°C):  $m/z$  (%) = 368 (100) [ $M^+$ ], 337 (8), 308 (17), 250 (58).

$C_{20}H_{20}N_2O_5$  (368.4) Calcd. C 65.21 H 5.47 N 7.60  
Found C 65.20 H 5.48 N 7.58

**Dimethyl 3-Phenylpyridof[1,2-a]benzimidazole-1,2-dicarboxylate (12a):** 1.4 ml (11 mmol) of DMAD in 75 ml of dry acetonitrile is added to 2.36 g (10 mmol) of 1-(phenylacetyl)benzimidazole (**11a**) in 15 ml of dry acetonitrile at 82°C. The crystals obtained after flash chromatography (diethyl ether/cyclohexane 3:1) are dissolved in 30 ml tetrahydrofuran/water (3:1). A catalytic amount of NaHCO<sub>3</sub> is added and the solution stirred for 3 days at room temp. to remove residual **11a**. After evaporation of the solvent the residue is taken up in a satd. solution of NaHCO<sub>3</sub> and the solution extracted three times with dichloromethane (30 ml). The combined organic layers are dried with magnesium sulfate, and the solvent is removed in vacuo. Purification by flash chromatography (diethyl ether/cyclohexane 3:1) provides **12a**. Yield 137 mg (8%), yellow foam. — UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> = 350 nm, 312, 252 (qual.). — IR (KBr): ν̄ = 2952 cm<sup>-1</sup>, 1742, 1636, 1598, 1455, 1435, 1353, 1315, 1258, 1104, 761, 746, 702. — <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.62 (s, 3H), 4.18 (s, 3H), 7.37–7.50 (m, 6H), 7.59 (dt, *J* = 0.9, 8, 1H), 7.68 (d, *J* = 8, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.99 (d, *J* = 8, 1H). — MS (100°C): *m/z* (%) = 360 (100) [M<sup>+</sup>], 328 (14), 300 (10), 286 (15), 269 (21).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Calcd. 360.1110 Found 360.1108 (MS)

**Dimethyl 3-(4-Methoxyphenyl)pyridof[1,2-a]benzimidazole-1,2-dicarboxylate (12b):** 1.05 ml (8.3 mmol) of DMAD in 60 ml of dry acetonitrile is added to 2.0 g (7.5 mmol) of 1-[4-(methoxyphenyl)acetyl]benzimidazole (**11b**) in 12 ml of dry acetonitrile at 82°C. The crystals obtained after flash chromatography (methyl *tert*-butyl ether/petroleum ether 3:1) are dissolved in 30 ml of tetrahydrofuran/water (3:1), a catalytic amount of NaHCO<sub>3</sub> is added and the solution stirred for 3 days at room temp. to remove residual **11b**. After evaporation of the solvent the residue is taken up in a satd. solution of NaHCO<sub>3</sub> and the solution extracted three times with dichloromethane (30 ml). The combined organic layers are dried with magnesium sulfate, and the solvent is removed in vacuo. Recrystallization of the residue from ethyl acetate/diethyl ether affords **12b**. Yield 88 mg (6%), yellow crystals; m.p. 151–153°C. — UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> = 365 nm, 283, 264 (qual.). — IR (KBr): ν̄ = 2951 cm<sup>-1</sup>, 1741, 1636, 1609, 1522, 1453, 1435, 1349, 1315, 1257, 1180, 1102, 837, 747. — <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.67 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 4.17 (s, 3H), 6.99 (d, *J* = 8.9, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.9, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.58 (dt, *J* = 1.1, 8, 1H), 7.67 (d, *J* = 8, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.97 (d, *J* = 8, 1H). — <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.6 (q), 53.6 (q), 55.2 (q), 112.9 (d), 114.0 (d, 2C), 117.0 (s), 118.7 (d), 120.3 (d), 122.1 (d), 126.3 (d), 127.9 (s), 129.0 (d, 2C), 130.7 (s), 132.3 (s), 140.8 (s), 145.7 (s), 147.7 (s), 159.9 (s), 162.7 (s), 166.3 (s). — MS (130°C): *m/z* (%) = 390 (100) [M<sup>+</sup>], 359 (6), 315 (12), 298 (12), 121 (52), 118 (85).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Calcd. 390.1216 Found 390.1214 (MS)

#### CAS Registry Numbers

**1a:** 55628-82-5 / **1b:** 123331-31-7 / **1c:** 91093-59-3 / **1d:** 123331-32-8 / **1e:** 123331-33-9 / **1f:** 123331-34-0 / **1g:** 123331-35-1 / **1h:** 123331-36-2 / **1i:** 123331-37-3 / **1j:** 123331-38-4 / **1k:** 123331-39-5 / **2a:** 52855-89-7 / **2aa:** 120049-03-8 / **2b:** 123331-43-1 / **2c:** 123331-44-2 / **2d:** 123331-45-3 / **2d':** 123331-46-4 / **2e:** 123331-47-5 / **2e':** 123331-48-6 / **2f:** 123357-77-7 / **2g:** 123331-49-7 / **2h:** 123331-50-0 / **2i:** 123331-51-1 / **9a:** 123331-40-8 / **9b:** 123331-41-9 / **11a:** 51431-12-0 / **11b:** 123331-42-0 / **12a:** 123331-52-2 / **12b:** 123331-53-3 / DMAD: 762-42-5 / ≠CCO<sub>2</sub>-tBu<sub>2</sub>: 66086-33-7 / PhCH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H: 103-82-2 / 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H: 104-01-8 / 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H: 104-03-0 / PhCH<sub>2</sub>COCl: 103-80-0 / 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-COCl: 4693-91-8 / 4-methylimidazole: 822-36-6 / 1,1'-carbonyldiimidazole: 530-62-1 / 4,5-dimethylimidazole: 2302-39-8 / 4-phenylimidazole: 670-95-1 / 4,5-diphenylimidazole: 668-94-0 / 1,2,4-triazole: 288-88-0 / benzimidazole: 51-17-2 / ethyl 4-methyl-5-imidazolecarboxylate: 51605-32-4

- <sup>1)</sup> Part II: H.-J. Knölker, R. Boese, R. Hitzemann, *Heterocycles* **29** (1989) 1551.
- <sup>2)</sup> A. E. Tschitschibabin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57** (1924) 2092.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> W. W. Paudler, H. L. Blewitt, *Tetrahedron* **21** (1965) 353. — <sup>3b)</sup> W. W. Paudler, H. L. Blewitt, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 4081. — <sup>3c)</sup> J. P. Paolini, R. K. Robins, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 4085.
- <sup>4)</sup> M. H. Fisher, A. Lusi, *J. Med. Chem.* **15** (1972) 982; M. H. Fisher, US-Pat. 3701780 (Cl. 260-294.8C; C 07d), 31 Oct. 1972, Appl. 73603, 18 Sep. 1970 [*Chem. Abstr.* **78** (1973) 43479r].
- <sup>5)</sup> G. Grassy, J.-C. Teulade, J.-P. Chapat, M. S. de Buochberg, M. Attiso, *Eur. J. Med. Chem.* **17** (1982) 109.
- <sup>6)</sup> P. George, C. Giron, US-Pat. 4650796 (Cl. 514-213; A61K31/44), 17 Mar. 1987, FR Appl. 84/12477, 07 Aug. 1984 [*Chem. Abstr.* **107** (1987) 134308t].
- <sup>7)</sup> P. George, C. Giron, J. Froissant, Fr. Demande, French Pat. 2593818 (Cl. C07D471/04), 07 Aug. 1987, Appl. 86/1553, 05. Feb. 1986 [*Chem. Abstr.* **108** (1988) 131816s]; P. George, J. Allen, Eur. Pat., Appl. EP 267111 (Cl. C07D471/04), 11 May 1988, FR Appl. 86/15533, 07. Nov. 1986 [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 149531a].
- <sup>8)</sup> P. George, C. Giron, J. Froissant, Fr. Demande, French Pat. 2593181 (Cl. C07D471/04), 24 Jul. 1987, Appl. 86/836, 22 Jan. 1986 [*Chem. Abstr.* **108** (1988) 131820p].
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> P. J. Sanfilippo, M. Urbanski, J. B. Press, B. Dubinsky, J. B. Moore, *J. Med. Chem.* **31** (1988) 2221. — <sup>9b)</sup> J. B. Press, Eur. Pat., Appl. EP 261912 (Cl. C07D471/04), 30 Mar. 1988, US Appl. 909648, 22 Sep. 1986 [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 54775u].
- <sup>10)</sup> Jpn. Kokai Tokkyo Koho (M. Yamanaka, K. Miyake, S. Suda, H. Ohara, T. Ogawa, Inv.) Jpn. Pat. 61218589 [86218589] (Cl. C07D471/04), 29 Sep. 1986, Appl. 85/59450, 26 Mar. 1985 [*Chem. Abstr.* **106** (1987) 84605u].
- <sup>11)</sup> Jpn. Kokai Tokkyo Koho (M. Yamanaka, K. Miyake, S. Suda, H. Ohara, T. Ogawa, Inv.) Jpn. Pat. 6377879 [8877879] (Cl. C07D471/04), 08 Apr. 1988, Appl. 86/221885, 22 Sep. 1986 [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 128986n].
- <sup>12)</sup> H. Oa, M. Obata, T. Yamanaka, H. Mikashima, PCT Int. Appl. WO 86 07059 (Cl. C07D513/04), 04 Dec. 1986, JP Appl. 85/112715, 25 May 1985 [*Chem. Abstr.* **106** (1987) 176381w].
- <sup>13)</sup> J. F. Long, M. Steinberg, M. J. Derelanko, *Gastroenterology* **80** (1981) 1216; J. F. Long, P. J. S. Chiu, M. J. Derelanko, M. Steinberg, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **226** (1983) 114; P. J. S. Chiu, C. Gerhart, A. D. Brown, A. Barnett, *Arzneim.-Forsch.* **34** (1984) 783.
- <sup>14)</sup> P. J. S. Chiu, C. Casciano, G. Tetzloff, J. F. Long, A. Barnett, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **226** (1983) 121; W. Beil, I. Hackbarth, K.-Fr. Sewing, *Br. J. Pharmacol.* **88** (1986) 19.
- <sup>15)</sup> I. Ueda, Y. Shiokawa, K. Take, H. Itani, Eur. Pat. Appl. EP 204285 (Cl. C07D471/04), 10 Dec. 1986, GB Appl. 85/14080, 04 Jun. 1985 [*Chem. Abstr.* **106** (1987) 138443k]; G. W. Adelstein, A. E. Moormann, C. H. Yen, US-Pat. US 4721718 (Cl. 514-300; A61K31/44), 26 Jan. 1988, Appl. 897687, 18 Aug. 1986 [*Chem. Abstr.* **108** (1988) 167474t]; I. Yanagisawa, M. Ohta, T. Koide, H. Shikama, K. Miyata, Eur. Pat. Appl. EP 266890 (Cl. C07D471/04), 11 May 1988, JP Appl. 86/239863, 07 Oct. 1986 [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 92979w]; Y. Shiokawa, M. Nagano, H. Itani, Eur. Pat. Appl. EP 268989 (Cl. C07D471/04), 01 Jun. 1988, GB Appl. 86/28262, 26 Nov. 1986 [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 75496q]; J. Senn-Bilfinger, G. Grundler, H. Schaefer, K. Klemm, G. Rainer, R. Riedel, C. Schudt, W. Simon, Eur. Pat. Appl. EP 290003 (Cl. C07D471/04), 09 Nov. 1988, CH Appl. 87/1771, 08 May 1987 [*Chem. Abstr.* **110** (1989) 154298e].
- <sup>16)</sup> J. J. Kaminski, J. A. Bristol, C. Puchalski, R. G. Lovey, A. J. Elliott, H. Guzik, D. M. Solomon, D. J. Conn, M. S. Domalski, S.-C. Wong, E. H. Gold, J. F. Long, P. J. S. Chiu, M. Steinberg, A. T. McPhail, *J. Med. Chem.* **28** (1985) 876; J. J. Kaminski, D. G. Perkins, J. D. Frantz, D. M. Solomon, A. J. Elliott, P. J. S. Chiu, J. F. Long, *ibid.* **30** (1987) 2047.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> K. Schilling, F. Kröhnke, B. Kickhöfen, *Chem. Ber.* **88** (1955) 1093. — <sup>17b)</sup> F. Kröhnke, B. Kickhöfen, *Chem. Ber.* **88** (1955) 1103. — <sup>17c)</sup> N. O. Saldabol, L. L. Zeligman, S. A. Giller, *Chem. Heterocycl. Compd.* **7** (1971) 807; *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **7** (1971) 860.
- <sup>18)</sup> For reviews see: <sup>18a)</sup> W. L. Mosby in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Eds.), vol. 15, p. 460, Interscience Publishers, New York 1961. — <sup>18b)</sup> H. L. Blewitt in ref. <sup>18a)</sup> vol. 30, p. 117, Interscience Publishers, New York 1977. — <sup>18c)</sup> J. A. Montgomery, J. A. Secrist in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), vol. 5, p. 607, Pergamon Press, Oxford 1984.

- <sup>19)</sup> A. M. Roe, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2195; H. Galons, I. Bergerat, C. Combet Farnoux, M. Miocque, *Synthesis* **1982**, 1103; D. D. Davey, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1863.
- <sup>20)</sup> H.-J. Knölker, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1151.
- <sup>21)</sup> H. A. Staab, *Angew. Chem.* **74** (1962) 407; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 351.
- <sup>22)</sup> R. M. Acheson, M. W. Foxton, P. J. Abbot, K. R. Mills, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 882.
- <sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> E. Regel, K.-H. Büchel, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 145. — <sup>23b)</sup> E. Regel, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 159. — <sup>23c)</sup> L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi, *Synthesis* **1978**, 675.
- <sup>24)</sup> For reviews see: <sup>24a)</sup> M. R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* **27** (1980) 241. — <sup>24b)</sup> M. R. Grimmett in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), vol. 5, p. 345, 373, Pergamon Press, Oxford 1984.
- <sup>25)</sup> For reviews see: R. M. Acheson, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1** (1963) 125; M. V. George, S. K. Khetan, R. K. Gupta, *ibid.* **19** (1976) 279; R. M. Acheson, N. F. Elmore, *ibid.* **23** (1978) 263.
- <sup>26)</sup> J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
- <sup>27)</sup> H. A. Staab, M. Lüking, F. H. Dürr, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1275.
- <sup>28)</sup> P. J. Black, M. L. Heffernan, L. M. Jackman, Q. N. Porter, G. R. Underwood, *Aust. J. Chem.* **17** (1964) 1128; E. S. Hand, W. W. Paudler, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3738.
- <sup>29)</sup> M. R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* **12** (1970) 103.
- <sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> R. A. Olofson, R. V. Kendall, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 2246. — <sup>30b)</sup> H. C. Beyerman, L. Maat, A. Van Zon, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 246. — <sup>30c)</sup> E. F. Godefroi, J. H. F. M. Mentjes, *Recl. Trav. Pays-Bas* **93** (1974) 56.
- <sup>31)</sup> J. B. Polya in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), vol. 5, p. 733, Pergamon Press, Oxford 1984.
- <sup>32)</sup> W. L. Mosby in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Eds.), vol. 15, p. 507, Interscience Publishers, New York 1961; G. Tennant, *ibid.* vol. 40, part 2, p. 257, Interscience Publishers, New York 1980.
- <sup>33)</sup> A. A. Macco, E. F. Godefroi, J. J. M. Drouen, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 252; the structure of the product described in this paper was elucidated by us recently<sup>1)</sup>.
- <sup>34)</sup> Further details of the crystal structure investigation may be obtained from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 (FRG), on quoting the depository number CSD-54135, the names of the authors, and the journal citation.
- <sup>35)</sup> H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* **101** (1989) 497; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 478.
- <sup>36)</sup> J. R. Barrio, P. D. Sattangi, B. A. Gruber, L. G. Dammann, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7408.
- <sup>37)</sup> M. I. Knyazhanskii, Y. R. Tymyanskii, V. M. Feigelman, A. R. Katritzky, *Heterocycles* **26** (1987) 2963; T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1075.
- <sup>38)</sup> O. Gerngroß, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 1908.
- <sup>39)</sup> S. M. McElvain, T. P. Carney, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 2592.

[220/89]

# Electron-Density Distribution in the Bonds of a Dewar Benzene Derivative

Hermann Irngartinger\* and Jürgen Deuter

Organisch-Chemisches Institut der Universität,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

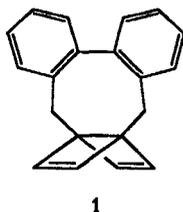
Received July 17, 1989

**Key Words:** Difference electron densities / Dewar benzene, derivative

We determined the difference electron densities ( $X - X$ ) in the bonds of a Dewar benzene derivative from low temperature X-ray data (94 K). The density maxima on all bonds are sig-

nificant. The central bond with an internuclear distance of 1.594 Å has a strong bending character. From the difference densities a bending angle of 28° can be derived.

Our structure<sup>1)</sup> and bonding density determinations<sup>2)</sup> of bicyclo[1.1.0]butane derivatives are related to similar investigations on bicyclo[2.2.0]hexadienes, i.e. Dewar benzenes. From the structures of Dewar benzenes determined by our group at room temperature<sup>3)</sup> we selected the derivative 3,4:5,6-dibenzo[6.2.2]propella-3,5,9,11-tetraene (**1**) for low-temperature (94 K) X-ray diffraction measurement to establish the electron density distribution in the bonds of this system particularly in the central bond, because this bond is rather long (1.586 Å)<sup>3a)</sup>, and this system has large exocyclic bond angles of the bridge head carbon atoms (124.7°)<sup>3a)</sup>. Therefore pronounced bending of this bond was to be expected. Moreover, the central bond is included in a [6.2.2]-propellane system.



## Structure

Generally bond lengths determined at low temperature turn out to be longer than at room temperature because of smaller thermal vibration of the atoms and because of high-order refinement procedure (see Experimental). The average lengthening of the double and single C–C bonds has the order of 0.03 Å and 0.006 Å, respectively<sup>3a)</sup>. For the central bond (1.594 Å) this difference is 0.008 Å (Figure 1). Unlike the room temperature structure<sup>3a)</sup> in this measurement the hydrogen atoms H9, H10, H11, and H12 show significant deviations from the four-membered ring planes (C1, C8, C9, C10 and C1, C8, C11, C12) in the *endo* direction. The average deviation of 0.077 Å corresponds to an angle of 4.4°<sup>4)</sup>.

## Difference Density

The difference density maximum of 0.25 eÅ<sup>-3</sup> in the central C1–C8 bond is significant (Figure 2). The standard deviation beyond the atomic positions is 0.04 eÅ<sup>-3</sup>. The

corresponding maximum (0.10 eÅ<sup>-3</sup>) in a Dewar anthracene derivative is smaller because the distance of the central bond is considerably longer<sup>5)</sup>,

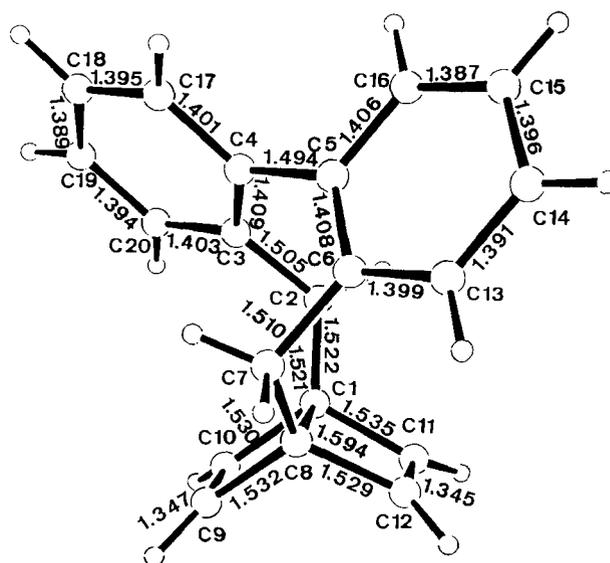


Figure 1. Structure and bond lengths [Å] of **1** at 94 K. The standard deviations are 0.002–0.003 Å

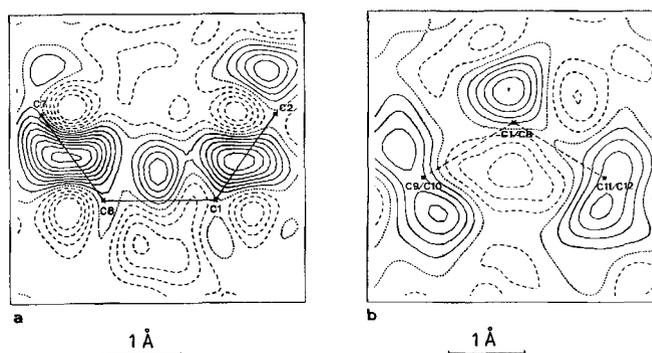


Figure 2. Difference density a) in the plane of the atoms C1, C2, C7, C8 of **1**, b) in the section through the centers of the bonds C1–C8, C9–C10 and C11–C12. The contour interval is 0.05 eÅ<sup>-3</sup>. The zero line is dotted, negative regions have dashed lines

In the central bonds of smaller [3.1.1]propellane<sup>6)</sup> and [1.1.1]propellanes<sup>7)</sup> with inverted bridge head carbon atoms negligible or negative amounts of difference densities are observed.

The density maximum of the central bond of **1** is shifted by 0.42 Å from the internuclear connection line which corresponds to a bending angle of 28° (Figure 2). The order of magnitude of this bending is the same as in bicyclo[1.1.0]butanes<sup>2,8)</sup> and in tetrahedrane<sup>9)</sup>. The relatively large bending is produced by the spacer effect of the biphenyl group which causes an opening of the angles C2–C1–C8 [125.0(1)°] and C1–C8–C7 [124.6(1)°] on the bridge head carbon atoms. Consequently an outside rotation of the bonding orbitals of the central bond increases the bending already existing in the bridging bond. Also the remaining bonds of the cyclobutene rings are bent even if to a smaller extent (0.15 Å equivalent to 10.5° for the single C–C bonds; Figure 3). The densities of the double bonds are smeared over a large area.

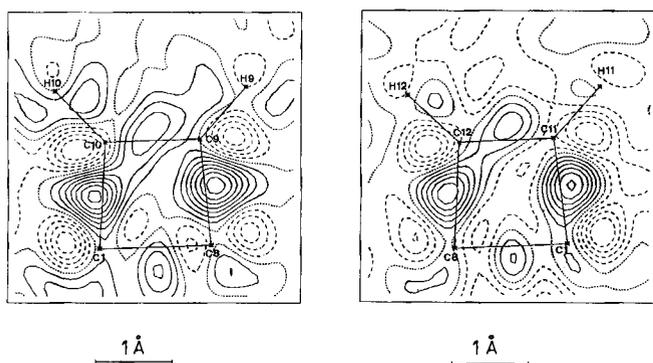


Figure 3. Difference densities in the planes of the four-membered rings of **1**

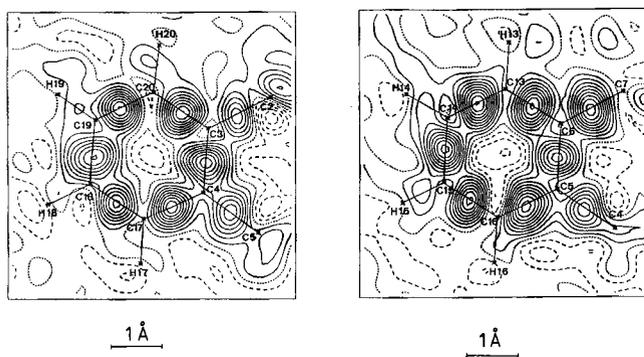


Figure 4. Difference densities in the phenyl ring planes of **1**

The sections in the plane of the phenyl rings (Figure 4) show density maxima well-resolved and localized on the bond axes. These maps may be regarded as an internal standard for the quality of this investigation.

The internuclear connection line in strained systems with bent bonds is only a limited measure for the bond length. We calculated as a segment from atom to atom across the bonding density maximum for the central C1–C8 bond a

bow length of 1.88 Å and for the remaining C–C single bonds of the cyclobutene units a corresponding length of 1.57 Å on the average. These bond paths are definitely longer than the conventional bond lengths. This conception agrees with theoretical calculations on the basis of the second derivatives of the difference densities<sup>10)</sup>.

We thank the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* for financial support. We are grateful to *K. Weinges* and *W. Kasel* for a sample of crystals.

## Experimental

The low-temperature data were collected with a crystal of **1** of the size 0.5 × 0.5 × 0.45 mm enclosed in a Mark capillary at a temperature of 94(1) K with an automatic diffractometer equipped with a low-temperature device (Enraf-Nonius CAD4, Mo-K<sub>α</sub> radiation, graphite monochromator, ω–2θ scan). To prevent icing, the diffractometer was covered with a plastic tent. From 76 high-order reflections, the cell dimensions have been determined: *a* = 15.6767(14), *b* = 10.2092(12), *c* = 8.8562(6) Å; β = 99.901(7)°; Compared to the structure determination at room temperature<sup>3a)</sup>, a different choice of the unit cell was applied to approach the β angle to 90°. *D*<sub>calcd.</sub> = 1.33 Mg m<sup>-3</sup>; monoclinic space group *P*2<sub>1</sub>/*c*, *Z* = 4, *V* = 1396.3 Å<sup>3</sup>, *F*(000) = 544, μ = 640 m<sup>-1</sup>.

With the first set of intensities up to Θ = 28° the structural model of the room temperature measurement<sup>3a)</sup> was refined. The reflections that had to be expected as observed (*F*<sub>calcd.</sub> > 3.0) in the range 28° to 55° in Θ were selected by computation and subsequently measured. Up to Θ = 28°, 3.5 independent data sets and in the range 28° < Θ < 55° two data sets were collected. Within six weeks a total number of 18256 intensities was collected. During this time the maximum decrease of the monitoring reflections was 1%. Lorentz, polarization, and numerical absorption correction (512 grid points)<sup>11)</sup> was applied. The average transmission coefficient was 0.98. After averaging the unique data set amounted to 6391 intensities; *R*<sub>int</sub> = 0.03.

The refinement of the structure (carbon atoms anisotropic, hydrogen atoms isotropic) and the calculation of the difference density was carried out according to the following scheme:

i) Refinement of all atoms and the scale factor with reflections up to  $\sin \Theta/\lambda < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ . 3232 reflections (incl. 287 unobserved [*I* < 2.65σ(*I*)], 13 observations per variable, *R* = 0.044.

ii) Refinement of the carbon atoms and the scale factor with reflections of the Bragg angle range  $0.7 < \sin \Theta/\lambda < 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ . The hydrogen atoms have been taken unchanged from i). 2645 reflections (incl. 476 unobserved), 15 observations per variable, *R* = 0.041.

iii) Refinement of the scale factor alone with reflections from  $\sin \Theta/\lambda = 0-1.15 \text{ \AA}^{-1}$ . 5886 reflections (incl. 764 unobserved), *R* = 0.049.

iv) Calculation of the structure factors (*F*<sub>calcd.</sub>) of the range  $\sin \Theta/\lambda = 0-0.7 \text{ \AA}^{-1}$  with the structural model of the high-order refinement ii) and scaling of the observed structure factors (*F*<sub>obs.</sub>) in the same range with the scale factor of iii). 3241 reflections [*I* < 5σ(*I*)], *R* = 0.050.

The difference densities were calculated with the structure factors *F*<sub>obs.</sub> and *F*<sub>calcd.</sub> of iv). The atomic coordinates of the carbon atoms and the equivalent displacement parameters are given in Table 2. According to the rigid bond test<sup>12)</sup>, the difference of the thermal vibration contribution of two atoms along the bond connecting both atoms should be smaller than 0.001 Å<sup>2</sup>. Only in two cases of

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) of the carbon atoms with their standard deviations and the averaged anisotropic displacement parameters ( $U_{eq} \times 10^4 \text{ \AA}^2$ )

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
C1	7616(1)	-901(1)	7512(1)	185(3)
C2	7402(1)	-1667(1)	6020(1)	203(4)
C3	6727(1)	-1076(1)	4796(1)	185(3)
C4	6956(1)	-176(2)	3728(1)	190(4)
C5	7865(1)	303(1)	3830(1)	177(3)
C6	8249(1)	1121(1)	5038(1)	175(3)
C7	7751(1)	1551(1)	6268(1)	190(3)
C8	7822(1)	627(1)	7632(1)	180(3)
C9	7093(1)	695(2)	8579(1)	220(4)
C10	6907(1)	-593(2)	8448(1)	217(4)
C11	8530(1)	-1069(2)	8445(1)	228(4)
C12	8706(1)	221(2)	8522(1)	224(4)
C13	9096(1)	1562(2)	5069(1)	212(4)
C14	9566(1)	1207(2)	3936(1)	228(4)
C15	9182(1)	408(2)	2730(1)	222(4)
C16	8340(1)	-31(1)	2678(1)	203(4)
C17	6320(1)	277(2)	2535(1)	265(5)
C18	5461(1)	-128(3)	2407(2)	321(6)
C19	5228(1)	-988(3)	3482(2)	294(6)
C20	5858(1)	-1463(2)	4658(2)	238(4)

the phenyl rings this limit was exceeded by a small amount. The average value is  $0.0004 \text{ \AA}^2$ . Further details of measuring and refinement procedures have been already described<sup>13</sup>. The coordinates of the hydrogen atoms and their isotropic displacement parameters, the anisotropic displacement parameters of the carbon atoms, the bond lengths and angles, the structure factor tables and further details of the structure investigation are available on request from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, on quoting the depository number CSD-53979, the names of the authors, and the journal citation.

CAS Registry Number

I: 90594-21-1

- <sup>1)</sup> P. Dowd, H. Irngartinger, *Chem. Rev.* **89** (1989) 985. — M. Christl, E. Brunn, A. Kraft, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 695. — C. Rücker, H. Prinzbach, H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565. — M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 950. — M. Christl, R. Lang, W. Reimann, H. Irngartinger, *ibid.* **117** (1984) 959. — H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **91** (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 694.
- <sup>2)</sup> H. Irngartinger, A. Goldmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 775. — H. Irngartinger, W. Reimann, *Acta Crystallogr., Sect. C*, in the press.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> K. Weinges, W. Kasel, U. Huber-Patz, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1868. — <sup>3b)</sup> K. Weinges, J. Klein, W. Sipos, P. Günther, U. Huber-Patz, H. Rodewald, J. Deuter, H. Irngartinger, *ibid.* **119** (1986) 1540. — <sup>3c)</sup> K. Weinges, W. Sipos, J. Klein, J. Deuter, H. Irngartinger, *ibid.* **120** (1987) 5.
- <sup>4)</sup> The pyramidalization of the  $sp^2$ -hybridized carbon atoms of Dewar benzene is discussed in more detail in the subsequent paper; H. Irngartinger, J. Deuter, H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 345, following paper.
- <sup>5)</sup> K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 237.
- <sup>6)</sup> P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7378.
- <sup>7)</sup> P. Seiler, J. Belzner, U. Bunz, G. Szeimies, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 2100.
- <sup>8)</sup> M. Eisenstein, H. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39** (1983) 61.
- <sup>9)</sup> H. Irngartinger, R. Jahn, G. Maier, R. Emrich, *Angew. Chem.* **99** (1987) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 356.
- <sup>10)</sup> K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 985.
- <sup>11)</sup> P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 1035.
- <sup>12)</sup> F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32** (1976) 239.
- <sup>13)</sup> H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.* **121** (1988) 679.

[221/89]

# Stereochemistry of Dewar Benzenes – Molecular Structures Influenced by Electronic and Steric Effects

Hermann Irngartinger<sup>a\*</sup>, Jürgen Deuter<sup>a</sup>, Horst Wingert<sup>b</sup>, and Manfred Regitz<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Fachbereich Chemie der Universität<sup>b</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Received July 17, 1989

**Key Words:** Dewar benzene, derivatives, molecular structures of / Substituent effects on molecular structure

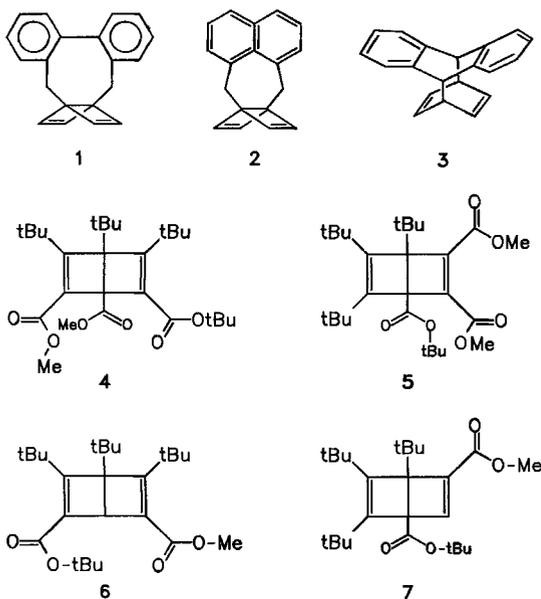
The molecular structures of the four Dewar benzene derivatives **4–7** were determined by means of X-ray diffraction. The central C1–C4 bonds are extremely long. The carboxylate groups on the bridgehead carbon atoms of **4, 5**, and **7** are in optimal orientation for an electronic interaction with the central bonds having high p-character. Therefore the central bonds in **4, 5**, and **7** (1.602–1.612 Å) are even more elongated than in **6** (1.563 Å). Repulsion between *tert*-butyl groups causes

bond lengthening and structural deformations. The sp<sup>2</sup>-hybridized carbon atoms are pyramidalized. From structural comparison of Dewar benzene derivatives a strong correlation between the length of the central bond and the folding angle of the four-membered rings can be derived. A new rule has been established for the thermal stability of Dewar benzene derivatives.

## A) Molecular Structures of Dewar Benzenes

From structure determinations of Dewar benzenes we intended to find how steric and electronic effects influence the Dewar benzene skeleton. The structural data<sup>1)</sup> of the Dewar benzene derivatives **1** to **3** indicated a direct correlation between the folding angle of the Dewar benzene and the length of the central bond. In the course of this program we now established the structures of the four Dewar benzenes **4** to **7** substituted by bulky *tert*-butyl groups and electron-attracting ester groups<sup>2)</sup>.

The compounds **4, 5**, and **7** are substituted by an electron-accepting carboxylate group on a bridgehead carbon atom



unlike the Dewar benzene **6**. The ester groups are able to conjugate with the bridging bond C1–C4, because the central bonds of Dewar benzenes are considerably bent<sup>3)</sup>. According to quantum mechanical calculations<sup>5a)</sup> the orbitals of the bridgehead carbon atoms in the central bond possess high p-character. In all three compounds the carboxylate groups are not far from an optimal orientation for an interaction of their  $\pi$ -orbitals with the bridging bond (deviation from optimal torsion angle C4–C1–C=O 90°: **4**: 21°, **5**: 17°, **7**: 25°). Therefore, compared to **6**, the central bonds in **4, 5**, and **7** are lengthened by 0.044 Å on the average (C1–C4: **4**: 1.612 Å, **5**: 1.602 Å, **7**: 1.608 Å, **6**: 1.563 Å; Figure 1).

Intramolecular repulsion forces between neighbouring *tert*-butyl groups in **4** to **7** give rise to lengthening of the C–C single bonds in the four-membered rings (1.57 Å compared to the opposite bonds 1.51 Å on the average; Figure 1).

The lengths of the double bonds in the four-membered rings are influenced by conjugation with ester groups and repulsive interactions between substituents. In **4** the C2–C3 double bond (1.347 Å) is longer than C5–C6 (1.339 Å) because the carboxylate group on C2 has an orientation suitable for conjugation with the corresponding double bond (torsion angle O1–C7–C2–C3 6.6° on C2 compared to O5–C9–C6–C5 –124.7° on C6). Repulsive interactions superimposed on electronic effects are responsible for additional lengthening relative to the standard length of 1.313 Å for ethene<sup>4)</sup>. In **6** both C–C double bonds are long (1.335 and 1.342 Å), the torsion angles of the ester groups are small (O1–C7–C3–C2 23.1° and O3–C8–C5–C6 10.5°). C2–C3 (1.325 Å) in **5** is relatively short because of

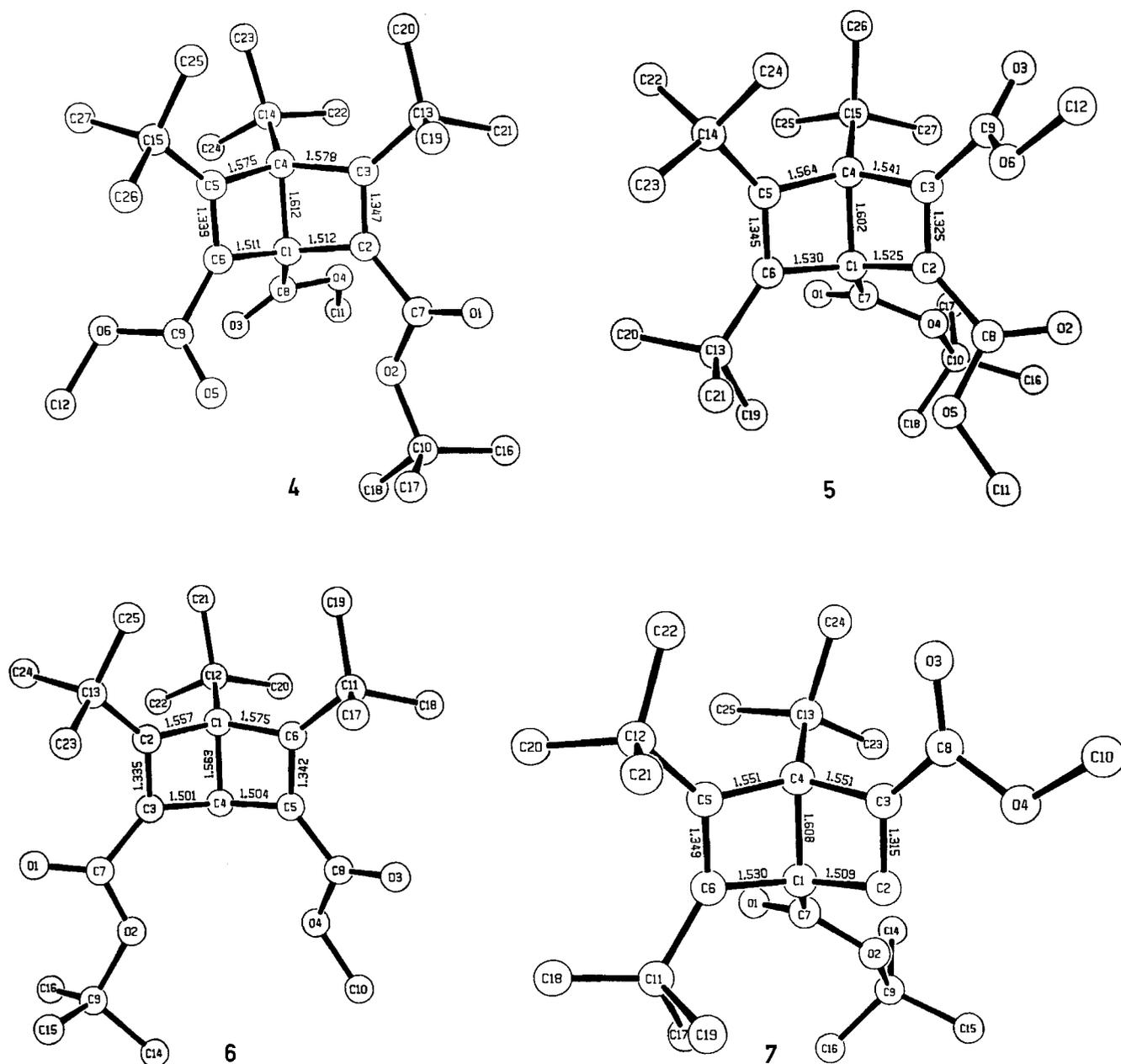


Figure 1. The structures of 4–7 and selected bond lengths [Å]. The standard deviations are 0.002–0.003 Å

the unfavourable orientation of both ester groups (torsion:  $O2-C8-C2-C3$   $30.8^\circ$  and  $O3-C9-C3-C2$   $-127.6^\circ$ ). Missing repulsive interactions are responsible for the short  $C2-C3$  (1.315 Å) bond in 7 (despite the small torsion angle  $O3-C8-C3-C2$   $-171.4^\circ$ ). Both double bonds  $C5-C6$  (1.345 and 1.349 Å) in 5 and 7 are lengthened by repulsive interactions between the *tert*-butyl groups.

The repulsive interactions between the bulky substituents are also responsible for considerable bond angle deformations (Table 1). The largest bond angle on a  $sp^2$ -hybridized carbon atom is  $C5-C6-C11$   $140.7^\circ$  in 7 and the smallest exocyclic bond angle on a bridgehead carbon atom is  $C4-C1-C12$   $115.1^\circ$  in 6 (Table 1).

In agreement with quantum mechanical calculations<sup>9</sup> and previous findings<sup>1b,3,6</sup>, the  $sp^2$ -hybridized carbon atoms of the Dewar benzene groups of 4–7 are slightly pyramidalized with a deviation of the substituents into the *endo* direction. (The only exception is C3 in 6.) The average deviation from a planar arrangement is 0.10 Å corresponding to  $3.5^\circ$ . The maximum amount is found in 7 on C12: 0.20 Å,  $7.5^\circ$ .

## B) Structural Comparison of Dewar Benzenes – New Rules Concerning Stereochemistry and Thermal Stability of Dewar Benzenes

1) Correlation of the central bond distance with the folding angle of Dewar benzenes: Comparing the central bond dis-

Table 1. Selected bond angles [°] of 4–7

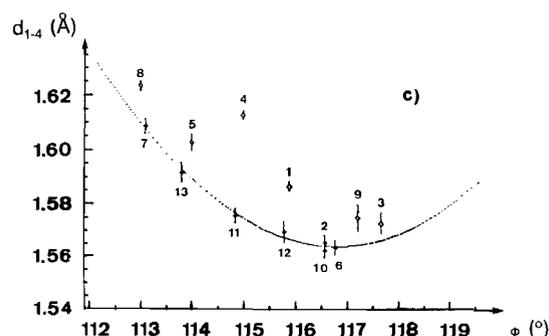
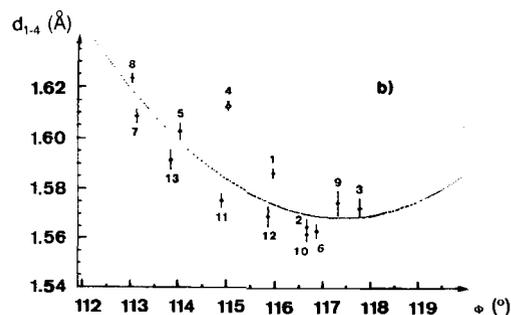
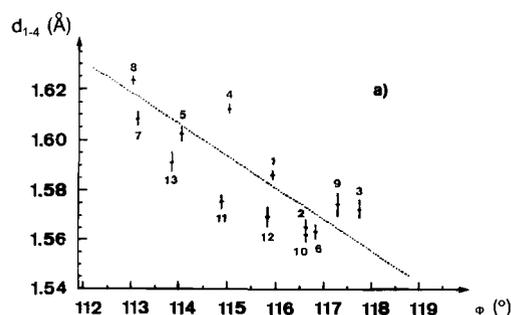
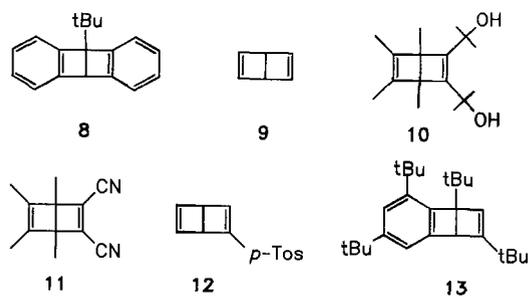
4			5		
C2 - C1 - C4	85.4(1)		C2 - C1 - C4	84.8(2)	
C2 - C1 - C6	115.8(1)		C2 - C1 - C6	115.2(2)	
C2 - C1 - C8	118.9(1)		C2 - C1 - C7	116.3(2)	
C4 - C1 - C6	85.6(1)		C4 - C1 - C6	86.0(2)	
C4 - C1 - C8	128.9(1)		C4 - C1 - C7	124.3(2)	
C6 - C1 - C8	115.7(2)		C6 - C1 - C7	121.4(2)	
C1 - C2 - C3	97.4(1)		C1 - C2 - C3	95.9(2)	
C1 - C2 - C7	126.2(1)		C1 - C2 - C8	132.2(2)	
C3 - C2 - C7	136.1(2)		C3 - C2 - C8	131.9(2)	
C2 - C3 - C4	92.5(1)		C2 - C3 - C4	94.5(2)	
C2 - C3 - C13	130.5(2)		C2 - C3 - C9	130.7(2)	
C4 - C3 - C13	136.8(1)		C4 - C3 - C9	134.8(2)	
C1 - C4 - C3	84.8(1)		C1 - C4 - C3	84.8(2)	
C1 - C4 - C5	84.2(1)		C1 - C4 - C5	84.3(2)	
C1 - C4 - C14	119.0(1)		C1 - C4 - C15	121.5(2)	
C3 - C4 - C5	112.9(1)		C3 - C4 - C5	111.7(2)	
C3 - C4 - C14	122.5(2)		C3 - C4 - C15	118.6(2)	
C5 - C4 - C14	120.5(1)		C5 - C4 - C15	124.1(2)	
C4 - C5 - C6	93.2(1)		C4 - C5 - C6	94.3(2)	
C4 - C5 - C15	135.8(2)		C4 - C5 - C14	127.3(2)	
C6 - C5 - C15	130.9(2)		C6 - C5 - C14	137.6(2)	
C1 - C6 - C5	96.9(1)		C1 - C6 - C5	95.1(2)	
C1 - C6 - C9	125.2(1)		C1 - C6 - C13	125.9(2)	
C5 - C6 - C9	137.7(1)		C5 - C6 - C13	138.7(2)	

6			7		
C2 - C1 - C4	85.1(1)		C2 - C1 - C4	85.6(2)	
C2 - C1 - C6	114.4(2)		C2 - C1 - C6	113.9(2)	
C2 - C1 - C12	120.6(2)		C2 - C1 - C7	119.1(2)	
C4 - C1 - C6	84.9(1)		C4 - C1 - C6	85.4(2)	
C4 - C1 - C12	115.1(2)		C4 - C1 - C7	126.0(2)	
C6 - C1 - C12	122.3(2)		C6 - C1 - C7	118.6(2)	
C1 - C2 - C3	92.5(2)		C1 - C2 - C3	95.9(2)	
C1 - C2 - C13	134.7(2)		C2 - C3 - C4	95.1(2)	
C3 - C2 - C13	132.6(2)		C2 - C3 - C8	130.6(2)	
C2 - C3 - C4	95.9(2)		C4 - C3 - C8	133.7(2)	
C2 - C3 - C7	134.8(2)		C1 - C4 - C3	83.4(2)	
C4 - C3 - C7	129.2(2)		C1 - C4 - C5	84.9(2)	
C1 - C4 - C3	86.3(1)		C1 - C4 - C13	120.3(2)	
C1 - C4 - C5	86.8(2)		C3 - C4 - C5	111.1(2)	
C3 - C4 - C5	118.4(2)		C3 - C4 - C13	119.5(2)	
C4 - C5 - C6	96.0(2)		C5 - C4 - C13	124.8(2)	
C4 - C5 - C8	128.7(2)		C4 - C5 - C6	94.2(2)	
C6 - C5 - C8	135.2(2)		C4 - C5 - C12	131.2(2)	
C1 - C6 - C5	92.2(2)		C6 - C5 - C12	133.7(2)	
C1 - C6 - C11	136.9(2)		C1 - C6 - C5	95.4(2)	
C5 - C6 - C11	130.8(2)		C1 - C6 - C11	123.5(2)	
C1 - C4 - H4	120(1)		C5 - C6 - H4	140.7(2)	
C3 - C4 - H4	117(1)		C1 - C2 - H2	133(1)	
C5 - C4 - H4	119(1)		C3 - C2 - H2	131(1)	

tances  $d_{1-4}$  with the folding angles of Dewar benzenes, structures of which have been investigated, results in a linear correlation (Figure 2a). With smaller folding angle the distance of the central bond in Dewar benzenes becomes longer. But the scatter of the regression curve is very high. Removing 4, which deviates strongly from the line, a non-linear graph is produced (Figure 2b). The distance of the central bond in 4 is lengthened by conjugation with the ester group. The corresponding smaller folding angle cannot be adjusted because of repulsion between the substituents in the *endo* region.

The same argument is true for 5. In 1 the central bond is considerably twisted. In 3 intramolecular contacts between the double bonds and the benzene rings prevent an opening of the folding angle. Compound 8 was measured at low temperature. The different conditions prevent an appropriate comparison as well as in the case of 9 which was determined by electron diffraction. Finally removing 4, 5, 1, 3, 8,



Comp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ref.	1a)	1b)	1c)	*)	*)	*)	*)	7)	8)	9)	9)	10)	11)

\*) This work.

Figure 2. Correlation between the bridging bond lengths  $d_{1-4}$  and the folding angles  $\Phi$  between the four-membered rings in Dewar benzenes. a) Regression analysis of Dewar benzenes, structures of which have been investigated; b) analysis as in a), except 4; c) analysis as in a), except 4, 5, 1, 3, 8, 9. The regression analysis is based on the minimization of the weighted mean squared deviations  $\chi^2$ .

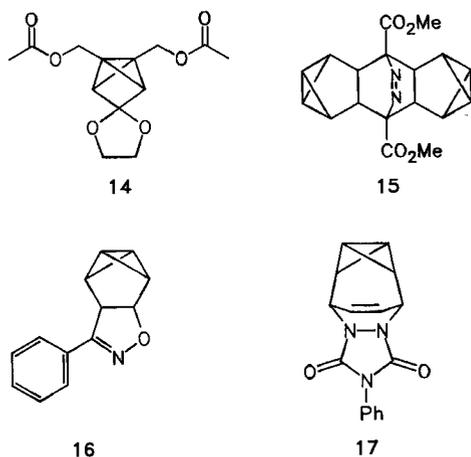
8, and 9 from the analysis all the remaining values lie on a curve (Figure 2c) within the limits of error. The resulting function describes at a very high probability (96.7%) the

correlation of the distance  $d_{1-4}$  of the central bond in Dewar benzene and the folding angle of this system:

$$d_{1-4} = 46.027 - 0.7616 \Phi + 0.003261 \Phi^2 [\text{\AA}]$$

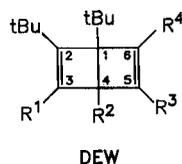
The unsubstituted Dewar-benzene is near the minimum of this curve. At the minimum of the graph the hybridization effects on the bridgehead carbon atoms and overlap possibilities of the bonding orbitals are balanced.

Most of the points of Dewar benzenes are on the negative slope of the curve (Figure 2). Presumably with decreasing folding angle, the orbitals of the central bond are rotated outwards and the interactions are weakened resulting in longer bonds. In a corresponding relationship of bicyclo[1.1.0]butanes<sup>12</sup> the points are on the positive slope (Figure 3). Because of the greater structural deformations in these systems compared to the Dewar benzenes probably rehybridization effects<sup>13</sup> on the bridgehead carbon atoms overcompensate other effects. In Figure 3 the relationship between the bridging bond length and the folding angle of both systems, the Dewar benzene, and the bicyclo[1.1.0]butane, are compared on the same scale. Obviously, angular deformations have a much stronger influence on the Dewar benzene system than on the bicyclobutane system.



2) Connections of thermal stability of Dewar benzenes with the substitution pattern: Whereas the Dewar benzene **5** is thermally very stable (no isomerism at 140° to the corresponding benzene), compound **4** aromatizes within 30 min under these conditions<sup>2)</sup>. The corresponding benzene derivative is the same for both compounds. The Dewar benzenes **6** and **7** also isomerize very quickly<sup>2)</sup>.

The Dewar benzenes with the substitution pattern **DEW** are thermally stable if at least one of the substituents  $R_1$  and  $R_3$  is a bulky group like *tert*-butyl or trifluoromethyl ( $CF_3$ ) group and none of the substituent  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  is a hydrogen atom.



The compounds **DEW**a–**l** (Table 2) are thermally stable because of steric reasons. In the course of the isomerization of a Dewar benzene to a benzene, the central C1–C4 bond must be broken and the substituents on the bridgehead atoms must rotate to the *endo* direction into the plane of the atoms C2, C3, C5, C6. Because of the buttressing effect a second bulky group  $R_1$  or  $R_3$  prevents the rotation of substituent  $R_2$  on C4. The *tert*-butyl group on C1 is hindered

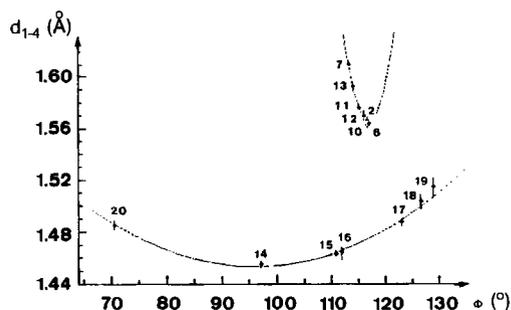


Figure 3. Comparison of the influence of angular deformations on the central bond in Dewar benzene and bicyclo[1.1.0]butane. Dewar benzenes from Figure 2c in the same scale as the bicyclobutanes. For the bicyclobutane curve some selected examples **14**<sup>14)</sup>, **15**<sup>12)</sup>, **16**<sup>15)</sup>, **17**<sup>16,3)</sup>, 1,3-dicyanobicyclo[1.1.0]butane<sup>17)</sup> (**18**) and 2,2',4,4'-tetramethyl-1,3-methylthiobicyclo[1.1.0]butane<sup>18)</sup> (**19**). [Non-propellane derivatives;  $R < 0.09$ ; one of the parameters, central bond length or folding angle not influenced by steric or electronic effect should be adjustable to the other parameter; tetra-*tert*-butyltetrahedrane<sup>19)</sup> is included as a bicyclobutane with a zero bridge.]

Table 2. Dewar benzene derivatives **DEW** arranged according to thermal stability. **A**: thermally stable Dewar benzenes; **B**: thermally unstable Dewar benzenes

A							
Comp.	a	b	c	d	e	f	g
R <sup>1</sup>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Me
R <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CN	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Me
R <sup>4</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CN	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	<b>H</b>
Ref.	20)	2)	2)	2)	2,21)	21)	2)
B							
Comp.	h	i	j	k	l		
R <sup>1</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> H	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		
R <sup>2</sup>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> Me		
R <sup>3</sup>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		
R <sup>4</sup>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu		
Ref.	21)	21)	21)	21)	21)		
B							
Comp.	a	b	c	d	e	f	g
R <sup>1</sup>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me
R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	H	H
R <sup>3</sup>	H	H	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu
R <sup>4</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
Ref.	2)	2)	20)	2)	2)	2)	2)
B							
Comp.	h	i	j	k	l	m	
R <sup>1</sup>	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	H	
R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	H	H	CO <sub>2</sub> Me	
R <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	
R <sup>4</sup>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	CO <sub>2</sub> Me	
Ref.	2)	2)	2)	2)	2)	2)	

Table 3. Crystallographic data and refinement procedure for 4–7

	4	5	6	7
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>
Molec. mass	462.6	462.6	404.6	404.6
<i>a</i> [Å]	9.375(2)	11.961(3)	16.884(3)	15.510(2)
<i>b</i> [Å]	10.288(3)	12.241(3)	9.075(2)	9.451(4)
<i>c</i> [Å]	15.877(4)	18.805(4)	16.529(3)	16.896(4)
α [°]	68.69(2)	90	90	90
β [°]	74.51(2)	91.99(2)	101.79(2)	94.38(2)
γ [°]	75.84(2)	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1356	2752	2479	2469
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> [Mg · m <sup>-3</sup> ]	1.133	1.117	1.084	1.088
<i>Z</i>	2	4	4	4
Abs. coef. μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.073	0.072	0.067	0.072
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>F</i> (000)	504	1008	888	1008
Crystal size (mm)	0.2 × 0.25 × 0.45	0.45 × 0.5 × 0.5	0.4 × 0.5 × 0.5	0.5 × 0.55 × 0.6
Region sin Θ/λ [Å <sup>-1</sup> ]	0.66	0.66	0.645	0.66
Measuring time [h]	54.8	81.6	62.6	74.0
Loss of intensity (%)	2.3	3.8	1.3	1.4
Refl. measured	6929	6929	6157	6158
Refl. unique	6533	6622	5963	5944
Refl. obs. [ <i>F</i> > 3σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	3656	3099	3147	2553
Variables	466	466	364	413
<i>R</i>	0.042	0.053	0.060	0.048
<i>wR</i>	0.048	0.068	0.074	0.052
Goodness of fit <i>S</i>	1.813	1.958	2.975	1.993
max. Δ <i>Q</i> [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.18	0.39	0.41	0.19

Table 4a–d. Atomic coordinates and the equivalent atomic displacement parameters (× 10<sup>3</sup> Å<sup>2</sup>) of 4–7  

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Table 4a

Atom	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub> × 10 <sup>3</sup> [Å <sup>2</sup> ]
4 O1	-0.2657(1)	0.2268(1)	0.2577(1)	67(1)
O2	-0.1686(1)	0.4177(1)	0.2377(1)	46(1)
O3	0.1878(1)	0.5088(1)	0.1932(1)	64(1)
O4	0.1103(1)	0.4645(1)	0.0863(1)	49(1)
O5	0.0028(1)	0.3559(1)	0.4115(1)	79(1)
O6	0.2464(1)	0.3222(1)	0.4144(1)	57(1)
C1	0.1314(2)	0.2795(1)	0.2266(1)	32(1)
C2	0.0002(2)	0.2204(1)	0.2243(1)	35(1)
C3	0.0780(2)	0.0969(1)	0.2133(1)	36(1)
C4	0.2314(2)	0.1337(1)	0.2139(1)	34(1)
C5	0.2555(2)	0.1039(2)	0.3142(1)	36(1)
C6	0.1781(2)	0.2300(2)	0.3187(1)	36(1)
C7	-0.1602(2)	0.2841(2)	0.2415(1)	40(1)
C8	0.1487(2)	0.4286(2)	0.1681(1)	40(1)
C9	0.1311(2)	0.3083(2)	0.3864(1)	44(1)
C10	-0.3113(2)	0.5062(2)	0.2646(1)	49(2)
C11	0.1191(3)	0.6086(2)	0.0267(2)	75(2)
C12	0.2099(3)	0.4047(2)	0.4764(1)	81(2)
C13	0.0243(2)	-0.0294(2)	0.2104(1)	45(1)
C14	0.3681(2)	0.1401(2)	0.1320(1)	44(1)
C15	0.3263(2)	-0.0212(2)	0.3860(1)	42(1)
C16	-0.4192(3)	0.5273(2)	0.2033(2)	83(2)
C17	-0.3738(3)	0.4388(2)	0.3656(2)	80(2)
C18	-0.2587(3)	0.6413(2)	0.2493(2)	90(2)
C19	-0.0717(2)	-0.0935(2)	0.3057(1)	59(2)
C20	0.1506(2)	-0.1455(2)	0.1876(1)	63(2)
C21	-0.0741(2)	0.0232(2)	0.1369(1)	64(2)
C22	0.3117(2)	0.1834(2)	0.0419(1)	59(2)
C23	0.4739(2)	-0.0033(2)	0.1426(1)	60(2)
C24	0.4620(2)	0.2462(2)	0.1264(1)	60(2)
C25	0.3256(2)	-0.1635(2)	0.3764(1)	61(2)
C26	0.2377(2)	-0.0219(2)	0.4823(1)	60(2)
C27	0.4881(2)	-0.0047(2)	0.3787(1)	65(2)

Table 4b

Atom	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub> × 10 <sup>3</sup> [Å <sup>2</sup> ]
5 O1	0.5271(2)	0.3594(2)	0.7987(1)	65(1)
O2	0.7546(2)	0.0314(2)	0.9409(1)	74(1)
O3	0.9588(2)	0.2909(2)	0.9946(1)	109(1)
O4	0.5462(1)	0.2227(1)	0.8785(1)	51(1)
O5	0.6891(2)	0.0247(1)	0.8290(1)	64(1)
O6	0.9935(2)	0.1465(2)	0.9289(1)	67(1)
C1	0.7061(2)	0.2734(2)	0.8193(1)	37(1)
C2	0.7633(2)	0.1896(2)	0.8683(1)	38(1)
C3	0.8438(2)	0.2555(2)	0.8925(1)	41(1)
C4	0.8035(2)	0.3540(2)	0.8475(1)	42(1)
C5	0.8441(2)	0.3468(2)	0.7694(1)	45(1)
C6	0.7569(2)	0.2857(2)	0.7462(1)	42(1)
C7	0.5840(2)	0.2922(2)	0.8297(1)	44(1)
C8	0.7366(2)	0.0750(2)	0.8848(1)	43(1)
C9	0.9390(2)	0.2353(2)	0.9437(1)	51(1)
C10	0.4274(2)	0.2160(3)	0.8975(1)	64(2)
C11	0.6555(3)	-0.0879(3)	0.8396(2)	84(2)
C12	1.0863(2)	0.1179(3)	0.9771(2)	88(2)
C13	0.7141(2)	0.2303(2)	0.6769(1)	53(1)
C14	0.9560(2)	0.3843(3)	0.7420(1)	62(2)
C15	0.7770(2)	0.4623(2)	0.8858(1)	55(1)
C16	0.4312(3)	0.1267(4)	0.9528(2)	114(3)
C17	0.3896(3)	0.3227(4)	0.9281(3)	126(3)
C18	0.3584(3)	0.1800(4)	0.8338(2)	98(2)
C19	0.5961(3)	0.1865(3)	0.6853(2)	71(2)
C20	0.7093(3)	0.3142(3)	0.6161(1)	82(2)
C21	0.7875(3)	0.1329(3)	0.6591(2)	72(2)
C22	0.9529(3)	0.5060(3)	0.7225(2)	93(2)
C23	0.9940(3)	0.3182(4)	0.6774(2)	99(2)
C24	1.0472(2)	0.3649(3)	0.8005(2)	76(2)
C25	0.7130(3)	0.5407(2)	0.8357(2)	77(2)
C26	0.8829(3)	0.5201(3)	0.9146(2)	82(2)
C27	0.7058(3)	0.4361(3)	0.9504(2)	75(2)

Table 4c

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^3 [\text{\AA}^2]$
6 O1	0.5729(1)	0.0692(3)	0.4404(1)	86(1)
O2	0.5440(1)	0.1135(2)	0.3075(1)	58(1)
O3	0.7160(1)	-0.0260(3)	0.1094(1)	83(1)
O4	0.6307(1)	0.1424(2)	0.1372(1)	69(1)
C1	0.7984(1)	0.1534(3)	0.3613(1)	39(1)
C2	0.7499(1)	0.0661(3)	0.4163(1)	41(1)
C3	0.6789(1)	0.1049(3)	0.3694(1)	40(1)
C4	0.7137(1)	0.1856(2)	0.3054(1)	37(1)
C5	0.7416(1)	0.0973(2)	0.2395(1)	39(1)
C6	0.8150(1)	0.0650(3)	0.2845(1)	42(1)
C7	0.5936(1)	0.0876(3)	0.3759(1)	50(1)
C8	0.6975(1)	0.0619(3)	0.1561(1)	48(1)
C9	0.4554(1)	0.1189(3)	0.2989(2)	62(1)
C10	0.5820(2)	0.1202(4)	0.0554(2)	94(2)
C11	0.8827(1)	-0.0281(3)	0.2643(2)	63(1)
C12	0.8482(1)	0.2922(3)	0.3956(1)	53(1)
C13	0.7726(1)	-0.0356(3)	0.4905(1)	56(1)
C14	0.4255(2)	0.1311(6)	0.2061(3)	143(3)
C15	0.4255(2)	-0.0257(4)	0.3248(2)	86(2)
C16	0.4343(2)	0.2416(4)	0.3452(3)	160(3)
C17	0.8532(2)	-0.1872(4)	0.2545(2)	98(2)
C18	0.9023(2)	0.0270(4)	0.1818(2)	92(2)
C19	0.9621(2)	-0.0184(4)	0.3290(2)	95(2)
C20	0.8704(2)	0.3760(4)	0.3228(2)	83(2)
C21	0.9250(2)	0.2617(4)	0.4595(2)	83(2)
C22	0.7953(2)	0.3928(3)	0.4372(2)	75(2)
C23	0.7160(2)	-0.1700(4)	0.4778(2)	104(2)
C24	0.7646(2)	0.0494(4)	0.5685(2)	97(2)
C25	0.8584(2)	-0.0953(4)	0.4997(2)	91(2)
Atom	x	y	z	$U_{iso} \times 10^3 [\text{\AA}^2]$
O1 <sup>1</sup>	0.5655(8)	-0.0302(16)	0.4110(8)	55(4)
O2 <sup>1</sup>	0.5462(5)	0.1178(11)	0.2865(6)	21(2)

Table 4d

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^3 [\text{\AA}^2]$
7 O1	0.7683(1)	0.2909(2)	0.1287(1)	59(1)
O2	0.6461(1)	0.1737(2)	0.0883(1)	52(1)
O3	0.5795(1)	0.5379(2)	-0.2001(1)	90(1)
O4	0.5215(1)	0.3230(2)	-0.1943(1)	63(1)
C1	0.7157(1)	0.2909(2)	-0.0091(1)	40(1)
C2	0.6384(1)	0.2534(3)	-0.0648(1)	50(1)
C3	0.6303(1)	0.3786(2)	-0.0984(1)	46(1)
C4	0.7066(1)	0.4466(2)	-0.0473(1)	44(1)
C5	0.7942(1)	0.4132(2)	-0.0818(1)	44(1)
C6	0.8018(1)	0.2844(2)	-0.0475(1)	42(1)
C7	0.7146(1)	0.2551(2)	0.0776(1)	45(1)
C8	0.5763(1)	0.4253(3)	-0.1684(1)	54(1)
C9	0.6295(2)	0.1130(3)	0.1667(1)	59(1)
C10	0.4637(2)	0.3552(3)	-0.2627(2)	80(2)
C11	0.8586(2)	0.1539(3)	-0.0461(1)	60(1)
C12	0.8427(2)	0.4891(3)	-0.1442(1)	58(1)
C13	0.6896(2)	0.5753(2)	0.0055(1)	56(1)
C14	0.6139(2)	0.2304(3)	0.2243(2)	86(2)
C15	0.5480(2)	0.0274(4)	0.1450(2)	94(2)
C16	0.7034(2)	0.0189(3)	0.1955(2)	90(2)
C17	0.8447(5)	0.0669(6)	0.0252(4)	140(4)
C17 <sup>1</sup>	0.9389(4)	0.1958(6)	0.0171(3)	86(3)
C18	0.9472(4)	0.1682(8)	-0.0681(5)	113(5)
C18 <sup>1</sup>	0.8948(4)	0.1163(7)	-0.1210(3)	86(4)
C19	0.8103(5)	0.0580(6)	-0.1181(4)	103(4)
C19 <sup>1</sup>	0.8206(5)	0.0296(6)	-0.0133(4)	132(4)
C20	0.9389(2)	0.5054(4)	-0.1174(2)	110(2)
C21	0.8316(2)	0.4051(4)	-0.2226(2)	98(2)
C22	0.8065(2)	0.6376(3)	-0.1624(2)	98(2)
C23	0.6210(2)	0.5375(3)	0.0631(2)	81(2)
C24	0.6513(2)	0.7016(3)	-0.0426(2)	87(2)
C25	0.7724(2)	0.6199(3)	0.0526(2)	77(2)

by the same group on C2. We found only one exception from this rule: DEW ( $R_1 = R_2 = t\text{Bu}$ ;  $R_3 = R_4 = \text{CO}_2\text{-Me}$ )<sup>22</sup>.

We thank the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* and the *Fonds der Chemischen Industrie* for financial support.

## Experimental

The crystals (colourless prisms) were grown from methanol solutions at  $-15^\circ\text{C}$ . The X-ray data (Table 3) were collected at 293 K on an automated diffractometer (Enraf-Nonius CAD4, graphite monochromator, Mo- $K_\alpha$  radiation,  $\omega$ -2 $\theta$  scan). The structures were solved by direct methods (MULTAN). The structural parameters (C and O anisotropic, H isotropic) were refined in a full-matrix technique. Disorder effects occurred on some peripheral  $\text{CH}_3$  groups of **6** and **7**. The atomic coordinates are given in Table 4. Further details of the structure investigations are available on request from the Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, on quoting the despository number CSD-53980, the names of the authors, and the journal citation.

## CAS Registry Numbers

4: 122722-26-3 / 5: 122722-27-4 / 6: 122722-28-5 / 7: 122722-29-6

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> K. Weinges, W. Kasel, U. Huber-Patz, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1868. — <sup>1b)</sup> K. Weinges, J. Klein, W. Sipos, P. Günter, U. Huber-Patz, H. Rodewald, J. Deuter, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1540. — <sup>1c)</sup> K. Weinges, W. Sipos, J. Klein, J. Deuter, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 5.

- <sup>2)</sup> H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 244. — H. Wingert, H. Irngartinger, D. Kallfaß, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 825.
- <sup>3)</sup> H. Irngartinger, J. Deuter, *Chem. Ber.* **123** (1990) 341, preceding paper.
- <sup>4)</sup> G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 2593.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> M. D. Newton, J. M. Schulmann, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 17. — <sup>5b)</sup> N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *ibid.* **103** (1981) 2436.
- <sup>6)</sup> M. J. Cardillo, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2399.
- <sup>7)</sup> K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 241; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 237.
- <sup>8)</sup> E. A. McNeill, F. R. Scholler, *J. Mol. Struct.* **31** (1976) 65.
- <sup>9)</sup> D. Kallfaß, *Dissertation*, Heidelberg, 1988.
- <sup>10)</sup> H. Soicke, *Dissertation*, Köln, 1982. We thank H. A. Altenbach for this reference.
- <sup>11)</sup> R. W. Franck, R. Gruska, J. G. White, *Tetrahedron Lett.* **6** (1977) 509.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **91** (1979) 750; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 694. — <sup>12b)</sup> P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5865. — <sup>12c)</sup> F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **40** (1984) 306.
- <sup>13)</sup> M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4799.
- <sup>14)</sup> H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, C. L. Go, P. Dowd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 113.
- <sup>15)</sup> M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 950.
- <sup>16)</sup> M. Christl, R. Lang, W. Reimann, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **117** (1984) 959.
- <sup>17)</sup> P. L. Johnson, J. P. Schäfer, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2762.
- <sup>18)</sup> P. G. Gassman, M. J. Mullins, *Tetrahedron Lett.* **20** (1979) 4457.
- <sup>19)</sup> H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K. D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **96** (1984) 967; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 993.
- <sup>20)</sup> G. Maier, I. Bauer, U. Huber-Patz, R. Jahn, D. Kallfaß, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1111.
- <sup>21)</sup> H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron* **42** (1986) 5353.
- <sup>22)</sup> G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1022.

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 42<sup>1)</sup>

# Allene als Liganden in zweikernigen Eisencarbonyl-Komplexen; Carbonylierungen von Allenen sowie deren Kupplung mit Alkinen und Allenen; dynamische „Keten-Scheibenwischer“-Komplexe

Rudolf Aumann\*, Hans-Dieter Melchers und Hermann-Josef Weidenhaupt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 17. Juli 1989

**Key Words:** Allene diiron complexes / Ketene diiron complexes, fluxional / Allenes, carbonylation of / Allene coupling with alkynes, metal-induced / Allenes, dimerization of

## Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 42<sup>1)</sup>. – Allenes in Dinuclear Iron Carbonyl Complexes; their Carbonylation and Coupling with Alkynes and Allenes; Fluxional “Ketene Windshield-Wiper” Complexes

On photochemically induced metallation with pentacarbonyl iron allenes  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHR}$  **1** ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) give dinuclear acyl iron complexes **2**, in which the central carbon of the  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  unit is attached to a carbonyl group. **2** on warming yield  $\pi$ -allyl, $\sigma$  complexes **3** by loss of carbon monoxide. The reaction  $\mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3} + \text{CO}$  is reversible. **3** add alkynes  $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$  **4** ( $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{OCH}_3; \text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$ ) with insertion of the  $\text{C}\equiv\text{C}$  triple bond into the  $\text{M}-\text{C}$   $\sigma$ -bond to give dinuclear ketene complexes **5**. The latter are fluxional, as was shown by

NMR measurements. The ketene unit is moving back and forth like a windshield wiper. Thermolysis of **5** under normal pressure affords ferracyclopentadiene iron complexes **6** (by 1,3-hydrogen shifts) and 4-methylene-2-cyclopenten-1-one **7** (by cyclocarbonylation). Thermolysis of **5** under CO pressure gives **7** as the sole products. Complexes **3** also add allenes **1** with insertion into the  $\text{M}-\text{C}$   $\sigma$ -bond and formation of a  $\text{C}-\text{C}$  bond between the central carbon atoms of both allene units to give dinuclear bis(allyl) complexes **8** and **8'**.

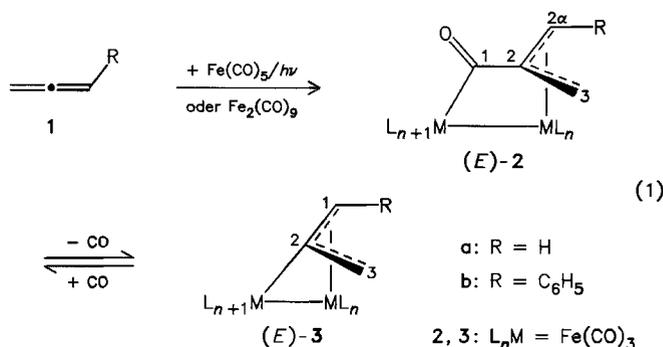
Im Zusammenhang mit Studien zur Reaktivitätsumpolung von Kumulen und Heterokumulen an Übergangsmetallresten untersuchten wir metallinduzierte Additionen ungesättigter Substrate an Allenliganden<sup>2)</sup> in Eisen- und Chromkomplexen. Wir fanden eine neuartige Olefin-Carbonylierung durch Photolyse von Allenen und Aldehyden in Gegenwart von Pentacarbonylisen, bei der [Tris(methylen)methan]eisen-Komplexe gebildet werden. Dabei erfolgt Addition des zentralen Allenkohlenstoffs an den Carbonylkohlenstoff unter Eliminierung des Carbonylsauerstoffs in Form von Kohlendioxid<sup>3)</sup>. Im Gegensatz dazu liefert die Photolyse von Allenen und Aldehyden ohne Zusatz von Pentacarbonylisen bekanntlich 2-Alkylidenoxetane<sup>4)</sup> unter Addition des zentralen Allenkohlenstoffs an den Carbonylsauerstoff. Weiterhin fanden wir eine Möglichkeit zur direkten Übertragung von Carbenliganden auf den zentralen Kohlenstoff von Allenen zu Tris(methylen)methan-Komplexen<sup>5)</sup> sowie Cyclisierungen von Allenen mit Alkinen und Kohlenmonoxid zu Cyclopentenonen<sup>6)</sup>.

Die Komplexierung von Allenen bewirkt eine Änderung ihrer Geometrie sowie ihrer Reaktivität. Letztere kann durch den Metallrest gesteuert und über einen weiten Bereich variiert werden. Eine Aktivierung der  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit läßt sich an einkernigen Metallzentren als  $\eta^2$ -Ligand<sup>7a)</sup> sowie an zweikernigen Metallzentren als  $\eta^2:\eta^2$ -Ligand ( $\text{M} = \text{Mo}^{7b,c), \text{W}^{7c), \text{Mn}^{7d,e), \text{Rh}^{7f)}$  bzw. als  $\eta^3:\eta^1$ -Ligand ( $\text{M} = \text{Fe}^{7e)}$  erreichen. An einer  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ -Gruppe (als 4- $\pi$ -Elektronenakzeptor) erfährt das  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Gerüst eine

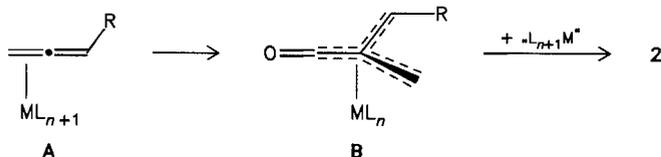
starke Abwinkelung<sup>7)</sup>. Das ursprünglich orthogonale 4- $\pi$ -Elektronensystem wird dabei „entkoppelt“ und bildet eine  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Einheit. Dadurch werden Insertionsreaktionen in die  $\text{M}-\text{C}$ - $\sigma$ -Bindung zum mittleren Allenkohlenstoff möglich, die Gegenstand vorliegender Untersuchung sind. Wir beschreiben Beispiele für die Insertion von Kohlenmonoxid [Gl. (1)], von Alkinen [Gl. (2)] und von Allenen [Gl. (6)] an zweikernigen Allen-Eisenkomplexen.

### Insertion von Kohlenmonoxid

Man gewinnt zweikernige Allen-Eisenkomplexe **2** und **3** durch Komplexierung von **1** mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (photochemisch). Die Metallierung verläuft über  $\pi$ -Komplexe **A**, aus denen durch Zweitmetallierung (vermutlich nach Umlagerung von **A** zu Tris(methylen)methan-Komplexen **B**) **2** hervorgeht. Die Brückencarbonylgruppe von **2** ist mobil. **2** wandelt sich



thermisch (bei 20°C,  $t_{1/2}$  = ca. 30 h) sowie bei Photolyse unter Abspaltung eines Äquivalents Kohlenmonoxids in 3 um. Unter milden Bedingungen ist die Reaktion  $2 \rightleftharpoons 3 + \text{CO}$  reversibel. Bei stärkerem Erwärmen in Abwesenheit von Kohlenmonoxid isomerisiert 3 jedoch irreversibel unter intramolekularer 1,2-Wasserstoffübertragung zu zweikernigen Alkenylcarben-Komplexen<sup>8)</sup>.



Tab. 1. Substitutionsmuster und einige NMR-Parameter von 2 und 3

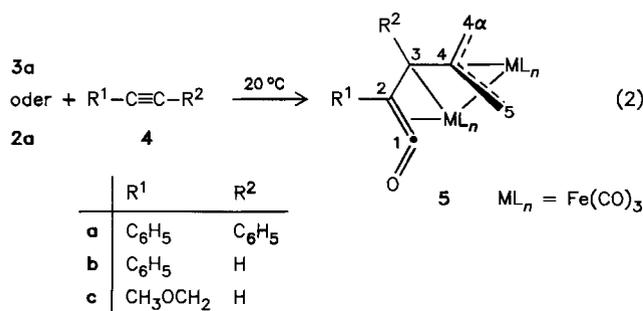
R	$^4J^a$ [Hz]	$\delta(\mu\text{-CO})$ [ppm]	$\delta(\text{C-2})$ [ppm]	$\delta(\text{=CH}_2 \text{ bzw. =CHPh})$ [ppm]	
(E)-2a	H	b)	243.6	88.3	41.3
(E)-2b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.6	241.7	87.1	43.6 bzw. 67.5
(E)-3a	H	b)	—	187.1	71.2
(E)-3b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.2	—	181.8	69.0 bzw. 94.1

<sup>a)</sup> Kopplung zwischen *syn*-ständigen Allylprotonen. — <sup>b)</sup> AA'XX'-System, Kopplungskonstante nicht ermittelt.

Wir ordnen den Komplexen 2b und 3b auf Grund der  $^4J$ - („W“-Kopplung (ca. 2 Hz) zwischen den *syn*-ständigen Allylprotonen die (E)-Konfiguration zu. Die entsprechenden (Z)-Isomere können (in geringer Menge) in den Mutterlaugen angereichert werden. Sie wurden jedoch nicht näher charakterisiert. Bei der Photolyse von Fe(CO)<sub>5</sub> in Gegenwart von 1a erhält man (abhängig von den Reaktionsbedingungen) neben 2a und 3a durch Folgereaktionen unter Insertion von 1a in die M—C-σ-Bindung von 3a (s. u.) eine geringe Menge 9.

### Insertion von Alkinen

Ähnlich wie Kohlenmonoxid können auch C≡C-Bindungen von Alkinen 4 in die M—C-σ-Bindung von 3 eingebaut werden: 3a bildet mit 4 die zweikernigen Insertionsprodukte 5 [Gl. (2)]. Man erhält 5 auch aus 2a und 4 über das Gleichgewicht zwischen 2a und 3a [Gl. (1)]. Mit unsymmetrisch substituierten Alkinen 4b,c sind im Prinzip zwei regioisomere Insertionsprodukte 5 denkbar. Tatsächlich aber entsteht mit hoher Regioselektivität dasjenige Isomer, bei dem



der niedriger substituierte Alkinkohlenstoff mit der Alleneinheit und der höher substituierte mit der Carbonylgruppe verknüpft ist. Das andere Regioisomer bildet sich (wenn überhaupt) nur in sehr untergeordnetem Maß.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffatome der zweikernigen Ketenkomplexe 5 in  $\delta$ [ppm] (75.6 MHz, in CDCl<sub>3</sub>, a bei 253 K, b und c bei 273 K

5	Ausb. (%)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-4 $\alpha$	C-5
a	72	235.8	29.9	79.9	95.9	45.8	40.1
b	70	236.9	30.7	57.9	86.6	45.2	38.8
c	45	235.2	27.0	61.7	86.7	45.3	39.0

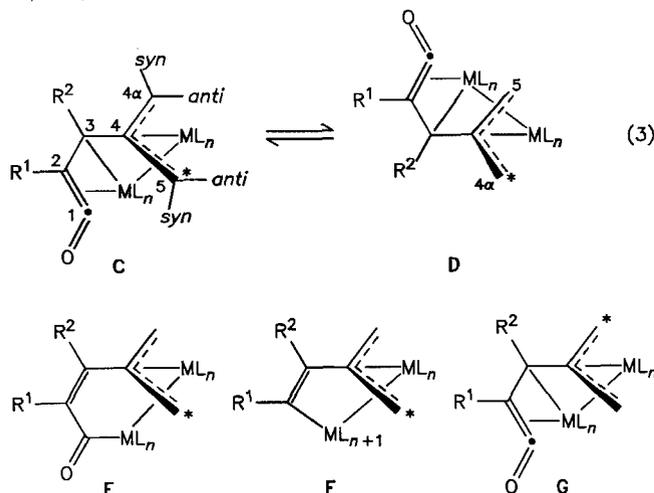
### Struktur und Moleküldynamik von 5

Die Komplexe 5a–c weisen als gemeinsames und für sie charakteristisches Strukturelement eine Keteneinheit<sup>9)</sup> auf. Diese entsteht unter Ausbildung einer C=C-Doppelbindung zwischen Kohlenmonoxid und dem höhersubstituierten Alkinkohlenstoff. Sie läßt sich spektroskopisch diagnostizieren durch  $\delta(\text{C-1}) = 235.8\text{--}236.9$  sowie eine drastische Hochfeldverschiebung von  $\delta(\text{C-2})$  auf 27.0–29.9 (Tab. 2). Die chemischen Verschiebungen der übrigen Resonanzsignale (C-3, -4, -4 $\alpha$  und -5) zeigen keine Besonderheiten und liegen im gleichen Bereich wie bei 2 bzw. bei einkernigen [Tris(methylen)methan]eisen-Komplexen<sup>5b)</sup>.

Faszinierend ist die Moleküldynamik von 5. Dynamische NMR-Spektren von 5a–c beweisen den raschen und reversiblen Austausch der magnetischen Umgebungen der endständigen Allylprotonen bzw. -kohlenstoffe. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 5a (75.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>) beobachtet man bei 253 K sechs getrennte Resonanzsignale für sechs endständige CO-Gruppen der Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Einheit, die bei 273 K zu drei Signalen von gleicher Intensität zusammenfallen. Gleichzeitig werden die Resonanzsignale der endständigen Allylkohlenstoffe (C-4 $\alpha$  und C-5) stark verbreitert. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 5a–c kann durch Spin-Sättigungs-Übertragung ein Austausch der magnetischen Umgebung von 4 $\alpha$ -H(*syn*) mit 5-H(*syn*) und von 4 $\alpha$ -H(*anti*) mit 5-H(*anti*), an 5c (R = CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>) zusätzlich auch der von diastereotopen OCH<sub>2</sub>-Protonen nachgewiesen werden. Daraus folgt eindeutig, daß die Umlagerung zwischen C und D [Gl. (3)] unter Inversion an C-1 bis 3 eintritt. Die Keteneinheit pendelt dabei wie der Scheibenwischer eines Autos um die C-3–C-4-Bindung. Die Isomerisierung könnte einstufig durch Pseudo-Rotation oder zweistufig über einen (koordinativ ungesättigten)  $\pi$ -Allyl, $\sigma$ -Komplex E ( $\eta^3$ -4,4 $\alpha$ ,5; $\eta$ -1) mit freier C=C-Bindung zwischen C-2 und C-3 bzw. über einen (koordinativ gesättigten) Vinylkomplex F verlaufen.

Eine Umwandlung C  $\rightleftharpoons$  G durch Rotation um die C-3–C-4-Bindung unter  $\pi$ , $\sigma$ -Umlagerung des Allylsystems scheidet aus, da diese aus geometrischen Gründen zwangsläufig auch eine Rotation um C-4–C-5 bzw. C-4–C-4 $\alpha$  und damit den Austausch der magnetischen Umgebungen von 4 $\alpha$ -H(*syn*) mit 5-H(*anti*) sowie von 4 $\alpha$ -H(*anti*) mit 5-H(*syn*) erbrächte. Andererseits aber könnte die Umwandlung

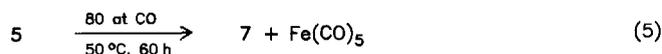
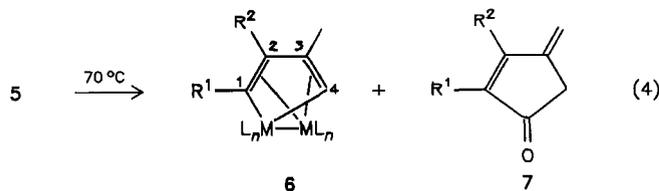
$C \rightleftharpoons D$  im Prinzip auch durch intermediäre Spaltung der mittleren C–C-Bindung unter zwischenzeitlicher Rückbildung der Allen- und Alkin-Einheit [analog zur Deinsertion von Kohlenmonoxid in Gl. (1)] und Rekombination nach Umorientierung der Liganden erreicht werden. Dagegen spricht jedoch die niedrige Aktivierungsenergie (ca. 70–80 kJ/mol) des Prozesses.



Eine „Vinyl-Variante“ des Scheibenwischer-Komplexes **5** ist von uns bereits früher<sup>10)</sup> aus einem  $C_{10}H_{10}$ -Grundgerüst hergestellt worden.

### Thermische Isomerisierung und Cyclocarbonylierung von **5**

Die Komplexe **5** sind thermolabil und wandeln sich ab ca. 70°C irreversibel in Ferracyclopentadien-Feisen-Komplexe **6** und 4-Methylen-2-cyclopenten-1-one **7** um [Gl. (4)]. Ganz offensichtlich entsteht **6** durch metallinduzierte 1,3-Wasserstoffübertragung, **7** durch Cyclocarbonylierung. Im Gegensatz zur Thermolyse liefert die Carbonylierung von **5** (80 at CO, 50°C, 60 h) ausschließlich **7** [Gl. (5)]. Die Substitutionsmuster von **6** und **7** lassen sich anhand von  $^1H$ - und  $^{13}C$ -



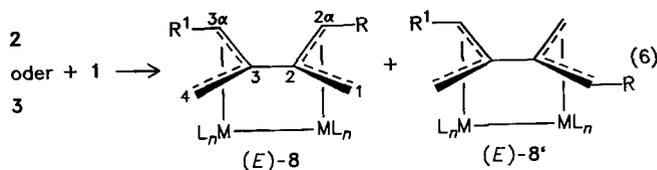
Tab. 3. Substitutionsmuster von **6** und **7** sowie Ausbeuten bei der Thermolyse bzw. Carbonylierung von **5**

6, 7	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. (%) 6:7 bei Thermolyse von 5	Ausb. (%) 7 bei Carbonylie- rung von 5
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80:0	>90
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	80:15	>90

NMR-Daten leicht ermitteln. Sie bestätigen die Struktur des für **5** angegebenen Kohlenstoffgerüsts.

### Insertion von Allenen

Auch Allene **1** lassen sich in die M–C-σ-Bindung von **3** einbauen [Gl. (6)]. **3a** (bzw. **2a**, s. o.) bildet mit **1b** in 3–5 Tagen bei 35–40°C das Insertionsprodukt (*E*)-**8b** unter Verknüpfung der beiden zentralen Allenkohlenstoffe. Die Insertion führt stereoselektiv zur (*E*)-Konfiguration. Diese wurde anhand der beobachteten  $^4J$ -, ( $W$ )-Kopplungen (Tab. 4) zugeordnet. **3b** (bzw. **2b**) liefert mit **1b** zwei isomere Komplexe **8c** und **8'c** im Verhältnis 1:4.

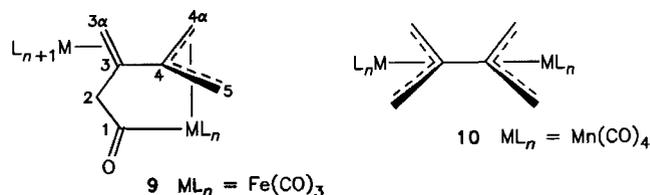


Tab. 4. Substitutionsmuster, Ausbeuten und charakteristische NMR-Parameter von **8**

	R <sup>1</sup>	R	Ausb. <sup>a)</sup> (%)	$^4J(1,2\alpha-H)$ [Hz]	$^4J(3\alpha,4-H)$ [Hz]
<b>8a</b>	H	H	(5)	b)	b)
<b>8b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	56	2.2	4.2
<b>8c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(3)	2.5	2.5
<b>8'c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(11)	2.4	2.4

<sup>a)</sup> Nicht optimiert. – <sup>b)</sup> Nicht ermittelt.

Bei der Photolyse von **1a** und Fe(CO)<sub>5</sub> entstehen (abhängig von den Reaktionsbedingungen) neben **2a** und **3a** [Gl. (1)] meist geringe Anteile eines (gelben) zweikernigen π-Allyl,σ-Komplexes **9**. Die Struktur dieses Komplexes ist insofern von Interesse, als sie Hinweise auf die Möglichkeit zur Dimerisierung von einkernigen Allen-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexen **A** (R = H) unter Verknüpfung der zentralen Kohlenstoffe beider Alleneinheiten in einer Reaktionsvariante zu Gl. (6) liefert. **9** weist im Gegensatz zu **8** und **8'** jedoch keine Metall-Metall-Bindung auf. Die Dimerisierung von **1a** gemäß Gl. (6) ist somit nicht nur in einer zweikernigen Metallmatrix möglich. Ähnlich wie **9** kann auch ein Bis(allyl)-Mangankomplex<sup>7e)</sup> **10** durch Photolyse von **1a** in Gegenwart von Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> erhalten werden.



Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

### Experimenteller Teil

Die Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Bruker WM 300 und 360

(Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR-Spektren: Perkin-Elmer-298- und -421-Infrarot-Spectrophotometer sowie Digilab FTS 45. — Massenspektren: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 60. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. — Petroletherfraktion: 40–60°C.  $R_f$ -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

**Heptacarbonyl- $\mu$ -[(1- $\eta$ :2,2 $\alpha$ ,3- $\eta^2$ )-2-methylen-1-oxo-1,3-propanediyl]-dieisen (2a), Heptacarbonyl- $\mu$ -[(1-3- $\eta^3$ :2- $\eta$ )-2-propen-1,2-diyl]-dieisen (3a), Hexacarbonyl- $\mu$ -[(1,2,2 $\alpha$ - $\eta^3$ :3,3 $\alpha$ ,4- $\eta^3$ )-2,3-bis(methylen)-1,4-butandiyl]-dieisen (8a), Heptacarbonyl-[(1,4,4 $\alpha$ ,5- $\eta^4$ :3,3 $\alpha$ - $\eta^2$ )-3,4-bis(methylen)-1-oxo-1,5-pentandiyl]-dieisen (9): 800 mg (20.00 mmol) Propadien (1a) und 19.60 g (100.00 mmol) Pentacarbonyleneisen werden in 200 ml trockenem Ether photolysiert (Tauchlampe aus Pyrex, Hg-Hochdruckbrenner 150 W, 0°C, 2 h). Man dampft ein, nimmt in wenig Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 15 × 4 cm). Mit Petrolether wird oranges **3a** ( $R_f$  = 0.6 mit Petrolether, 650 mg, 9%, Schmp. 32°C aus Petrolether) eluiert, dann mit Petrolether/Ether (10:1) rotes **8a** [ $R_f$  = 0.4 mit Petrolether, 330 mg, 5%, Schmp. 88°C (Lit.<sup>11</sup>) 88–89°C) aus Petrolether] und schließlich **2a** [ $R_f$  = 0.4 mit Petrolether/Ether (10:1), 830 mg, 11%, Schmp. 98°C aus Petrolether/Ether (10:1)]. Anschließend erhält man gelbes **9** [ $R_f$  = 0.4 mit Petrolether/Ether (10:1), 100 mg, 1%, Schmp. 101°C (Zers.) aus Petrolether].**

**2a:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.58 (2H, m, =CH *syn*), 1.72 (2H, m, =CH *anti*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 243.6 (C=O, C-1); 215.3, 208.0, 204.7, 201.0 (2:3:1:1) [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>]; 88.3 (C-2), 41.3 (2 = CH<sub>2</sub>, C-3,2 $\alpha$ ). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2096.6 (20), 2044.5 (100), 2031.0 (10), 2023.3 (10), 2013.7 (100), 1990.5 (10), 1980.9 (5) [v(C≡O)]; 1728.2 und 1672.3 (je 5) [v(C=O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 376 (0.3) [M<sup>+</sup>], 348 (5), 320 (22), 292 (10), 264 (6), 236 (26), 208 (38), 180 (31), 152 (38), 112 (100), 56 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (375.8) Ber. C 35.16 H 1.07 Gef. C 35.27 H 1.14

**3a:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.77 (2H, s, 1,3-H *syn*), 2.42 (2H, s, 1,3-H *anti*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 212.6 (bei 20°C dynamisch verbreitert) und 207.2 (scharf) [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>], 187.1 (C-2), 71.2 (2 = CH<sub>2</sub>) (C-1,3). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2096.5 (20), 2040.7 (100), 2021.4 (60), 2011.8 (50), 1986.6 (20), 1982.8 (10) [v(C≡O)]. — IR (Film): 2094 (80), 2033 (95), 2008 (100), 1987 (80), 1983 (75) [v(C≡O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 348 (52) [M<sup>+</sup>], 320 (89), 292 (94), 264 (80), 236 (94), 208 (96), 180 (96), 152 (95), 124 (74), 112 (100), 94 (80), 56 (98).

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (347.8) Ber. C 34.53 H 1.16 Gef. C 34.92 H 1.24

**8a:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.74 und 1.67 (je 4H, je s, je *syn* und *anti* = CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 214.0 und 210.9 [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>], 87.4 (2C, C-2,3), 38.03 (4 = CH<sub>2</sub>, C-1,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2067.7 (40), 2027.2 (100), 2000.2 (70), 1977.0 (20). — IR (KBr): 2064 (95), 2022 (85), 1993 (100), 1971 (75) [v(C≡O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 360 (6) [M<sup>+</sup>], 332 (35), 304 (17), 276 (18), 248 (39), 220 (100), 192 (54), 152 (22), 134 (22), 112 (72), 56 (31).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (359.9) Ber. C 40.05 H 2.24 Gef. C 40.10 H 2.14

**9:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 3.28 (1H, d, <sup>4</sup>J = 2.7 Hz, 4 $\alpha$ -H *syn*), 3.05 (1H, <sup>4</sup>J = 2.7 Hz, <sup>2</sup>J = 1, 5-H *syn*), 2.18 (1H, d, <sup>3</sup>J = 1 Hz, 4 $\alpha$ -H *anti*), 2.06 (1H, d, <sup>2</sup>J = 1 Hz, 5-H *anti*), 2.05 und 1.63 (je 1H, AB-System, <sup>2</sup>J = 2 Hz, = CH<sub>2</sub>, 3 $\alpha$ -H), 2.20 und 1.92 (je 1H, AX-System, <sup>2</sup>J = -14 Hz, A-Teil in d aufgespalten, <sup>5</sup>J = 1, -CH<sub>2</sub>-, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 253.5 (C=O, C-1), 208.7 und 205.0 [2:1, insgesamt 7 C≡O, dynamisch verbreitert], 124.0 (s, C-4), 95.6 (s, C-3), 53.8 und 50.2 (je CH<sub>2</sub>, C-4 $\alpha$ ,5), 42.2 (CH<sub>2</sub>, C-3 $\alpha$ ),

32.2 (-CH<sub>2</sub>-, C-2). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2096.6 (5), 2090.6 (25), 2067.7 (90), 2034.9 (20), 2029.1 (50), 2013.7 (100), 2004.0 (50), 1990.5 (60) [v(C≡O)]; 1637.9 (5) [v(C=O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 416 [M<sup>+</sup>] fehlt, 388 (2) [M - CO], 360 (4), 332 (20), 304 (26), 276 (15), 248 (44), 220 (55), 192 (95), 164 (15), 136 (36), 112 (55), 96 (75), 56 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (415.9) Ber. C 40.43 H 1.94 Gef. C 40.37 H 1.83

**Heptacarbonyl- $\mu$ -[(1-3)- $\eta^3$ :2- $\eta$ ]-(*E*)-1-phenyl-1-propen-2,3-diyl]-dieisen [(*E*)-**3b**], Heptacarbonyl- $\mu$ -[(1-3)- $\eta^3$ :2- $\eta$ ]-(*Z*)-1-phenyl-1-propen-2,3-diyl]-dieisen [(*Z*)-**3b**], Hexacarbonyl- $\mu$ -[(1,2,2 $\alpha$ - $\eta^3$ :3,3 $\alpha$ ,4- $\eta^3$ )-2,3-di-(*E*)-benzyliden-1,3-syn-butadien]-dieisen (**8c**), Hexacarbonyl- $\mu$ -[(1,2,2 $\alpha$ - $\eta^3$ :3,3 $\alpha$ ,4- $\eta^3$ )-2,3-di-(*E*)-benzyliden-1,3-anti-butadien]-dieisen (**8'c**): 2.32 g (20.00 mmol) Phenylpropadien (**1b**) und 19.60 g (100.00 mmol) Pentacarbonyleneisen werden in 200 ml trockenem Ether photolysiert (Tauchlampe aus Pyrex, Hg-Hochdruckbrenner 150 W, 20°C, 2 h). Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in wenig Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 15 × 2 cm). Mit Petrolether wird ein oranges ca. 20:1-Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-**3b** eluiert [ $R_f$  = 0.4 mit Petrolether, 990 mg, 12%]; (*E*)-**3b** läßt sich durch Umkristallisieren aus Petrolether rein erhalten, (*Z*)-**3b** reichert sich dabei in der Mutterlauge an; (*E*)-**3b**: Schmp. 62°C aus Petrolether, mit Petrolether/Ether (10:1) erhält man anschließend zwei orange Zonen mit **8'c** [ $R_f$  = 0.7 mit Petrolether/Ether (10:1), 560 mg, 11%, Schmp. 187°C (Lit.<sup>12</sup>) 188–189°C] und **8c** [ $R_f$  = 0.6 mit Petrolether/Ether (10:1), 140 mg, 3%, Schmp. 129°C (Lit.<sup>12</sup>) 130–131.5°C]. Eventuell im Reaktionsansatz enthaltene Spuren von Wasser bewirken die Bildung eines *E/Z*-Gemisches von  $\alpha$ -Methylzimtsäure durch Carboxylierung von **1b**, das sich mit Ether eluieren läßt.**

(*E*)-**3b:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 7.22–7.12 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.85 [1H, d, <sup>4</sup>J<sub>(,W-Kopplung)</sub> = 2.2 Hz, =CHPh], 3.80 [1H, d, <sup>4</sup>J<sub>(,W-Kopplung)</sub> = 2.2 Hz, 3-H *syn*], 3.19 (1H, s, 3-H *anti*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 212.5 (bei 20°C dynamisch verbreitert) und 207.2 (scharf) [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>], 181.8 (C-2), 142.1 (C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.4, 128.1, 126.6 (2:2:1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 94.1 (CHPh, C-1), 69.0 (=CH<sub>2</sub>, C-3). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2093 (80), 2036 (92), 2008 (100), 1988 (57), 1978 (50) [v(C≡O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 396 (3) [M - CO], 368 (5), 340 (4), 312 (6), 284 (18), 256 (16), 228 (44), 172 (36), 115 (42), 56 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (423.9) Ber. C 45.33 H 1.90 Gef. C 44.98 H 2.02

(*Z*)-**3b:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 7.02–6.70 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.65 (1H, s, =CHPh), 3.62 (1H, s, 3-H *syn*), 2.11 (1H, s, 3-H *anti*).

**8'c:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 7.00–6.93 (10H, m, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.45 [2H, d, <sup>4</sup>J<sub>(,W)</sub> = 2.4 Hz, =CHPh, 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ -H *syn*], 2.89 (2H, d, <sup>2</sup>J = 2.4 Hz, =CHH, 1,4-H *anti*), 2.36 (2H, dd, <sup>4</sup>J<sub>(,W)</sub> = 2.4 Hz, <sup>2</sup>J = 2.4, =CHH, 1,4-H *syn*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 216.1, 212.0, 208.7 [2:2:2, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]; 140.8 (2C, C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.4, 128.2, 126.3 (4:4:2, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 84.5 (2C, C-2,3), 58.9 (2 =CHPh, C-2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ), 43.5 (2 =CH<sub>2</sub>, C-1,4). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2060 (93), 2023 (87), 1998 (100), 1985 (100), 1964 (35), 1958 (30) [v(C≡O)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 512 (4) [M<sup>+</sup>], 484 (15), 456 (9), 428 (38), 400 (40), 372 (8), 344 (100), 288 (36), 172 (58), 115 (24), 91 (26).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (512.1) Ber. C 56.29 H 3.15 Gef. C 56.00 H 2.98

**8c:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  = 7.23–7.10 (10H, m, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.42 [2H, d, <sup>4</sup>J<sub>(,W)</sub> = 2.5 Hz, =CHPh, 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ -H *syn*], 2.80 (2H, d, <sup>2</sup>J = 2.5 Hz, =CHH, 1,4-H *anti*), 2.27 [2H, dd, <sup>4</sup>J<sub>(,W)</sub> = 2.5 Hz, <sup>2</sup>J = 2.5, =CHH, 1,4-H *syn*]. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 214.7, 213.8, 208.7 [2:2:2, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]; 139.8 (2C-*i* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.5, 128.3, 126.7 (4:4:2, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 83.6 (2C, C-2,3), 63.2 (2 =CHPh, C-2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ), 39.3 (2 =CH<sub>2</sub>, C-1,4). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2059 (65), 2023

(60), 1989 (100), 1971 (40), 1960 (34) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 512 (2) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 484 (14), 456 (11), 428 (27), 400 (38), 372 (14), 344 (100), 288 (33), 228 (40), 172 (39), 115 (28), 91 (25), 56 (79).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{O}_6$  (512.1) Ber. C 56.29 H 3.15 Gef. C 56.40 H 3.12

**2a** aus **3a** sowie  $\mu\text{-}[(1-\eta^3:2,2\alpha,3-\eta^3)\text{-}2\text{-}(E)\text{-Benzyliden-1-oxo-1,3-propanediyl}]\text{-heptacarbonyldiisen [(E)-2b}]$  aus (E)-**3b**: 348 mg (1.00 mmol) **3a** in 5 ml Petrolether werden in einem Zentrifugenglas in einem Autoklav carbonyliert (150 at CO, 40°C, 18 h). Nach dem Abkühlen (24 h,  $-10^\circ\text{C}$ ) wird entspannt, und die roten Kristalle von **2a** werden abzentrifugiert. Die Umwandlung erfolgt fast quantitativ. In Lösung bei 20°C und Normaldruck geht **2a** unter Verlust von CO wieder in **3a** über. Die Umwandlung von (E)-**2b** [ $R_f = 0.5$  mit Petrolether/Ether (10:1), Schmp. 83°C] und (E)-**3b** (s. o.) verläuft analog.

(E)-**2b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 6.84$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.89 [1H, d,  $^4J_{(,W\text{-Kopplung})} = 1.6$  Hz, =CHPh], 2.68 [1H, dd,  $^4J_{(,W\text{-Kopplung})} = 1.6$  Hz,  $^2J = 3.6$ , 3-H *syn*], 2.40 [1H, d,  $^2J = 3.6$  Hz, 3-H *anti*]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 241.7$  (C=O, C-1); 216.0, 215.3, 209.2, 208.9, 205.6, 204.3, 200.7 [ $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ ]; 137.7 (C-*i*  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128.8, 127.8, 127.4 (2:2:1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 87.1 (C-2), 67.5 (CHPh, C-2 $\alpha$ ), 43.6 (=CH<sub>2</sub>, C-3). — IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2089$  (62), 2039 (85), 2023 (78), 2007 (100), 1990 (60), 1975 (40) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1675 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 452 (0.4) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 424 (7), 396 (47), 368 (35), 340 (14), 312 (22), 284 (98), 256 (56), 228 (100), 172 (70), 112 (42), 56 (53).

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_8$  (451.9) Ber. C 45.18 H 1.78 Gef. C 45.29 H 1.85

Hexacarbonyl- $\mu\text{-}[(1-3-\eta^3:4,4\alpha,5-\eta^3)\text{-}4\text{-methylen-2,3-diphenyl-1-oxo-2-penten-1,5-diyl}]\text{-diisen (5a)}$ : In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Gefäß erwärmt man 348 mg (1.00 mmol) **3a** (oder 376 mg, 1.00 mmol **2a**) und 356 mg (2.00 mmol) Diphenylacetylen (**4a**) in 3 ml trockenem Toluol 4 d bei 35°C. Bei 0°C scheiden sich dunkelrote Kristalle von **5a** ab [ $R_f = 0.4$  mit Petrolether/Ether (10:1), 380 mg, 72%, Schmp. 128°C]. Falls die Kristallisation unterbleibt, wird eingedampft (20°C/15 Torr), in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 15  $\times$  2 cm). Mit Petrolether/Ether (10:1) eluiert man rotes **6a** [ein Isomerisierungsprodukt von **5a**, s. u.;  $R_f = 0.4$  mit Petrolether/Ether (10:1)], dann rotes **5a**. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 253 K):  $\delta = 8.33$ , 7.55, 7.10, 7.05, 6.79 (je 1H, d, t, t bzw. d,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , bereits ab 273 K werden diese Signale dynamisch verbreitert); 2.48 (1H, dd,  $^4J = 2.5$  Hz,  $^2J = 1$ , 4 $\alpha$ -H *syn*), 2.18 (1H, d,  $^2J = 1$  Hz, 4 $\alpha$ -H *anti*), 2.03 (1H,  $^2J = 2$  Hz, 5-H *anti*), 1.88 (1H, dd,  $^4J = 2.5$  Hz,  $^2J = 2$ , 5-H, *syn*). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 253 K):  $\delta = 235.8$  (C=O, C-1); 214.6, 214.1, 210.8, 209.8, 209.4, 206.9 [je 1C,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ]; 137.4 und 131.5 (je C-*i*  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.9, 131.3, 130.7, 128.8, 128.7, 128.6, 128.1, 128.0, 92.4 (1:2:1:1:1:1:1:1:1:1 CH, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 95.9 (s, C-4), 79.9 (s, C-3), 45.8 (=CH<sub>2</sub>, C-4 $\alpha$ ), 40.1 (=CH<sub>2</sub>, C-5), 29.9 (s, C-2). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2071.5$  (10), 2056.1 (80), 2033.0 (10), 2011.8 (10), 1992.5 (80), 1984.7 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1749.4 (10), 1728.2 (10) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 526 [ $\text{M}^{\oplus}$ ] fehlt, 498 (5) [ $\text{M} - \text{CO}$ ], 470 (30), 442 (30), 414 (44), 386 (40), 358 (65), 330 (80), 274 (30), 234 (30), 178 (25), 112 (30), 56 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_7$  (526.1) Ber. C 54.79 H 2.68 Gef. C 54.46 H 2.60

Hexacarbonyl- $\mu\text{-}[(1-3-\eta^3:4,4\alpha,5-\eta^3)\text{-}4\text{-methylen-2-phenyl-1-oxo-2-penten-1,5-diyl}]\text{-diisen (5b)}$ : In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt man 348 mg (1.00 mmol) **3a** (oder 376 mg, 1.00 mmol **2a**) und 204 mg (2.00 mmol) Phenylacetylen (**4b**) in 3 ml trockenem Ether 5 d bei 35°C. Dann wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether eluiert man nicht-umgesetztes **3a** (82 mg, 24%), anschließend eine rote Fraktion mit **5b** [ $R_f = 0.3$ , mit Petrolether/

Ether (10:1), 315 mg, 70% bzw. fast quantitativ bezogen auf umgesetztes **3a**, Schmp. 95°C (Zers.)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.20\text{--}7.00$  (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.88 (1H, s, 3-H), 2.06 (1H, dd,  $^4J = 3.5$  Hz,  $^2J = 1.5$ , 4 $\alpha$ -H *syn*), 1.35 (1H, dd,  $^4J = 3.5$  Hz,  $^2J = 2$ , 5-H *syn*), 1.38 (1H, d,  $^2J = 1.5$  Hz, 4 $\alpha$ -H *anti*), 1.15 (1H, d,  $^2J = 2$  Hz, 5-H *anti*). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta = 236.9$  (C=O, C-1); 214.5, 211.5, 209.7 (nur drei Signale, da bei 20°C bereits dynamisch veränderte Linienformen vorliegt); 131.0 (s, C-*i*  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.4, 123.2, 128.1 (1:2:2,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 86.6 (s, C-4), 57.9 (s, C-3), 45.2 (=CH<sub>2</sub>, C-4 $\alpha$ ), 38.8 (=CH<sub>2</sub>, C-5), 30.7 (s, C-2). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2073.5$  (50), 2034.9 (100), 2009.8 (70), 2004.0 (30), 1994.4 (20), 1982.8 (20), [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1791.9 (10), 1786.1 (10) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 450 (0.3) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 422 (4), 396 (6), 366 (5), 338 (6), 310 (14), 282 (20), 254 (15), 226 (20), 212 (5), 198 (15), 158 (15), 149 (25), 112 (25), 97 (20), 84 (30), 56 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7$  (450.0) Ber. C 48.05 H 2.24 Gef. C 47.92 H 2.37

Hexacarbonyl- $\mu\text{-}[(1-3-\eta^3:4,4\alpha,5-\eta^3)\text{-}2\text{-}(methoxymethyl)\text{-}4\text{-methylen-1-oxo-2-penten-1,5-diyl}]\text{-diisen (5c)}$ : In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt man 348 mg (1.00 mmol) **3a** (oder 376 mg, 1.00 mmol **2a**) und 102 mg (2.00 mmol) 3-Methoxy-1-propin (**4c**) in 3 ml trockenem Ether 5 d bei 35°C. Anschließend wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether eluiert man nicht umgesetztes **3a** (104 mg, 30%), anschließend eine rote Fraktion mit **5c** (188 mg, 45% bzw. ca. 75% bezogen auf umgesetztes **3a**, Schmp. ab 105°C unter Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.50$  (1H, s, 3-H), 3.68 und 3.19 (je 1H, AB-System,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.08 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.03 (1H, dd,  $^4J = 3.5$  Hz,  $^2J = 1.5$ , 4 $\alpha$ -H *syn*), 1.29 (1H, dd,  $^4J = 3.5$  Hz,  $^2J = 2$ , 5-H *syn*), 1.46 (1H, d,  $^2J = 1.5$  Hz, 4 $\alpha$ -H *anti*), 1.25 (1H, d,  $^2J = 2$  Hz, 5-H *anti*). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta = 235.2$  (C=O, C-1); 214.6, 211.6, 209.8 (nur drei Signale, da bei 20°C bereits dynamisch veränderte Linienform vorliegt); 86.7 (s, C-4), 70.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 61.7 (CH, C-3), 58.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 45.3 (=CH<sub>2</sub>, C-4 $\alpha$ ), 39.0 (=CH<sub>2</sub>, C-5), 27.0 (s, C-2). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2073.5$  (70), 2033.0 (100), 2009.8 (75), 2002.1 (30), 1994.4 (35), 1980.9 (30) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1793.8 (10) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 418 (1) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 390 (10), 362 (15), 334 (25), 306 (15), 278 (35), 250 (50), 222 (65), 192 (50), 190 (40), 151 (20), 134 (45), 112 (85), 56 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_8$  (417.9) Ber. C 40.24 H 2.41 Gef. C 40.00 H 2.33

Hexacarbonyl- $\mu\text{-}[(1-4-\eta^4:1,4-\eta^2)\text{-}3\text{-methyl-1,2-diphenyl-1,3-butadien-1,4-diyl}]\text{-diisen (6a)}$ : In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt man 348 mg (1.00 mmol) **3a** (oder 376 mg, 1.00 mmol **2a**) und 178 mg (1.00 mmol) Diphenylacetylen (**4a**) in 3 ml trockenem Toluol 10 h bei 70°C. Anhand von DC-Tests wird gezeigt, daß **3a** vollständig verbraucht ist. Durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20  $\times$  2 cm, Petrolether) erhält man eine rote Fraktion mit **6a** [ $R_f = 0.6$  mit Ether/Petrolether (1:10), 400 mg, 80%, Schmp. 100°C aus Petrolether]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$  2:1):  $\delta = 7.24\text{--}6.77$  (10H, je m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.36 (1H, s, 4-H), 2.19 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 213.70$ , 210.43, 206.42, 204.31 (3:1:1:1) [ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ]; 175.92 (C-1), 148.05 (C-4); 148.33, 136.44, 134.83, 133.19 (C-2,3 und 2C-*i*  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130.21, 128.06, 127.88, 127.51, 125.85 (2:2:2:3:1) (2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 21.32 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2069.6$  (50), 2031.0 (100), 2004.0 (60), 1992.5 (90), 1942.3 (20) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 498 (45) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 470 (100), 442 (100), 414 (98), 386 (95), 358 (95), 331 (100), 274 (70), 234 (95), 178 (100), 152 (83), 112 (95), 56 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_6$  (498.1) Ber. C 55.47 H 2.83 Gef. C 55.34 H 2.82

Hexacarbonyl- $\mu\text{-}[(1-4-\eta^4:1,4-\eta^2)\text{-}3\text{-methyl-1-phenyl-1,3-butadien-1,4-diyl}]\text{-diisen (6b)}$  und 4-Methylen-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on (**7b**): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt man 348 mg (1.00 mmol) **3a** (oder 376 mg, 1.00 mmol **2a**)

und 102 mg (1.00 mmol) Phenylacetylen (**4b**) in 3 ml trockenem Toluol 10 h bei 70°C. Gemäß dem DC-Test ist **3a** vollständig verbraucht. Durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Petrolether) erhält man eine rote Fraktion mit **6b** [ $R_f = 0.6$  mit Petrolether/Ether (10:1), 337 mg, 80%] und anschließend **7b** [ $R_f = 0.5$  mit Petrolether/Ether (3:1), 25 mg, 15%, Schmp. 68°C].

**6b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$  2:1):  $\delta = 7.30\text{--}7.10$  (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.32 und 6.17 (je 1H, AB-System,  $^4J = 2.8$  Hz, 2,4-H), 2.31 (3H, s,  $\text{C-CH}_3$ ). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2071.5$  (20), 2036.8 (100), 2002.1 (80), 1992.5 (50), 1952.0 (10) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ].

**7b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.90$  (1H, s, 3-H), 7.83–7.80 und 7.44–7.35 (2:3, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.46 und 5.31 (je 1H, je d,  $J = 1.5$  bzw. 0.4 Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 3.19 (2H, dd,  $J = 1.5$  und 0.4 Hz,  $-\text{CH}_2-$ , 5-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 203.8$  (s, C=O), 153.0 (CH, C-3); 143.7, 142.1, 131.0 (1:1:1, je s, C-2, -4, C- $i$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128.7, 128.3, 127.2 (2:2:1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 112.6 ( $=\text{CH}_2$ ), 40.8 ( $-\text{CH}_2-$ , C-5). — IR (KBr): 1680  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 170 (100) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 169 (80) [ $\text{M} - \text{H}$ ], 141 (40) [169 – CO], 127 (10), 115 (50) [141 –  $\text{C}_2\text{H}_2$ ], 102 (40).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$  (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.50 H 5.91

**4-Methylen-2,3-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (7a) durch Carbonylierung von 5a**: 526 mg (1.00 mmol) **5a** in 5 ml trockenem Methanol werden in einem Autoklav mit Kohlenmonoxid umgesetzt (80 at CO, 50°C, 60 h), die Lösung wird anschließend eingedampft (20°C/15 Torr), der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert mit Petrolether/Ether (10:1) nicht umgesetztes **5a** (150 mg, 28%) und anschließend **7a** [ $R_f = 0.4$  mit Petrolether/Ether (3:1), 160 mg, 65%, Schmp. 95°C]. Bezogen auf umgesetztes **5a** beträgt die Ausb. an **7a** über 90%. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38\text{--}7.20$  (10H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.41 (1H, dd,  $J = 1.3$  und 1.5 Hz,  $=\text{CHH}$ ), 5.33 (1H, dd,  $J = 1.6$  und 1.5 Hz,  $=\text{CHH}$ ), 3.33 (2H, dd,  $J = 1.6$  und 1.3 Hz, 5-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 202.6$  (s, C=O), 163.7 (s, C-3); 143.3, 141.1, 132.9 (je s, 2 C- $i$   $\text{C}_6\text{H}_5$ , C-2); 129.4, 128.7, 128.5, 128.3, 127.7 (2:2:2:2:2, je s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 112.8 ( $=\text{CH}_2$ ), 40.3 ( $-\text{CH}_2-$ , C-5). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1695$   $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 246 (100) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 245 (20) [ $\text{M} - \text{H}$ ], 217 (50) [245 – CO], 202 (45), 178 (20) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ], 176 (20) [217 –  $\text{C}_3\text{H}_3$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$  (246.3) Ber. C 87.78 H 5.73 Gef. C 87.21 H 5.74

**7b durch Carbonylierung von 5b**: 450 mg (1.00 mmol) **5b** in 5 ml trockenem Methanol werden in einem Autoklav mit Kohlenmonoxid umgesetzt (80 at CO, 50°C, 60 h). Die Lösung wird eingedampft (20°C/15 Torr), der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 15 × 2 cm). Mit Petrolether/Ether (10:1) eluiert man nicht umgesetztes **5b** (135 mg, 30%), anschließend mit Petrolether/Ether (3:1) **7b** [ $R_f = 0.5$  mit Petrolether/Ether (3:1), 115 mg, 66%]. Ausb. an **7b** (s. o.) bezogen auf umgesetztes **5b** ist über 90%.

$\mu\text{-}[(1,2,2\alpha\text{-}\eta^3\text{:}3,3\alpha,4\text{-}\eta^3)\text{-}3\text{-}(E)\text{benzyliden-2-methylen-1,4-butanediyl}]\text{-hexacarbonyldiisen [(E)-8b]}$ : In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt man 348 mg (1.00 mmol) **3a** (oder 376 mg, 1.00 mmol **2a**) und 232 mg (2.00 mmol) Phenylallen (**1b**) in 3 ml trockenem Benzol 2 d bei 35–40°C. Es wird eingedampft, in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 40 × 2 cm). Mit Petrolether eluiert man nicht umgesetztes **3a** (62 mg, 18%), anschließend eine rote Fraktion mit (E)-**8b** ( $R_f = 0.5$  in Petrolether, 205 mg, 47% bzw. 56% bezogen auf umgesetztes **3a**, Schmp. 107°C unter Zers., aus Petrolether bei –20°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.20\text{--}7.00$  (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.58 (1H, d,  $^4J = 2.2$  Hz,  $3\alpha\text{-H syn}$ ), 2.75 (1H, d,  $^2J = 2.5$  Hz, 4-H *anti*), 2.13 (1H,

$^4J = 2.2$  Hz,  $^2J = 2.5$ , 4-H *syn*), 1.80 (1H, dd,  $^4J = 4.2$  Hz,  $^2J = 2.4$ ,  $2\alpha\text{-H syn}$ ), 1.54 (1H, d,  $^2J = 2.4$  Hz,  $2\alpha\text{-H anti}$ ), 1.16 (1H, dd,  $^4J = 4.2$  Hz,  $^2J = 2.3$ , 1-H *syn*), 1.06 (1H, d,  $^2J = 2.3$  Hz, 1-H *anti*). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta = 215.2$ , 214.6, 212.7, 212.3, 210.6, 208.5 [je 1 C,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ]; 140.1 (C- $i$   $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128.3, 127.9, 126.3 (2:2:1,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 85.7 und 85.0 (C-2,3), 60.7 (CH, C-3 $\alpha$ ); 41.4, 39.5, 35.4 (je  $=\text{CH}_2$ , C-1,2 $\alpha$ ,4). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu} = 2063.8$  (70), 2060.0 (20), 2044.5 (20), 2029.1 (100), 2019.5 (20), 2015.6 (20), 1998.2 (80), 1977.0 (20) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 436 (4) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 408 (20), 380 (20), 352 (25), 324 (40), 296 (45), 268 (80), 212 (60), 172 (25), 156 (50) [Ligand], 141 (60), 134 (35), 115 (50), 112 (50), 91 (20), 77 (20), 56 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_6$  (436.0) Ber. C 49.59 H 2.77 Gef. C 49.70 H 2.81

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 463-49-0 / **1b**: 2327-99-3 / **2a**: 122624-29-7 / (E)-**2b**: 122624-33-3 / **3a**: 12300-81-1 / (E)-**3b**: 105335-16-8 / (Z)-**3b**: 122675-04-1 / **4a**: 501-65-5 / **4b**: 536-74-3 / **4c**: 627-41-8 / **5a**: 122624-30-0 / **5b**: 122624-34-4 / **5c**: 122624-38-8 / **6a**: 122624-31-1 / **6b**: 122624-35-5 / **7a**: 105122-40-5 / **7b**: 105122-38-1 / **8a**: 18662-05-0 / (E)-**8b**: 122624-36-6 / (E)-**8c**: 122675-05-2 / (E)-**8'c**: 122624-37-7 / **9**: 122624-32-2

41. Mitteilung: R. Aumann, J. Schröder, H. Heinen, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2a) Übersichtsartikel über Allene: H. Hopf, *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, S. 650–657, Wiley, New York 1980; H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1984. — 2b) Übersichtsartikel über Allenkomplexe: S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245; F. L. Bowden, R. Giles, *Coord. Chem. Rev.* **20** (1976) 81.
- 3) R. Aumann, H.-D. Melchers, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 17.
- 4) D. R. Arnold, A. H. Glick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 813.
- 5a) R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357. — 5b) R. Aumann, H.-D. Melchers, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 351. — 5c) 36. Mitteilung dieser Reihe: R. Aumann, B. Trentmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1977.
- 6) R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 23.
- 7a) B. M. Foxman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 221; P. Racanelli, G. Pantini, A. Immirzi, G. Allegra, L. Porri, *ibid.* **1965**, 361; N. Yasuoka, M. Morita, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **90** (1975) 111. — 7b) M. H. Chisholm, L. A. Rankel, W. I. Bailey, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1261. — 7c) W. Bailey, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. Murillo, L. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 802. — 7d) W. A. Herrmann, J. Weichmann, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *Angew. Chem.* **94** (1982) 545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 551; L. N. Lewis, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1246; *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1246. — 7e) C. G. Kreiter, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 35; M. Leyendecker, C. G. Kreiter, *ibid.* **260** (1984) C67. — 7f) Y. N. Al-Obaida, P. K. Baker, M. Green, N. D. White, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2321. — 7g) R. Ben-Shoshan, R. Pettit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 247; R. E. Davis, *ibid.* **1968**, 248.
- 8) R. Aumann, H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 105.
- 9) G. Dettlaf, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3019; P. Binger, B. Cetinkaya, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 63.
- 10) R. Aumann, *Angew. Chem.* **83** (1971) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 53; *Chem. Ber.* **108** (1975) 1974.
- 11) A. Nakamura, P.-J. Kim, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965) 7.
- 12) S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2248; **1971**, 154.

[224/89]

# Regio- und stereoselektive Photocycloadditionen aromatischer Aldehyde an Furan und 2,3-Dihydrofuran

Axel G. Griesbeck\* und Stefan Stadtmüller

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. Juli 1989

**Key Words:** Paterno-Büchi reaction / Stereoselectivity / 1,4-Diradicals

## Regio- and Stereoselective Photocycloaddition Reactions of Aromatic Aldehydes to Furan and 2,3-Dihydrofuran

The Paterno-Büchi reaction between benzaldehyde (**1a**), toluinaldehyde (**1b**), mesitylaldehyde (**1c**), and 2,4-di-*tert*-butyl-4-methylbenzaldehyde (**1d**) and the electron-rich alkenes furan and 2,3-dihydrofuran has been investigated. The reaction with furan leads exclusively to *exo*-6-aryl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-enes **2a** to **2d** in yields of 78% to 97% (**2a**, **2b**). In the photoreaction of **2a** and **2b** with 2,3-dihydrofuran, however, mixtures of *exo*- and *endo*-7-aryl-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptanes **3a** and **4a** (7:1) as well as **3b** and **4b** (15:1) could be isolated. The sterically more hindered aldehydes **1c** and **1d**

give rise to exclusive formation of the *endo* adducts **3c** and **3d**. Irradiation of **1d** in the presence of 2,3-dihydrofuran leads to the benzocyclobutenol **5** (Norrish-type II; up to 45%) as a side product. The regioselectivity observed in these reactions may be explained by comparing the stability of the possible 1,4-diradical intermediates. The observed stereoselectivity could be rationalized by the geometry of the triplet 1,4-diradicals during the ISC process and by the life times of the resulting singlet 1,4-diradicals.

Die Photocycloaddition<sup>1)</sup> von elektronisch angeregten Carbonylverbindungen an acyclische, elektronenreiche Alkene verläuft zumeist wenig regio- und stereoselektiv. Im Fall acyclischer Enolether werden die regioisomeren 2-Alkoxy- und 3-Alkoxyoxetane bestenfalls in einem Verhältnis von 1:4 gebildet<sup>2,3)</sup>, dies aber auch nur beim Einsatz monosubstituierter Olefine (Vinylalkylether). Bereits die Einführung einer Alkylgruppe in die  $\beta$ -Position des Enolethers bewirkt eine Umkehr der Regioselectivität<sup>4,5)</sup>, und im Falle eines  $\beta,\beta'$ -disubstituierten Enolethers entstehen die 2-Alkoxyoxetane und ihre 3-Alkoxyisomeren in einem Verhältnis von 7:3<sup>6)</sup>. Auch die Stereoselectivität dieser Reaktion ist in den meisten Fällen gering: Turro konnte zeigen, daß die Konfiguration eines acyclischen Enolethers bei der Reaktion mit elektronisch angeregtem Aceton im Singulett-Zustand zu ca. 20%, bei der Reaktion mit dem entsprechenden Triplett-Zustand vollständig verloren geht<sup>7)</sup>.

Geht man nun zu den analogen cyclischen Enolethern über, so ist ein dramatischer Einfluß sowohl auf die Regio- als auch die Stereoselectivität zu beobachten: 2,3-Dihydrofuran reagiert mit Aceton oder Acetaldehyd regioselectiv zum 3-Alkoxyoxetan, mit Acetaldehyd werden allerdings die diastereomeren *endo/exo*-Isomere annähernd zu gleichen Anteilen gebildet<sup>8)</sup>. Die Einführung einer zusätzlichen Doppelbindung in das Enolethersystem verändert nun erneut die Selectivität bei der Photocycloaddition: Furan konnte mit einer Reihe von aliphatischen und aromatischen Carbonylverbindungen hoch regio- und stereoselectiv umgesetzt werden<sup>9)</sup>. Es bilden sich dabei ausschließlich die 2-Alkoxyoxetane und beim Einsatz von Aldehyden als Carbonylkomponenten jeweils nur die *exo*-Diastereomeren. Diese Reaktion hat aufgrund ihrer guten Ausbeute- und Selectivitäts-

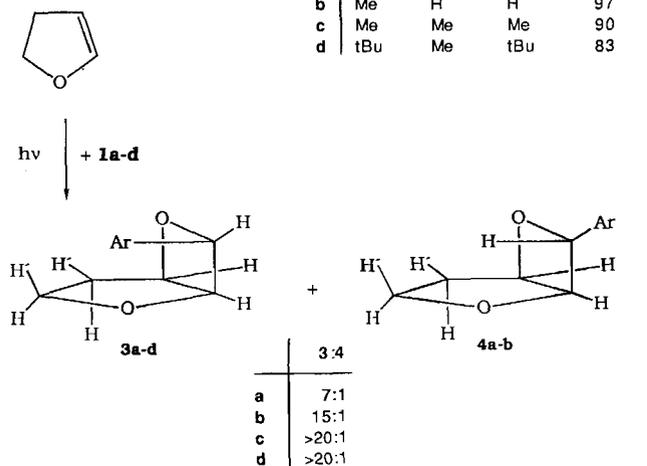
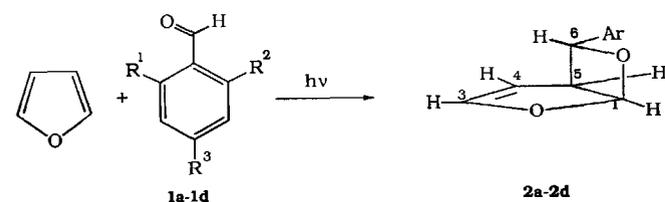
charakteristik bereits einige synthetische Anwendungen gefunden („Photo-Aldol-Reaktion“<sup>10)</sup>). Ebenfalls wurden mit diesem Reaktionstyp erste enantioselective Varianten entwickelt<sup>11)</sup>.

Wir haben nun die Möglichkeit untersucht, durch Einsatz substituierter aromatischer Aldehyde als Carbonylkomponenten Einfluß auf den regio- und stereochemischen Ablauf der Photocycloaddition mit cyclischen Enolethern zu nehmen. Dabei erschien uns wichtig, die Konstitution und insbesondere Konfiguration der gebildeten Photoaddukte (Oxetane) durch detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen (COSY, NOE) aufzuklären, besonders da die Zuordnung analoger Strukturen in der älteren Literatur oft nur über die Analyse von <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten oder über die Untersuchung der Einflüsse von Shiftreagenzien<sup>12)</sup> erfolgte, was besonders bei den hier auftretenden 2,6- und 2,7-Dioxabicycloheptangerüsten problematisch erschien.

## Photocycloadditionen an Furan

Eine Reihe von substituierten aromatischen Aldehyden **1a–d** wurde mit Furan unter Belichtung in einer Pyrex-Apparatur umgesetzt. Dabei wurde das Furan in allen Fällen als Lösungsmittel eingesetzt (Verhältnis Furan:Aldehyd = 100:1). Die gebildeten Photoaddukte **2a–d** konnten in guten Ausbeuten isoliert und destillativ gereinigt werden.

Die Ausbeuteverluste bei der Destillation (bis zu 15%) gehen in allen Fällen auf thermische Rückspaltung der Oxetane zu den Ausgangsverbindungen zurück, eine Reaktion, die auch quantitativ bei der Gasphasenthermolysse dieser Verbindungen (600°C/0.05 Torr) zu beobachten ist. Die Konstitution der Produkte **2a–d** ergibt sich eindeutig aus



den <sup>1</sup>H-NMR-Daten: so erscheint das Signal von 1-H stark tieffeldverschoben (Tab. 1) und wird von den Banden der olefinischen Protonen 3-H und 4-H flankiert. Analysiert man die Veränderung der chemischen Verschiebung von 5-H und 6-H beim Übergang von **2a** zu **2d**, so wird ein zunehmend tieffeldverschobender Einfluß des Arylsubstituenten deutlich [ $\Delta\delta$  5-H(**2a–d**) =  $-0.50$  ppm;  $\Delta\delta$  6-H(**2a–d**) =  $-0.96$  ppm]. Dies deutet bereits stark auf die *exo*-Stellung des Arylsubstituenten hin.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Kopplungskonstanten der 2,7-Dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-ene **2a–d** in CDCl<sub>3</sub>

Nr.	1-H dd <sup>a)</sup>	3-H ddd <sup>b)</sup>	4-H dd <sup>c)</sup>	5-H ddd <sup>d)</sup>	6-H d
<b>2a</b>	6.55	6.72	5.48	3.66	5.58
<b>2b</b>	6.42	6.70	5.47	3.55	5.69
<b>2c</b>	6.42	6.72	5.44	3.76	5.99
<b>2d</b>	6.69	6.74	5.37	4.16	6.54

Arylsubstituenten, **2a**: 7.50 (m, 5H); **2b**: 2.15 (s, CH<sub>3</sub>), 7.12–7.69 (m, 4H); **2c**: 2.26 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, CH<sub>3</sub>), 7.73 (s, 2H); **2d**: 1.31, 1.40 [jeweils s, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.88 (s, CH<sub>3</sub>), 7.11, 7.32 (jeweils d,  $J = 2.1$  Hz). – Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J_{1,3} = 0.7$  bis 1.1 Hz,  $J_{1,5} = 3.7$  bis 4.7 Hz; <sup>b)</sup>  $J_{3,4} = 2.9 \pm 0.1$  Hz,  $J_{3,5} = 1.0 \pm 0.1$  Hz; <sup>c)</sup>  $J_{4,5} = 3.2$  bis 4.9 Hz; <sup>d)</sup>  $J_{5,6} = 1.0 \pm 0.1$  Hz.

NOE-Experimente<sup>13)</sup> untermauern diese Strukturzuordnung: Sättigung des Brückenkopfprotons 1-H von **2a** führt zur Verstärkung der Intensität des 5-H Signals von 7.3% (vice versa von 7.0%) und der Bande der Phenylprotonen um 1.5%. NOE-Einflüsse auf 6-H am Oxetanring konnten dagegen bei diesen Einstrahlungen nicht beobachtet werden.

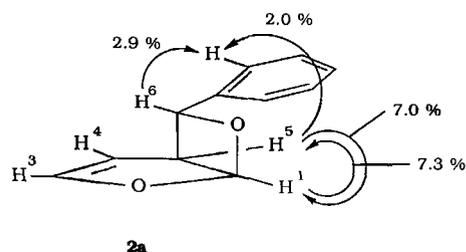


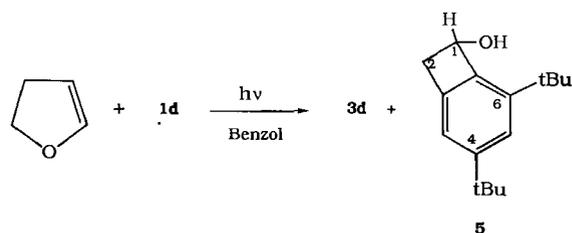
Abb. 1. NOE-Effekte bei Verbindung **2a**

Sättigung des Brückenwasserstoffatoms 6-H führte zu einem kleinen, aber signifikanten Effekt (+3.6%) bei 4-H.

### Photocycloadditionen an 2,3-Dihydrofuran

Die Aldehyde **1a–d** wurden mit einem fünffachen Überschuß an 2,3-Dihydrofuran in Benzol zwischen 12 und 24 Stunden in einer Pyrex-Apparatur belichtet. Die dabei gebildeten Photoaddukte konnten destillativ ohne größere Ausbeuteverluste (im Gegensatz zu **2a–d**) gereinigt werden. Bei der Umsetzung mit **1a** und **1b** bilden sich jeweils Gemische aus zwei isomeren Oxetanen **3a** und **4a** bzw. **3b** und **4b**. Durch Zugabe eines NMR-Standards zur Belichtungslösung konnten die Isomerenverhältnisse im Rohprodukt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Während sich das Nebenisomere **4a** noch mit 12% bildete, konnten von **4b** nur noch  $5 \pm 1\%$  nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung der sterisch stärker gehinderten Aldehyde **1c** und **1d** bilden sich ausschließlich die Oxetane **3c** und **3d**. Die Belichtung des Aldehyds **1d** liefert zusätzlich zum Paterno-Büchi-Addukt das Norrish-Typ-II-Produkt Benzocyclobutenol **5**. Je nach Konzentration an 2,3-Dihydrofuran entsteht dieses Produkt bis zu 45%. Führt man die Belichtung von **1d** ohne Reaktionspartner in Benzol aus, so kann **5** als alleiniges Photoprodukt in über 80% Ausbeute isoliert werden.



Die ausschließliche Abstraktion eines Wasserstoffatoms von der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe ist dabei bemerkenswert: so ist von der Photolyse des 2,6-di-*tert*-Butylacetophenons bekannt, daß auch eine effektive H-Abstraktion von einer *tert*-Butylgruppe unter Bildung eines Benzocyclopentenols ( $\delta$ -Norrish-Typ-II-Produkt) ablaufen kann<sup>14)</sup>.

Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Produkte **3a** und **4a** wurde mit Hilfe von 2D-COSY durchgeführt und bewies die 3-Alkoxyoxetan-Struktur für alle Produkte **3** und **4**. Die <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebungen und Kopplungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die diastereomeren Benzaldehydaddukte **3a** und **4a** konnten säulenchromatographisch voneinander getrennt

werden. Die NOE-Effekte, die in Abb. 2 und Abb. 3 zusammengestellt sind, weisen dem Hauptprodukt **3a** die *endo*-Konfiguration, dem Nebenprodukt **4a** die *exo*-Konfiguration zu.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Kopplungskonstanten der 2,6-Dioxabicyclo[3.2.0]heptane **3a–d** und **4a** in  $\text{CDCl}_3$

Nr.	1-H dd <sup>a)</sup>	3-H dd <sup>b)</sup>	3'-H ddd <sup>c)</sup>	4-H dddd <sup>d)</sup>	4'-H dd	5-H dd	7-H d
<b>3a</b>	5.05	3.97	3.73	1.64	2.12	5.51	5.80
<b>4a<sup>e)</sup></b>	4.64	4.37 <sup>o)</sup>	4.38 <sup>o)</sup>	1.77	2.24	5.50	5.41
<b>3b</b>	5.11	3.95	3.74	1.66	2.16	5.54	5.80
<b>3c</b>	5.18	4.02	3.73	1.64	2.15	5.43	6.05
<b>3d</b>	5.25	3.88	3.38	1.62	2.12	5.35	6.10

Arylsubstituenten, **3a**: 7.2–7.4 (m, 5H); **4a**: 7.2–7.5 (m, 5H); **3b**: 2.19 (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.1–7.3 (m, 4H); **3c**: 2.23 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.76 (s, 2H); **3d**: 1.30, 1.42 [jeweils s, 2  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.26 (s,  $\text{CH}_3$ ), 6.69, (7.37 (jeweils d,  $J = 1.9$  Hz). – Kopplungskonstanten <sup>a)</sup>  $J_{1,5} = 4.1 \pm 0.2$  Hz,  $J_{1,7} = 4.4 \pm 0.2$  Hz; <sup>b)</sup>  $J_{3,3'} = 8.6 \pm 0.1$  Hz (Ausnahme bei **2b**: 9.2 Hz),  $J_{3,4} = 8.3 \pm 0.2$  Hz; <sup>c)</sup>  $J_{3,4} = 11.4 \pm 0.2$  Hz (Ausnahme bei **2b**: 10.0 Hz),  $J_{3,4'} = 5.3 \pm 0.2$  Hz; <sup>d)</sup>  $J_{4,4'} = 13.5 \pm 0.2$  Hz (Ausnahme bei **2b**: 16.2 Hz),  $J_{4,5} = 4.1 \pm 0.1$  Hz; <sup>e)</sup>  $J_{1,5} = 4.0$  Hz,  $J_{1,7} = 2.4$  Hz,  $J_{3,4} = 8.8$  Hz,  $J_{3,4'} = 10.8$  Hz,  $J_{4,4'} = 13.7$  Hz,  $J_{4,5} = 4.2$  Hz,  $J_{3,3'}$  und  $J_{3,4'}$  sind nicht zu bestimmen. – <sup>o)</sup> Diese Zuordnung ist vertauschbar.

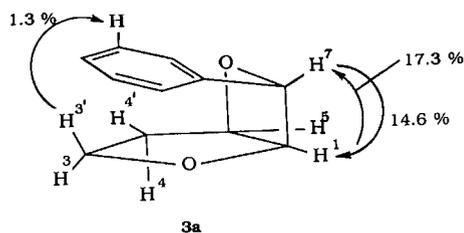


Abb. 2. NOE-Effekte bei Verbindung **3a**

**3a**: Es treten gegenseitige Verstärkungen der Signale der am Oxetanring lokalisierten Wasserstoffatome auf (siehe Abb. 3), daneben ist ein NOE vom pseudo-axial stehenden Tetrahydrofuran-Wasserstoffatom 3- $\text{H}_{\text{syn}}$  auf die aromatischen Protonen von 1.3% zu beobachten. NOE-Untersuchungen wurden mit analogen Ergebnissen auch am Mesitylderivat **3c** durchgeführt.

**4a**: Bei Sättigung der Methylenwasserstoffatome 3-H des Tetrahydrofuranteils von **4a** tritt ein Anstieg der Intensität des 7-H-Signals von 7.2% auf (und vice versa von 2.1%), außerdem zeigt die Bande der *o*-Phenylwasserstoffatome eine Verstärkung (9.8%) bei Sättigung des Brückenkopfprotons 1-H. Der Einfluß des Phenylsubstituenten auf die chemische Verschiebung von 3- $\text{H}_{\text{syn}}$  ist ebenfalls ein charakteristisches Indiz für seine *endo*-Stellung. So erfährt das Signal dieses Wasserstoffatoms beim Übergang von **3c** auf **3d** einen Hochfeldshift von +0.35 ppm. Die eingeschränkte Rotationsfähigkeit des doppelt *tert*-Butyl-substituierten Arylrestes und die daraus folgende Verstärkung des Anisotropieeffektes auf 3- $\text{H}_{\text{syn}}$  können hier zur Erklärung herangezogen werden. Diese Wechselwirkung fehlt beim *exo*-Isomeren **4a** vollständig, deshalb erscheint das 3- $\text{H}_{\text{syn}}$ -Signal (3'-H) in dieser Verbindung um –0.65 ppm tieffeldverschoben.

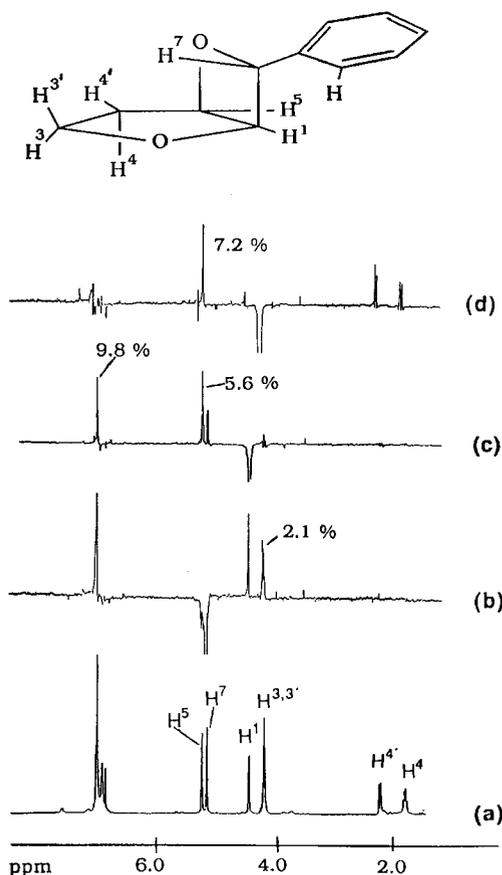


Abb. 3. NOE-Effekte bei Verbindung **4a**  
(a) Übersichtsspektrum von **4a**. – NOE-Differenzspektren:  
(b) bei Sättigung des 7-H-Signals; (c) bei Sättigung des 1-H-Signals;  
(d) bei Sättigung des 3,3'-H-Signals

Insgesamt weisen die NOE-Daten den bei der Reaktion mit Dihydrofuran gebildeten Hauptprodukten eindeutig die *endo*-Konfiguration zu. Die Nebenprodukte mit *exo*-Konfiguration treten bei der Umsetzung sterisch gehinderter, aromatischer Aldehyde in nicht mehr nachweisbarem Maße auf. Die regiospezifische Photoaddition zwischen den Aldehyden **1a–d** an Furan verläuft dagegen in allen Fällen hoch *exo*-diastereoselektiv.

## Diskussion

Bei der Photocycloaddition der aromatischen Aldehyde **1a–d** ist die reaktive Spezies zweifellos das ( $n\pi^*$ )-angeregte Carbonyl-Triplett<sup>15</sup>. Folgt man der Argumentation von Turro<sup>7</sup>, so wird im ersten Schritt (möglicherweise nach Bildung eines Exciplexes<sup>16</sup>) ein Triplett-1,4-Diradikal gebildet, das nach Intersystem-Crossing (ISC) in das Singulett-1,4-Diradikal übergeht. Bei der Photoaddition von Benzophenon an 1,4-Dioxen ist ein Triplett-1,4-Diradikal spektroskopisch nachgewiesen worden ( $\tau = 1.6$  ns<sup>17</sup>), bei analogen Reaktionen mit Benzochinon wurden die entsprechenden Diradikale mit Triplett-Sauerstoff abgefangen<sup>18</sup>. Aus dem Singulett-Diradikal findet nun momentan der Ringschluß zum Oxetan oder der Zerfall in die Startverbindungen statt.

Die hohe Regioselektivität der hier beschriebenen Reaktionen an Furan (Bildung der 2-Alkoxyoxetane) und 2,3-Dihydrofuran (Bildung der 3-Alkoxyoxetane) ergibt sich zwanglos aus der Betrachtung der Diradikalstabilitäten<sup>19</sup>. Die geometrische Anordnung der Radikalzentren beim Intersystem-Crossing sollte sich in der Stereochemie der gebildeten Produkte widerspiegeln. Versucht man, die ausschließliche Bildung der *exo*-Produkte bei der Photocycloaddition mit Furan nur über sterische Argumente<sup>20</sup> zu erklären, so erscheint die bevorzugte Bildung der *endo*-Produkte **3a–d** bei der Reaktion mit 2,3-Dihydrofuran kaum deutbar. Berücksichtigt man allerdings die von Salem und Rowland<sup>21</sup> aufgestellten Regeln für die günstigste räumliche Anordnung der Radikalzentren beim ISC-Prozess, so kommt man zu einem konsistenten Ergebnis. Eine orthogonale Anordnung der *p*-Orbitale an den Diradikaltermini ist für eine effektive Spin-Bahn-Kopplung (SOC) notwendig, und nur für diese Anordnung ist die ISC-Rate groß. Das Triplett-1,4-Diradikal lebt sicherlich lange genug, um eine Reihe interner Rotationen auszuführen. Die Annäherung der Radikalzentren unter Bildung des für das ISC günstigen Konformers **A** ist aber davon unabhängig.

Nach Spinumkehr wird nun die zweite Oxetanbindung so schnell gebildet, daß der Arylsubstituent, der in der Konformation **A** sterisch günstig steht, die *endo*-Position ein-

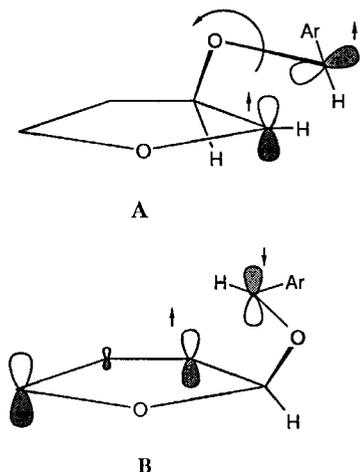


Abb. 4. Diradikal-Zwischenstufen bei der Photoaddition an Furan und 2,3-Dihydrofuran

nimmt. In Konkurrenz dazu kann auch das *exo*-Isomer aus dem entsprechenden ungünstigeren 1,4-Diradikalkonformer gebildet werden. Der Energieunterschied zwischen diesen zwei Konformationen nimmt mit zunehmender Größe des Arylsubstituenten immer mehr zu, und bereits bei Ar = Mesityl wird das *exo*-Isomer nicht mehr gebildet. Für die hohe Stereoselektivität bei der Photocycloaddition der Aldehyde **1a–d** an Furan scheint dagegen die Tatsache entscheidend zu sein, daß das gebildete 1,4-Diradikal auch im Singulett-Zustand (**B**, Abb. 4) hoch stabilisiert ist (von einem „non-Kekulé“-Singulett-Diradikal mit doppelter Allyloxy-Stabilisierung wird eine Lebensdauer von 3–4  $\mu\text{sec}$ <sup>22</sup>) berichtet), und eine genügend hohe Lebensdauer besitzt, um die thermodynamisch günstigen *exo*-Produkte **2a–d** zu bilden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Liebig-Stipendium für A. G. G.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Projekt Gr 881/2-1) und dem *Universitätsbund Würzburg* für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. D. Scheutzw, Herrn B. Will und Herrn H. Busse danken wir für die Durchführung der NOE- und 2D-COSY-Messungen.

## Experimenteller Teil

*IR-Spektren*: Spektrometer 1420 der Fa. Perkin-Elmer. — *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*: WM 400 und AC 200 der Fa. Bruker. — *<sup>13</sup>C-NMR-Spektren*: AC 200 der Fa. Bruker. — *Massenspektren*: CH-7 der Firma Varian. — *Blitzchromatographie*: (50 × 5)-cm-Glassäulen mit Kieselgel 32–63  $\mu\text{m}$  (Fa. Woelm), UV-Detektor 87.00 der Fa. Knauer (254 nm). — *Radialchromatographie*: Chromatotron der Fa. Harrison Research mit Kieselgel 60 PF 254 der Fa. Merck. — *Dünnschichtchromatographie*: Fertigfolien Poligram SIL/G/UV 254 der Fa. Macherey und Nagel. — *Verbrennungsanalysen* wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. — *Schmelzpunkte* wurden mit einem SMP-20-Apparat der Fa. Büchi bestimmt. — *Furan*, 2,3-Dihydrofuran und *Benzol* (p. a. puriss.) wurden von der Fa. Fluka bezogen. Alle Photoreaktionen wurden in Gegenwart von festem Kaliumcarbonat durchgeführt. Die Aldehyde **1a–c** wurden ebenfalls von der Fa. Fluka bezogen und vor der Reaktion unter Stickstoff destilliert. 2,4-di-*tert*-Butyl-6-methylbenzaldehyd (**1d**) wurde nach einer Vorschrift von Beets et al.<sup>23</sup> dargestellt. — *Bestrahlungen* wurden in Pyrex-Apparaturen der Fa. Normag mit Hg-Hochdrucklampen (150 Watt) der Fa. Heraeus durchgeführt.

*Bestrahlungen der Aldehyde 1a–d mit Furan*: Die Aldehyde **1a–d** wurden in 80 ml Furan gelöst und bei 6–8 °C unter Stickstoff bis zum vollständigen Umsatz des Aldehydes (DC-<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle) bestrahlt. Anschließend wurde das überschüssige Furan im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt kristallisiert oder destilliert.

*exo*-6-Phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (**2a**): 3.00 g (28.3 mmol) **1a** wurden in Furan 20 h bestrahlt. Bei der Destillation des Rohproduktes (4.3 g, 88%) kristallisierte **2a** als farbloser Feststoff in der Vorlage aus, 3.7 g (78%), Sdp. 71–73 °C/0.05 Torr, Schmp. 44–46 °C (Lit.<sup>9c</sup>) 49–50 °C). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960  $\text{cm}^{-1}$ , 1670, 1600, 1080, 955, 920. — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52.6 (d, C-5), 92.8 (d, C-6), 104.3 (d, C-1), 108.3 (d, C-4), 125.4, 128.7, 128.2 (jeweils d, arom. C), 141.2 (s, Ph-C), 148.5 (d, C-3).

*exo*-6-(2-Methylphenyl)-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (**2b**): 0.94 g (7.80 mmol) **1b** wurden in Furan 15 h bestrahlt; Ausb. 1.43 g (97%) klare, analysenreine Flüssigkeit. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2985  $\text{cm}^{-1}$ , 1601, 1485, 1455, 1130, 1050, 945, 900. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 188 (1.2) [M<sup>+</sup>], 120 (73), 91 (100). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.4 (q, CH<sub>3</sub>), 51.7 (d, C-5), 90.5 (d, C-6), 103.98 (d, C-1), 107.9 (d, C-4), 123.6, 126.2, 127.6, 130.1 (jeweils d, arom. C), 133.4, 139.4 (jeweils s, arom. C), 148.8 (d, C-3).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 76.58 H 6.45

*exo*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (**2c**): 545 mg (3.68 mmol) **1c** wurden in Furan 6 h bestrahlt; Ausb. 713 mg (90%) farblose Kristalle; Schmp. 59–60 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 1602, 1135, 1050, 960, 940. — MS (70 eV): *m/z* = 216 (51) [M<sup>+</sup>], 159 (48), 147 (100), 129 (38), 68 (23). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.5 (q, 2 CH<sub>3</sub>), 20.7 (q, CH<sub>3</sub>), 51.94 (d, C-5), 93.2 (d, C-6), 104.3 (d, C-1), 108.2 (d, C-4), 129.4 (s, arom. C), 130.3 (d, arom. C), 134.9 (s, arom. C), 136.9 (s, arom. C), 148.96 (d, C-3).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (216.2) Ber. C 77.70 H 7.45 Gef. C 77.52 H 7.74

*exo-6-(4,6-Di-tert-butyl-2-methylphenyl)-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (2d)*: 1.12 g **1d** (12.9 mmol) wurden in Furan 24 h bestrahlt; Ausb. 1.20 g (83%). Das farblose Öl wurde in Ethanol/Diethylether (1:1) umkristallisiert; farblose Plättchen, Schmp. 107–108°C. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 1600, 1475, 1360, 1130, 972. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 300 (0.3) [M<sup>+</sup>], 217 (22), 189 (29), 145 (12), 57 (100). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.3 (q, CH<sub>3</sub>), 31.2 (q, *tert*-Butyl), 33.0 (q, *tert*-Butyl), 34.6 (s, *tert*-Butyl), 35.6 (s, *tert*-Butyl), 50.2 (d, C-5), 92.7 (d, C-6), 104.4 (d, C-1), 109.3 (d, C-4), 121.4, 128.1 (jeweils d, arom. C), 131.8, 138.3, 149.1 (jeweils s, arom. C), 149.3 (d, C-3), 150.7 (s, Ph-C).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (300.4) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.74 H 9.85

**Bestrahlungen der Aldehyde 1a–d mit 2,3-Dihydrofuran**: Die Aldehyde **1a–d** wurden zusammen mit 2,3-Dihydrofuran in Benzol gelöst und bei 6–8°C unter Stickstoff bestrahlt. Anschließend wurde überschüssiges 2,3-Dihydrofuran und das Lösungsmittel abdestilliert.

*endo- und exo-7-Phenyl-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (3a, 4a)*: 4.62 g (43.6 mmol) **1a** und 9.54 g (136.1 mmol) Dihydrofuran wurden in 75 ml Benzol 11 h bestrahlt. Das Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum destilliert: 3.87 g (50%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 73–75°C/0.05 Torr, **3a:4a** = 88:12 (<sup>1</sup>H-NMR, Standard CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — Das Produktgemisch (500 mg) wurde an Kieselgel mit Petrolether (30–50°C)/Essigester (5:1) chromatographiert. Dabei wurden aus Fraktion 4 55 mg (11%) **4a** und aus Fraktion 5 363 mg (71%) **3a** erhalten. Die Fraktionen 1–3 und 6 enthielten nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte.

*endo-7-Phenyl-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (3a)*: <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 32.9 (t, C-4), 69.0 (t, C-3), 79.7 (d, C-1), 85.2 (d, C-5), 85.3 (d, C-7), 124.6, 127.0, 127.8 (jeweils d, arom. C), 137.6 (s, *ipso*-C).

*exo-7-Phenyl-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (4a)*: <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.5 (t, C-4), 67.6 (t, C-3), 83.9 (d, C-1), 85.5 (d, C-5), 88.3 (d, C-7), 125.0, 127.8, 128.7 (jeweils d, arom. C), 140.3 (s, *ipso*-C). — IR (Film, *exo/endo*-Gemisch):  $\tilde{\nu}$  = 2975 cm<sup>-1</sup>, 1605, 1449, 1103, 985, 966, 915. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 (6.6), 134 (25), 105 (100), 91 (58), 70 (61).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (126.1) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.56 H 6.93

*endo-7-(2-Methylphenyl)-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (3b)*: 3.00 g (25 mmol) **1b** und 23.3 g (332.5 mmol) Dihydrofuran wurden in 75 ml Benzol gelöst und 16 h bestrahlt; Ausb. 4.44 g (94%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 92–94°C/0.05 Torr, **3b:4b** = 94:6 (<sup>1</sup>H-NMR, Standard: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2985 cm<sup>-1</sup>, 1605, 1100, 985, 960. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 (6.6) [M<sup>+</sup>], 134 (25), 105 (100), 91 (58), 70 (60). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.7 (q, CH<sub>3</sub>), 33.1 (t, C-4), 69.1 (t, C-3), 79.3 (d, C-1), 85.3 (d, C-5), 85.3 (d, C-7), 124.5 (d, Ph-C), 125.6 (d, arom. C), 127.1 (d, arom. C), 129.7 (d, arom. C), 127.5 (s, arom. C), 135.99 (s, arom. C).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.2) Ber. C 75.76 H 7.41 Gef. C 75.88 H 7.32

*endo-7-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (3c)*: Ein Gemisch aus 1.06 g (7.15 mmol) **1c** und 18.6 g (265.3 mmol) Dihydrofuran in 60 ml Benzol wurden 8.5 h bestrahlt; 1.51 g (97%) farbloser Feststoff, Schmp. 92–94°C. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 1610, 980, 955. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 218 (5.3) [M<sup>+</sup>], 162 (20), 133 (100), 90 (21), 28 (51). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.4 (q, CH<sub>3</sub>), 20.6 (q, CH<sub>3</sub>), 33.2 (t, C-4), 68.6 (t, C-3), 80.3 (d, C-1), 84.9 (d, C-5), 88.2 (d, C-7), 129.9 (d, arom. C), 130.1 (s, arom. C), 134.8 (s, arom. C), 135.9 (s, arom. C).

*endo-7-(4,6-Di-tert-butyl-2-methyl)-2,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (3d)*: 0.49 g (2.10 mmol) **1d** und 9.30 g (132.5 mmol) Dihydro-

furan wurden in 75 ml Benzol 24 h bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung verblieben 0.60 g Rohprodukt. Davon wurden 326 mg radialchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether (30–70°C)/Essigester (40:1) aufgetrennt. Dabei wurden neben nicht umgesetzten **1d** 97 mg (28%) **3d** und 129 mg (49%) **5** isoliert.

**3d**: IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2860, 1600, 1475, 1160, 1095, 980. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 302 (0.8) [M<sup>+</sup>], 217 (55), 161 (17), 145 (20), 57 (100). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.7 (q, CH<sub>3</sub>), 31.3 (q, *tert*-Butyl), 31.9 (q, *tert*-Butyl), 32.9 (t, C-2), 34.4, 36.98 (2 s, *tert*-Butyl), 68.1 (t, C-3), 80.99 (d, C-1), 82.7 (d, C-5), 86.1 (d, C-7), 125.0 (d, arom. C), 131.6 (s, arom. C), 134.4 (s, arom. C), 147.99 (s, arom. C).

*4,6-Di-tert-butylbenzocyclobuten-1-ol (5)*. — **Belichtung von 1d ohne Reaktionspartner**: 0.66 g (2.85 mmol) **1d** wurde 24 h in 75 ml Benzol bei 6°C unter Stickstoff belichtet. Das Rohprodukt (nach <sup>1</sup>H-NMR aus 75% **5** und 25 nicht umgesetztem **1d** bestehend) wurde durch Radialchromatographie an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether (30–50°C)/Essigester (40:1) aufgetrennt. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3370 cm<sup>-1</sup>, 2980, 1600, 1475, 1360, 1100, 1045. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 232 (10) [M<sup>+</sup>], 175 (19), 57 (100), 19 (21). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.31 (s, 9H, *tert*-Butyl), 1.37 (s, 9H, *tert*-Butyl), 2.94 (dd, 1H,  $J_{1,2} = 14.1$  Hz,  $J_{1,2'} = 1.8$  Hz, 2'-H), 3.55 (dd, 1H,  $J_{1,2} = 4.5$  Hz,  $J_{2,2'} = 14.1$  Hz, 2-H), 4.64 (s, 1H, OH), 5.27 (dd, 1H,  $J_{1,2} = 4.5$  Hz,  $J_{1,2'} = 1.8$  Hz, 1-H), 7.03 (s, 1H, Ph-H), 7.25 (s, 1H, Ph-H). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.3 (q, *tert*-Butyl), 31.7 (q, *tert*-Butyl), 34.9 (s, *tert*-Butyl), 35.5 (s, *tert*-Butyl), 41.7 (t), 72.7 (d), 117.6 (d, arom. C), 121.2 (d, arom. C), 141.6, 141.9, 147.3, 153.1 (jeweils s, Ph-C).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O (232.2) Ber. C 82.69 H 10.34 Gef. C 82.43 H 10.44

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 100-52-7 / **1b**: 529-20-4 / **1c**: 487-68-3 / **1d**: 16358-84-2 / **2a**: 117305-67-6 / **2b**: 123542-55-2 / **2c**: 123542-56-3 / **2d**: 123542-57-4 / **3a**: 123620-26-8 / **3b**: 123542-59-6 / **3c**: 123542-60-9 / **3d**: 123542-58-5 / **4a**: 123620-27-9 / **4b**: 123620-28-0 / **5**: 123542-61-0 / Furan: 110-00-9 / 2,3-Dihydrofuran: 1191-99-7

- Übersichtsartikel: <sup>1a)</sup> D. R. Arnold, *Adv. Photochem.* **6** (1968) 301. — <sup>1b)</sup> G. Jones II, *Org. Photochem.* **5** (1981) 1. — <sup>1c)</sup> H. A. J. Carless in *Synthetic Organic Photochemistry* (W. M. Horspool, Ed.), Plenum Press, New York, London 1985.
- S. H. Schroeter, C. M. Orlando, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1181.
- K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 849.
- N. J. Turro, P. A. Wriede, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6863.
- N. J. Turro, P. A. Wriede, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 320.
- S. H. Schroeter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 12.
- N. J. Turro, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 679.
- H. A. J. Carless, D. J. Haywood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1067.
- <sup>9a)</sup> Erste Arbeiten: G. O. Schenck, W. Hartmann, R. Steinmetz, *Chem. Ber.* **96** (1963) 498. — <sup>9b)</sup> S. Toki, K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 760. — <sup>9c)</sup> K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 1806.
- <sup>10a)</sup> S. L. Schreiber, *Science* **227** (1985) 857. — <sup>10b)</sup> S. L. Schreiber, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7200. — <sup>10c)</sup> S. L. Schreiber, A. H. Hoveyda, H.-J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 660. — <sup>10d)</sup> S. L. Schreiber, K. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6723. — <sup>10e)</sup> S. L. Schreiber, K. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4186.
- <sup>11a)</sup> S. Jorosz, A. Zamojski, *Tetrahedron* **38** (1982) 1453. — <sup>11b)</sup> S. L. Schreiber, K. Satake, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2575. — <sup>11c)</sup> M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, R. Vaßen, *Chem. Ber.* **121** (1988) 971. — <sup>11d)</sup> R. Pelzer, P. Jütten, H.-D. Scharf, *Chem. Ber.* **122** (1989) 487.
- F. B. Whipple, G. R. Evanega, *Tetrahedron* **24** (1968) 1299.
- Differenztechnik: J. K. M. Sanders, J. D. Mersh, *Progr. NMR Spectroscopy* **15** (1982) 353.
- S. R. Ditto, R. J. Card, P. D. Davis, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 894.

- <sup>15)</sup> N. C. Yang, R. Loeschen, D. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5465.
- <sup>16)</sup> L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *J. Photochem.* **39** (1987) 13.
- <sup>17)</sup> S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6255.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> R. M. Wilson, S. W. Wunderly, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7350. — <sup>18b)</sup> W. Adam, U. Kliem, V. Lucchini, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2953. — <sup>18c)</sup> W. Adam, U. Kliem, T. Mosandl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4986. — <sup>18d)</sup> W. Adam, U. Kliem, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering, *J. Prakt. Chem.* **330** (1988) 391.
- <sup>19)</sup> R. Meji, A. Oskam, D. J. Stufkens, *J. Mol. Struct.* **51** (1979) 37.
- <sup>20)</sup> A. Feigenbaum, J.-P. Pétc, A.-L. Poquet-Dhimane, *Heterocycles* **27** (1988) 125.
- <sup>21)</sup> L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **84** (1972) 86.
- <sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> K. J. Stone, M. M. Greenberg, J. L. Goodman, K. S. Peters, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8088. — <sup>22b)</sup> K. W. Zilm, R. A. Merrill, M. M. Greenberg, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1567. — <sup>22c)</sup> J. C. Scaiano, V. Wintgens, A. Bedell, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4050.
- <sup>23)</sup> M. G. J. Beets, W. Meerburg, H. van Essen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **78** (1959) 581.

[225/89]

# Zur Stereoselektivität der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von 1,7,9-Decatrien-3-onen zu Octalonderivaten

Ruth Zschiesche<sup>1)a</sup>, Barbara Frey<sup>2)a</sup>, Erich Grimm<sup>3)b</sup> und Hans-Ulrich Reißig<sup>\*a</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt<sup>a</sup>,  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>b</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. Juli 1989

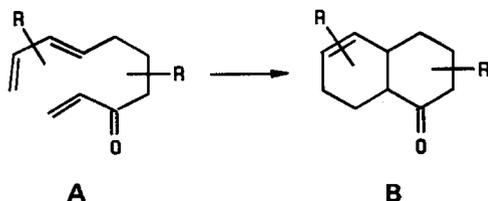
**Key Words:** Diels-Alder reaction, intramolecular / 1,7,9-Decatrien-3-ones / Octalone derivatives / Siloxycyclopropanes

## Stereoselectivity of Intramolecular Diels-Alder Reactions of 1,7,9-Decatrien-3-ones to Octalone Derivatives

2-Alkenyl-substituted 2-siloxycyclopropanes **1** and **2** serve as protected enone equivalents and are converted into key building blocks **5–8** in excellent yields. After desilylation and ring cleavage these compounds provide 1,7,9-decatrien-3-ones **9–12**, which undergo smooth intramolecular Diels-Alder reaction at room temperature or approximately 100°C. The resulting octalone derivatives **13–16** are formed with exclusive or preferred *cis* connection of the rings. The relative configurations of the cycloadducts are secured by equilibration experiments and NMR spectroscopy (selective proton decouplings). For **11** → **15** and **12** → **16** the *cis* selectivity can

remarkably be enhanced by trifluoroacetic acid catalysis. This high *noninduced diastereoselectivity* is caused by the *endo* approach of the reactive molecular sites, whereas the configuration of the third stereogenic centre (C-2) is determined by the folding of the linking carbon chain. *Preference of a boat conformation* with equatorial ester group *endo-B<sub>eq</sub>* may be assumed and appears to be general for intramolecular cycloadditions of such trienones. This effect as well as the influence of further substituents at the diene or dienophile portion on stereoselectivity and the reactions of other model compounds are discussed.

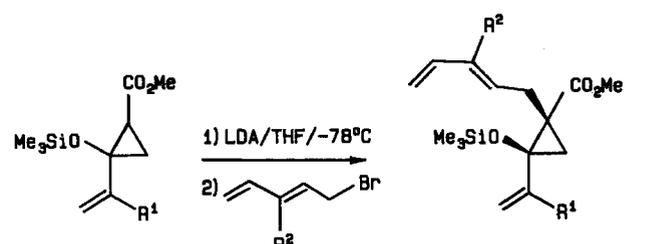
Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen erfreuen sich großer Beliebtheit beim stereoselektiven Aufbau polycyclischer Verbindungen<sup>4,5)</sup> und werden vor allem für Naturstoffsynthesen in beeindruckender Weise genutzt<sup>6)</sup>. Die meisten Untersuchungen mit 1,7,9-Decatrien-3-onen **A**, die elektronisch und sterisch bestens für die Synthese von Octalonderivaten **B** geeignet sind, wurden Zielmolekül-orientiert durchgeführt<sup>7)</sup>. Systematische Untersuchungen über den Substituenteneinfluß an Dien-, Dienophil- und Verbindungseinheit auf die Geschwindigkeit der Cycloaddition sowie die Stereoselektivität sind dagegen selten. Wir berichten hier über einen einfachen und sehr flexiblen Zugang zu solchen Decatrienonen und deren intramolekulare Reaktionen<sup>8)</sup>.



### Synthese der Ausgangsmaterialien

Schlüsselbausteine für die Synthese der Trienone **9–12** sind die alkenylsubstituierten 2-Siloxycyclopropan-carbonsäureester **1**<sup>9)</sup> und **2**<sup>10)</sup> sowie die beiden Pentadienylbromide **3**<sup>11)</sup> und **4**<sup>12)</sup>. Alle Verbindungen lassen sich aus gängigen Grundchemikalien auch in größeren Mengen herstellen. Deprotonierung der Cyclopropan-carbonsäureester mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Abfangen der resultierenden Esterenolate<sup>13)</sup> mit den Alkylierungsmitteln liefern die

tetrasubstituierten Cyclopropanderivate **5–8** in sehr guten Ausbeuten.



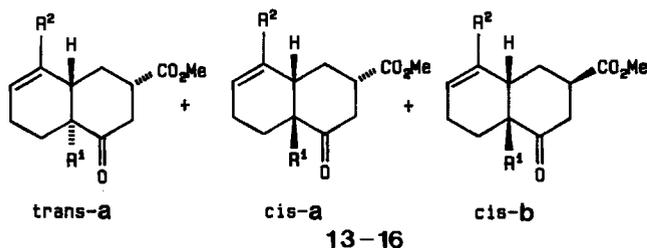
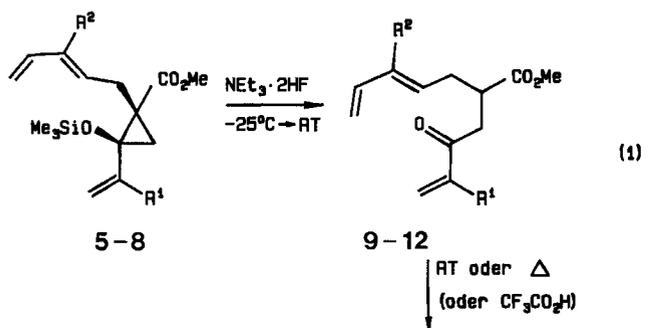
R <sup>1</sup> =H	<b>1</b>	R <sup>2</sup> =H	<b>3</b>	R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =H	<b>5</b>	85 %
R <sup>1</sup> =Me	<b>2</b>	R <sup>2</sup> =Me	<b>4</b>	R <sup>1</sup> =H, R <sup>2</sup> =Me	<b>6</b>	76 %
				R <sup>1</sup> =Me, R <sup>2</sup> =H	<b>7</b>	80 %
				R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =Me	<b>8</b>	82 %

Wie bei den meisten derartigen Reaktionen von Siloxycyclopropanen fallen die Produkte stereochemisch einheitlich an, wobei die NMR-Daten sowie frühere Befunde<sup>13,14)</sup> die angegebene relative Konfiguration nahelegen. (Obwohl es sich um racemische Verbindungen handelt, ist in allen Formeln der Übersichtlichkeit wegen nur eines der Enantiomere abgebildet.) Die alkenylsubstituierten Siloxycyclopropane **1** und **2** können in der beschriebenen Sequenz (siehe Ringöffnungsreaktionen) als *geschützte Enone*<sup>15)</sup> betrachtet werden. Erst durch diese Blockierung der Carbonylgruppe ist selektive Carbanionen-Chemie an der Esterfunktion möglich. Das hier vorgestellte Aufbauprinzip sollte die Syn-

these der Vorstufen anderer Trienone in ähnlich einfacher Weise erlauben.

### Ringöffnung der Siloxycyclopropane und intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu Octalonderivaten

Auch bei den Siloxycyclopropanen **5–8** bewährte sich Triethylaminhydrofluorid<sup>16)</sup> zur Desilylierung und Ringöffnung. Von den erwarteten Produkten **9–12** sind allerdings nur die Vertreter mit  $R^1 = \text{Me}$  (**11** und **12**) isolierbar. Die Trienone **9** und **10** gehen bereits bei Raumtemperatur (oder darunter) die gewünschten intramolekularen [4 + 2]-Cycloadditionen ein, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle nach drei bis vier Tagen vollständig abgelaufen sind. Die Untersuchung der fast quantitativ erhaltenen Rohprodukte brachte Gemische der stereoisomeren Octalonderivate **13** und **14** an den Tag (Tab. 1), die durch Kristallisation und/oder Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt wurden. Dabei werden auch die in geringer Menge aus **9** bzw. **10** entstandenen Dimere und Oligomere entfernt.



5, 9, 13:  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{H}$

6, 10, 14:  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$

7, 11, 15:  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$

8, 12, 16:  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Me}$

Charakteristisch für die Cycloadditionen **9** → **13** und **10** → **14** ist, daß ausschließlich oder ganz überwiegend *cis*-anellierte Octalonsäureester entstehen. Dies war aufgrund der Ergebnisse von Oppolzer<sup>7a)</sup> und Gras<sup>7b)</sup> mit dem unsubstituierten 1,7,9-Decatrien-3-on (wie **9**, jedoch ohne  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) zu erwarten. Die *cis*-Verbindungen fielen jeweils als Diastereomergemisch an (Reihe a und b). Die Festlegung der relativen Konfigurationen wird unten diskutiert.

Die intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen von **11** und **12** erfordern dagegen 80–110°C, wobei innerhalb dieses Bereichs kein Temperatureinfluß auf die Stereoselektivitäten verzeichnet werden konnte. Die Ausbeuten an **15** oder **16** sind allerdings etwas besser, wenn man bei höherer Temperatur und mit kürzeren Reaktionszeiten arbeitet. Wie

Tab. 1 zeigt, sind in diesen Umsetzungen die *cis:trans*-Verhältnisse auf ungefähr 3:2 abgesunken; auch die Selektivität innerhalb der *cis*-Addukte (**a:b**) beträgt nur noch rund 3:1 bzw. 4:1. Weiterhin findet sich nur eines der beiden denkbaren *trans*-Diastereomere.

Tab. 1. Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen der 1,7,9-Decatrien-3-enderivate **9–12** zu den Octalonderivaten **13–16**<sup>a)</sup>

Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]	<i>cis</i> -a	<i>cis</i> -b	<i>trans</i> -a
<b>9</b>	H	H	20	100	<b>13</b>	61	86	14	<3
<b>10</b>	H	Me	20	75	<b>14</b>	71	62	28	10
<b>11</b>	Me	H	1. 80 2. 110	13 6	<b>15</b>	41	45	16	39
<b>12</b>	Me	Me	110	7	<b>16</b>	73	50	12	38

a) Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Reinprodukte, die Isomerenverhältnisse auf Rohprodukte.

Die meisten Versuche wurden mehrfach – unter leicht veränderten Reaktionsbedingungen – durchgeführt. Sie ergaben jedoch innerhalb der NMR-Fehlerrgrenze von 3% die gleichen Rohproduktverhältnisse, die sich höchstens bei den Trennoperationen leicht veränderten. Die in Tab. 1 zusammengestellten Selektivitäten sollten deshalb das Ergebnis *kinetischer Kontrolle* sein. Denkbare Verschiebungen in Richtung thermodynamisch kontrollierter Produktverteilung durch Deprotonierung/Protonierung oder durch Reversibilität der Cycloaddition halten wir auch aufgrund weiterer Versuche (siehe unten) für wenig wahrscheinlich.

### Isolierung einzelner Isomere, Äquilibrierungsversuche und weitere Umwandlungen

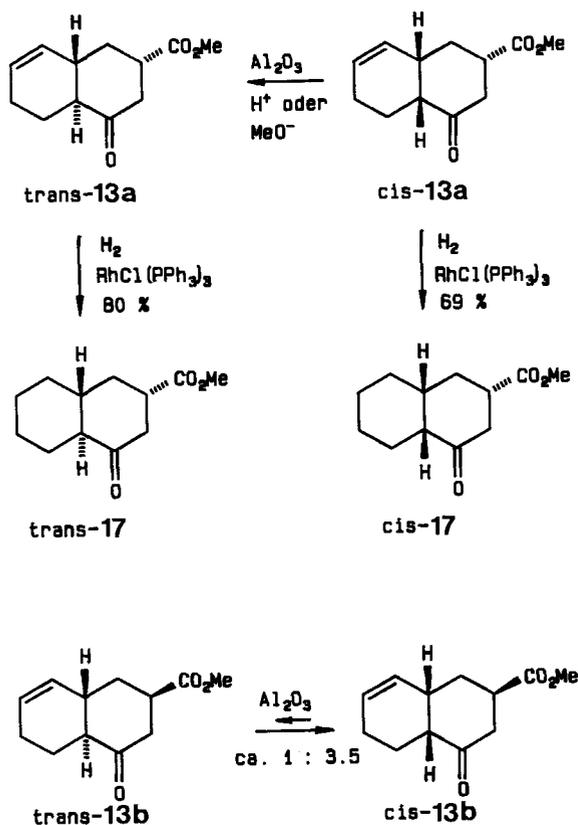
Das Grundsystem **13** wurde am ausführlichsten untersucht, um hier die Konfiguration zweifelsfrei festzulegen und um die Analyse der substituierten Vertreter **14–16** zu erleichtern. In ersten Versuchen reinigten wir das Rohprodukt der Cycloaddition **9** → **13** an neutralem Aluminiumoxid<sup>3)</sup>. Danach hatten wir das Isomer *trans*-**13a** in kristalliner Form (Schmp. 91–92°C) und mit 60% Ausbeute in Händen. Erst später gelang die Isolierung des dominierenden primären Cycloaddukts *cis*-**13a** durch direkte Kristallisation sowie rascher Chromatographie an Kieselgel (Schmp. 60–62°C, Ausbeute 47%); dabei fiel auch das Unterschleißisomer *cis*-**13b** mit 14% Ausbeute an (Isomerenreinheit ca. 90%).

Mit den jetzt isolierten Isomeren wurden Äquilibrierungsversuche ausgeführt, die tatsächlich belegen, daß *cis*-**13a** sehr glatt an Aluminiumoxid, aber auch mit Natriummethanolat in Methanol oder *p*-Toluolsulfonsäure in *trans*-**13a** umgewandelt wird. Ausgehend von *trans*-**13a** brachten diese Bedingungen dagegen keine Veränderung der Zusammensetzung. Die Isomerisierung *cis*-**13a** → *trans*-**13a** erfordert lediglich eine Epimerisierung am Brückenkopf C-4a, die das stabilste Diastereomer der Serie **13** mit allen Substituen-

ten des Cyclohexanon-Ringes in äquatorialer Lage liefert (Schema 1).

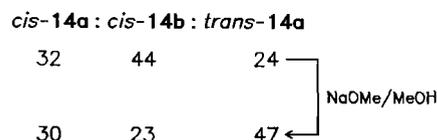
Ein Äquilibrierungsversuch mit *cis*-13b an Aluminiumoxid führt dagegen nur zu einer partiellen Verschiebung und liefert *cis*-13b zusammen mit dem bisher fehlenden Isomer *trans*-13b im Verhältnis von ca. 3.5:1. Hier liegt also das Gleichgewicht auf seiten der *cis*-Verbindung. Da unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur eine Epimerisierung an C-4a erfolgen dürfte, die Stellung der Estergruppe also unangetastet bleiben sollte, ist dieses Ergebnis plausibel. In *trans*-13b muß bei einer Sessel-Konformation des Cyclohexanonanteils die Estergruppe axial stehen; als Alternative bleibt auch eine (Twist)Bootform dieses Molekülteils (siehe Schema 1).

Zur weiteren konfigurativen Absicherung hydrierten wir *cis*-13a und *trans*-13a katalytisch zu den entsprechenden Decalonderivaten *cis*-17 sowie *trans*-17. Dazu wurde der Wilkinson-Katalysator verwendet, um Epimerisierung am Brückenkopf unter den Hydrierbedingungen auszuschließen<sup>17</sup>.

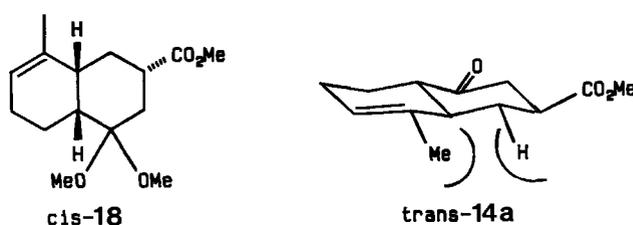


Die anderen Rohprodukte der in Tab. 1 zusammengestellten Diels-Alder-Reaktionen wurden jeweils durch rasche radiale Chromatographie an Kieselgelplatten gereinigt. Dadurch kann eine Veränderung der Isomerenverhältnisse ausgeschlossen werden. Bei der Auftrennung des Rohproduktes 14 wurde dem Laufmittel etwas Methanol zugesetzt. Dies führte mit 33% Ausbeute zur Isolierung des Acetals *cis*-18, das sich offenbar durch selektive Acetalisierung von *cis*-14a bildet. In den anderen Fraktionen fanden sich die freien

Octalone. *cis*-18 wurde durch vorsichtige Hydrolyse in *cis*-14a übergeführt, das somit spektroskopisch gut untersucht werden konnte. Eine anschließende Äquilibrierung eines Gemisches der Cycloaddukte 14 mit NaOMe zeigt, daß sich der Anteil von *trans*-14a vor allem auf Kosten von *cis*-14b erhöht:



Allerdings ist in der Reihe 14 das *trans*-a-Isomer nicht mehr so eindeutig bevorzugt wie in der Serie 13, wofür die Abstoßung der zusätzlichen 8-Methylgruppe in *trans*-14a mit dem äquatorialen 1-H verantwortlich sein sollte.



In Äquilibrierungsversuchen mit den Cycloaddukten 15 und 16, bei denen mit Base lediglich eine Epimerisierung an der Estergruppe möglich ist, beobachtet man keine signifikanten Produktverschiebungen.

#### Konfiguration und Vorzugskonformation der diastereomeren Octalonderivate

Aus den voranstehenden Äquilibrierungsexperimenten geht klar hervor, daß *trans*-13a das thermodynamisch stabilste der vier Diastereomeren von 13 ist. Dies legt die in Schema 1 angegebene Konfiguration und Konformation nahe, die auch im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten ist. Die äquatoriale Lage der Estergruppe ergibt sich aus den beiden großen diaxialen 12-Hz-Kopplungen von 2-H ( $\delta = 2.83$ ). Da auch das axiale 1-H ( $\delta = 1.67$ ) nur Kopplungen von 12–13 Hz aufweist, folgt zwangsläufig die axiale Position von 8a-H im Cyclohexanonring. Diese und andere Zuordnungen (siehe Tab. 5) lassen sich nach Doppelresonanzexperimenten eindeutig treffen. Nicht ermittelt werden konnte dagegen die Kopplung zwischen den Brückenkopfprotonen 8a-H und 4a-H<sup>18</sup>. Die *trans*-Verknüpfung der beiden Sechsringe ergibt sich jedoch ganz klar aus den chemischen Verschiebungen von C-4a und C-8a im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum; bei am Brückenkopf C-4a unsubstituierten Octalon- und Decalonderivaten sind diese Werte bei *trans*-Anellierung deutlich größer als bei den entsprechenden *cis*-Isomeren<sup>19</sup>.

Dieses Argument untermauert die Festlegung der Konfiguration des Hauptproduktes *cis*-13a, dessen Struktur durch selektive Protonen-Entkopplungen eindeutig geklärt wurde (Tab. 2). Auch hier zeigen die Kopplungskonstanten, daß 2-H ( $\delta = 2.74$ ) und 8a-H axial im Cyclohexanonring stehen.

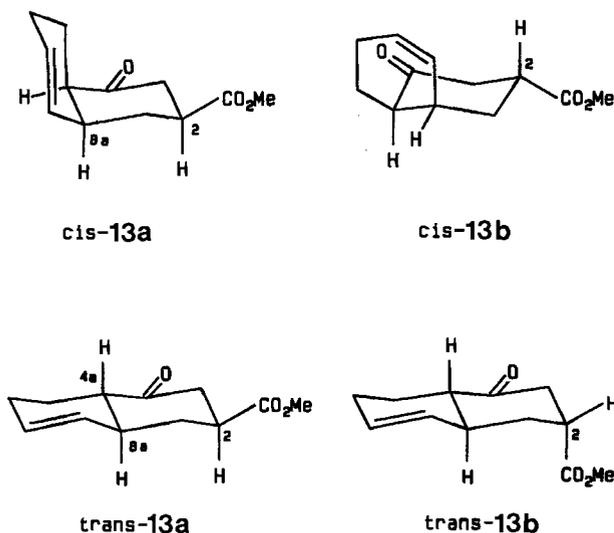
Bei *cis*-13b läßt sich durch Doppelresonanzexperimente die vicinale Kopplung zwischen 4a-H und 8a-H zu ca. 5 Hz bestimmen, womit die *cis*-Anellierung der beiden Ringe bewiesen ist. Entsprechend erscheinen die <sup>13</sup>C-Werte für C-4a und C-8a bei relativ hohem Feld. Die weiteren Kopplungskonstanten belegen, daß im Cyclohexanonanteil 2-H axial, 8a-H aber äquatorial steht, der Sessel allerdings

Tab. 2. Aus Doppelresonanzexperimenten bestimmte  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Octalonderivat *cis-13a* (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta$ -Werte (unterstrichene Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten<sup>a)</sup> [Absolutwerte in Hz (Nichtdiagonalelemente)]<sup>b)</sup>; ( $\text{CO}_2\text{Me}$ :  $\delta = 3.70$ )

	1-H <sub>äq</sub>	1-H <sub>ax</sub>	2-H <sub>ax</sub>	3-H <sub>äq</sub>	3-H <sub>ax</sub>	4a-H	5-H <sub>äq</sub>	5-H <sub>ax</sub>	6-H <sub>äq</sub>	6-H <sub>ax</sub>	7-H	8-H	8a-H
1-H <sub>äq</sub>	<u>2.57-2.45</u>	13	3										
1-H <sub>ax</sub>	13	<u>1.76</u>	12										11
2-H <sub>ax</sub>	3	12	<u>2.74</u>	3.5	12								
3-H <sub>äq</sub>			3.5	<u>2.57-2.45</u>	15								
3-H <sub>ax</sub>			12	15	<u>2.63</u>								
4a-H						<u>2.19-2.06</u>	8.5	10					
5-H <sub>äq</sub>						8.5	<u>1.66</u>	13	6	3			
5-H <sub>ax</sub>						10	13	<u>1.83</u>	6	11			
6-H <sub>äq</sub>							6	6	<u>2.19-2.06</u>		4	2.5	
6-H <sub>ax</sub>							3	11		<u>2.57-2.45</u>	6		1
7-H											4	6	<u>5.66</u>
8-H												2.5	1
8a-H		11											2
													4
													<u>2.19-2.06</u>

<sup>a)</sup> Fehlende Kopplungskonstanten sind nicht bestimmbar. — <sup>b)</sup> Entkopplung durch Anregung bei 5.75, 5.67, 2.74, 2.63, 2.525, 2.495, 2.125, 1.83, 1.76, 1.66 ( $\delta$ -Werte).

Schema 1



nicht optimal gefaltet ist. Bezüglich des Cyclohexenringes liegen 4a-H pseudoäquatorial und 8a-H pseudoaxial.

Auch für *trans-13b* belegen vor allem die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten die *trans*-Verknüpfung. Da die Verbindung im Gemisch mit *cis-13b* anfiel, wurde auf Entkopplungsversuche verzichtet. Sehr auffallend im Protonenspektrum ist allerdings das Signal bei  $\delta = 3.16$ , das dem 8a-H zugeordnet wird und dessen starke Tieffeldverschiebung möglicherweise durch die räumlich nahe (axiale?) Estergruppe verursacht wird. Dieses Proton zeigt u. a. eine vicinale Kopplung von 5 Hz mit 4a-H, wie sie für die *trans*-Konfiguration zu erwarten ist.

Die Konfigurationen der Cycloaddukte **13** sind somit aufgrund spektroskopischer und chemischer Befunde eindeutig bestimmt. Ähnliche Argumente führten zur Strukturaufklärung der Decalonderivate **17**, dem Acetal **18** sowie der weiteren Cycloaddukte **14–16** und sollen nicht detailliert diskutiert werden. In allen Verbindungen läßt sich eine äquatoriale Lage der Estergruppe ausmachen.

Bei den Octalonderivaten **15** und **16** mit angularer Methylgruppe ist das vorher benutzte  $^{13}\text{C-NMR}$ -Kriterium für die Ringanellierung jedoch nicht mehr anwendbar. Hier helfen jedoch Literaturbefunde

zu den chemischen Verschiebungen von angularen Methylgruppen im Protonen- bzw. Kohlenstoffkernresonanzspektrum weiter<sup>20</sup>; Tieffeldverschiebung von deren Signalen bedeutet *cis*-Verknüpfung der Ringe, während die *trans*-Isomere die entsprechenden Werte bei jeweils deutlich höherem Feld zeigen sollten. Als zusätzliches Argument kann auch noch die Halbwertsbreite dieser Methylsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu Rate gezogen werden<sup>21</sup>. Danach sind die Konfigurationen von *cis-15a*, *trans-15a* sowie *cis-16a*, *trans-16a* klar, für die Unterschubisomere *cis-15b* und *cis-16b* waren diese Daten jedoch nicht eindeutig. Da *cis-16b* (im Gemisch mit *cis-16a* und *trans-16a*) durch Wolff-Kishner-Reduktion in ein Octalonderivat übergeführt wurde<sup>1</sup>, dessen NMR-Daten die *cis*-Verknüpfung der Ringe beweisen, ist auch für *cis-16b* und mit großer Wahrscheinlichkeit *cis-15b* die angegebene Konfiguration anzunehmen.

### Diskussion der Stereoselektivität

Wie bei intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen sind bei intramolekularen Varianten *endo*-Übergangszustände bevorzugt, wenn entsprechende aktivierende Substituenten vorhanden und die räumlichen Voraussetzungen für deren Wechselwirkung mit dem Dienteil gegeben sind<sup>22</sup>. Auch Cycloadditionen von Trienonen **A** ergeben meist über *endo*-Übergangszustände *cis*-Octalonderivate **B** als Hauptprodukte<sup>7</sup>. Diese *nichtinduzierte Diastereoselektivität*<sup>23</sup> ist im allgemeinen recht hoch. Unsere Versuche zeigen, daß aus **9** oder **10** ausschließlich oder mit hohem Verzug *cis*-verknüpfte Bicyclen entstehen. Ebenfalls in Übereinstimmung mit Literaturbefunden ist die verminderte Reaktivität und *cis*-Selektivität bzw. von Trienonen mit 2-Methylsubstituent (**11**  $\rightarrow$  **15** bzw. **12**  $\rightarrow$  **16**). Die Abstoßung dieses zusätzlichen Substituenten mit 7-H im *endo*-Übergangszustand macht jetzt die *exo*-Annäherung konkurrenzfähig.

Bei den hier vorgestellten Trienon-Cycloadditionen geben die Produktverhältnisse nicht nur Auskunft darüber, ob *endo*- oder *exo*-Übergangszustände durchlaufen werden; über die Konfiguration an C-2 (im Produkt) erhält man auch Informationen, welche Faltung die Dien und Dienophil verbindende Kohlenstoffkette im Übergangszustand bevor-

zugt (*induzierte Diastereoselektivität*<sup>23</sup>). Um die beobachteten Substituenteneffekte zu verdeutlichen, sind unsere Resultate in Tab. 3 zusammengestellt und mit errechneten  $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werten ergänzt, die sich jeweils auf die freien Aktivierungsenergien der Reaktionen zu den Hauptprodukten *cis-a* beziehen.

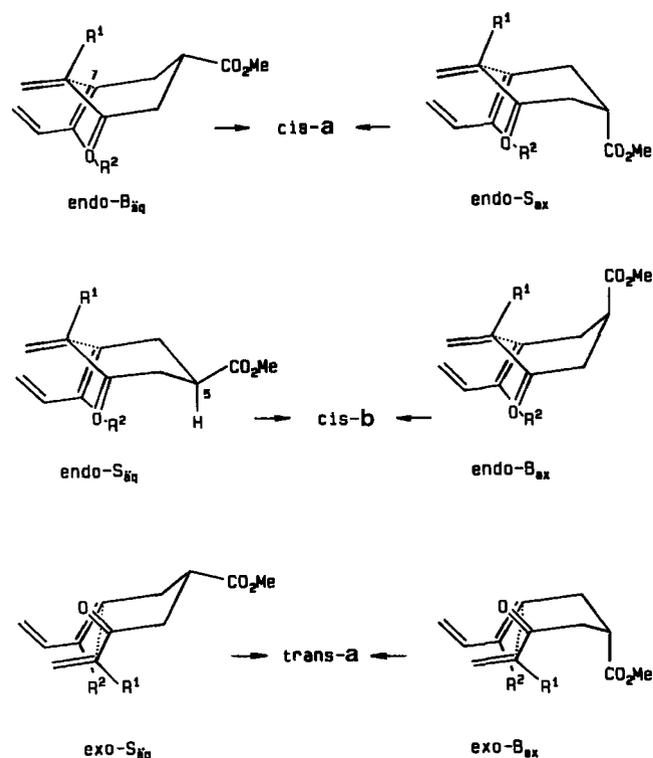
Tab. 3. Produktverhältnisse bei den Octalonderivaten 13–16 sowie  $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte (kJ/mol)

Octalon		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<i>cis</i> a:b	<i>trans</i> a
13	$\Delta\Delta G^\ddagger$	H	H	86:14: <3	0 4.4 >8.0
14	$\Delta\Delta G^\ddagger$	H	Me	62:28:10	0 1.9 4.5
15 <sup>a)</sup>	$\Delta\Delta G^\ddagger$	Me	H	45:16:39	0 3.3 0.5
16 <sup>a)</sup>	$\Delta\Delta G^\ddagger$	Me	Me	50:12:38	0 4.5 0.9

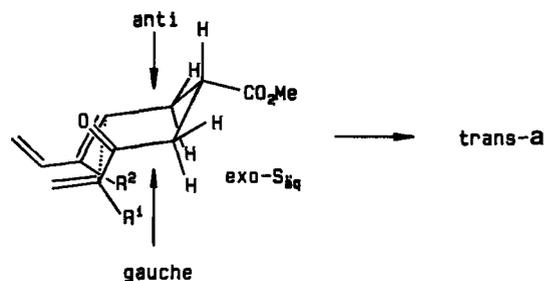
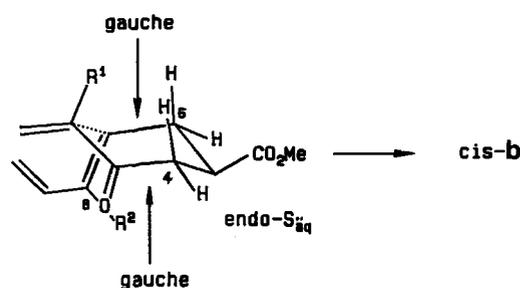
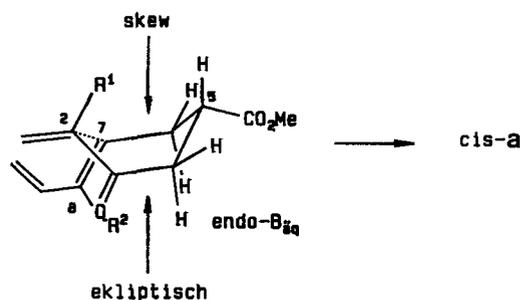
a) Bei 110 °C.

Für die Bildung der *cis-a*-Isomere kommen zwei *endo*-Übergangszustände in Frage. Das Verbindungsstück von Dien und Dienophil kann eine Bootkonformation mit einer äquatorial liegenden Estergruppe *endo-B<sub>äq</sub>* oder eine Sesselform mit axialer Stellung des Substituenten *endo-S<sub>ax</sub>* einnehmen (Schema 2). Entsprechend sollte das Isomer *cis-b* aus *endo-B<sub>ax</sub>* oder *endo-S<sub>äq</sub>* hervorgehen. Eine leichte Verzerrung der Bootform in eine Twistform soll in der Diskussion nicht berücksichtigt werden, da sie am Kern der folgenden Argumentation nichts ändert.

Schema 2



Üblicherweise wird bei stereochemischen Überlegungen einer Sesselform intuitiv der Vorzug gegeben. Unsere Resultate belegen jedoch klar, daß die Hauptprodukte *cis-a* über eine bootartige Faltung des Verbindungsteiles gebildet wurden. Die Estergruppe sollte immer eine äquatoriale Lage deutlich bevorzugen, so daß bei Sesselformation über *endo-S<sub>äq</sub>* das Isomer *cis-b* als Hauptprodukt zu erwarten gewesen wäre. Ob dieses Nebenprodukt tatsächlich über *endo-S<sub>äq</sub>* oder über *endo-B<sub>ax</sub>* gebildet wird, ist experimentell nicht zu entscheiden.



Das auf den ersten Blick überraschende Phänomen einer bevorzugten Bootkonformation im Übergangszustand von Decatrienonen stellt sich bei genauer Analyse von Literaturergebnissen<sup>7)</sup> als recht allgemein heraus. Es scheint weitgehend unabhängig von der Position des Chiralitätszentrums im Ausgangsmaterial zu sein; selbst bei intramolekularen Cycloadditionen von *N*-Acyyliminen und *N*-Sulfinen überwiegt diese Annäherung<sup>24)</sup>. Wenn überhaupt eine Erklärung versucht wird<sup>7i,7j)</sup>, dann macht man für die Bevorzugung der Bootkonformation eine Abstoßung zwischen den Wasserstoffatomen an C-5 und C-8 in der Sesselform verantwortlich. In dem einzigen Beispiel mit Chiralität an C-4 könnte nach Fischer und Hünig<sup>7c)</sup> eine Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonylgruppe und der 4-Hydroxylgruppe für eine Bootfixierung sorgen.

Nach ausführlichen experimentellen Studien mit verschiedenen mehrfach substituierten Trienon-Systemen<sup>7p)</sup> lieferten Roush et al. eine semiquantitative Erklärung für die auch von ihnen beobachtete Bevorzugung von Bootkonformationen. Das Wesentliche der Überlegungen sei hier wiederholt, da damit eine befriedigende Deutung unserer Resultate möglich ist. Für die Diels-Alder-Reaktion ist ein früher Übergangszustand anzunehmen, so daß sich die Hybridisierung der  $sp^2$ -Zentren noch wenig verändert hat. Im Boot bzw. Sessel sind deshalb drei Zentren enthalten, die annähernd  $sp^2$ -hybridisiert sind. Dabei ist die Bootkonformation aufgrund der Skew-Anordnung der 7,8-Doppelbindung und der ekliptischen-Stellung der C=O-Gruppe energetisch begünstigt, weil dann *gauche*-Wechselwirkungen dieser Molekülteile im Sessel vermieden werden können. Deshalb werden die ca. 12 kJ/mol, um die ein Cyclohexanon(twist)boot energiereicher ist als die entsprechende Sesselform, im Übergangszustand noch nicht wirksam.

Die Analyse von Roush legt nahe, daß bei Trienon-Cycloadditionen *endo*-Übergangszustände auch wegen dieser sterischen Effekte und nicht nur wegen sekundärer Orbitalwechselwirkungen günstiger sind. Bei *exo*-Übergangszuständen ist der Vorzug der Bootform weniger groß, so daß Octalonderivate *trans*-15a und *trans*-16a über eine Sesselfaltung mit äquatorialer Estergruppe *exo*-S<sub>äq</sub> entstanden sein dürften.

Den Einfluß weiterer Methylgruppen an Dien und Dienophil auf die Produktverteilung zeigt Tab. 3. Der hohe Anteil von Isomer *trans*-a bei 15 und 16 (ca. 40%) läßt sich auf die Nähe der 2-Methylgruppe zu 7-H in den *endo*-Übergangszuständen zurückführen; dazu kommt wahrscheinlich noch die Abstoßung mit dem axialen 5-H in *endo*-B<sub>äq</sub> bzw. 4-H<sub>ax</sub> und 6-H<sub>ax</sub> in *endo*-S<sub>äq</sub>. Als Folge liegt *exo*-S<sub>äq</sub> jetzt nur noch um 0,5–1 kJ/mol über dem unsubstituierten System günstigsten *endo*-B<sub>äq</sub>-Übergangszustand.

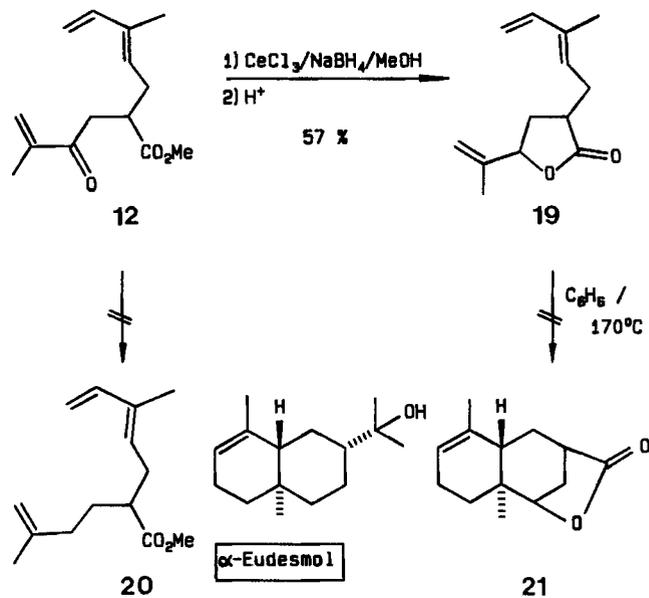
Die 8-Methylgruppe in 10 und 12 beeinflusst vor allem die Selektivität innerhalb der *cis*-Serie, die auf ca. 2:1 bzw. 4:1 (**a**:**b**) absinkt. Dafür verantwortlich dürfte die Abstoßung zwischen dieser Gruppe vor allem mit 6-H<sub>ax</sub>, aber auch 4-H<sub>ax</sub> im Übergangszustand *endo*-B<sub>äq</sub> sein, so daß jetzt *endo*-S<sub>äq</sub> stärker zum Zuge kommt. Der Vergleich der Cycloadditionen von 9 und 10 zeigt, daß für die Bevorzugung der Bootkonformation *endo*-B<sub>äq</sub> nicht die Abstoßung zwischen dem Substituenten an C-8 und 5-H im Sessel *endo*-S<sub>äq</sub> verantwortlich sein kann, wie dies in den erwähnten Literaturbeispielen angenommen wurde<sup>7i,7j)</sup>. Dann hätte bei Einführung der 8-Methylgruppe das Durchlaufen der Bootform noch weiter ansteigen sollen, während tatsächlich ein Absinken der **a**:**b**-Selektivität zu verzeichnen ist. Dies unterstreicht die Bedeutung der oben diskutierten Effekte für den Vorzug einer Bootfaltung.

Bei der Cycloaddition 12 → 16 steigt das **a**:**b**-Verhältnis verglichen mit 14 bzw. 15 wieder etwas an; dies deutet auf gegenläufige Effekte der beiden Methylgruppen in 12 hin, die durch Modellbetrachtungen nicht hinreichend erklärt werden können. Vielleicht helfen hier Kraftfeldberechnungen weiter.

#### Weitere Modellverbindungen und Säure-Katalyse der Diels-Alder-Reaktion

Ein potentielles Zielmolekül ist das Sesquiterpen  $\alpha$ -Eudesmol<sup>25)</sup>, dessen Substitutionsmuster in 16 bereits weitgehend enthalten ist. Allerdings bedarf eine effektive Synthese dieses Naturstoffes einer Steigerung des Anteils *trans*-

verknüpfter Ringe, denn bei der thermischen Cycloaddition 12 → 16 wird *trans*-16a nur zu knapp 40% gebildet. Die *trans*-Selektivität sollte deshalb durch Ausschaltung des *endo*-dirigierenden Effekts der Carbonylgruppe in 12 erhöht werden<sup>26)</sup>.



Deshalb reduzierten wir 12 mit NaBH<sub>4</sub> in Gegenwart von Certrichlorid<sup>27)</sup> und cyclisierten den resultierenden Allylalkohol zum  $\gamma$ -Lacton 19 (zwei Diastereomere). Betrachtungen von Molekülmodellen lehrten, daß die sterischen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Diels-Alder-Reaktion zumindest für *cis*-19 gegeben sind. Erhitzen des Diastereomergemisches 19 bis 170°C (24 h) erbrachte keine Veränderung, während bei 200°C undefinierte Zersetzung erfolgte. Ob die wahrscheinlich eingetretene Polymerisation von 19 durch Variation der Reaktionsbedingungen unterlaufen werden kann, bleibt zu prüfen<sup>28)</sup>. Es gelang bisher nicht, aus 12 das Trien 20 herzustellen<sup>2)</sup>.

Auch der Einfluß von Säure auf Geschwindigkeit und Stereoselektivität der intramolekularen Trienon-Cycloaddition wurde geprüft. Dabei beschränkten wir uns auf die Reaktionen 11 → 15 und 12 → 16, da in den resultierenden Octalonderivaten keine *nachträgliche* säurekatalysierte *cis/trans*-Äquibrierung möglich ist. Diese Cycloadditionen laufen jetzt ab, wenn man zu den Trienonen 11 oder 12 bei –60°C zwei Äquivalente Trifluoressigsäure gibt und langsam auf Raumtemperatur bzw. 4°C aufwärmen läßt (Gl. 1). Neben der drastischen Absenkung der Reaktionstemperatur um mindestens 100°C sind vor allem die Verschiebungen der Isomerenverhältnisse interessant. Im Vergleich zur rein thermischen Cycloaddition (Tab. 4) erhöht sich das *cis/trans*-Verhältnis bei 15 von ca. 3:1 auf 4:1, bei 16 sogar von rund 2:1 auf 10:1! Andererseits sinkt bei den *cis*-Isomeren die Selektivität deutlich (**a**:**b** = 1:1 bzw. 1.5:1).

Zusatz katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure zu 12 und Erhitzen in Toluol hat – verglichen mit der rein thermischen Reaktionsführung – keinen Einfluß auf die Isomerenverteilung in 16. Auch nachträgliches Behandeln eines

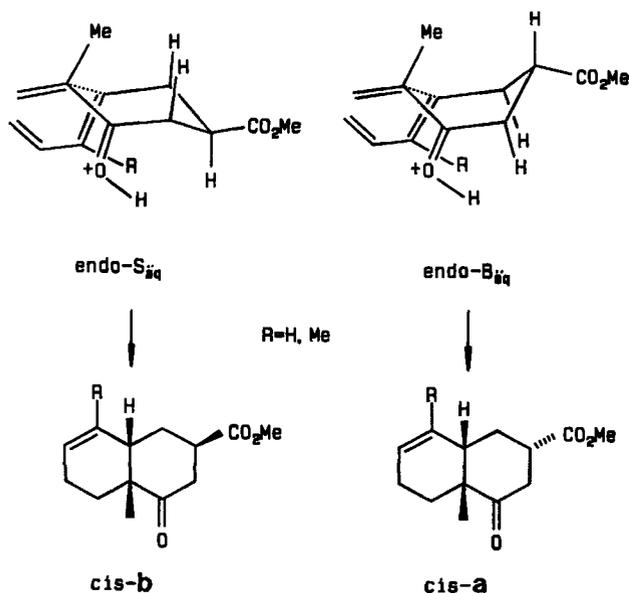
solchen Gemisches (*cis-16a*:*cis-16b*:*trans-16a* = 46:13:41) mit bis zu fünf Äquivalenten Trifluoressigsäure sowie Erhitzen bis auf 150 °C bewirken praktisch keine Verschiebung der Produktanteile. Man kann deshalb davon ausgehen, daß die Trifluoressigsäure-katalysierte Reaktion kinetisch gesteuert ist.

Tab. 4. Einfluß von Säurekatalyse auf die Produktverhältnisse bei den Diels-Alder-Reaktionen **11** → **15** und **12** → **16**

Octalon	Bedingungen	Ausb. (%)	<i>cis</i> <i>trans</i> <sup>a)</sup> a : b : a
<b>15</b>	thermisch	41	45:16:39
<b>15</b>	2 Äquivalente CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	58	41:41:18
<b>16</b>	thermisch	73	50:12:38
<b>16</b>	thermisch + kat. TosOH	68	52:13:35
<b>16</b>	2 Äquivalente CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	51	59:32:9

a) Verhältnisse in den Rohprodukten bestimmt.

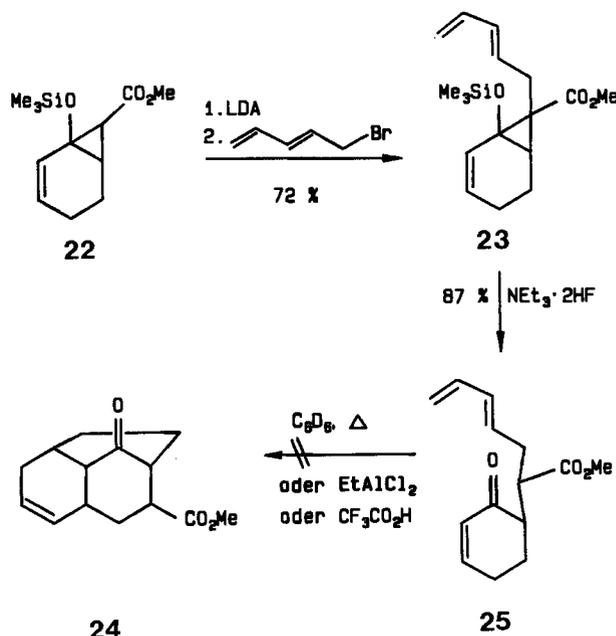
Protonierung der Enon-Einheit in **11** oder **12** liefert ein hochreaktives Dienophil, dessen erhöhte *endo*-Selektivität in Einklang mit einigen Literaturergebnissen steht<sup>5,7m</sup>). Andererseits scheint sich diese Protonierung ungünstig auf die oben diskutierte Bootkonformation auszuwirken, so daß die Reaktion in verstärktem Ausmaß einen Übergangszustand mit Sesselfaltung der Kohlenstoffkette durchläuft. Dies würde die höheren Anteile an *cis-15b* und *cis-16b* plausibel machen.



Obwohl sich mit Trifluoressigsäure die Isomerenverteilung erwartungsgemäß in die „falsche“ Richtung verschoben hat, ist dieser Befund präparativ bedeutsam. Die *cis*-Octalonderivate **15** und **16** mit angulärer Methylgruppe stehen jetzt mit guten Selektivitäten zur Verfügung. Der Einfluß von Lewis-Säuren auf die Stereochemie der intramolekula-

ren Diels-Alder-Reaktion **12** → **16** wird gegenwärtig geprüft; es deuten sich höhere *trans*-Selektivitäten an<sup>29</sup>).

Abschließend sei erwähnt, daß Bemühungen, das leicht herstellbare Cyclohexenonderivat **25** in die tricyclische Verbindung **24** umzuwandeln, erfolglos waren. Weder beim Erhitzen noch unter Lewis-Säure- oder Trifluoressigsäure-Katalyse ergaben sich Hinweise auf die Bildung von **24**, obwohl Molekülmodelle keine sonderliche Spannung in diesem interessanten Gerüst<sup>30</sup> erkennen lassen. Unter forcierten Reaktionsbedingungen findet man Polymere und/oder Verbindungen mit verschobener Diendoppelbindung<sup>1,2</sup>).



## Fazit

Die hier beschriebenen intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen von 1,7,9-Decatrien-3-onen **9**–**12** erlauben die Darstellung der Octalonderivate **13**–**16**. Der hohe Anteil von *cis*-verknüpften Cycloaddukten läßt sich in einigen Fällen durch Säurekatalyse steigern. Die bevorzugte Faltung der Kohlenstoffkette, die Dien und Dienophil verbindet, sollte im Übergangszustand einer Bootkonformation entsprechen. Dadurch erlangt man zusätzlich die Kontrolle über weitere Stereozentren in den Produkten. Das Phänomen der Bevorzugung von Bootkonformationen bei intramolekularen Trienon-Cycloadditionen scheint allgemein zu sein. Damit erschließen sich auch neue Möglichkeiten für die Naturstoffsynthese, denn der Zugang zu den Startmaterialien ist äußerst flexibel. Potentielle Zielmoleküle aus dem Terpenbereich, aber auch vom Compactin/Mevinolin-Typ<sup>31</sup> sollten erreichbar sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt sowie der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG, Frankfurt) für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Der BASF AG (Ludwigshafen) und der Firma Riedel deHaen (Selze) sind wir für Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet. Frau E. Ruckdeschel (Würzburg) und Herrn K.-O.

Runzheimer (Darmstadt) sei für die Entkopplungsexperimente gedankt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 1422 Ratio Recording, Beckman Acucalab 4 oder IR 5a. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WM 400 oder WM 300, Varian EM 360 (interner Standard TMS). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WM 400 oder WM 300 (interner Standard CDCl<sub>3</sub>). — Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert), korrigiert; SMP-20 (Büchi), unkorrigiert. — Siedepunkte von Verbindungen beziehen sich auf die Temperatur des Kugelrohr-ofens. — Radiale Chromatographie wurde mit einem „Chromatron“ (Harrison Research, Model 7924) und Kieselgelplatten durchgeführt.

Ausgangsmaterialien: **1**<sup>9)</sup>, **2**<sup>10)</sup>, **3**<sup>11)</sup>, **22**<sup>32)</sup>. Die Synthese von **4** erfolgte analog zu Lit.<sup>12)</sup>, der als Zwischenprodukt benötigte 3-Methyl-2,4-pentadiensäure-methylester wurde analog<sup>33)</sup> aus *trans*-3-Methyl-4-oxo-2-butensäure-methylester und Methyltriphenylphosphoniumbromid unter Zusatz von HMPT hergestellt (Ausb. 61%)<sup>1)</sup>.

Alle dargestellten chiralen Verbindungen sind racemisch. Die Elementaranalysen aller neuen Verbindungen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

*Allgemeine Vorschrift zur Alkylierung der Cyclopropan-carbonsäureester:* In einem ausgeheizten Reaktionsgefäß legt man unter Stickstoffschutz 1.5 Äquivalente LDA in Tetrahydrofuran (3.5 ml pro mmol Ester) vor. Dazu tropft man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  1 Äquivalent des entsprechenden Siloxycyclopropan-carbonsäureesters **1**, **2**, rührt 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nach, gibt 2.5 Äquivalente des Alkylierungsmittels **3**, **4** zu und rührt 16 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Wäßrige Aufarbeitung mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Extraktion mit *tert*-Butylmethylether liefert das Rohprodukt, das durch Kugelrohrdestillation gereinigt wird.

*1-(2,4-Pentadienyl)-t-2-(trimethylsilyloxy)-c-2-vinyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (5):* Man erhält aus 4.28 g (20.0 mmol) Siloxycyclopropan **1** und 7.35 g (50.0 mmol) 1-Brom-2,4-pentadien (**3**) nach Destillation bei 120°C/0.02 Torr 4.81 g (85%) **5** (>95% *trans*) als farbloses Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 1725 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1640 (C=C), 1250 (Si-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 6.21$  (dt,  $J = 17.0, 10.5$  Hz, 1H, 4'-H), 6.02 (dd,  $J = 10.5, 15.5$  Hz, 1H, 3'-H), 5.71 (dd,  $J = 10.5, 17.0$  Hz, 1H, 1'-H), 5.63 (dt,  $J = 7.0, 15.5$  Hz, 1H, 2'-H), 5.22 (dd,  $J = 1.5, 17.0$  Hz, 1H, 5'-H), 5.04 (dd,  $J = 1.5, 10.5$  Hz, 1H, 5'-H), 5.02 (dd,  $J = 0.5, 17.0$  Hz, 1H, 2'-H), 4.89 (dd,  $J = 0.5, 10.5$  Hz, 1H, 2'-H), 3.56 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.89 (dd,  $J = 6.5, 15.5$  Hz, 1H, 1'-H), 2.12 (dd,  $J = 7.0, 15.5$  Hz, 1H, 1'-H), 1.75 (dd,  $J = 1.4, 6.3$  Hz, 1H, *cis*-3-H), 1.00 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H, *trans*-3-H), 0.09 (s, 9H, OSiMe<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 172.0, 51.9$  (s, q, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 137.0, 137.0, 132.2, 131.7 (4 d, C-2', -3', -4', -1'), 115.3, 114.7 (2 t, C-5', -2'), 65.4 (s, C-2), 36.9 (s, C-1), 32.0 (t, C-1'), 24.7 (t, C-3), 1.0 (q, OSiMe<sub>3</sub>).

*1-(3-Methyl-2,4-pentadienyl)-t-2-(trimethylsilyloxy)-c-2-vinyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (6):* Man erhält aus 3.21 g (15.0 mmol) Siloxycyclopropan **1** und 6.03 g (37.5 mmol) 1-Brom-3-methyl-2,4-pentadien (**4**) nach Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.02 Torr 3.37 g (76%) **6** (>95% *trans*) als farbloses Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$  (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1640 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.88-4.82$  (m, 7H, Olefin-H), 3.65 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.12 und 2.32 (2 dd,  $J = 16, 7$  Hz, je 1H, 1'-H), 1.88 (teilweise verdecktes d, 1H, *cis*-3-H), 1.83 (breites s, 3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.13 (d,  $J = 6$  Hz, 1H, *trans*-3-H), 0.25 (s, 9H, OSiMe<sub>3</sub>).

*c-2-Isopropenyl-1-(2,4-pentadienyl)-t-2-(trimethylsilyloxy)-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (7):* 2.28 g (10.0 mmol) Siloxy-

cyclopropan **2** werden mit 3.68 g (25.0 mmol) 1-Brom-2,4-pentadien (**3**) umgesetzt. Nach Destillation des Rohproduktes bei 120°C/0.02 Torr erhält man 2.35 g (80%) Alkylierungsprodukt **7** (>90% *trans*). — IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 3090\text{ cm}^{-1}$ , 3030, 3010 (=CH), 1720 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1650, 1600 (C=C), 1250, 845 (Si-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.6-4.8$  (m, 7H, Olefin-H), 3.50 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), AB-Teil:  $\delta_A = 2.86, \delta_B = 2.26$  ( $J_{AB} = 16, J_{vic} = 6$  Hz, 2H, 1'-H), 1.75 (d,  $J = 6$  Hz, 1H, *cis*-3-H), 0.76 (d,  $J = 6$  Hz, 1H, *trans*-3-H), 1.63 (breites s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.06 (s, 9H, OSiMe<sub>3</sub>).

*c-2-Isopropenyl-1-(3-methyl-2,4-pentadienyl)-t-2-(trimethylsilyloxy)-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8):* 2.50 g (10.9 mmol) Siloxycyclopropan **2** und 3.54 g (22.0 mmol) 1-Brom-3-methyl-2,4-pentadien (**4**) ergeben nach Kugelrohrdestillation (120°C/0.015 Torr) 2.79 g (82%) **8** als farbloses Öl (>90% *trans*). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3090\text{ cm}^{-1}$ , 3010 (=CH), 1725 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1640, 1605 (C=C), 1250, 840 (Si-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.35$  (dd,  $J = 17, 10$  Hz, 1H, 4'-H), 5.45 (t,  $J = 8$  Hz, 1H, 2'-H), 6.2-4.7 (m, 4H, 5', 2'-H), 3.53 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), AB-Teil:  $\delta_A = 3.00, \delta_B = 2.30$  ( $J_{AB} = 16, J_{vic} = 8$  Hz, 2H, 1'-H), 1.90 (d,  $J = 6$  Hz, 1H, *cis*-3-H), 1.66 (breites s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.83 (d,  $J = 6$  Hz, 1H, *trans*-3-H), 0.10 (s, 9H, OSiMe<sub>3</sub>).

*Allgemeine Vorschrift zur Ringöffnung der Siloxycyclopropane:* Das entsprechende Siloxycyclopropan wird unter Stickstoffschutz in Tetrahydrofuran oder Dichlormethan (5 ml/mmol) mit 2 Äquivalenten NEt<sub>3</sub> · 2 HF<sup>16)</sup> bei  $-25^{\circ}\text{C}$  2 h gerührt. Nach Versetzen mit Wasser wird extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und konzentriert. Die Rohprodukte werden NMR-spektroskopisch untersucht und wie in den einzelnen Versuchen beschrieben gereinigt bzw. weiterbehandelt.

*(2 $\alpha$ ,4 $\alpha\beta$ ,8 $\alpha\beta$ )-, (2 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\alpha$ )-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,5,6,8a-Octahydro-4-oxo-2-naphthalincarbon-säure-methylester (cis-13a, cis-13b):* Aus 0.930 g (3.30 mmol) Siloxycyclopropan **5** erhält man nach Ringöffnung bei  $-25^{\circ}\text{C}$  ein Gemisch aus **9/13**, das 4 d in Dichlormethan bei Raumtemp. belassen wird. Filtration über wenig Kieselgel ergibt 0.648 g (94%) Rohprodukt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die Signale von *cis*-**13a** und *cis*-**13b** (6:1). Radiale Chromatographie (Petrolether/Essigsäure-ethylester, 9:2) liefert zwei Fraktionen, die *cis*-**13a/13b** enthalten; aus der zweiten Fraktion gewinnt man nach Anreiben mit Petrolether 0.280 g (41%) *cis*-**13a** als farblose Kristalle vom Schmp. 60–62°C. Die erste Fraktion wird zusammen mit der Mutterlauge erneut chromatographiert, wodurch weitere 42 mg *cis*-**13a** (3. Fraktion), 93 mg *cis*-**13b** (2. Fraktion) sowie 54 mg an Dimeren (1. Fraktion) anfallen. Ausbeuten: *cis*-**13a** 47%; *cis*-**13b** 14%. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen sind den Tabellen 2, 5 und 6 zu entnehmen. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$ , 3030 (=CH), 1730 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1700 (C=O), 1645 (C=C).

Spektroskopische Daten für das Dimerisierungsprodukt aus **9**: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3090\text{ cm}^{-1}$ , 3030 (=CH), 1735 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1720, 1685 (C=O), 1620 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.9-4.9$  (m, 11H, Olefin-H), 3.70 (s, 6H, 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.3-1.0 (m, 14.5H).

*(2 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )-1,2,3,4,4 $\alpha$ ,5,6,8a-Octahydro-4-oxo-2-naphthalincarbon-säure-methylester (trans-13a):* Aus 1.12 g (4.00 mmol) **5** erhält man nach Ringöffnung bei  $-25^{\circ}\text{C}$ , Stehenlassen bei Raumtemp. (2 d) und Filtrieren über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, neutral) 0.870 g Rohprodukt. Anreiben mit Petrolether/Diethylether erbringt 166 mg (20%) *trans*-**13a** als farblose Kristalle vom Schmp. 90–92°C. Die Mutterlauge wird an einer Kieselgelsäule chromatographiert (Petrolether/Essigsäure, 3:1), wodurch weitere 332 mg (40%) *trans*-**13a** in kristalliner Form erhalten werden (Schmp. 88–90°C). Weitere Fraktionen (ca. 150 mg) enthalten *cis*-**13a** und *cis*-**13b** (Gesamtausbeute 78%). Die Analysenprobe von *trans*-**13a** wurde aus Petrolether umkristallisiert: Schmp. 91–92°C. — <sup>1</sup>H-

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Isomere des Octalons **13** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, Multiplizität)<sup>a)</sup>

H	<i>cis</i> - <b>13a</b>		<i>cis</i> - <b>13b</b>		<i>trans</i> - <b>13a</b>	
	δ	<i>J</i> (Hz) <sup>b)</sup>	δ	<i>J</i> (Hz) <sup>b)</sup>	δ	<i>J</i> (Hz) <sup>b)</sup>
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.70	s	3.66	s	3.72	s
1-H <sub>ax</sub>	1.76	ddd	1.99	dddd	1.67	q
1-H <sub>äq</sub>	2.57-2.45	m	2.05	dddd	2.5, 5, 13.5	c)
2-H <sub>ax</sub>	2.74	tt	2.73	tt	5, 11, 5*, 11*	2.83
3-H <sub>ax</sub>	2.63	dd	2.42	ddd	1, 11, 15	2.58
3-H <sub>äq</sub>	2.57-2.45	m	2.51	ddd	2, 5, 15	2.58
4a-H	2.19-2.06	m	2.47	verd. q	5*	c)
5-H <sub>ax</sub>	1.83	dddd	2.22-2.06	m	5*, 11*	c)
5-H <sub>äq</sub>	1.66	quint d	1.44	dddd	5, 5, 5, 11	c)
6-H <sub>ax</sub>	2.57-2.45	m	1.88	dddd	2.5, 3.5, 9, 18	c)
6-H <sub>äq</sub>	2.19-2.06	m	2.22-2.06	m	2*, 5*, 18*	c)
7-H	5.66	quint d	5.72	m	2*, 3.5*, 10*	5.63
8-H	5.75	breites d	5.39	qd	2.5, 10	5.53
8a-H	2.19-2.06	m	2.87	mc	2.5*, 4.5*, 5	c)

<sup>a)</sup> *trans*-**13b** wurde nur im Gemisch mit *cis*-**13b** nachgewiesen. Folgende Signale wurden zugeordnet: δ = 3.65 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.67, 5.49 (mc, t, *J* = 10 Hz, 7-, 8-H), 3.16 (ddd, *J* = 2.5, 5, 10 Hz, 8a-H). — <sup>b)</sup> Die mit \* gekennzeichneten Kopplungskonstanten wurden durch selektive Protonenentkopplung ermittelt, fehlende Kopplungen konnten nicht bestimmt werden. — <sup>c)</sup> 2.24–1.96, 1.44 ppm, Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden; zwei Multipletts mit den Intensitäten 6H und 1H.

Tab. 6. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der vier Isomere des Octalons **13** sowie der zwei Decalone **17** (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte)

	s, C-4	s, q, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	d, C-8	d, C-7	d, C-4a	t, C-3	d, C-2	d, C-8a	t, C-1	t, C-5	t, C-6
<i>cis</i> - <b>13a</b>	211.9	173.7 51.8	128.7	127.2	48.6	40.2	41.2	35.5	30.9 <sup>a)</sup>	24.6 <sup>a)</sup>	21.8 <sup>a)</sup>
<i>cis</i> - <b>13b</b>	209.2	174.4 51.8	130.2	128.6	46.2	42.7	39.2	35.5	32.9 <sup>a)</sup>	21.9 <sup>a)</sup>	21.6 <sup>a)</sup>
<i>trans</i> - <b>13a</b>	208.7	173.5 51.7	129.2	127.9	51.2	42.8	42.8	40.8	34.5 <sup>a)</sup>	24.7 <sup>a)</sup>	20.6 <sup>a)</sup>
<i>trans</i> - <b>13b</b>	208.2	174.4 51.8 <sup>b)</sup>	129.7	128.0	51.5 <sup>b)</sup>	43.1	41.1 <sup>c)</sup>	41.6 <sup>c)</sup>	33.4 <sup>a)</sup>	25.0 <sup>a)</sup>	20.7 <sup>a)</sup>
<i>cis</i> - <b>17</b>	212.2	174.4 51.9	25.3 <sup>a)</sup>	24.7 <sup>a)</sup>	42.3	39.4	35.5	29.6	30.1 <sup>a)</sup>	28.3 <sup>a)</sup>	20.8 <sup>a)</sup>
<i>trans</i> - <b>17</b>	209.7	173.8 51.8	25.5 <sup>a)</sup>	25.1 <sup>a)</sup>	54.2	43.1	42.9 <sup>c)</sup>	42.8 <sup>c)</sup>	35.5 <sup>a)</sup>	33.9 <sup>a)</sup>	24.8 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Zuordnung nicht eindeutig, Vertauschung mit den in der Zeile ebenfalls mit <sup>a)</sup> gekennzeichneten Werten möglich. — <sup>b)</sup> Oder 51.9 ppm, Multiplizität (q oder d) nicht eindeutig bestimmbar, mit <sup>b)</sup> gekennzeichnete Werte vertauschbar. — <sup>c)</sup> Analog <sup>a)</sup>.

und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 5 und 6. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1750 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1730 (C=O), 1650 (C=C).

#### Isomerisierungsversuche

317 mg (1.52 mmol) eines Rohproduktes, bestehend aus *cis*-**13a**/*cis*-**13b**, werden in 10 ml trockenem Methanol bei Raumtemp. 24 h mit 40 mg NaOMe gerührt. Extraktive Aufarbeitung (NH<sub>4</sub>Cl-Lösung/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) liefert 310 mg Rohprodukt, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hauptsächlich aus *trans*-**13a** besteht. Filtration über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Anreiben mit Petrolether erbringen 90 mg (28%) *trans*-**13a** als farblose Kristalle vom Schmp. 87–89°C.

100 mg (0.48 mmol) *cis*-**13a** werden mit 9 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml Tetrahydrofuran insgesamt 25 h unter Rückfluß erhitzt. Das braungefärbte Rohprodukt wird über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert; Anreiben mit Petrolether liefert 31 mg (31%) *trans*-**13a** (Schmp. 88–92°C).

0.263 g (1.26 mmol) *cis*-**13b** (enthält ca. 10% *cis*-**13a**) werden in 25 ml Diethylether mit 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Konzentration erhält man 0.230 g (87%) **13**, das laut NMR-Spektren aus *cis*-**13b**:*trans*-**13b**:*trans*-**13a** = 70:20:10 besteht. Die spektroskopischen Daten von *trans*-**13b** sind den Tab. 5 und 6 zu entnehmen.

(2 $\alpha$ ,4 $\alpha\beta$ ,8 $\alpha\beta$ )-Decahydro-4-oxo-2-naphthalincarbonsäure-methylester (*cis*-**17**): In einer Hydrierapparatur werden 0.132 g (0.63 mmol) *cis*-**13a** und 93 mg (0.100 mmol) ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 10 ml Tetrahydrofuran 2 d bei Raumtemp. unter Wasserstoff kräftig gerührt. Filtrieren, Konzentrieren und Anreiben des Rohproduktes mit Petrolether erbringen 60 mg (47%) *cis*-**17** als farblose Kristalle vom Schmp. 73–75°C; die Mutterlauge wird destilliert (120°C/0.02 Torr) und liefert weitere 32 mg (22%) *cis*-**17** als farbloses, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch reines Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1710 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.68 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.77–2.67 (m, 1H, 2-H), 2.62 (dd, *J* = 13, 14.5 Hz, 1H, 3-H<sub>ax</sub>), 2.48–2.34 (mc, 1H, 3-H<sub>äq</sub>), 2.18–2.03 (mc, 1H, 4a-H), 1.83–1.38 (m, 11H, 5 CH<sub>2</sub>, 8a-H). — <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tab. 6.

(2 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )-Decahydro-4-oxo-2-naphthalincarbonsäure-methylester (*trans*-**17**): Analog erhält man aus 208 mg (1.00 mmol) *trans*-**13a** und 48 mg (0.052 mmol) ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nach 2 d bei Raumtemp. insgesamt 167 mg (80%) *trans*-**17** als farblose Kristalle vom Schmp. 60–62°C (aus Petrolether). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1720 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 3.64 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.70 (m, 1H, 2-H), 2.55–2.44 (m, 2H, 3-H),

Tab. 7.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Octalone **14**, **15** und **16** sowie des Acetals *cis*-**18** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte)

	s, C-4	s,q, $\text{CO}_2\text{CH}_3$	C-8	d, C-7	C-4a	t, C-3	d, C-2	d, C-8a	t, C-1	t, C-5	t, C-6	q,8- $\text{CH}_3$	q,4a- $\text{CH}_3$	
<i>cis</i> - <b>14a</b>	212.3	173.7	51.7	134.5 s	122.0	49.6 d	40.1	41.6	40.2	29.1 <sup>a)</sup>	24.8 <sup>a)</sup>	21.5 <sup>a)</sup>	21.9	-
<i>cis</i> - <b>14b</b>	210.2	174.3	51.8	133.1 s	124.9	48.0 d	41.3	39.0	38.4	29.4 <sup>a)</sup>	23.1 <sup>a)</sup>	22.1 <sup>a)</sup>	20.9	-
<i>trans</i> - <b>14a</b>	209.6	173.9	51.9	134.1 s	123.7	52.0 d	42.7	43.0	44.1	32.0 <sup>a)</sup>	24.9 <sup>a)</sup>	22.3 <sup>a)</sup>	20.9	-
<i>cis</i> - <b>18</b>	101.6	175.3	51.3	136.8 s	121.3	39.1 d	29.7	39.1 <sup>a)</sup>	37.8 <sup>a)</sup>	29.0 <sup>b)</sup>	25.6 <sup>b)</sup>	17.9 <sup>b)</sup>	21.8	(46.9) 2s, $\text{OCH}_3$
<i>cis</i> - <b>15a</b>	212.5	174.3	51.8	128.9 d	127.1	46.3 s	39.8	42.6	39.2	29.8 <sup>a)</sup>	28.2 <sup>a)</sup>	22.4 <sup>a)</sup>	-	25.2
<i>cis</i> - <b>15b</b>	213.4	- <sup>c)</sup>	-	128.6 d	125.7	- <sup>c)</sup>	39.6	42.3 <sup>a)</sup>	42.1 <sup>a)</sup>	32.2 <sup>b)</sup>	29.4 <sup>b)</sup>	21.7 <sup>b)</sup>	-	19.6
<i>trans</i> - <b>15a</b>	212.1	173.7	51.7	129.7 d	127.0	45.9 s	38.1	41.8 <sup>a)</sup>	40.9 <sup>a)</sup>	30.6 <sup>b)</sup>	29.8 <sup>b)</sup>	22.6 <sup>b)</sup>	-	15.1
<i>cis</i> - <b>16a</b>	213.1	174.8	52.0	133.2 s	124.8	47.2 s	39.6	39.1	45.2	29.8 <sup>a)</sup>	23.9 <sup>a)</sup>	22.3 <sup>a)</sup>	21.7 <sup>b)</sup>	23.9 <sup>b)</sup>
<i>cis</i> - <b>16b</b>	213.2	174.9	52.0	134.8 s	122.2	47.5	40.1	41.8	46.9	31.5 <sup>a)</sup>	26.6 <sup>a)</sup>	21.9 <sup>a)</sup>	22.7 <sup>b)</sup>	18.8 <sup>b)</sup>
<i>trans</i> - <b>16b</b>	212.3	174.4	52.0	132.2 s	120.3	47.4 s	38.7	43.1	45.8	28.9 <sup>a)</sup>	26.3 <sup>a)</sup>	22.4 <sup>a)</sup>	21.1 <sup>b)</sup>	16.2 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Zuordnung nicht eindeutig; die mit <sup>a)</sup> gekennzeichneten Werte sind innerhalb der Zeile vertauschbar. — <sup>b)</sup> Analog<sup>a)</sup>. — <sup>c)</sup> Im Isomerenmisch nicht eindeutig zuzuordnen.

Tab. 8. Elementaranalysen der hergestellten neuen Verbindungen

		Ber.	Ber.		Gef.	
			C	H	C	H
<b>5</b>	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$	(280.4)	64.24	8.63	64.34	8.43
<b>6</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Si}$	(294.5)	65.26	8.90	65.63	9.08
<b>7</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$	(294.5)	65.26	8.90	64.98	8.94
<b>8</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$	(308.5)	66.19	9.15	66.59	9.12
<i>cis</i> - <b>13a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$	(208.3)	69.21	7.74	69.21	7.75
<i>trans</i> - <b>13a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$	(208.3)	69.21	7.74	69.67	7.69
<i>cis</i> - <b>17</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(210.3)	68.55	8.63	68.80	8.88
<i>trans</i> - <b>17</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(210.3)	68.55	8.63	68.44	8.98
<b>14a)</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(222.3)	70.24	8.16	70.22	8.20
<b>15a)</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(222.3)	70.24	8.16	70.15	8.24
<b>16a)</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$	(236.3)	71.16	8.53	70.86	8.54
<b>23</b>	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$	(306.5)	66.62	8.55	67.01	8.33
<b>25</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(234.3)	71.77	7.74	71.88	7.93

<sup>a)</sup> Isomerengemisch.

2.05 (breites d,  $J = 14$  Hz, 1H), 1.89 (mc, 2H), 1.75 (mc, 2H), 1.66 (mc, 1H), 1.57 (q,  $J = 12.5$  Hz, 1H), 1.36 (breites q,  $J = 11$  Hz, 1H), 1.25–1.06 (m, 4H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten siehe Tab. 6.

1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-8-methyl-4-oxo-2-naphthalincarbon-säure-methylester (**14**): Aus 0.882 g (3.00 mmol) Siloxycyclopropan **6** erhält man nach Ringöffnung bei  $-25^\circ\text{C}$  ein Gemisch von **10/14**, das 3 d bei Raumtemp. belassen wird. Das Rohprodukt (0.778 g) besteht laut  $^1\text{H}$ -NMR aus *cis*-**14a**:*cis*-**14b**:*trans*-**14a** = 62:28:10. Radiale Chromatographie [Petrolether/Essigsäure-ethylester (8.5:1.5), Zusatz von etwas Methanol] liefert als 1. Fraktion 271 mg (34%) des Acetals *cis*-**18**, als 2. Fraktion 100 mg (15%) Octalon **14**

(*cis*-**14a**:*cis*-**14b**:*trans*-**14a** = 28:12:60) und als 3. Fraktion 154 mg (23%) Octalon **14** (*cis*-**14a**:*cis*-**14b** = 35:65).

Acetal *cis*-**18**: IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 3030$   $\text{cm}^{-1}$  (=CH), 2830 ( $\text{OCH}_3$ ), 1735 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 5.30$  (mc, 1H, 7-H), 3.56 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.08 (s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ), 2.41 (tt,  $J = 3.5$ , 13 Hz, 1H, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 2.04–1.81, 1.52–1.13 (2 m, 10H, 4  $\text{CH}_2$ , 4a-, 8a-H), 1.56 (breites s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten siehe Tab. 7.

Saure Hydrolyse von *cis*-**18** mit 2 N HCl (30 min, Raumtemp., in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) liefert *cis*-**14a** (Ausb. 45%, Reinheit >90%).

*cis*-**14a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 5.36$  (mc, 1H, 7-H), 3.61 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.62 (schlecht aufgelöstes tt,  $J = 3.5$ , 13 Hz, 1H, 2- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 2.56 (A-Teil eines ABX-Spektrums,  $J_{\text{AX}} = 13$ ,  $J_{\text{AB}} = 14$  Hz, 1H, 3- $\text{H}_{\text{ax}}$ ), 2.47–2.33 (m, 2H), 2.24–2.10 (m, 2H), 1.99 (mc, 2H), 1.75–1.49 (m, 3H, 3- $\text{H}_{\text{eq}}$ , 4a-, 8a-H), 1.62 (dd,  $J = 1$  und 2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten siehe Tab. 7.

Weitere spektroskopische Daten des Isomerengemisches von **14**: IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 3060$   $\text{cm}^{-1}$  (=CH), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1710 (C=O). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) (2. Fraktion):  $\delta = 5.42$  (mc, 1H, 7-H), 3.68, 3.67, 3.66 (3 s, 0.84H, 1.8H, 0.36H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.8–2.4, 2.3–1.9, 1.6–1.3 (3 m, 11H, 4  $\text{CH}_2$ , 2-, 4a-, 8a-H), 1.68, 1.65 (2 dd,  $J = 1$  und 2 Hz, 1.05H, 1.95H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von *cis*-**14b** und *trans*-**14a** siehe Tab. 7.

Isomerisierungsversuch: 0.254 g (1.10 mmol) Octalon **14** (*cis*-**14a**:*cis*-**14b**:*trans*-**14a** = 32:44:24) werden in 11 ml trockenem Methanol mit 86 mg NaOMe 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Extraktion und Filtrieren über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhält man 0.127 g (50%) **14** (laut  $^1\text{H}$ -NMR *cis*-**14a**:*cis*-**14b**:*trans*-**14a** = 30:23:47). Durch Erhitzen dieses Gemisches mit *p*-Toluolsulfonsäure in Tetrahydrofuran verändert sich das Isomerenverhältnis nicht.

1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-4a-methyl-4-oxo-2-naphthalincarbon-säure-methylester (**15**): Aus 0.589 g (2.00 mmol) Siloxycyclopropan **7** erhält man nach Ringöffnung bei  $-25^\circ\text{C}$  0.412 g (93%) Trienon

**11.** —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.2\text{--}4.8$  (m, 7H, Olefin-H), 3.63 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.3–2.1 (m, 5H, 2  $\text{CH}_2$ , CH), 1.85 (breites s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Die Verbindung wird 2 d in Dichlormethan belassen; danach ist keine Veränderung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festzustellen. Eine Lösung von **11** in Benzol wird insgesamt 13 h, dann in Toluol 6 h (jeweils Hydrochinonzusatz) unter Rückfluß erhitzt ( $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle der Reaktion). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Filtrieren über Kieselgel erhält man 0.413 g Rohprodukt (laut  $^1\text{H-NMR}$  *cis-15a*:*cis-15b*:*trans-15a* = 45:16:39), das durch radiale Chromatographie (Petrolether/Essigsäure-ethylester, 8.5:1.5) gereinigt wird. Man erhält insgesamt 0.183 g (41%) reines **15** als Isomerenmischung (*cis-15a*:*cis-15b*:*trans-15b* = 46:15:39) sowie weitere 70 mg (16%) verunreinigtes **15**. Die Analysenprobe wurde durch Kugelrohrdestillation (130°C/0.02 Torr) gereinigt. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1700 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.73$ , 5.65 (2 mc, 1.2H, 7-, 8-H), 5.39 (qt,  $J = 2$  und 11 Hz, 0.8H, 8-H), 3.72, 3.70, 3.69 (3 s, 1.2H, 1.35H, 0.45H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.98 (dd,  $J = 13$ , 14 Hz, 0.45H, 3-H), 2.87–2.70 (m, 1H, 2-H), 2.65 (dd,  $J = 12$ , 15.5 Hz, ca. 0.5H, 3-H), 2.53 (mc, ca. 0.7H), 2.45 (dtd,  $J = 1.5$ , 5, 10 Hz, 0.9H), 2.3–1.8 (m, 5H), 1.61–1.47 (m, 0.3H), 1.33–1.18 (m, 0.75H), 1.21, 1.12, 1.11 (3 s, ca. 1.35H, 0.45H, 1.2H,  $\text{CH}_3$ ). Die Zuordnung der einzelnen Protonen ist soweit wie möglich angegeben. —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten siehe Tab. 7.

*1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-4a,8-dimethyl-4-oxo-2-naphthalincarbonsäure-methylester* (**16**): Aus 0.705 g (2.30 mmol) Siloxycyclopropan **8** erhält man nach Ringöffnung bei  $-25^\circ\text{C}$  0.579 g Trienon **12**. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): ABX-Spektrum:  $\delta_X = 6.33$ ,  $\delta_A = 5.06$ ,  $\delta_B = 4.93$  ( $J_{BX} = 10$ ,  $J_{AX} = 17$ ,  $J_{AB} = 2$  Hz, je 1H, CH=CH<sub>2</sub>),  $\delta = 5.93$  (breites s, 1H, =CH), 5.75 (d,  $J = 2$  Hz, 1H, =CH), 5.37 (t,  $J = 7$  Hz, 1H, =CH), 3.66 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.3–2.1 (m, 5H, 2  $\text{CH}_2$ , CH), 1.83, 1.73 (d, breites s,  $J = 2$  Hz, je 3H, 2  $\text{CH}_3$ ).

Ungereinigtes Trienon **12** wird in 60 ml Toluol unter Hydrochinonzusatz 7 h unter Rückfluß erhitzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des erhaltenen Rohproduktes zeigt *cis-16a*:*cis-16b*:*trans-16a* = 50:12:38. Radiale Chromatographie (Petrolether/Essigsäure-ethylester, 4:1) liefert 0.271 g (50%) **16** (*cis-16a*:*cis-16b*:*trans-16a* = 36:18:46) sowie in Nachfraktionen insgesamt 0.125 g (23%) *cis-16a* (Reinheit ca. 90%). Die Analysenprobe wurde bei 140°C/0.02 Torr destilliert. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 1735 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1705 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) *cis-16a*:  $\delta = 5.50$  (breites s, 1H, 7-H), 3.71 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.75 (tt,  $J = 5$  und 9 Hz, 1H, 2-H<sub>ax</sub>), 2.66 (dd,  $J = 9$ , 15.5 Hz, 1H, 3-H<sub>ax</sub>), 2.50 (ddd,  $J = 1.5$ , 5, 15.5 Hz, 1H, 3-H<sub>eq</sub>), 2.30–2.15 (m, 2H), 2.15–1.90 (m, 4H), 1.74 (breites s, 3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.30–1.15 (m, 1H), 1.16 (s, 3H, 4a-CH<sub>3</sub>). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) charakteristische Signale der anderen Isomere, soweit im Isomerenmischung bestimmbar:  $\delta = 5.40$  (breites s, 7-H, *cis-16b*, *trans-16a*), 3.73, 3.71 (2 s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , *cis-16b*, *trans-16a*), 2.98 (A-Teil eines ABX-Spektrums,  $J_{AX} = 13$ ,  $J_{AB} = 14.5$  Hz, 2-H<sub>ax</sub> *trans-16a*), 2.80–2.60 (m), 2.55–2.40 (m), 1.74, 1.69 (2 breite s, 8-CH<sub>3</sub>), 1.10, 1.06 (2 s, 4a-CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten siehe Tab. 7.

*4,5-Dihydro-5-isopropenyl-3-(3-methyl-2,4-pentadienyl)-2(3H)-furanon* (**19**): 0.480 g (2.03 mmol) Trienon **12** werden mit 0.744 g (2.03 mmol) Cer(III)-chlorid-7 H<sub>2</sub>O und 76.0 mg (2.00 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 5 ml Methanol 2 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 4 ml 2 N HCl rührt man 4 h bei Raumtemp., trennt die organische Phase ab und extrahiert mit Ether. Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Konzentrieren liefern 0.312 g (75%) Rohprodukt. Davon werden 0.212 g zur Reinigung über Aluminiumoxid (Elution mit *tert*-Butylmethylether) filtriert und anschließend im Kugelrohr bei 125°C/0.02 Torr destilliert. Man erhält 0.163 g (57%)  $\gamma$ -Lacton **19**

als Isomerenmischung (ca. 1:1). Reinheit ca. 90%; die Verbindung wurde als Rohprodukt in der nächsten Reaktion eingesetzt. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3100\text{ cm}^{-1}$  (=CH), 1775 (C=O), 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , ?), 1655, 1640, 1605 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 6.36$ , 6.35 (2 dd,  $J = 11$ , 17.5 Hz, 1H, 4'-H), 5.44 (breites t,  $J = 7$  Hz, 1H, 2'-H), 5.15, 5.14 (2 dd,  $J = 1$ , 17.5 Hz, 1H, 5'-H eines Isomers), 5.09–4.89 (m, 3H, 5', 2''-H), 4.86 (dd,  $J = 4.5$ , 8 Hz, 0.5H, 5-H), 4.76 (dd,  $J = 6$ , 10.5 Hz, 0.5H, 5-H), 2.8–2.6, 2.5–2.3, 2.3–2.0 (3 m, 5H, 3-, 4-, 1'-H), 1.77, 1.76, 1.75, 1.74 (4 s mit Feinkopplungen, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), Verunreinigung bei 3.67 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , ?).

*Versuche zur Cycloaddition von Trien 19*: Eine Lösung von 64 mg (0.31 mmol) **19** in 0.6 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol wird in einem i. Vak. abgeschmolzenen NMR-Röhrchen erhitzt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen keine Veränderung nach Erhitzen auf 100°C (24 h), 120°C (45 h) und 170°C (24 h). Nach 24stdg. Erhitzen auf 200°C ist weitgehende Zersetzung festzustellen.

#### Trifluoressigsäure-katalysierte Cycloadditionen

**11** → **15**: Zu einer Lösung von 0.380 g (1.71 mmol) **11** in 60 ml Dichlormethan gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.39 g (3.42 mmol) Trifluoressigsäure. Man läßt innerhalb von 20 h auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 18 h und gibt 1.50 ml Triethylamin zu. Man wäscht mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, extrahiert die mit 2 N HCl neutralisierte wäßrige Phase mit Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Konzentrieren verbleiben 0.374 g (98%) Octalon **15** der Isomerenverteilung *cis-15a*:*cis-15b*:*trans-15a* = 41:41:18 ( $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Destillation im Kugelrohr (90°C/0.02 Torr) liefert 0.219 g (58%) reines **15**.

**12** → **16**: Analog erhält man aus 0.250 g (1.07 mmol) **12** 0.219 g (88%) Octalon **16** als Rohprodukt der Zusammensetzung *cis-16a*:*cis-16b*:*trans-16a* = 59:32:9 ( $^1\text{H-NMR}$ , übereinstimmend mit gaschromatographisch bestimmten Werten). Radiale Chromatographie (Petrolether/Essigsäure-ethylester, 4:1) liefert 98 mg (51%) reines Octalon **16** ähnlicher Zusammensetzung.

*(1 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-7-(2,4-Pentadienyl)-1-(trimethylsilyloxy)bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-carbonsäure-methylester* (*trans-23*): Analog zur Darstellung von **5**–**8** erhält man aus 2.40 g (10.0 mmol) Siloxycyclopropan **22** und 3.68 g (25.0 mmol) 1-Brom-2,4-pentadien (**3**) nach Kugelrohrdestillation (120°C/0.02 Torr) 2.20 g (72%) **23** als farbloses Öl (>95% *trans*). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 3100\text{ cm}^{-1}$ , 3050 (=CH), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1650, 1610 (C=C), 1250 (Si–C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.5\text{--}4.7$  (m, 7H, Olefin-H), 3.50 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.80 (dd,  $J = 14$  und 5 Hz, 1H, 1'-H), 2.25 (halbverdecktes dd,  $J = 5$  Hz, 1H, 1'-H), 2.3–1.6 (m, 4H, 4-, 5-H), 1.30 (mc, 1H, 6-H), 0.20 (s, 9H, OSiMe<sub>3</sub>).

*2-(2-Oxo-3-cyclohexen-1-yl)-4,6-heptadiensäure-methylester* (**25**): Aus 0.600 g (1.96 mmol) Siloxycyclopropan **23** erhält man nach Ringöffnung bei  $-25^\circ\text{C}$  und Kugelrohrdestillation (120°C/0.02 Torr) 0.401 g (87%) **25** als farbloses Öl (Diastereomerenverhältnis = 55:45). IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 3100\text{ cm}^{-1}$ , 3040 (=CH), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1680 (C=O), 1650, 1620, 1600 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2\text{--}4.8$  (m, 7H, Olefin-H), 3.70, 3.65 (2 s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.5–1.5 (m, 8H, 3  $\text{CH}_2$ , 2-H, 1'-H).

*Versuche zur Synthese von 1,2,3,4,4a,7,8,8a-Octahydro-1-oxo-2,8-ethanonaphthalin-3-carbonsäure-methylester* (**24**): 88 mg (0.37 mmol) Cyclohexenonderivat **25** werden, gelöst in 0.4 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol, in einem i. Vak. abgeschmolzenen NMR-Röhrchen erhitzt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen keine Veränderung nach Erhitzen auf 100°C (16 h) und 150°C (24 h). Nach insgesamt 72stdg. Erhitzen auf 160°C erhält man ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem breiten Multipllett bei  $\delta = 3.5$ . Filtrieren des Rohproduktes über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liefert 55 mg eines nicht identifizierbaren Substanzgemisches.

## CAS-Registry-Nummern

1: 90288-82-7 / 2: 123149-08-6 / 3: 52022-82-9 / 4: 53776-92-4 / 5: 123237-45-6 / 6: 123237-46-7 / 7: 123149-09-7 / 8: 123149-10-0 / 9: 123149-11-1 / 10: 123149-12-2 / 11: 123149-13-3 / 12: 123149-14-4 / (cis)-13a: 105140-89-4 / (trans)-13a: 105140-91-8 / (cis)-13b: 105140-88-3 / (trans)-13b: 105140-90-7 / (cis)-14a: 123149-15-5 / (trans)-14a: 123149-17-7 / (cis)-14b: 123149-16-6 / (cis)-15a: 123166-91-6 / (trans)-15a: 123149-19-9 / (cis)-15b: 123149-18-8 / (cis)-16a: 123149-20-2 / (trans)-16a: 123149-22-4 / (cis)-16b: 123149-21-3 / (cis)-17: 123149-23-5 / (trans)-17: 123149-24-6 / (cis)-18: 123149-25-7 / 19: 123149-26-8 / 22: 123237-47-8 / 23: 123149-27-9 / 25 (Isomer 1): 123149-28-0 / 25 (Isomer 2): 123149-29-1

- <sup>1)</sup> R. Zschiesche, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1988.
- <sup>2)</sup> B. Frey, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, 1989.
- <sup>3)</sup> E. Grimm, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, 1984.
- <sup>4)</sup> Erste intramolekulare Diels-Alder-Reaktion: K. Alder, M. Schumacher, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **10** (1953) 66.
- <sup>5)</sup> Neuere Übersichtsartikel: <sup>5a)</sup> W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 10. — <sup>5b)</sup> G. Brieger, J. W. Bennet, *Chem. Rev.* **80** (1980) 63. — <sup>5c)</sup> D. F. Taber, *Intramolekulare Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984. — <sup>5d)</sup> E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 4. — <sup>5e)</sup> A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183. — <sup>5f)</sup> D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* **16** (1987) 187.
- <sup>6)</sup> Siehe in Lit.<sup>5)</sup> erwähnte Beispiele sowie stellvertretend für viele weitere neuere Arbeiten: S. L. Schreiber, L. L. Kiessling, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 631; S. H. Hashimoto, S. Sakata, M. Sonogawa, S. Ikegami, *ibid.* **110** (1988) 3670; E. J. Corey, P. Da Silva Jardine, J. C. Rohloff, *ibid.* **110** (1988) 3673; M. Koreeda, D. J. Ricca, J. I. Luengo, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5586; S. F. Martin, L. S. Geraci, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 6725.
- <sup>7)</sup> Die uns bekannten Arbeiten über intramolekulare Cycloadditionen von 1,7,9-Decatrien-3-on-Derivaten wurden nach der Position des stereogenen Zentrums geordnet. Keines: <sup>7a)</sup> W. Oppolzer, R. L. Snowden, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4187; W. Oppolzer, R. L. Snowden, D. P. Simmons, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2002. — <sup>7b)</sup> J. L. Gras, M. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4549. — <sup>7c)</sup> Y. Tamaru, H. Ochiai, F. Sanda, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5529. — <sup>7d)</sup> J. L. Gras, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3738. — An C-4: <sup>7e)</sup> K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3344. — An C-5: <sup>7f)</sup> W. Oppolzer, R. L. Snowden, P. H. Briner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2022. — <sup>7g)</sup> D. Caine, B. Stanhope, *Tetrahedron* **43** (1987) 5545. — An C-6: <sup>7h)</sup> O. P. Vig, I. R. Trehan, R. Kumar, *Indian J. Chem.* **15B** (1977) 319. — <sup>7i)</sup> D. F. Taber, B. P. Gunn, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3992. — <sup>7j)</sup> M. Hiram, M. Uei, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4251. — <sup>7k)</sup> T. Kitahara, T. Matsuoka, M. Katayama, S. Marumo, K. Mori, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4685. — <sup>7l)</sup> K. A. Parker, J. G. Farmer, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4023. — <sup>7m)</sup> G. Stork, G. Clark, C. S. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4948; G. Stork, D. H. Sherman, *ibid.* **104** (1982) 3758; G. Stork, N. A. Saccamano, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2087. — <sup>7n)</sup> E. J. Corey, P. A. Magriotis, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 287. — An C-4, C-5 und C-6: <sup>7o)</sup> W. R. Roush, J. W. Coe, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 931. — <sup>7p)</sup> J. W. Coe, W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 915.
- <sup>8)</sup> Teile unserer Ergebnisse wurden als Kurzmittteilung veröffentlicht: R. Zschiesche, E. L. Grimm, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1086.
- <sup>9)</sup> E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 512. — Siloxycyclopropan **1** ist inzwischen auch bei Merck-Schuchardt (Nr. 814376) kommerziell erhältlich.
- <sup>10)</sup> R. Zschiesche, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1165.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> K. Mori, *Tetrahedron* **30** (1974) 3807. — <sup>11b)</sup> M. P. Schneider, M. Goldbach, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6114.
- <sup>12)</sup> G. Frater, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 172.
- <sup>13)</sup> I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 531.
- <sup>14)</sup> Übersicht zu den Reaktionen von 2-siloxysubstituierten Cyclopropan-carbonsäureestern: H.-U. Reißig, *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 73.
- <sup>15)</sup> Kurze Übersicht: H.-U. Reißig, R. Zschiesche, A. Wienand, M. Buchert, in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (A. de Meijere, S. Blechert, Eds.), S. 51, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989.
- <sup>16)</sup> E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 802. — Die Stöchiometrie des Desilylierungsreagenzes kann je nach Herstellung [vgl. S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* **1975**, 180; R. Franz, *J. Fluorine Chem.* **15** (1980) 423] zwischen  $\text{NEt}_3 \cdot 1.5 \text{ HF}$  und  $\text{NEt}_3 \cdot 3 \text{ HF}$  schwanken; dies spielt jedoch bei den Reaktionen von **5–8** keine Rolle.
- <sup>17)</sup> Siehe dazu Lit.<sup>7a)</sup>. — Zur glatten Epimerisierung von *cis*- zu *trans*-Octalonderivaten mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  siehe auch: J. Das, M. Kakushima, Z. Valenta, K. Jankowski, R. Luce, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 411.
- <sup>18)</sup> Die Kopplungskonstanten bei *cis*-Verknüpfung der Ringe sollte 5–6 Hz, bei *trans*-Verbindungen ca. 11 Hz betragen: S. V. Ley, A. J. Whittle, G. E. Hawkes, *J. Chem. Res. (S)* **1983**, 210. — Siehe auch Beispiele in Lit.<sup>7)</sup>
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> P. Metzger, E. Casadevall, M. J. Pouet, *Org. Magn. Reson.* **19** (1982) 229. — <sup>19b)</sup> H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984. — <sup>19c)</sup> F.-H. Köster, H. Wolf, H. Kluge, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 78. — <sup>19d)</sup> Siehe auch Lit.<sup>7g)</sup>
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> Zum <sup>13</sup>C-NMR-Kriterium siehe Lit.<sup>19b)</sup> und S. H. Grover, D. H. Marr, J. B. Stothers, C. T. Tan, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 1351; F. Friguelli, F. Pizzo, A. Taticchi, T. D. J. Halls, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5056. — <sup>20b)</sup> Zum <sup>1</sup>H-NMR-Kriterium siehe: E. Calinaud, J.-C. Gramain, J.-C. Quirion, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 921; H. W. Thompson, D. J. Long, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4201.
- <sup>21)</sup> K. L. Williamson, T. Howell, T. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 325.
- <sup>22)</sup> Siehe Beispiele in Lit.<sup>5)</sup> sowie für intermolekulare Fälle: I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, J. Wiley & Sons, London 1976; D. Ginsburg, *Tetrahedron* **39** (1983) 2095.
- <sup>23)</sup> Definition dieses Begriffs: L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1042.
- <sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> N-Acylimine als Dienophile: S. M. Weinreb, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 16 und dort zitierte Literatur. — <sup>24b)</sup> N-Sulfine als Dienophile: S. Weinreb, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 313 und dort zitierte Literatur. — <sup>24c)</sup> Ein *endo*-Boot-Übergangszustand wird auch bei komplexeren Beispielen durchlaufen: M. Koreeda, J. I. Luengo, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2079; A. Alexakis, D. Jachiet, L. Toupet, *Tetrahedron* **45** (1989) 6203.
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> Strukturauflklärung: L. Ruzicka, A. H. Wind, D. R. Koolhaas, *Helv. Chim. Acta* **14** (1931) 1132; F. J. McQuillan, J. D. Parrock, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2973. — <sup>25b)</sup> Synthese: M. A. Schwartz, A. M. Willbrand, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1359 und dort zitierte Literatur.
- <sup>26)</sup> Zur *trans*-Selektivität bei den Cycloadditionen von 1,3,9-Decatrienen siehe: S. R. Wilson, D. T. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6289; D. F. Taber, S. A. Saleh, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2361; Y.-T. Lin, K. N. Houk, *ibid.* **26** (1985) 2269; D. Caine, B. Stanhope, S. Fiddler, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4124; S.-J. Lee, T. Chou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1188.
- <sup>27)</sup> A. L. Gemal, J. E. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5454.
- <sup>28)</sup> Zur erfolgreichen intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von ähnlichen Lactonen siehe: A. H. Davidson, B. A. Moloney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 445, und frühere Arbeiten.
- <sup>29)</sup> Mit  $\text{TiCl}_4$  als Lewis-Säure erhält man das an C-2 bezüglich *trans*-**16a** epimere Octalonderivat *trans*-**16b** als Hauptprodukt; B. Frey, unveröffentlichte Versuche 1989.
- <sup>30)</sup> Eine CAS-Online-Recherche zu diesem tricyclischen System zeigte, daß der Grundkörper bekannt ist: E. I. Bagrii, L. S. Ermakova, P. I. Sanin, *Nettekhimiya* **22** (1982) 175; *Chem. Abstr.* **97** (1982) 58055r.
- <sup>31)</sup> Übersicht: T. Rosen, C. H. Heathcock, *Tetrahedron* **42** (1986) 4909.
- <sup>32)</sup> E. L. Grimm, R. Zschiesche, H.-U. Reißig, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5543.
- <sup>33)</sup> W. G. Dauben, R. K. Saugier, I. Fleischhauer, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3767. — Der Zusatz von HMPT in diesem Schritt erhöht die Ausbeute um 10–20%.

# Neue wasserlösliche makrobicyclische Großhohlräume

Alexander Wallon<sup>a</sup>, Jasna Peter-Katalinić<sup>b</sup>, Ute Werner<sup>a</sup>, Walter M. Müller<sup>a</sup> und Fritz Vögtle<sup>\*a</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Institut für Physiologische Chemie der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Nußallee 11, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 20. Juli 1989

**Key Words:** Cyclophanes / Host-guest chemistry / Macrocyclic compounds / Phanes / Supramolecular chemistry

## New Watersoluble Macrobicyclic Cavities

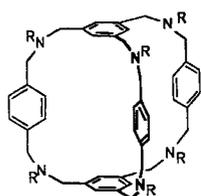
The watersoluble macrobicyclic compounds **1**, **3**, **5a**, and **5b** have been synthesized for the first time bearing large endolipophilic cavities of different sizes and shapes. They were studied with respect to their interactions towards lipophilic guest compounds. The "in/out" isomerism of the hitherto largest endolipophilic cavities **4a**, **4b**, **5a**, and **5b** has been investigated by <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy and FAB mass spectrometry.

The absence of significant <sup>1</sup>H-NMR high-field shifts in host-guest studies is attributed to the rigidity of cavities **1** and **3**, whilst the isomeric cavities **5a** and **5b** contain very large openings. Orientational fluorescence spectroscopy investigations, however, suggest host-guest interactions of the isomers **5a** and **5b** with ammonium 8-anilino-1-naphthalenesulfonate (8,1-ANS).

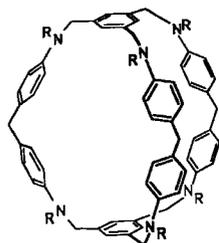
Es sind bisher nur wenige Wirtmoleküle beschrieben worden, die in der Lage sind, große neutrale Gastmoleküle im Sinne einer fast vollständigen Ummantelung zu komplexieren<sup>1)</sup>. Diese Fähigkeit ist jedoch für wichtige Fernziele der „supramolekularen Chemie“<sup>2)</sup> von Interesse, wie die selektive Maskierung und der Transport von Molekülen sowie die supramolekulare Katalyse. Wir versuchen des-

halb, Verfahren zu entwickeln, die es ermöglichen, mit vertretbarem Aufwand große Hohlraum-Moleküle herzustellen und auf ihre Eignung zur selektiven Bildung von molekularen Wirt-Gast-Komplexen zu untersuchen.

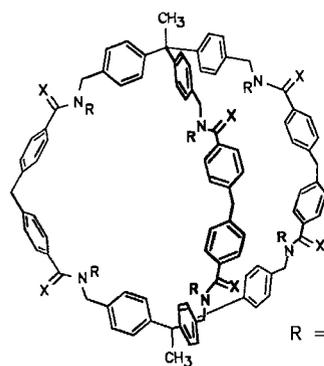
In diesem Beitrag beschreiben wir erstmals die Synthese der Makrobicyclen **1**, **3**, **5a** und **5b**, wobei **5a** den bisher größten wasserlöslichen endolipophilen Hohlraum (48 Ringglieder) aufspannt. Die Wasserlöslichkeit wird durch die sechs Ammonium-Funktionen bewirkt, die mit ihren sich abstoßenden Ladungen zugleich dafür sorgen, daß die Hohlräume nicht kollabieren. Die starren *p*-Phenyleneinheiten bewirken in wäßriger Phase eine Abschirmung des hydrophoben Innenraums. Bicyclische Strukturen haben sich bereits in einigen Fällen<sup>1)</sup> im Hinblick auf die Fähigkeit, vergleichsweise große Gastmoleküle (z. B. Pyren) zu komplexieren, als geeignet erwiesen, weshalb die neuen, noch größeren molekularen Hohlräume als solche konzipiert wurden.



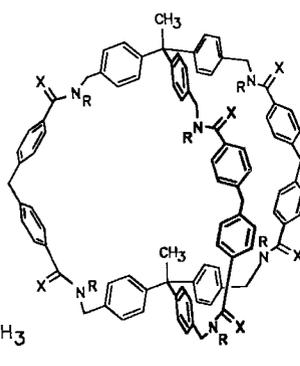
**1:** R = CH<sub>3</sub>



**2:** R = Tos  
**3:** R = H



CH<sub>3</sub> "out/out"  
**4a:** X = O  
**5a:** X = H<sub>2</sub>



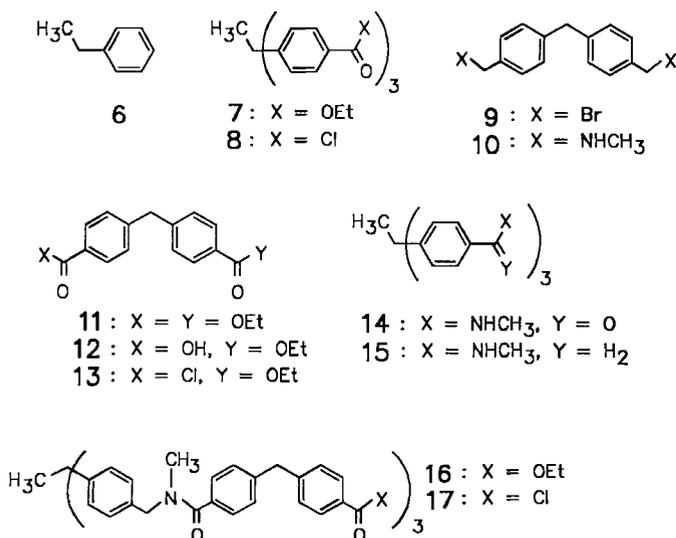
CH<sub>3</sub> "out/in"  
**4b:** X = O  
**5b:** X = H<sub>2</sub>

## Synthesen

Der Makrobicyclus **1** wurde durch Reaktion von Trimesinsäuretrichlorid mit *N,N'*-Dimethyl-*p*-xylylendiamin in Benzol unter Verdünnungsbedingungen und anschließender Reduktion mit Diboran gewonnen. Der Cyclus **2** entsteht bei der Kondensation von 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol mit *N,N'*-Bis(*p*-tosylamino)diphenylmethan in DMF und Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel. Die folgende Tosylverseifung ergibt den Makrobicyclus **3** in 19proz. Ausbeute.

Es wurde versucht, die Zielverbindungen **5a**, **5b** auf dem denkbar kürzesten Weg darzustellen. Die Schlüsselreaktion ist hierbei eine Cyclisierung von zwei Äquivalenten des bisher nicht beschriebenen Trisäuretrichlorids **8** mit drei Äquivalenten des Diamins **10**, bei der sechs Amid-Bindungen zugleich geschlossen werden. Obwohl dieser Weg bei der Synthese ähnlicher Verbindungen<sup>1c)</sup> erfolgreich war, entstand hier das erwünschte Produkt trotz Anwendung des

Verdünnungsprinzips nur in so kleinen Mengen, daß es aus dem Produktgemisch nicht isoliert werden konnte.



Daraufhin wurde die statistisch wenig begünstigte sechsfache Bindungsknüpfung im Cyclisierungsschritt auf eine dreifache Bindungsbildung reduziert: Die ersten drei Amid-Bindungen wurden geknüpft, indem das Triamin **15** mit dem bisher unbekanntem, einseitig geschützten Säurechlorid **13** zum Amid **16** verlängert wurde. Nach Abspaltung der Ethoxy-Schutzgruppe und Aktivierung der Carboxy-Funktion konnte die Amin-Komponente mit dem offenkettigen Molekül **17** unter Verdünnungsbedingungen erfolgreich zu **4a**, **4b** cyclisiert werden. Die anschließende Reduktion mit BH<sub>3</sub>/THF führte zu den Hexaminen **5a**, **5b**. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden demnach drei unterschiedliche Synthesekonzepte auf ihre Eignung zum Aufbau derartig großer Moleküle erprobt. Die hier mit Erfolg angewendete Strategie sollte auf andere Bausteine übertragbar sein und den analogen Aufbau verwandter lipophiler Hohlraum-Moleküle erleichtern.

### Eigenschaften der Makrobicyclen

#### „In/out“-Isomerie<sup>3)</sup>

Die Hexamide **4a**, **4b** liegen als zwei topologische Isomere vor, der sterisch günstigeren „out/out“-Form **4a** (8% Ausbeute) und der „in/out“-Form **4b** (3% Ausbeute). Die beiden Isomere **4a** und **4b** zeigen aufgrund der konformativen Flexibilität des Moleküls recht ähnliche spektroskopische Eigenschaften. So liefern beide Verbindungen nahezu gleiche <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit allerdings stark verbreiterten Signalen.

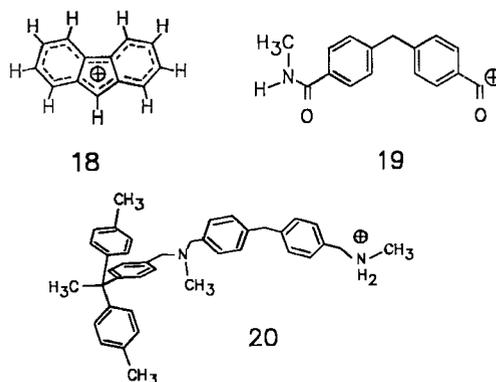
Die Zuordnung der beiden Produktfraktionen zu den „out/out“- bzw. „in/out“-Isomeren wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie vorgenommen: Während das Signal der C-CH<sub>3</sub>-Gruppe von **4a** als Singulett erscheint, sind die entsprechenden Signale des „in/out“-Isomers **4b** erst bei höherer Temperatur (133 °C) so scharf, daß sie in einzelne, nahe beieinanderliegende Singuletts aufspalten. Daß die Hochfeld-Verschiebung dieser „in“-CH<sub>3</sub>-Gruppe im Vergleich zu

A. Wallon, J. Peter-Katalinić, U. Werner, W. M. Müller, F. Vögtle

anderen vom Triphenylethan abgeleiteten Bicyclen<sup>4)</sup> so gering ist, deutet zusammen mit der Verbreiterung aller Signale auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ebenfalls auf die konformative Flexibilität des Molekülgerüsts hin.

Die bicyclischen Strukturen **4a**, **4b** und **5a**, **5b** wurden auch mit Hilfe der FAB-Massenspektrometrie auf signifikante Unterschiede hin untersucht. In FAB-Massenspektren cyclischer Amide (Peptide) werden sowohl die Molekül-Ionen als auch die Fragmente erwartet. Ein Molekül-Ion entsteht durch Anlagerung entsprechender Kationen, in erster Linie von Protonen der Matrix. Obwohl makrobicyclische Amide stabile Verbindungen sind, werden in deren Spektren auch Fragment-Ionen beobachtet, die ausschließlich durch eine Ringöffnung und nachfolgende Abspaltung der Tochter-Ionen entstanden sein können<sup>5)</sup>.

Die Molekül-Ionen der isomeren makrobicyclischen Amide **4a** und **4b** treten als M + H<sup>+</sup> bei m/z = 1435 auf. Die intensiven niedermolekularen Ionen bei m/z = 165 und m/z = 252 (100%) werden als Produkte **18** und **19** einer Reihe von Spaltungs- bzw. Eliminierungsprozessen gedeutet.



Während dieser Prozesse entstandene Acylium-Ionen liefern weitere Fragmente bei m/z = 458, 577 und 828 von niedrigerer Intensität. Diese enthalten nur ein tetrasubstituiertes Brückenkopf-C-Atom, wobei offensichtlich Spaltungen an unterschiedlichen Stellen der Makrocyclen-Seitenketten unter Ausbildung von Acylium-Ionen bevorzugt auftreten. Die FAB<sup>+</sup>-Massenspektren der entsprechenden Amino-Verbindungen **5a** und **5b** zeigen Molekül-Ionen als M + H<sup>+</sup> bei m/z = 1351. Die Fragmente stellen stets Tochter-Ionen des Ammonium-Typs dar. Das Fragment-Ion bei m/z = 553 mit der vermutlichen Konstitution **20** wird bei dem „in/out“-Isomeren **5b** bevorzugt gebildet, möglicherweise wegen einer sterischen Entspannung. Für die Fragment-Ionen bei m/z = 105 (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) und m/z = 195 (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>) spielen die sterischen Unterschiede keine Rolle. Auf diese Weise war es hier möglich, ein differenziertes Verhalten der topologischen Isomere bei einem Desorptionsprozeß, wahrscheinlich zum ersten Mal, massenspektrometrisch zu zeigen.

#### Komplexierungsstudien

Die Makrobicyclen **1** und **3** wurden mit den folgenden potentiellen Gastverbindungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch auf Wirt/Gast-Wechselwirkungen untersucht: Perylen, Pyren, Naphthalin, Coronen, Anthracen, 1,2-Benzopyren, Adamantan, Adamantanthiol, Trimesinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Benzanthracen, Chrysen, Triphenylen, Hexaphenylbenzol, Phenanthren, [2.2]Paracyclophan, [2.2.2]Paracyclophan, 1,3,5-Triphenylbenzol.

Zum Studium des Komplexierungsverhaltens der Makrocyclen **5a**, **5b** wurden folgende potentielle Gastverbindungen eingesetzt: 2,7-Naphthalindiol, Coronen, Tribenzo[18]-krone-6, [2.2.2]Paracyclophan, 1,3,5-Triphenylbenzol.

Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: 0.02 mmol der entsprechenden Wirtverbindung wurden in 1 ml D<sub>2</sub>O/DCl (pD = 1.2) gelöst und dann ca. 0.05 mmol der jeweils aufgeführten potentiellen Gastverbindung zugesetzt. Die Suspension wurde ca. 3 h ultrabeschallt, filtriert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

In keinem Fall wurde eine signifikante <sup>1</sup>H-NMR-Hochfeldverschiebung von Gast- oder Wirt-Signalen — wie beispielsweise bei einer früher von uns beschriebenen, effizienten, verwandten Wirtverbindung<sup>1c)</sup> — beobachtet. Der Grund für das Ausbleiben deutlicher Wirt/Gast-Wechselwirkungen könnte nach Molekülmodellbetrachtungen darin liegen, daß die molekularen Hohlräume in **1** und **3** vergleichsweise klein und starr sind, während bei den Isomeren **5a** und **5b** ein Gasteinschluß aufgrund der großen Hohlraumöffnungen weniger günstig ist.

Orientierende Versuche zur Fluoreszenz-spektroskopischen Bestimmung der Assoziationskonstante ( $K_a$ )<sup>1b,6)</sup> mit der Gastverbindung Ammonium-(8-anilino-1-naphthalinsulfonat) (8,1-ANS) zeigten die prinzipielle Komplexierungsfähigkeit der makrobicyclischen Wirtverbindungen **5a** und **5b**. Die Streuung der Meßwerte war jedoch unbefriedigend, weshalb lediglich die Bereiche  $\lg K_a = 4.2 \pm 0.2$  für das Isomer **5a** und  $\lg K_a = 4.0 \pm 0.2$  für das Isomer **5b** angegeben seien. Wir nehmen an, daß die starke Streuung, die besonders im Bereich hoher Wirtkonzentrationen auftrat, auf die Bildung von Wirt-Micellen<sup>7)</sup> zurückzuführen ist. Die Meßlösung konnte jedoch nicht stärker verdünnt werden, da die Bestimmung von  $K_a$  nur dann zulässig ist, wenn die Wirtkonzentration groß ist gegenüber der 8,1-ANS-Konzentration.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmp.: Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien). — MS: MS 30 (A.E.I, Manchester). — FAB-MS: Aufgenommen unter Bildung positiver Ionen mit einem VG Analytical ZAB-HF Massenspektrometer (VG Analytical, England); die Substrate wurden jeweils in Chloroform/Methanol (1:1) gelöst und in einer Matrix aus Thio-glycerol oder Dithioerythritol/Dithiothreitol (EGA, Steinheim) mit Xe-Atomen beschossen, Beschleunigungsspannung 7kV. — <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR: WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz) (Bruker Physik AG, Karlsruhe). — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Carbonsäurechloride:* Es werden pro g umzusetzender Säure ca. 10 ml Thionylchlorid verwendet. Dieses wird mit flüssigem N<sub>2</sub> soweit gekühlt, bis es erstarrt. Das entsprechende Natrium-Salz wird eingetragen. Man läßt den Kolben bis auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 1 h. Das NaCl-Gel wird abgefrittet und das Thionylchlorid i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Carbonsäureester:* Das entsprechende Carbonsäurechlorid wird in Toluol gelöst, wobei pro g Säurechlorid ca. 20 ml Toluol verwendet werden. Je Säurechlorid-Gruppe wird die äquimolare Menge Triethylamin und Ethanol zugegeben und die Mischung 12 h bei Raumtemp. gerührt oder 1 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird sie mit dest. H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

*5,12,20,27,32,39-Hexamethyl-5,12,20,27,32,39-hexaazaheptacyclo-[14.12.12.27<sup>10</sup>.22<sup>2,25</sup>.23<sup>4,37</sup>.13<sup>30</sup>.14<sup>18</sup>]octatetraconta-1,3,7,9,14,16,18,22,24,29,34,36,41,44,47-pentadecaen (1):* 4.85 g (18.3 mmol) frisch destilliertes Trimesinsäuretrichlorid und 8.99 g (54.8 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*p*-xylylendiamin<sup>8)</sup> werden in 250 ml trockenem Benzol gelöst und gleichzeitig bei Raumtemp. innerhalb von 9 h zu 2.5 l vorgelegtem, trockenem Benzol getropft. Die entstandene Hydrochlorid-Ausfällung wird abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Die zurückbleibenden 773 mg Amid-Rohcyclus werden in 35 ml 1 M Boran-THF-Lösung 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 15 ml destilliertem Wasser hydrolysiert und das THF abgedampft. Die verbleibende wäßrige Phase wird mit 12 ml 20proz. HCl angesäuert, 2.5 h zum Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit festem NaOH alkalisch gestellt (pH ≈ 10) und fünfmal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 20 ml H<sub>2</sub>O neutral gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie gereinigt [Dickschichtplatte, basisches Aluminiumoxid, Dichlormethan/Ethanol (100:3),  $R_f = 0.58$ ]; Ausb. 98 mg (1.5%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.07-2.33$  (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 3.31-3.48 (m, 24H, NCH<sub>2</sub>), 6.96-7.21 (m, 18H, arom. H). C<sub>48</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub> (721.1) Molmasse 720 (MS)

*5,15,23,33,38,48-Hexatosyl-5,15,23,33,38,48-hexaazadecacyclo-[17.15.15.26<sup>9</sup>.21<sup>14</sup>.24<sup>27</sup>.29<sup>32</sup>.29<sup>42</sup>.24<sup>47</sup>.13<sup>37</sup>.17<sup>21</sup>]trihexaconta-1,3,6,8,11,13,17,19,21,24,26,29,31,35,39,41,44,46,50,52,55,57,60,62-tetradodecaen (2):* 7.14 g (20 mmol) 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol<sup>9)</sup>, 15.2 g (30 mmol) *N,N'*-Bis(*p*-tosylamino)diphenylmethan<sup>10)</sup> und 20.7 g (150 mmol) fein gepulvertes Kaliumcarbonat werden unter raschem Rühren in 400 ml trockenem Dimethylformamid 7 h bei 90°C Badtemp. erhitzt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 200 ml Wasser verrührt, abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wird durch Umfällen aus Dichlormethan mit Toluol vorge-reinigt und dann an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethanol (1000:4) chromatographiert und aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 1.61 g (18%), Schmp. 291-295°C,  $R_f = 0.29$  [Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethanol (98:2)]. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.41$  (s, 18H, Tosyl-CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.5 (s, 12H, NCH<sub>2</sub>), 6.31, 6.82 (AA'BB',  $J = 8$  Hz, 24H, arom. *p*-Phenylen-H), 6.96 (s, 6H, arom. H), 7.31, 7.58 (AA'BB', 24H, arom. Tosyl-H).

C<sub>99</sub>H<sub>90</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>6</sub> (1748.2) Ber. C 68.02 H 5.19 N 4.81  
Gef. C 68.25 H 5.33 N 4.78

*5,15,23,33,38,48-Hexaazadecacyclo-[17.15.15.26<sup>9</sup>.21<sup>14</sup>.24<sup>27</sup>.29<sup>32</sup>.29<sup>42</sup>.24<sup>47</sup>.13<sup>37</sup>.17<sup>21</sup>]trihexaconta-1,3,6,8,11,13,17,19,21,24,26,29,31,35,39,41,44,46,50,52,55,57,60,62-tetradodecaen (3):* 1.05 g (10.6 mmol) tosylierter Makrocyclus **2** und 5.81 g (61.7 mmol) Phenol in 16 ml 48proz. wäßriger HBr-Lösung werden 2 h zum Rückfluß erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und mit 100 ml Diethylether versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Diethylether verrührt. Der Rückstand wird in 150 ml Wasser gelöst, viermal mit Diethylether ausgeschüttelt, die wäßrige Phase mit 20proz. NaOH-Lösung alkalisch gestellt und der Niederschlag abfiltriert. Dieser wird durch Dickschichtchromatographie an basischem Aluminiumoxid mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethanol (100:2) gereinigt; Ausb. 93 mg

(19%), Schmp. 174–178°C,  $R_f = 0.73$  [Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$  (100:1)]. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.48$  (s, 6H, NH), 3.72 (s, 6H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.23 (s, 12H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.38, 6.78 (AA'BB',  $J = 8$  Hz, 24H, arom. *p*-Phenylen-H), 7.1 (s, 6H, arom. H).

$\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{N}_6$  (823.1) Ber. C 83.18 H 6.61 N 10.21  
Gef. C 83.41 H 6.44 N 10.35  
Molmasse 822 (MS)

*4,4',4''-Ethantrilyltris(benzoessäure-ethylester)* (7): Zu einer Mischung von 30.2 g (227 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 300 ml Kohlenstoffdisulfid werden zuerst 50.0 g (394 mmol) Oxalylchlorid und anschließend binnen 2 h 16.3 g (63.0 mmol) des Kohlenwasserstoffs **6**<sup>11</sup>, gelöst in 50 ml Kohlenstoffdisulfid, zugegeben, wobei die Mischung intensiv gerührt wird. Nach weiteren 12 h wird mit 300 g Eis hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und eingeengt. Nachdem der Rückstand bei 100°C i. Vak. getrocknet worden ist, wird er in 150 ml Thionylchlorid und drei Tropfen DMF gelöst und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden anschließend i. Vak. entfernt. Um das Produkt in hohen Ausbeuten in reiner Form zu erhalten, wird das Rohprodukt zuerst gemäß dem angegebenen allgemeinen Verfahren verestert. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ,  $R_f = 0.34$ ), Ausb. 19.1 g (64%), Schmp. 98–99°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 6$  Hz, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.33 (q,  $J = 6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 7.29, 7.91 (AA'BB',  $J = 8$  Hz, 12H, arom. H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (474.5) Ber. C 73.40 H 6.37  
Gef. C 73.52 H 6.48  
Molmasse 474 (MS)

*4,4',4''-Ethantrilyltris(benzoylchlorid)* (8): 22.1 g (47 mmol) des Esters **7** werden in 400 ml Ethanol gelöst, und eine Lösung von 6.20 g (154 mmol) NaOH in 200 ml Wasser wird zugegeben. Die Mischung wird 3 h zum Rückfluß erhitzt, anschließend werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Danach wird hieraus gemäß dem allgemeinen Verfahren das Säurechlorid hergestellt; Ausb. 20.1 g (96%), Schmp. 136–138°C (Toluol/*n*-Heptan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.30$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.27, 8.03 (AA'BB',  $J = 6$  Hz, 12H, arom. H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_3$  (445.7) Ber. C 61.98 H 3.39  
Gef. C 61.37 H 3.22  
Molmasse 444 (MS)

*N,N'-Dimethyl-4,4'-methylenebis(benzylamin)* (10): In eine Suspension aus 80 ml Benzol, 300 ml Ethanol und 6.60 g (62 mmol) Natriumcarbonat wird solange Methylamin eingeleitet, bis die Suspension gesättigt ist. Hierzu wird binnen 3 h eine Lösung von 11.0 g (31 mmol) **9**<sup>12</sup> in 120 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft, wobei die Gaseinleitung fortgesetzt wird. Nach weiteren 12 h leitet man HCl-Gas in die Lösung und frittet das ausgefallene Aminhydrochlorid ab. Das freie Amin erhält man, indem man das Aminhydrochlorid in 75 ml 5proz. wäßrige NaOH-Lösung suspendiert und dreimal mit je 100 ml Chloroform ausschüttelt. Das Chloroform wird nach dem Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) der Lösung i. Vak. bei Raumtemp. entfernt, und es verbleiben 6.60 g (84%) eines hellgelben Öls. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.78$  (s, 2H, NH), 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.69 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.96 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 7.00–7.33 (m, 8H, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$  Ber. 254.1783 Gef. 254.1784 (MS)

*4,4'-Methylenebis(benzoessäure-diethylester)* (11): Die Verbindung wird analog zu **7** hergestellt; Ansatz: 8.40 g (50 mmol) Diphenylmethan, 16.0 g (120 mmol) Aluminiumtrichlorid, 26.5 g (208 mmol) Oxalylchlorid. Das Rohprodukt des Säurechlorids wird gemäß dem allgemeinen Verfahren zur Darstellung der Carbonsäureester umgesetzt und aus *n*-Heptan umkristallisiert; Ausb. 11.6 g (74%), Schmp. 67–71°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (t,  $J = 6$  Hz,

A. Wallon, J. Peter-Katalinić, U. Werner, W. M. Müller, F. Vögtle

6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.08 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.23 (q,  $J = 6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 7.17, 7.87 (AA'BB',  $J = 8$  Hz, 8H, arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45  
Gef. C 72.96 H 6.62  
Molmasse 312 (MS)

*4,4'-Methylenebis(benzoessäure-monoethylester)* (12): Zu einer Lösung von 6.1 g (20 mmol) Diester **11** in 70 ml Ethanol gibt man 1.0 g (25 mmol) NaOH (in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst) und erhitzt 15 min zum Rückfluß. Der Alkohol wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Wasser suspendiert und zweimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Man säuert die wäßrige Phase an, frittet die ausgefallene Säure ab und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen i. Vak. kristallisiert man den gewünschten Halbesther aus  $\text{CCl}_4$  um; Ausb. 2.6 g (47%), Schmp. 143–145°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (t,  $J = 6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.03 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.25 (q,  $J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 7.25–7.90 (m, 8H, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67  
Gef. C 71.55 H 5.69  
Molmasse 284 (MS)

*4,4'-Methylenebis(benzoessäure-monoethylester-chlorid)* (13): 2.4 g (8.4 mmol) Monoester **12** werden in 20 ml Thionylchlorid 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Thionylchlorid wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Toluol/*n*-Heptan kristallisiert; Ausb. 2.3 g (91%), Schmp. 62–65°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.33 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.58 (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 7.50–8.47 (m, 8H, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$  (302.8) Ber. C 67.44 H 4.99  
Gef. C 67.00 H 5.25  
Molmasse 302 (MS)

*N,N',N''-Trimethyl-4,4',4''-ethantrilyltris(benzamid)* (14): In 200 ml trockenes THF wird Methylamin bis zur Sättigung eingeleitet. Zu dieser Lösung wird innerhalb von 20 min eine Lösung von 4.5 g (10.1 mmol) **8** in 100 ml THF getropft, wobei die Gaseinleitung fortgesetzt wird. Nach weiteren 30 min frittet man den Niederschlag ab und entfernt das THF i. Vak. Der Filtrerrückstand wird mit 100 ml 15proz. NaOH-Lösung 2 h zum Rückfluß erhitzt. Der feste Rückstand wird mit Wasser gewaschen und mit dem Rückstand aus dem Filtrat vereinigt; Ausb. 4.1 g (95%), Schmp. 325 bis 327°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.16$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.71, 2.78 (s, 9H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.13, 7.78 (AA'BB',  $J = 8$  Hz, 12H, arom. H), 8.38, 8.43 (s, 3H, NH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$  (429.4) Ber. C 72.71 H 6.34 N 9.78  
Gef. C 72.55 H 6.30 N 9.77  
Molmasse 429 (MS)

*N,N',N''-Trimethyl-4,4',4''-ethantrilyltris(benzylamin)* (15): Zu einer Suspension von 2.28 g (60 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ml THF tropft man 4.25 g (9.9 mmol) **14** (gelöst in 75 ml THF) und läßt die Mischung 4 h unter Rückfluß sieden. Man hydrolysiert anschließend mit 9 ml Wasser und filtriert den Niederschlag ab. Aus dem Filtrat wird i. Vak. das THF entfernt, es werden weitere 10 ml Wasser zugesetzt, und die Suspension wird dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bei Raumtemp. i. Vak. eingeengt, und es verbleibt das Amin als hellgelbes Öl; Ausb. 2.4 g (63%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 3H, NH), 2.10 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.47 (s, 9H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.73 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 7.13, 7.31 (AA'BB',  $J = 9$  Hz, 12H, arom. H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3$  Ber. 387.2674 Gef. 387.2639 (MS)

*N,N',N''-Trimethyl-4,4',4''-[ethantrilyltris(4,1-phenylencarbonyl-iminocarbonyl-4,1-phenylenmethylene)]tris(benzoessäure-ethylester)* (16): Zu einer Lösung von 2.00 g (20 mmol) Triethylamin und 0.89 mg (2.3 mmol) Triamin **15** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 2.10 g (6.9

mmol) **13** getropft. Es wird 3 h gerührt und das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid abgefrittet. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert [Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Acetonitril (7:3), R<sub>f</sub> = 0.40]; Ausb. 1.75 g (64%) farbloser Schaum, Schmp. 85–93°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.35 (t, J = 7 Hz, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3H, quart. CCH<sub>3</sub>), 2.90 (br. s, 9H, NCH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.30 (q, J = 7 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CO), 4.50, 4.66 (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>), 7.05–7.94 (m, 36H, arom. H).

C<sub>77</sub>H<sub>75</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (1186.5) Ber. C 77.95 H 6.37 N 3.54  
Gef. C 78.01 H 6.27 N 3.40  
Molmasse (MH<sup>+</sup>) 1185 (FAB-MS)

*N,N',N''-Trimethyl-4,4',4''-[ethantrilyltris(4,1-phenylencarbonyl-innocarbonyl-4,1-phenylenmethyl)]tris(benzoesäurechlorid)* **17**: 1.75 g (1.5 mmol) **16** und 0.21 g (5.3 mmol) NaOH werden zusammen mit 5 ml Wasser und 20 ml Ethanol 12 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen bei 90°C i. Vak. erhält man 1.73 g eines weißen Pulvers. Die weitere Umsetzung dieses Carboxylats zum Säurechlorid erfolgt gemäß dem allgemeinen Verfahren. Es werden 1.60 g (94%) einer hellgelben glasigen Masse erhalten, die ohne weitere Reinigung umgesetzt wird. Ein Massenspektrum konnte unter üblichen Bedingungen nicht erhalten werden; die Struktur ist durch die Folgeprodukte bewiesen. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.12 (s, 3H, quart. CCH<sub>3</sub>), 2.93 (br. s, 9H, NCH<sub>3</sub>), 4.06 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar) 4.50, 4.66 (br. s, 6H, NCH<sub>2</sub>), 7.02 bis 8.03 (m, 36H, arom. H).

*1,7,19,25,31,43,54,66-Octamethyl-7,19,31,43,54,66-hexaazatetra-decacyclo[23.23.23.2<sup>2,5</sup>.2<sup>9,12</sup>.2<sup>14,17</sup>.2<sup>21,24</sup>.2<sup>26,29</sup>.2<sup>33,36</sup>.2<sup>38,41</sup>.2<sup>45,48</sup>.2<sup>49,52</sup>.2<sup>6,59</sup>.2<sup>61,64</sup>.2<sup>68,71</sup>]pentanonaconta-2,4,9,11,14,16,21,23,26,28,33,35,38,40,45,47,49,51,56,58,61,63,68,70,72,74,76,78,80,82,84,86,88,90,92,94-hexatriacontaen-8,18,32,42,55,65-hexaon (4a, 4b)*: Zu 500 ml trockenem Benzol werden bei Raumtemp. innerhalb von 8 h 1.60 g (1.4 mmol) **17** und 1.10 g (2.8 mmol) **15**, gelöst in jeweils 100 ml trockenem Benzol, synchron getropft. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. 1.10 g Rückstand werden chromatographiert [Kieselgel, Toluol/Essigester/Ameisensäure (5:5:1), R<sub>f</sub> = 0.46 und 0.50]. Das gewünschte Produkt wird in Form zweier Isomere erhalten; die Struktur ist durch die Folgeprodukte bewiesen.

**4a**: Ausb. 0.16 g (8%) glasiger Schaum, Schmp. 187–195°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.15 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.85 (br. s, 18H, NCH<sub>3</sub>), 4.10 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.45, 4.67 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>), 7.06–7.40 (m, 48H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.22, 33.02, 37.08 (CH<sub>3</sub>), 41.42, 50.25 (sek. C), 51.99 (quart. C), 53.38, 54.66 (CH<sub>2</sub>), 126.25, 127.09, 128.33, 128.79 (aromat. CH), 133.92, 134.37, 142.13, 147.79, (quart. C), 171.28, 171.94 (C=O). – FAB-MS: m/z (%) = 1435 (1.6) [M<sup>+</sup> + H], 828 (0.8), 577 (2.6), 458 (1.7), 252 (100), 195 (36.5), 85 (37).

**4b**: Ausb. 0.06 g (3%) glasiger Schaum, Schmp. 173–181°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.05 (br. s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.90 (br. s, 18H, NCH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.45, 4.65 (br. s, 12H, NCH<sub>2</sub>), 6.95–7.40 (m, 48H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.41, 33.35, 37.22 (CH<sub>3</sub>), 41.42, 50.30 (CH<sub>2</sub>), 51.78 (quart. C), 53.39, 54.72 (CH<sub>2</sub>), 126.25, 127.19, 128.81 (aromat. CH), 133.93, 134.39, 142.20, 147.80 (quart. C), 171.30, 171.88 (C=O). – FAB-MS: m/z (%) = 1435 (6.2) [M<sup>+</sup> + H], 828 (1.3), 577 (4.2), 458 (2.3), 252 (97), 195 (30), 165 (46), 155 (57), 119 (72), 85 (100).

*1,7,19,25,31,43,54,66-Octamethyl-7,19,31,43,54,66-hexaazatetra-decacyclo[23.23.23.2<sup>2,5</sup>.2<sup>9,12</sup>.2<sup>14,17</sup>.2<sup>21,24</sup>.2<sup>26,29</sup>.2<sup>33,36</sup>.2<sup>38,41</sup>.2<sup>45,48</sup>.2<sup>49,52</sup>.*

*2<sup>46,59</sup>.2<sup>61,64</sup>.2<sup>68,71</sup>]pentanonaconta-2,4,9,11,14,16,21,23,26,28,33,35,38,40,45,47,49,51,56,58,61,63,68,70,72,74,76,78,80,82,84,86,88,90,92,94-hexatriacontaen (5a, 5b)*: 50 mg des jeweiligen Isomeren der Bicyclen **4a**, **4b** werden vorgelegt, und durch ein Septum werden 10 ml einer 1 M BH<sub>3</sub>-THF-Lösung zugegeben. Die Lösung wird 3 h zum Rückfluß erhitzt und dann mit 1 ml Wasser hydrolysiert. Wasser und THF werden i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wird anschließend mit 10 ml 10proz. HCl-Lösung zum Rückfluß erhitzt. Danach wird Unlösliches abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand chromatographiert (Sephadex LH 20, Methanol).

**5a**: Ausb. 27 mg (51%), Schmp. >330°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 2.20 (br. s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.75 (s, 18H, NCH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.30 (br. s, 24H, NCH<sub>2</sub>), 7.15–7.55 (m, 48H, arom. H). – FAB-MS: m/z (%) = 1459 (0.1) [M<sup>+</sup> + H + Thgl], 1351 (0.4) [M<sup>+</sup> + H], 1159 (0.1), 1130 (0.2), 776 (1.9), 747 (1.5), 641 (7.2), 553 (11.0), 524 (7.4), 510 (8.2), 412 (22.5), 195 (100), 105 (66.5).

C<sub>97</sub>H<sub>102</sub>N<sub>6</sub> · 4 HCl (1497.8) Ber. C 77.79 H 7.13 N 5.61  
Gef. C 77.58 H 7.16 N 5.53

**5b**: Ausb. 25 mg (48%), Schmp. >330°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 2.10 (br. s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.75 (s, 18H, NCH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 6H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 4.30 (br. s, 24H, NCH<sub>2</sub>), 7.10–7.50 (m, 48H, arom. H). – FAB-MS: m/z (%) = 1459 (0.02) [M<sup>+</sup> + H + Thgl], 1351 (0.1) [M<sup>+</sup> + H], 1130 (0.1), 1101 (0.1), 776 (1.7), 747 (1.7), 630 (1.4), 553 (8.7), 524 (4.8), 506 (2.2), 195 (100), 105 (40.0).

C<sub>97</sub>H<sub>102</sub>N<sub>6</sub> · 4 HCl (1497.8) Ber. C 77.79 H 7.13 N 5.61  
Gef. C 77.47 H 7.20 N 5.49

#### CAS-Registry-Nummern

1: 123003-09-8 / 1 (Amid): 123003-22-5 / 2: 123003-10-1 / 3: 123003-11-2 / **4a**: 123003-12-3 / **4b**: 123003-20-3 / **5a**: 123003-13-4 / **5b**: 123003-21-4 / **6**: 5271-39-6 / **7**: 123003-14-5 / **8**: 31825-70-4 / **9**: 16980-01-1 / **10**: 110027-64-0 / **11**: 18190-51-7 / **12**: 123003-15-6 / **13**: 123003-16-7 / **14**: 123003-17-8 / **15**: 123003-18-9 / **16**: 123003-19-0 / **17**: 123026-06-2 / 8,1-ANS: 28836-03-5 / 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>NH-Me)<sub>2</sub>: 13093-02-2 / 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COCl)<sub>3</sub>: 4422-95-1 / CH<sub>2</sub>(Ts)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p): 74043-79-1 / 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Br)<sub>3</sub>: 18226-42-1 / Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: 101-81-5

<sup>1)</sup> a) F. Diederich, *Angew. Chem.* **100** (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 362. – <sup>b)</sup> J. Franke, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **132** (1986) 135. – <sup>10)</sup> F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem.* **99** (1987) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 901.

<sup>2)</sup> F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1989.

<sup>3)</sup> C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2429.

<sup>4)</sup> J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 219.

<sup>5)</sup> K. Eckart, *Dissertation*, Techn. Univ. Berlin, 1985. J. P. K. ist Herrn M. Pflüger für die technische Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (an Herrn Prof. Dr. H. Egge) zu Dank verpflichtet.

<sup>6)</sup> Als Lösungsmittel diente ein wässriger Puffer (pH = 2), die Messung erfolgte wie beschrieben in: U. Werner, W. M. Müller, H.-W. Losensky, T. Merz und F. Vögtle, *J. Inc. Phenom.* **4** (1986) 379. Wir danken Frau Dr. U. Wolf und Herrn I. Luer für Messungen.

<sup>7)</sup> F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3588.

<sup>8)</sup> M. Sander, D. Burmeister, *Chem. Ber.* **95** (1962) 964.

<sup>9)</sup> F. Vögtle, M. Zuber, R. G. Lichtenthaler, *Chem. Ber.* **106** (1973) 717.

<sup>10)</sup> F. E. Ray, L. Soffer, *J. Org. Chem.* **15** (1950) 1037.

<sup>11)</sup> M. Kuntze-Fechner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1903) 474.

<sup>12)</sup> H. Steinberg, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5388.

Reaktionen von 2-Alkyl-2*H*-isoindolen mit Maleinimiden

Richard P. Kreher\*, Jürgen Seubert, Dieter Schmitt, Götz Use, Norbert Kohl und Tilahun Muleta

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund,  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 24. Juli 1989

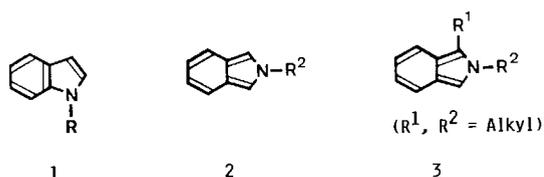
**Key Words:** *o*-Quinoid hetarenes / Isoindoles, cycloaddition reactions with / Dienophiles, CC**Studies on the Chemistry of Isoindoles and Isoindolenines, XXXVI<sup>1)</sup>. – Reactions of 2-Alkyl-2*H*-isoindoles with Maleic Imides**

2-Alkyl-2*H*-isoindoles **2** react with maleic imides **4** exclusively in position 1 and 3 by cycloaddition to form Diels-Alder adducts. The transformation of the *endo* isomers **6** into the thermodynamically more stable *exo* isomers **7** depends on the

dienophile. The cycloaddition is useful for analytical detection of *o*-quinoid hetarenes **2** and for the synthesis of 7-azabicyclo[2.2.1]heptenes.

Die  $\pi$ -isoelektronischen Stickstoffheterocyclen 1*H*-Indol<sup>2)</sup> (**1**, R = H) und 2*H*-Isoindol<sup>3)</sup> (**2**, R<sup>2</sup> = H) verhalten sich wegen der unterschiedlichen Anellierung konträr. Das *o*-chinoide System der 2*H*-Isoindole **2** ist für die bekannten Cycloadditionsreaktionen mit aktivierten Dienophilen verantwortlich<sup>3,4)</sup>. Dieser Reaktionstyp überwiegt bei den symmetrisch substituierten N-Heterocyclen **2**, während unsymmetrisch substituierte 2*H*-Isoindole **3** anscheinend auch Michael-Additionsreaktionen eingehen<sup>5)</sup>.

Monocyclische Pyrrole reagieren mit Dienophilen mit einer aktivierten CC-Doppelbindung bevorzugt nach einem Additions-Substitutions-Mechanismus<sup>6)</sup>. Cycloadditionsreaktionen lassen sich verwirklichen, wenn die Elektronendichte am Heteroatom durch Acceptorgruppen abgeschwächt und die Dien-Reaktivität erhöht wird. Das Verhalten von Pyrrolen kann sowohl durch Substituenten mit einem *M-Effekt* (Acyl- und Sulfonylgruppen)<sup>7)</sup> als auch durch Substituenten mit einem *I-Effekt* (Hydroxygruppe)<sup>8)</sup> entscheidend verändert werden.



	R <sup>2</sup>		R <sup>2</sup>
2.1	Methyl	2.6	tert-Butyl
2.2	Ethyl	2.7	Neopentyl
2.3	n-Propyl	2.8	Benzyl
2.4	Isopropyl	2.9	2-Phenylethyl
2.5	n-Butyl	2.10	Adamantyl

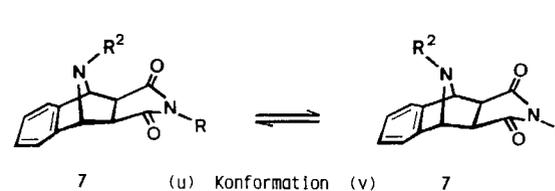
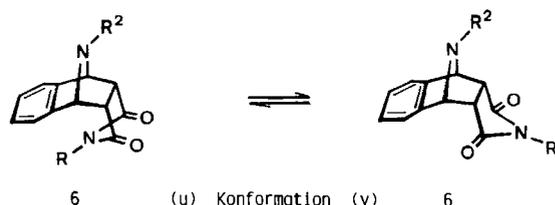
	R		R
a	NH	d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -(4)
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	e	CH <sub>3</sub>
c	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -(4)	f	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

4: Maleinsäureanhydrid

Alkylgruppen R<sup>2</sup> am Heteroatom fixieren und stabilisieren die *o*-chinoide Struktur der 2*H*-Isoindole<sup>9)</sup>. Die thermische Stabilisierung ist aber nicht mit einer chemischen Desaktivierung gekoppelt. Nach sondierenden Untersuchungen<sup>10)</sup> sind diese N-Heterocyclen **2** – ebenso wie der Grundkörper<sup>4)</sup> – für Cycloadditionsreaktionen mit CC-Dienophilen prädestiniert; mit verschiedener Zielsetzung wurden diese Umwandlungen inzwischen studiert<sup>11)</sup>. Durch eine allgemein anwendbare und einfach durchführbare Synthese<sup>9)</sup> für 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2** wurde das systematische Studium dieses Reaktionstyps ermöglicht<sup>12)</sup>.

**Reaktionen mit Maleinimiden **4****

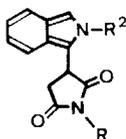
Die einfach zugänglichen 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2** wurden zum Vergleich mit dem gleichen CC-Dienophil umgesetzt; bei Reaktionen mit dem Maleinimid **4b** in Ether bei Raumtemperatur entstehen ausschließlich die *endo*-konfigurierten Diels-Alder-Addukte **6b**; diese lassen sich aufgrund der geringen Löslichkeit in Ether ohne Schwierigkeiten isolieren und in der Regel durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder in einem Lösungsmittel in die *exo*-konfigurierten Isomeren **7b** umlagern.



Reaktionen der 2*H*-Isoindole **2.2**, **2.4** und **2.6** wurden zum Vergleich mit verschiedenen Maleinimiden **4a–f** studiert; diese Dienophile unterscheiden sich vor allem in dem sterischen Einfluß der Substituenten R am Imidstickstoff. Bei Raumtemperatur entstehen in Ether ausschließlich die *endo*-konfigurierten 1:1-Addukte **6.2b–e**, **6.4b–e** und **6.6a–f**. Aufgrund der geringeren Reaktivität des *o*-chinoiden Heterarens **2.6** ( $R^2 = \textit{tert}$ -Butyl) sind längere Reaktionszeiten erforderlich und die Fällungsbedingungen entscheidend. Das Dienophil **4e** reagiert gleichfalls mit den *N*-substituierten 2*H*-Isoindolen **2.7–2.10**, die sterisch anspruchsvolle Reste am Heteroatom aufweisen; die gebildeten *endo*-konfigurierten Cycloaddukte sind isolier- und kristallisierbar, aber nicht mehr generell isomerisierungsfähig.

### Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung

Konstitution und Konfiguration ergeben sich – in der gleichen Weise wie beim Grundkörper<sup>4)</sup> – aus den analytischen und spektroskopischen Befunden. Die UV-Spektren liefern einen Hinweis für die Konstitution der Cycloaddukte **6b**; die Absorptionsmaxima sind für den Chromophor von 2-Alkylisoindolinolinen typisch. Die Bildung von Michael-Addukten **8** ist damit eindeutig ausgeschlossen.



**8**: Konstitution eines Michael-Adduktes von 2-Alkyl-2*H*-Isoindolen mit Maleinimiden **4**

Die *endo*-Konfiguration folgt zweifelsfrei aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) mit einem Multipllett bei  $\delta \approx 4.75$  für 1-H und 4-H an der Iminobridge, sowie einem Multipllett bei  $\delta \approx 3.75$  für 2-H und 3-H in Nachbarstellung zu den Carbonylgruppen. Diese Zuordnungen werden durch die charakteristischen chemischen Verschiebungen und das spezifische Aufspaltungsmuster gestützt. Die Größe der Kopplungskonstante ( $^3J = 5$  Hz) ist nach der Karplus-Conroy-Beziehung<sup>13)</sup> mit einem Torsionswinkel von 30–40° zwischen den vicinalen Wasserstoffatomen 1,2-H und 3,4-H verträglich. Nach Molekülmodellen ist diese sterische Voraussetzung für die *endo*-konfigurierten Addukte **6** erfüllt.

Die *exo*-konfigurierten Addukte **7b** zeigen die gleichen UV-Absorptionsmaxima, die für 2-Alkylisoindolinolone typisch sind. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unterscheiden sich signifikant durch ein 2H-Singulett bei  $\delta \approx 4.75$  für 1-H und 4-H an der Iminobridge und ein 2H-Singulett bei  $\delta \approx 2.85$  für 2-H und 3-H in Nachbarstellung zu den Carbonylgruppen. Nach Molekülmodellen beträgt der Torsionswinkel zwischen den vicinalen Wasserstoffatomen 1,2-H und 3,4-H ca. 85°; übereinstimmend mit der Karplus-Conroy-Beziehung wird keine Aufspaltung beobachtet.

Nach Molekülmodellen nehmen die Wasserstoffatome 1-H und 4-H an der Iminobridge in beiden Isomeren **6** und **7** eine quasi-äquatoriale Lage ein. Die chemischen Verschiebungen sind aufgrund der ähnlichen Umgebung annähernd gleich und daher Konstitutions-spezifisch. Im Gegensatz dazu ist in beiden Isomeren **6** und **7** die chemische Umgebung der Wasserstoffatome 2-H und 3-

R. P. Kreher, J. Seubert, D. Schmitt, G. Use, N. Kohl, T. Muleta

H in Nachbarstellung zu den Carbonylgruppen äußerst verschieden. In den *endo*-Isomeren **6** werden diese Wasserstoffatome durch die Iminobridge abgeschirmt, so daß eine Tieffeldverschiebung ( $\Delta\delta \approx 0.9$ ) resultiert: Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale für 2,3-H sind daher Konfigurations-spezifisch.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der *endo*-Addukte **6e** ist das 3H-Singulett ( $\delta \approx 2.22$ ) unabhängig von der Alkylgruppe  $R^2$  relativ lagekonstant. Aufgrund der Aren-seitigen Orientierung [**6(u)**] des dienophilen Segments resultiert durch den Ringstromeffekt eine Abschirmung, so daß anscheinend eine Hochfeldverschiebung verursacht wird. Der Normalbereich der chemischen Verschiebung für die Methylgruppe ( $\delta \approx 3.00$ ) ergibt sich aus dem korrespondierenden 3H-Singulett des *exo*-Adduktes **7.7e**. Die Methylgruppe des Dienophils **4e** ist daher eine geeignete Sonde zur spektroskopischen Konfigurationsbestimmung. Im Fall des Grundkörpers<sup>4)</sup> beträgt die Differenz der chemischen Verschiebung gleichfalls  $\Delta\delta \approx 0.7$ .

Verglichen mit den 1:1-Cycloaddukten **6** ( $R^2 = \text{H}$ ) und **7** ( $R^2 = \text{H}$ ) des 2*H*-Isoindols<sup>4)</sup> verursachen Alkylgruppen an der Iminobridge eine signifikante Hochfeldverschiebung der Konstitutions- und Konfigurations-spezifischen <sup>1</sup>H-NMR-Signale. Während für 1-H und 4-H der Verschiebungseffekt  $\Delta\delta \approx 1.15$  beträgt, fällt der Einfluß auf 2-H und 3-H mit  $\Delta\delta \approx 0.75$  geringer aus; dieser markante Effekt ist bei der spektroskopischen Ermittlung der Konstitution und Konfiguration von 1:1-Cycloaddukten *o*-chinoider Heterarene zu berücksichtigen.

Aufschlußreich ist auch die Feinstruktur der <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die aromatischen Ringprotonen der *endo*-Isomeren **6b–d** mit R = Aryl. Das separierte 2H-Multipllett um  $\delta \approx 6.35$  entspricht den *o*-ständigen Ringprotonen des Arylrestes an der Imidgruppierung; diese werden durch das anellierte benzoide System abgeschirmt, so daß eine Hochfeldverschiebung verursacht wird. In den *endo*-Isomeren **6b–d** muß der Arylrest des Dienophils Aren-seitig [**6(u)**] orientiert sein; dafür dürften hydrophobe Wechselwirkungen verantwortlich sein. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der *exo*-Isomeren **7b–d** lassen eine ähnliche Strukturierung nicht erkennen; spektroskopische Folgerungen über die Konformationen **7(u)** oder **7(v)** sind nicht unmittelbar möglich.

### Stabilität der stereoisomeren Cycloaddukte **6** und **7**

Der sterische Effekt der Alkylgruppe am Heteroatom wirkt sich auf die thermische Stabilität der *endo*-konfigurierten Addukte **6** offensichtlich weniger aus; **6.8b** und **6.8e** ( $R^2 = \text{Benzyl}$ ) und **6.10e** ( $R^2 = \text{Adamantyl}$ ) lassen sich unter den üblichen Bedingungen ebenso isolieren wie **6.9b** ( $R^2 = 2\text{-Phenylethyl}$ ). Der sterische Einfluß der Alkylgruppen am Heteroatom auf die thermische Stabilität der *exo*-konfigurierten Addukte **7** ist deutlich ausgeprägt. Während sich die *endo*-Isomeren **6.4b–e** ( $R^2 = \text{Isopropyl}$ ) unter den üblichen Bedingungen umlagern, lassen sich die *endo*-Addukte **6.8b** ( $R^2 = \text{Benzyl}$ ) und **6.9b** ( $R^2 = 2\text{-Phenylethyl}$ ) unter ähnlichen Bedingungen thermisch nicht isomerisieren. Die Addukte **6.6e** ( $R^2 = \textit{tert}$ -Butyl), **6.8e** ( $R^2 = \text{Benzyl}$ ) und **6.10e** ( $R^2 = \text{Adamantyl}$ ) mit *endo*-Konfiguration verhalten

sich ähnlich; ein wesentlicher Faktor dürfte der Einfluß des Dienophils **4e** sein.

Das 2*H*-Isoindol **2.7** nimmt eine interessante Zwischenstellung ein und liefert mit **4e** das *endo*-Addukt **6.7e** (Ausb. 84%). Die Isomerisierung zum *exo*-Addukt **7.7e** tritt bereits in Chloroform (2 d/Raumtemp.) vollständig ein. Das 2*H*-Isoindol **2.6** bildet mit den *N*-Arylmaleinimiden **4b,c** isomerisierbare *endo*-konfigurierte Addukte **6.6b,c**; daraus folgt eine stabilisierende Wirkung von Arylgruppen auf die *exo*-konfigurierten Addukte **7.6b,c**.

Molekülmodelle liefern eine qualitative Erklärung für die unterschiedliche Beständigkeit der Cycloaddukte **6** und **7**. Aus sterischen Gründen sollten die *exo*-Isomeren **7** stabiler als die *endo*-Isomeren **6** sein. Die Stabilität der *exo*-Addukte dürfte dagegen mit der Raumerfüllung der Substituenten R<sup>2</sup> an der Iminobrücke wegen der bevorzugten Aren-seitigen Orientierung [7(v)] abnehmen.

Nach <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen wird die Tendenz zur Cycloreversion durch die kinetische Stabilität der 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2** und die thermische Instabilität der Cycloaddukte **6** und **7** verstärkt; der Einfluß voluminöser Substituenten ist offensichtlich. Die Konzentration des Edukts **4e** in CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Kontrolle) nimmt in folgender Reihenfolge zu: R<sup>2</sup> = Benzyl (0%) < Neopentyl (2%) < *tert*-Butyl (4%) < Adamantyl (5%).

Die Diels-Alder-Reaktion wird durch die *tert*-Butylgruppe am Heteroatom nicht verhindert. Die *endo*-konfigurierten 1:1-Addukte **6.6** zeigen in Lösung eine deutliche Tendenz zur Cycloreversion; im Fall des Maleinimids **4f** beträgt die Konzentration der Ausgangsverbindungen ca. 20%. Für das sterisch weniger anspruchsvolle Dienophil **4e** registriert man einen geringeren Eduktanteil; die gleiche Feststellung gilt für **4c**.

Der sterische Einfluß eines Iodatoms in *peri*-Stellung auf die Cycloaddition ist markant; das *endo*-Addukt mit **4e** ist nur spektroskopisch nachweisbar, mit **4c** dagegen isolierbar<sup>12a</sup>). Durch eine Nitrogruppe am Sechsring wird aufgrund des elektronischen Effekts selbst im Fall des Maleinimids **4e** die Gleichgewichtslage beträchtlich zugunsten der Ausgangsverbindung (ca. 70%) verschoben. In verdünnten Lösungen sind keine <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzsignale des 1:1-Adduktes nachweisbar. Die Nitrogruppe bewirkt einerseits eine Stabilisierung von 2*H*-Isoindolen und verursacht andererseits eine Abnahme der Reaktivität gegenüber Dienophilen mit einer aktiveren CC-Doppelbindung<sup>15</sup>).

Trifluoressigsäure blockiert die Cycloreversion ebenso wie bei den Addukten des 2*H*-Isoindols (**2**, R<sup>2</sup> = H) durch Protonierung der Iminobrücke. Die Onium-Ladung bewirkt eine Tieffeldverschiebung der δ-Werte für die α- und β-ständigen Protonen. Für das Konstitutions-spezifische 2*H*-Multipllett (1-H, 4-H) beträgt die Änderung Δδ ≈ 1.15 und für das Konfigurations-spezifische 2*H*-Multipllett (2-H, 3-H) Δδ ≈ 0.8; der Einfluß auf die *tert*-Butylgruppe (Δδ ≈ 0.5) ist gleichfalls signifikant. Die Übereinstimmung mit den Vergleichswerten der *endo*-Addukte des 2*H*-Isoindols ist ausgezeichnet. Der Einfluß der Alkylgruppe auf die chemische Verschiebung von 1,4-H liegt in der Größenordnung von Δδ ≈ 0.15 und erreicht Randwerte von Δδ ≈ 0.45 (R<sup>2</sup> = Methyl, Adamantyl).

Reaktionen des 2-Methyl-2*H*-isoindols mit Maleinimiden **4a–d** wurden inzwischen von Kovtunenکو et al.<sup>14</sup>) untersucht. Die <sup>1</sup>H-NMR-Befunde für die Cycloaddukte **6.1b** und **7.1b** stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein; Abweichungen bei den Schmelzpunkten sind allerdings vorhanden. Nach unseren Befunden verlaufen die Cycloadditionsreaktionen in absolutem Ether einheitlich; die Isolierung der *endo*-Isomeren ist daher problemlos. In Benzol und Methanol entstehen nach den Ergebnissen von Kovtunenکو et al.<sup>14</sup>) anscheinend Isomergemische; zur Reinigung muß deshalb mehrfach umkristallisiert werden, so daß Ausbeuteverluste auftreten. Die standardisierte und optimierte Reaktionsführung – Isolierung der *endo*-Addukte und thermische Isomerisierung zu den *exo*-Addukten – ist effizienter und rationeller.

### Zusammenfassung und Vergleich

Das reaktive Verhalten der 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2** stimmt mit den bekannten sterischen Auswahlregeln für Diels-Alder-Reaktionen überein<sup>16</sup>); danach sind bei kinetisch kontrollierten Reaktionen die *endo*-konfigurierten Addukte zu erwarten. Im Fall des Maleinsäureanhydrids (**5**) sind die *endo*-Isomeren anscheinend instabil, so daß bereits bei Raumtemperatur eine Umwandlung in die thermodynamisch stabileren *exo*-konfigurierten Addukte erfolgt<sup>4b</sup>).

Die Reaktionen von 2*H*-Isoindolen mit Dienophilen sind im Sinne von Huisgen<sup>17</sup>) auch als dipolare Additionen interpretierbar; es erscheint aber sinnvoll, diese Umwandlungen als Diels-Alder-Reaktionen zu klassifizieren. Cycloaddition in 1,3-Stellung am Fünfring tritt gerade dann ein, wenn die Beteiligung dipolarer Resonanzstrukturen durch Substituenteneinflüsse zurückgedrängt wird.

Abweichend von den 2-Alkyl-2*H*-isoindolen **2** reagieren die strukturell ähnlichen 2-Alkyl-4-aza-2*H*-isoindole<sup>18</sup>) und 5,6-Diaza-2*H*-isoindole<sup>4b,18b</sup>) bei Raumtemperatur nicht mit dem Maleinimid **4b**. Das unterschiedliche Verhalten ist vermutlich auf die Acceptor-Eigenschaft der Heteroatome im Sechsring zurückzuführen. Nach quantenchemischen Berechnungen<sup>19</sup>) wird die Elektronendichte in 1,3-Stellung erniedrigt und übereinstimmend mit den bekannten Substituenteneinflüssen die Diels-Alder-Reaktion gehemmt<sup>16</sup>).

Die Cycloaddition der 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2** hat zum einen präparative Bedeutung zum Aufbau des 7-Azabicyclo-[2.2.1]hepten-Gerüsts und ist abwandlungsfähiger als die Reaktion von Arinen mit Pyrrolen<sup>20</sup>). Diese Reaktionen beanspruchen zum anderen mechanistisches Interesse und werden zum kinetischen Nachweis von Reaktivitätsunterschieden studiert.

Diese Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Gerät (SMP-20) ohne Originalthermometer. – <sup>1</sup>H-NMR (TMS interner Standard): Varian EM 360 A und XL-100 sowie Bruker WM 300 (300 MHz). – <sup>13</sup>C-NMR: Varian XL-100 und Bruker WM 300 (75 MHz). – IR (KBr-

Tab. 1. *endo*- und *exo*-9-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide **6b** und **7b**

	Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel	Molmasse	% C	Analysen (Ber./Gef.) % H	% N
<b>6.1b</b>	61 <sup>a)</sup>	125	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	304.4	74.98/74.85	5.30/5.31	9.20/9.10
<b>6.2b</b>	68 <sup>a,b)</sup>	138	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	318.4	75.45/75.46	5.70/5.53	8.80/8.94
<b>6.3b</b>		115–116	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	332.4	75.88/75.68	6.06/5.93	8.43/8.37
<b>6.4b</b>	87 <sup>a)</sup> , 78 <sup>b)</sup>	148 145–146 <sup>b)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	332.4	75.88/75.69	6.06/6.18	8.43/8.28
<b>6.6b</b>	62 <sup>a)</sup>	127–128	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	346.4	76.28/76.25	6.40/6.13	8.09/7.96
<b>6.8b</b>		133–134	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	380.5	78.93/78.73	5.30/5.33	7.36/7.46
<b>6.11b</b>	85 <sup>a)</sup>	127–128	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	372.5	77.39/77.18	6.49/6.32	7.52/7.32
<b>7.1b</b>	92 <sup>a)</sup>	193	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	304.4	74.98/74.74	5.30/5.20	9.20/9.21
<b>7.2b</b>		176–178	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	318.4	75.45/75.39	5.70/5.76	8.80/9.15
<b>7.4b</b>	72 <sup>a)</sup> , 91 <sup>b)</sup>	162–163 <sup>a)</sup> 157–159 <sup>b)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	332.4	75.88/75.32	6.06/5.86	8.43/7.97
<b>7.6b</b>	82 <sup>a)</sup>	170–171	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	346.4	76.28/75.63	6.40/6.23	8.09/7.96

(**6.1b**): Lit.<sup>14)</sup> Ausb. 45%, Schmp. 118–120°C. — (**7.1b**): Lit.<sup>14)</sup> Ausb. 26%, Schmp. 168–170°C.

<sup>a)</sup> D. Schmitt, Dissertation, TH Darmstadt 1967. — <sup>b)</sup> T. Muleta, Dissertation, Universität Dortmund 1990.

Tab. 2. Konstitutions- und Konfigurations-spezifische <sup>1</sup>H-NMR-Daten der *endo*- und *exo*-Isomeren **6** und **7**

	1-H, 4-H	2-H, 3-H	N-CH <sub>3</sub>	Aromaten-H
<i>endo</i>	4.50–5.05 (m; 2H) 4.78	3.42–3.87 (m; 2H) 3.74	2.17–2.26 (s; 3H) 2.22	6.23–6.51 (m; 2H, 2',6'-H) 6.33
<i>exo</i>	4.45–5.00 (s; 2H) 4.74	2.73–2.95 (s; 2H) 2.86(5)	3.00–3.02 (s; 3H) 3.01	6.96–7.51 (m; nH) 7.25

Tab. 3. UV-Absorptionsmaxima (Methanol) der *endo*- und *exo*-9-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide **6b** und **7b**

	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )		
<b>6.1b</b>	257 (3.12)	265 (3.05)	271 (2.93)
<b>6.2b</b>	257 (2.98)	266 (2.93)	274 (2.77)
<b>6.3b</b>	260 (2.97)	266 (2.94)	274 (2.76)
<b>6.4b</b>	258 (3.10)	265 (3.01)	272 (2.92)
<b>6.6b</b>	261 (2.96)	267 (2.96)	276 (2.92)
<b>6.8b</b>	258 (3.06)	264 (3.00)	273 (2.78)
<b>7.1b</b>	259 (3.03)	266 (3.05)	274 (2.97)
<b>7.2b</b>	260 (3.13)	267 (3.15)	274 (3.08)
<b>7.4b</b>	259 (3.05)	267 (3.04)	274 (2.97)
<b>7.6b</b>	262 (3.23)	269 (3.26)	276 (3.20)

(**6.1b**): Lit.<sup>14)</sup> UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 (4.2), 219 (3.9).

(**7.1b**): Lit.<sup>14)</sup> UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 (4.0), 222 (3.7).

Preßlinge): Perkin-Elmer 125 und 325. — UV-Vis: Beckman DK-2A und 5240. — MS: Varian MAT 311A und Atlas MAT CH4.

Die Analysenproben wurden 5 h i. Hochvak. bei 40°C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der TH Darmstadt und der Gemeinsamen Einrichtungen der Chemie der Universität Dortmund.

Die Arbeiten wurden unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

Maleinimid (**4a**) und *N*-Methylmaleinimid (**4e**) (Aldrich Chemical Co. Inc.) sowie *N*-*tert*-Butylmaleinimid (**4f**) (Farbwerke Hoechst AG) sind käuflich. *N*-Phenyl-, *N*-(4-Methylphenyl)- und *N*-(4-Meth-

oxyphenyl)maleinimid (**4b–d**) werden nach bekannten Verfahren hergestellt<sup>21)</sup>.

*endo*-9-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide (**6b**). — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die konzentrierte etherische Lösung des 2-Alkyl-2*H*-isoindols **2** wird bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge der etherischen Lösung von *N*-Phenylmaleinimid (**4b**) versetzt; dabei färben sich die Lösungen intensiv gelb. Die *endo*-Addukte **6b** kristallisieren in der Regel aus und werden abgesaugt. Nach Trocknen i. Vak. löst man bei Raumtemp. in Dichlormethan und fällt die *endo*-Addukte **6b** durch Zugabe von Petrolether und unter Kühlung mit Trockeneis/Methanol aus.

Analysen: Tab. 1. — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 2. — UV: Tab. 3.

*exo*-9-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide (**7b**). — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die isolierten *endo*-Addukte **6b** werden vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt. Die *exo*-Addukte **7b** kristallisieren in der Regel aus der Schmelze aus und werden aus Dichlormethan/*n*-Hexan unter Kühlung auf –80°C umkristallisiert. Die analysenreinen *endo*-Addukte **6b** lagern sich erst nach längerem Erhitzen über den Schmp. in die *exo*-Isomeren **7b** um.

Analysen: Tab. 1. — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 2. — UV: Tab. 3.

*Umsetzungen des 2-Ethyl-2H-isoindols (2.2)*: Die Herstellung von **2.2** erfolgt nach dem *N*-Oxid-Verfahren<sup>9)</sup>. — *Spezielle Arbeitsvorschrift*: 15.0 (0.10 mol) 2-Ethylisoindolin<sup>9)</sup> werden in 60 ml Methanol bei 0°C innerhalb 15 min mit 30.8 ml (10.3 g, 0.30 mol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. fügt man 5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu, rührt 12 h bei Raumtemp. und versetzt mit 50 ml Wasser. Das Methanol wird i. Vak. abdestilliert und das wäßrige Konzentrat mit dreimal 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den öligen Rückstand [14.6 g (88%)] löst man in 15 ml Dichlormethan und fällt mit 325 ml Ether; Ausb. 12.0 g (72%) 2-Ethylisoindolin-*N*-oxid mit Schmp. 106–107°C (Zers.); Lit.<sup>9)</sup> Ausb. 67%, Schmp. 93–95°C.

5.0 g (30 mmol) 2-Ethylisoindolin-*N*-oxid und 18.6 ml (13.5 g, 0.13 mol) Triethylamin werden in 75 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Argon bei 0°C in 10 min mit 6.0 ml (6.5 g, 64 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt. Nach Rühren (1 h bei 0°C und 3 h bei Raumtemp.) stellt man das Reaktionsgemisch mit 30 ml 2 *N* NaOH alkalisch und extrahiert nach ca. 30 min mit dreimal 30 ml entgastem Wasser. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet,

das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand [4.5 g (>100%)] fraktionierend destilliert; Ausb. 3.7 g (85%) **2.2** mit Sdp. 79–81°C/0.01 Torr; Lit.<sup>9)</sup> Ausb. 85%; Sdp. 79–81°C/0.01 Torr. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 1470, 1435, 1375, 1370, 1325, 1150, 1130, 740. — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 193 nm (4.06), 223 (4.53), 265 (3.02), 268 (2.96), 276 (2.96), 288 (2.73), 326 (3.46). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.23 (t; 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81 (q; 2H, NCH<sub>2</sub>), 6.83 (s; 2H, 1,3-H), 6.84–6.90 (m; 2H, 5,6-H), 7.42–7.48 (m; 2H, 4,7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 16.73 (q; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45.30 (t; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 109.83 (d; C-1,3), 119.43 (d; C-4,7), 120.30 (d; C-5,6), 124.26 (s; C-3a,7a). — MS (70 eV, 100°C):  $m/z$  (%) = 145 (82) [M<sup>+</sup>], 117 (92), 90 (65), 89 (82), 63 (100), 62 (51), 51 (56).

Umsetzungen mit *N*-*R*-Maleinimiden (**4**, R = Alkyl, Aryl). — Allgemeine Arbeitsvorschrift: 3.4 mmol **2.2** und 3.4 mmol *N*-*R*-Maleinimid (**4**, R = Alkyl, Aryl) werden in 5 ml wasserfreiem Ether unter Argon-Überleitung bei Raumtemp. gerührt. Nach 20 min saugt man den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit 2 ml wasserfreiem Ether und trocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

a) *endo*-9-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.2b**): 0.50 g (3.4 mmol) **2.2** und 0.60 g (3.4 mmol) **4b** ergeben 0.73 g (68%) *endo*-1:1-Addukt **6.2b**, farblose Kristalle mit Schmp. 138°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1765 cm<sup>-1</sup>, 1705, 1490, 1445, 1370, 1270, 1185, 1140, 1125. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.07 (t; 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32 (q; 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (m; 2H, 2,3-H), 4.75 (m; 2H, 1,4-H), 6.37–6.43 (m; 2H, 2',6'-H), 7.22–7.36 (m; 7H, 5,6,7,8-H, 3',4',5'-H), 7.33–7.37 (m; 2H, 4,7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 13.70 (q; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.09 (t; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.38 (d; C-2,3), 66.98 (d; C-1,4), 123.40 (d; C-5,8), 126.42, 128.51, 128.82, (d; C-2',3',4',5',6'), 127.78 (d; C-6,7), 131.17 (s; C-1'), 140.48 (s; C-4a,8a), 174.78 (s; C=O). — MS (70 eV, 130°C):  $m/z$  (%) = 318 (3) [M<sup>+</sup>], 173 (48), 145 (62), 117 (81), 93 (100), 91 (38), 90 (65), 89 (45), 65 (33), 55 (67).

b) *endo*-9-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-(4-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.2c**): 0.50 g (3.4 mmol) **2.2** und 0.65 g (3.4 mmol) **4c** liefern 1.09 g (97%) *endo*-1:1-Addukt **6.2c**, farblose Kristalle mit Schmp. 144–146°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1765 cm<sup>-1</sup>, 1700, 1510, 1450, 1375, 1275, 1180, 1140, 1130. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.03 (t; 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 (s; 3H, CH<sub>3</sub>-4'), 2.32 (q; 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.84 (m; 2H, 2,3-H), 4.74 (m; 2H, 1,4-H), 6.23 (m; 2H, 2',6'-H), 7.05 (m; 2H, 3',5'-H), 7.26 (m; 2H, 6,7-H), 7.32 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 13.69 (q; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.07 (q; CH<sub>3</sub>-4'), 42.07 (t; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.35 (d; C-2,3), 66.95 (d; C-1,4), 123.40 (d; C-5,8), 126.80, 127.72, 129.49 (d; C-2',6', C-3',5', C-6,7), 128.49 (s; C-1'), 138.53 (s; C-4'), 140.50 (s; C-4a,8a), 174.93 (s; C=O). — MS (70 eV, 110°C):  $m/z$  (%) = 187 (87) [M<sup>+</sup> - C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N], 143 (20), 130 (41), 117 (100), 116 (24), 91 (20), 90 (48), 89 (40), 77 (23), 63 (25).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (332.4) Ber. C 75.88 H 6.06 N 8.43  
Gef. C 75.93 H 6.23 N 8.41

c) *endo*-9-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-(4-methoxyphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.2d**): 0.50 g (3.4 mmol) **2.2** und 0.70 g (3.4 mol) **4d** liefern 0.97 (82%) *endo*-1:1-Addukt **6.2d**, farblose Kristalle mit Schmp. 146–148°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770 cm<sup>-1</sup>, 1700, 1510, 1470, 1450, 1380, 1240, 1185, 1175, 1140, 1125. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.06 (t; 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32 (q; 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.72 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.84 (m; 2H, 2,3-H), 4.74 (m; 2H, 1,4-H), 6.30 (m; 2H, 2',6'-H), 6.74 (m; 3',5'-H), 7.22 (m; 2H, 6,7-H), 7.30 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 13.70 (q; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.09 (t; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.32 (d; C-2,3), 53.33 (q; OCH<sub>3</sub>), 66.96 (d; C-1,4), 114.42 (d; C-3',5'), 123.40 (d; C-5,8), 123.75 (s;

C-1'), 127.61, 127.72 (d; C-2',6', C-6,7), 140.54 (s; C-4a,8a), 159.42 (s; C-4'), 175.09 (s; C=O). — MS (70 eV, 140°C):  $m/z$  (%) = 348 (3) [M<sup>+</sup>], 203 (52), 188 (26), 160 (28), 145 (81), 117 (100), 116 (41), 90 (76), 89 (54), 64 (41).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (348.4) Ber. C 72.40 H 5.79 N 8.04  
Gef. C 72.01 H 5.85 N 7.95

d) *endo*-9-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.2e**): 0.50 g (3.4 mmol) **2.2** und 0.33 g (3.4 mmol) **4e** liefern 0.58 g (59%) *endo*-1:1-Addukt **6.2e**, farblose Kristalle mit Schmp. 116–118°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1765 cm<sup>-1</sup>, 1685, 1430, 1375, 1285, 1265, 1120. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.04 (t; 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.17 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.29 (q; 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.68 (m; 2H, 2,3-H), 4.65 (m; 2H, 1,4-H), 7.18 (m; 2H, 6,7-H), 7.24 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 13.71 (q; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.69 (q; NCH<sub>3</sub>), 42.12 (t; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.33 (d; C-2,3), 66.74 (d; C-1,4), 123.12 (d; C-5,8), 127.58 (d; C-6,7), 139.98 (s; C-4a,8a), 175.75 (s; C=O). — MS (70 eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 146 (19), 145 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>], 117 (56), 111 (27), 90 (52), 89 (37), 74 (31), 59 (100), 55 (68), 44 (72).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93  
Gef. C 70.12 H 6.39 N 10.80

Umsetzungen des 2-Isopropyl-2H-isoindols (**2.4**): Die Herstellung von **2.4** erfolgt nach dem *N*-Oxid-Verfahren<sup>9)</sup>. — Spezielle Arbeitsvorschrift: 13.7 g (0.85 mmol) 2-Isopropylisoindolin<sup>9)</sup> werden in 50 ml Methanol bei 0°C in 15 min mit 23.5 ml (8.67 g, 0.26 mol) 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. fügt man 5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu, rührt 12 h und versetzt mit 50 ml Wasser. Das Methanol wird i. Vak. abdestilliert und das wäßrige Konzentrat mit dreimal 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase trocknet man mit MgSO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den öligen Rückstand löst man in 50 ml Dichlormethan und fällt mit 300 ml Ether; Ausb. 12.4 g (82%) 2-Isopropylisoindolin-*N*-oxid mit Schmp. 126–128°C (Zers.); Lit.<sup>9)</sup> Ausb. 82%, Schmp. 96–97°C.

5.00 g (28.2 mmol) 2-Isopropylisoindolin-*N*-oxid und 17.2 ml (12.4 g, 0.12 mol) Triethylamin werden in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Argon bei 0°C in 10 min mit 5.73 ml (6.12 g, 60.2 mmol) Essigsäureanhydrid versetzt. Nach Rühren (1 h bei 0°C und 3 h bei Raumtemp.) stellt man mit 30 ml 2 N NaOH alkalisch (ca. 30 min), wäscht mit dreimal 30 ml entgastem Wasser und trocknet die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der feste Rückstand [4.28 g (96%)] fraktionierend destilliert; Ausb. 2.8 g (63%) **2.4** mit Sdp. 81–84°C/0.01 Torr; Lit.<sup>9)</sup> Ausb. 98%, Sdp. 86–87°C/0.05 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 1470, 1435, 1375, 1355, 1325, 1150, 1130. — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 194 nm (4.23), 223 (4.63), 266 (3.19), 269 (3.13), 277 (3.14), 288 (2.92), 326 (3.54). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 1.27 [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.09 (sept; 1H, NCH), 6.84–6.90 (m; 2H, 5,6-H), 6.91 (s; 2H, 1,3-H), 7.38–7.48 (m; 2H, 4,7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta$  = 23.79 [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 51.88 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 107.82 (d; C-1,3), 119.33, 120.02 (d; C-4,5,6,7), 123.72 (s; C-3a,7a). — MS (70 eV, Sofort-Verdampfung):  $m/z$  (%) = 160 (16), 159 (55) [M<sup>+</sup>], 117 (100), 90 (34), 89 (21).

Umsetzungen mit *N*-*R*-Maleinimiden (**4**, R = Alkyl, Aryl). — Allgemeine Arbeitsvorschrift: 6.3 mmol **2.4** und 6.3 mmol *N*-*R*-Maleinimid (**4**, R = Alkyl, Aryl) werden unter Argon-Überleitung bei Raumtemp. in 5 ml wasserfreiem Ether gerührt. Nach 20 min saugt man den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit 2 ml wasserfreiem Ether und trocknet i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

a) *endo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-*N*-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.4b**): 1.0 g (6.3 mmol) **2.4** wird mit 1.1 g

(6.3 mmol) **4b** umgesetzt; Ausb. 1.63 g (78%) *endo*-1:1-Addukt **6.4b**, farblose Kristalle mit Schmp. 145–146°C; Lit.<sup>4b)</sup> Ausb. 83%, Schmp. 148°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1770\text{ cm}^{-1}$ , 1705, 1500, 1470, 1385, 1275, 1190, 1175, 1140. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 1.04$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.27 (sept; 1H, NCH), 3.85 (m; 2H, 2,3-H), 4.92 (m; 2H, 1,4-H), 6.36–6.44 (m; 2H, 2',6'-H), 7.21–7.25 (m; 3H, 3',4',5'-H), 7.27 (m; 2H, 6,7-H), 7.33 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 21.79$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.12, 47.28 (d; CH, C-2,3), 65.64 (d; C-1,4), 123.03 (d; C-5,8), 126.42, 127.75, 128.52, 128.63 (d; C-2',3',4',5',6', C-6,7), 131.15 (s; C-1'), 140.65 (s; C-4a,8a), 174.91 (s; C=O). — MS (70 eV, 124°C):  $m/z$  (%) = 332 (8) [M<sup>+</sup>], 173 (36), 165 (13), 159 (100), 117 (82), 90 (22).

b) *endo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-(4-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.4c**): 1.0 g (6.3 mmol) **2.4** wird mit 1.2 g (6.3 mmol) **4c** umgesetzt; Ausb. 1.86 g (88%) *endo*-1:1-Addukt **6.4c**, farblose Kristalle mit Schmp. 143°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1705\text{ cm}^{-1}$ , 1510, 1450, 1380, 1370, 1270, 1185, 1175, 1140. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 1.03$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.25 (sept; 1H, NCH), 2.25 (s; 3H, CH<sub>3</sub>-4'), 3.81 (m; 2H, 2,3-H), 4.89 (m; 2H, 1,4-H), 6.27 (m; 2H, 2',6'-H), 7.04 (m; 2H, 3',5'-H), 7.24 (m; 2H, 6,7-H), 7.32 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 21.06$  (q; CH<sub>3</sub>-4'), 21.78 [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.07 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47.29 (d; C-2,3), 65.57 (d; C-1,4), 122.99 (d; C-5,8), 126.16 (d; C-2',6'), 127.65, 129.47 (d; C-3',5', C-6,7), 128.49 (s; C-1'), 138.48 (C-4'), 140.67 (s; C-4a,8a), 175.00 (s; C=O). — MS (70 eV, 108°C):  $m/z$  (%) = 346 (4) [M<sup>+</sup>], 187 (56), 159 (89), 117 (100), 90 (29), 89 (16).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (346.4) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.09  
Gef. C 76.30 H 6.50 N 8.30

c) *endo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-(4-methoxyphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.4d**): 1.0 g (6.3 mmol) **2.4** wird mit 1.2 g (6.3 mmol) **4d** umgesetzt; Ausb. 1.9 g (86%) *endo*-1:1-Addukt **6.4d**, farblose Kristalle mit Schmp. 142°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1705\text{ cm}^{-1}$ , 1505, 1455, 1390, 1295, 1175, 1165, 1140. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 1.04$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.26 (sept; 1H, NCH), 3.70 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.82 (m; 2H, 2,3-H), 4.90 (m; 2H, 1,4-H), 6.23 (m; 2H, 2',6'-H), 6.75 (m; 2H, 3',5'-H), 7.23 (m; 6,7-H), 7.32 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 21.78$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.08 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47.19 (d; C-2,3), 55.29 (q; OCH<sub>3</sub>), 65.57 (d; C-1,4), 114.19, 123.00, 127.60, 127.65 (d; C-5,6,7,8, C-2',3',5',6'), 123.74 (q; C-1'), 140.71 (s; C-4a,8a), 159.39 (s; C-4'), 175.17 (s; C=O). — MS (70 eV, 143°C):  $m/z$  (%) = 204 (9), 203 (73), 188 (27), 160 (26), 159 (77) [M<sup>+</sup> - C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>], 117 (100), 90 (31).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (362.4) Ber. C 72.91 H 6.12 N 7.73  
Gef. C 72.90 H 6.40 N 7.80

d) *endo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.4e**): 1.0 g (6.3 mmol) **2.4** wird mit 0.7 g (6.3 mmol) **4e** umgesetzt; Ausb. 1.3 g (77%) *endo*-1:1-Addukt **6.4e**, farblose Kristalle mit Schmp. 127–128°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1770\text{ cm}^{-1}$ , 1700, 1690, 1435, 1380, 1370, 1290, 1190, 1140. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 1.01$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.23 (sept; 1H, NCH), 2.25 (s; NCH<sub>3</sub>), 3.66 (m; 2H, 2,3-H), 4.78–4.85 (m; 2H, 1,4-H), 7.16 (m; 2H, 6,7-H), 7.21–7.31 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 21.79$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 23.70 (q; NCH<sub>3</sub>), 45.08 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47.21 (d; C-2,3), 65.36 (d; C-1,4), 122.74 (d; C-5,8), 127.55 (d; C-6,7), 140.10 (s; C-4a,8a), 175.85 (s; C=O). — MS (70 eV, 33°C):  $m/z$  (%) = 270 (14), 160 (15), 159 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>], 129 (10), 117 (78), 90 (20), 89 (11).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (270.3) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36  
Gef. C 71.10 H 7.00 N 10.30

*exo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**7.4**, R = Alkyl, Aryl). — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*

(thermische Isomerisierung): 3 mmol *endo*-Addukt **6.4** werden unter Argon in 25 ml wasserfreiem Xylol 5 h auf Siedetemperatur erhitzt. Das Lösungsmittel destilliert man ab und digeriert den Rückstand mit 10 ml Ether. Der Feststoff wird abgesaugt und i.Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

a) *exo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-phenyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**7.4b**): 1.0 g (3.0 mmol) *endo*-Addukt **6.4b** liefert 0.9 g (91%) isomeres *exo*-Addukt **7.4b** mit Schmp. 157 bis 159°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1770\text{ cm}^{-1}$ , 1495, 1450, 1380, 1365, 1220, 1190. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 0.92$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.06 (sept; 1H, NCH), 2.91 (s; 2H, 2,3-H), 4.80 (s; 1,4-H), 7.21–7.24 (m; 2H, 6,7-H), 7.25–7.29 (m; 2H, 2',6'-H), 7.31–7.36 (m; 2H, 5,8-H), 7.39–7.43 (m; 1H, 4'-H), 7.45–7.51 (m; 2H, 3',5'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 22.20$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 44.57 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.02 (d; C-2,3), 66.49 (d; C-1,4), 122.18 (d; C-5,8), 127.19 (d; C-6,7), 126.50, 128.55, 129.05 (d; C-2',3',4',5',6'), 132.18 (s; C-1'), 143.17 (s; C-4a,8a), 176.56 (s; C=O). — MS (70 eV, 115°C):  $m/z$  (%) = 332 (s) [M<sup>+</sup>], 317 (4), 173 (3), 160 (15), 159 (100), 129 (4), 128 (7), 117 (37).

b) *exo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-(4-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**7.4c**): 1.04 g (3.00 mmol) *endo*-Addukt **6.4c** ergeben 0.84 g (81%) isomeres *exo*-Addukt **7.4c** mit Schmp. 178–180°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1775\text{ cm}^{-1}$ , 1705, 1510, 1450, 1385, 1220, 1200, 1185. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 0.92$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.06 (sept; 1H, NCH), 2.39 (s; 3H, CH<sub>3</sub>-4'), 2.92 (s; 2H, 2,3-H), 4.79 (s; 2H, 1,4-H), 7.17 (m; 2H, 2',6'-H), 7.22 (m; 2H, 6,7-H), 7.32 (m; 2H, 3',5'-H), 7.37 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 22.26$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 44.63 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.07 (d; C-2,3), 66.54 (d; C-1,4), 122.21 (d; C-5,8), 126.34 (d; C-2',6'), 127.23 (d; C-6,7), 129.57 (s; C-1'), 129.78 (d; C-3',5'), 138.67 (s; C-4'), 143.26 (s; C-4a,8a), 176.76 (s; C=O). — MS (70 eV, 131°C):  $m/z$  (%) = 346 (4) [M<sup>+</sup>], 331 (4), 187 (6), 160 (13), 159 (100), 117 (28).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (346.4) Ber. C 76.28 H 6.40 N 8.09  
Gef. C 76.20 H 6.58 N 8.11

c) *exo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-(4-methoxyphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**7.4d**): 1.09 g (3.00 mmol) *endo*-Addukt **6.4d** liefern 0.95 g (87%) isomeres *exo*-Addukt **7.4d** mit Schmp. 175–176°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1775\text{ cm}^{-1}$ , 1705, 1510, 1450, 1390, 1245. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 0.92$  [s; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.06 (sept; 1H, NCH), 2.91 (s; 2H, 2,3-H), 3.83 (s; 3H, CH<sub>3</sub>O-4'), 4.78 (s; 2H, 1,4-H), 6.96–7.03 (m; 2H, 2',6'-H), 7.17–7.26 (m; 4H, 3',5'-H, 6,7-H), 7.32–7.40 (m; 2H, 5,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 22.26$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 44.62 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.01 (d; C-2,3), 55.39 (q; CH<sub>3</sub>O-4'), 66.45 (d; C-1,4), 114.48, 122.21, 127.23, 127.75 (d; C-2',3',5',6', C-5,6,7,8), 124.28 (s; C-1'), 143.25 (s; C-4a,8a), 159.51 (s; C-4'), 176.91 (s; C=O). — MS (70 eV, 160°C):  $m/z$  (%) = 362 (5) [M<sup>+</sup>], 203 (15), 188 (5), 160 (15), 159 (100), 117 (36).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (362.4) Ber. C 72.91 H 6.12 N 7.73  
Gef. C 73.13 H 6.35 N 7.51

d) *exo*-1,2,3,4-Tetrahydro-9-isopropyl-N-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**7.4e**): 0.81 g (3 mmol) *endo*-Addukt **6.4e** ergeben 0.73 g (90%) isomeres *exo*-Addukt **7.4e** mit Schmp. 167–168°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760\text{ cm}^{-1}$ , 1690, 1450, 1430, 1380, 1290, 1180. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 0.86$  [d; 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.99 (sept; 1H, NCH), 2.77 (s; 2H, 2,3-H), 3.02 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.67 (s; 1,4-H), 7.16–7.23 (m; 5,6-H), 7.29–7.36 (m; 4,7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.5 MHz):  $\delta = 22.02$  [q; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.74 (q; NCH<sub>3</sub>), 44.61 [d; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.12 (d; C-2,3), 65.84 (d; C-1,4), 122.13 (d; C-5,8), 127.11 (d; C-6,7), 143.25 (s; C-4a,8a), 177.39 (s;

C=O). — MS (70 eV; 100°C):  $m/z$  (%) = 270 (7) [ $M^+$ ], 160 (13), 159 (100), 129 (10), 117 (41), 70 (10).

$C_{16}H_{18}N_2O_2$  (270.3) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36  
Gef. C 71.18 H 6.92 N 10.33

Umsetzungen des 2-*tert*-Butyl-2*H*-isoindols<sup>9)</sup> (**2.6**). — a) *endo*-9-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.6a**): 0.52 g (3.0 mmol) **2.6** und 0.29 g (3.0 mmol) **4a** werden in 25 ml peroxidfreiem Ether umgesetzt; bei Raumtemp. scheiden sich nach ca. 30 min farblose Kristalle ab. Nach 24 h destilliert man den Ether ab und digeriert den farblosen Rückstand mit 10 ml Methanol. Der Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet; Ausb. 0.58 g (72%) farbloses **6.6a** mit Schmp. 189–190°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1720  $cm^{-1}$ , 1370, 1345, 1280, 1205. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CF_3COOH$ ):  $\delta$  = 1.28 [s; 9H,  $C(CH_3)_3$ ], 4.42–4.59 (m; 2H, 2,3-H), 5.79–5.92 (m; 2H, 1,4-H), 7.56 (s; 4H, Aromaten-H), 8.0–8.4 (s, breit; 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CF_3COOD$ ):  $\delta$  = 27.89 [q;  $C(CH_3)_3$ ], 48.20 (d; C-2,3), 67.63 [s;  $C(CH_3)_3$ ], 68.23 (d; C-1,4), 124.96 (d; C-5,8), 133.52 (d; C-6,7), 134.38 (s; C-4a,8a), 176.84 (s; C=O).

$C_{16}H_{18}N_2O_2$  (270.3) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36  
Gef. C 70.88 H 6.87 N 10.25

b) *endo*-9-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-(4-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.6c**): 0.52 g (3.00 mmol) **2.6** und 0.56 g (3.00 mmol) **4c** werden in 25 ml Ether 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach 18 h dampft man die Lösung ein, kristallisiert den gelblichen Rückstand aus 10 ml 2-Propanol um und bewahrt 24 h bei –35°C auf. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem 2-Propanol gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet; Ausb. 0.55 g (51%) **6.6c** mit Schmp. 125°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1775  $cm^{-1}$ , 1705, 1515, 1455, 1385, 1275, 1180, 1145. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.83 [s; 9H,  $C(CH_3)_3$ ], 2.20 (s; 3H,  $CH_3$ ), 3.65 bis 3.73 (m; 2H, 2,3-H), 4.85–4.93 (m; 2H, 1,4-H), 6.27 (d,  $J$  = 8 Hz; 2H, 2',6'-H), 7.00 (d,  $J$  = 8 Hz; 2H, 3',5'-H), 7.18 (s, breit; 4H, 5,6,7,8-H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 21.07 (q;  $CH_3$ -4'), 29.19 [q;  $C(CH_3)_3$ ], 48.82 (d; C-2,3), 52.68 [s;  $C(CH_3)_3$ ], 63.47 (d; C-1,4), 121.68 (d; C-5,8), 126.29 (d; C-2',6'), 127.65 (d; C-6,7), 128.69 (s; C-1'), 129.50 (d; C-3',5'), 138.47 (s; C-4'), 142.69 (s; C-4a,8a), 175.10 (s; C=O).

$C_{23}H_{24}N_2O_2$  (360.5) Ber. C 76.64 H 6.71 N 7.77  
Gef. C 76.29 H 6.79 N 7.59

*exo*-9-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-(4-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**7.6c**): 0.58 g (3.35 mmol) **2.6** und 0.63 g (3.35 mmol) **4c** werden in 25 ml Ether 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Ethers nimmt man den Rückstand mit 25 ml Xylol auf und erhitzt 1 h auf Siedetemp. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der bräunliche Rückstand aus 10 ml 2-Propanol umkristallisiert. Nach 24 h bei 35°C werden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit wenig eiskaltem 2-Propanol gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet; Ausb. 0.52 g (43%) **7.6c** mit Schmp. 184–185°C. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.80 [s; 9H,  $C(CH_3)_3$ ], 2.37 (s; 3H,  $CH_3$ ), 2.84 (s; 2H, 2,3-H), 4.90 (s; 2H, 1,4-H), 7.05–7.37 (m; 8H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 21.23 (q;  $CH_3$ -4'), 29.15 [q;  $C(CH_3)_3$ ], 49.99 (d; C-2,3), 51.67 [s;  $C(CH_3)_3$ ], 64.29 (d; C-1,4), 120.48 (d; C-5,8), 126.32 (s; C-1'), 126.44 (s; C-2',6'), 127.29 (d; C-6,7), 129.87 (d; C-3',5'), 138.67 (s; C-4'), 145.67 (s; C-4a,8a), 176.87 (s; C=O).

$C_{23}H_{24}N_2O_2$  (360.5) Ber. C 76.64 H 6.71 N 7.77  
Gef. C 76.85 H 6.79 N 7.67

c) *endo*-9-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-(4-methoxyphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.6d**): 0.52 g (3.00 mmol) **2.6** und 0.61 g (3.00 mmol) **4d** werden in 25 ml Ether 24 h bei Raumtemp.

gerührt. Der farblose kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet; Ausb. 0.93 g (82%) **6.6d** mit Schmp. 154–155°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1710  $cm^{-1}$ , 1515, 1465, 1390, 1380, 1365, 1285, 1250, 1180. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CF_3COOH$ ):  $\delta$  = 1.33 [s; 9H,  $C(CH_3)_3$ ], 3.87 (s; 3H,  $OCH_3$ ), 4.63–4.72 (m; 2H, 2,3-H), 5.94–6.03 (m; 2H, 1,4-H), 6.35 (d,  $J$  = 9 Hz; 2H, 2',6'-H), 6.94 (d,  $J$  = 9 Hz; 2H, 3',5'-H), 7.67 (s; 4H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CF_3COOD$ ):  $\delta$  = 27.97 [q;  $C(CH_3)_3$ ], 47.33 (d; C-2,3), 57.03 (q;  $OCH_3$ ), 67.83 [s;  $C(CH_3)_3$ ], 68.41 (d; C-1,4), 117.04 (d; C-3',5'), 124.36 (s; C-1'), 125.34 (d; C-5,8), 129.64 (d; C-2',6'), 135.52 (d; C-6,7), 135.10 (s; C-4a,8a), 161.95 (s; C-4'), 176.38 (s; C=O).

$C_{23}H_{24}N_2O_3$  (376.5) Ber. C 73.38 H 6.43 N 7.44  
Gef. C 73.18 H 6.40 N 7.40

d) *endo*-9-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-*N*-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.6e**): 0.64 g (5.77 mmol) **4e** werden unter Rühren mit einer Lösung von 1.00 g (5.77 mmol) **2.6** in 10 ml Ether versetzt; die gelbe Lösung entfärbt sich nach ca. 20 min. Nach 1 h destilliert man das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen Rückstand mit 5.0 ml Hexan/0.5 ml 2-Propanol auf und bewahrt 24 h bei 0°C auf. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet; Ausb. 0.68 g (41%) **6.6e** mit Schmp. 103–104°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1765  $cm^{-1}$ , 1695, 1455, 1425, 1385, 1380, 1285, 1275. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.83 [s; 9H,  $C(CH_3)_3$ ], 2.21 (s; 3H,  $NCH_3$ ), 3.52–3.61 (m; 2H, 2,3-H), 4.78–4.87 (m; 2H, 1,4-H), 7.10 (s; 4H, Aromaten-H). — Die Lösung enthält 94% **6.6e** und 6% Ausgangsverbindungen. — <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 23.58 (q;  $CH_3$ ), 29.15 (q;  $C(CH_3)_3$ ), 48.65 (d; C-2,3), 52.71 [s;  $C(CH_3)_3$ ], 63.20 (d; C-1,4), 121.31 (d; C-5,8), 127.47 (d; C-6,7), 141.98 (s; C-4a,8a), 175.89 (s; C=O).

$C_{17}H_{20}N_2O_2$  (284.4) Ber. C 71.81 H 7.09 N 9.85  
Gef. C 71.69 H 7.16 N 9.86

e) *endo*-9-*N*-Di-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.6f**): 0.63 g (3.64 mmol) **2.6** werden in 15 ml Pentan unter Rühren mit 0.56 g (3.64 mmol) **4f** umgesetzt. Die intensiv gelbe Lösung entfärbt sich und nach ca. 1 h scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach 6 h destilliert man das Lösungsmittel ab, digeriert den Rückstand mit 15 ml 2-Propanol und kühlt 12 h auf ca. –35°C. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet; Ausb. 0.53 g (45%) farbloses **6.6f** mit Schmp. 125–126°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1695  $cm^{-1}$ , 1460, 1365, 1340, 1290, 1260, 1165, 1145. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ): 16% 2-*tert*-Butyl-2*H*-isoindol (**2.6**). — *endo*-Addukt **6.6f**:  $\delta$  = 0.80 [s; 9H,  $NC(CH_3)_3$ ], 1.02 [s; 9H,  $NC(CH_3)_3$ , Imid], 3.37–3.47 (m; 2H, 2,3-H), 4.73–4.83 (m; 2H, 1,4-H), 7.15 (s; 4H, Aromaten-H). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CF_3COOH$ ):  $\delta$  = 1.17 [s, 9H,  $NC(CH_3)_3$ ], 1.28 [s; 9H,  $NC(CH_3)_3$ ], 4.34–4.42 (m; 2H, 2,3-H), 5.86–5.94 (m, 2H, 1,4-H), 7.63 (s; 4H, Aromaten-H), 7.5–8.2 (s, breit; 1H,  $NH^+$ ). — <sup>13</sup>C-NMR ( $CF_3COOD$ ):  $\delta$  = 27.94 [q;  $NC(CH_3)_3$ ], 28.29 [q;  $NC(CH_3)_3$ , Imid], 46.54 (d; C-2,3), 63.53 [s;  $NC(CH_3)_3$ , Imid], 67.56 [s;  $NC(CH_3)_3$ ], 68.75 (ds; C-1,4), 125.33 (d; C-5,8), 133.43 (d; C-6,7), 135.03 (s; C-4a,8a), 178.04 (s; C=O).

$C_{20}H_{26}N_2O_2$  (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58  
Gef. C 73.55 H 8.26 N 8.42

Umsetzungen des 2-*Neopentyl*-2*H*-isoindols<sup>9)</sup> (**2.7**). — *endo*-1,2,3,4-Tetrahydro-*N*-methyl-9-*neopentyl*-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**6.7e**): 375 mg (2.00 mmol) **2.7** werden in 7 ml wasserfreiem Ether unter Rühren und Argon-Überleitung mit 222 mg (2.00 mmol) **4e** 19 h bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. digeriert man den Rückstand mit 3 ml Pentan und saugt ab; Ausb. 500 mg (84%) **6.7e**, farblose Kristalle mit Schmp. 108–109°C. — IR (KBr): = 1770  $cm^{-1}$ , 1690, 1460,

1430, 1390, 1380, 1360, 1290, 1275, 1125. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 [s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.92 (s; 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.23 (s; 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.57–3.68 (m; 2H, 2,3-H), 4.43–4.58 (m; 2H, 1,4-H), 7.17 (s; 4H, Aromaten-H). — MS (70 eV, 200°C):  $m/z$  (%) = 187 (42) [ $\text{M}^+$  –  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ ], 132 (13), 131 (100) [ $187 + \text{H} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 130 (42) [ $187 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 117 (26) [ $187 + \text{H} - \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 116 (11) [ $187 - \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 111 (20) [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2^+$ ], 103 (11), 90 (15).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (298.4) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39  
Gef. C 72.55 H 7.69 N 9.70

*exo-1,2,3,4-Tetrahydro-N-methyl-9-neopentyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (7.7e)*: 250 mg (0.84 mmol) **7.7e** löst man unter Argon in 3 ml  $\text{CHCl}_3$  und destilliert nach 2 d i. Vak. das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit 1 ml Pentan digeriert und abgesaugt; Ausb. 210 mg (84%) **7.7e**, farblose Kristalle mit Schmp. 179–180°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770  $\text{cm}^{-1}$ , 1700, 1450, 1435, 1385, 1295, 1280, 1130. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.73 [s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.78 (s; 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.73 (s; 2H, 2,3-H), 3.00 (s; 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 4.45 (s; 2H, 1,4-H), 7.07–7.43 (m; 4H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta$  = 24.86 (q;  $\text{CH}_3$ ), 27.65 [q;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.54 [s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 49.67 (d; C-2,3), 59.40 (t;  $\text{CH}_2$ ), 70.78 (d; C-1,4), 122.26 (d; C-5,8), 127.33 (d; C-6,7), 144.11 (s; C-4a,8a), 177.56 (s; C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (298.4) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39  
Gef. C 72.30 H 7.30 N 9.60

Umsetzung des 2-Benzyl-2H-isoindols<sup>9)</sup> (**2.8**). — *endo-9-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-N-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (6.8e)*: 1.04 g (5.00 mmol) **2.8** werden in 20 ml Ether unter Rühren und Argon-Überleitung mit 0.56 g (5.00 mmol) **4e** 2 h bei Raumtemp. umgesetzt; Ausb. 1.01 g (64%) **6.8e**, farblose Kristalle mit Schmp. 165°C. Das Filtrat engt man auf ca. 5 ml ein, kühlt 1 d auf –20°C und saugt den Niederschlag ab; Ausb. 0.50 g (31%) **6.8e**, farblose Kristalle mit Schmp. 165°C; Gesamtausb. 95%. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1760  $\text{cm}^{-1}$ , 1690, 1460, 1450, 1435, 1370, 1285, 1130. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.27 (s; 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.38 (s; 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.60–3.70 (m; 2H, 2,3-H), 4.52–4.60 (m; 2H, 1,4-H), 7.13–7.37 (m; 9H, Aromaten-H). — MS (70 eV, 150°C):  $m/z$  (%) = 318 (2) [ $\text{M}^+$ ], 207 (42) [ $\text{M}^+$  –  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ ], 116 (8) [ $207 - \text{C}_7\text{H}_7$ ], 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ], 89 (12), 65 (21).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80  
Gef. C 75.44 H 5.54 N 8.77

Umsetzungen des 2-( $\beta$ -Phenylethyl)-2H-isoindols (**2.9**): Die Herstellung von **2.9** erfolgt nach dem N-Oxid-Verfahren<sup>9)</sup>. — *Spezielle Arbeitsvorschrift*: 6.50 g (29.1 mmol) 2-( $\beta$ -Phenylethyl)isoindolin<sup>9)</sup> werden in 100 ml Methanol mit 32.5 ml (0.35 mol) 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung innerhalb 1 h bei 0°C versetzt. Die Lösung rührt man 4 d bei Raumtemp., fügt 5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu und rührt 12 h. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird Methanol abdestilliert und der ölige Rückstand mit 150 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird separiert und die wäßrige Phase mit dreimal 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die kombinierte organische Phase trocknet man mit  $\text{MgSO}_4$ , destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet den isolierten Feststoff über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Ausb. 6.39 g (92%) 2-( $\beta$ -Phenylethyl)isoindolin-N-oxid als Monohydrat mit Schmp. 119–120°C, Lit.<sup>9)</sup> Ausb. 98%, Schmp. 147°C.

a) *Reaktion von 2.9 mit N-Phenylmaleinimid (4b)*: Das *endo*-Addukt **6.9b** fällt unter den üblichen Bedingungen nicht kristallin an; mit etherischer Salzsäure erhält man ein kristallines Hydrochlorid (Ausb. 85%) mit Schmp. 209–210°C (Methanol/Ether).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$  (430.9) Ber. C 72.47 H 5.38 N 6.50  
Gef. C 72.16 H 5.49 N 6.24

b) *endo-1,2,3,4-Tetrahydro-N-(4-methylphenyl)-9-( $\beta$ -phenylethyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (6.9c)*: 0.40 g (1.8 mmol) **2.9**

und 0.34 g (1.8 mmol) **4c** liefern 0.52 g (70%) *endo*-1:1-Addukt **6.9c**, farblose Kristalle mit Schmp. 116–117°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1707  $\text{cm}^{-1}$ , 1515, 1393, 1191, 1184, 1145, 1122. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 2.27 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ -4'), 2.54 (t,  $J$  = 7.8 Hz; 2H,  $\beta$ -H), 2.79 (t,  $J$  = 7.8 Hz; 2H,  $\alpha$ -H), 3.80–3.92 (m; 2H, 2,3-H), 4.69 bis 4.79 (m; 2H, 1,4-H), 6.22–6.32 (m; 2H, 2'',6''-H), 7.00–7.09 (m; 2H, 3'',5''-H), 7.07–7.34 (m; 9H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 21.13 (q;  $\text{CH}_3$ -4'), 35.65 (t; C- $\beta$ ), 47.36 (d; C-2,3), 49.84 (d; C- $\alpha$ ), 67.58 (d; C-1,4), 123.53 (d; C-5,8), 126.17, 128.43 (d; C-2'',3'',4'',5'',6''), 126.34 (d; C-2',6'), 127.91 (d; C-6,7), 128.50 (s; C-1''), 129.57 (d; C-3',5'), 138.68 (s; C-1'), C-4'), 140.30 (s; C-4a,8a), 175.00 (s; C=O). — MS (70 eV, 88°C):  $m/z$  (%) = 242 (7), 241 (23), 222 (24), 221 (80) [ $\text{M}^+$  –  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ ], 220 (23), 111 (35), 105 (31), 104 (100), 103 (20), 77 (24), 54 (33).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (408.5) Ber. C 79.39 H 5.92 N 6.86  
Gef. C 79.42 H 6.49 N 6.86

c) *endo-1,2,3,4-Tetrahydro-N-(4-methoxyphenyl)-9-( $\beta$ -phenylethyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (6.9d)*: 0.28 g (1.3 mmol) **2.9** und 0.26 g (1.3 mmol) **4d** liefern 0.41 g (7%) *endo*-1:1-Addukt **6.9d**, farblose Kristalle mit Schmp. 134°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1714  $\text{cm}^{-1}$ , 1511, 1390, 1381, 1254, 1247, 1198, 1191, 1178, 1168, 1146, 1124. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 2.52 (t,  $J$  = 7.8 Hz; 2H,  $\beta$ -H), 2.77 (t,  $J$  = 7.9 Hz; 2H,  $\alpha$ -H), 3.71 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.71–3.85 (m; 2H, 2,3-H), 4.72–4.73 (m; 2H, 1,4-H), 6.28–6.31 (m; 2H, 2'',6''-H), 6.73–6.76 (m; 2H, 3'',5''-H), 7.10–7.33 (m; 9H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 35.30 (t; C- $\beta$ ), 47.31 (d; C-2,3), 48.83 (t; C- $\alpha$ ), 55.34 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 67.54 (d; C-1,4), 114.24 (d; C-3',5'), 123.49 (d; C-5,8), 123.72 (s; C-1'), 126.29 (d; C-4'), 127.60 (d; C-2',6'), 127.84 (d; C-6,7), 128.41, 128.49 (d; C-2'',3'',5'',6''), 139.90 (s; C-1''), 140.69 (s; C-4a,8a), 159.46 (s; C-4'), 174.95 (s; C=O). — MS (70 eV, 150°C):  $m/z$  (%) = 424 (2,  $\text{M}^+$ ), 333 (11), 222 (25), 221 (82), 220 (24), 203 (75), 188 (28), 105 (29), 104 (100), 77 (24).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$  (424.5) Ber. C 76.40 H 5.70 N 6.60  
Gef. C 76.08 H 5.69 N 6.50

d) *endo-1,2,3,4-Tetrahydro-N-methyl-9-( $\beta$ -phenylethyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (6.9e)*: 0.40 g (1.8 mmol) **2.9** und 0.20 g (1.8 mmol) **4e** liefern 0.42 g (70%) *endo*-1:1-Addukt **6.9e**, farblose Kristalle mit Schmp. 96–97°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1778  $\text{cm}^{-1}$ , 1700, 1436, 1380, 1305, 1290, 1273, 1132, 1118. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 2.26 (s; 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.50 (t,  $J$  = 7.4 Hz; 2H,  $\beta$ -H), 2.76 (t,  $J$  = 7.6 Hz; 2H,  $\alpha$ -H), 3.58–3.81 (m; 2H, 2,3-H), 4.54–4.73 (m; 2H, 1,4-H), 7.09–7.12 (m; 2H, 6,7-H), 7.16–7.28 (m; 9H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz):  $\delta$  = 23.74 (q;  $\text{CH}_3$ ), 35.30 (t; C- $\beta$ ), 47.29 (d; C-2,3), 49.87 (C- $\alpha$ ), 67.33 (d; C-1,4), 123.20 (d; C-5,8), 126.27 (d; C-4'), 127.72 (d; C-6,7), 128.39, 128.48 (d; C-2'',3'',5'',6''), 139.47 (s; C-4a,8a), 139.70 (s; C-1'), 175.68 (s; C=O). — MS (70 eV, 184°C):  $m/z$  (%) = 222 (22), 221 (70) [ $\text{M}^+$  –  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ ], 220 (21), 187 (54), 130 (21), 105 (30), 104 (100), 77 (24).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (332.4) Ber. C 75.88 H 6.06 N 8.43  
Gef. C 75.77 H 6.03 N 8.23

Umsetzung des 2-Adamantyl-2H-isoindols<sup>9)</sup> (**2.10**). — *endo-9-Adamantyl-1,2,3,4-tetrahydro-N-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (6.10e)*: 503 mg (2.00 mmol) **2.10** werden in 7 ml Ether unter Rühren und Argon-Überleitung mit 222 mg (2.00 mmol) **4e** in 3 ml Ether 5 min bei Raumtemp. umgesetzt; Ausb. 540 mg (74%) **6.10e**, farblose Kristalle mit Schmp. 141–142°C. Das Filtrat engt man i. Vak. ein, digeriert den Rückstand mit 5 ml Pentan und saugt ab; Ausb. 110 mg (15%) **6.10e**, farblose Kristalle mit Schmp. 132–136°C; Gesamtausb. 89%. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770  $\text{cm}^{-1}$ , 1425, 1375, 1290, 1280, 1130. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 bis

2.08 (m; 15H, Adamantyl-H), 2.23 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.50–3.67 (m; 2H, 2,3-H), 4.87–5.03 (m; 2H, 1,4-H), 7.17 (s; 4H, Aromaten-H). — MS (70 eV, 200 °C): *m/z* (%) = 251 (23) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>], 135 (81) [C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>], 111 (80) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 107 (16), 93 (34), 83 (56), 82 (51), 79 (35), 67 (28), 56 (26), 54 (100), 53 (28).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (362.5) Ber. C 76.21 H 7.23 N 7.73  
Gef. C 76.61 H 7.56 N 7.38

## CAS-Registry-Nummern

2.2: 76670-55-8 / 2.4: 55023-86-4 / 2.6: 55023-87-5 / 2.7: 116988-57-9 / 2.8: 25473-60-3 / 2.9: 100733-88-8 / 2.10: 117136-06-8 / 4a: 541-59-3 / 4b: 941-69-5 / 4c: 1631-28-3 / 4d: 1081-17-0 / 4e: 930-88-1 / 4f: 4144-22-3 / 6.1b: 89647-39-2 / 6.2b: 123542-16-5 / 6.2c: 123542-17-6 / 6.2d: 123542-18-7 / 6.2e: 123565-80-0 / 6.3b: 123542-34-7 / 6.4b: 123542-19-8 / 6.4c: 123542-20-1 / 6.4d: 123542-21-2 / 6.4e: 123542-22-3 / 6.6a: 123542-23-4 / 6.6b: 123542-35-8 / 6.6c: 123542-24-5 / 6.6d: 123542-25-6 / 6.6e: 123542-26-7 / 6.6f: 123542-27-8 / 6.7e: 123542-28-9 / 6.8b: 123542-36-9 / 6.8e: 86557-81-5 / 6.9b: 123542-29-0 / 6.9b·HCl: 123620-23-5 / 6.9c: 123542-30-3 / 6.9d: 123542-31-4 / 6.9e: 123542-32-5 / 6.10e: 123542-33-6 / 6.11b: 123542-37-0 / 7.1b: 89708-18-9 / 7.2b: 123620-24-6 / 7.4b: 123620-17-7 / 7.4c: 123620-18-8 / 7.4d: 123620-19-9 / 7.4e: 123620-20-2 / 7.6b: 123620-25-7 / 7.6c: 123620-21-3 / 7.7e: 123620-22-4 / 2-Ethylisoindolin-N-oxid: 94074-81-4 / 2-Isopropylisoindolin-N-oxid: 117135-98-5 / 2-(β-Phenylethyl)isoindolin-N-oxid: 113859-58-8 / 2-Ethylisoindolin: 36139-84-1 / 2-Isopropylisoindolin: 117135-91-8 / 2-(β-Phenylethyl)isoindolin: 97754-27-3

<sup>1)</sup> XXXV. Mitteilung: R. P. Kreher, H. Hennige, F. Jelitto, H. Preut, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1132. — XXXIV. Mitteilung: R. P. Kreher, G. Use, *Chem. Ber.* **122** (1989) 337. — XXXIII. Mitteilung: R. P. Kreher, M. R. Konrad, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 335.

<sup>2)</sup> Übersichten: <sup>2a)</sup> R. Livingstone in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IVA, S. 397ff., Elsevier, Scientific Publishing Company, Amsterdam—New York, 1973. — <sup>2b)</sup> R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, Ed.), *Heterocyclic Compounds* (P. G. Sammes, Ed.), Bd. 4, S. 411ff., Pergamon Press, Oxford, 1979. — <sup>2c)</sup> R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Ed.), Bd. 4/III (C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, Ed.), S. 201ff., Pergamon Press, Oxford, 1984.

<sup>3)</sup> Übersichten: <sup>3a)</sup> J. D. White, M. E. Mann, *Adv. Heterocycl. Chem.* **10** (1969) 113. — <sup>3b)</sup> R. Livingstone in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IVA, S. 470ff., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—New York, 1973. — <sup>3c)</sup> R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, P. G. Sammes, Ed.), Bd. 4, S. 477, Pergamon Press, Oxford, 1979. — <sup>3d)</sup> R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* **29** (1981) 341. — <sup>3e)</sup> F. S. Babichev, V. A. Kovtunenکو, A. K. Tyltin, *Russ. Chem. Rev.* **50** (1981) 1087 [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 52083f]; *Usp. Khim.* **50** (1981) 2073.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> R. P. Kreher, G. Use, *Chem. Ber.* **121** (1988) 927. — <sup>4b)</sup> R. Kreher, *Habilitationschrift*, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

<sup>5)</sup> Substituierende Additionsreaktionen von unsymmetrischen 2-Alkyl-2H-isoindolen: <sup>5a)</sup> G. Wittig, H. Streib, *Liebigs Ann. Chem.* **584** (1953) 1. — <sup>5b)</sup> D. F. Veber, W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4152. — <sup>5c)</sup> R. Kreher, H. Hennige, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1911. — <sup>5d)</sup> S. S. Simons jr., D. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7098; S. S. Simons jr., H. L. Ammon, R. Doherty, D. F. Johnson, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4739. — <sup>5e)</sup> R. P. Kreher, M. R. Konrad, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 335.

<sup>6)</sup> Übersichten: <sup>6a)</sup> R. Livingstone in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IVA, S. 329ff., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—New York, 1973. — <sup>6b)</sup> A. H. Jackson in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, Ed.), *Heterocyclic Compounds* (P. G. Sammes, Ed.), Bd. 4, S. 275ff., Pergamon Press, Oxford 1979. — <sup>6c)</sup> C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Ed.), Bd. 4/III (C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, Ed.), S. 39ff., Pergamon Press, Oxford, 1984.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 588. — <sup>7b)</sup> R. C. Bansal, A. W. McCulloch, A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 1472.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> R. Kreher, H. Pawelczyk, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 599. — <sup>8b)</sup> M. E. Jung, J. C. Rohloff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 630.

<sup>9)</sup> R. P. Kreher, J. Seubert, D. Schmitt, G. Use, N. Kohl, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 85.

<sup>10)</sup> R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **76** (1964) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 639.

<sup>11)</sup> 1,3-Cycloadditionsreaktionen von 2-Alkyl-2H-isoindolen: <sup>11a)</sup> G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch, G. Koenig, *Liebigs Ann. Chem.* **572** (1951) 1. — <sup>11b)</sup> W. Theilacker, H. Kalenda, *Liebigs Ann. Chem.* **584** (1953) 87. — <sup>11c)</sup> G. Wittig, H. Ludwig, *Liebigs Ann. Chem.* **589** (1954) 55. — <sup>11d)</sup> G. Wittig, G. Closs, F. Mindermann, *Liebigs Ann. Chem.* **594** (1955) 89. — <sup>11e)</sup> W. Theilacker, W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **597** (1955) 95. — <sup>11f)</sup> R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **76** (1964) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 639. — <sup>11g)</sup> G. Cignarella, G. G. Gallo, *Gazz. Chim. Ital.* **99** (1969) 1115. — <sup>11h)</sup> L. J. Kricka, J. M. Vernon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 942. — <sup>11i)</sup> L. J. Kricka, J. M. Vernon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 904. — <sup>11k)</sup> H. Heaney, S. V. Ley, A. P. Price, R. P. Sharma, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3067. — <sup>11l)</sup> R. Kreher, K. J. Herd, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 683. — <sup>11m)</sup> W. Rettig, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 444. — <sup>11n)</sup> P. S. Anderson, M. E. Christy, C. D. Colton, W. Halczenko, G. S. Ponticello, K. L. Shepard, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1519. — <sup>11o)</sup> E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1512. — <sup>11p)</sup> G. W. Gribble, C. S. LeHoullier, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 903. — <sup>11q)</sup> H.-G. Zoch, A.-D. Schlüter, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3835; A.-D. Schlüter, H. Harnisch, J. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3513. — <sup>11r)</sup> R. Kreher, G. Use, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 143. — <sup>11s)</sup> R. Bonnett, S. A. North, R. F. Newton, D. I. C. Scopes, *Tetrahedron* **39** (1983) 1401. — <sup>11t)</sup> V. A. Kovtunenکو, Z. V. Voitenko, A. K. Tyltin, A. V. Turov, F. S. Babichev, *Ukr. Khim. Zh.* **49** (1983) 1287 [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 173943w]. — <sup>11u)</sup> G. W. Gribble, C. S. LeHoullier, M. P. Sibi, R. W. Allen, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1611 mit Literaturübersicht<sup>15)</sup>; G. W. Gribble, R. B. Perni, K. D. Onan, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2934.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> N. Kohl, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1984; N. Kohl, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, 1982. — <sup>12b)</sup> G. Use, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1983; G. Use, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, 1976. — T. Muleta, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1990.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2870. — <sup>13b)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 105, Thieme-Verlag Stuttgart, 1983.

<sup>14)</sup> V. A. Kovtunenکو, Z. V. Voitenko, A. K. Tyltin, A. V. Turov, F. S. Babichev, *Ukr. Khim. Zhur.* **49** (1983) 1287 [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 173944w].

<sup>15)</sup> R. P. Kreher, G. Use, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 143.

<sup>16)</sup> Diels-Alder-Reaktion (Übersichten): <sup>16a)</sup> J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.* **61** (1961) 537ff. — <sup>16b)</sup> S. B. Needleman, M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.* **62** (1962) 405ff. — <sup>16c)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer in *The Chemistry of Alkenes* (S. Patai, Ed.), S. 878ff., Interscience Publishers, London, 1964. — <sup>16d)</sup> J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 76ff.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 16. — <sup>16e)</sup> S. Seltzer, *Adv. Alicycl. Chem.* **2** (1968) 1ff. — <sup>16f)</sup> H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* **68** (1968) 415ff. — <sup>16g)</sup> J. L. Ripoll, A. Rouessac, F. Rouessac, *Tetrahedron* **34** (1978) 19ff. — <sup>16h)</sup> J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.

<sup>17)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer in *The Chemistry of the Alkenes* (S. Patai, Ed.), S. 870, Interscience Publishers, London, 1964.

<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> R. P. Kreher, J. Pfister, *Chem.-Ztg.* **106** (1984) 275. — <sup>18b)</sup> J. Pfister, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1984.

<sup>19)</sup> D. Heitkamp, *Dissertation* Universität Dortmund, 1989; *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1985.

<sup>20)</sup> Cycloadditionsreaktionen von Arinen mit Pyrrolen: <sup>20a)</sup> L. J. Kricka, J. M. Vernon, *Adv. Heterocycl. Chem.* **16** (1974) 87. — <sup>20b)</sup> D. J. Kosman, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3317. — <sup>20c)</sup> I. Morishima, K. Yoshikawa, M. Hashimoto, K. Bekki, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4283. — <sup>20d)</sup> G. M. L. Cragg, R. G. F. Giles, G. H. P. Roos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1339. — <sup>20e)</sup> P. S. Anderson, M. E. Christy, G. F. Lundell, G. S. Ponticello, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2553. — <sup>20f)</sup> W. J. M. van Tilborg, P. Smael, J. P. Visser, C. G. Kouwenhoven, D. N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **94** (1975) 85. — <sup>20g)</sup> P. S. Anderson, M. E.

- Christy, G. S. Ponticello, US-Pat. 3,897,452 (1975) [*Chem. Abstr.* **83** (1975) 178809x]. — <sup>20h)</sup> M. Ahmed, J. M. Vernon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 462. — <sup>20i)</sup> G. R. Underwood, H. S. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 27. — <sup>20k)</sup> P. S. Anderson, M. E. Christy, E. L. Engelhardt, G. F. Lundell, G. S. Ponticello, *J. Heterocycl. Chem.* **14** (1977) 213. — <sup>20l)</sup> J. M. Vernon, M. Ahmed, J. M. Moran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 1084. — <sup>20m)</sup> M. J. O. Antcunis, F. A. M. Borremans, J. Gelan, A. P. Marchand, R. W. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4050. — <sup>20n)</sup> J. M. Vernon, M. Ahmed, L. J. Kricka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 837. — <sup>20o)</sup> E. Chacko, J. Bornstein, D. J. Sardella, *Tetrahedron* **35** (1979) 1055. — <sup>20p)</sup> H. Hart, A. Teuerstein, *Synthesis* **1979**, 693. — <sup>20q)</sup> H. Hart, C. Lai, G. Nwokogu, S. Shammouilian, A. Teuerstein, C. Zlotogorski, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6649. — <sup>20r)</sup> G. W. Gribble, R. W. Allen, C. S. LeHoullier, J. T. Eaton, N. R. Easton jr., R. I. Slayton, M. P. Sibi, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1025.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> N. E. Searle, US-Pat. 2,444,536 (1948) [*Chem. Abstr.* **42** (1948) 7340]. — <sup>21b)</sup> H. W. Arnold, N. E. Searle, US-Pat. 2,462,835 (1949) [*Chem. Abstr.* **43** (1949) 4421]. — <sup>21c)</sup> W. R. Roderick, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1710. — <sup>21d)</sup> M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, M. J. Mitchell, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5** (1973) 944.

[232/89]

# Ozonolysen von Olefinen mit vinylständigen Chlorsubstituenten auf Polyethylen

Karl Griesbaum\* und Reinhard Greinert

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität (TH) Karlsruhe,  
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 26. Juli 1989

**Key Words:** Ozonolysis / Ozonides / 1,2,4-Trioxolanes, 3-chloro-, 3,5-dichloro- / Vinyl chlorides / Polyethylene

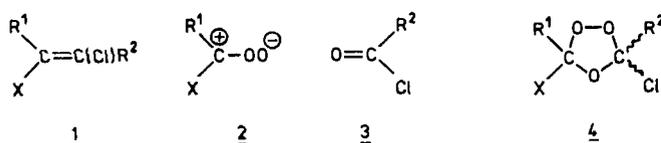
## Ozonolyses of Olefins with Chloro Substituents in Vinyl Positions on Polyethylene

Ozonolyses of the chloro-substituted 5- and 6-membered cycloolefins **20a**, **20b** and **30a-c** on polyethylene afforded the corresponding chloro-substituted ozonides. The thermal

decomposition of these ozonides is described. Ozonolyses of the same olefins in solution and of the acyclic chloro olefins **5** and **8** both on polyethylene and in solution gave no ozonides.

Olefine, die in Vinyl-Stellung Chlorsubstituenten tragen, ergaben bei der Ozonolyse in inerten Lösungsmitteln bisher nur in wenigen Fällen isolierbare monomere Ozonide<sup>1-3</sup>. In allen diesen Fällen waren die ozonisierten Doppelbindungen 1,2-dichloriert, Bestandteil eines Kohlenstoff-Fünfringes und eingebaut in bi- oder tricyclische Ringsysteme. Die in zwei Fällen im selben Molekül ebenfalls vorhandenen 1,2-dichlorierten Doppelbindungen eines Sechsringsystems ergaben dagegen keine Ozonide. Versuche zur Gewinnung von Ozoniden monocyclischer<sup>4</sup> und acyclischer Dichlorolefine<sup>5</sup> durch Ozonolyse in Lösung waren bisher erfolglos. Ebenso sind unseres Wissens keine Ozonide von acyclischen oder cyclischen Olefinen mit monochlorsubstituierten Doppelbindungen bekannt.

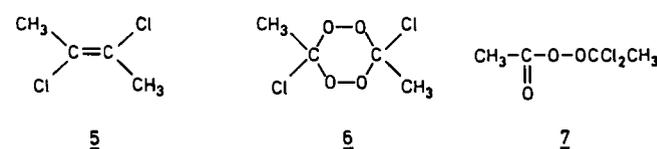
Das Ausbleiben der Bildung von Ozoniden **4** ist dadurch bedingt, daß die bei der Ozonspaltung von Olefinen mit monochlorierten (**1a**) und mit dichlorierten Doppelbindungen (**1b**) gebildeten Säurechloride **3** aufgrund ihrer geringen Nucleophilie eine [3 + 2]-Cycloaddition zwischen den Bruchstücken **2** und **3** erschweren. In der vorliegenden Arbeit haben wir deshalb geprüft, ob solche Cycloadditionen erzwungen werden können durch Ozonolysen von Chlorolefinen auf Polyethylen, wie dies an einer Reihe von anderen Olefintypen in letzter Zeit erfolgreich gelungen war<sup>6-8</sup>.



a: X = H, ALKYL ODER ARYL; b: X = Cl

Ozonolysen der acyclischen Chlorolefine **5** oder **8** auf Polyethylen ergaben keine faßbaren Anteile der entsprechenden Ozonide. Aus **5** wurden dieselben Produkte gebildet wie bei der Ozonolyse in Lösung<sup>5</sup>, nämlich **6**, **7**, Diacetylper-

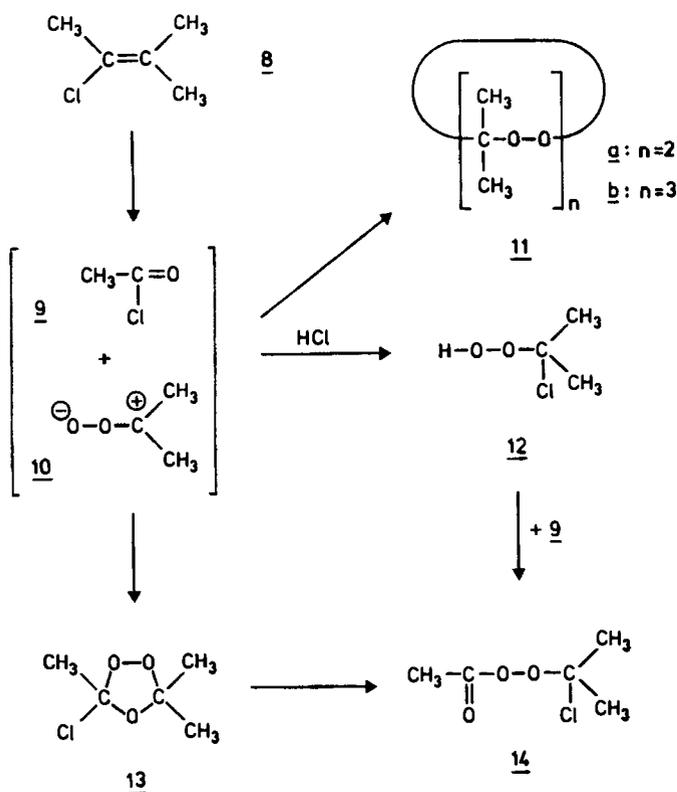
oxid, Acetylchlorid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und *trans*-2,3-Dichlor-2,3-dimethyloxiran.



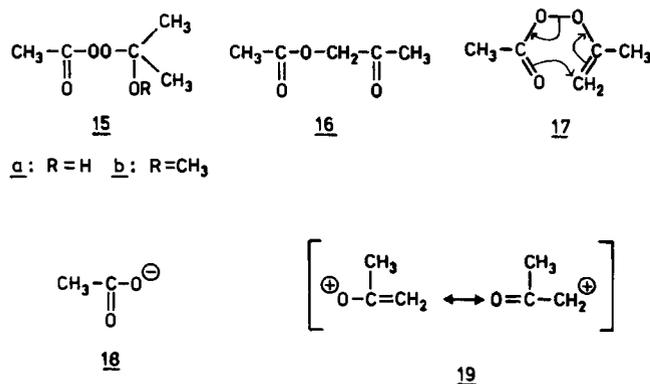
Aus **8** wurde ein Produktgemisch erhalten, in dem **9**, **11a**, **11b**, **14**, **16**, Essigsäure, Aceton und Peressigsäure nachgewiesen und aus dem 7.5% von **14** isoliert wurden. Aus früheren Untersuchungen<sup>9</sup> ist bekannt, daß **8** von Ozon überwiegend zu **9** und **10** gespalten wird. Hydrolyse von **9** durch eingeschlepptes Wasser führt zu Essigsäure sowie HCl; Cyclooligomerisierungen von **10** führen zu **11a** und **11b**. Die Entstehung von **14** kann entweder durch Cycloaddition von **9** und **10** zu dem Ozonid **13** und dessen nachfolgende Isomerisierung, oder durch Addition von HCl an **10** unter Bildung von **12** und dessen nachfolgende Reaktion mit Acetylchlorid (**9**) erklärt werden.

Der Weg über **12** wäre analog zu der von Gäb et al.<sup>10</sup> vorgeschlagenen Bildung von **7** bei der Ozonolyse von **5** in flüssiger Phase. Wir favorisieren allerdings den Weg über das bisher nicht nachweisbare Ozonid **13**, da weder die Ozonolyse von **8** in CDCl<sub>3</sub> noch die Ozonolyse des ebenfalls **10** liefernden 2,3-Dimethyl-2-butens in CDCl<sub>3</sub> im Beisein von wasserfreiem HCl und von Acetylchlorid (**9**) erfaßbare Anteile an **14** lieferte. Die Bildung von Aceton und von Peressigsäure kann durch Hydrolyse von **14**, vermutlich über das nicht gefundene **15a** erklärt werden; der Ester **16** entsteht, wie nachfolgend gezeigt wird, durch thermischen Zerfall von **14**.

Die Strukturzuordnung von **14** wurde durch Reduktion mit Triphenylphosphan unter Bildung von HCl, Aceton und Essigsäure sowie durch Reaktion mit Methanol unter Bildung von **15b** erhärtet. Perester **14** ist eine instabile Substanz, die mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden muß.

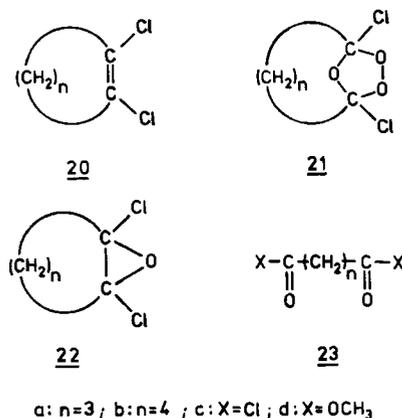


Im Kontakt mit Kieselgel, mit einer metallischen Injektionsnadel sowie mit Wasser trat spontane Zersetzung, und beim Erhitzen trat Verpuffung ein. Bei Raumtemperatur wurde **14** in Substanz und in Lösung ebenfalls langsam zersetzt und konnte deshalb nicht analysenrein erhalten werden. In  $\text{CDCl}_3$ -Lösung wurde **14** in ca. 30 h völlig unter Bildung von **16** (54%)<sup>11)</sup>, Essigsäure (23%), Aceton (19%) und Chloraceton (4%) zersetzt. Die Bildung von **16** erfolgte vermutlich über eine Dehydrochlorierung zu dem vinylichen Perester **17**. Letzterer kann entweder synchron im Sinne der Pfeile von Formel **17**, oder durch Heterolyse der Peroxidbindung und Rekombination der Bruchstücke **18** und **19** weiterreagieren. Analog ist die Bildung von Essigsäure und von Chloraceton aus **14** durch Reaktion der Bruchstücke **18** und **19** mit HCl erklärbar.

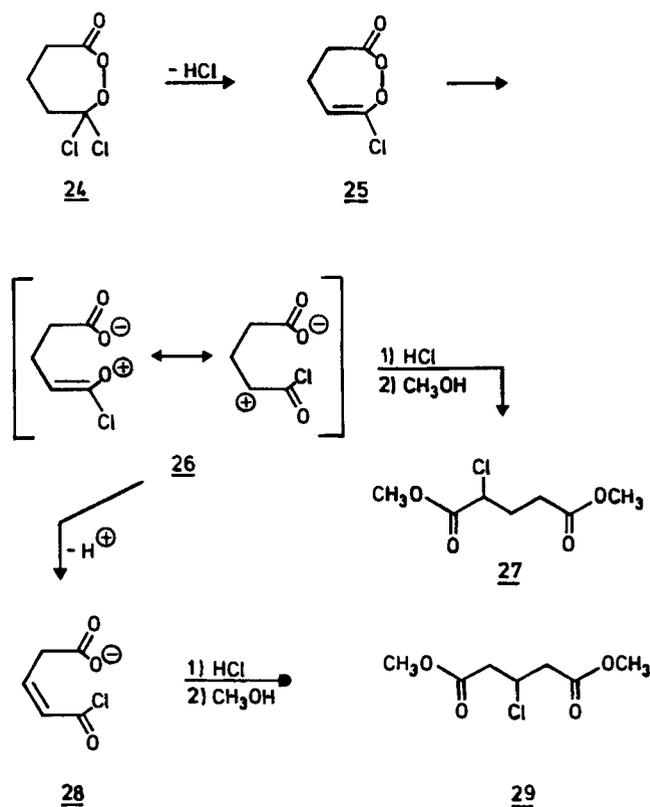


Ozonolysen der cyclischen Dichlorolefine **20a** und **20b** auf Polyethylen lieferten Produktgemische, aus denen die

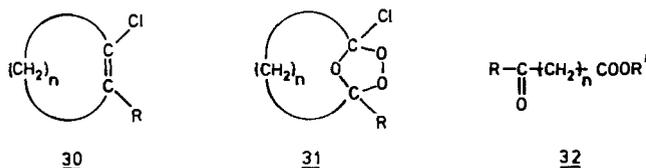
Ozonide **21a** (16%) bzw. **21b** (9%) sowie die Epoxide **22a** (5%) bzw. **22b** (3%) isoliert wurden. Ozonolysen von **20a** und **20b** in inerten Lösungsmitteln ergaben keine erfassbaren Anteile an Ozoniden. Die Strukturen der flüssigen Ozonide **21a** und **21b** wurden u. a. durch Reduktion mit Triphenylphosphan zu den entsprechenden Säurechloriden **23ac** bzw. **23bc** bewiesen.



Ozonid **21a** ist bei Raumtemperatur, Ozonid **21b** bei 60°C wochenlang stabil; in der Flamme verbrennen beide Ozonide ohne Verpuffung. Die thermische Zersetzung von **21a** in  $\text{CDCl}_3$  bei 60°C und nachfolgende Umsetzung mit Methanol ergab ein Gemisch von **23ad** (9%)<sup>11)</sup>, **27** (26%) und **29** (65%); Zersetzung von **21b** bei 100°C ergab eine undefinierbare zähe Masse. Die Bildung von **23ad** kann, in Analogie zu der thermischen Zersetzung von 3,6-Dichlor-3,6-dimethyltetraoxan zu Diacetylperoxid<sup>9)</sup>, durch Dechlorie-



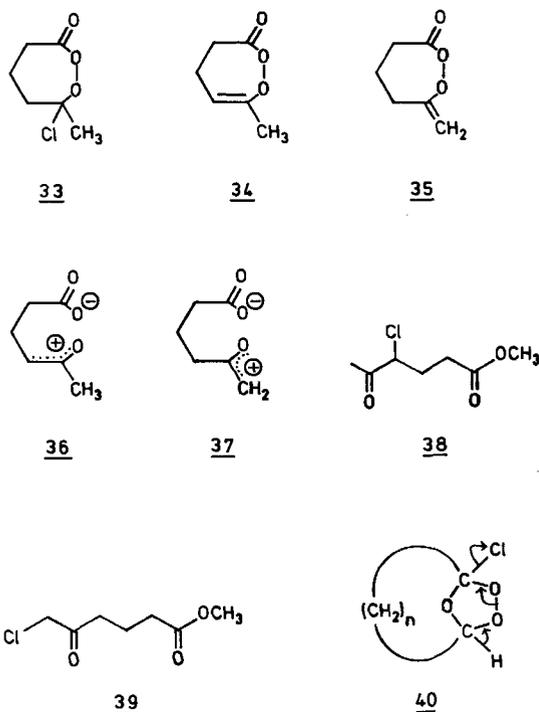
rung von **21a** zu Glutarsäureanhydrid und dessen nachfolgende Veresterung mit Methanol erklärt werden. Die Bildung von **27** und **29** kann durch Isomerisierung von Ozonid **21a** zu **24**, gefolgt von einer Dehydrochlorierung zu **25** und Ringöffnung zu **26** eingeleitet werden. Ester **27** entsteht dann durch Abfangen von **26** mit HCl und Veresterung mit Methanol; Ester **29** entsteht durch Deprotonierung von **26** zu **28**, gefolgt von HCl-Addition an die Doppelbindung von **28** und Veresterung mit Methanol.



$\underline{a}$ :  $n=3$ ,  $R=CH_3$ ;  $\underline{b}$ :  $n=3$ ,  $R=H$ ;  $\underline{c}$ :  $n=4$ ,  $R=H$ ;  $\underline{d}$ :  $R'=C_2H_5$ ;  $\underline{e}$ :  $R'=CH_3$

Ozonolysen der cyclischen Monochlorolefine **30a–c** auf Polyethylen lieferten Produktgemische, aus denen die Ozonide **31a** (32%), **31b** (4%) bzw. **31c** (12%) isoliert wurden. In dem Rohprodukt aus der Ozonolyse von **30c** wurde zusätzlich das Epoxid von **30c** nachgewiesen. Ozonolysen von **30a–c** in inerten Lösungsmitteln ergaben keine erfaßbaren Anteile an Ozoniden.

Die Reduktion der flüssigen Ozonide **31a–c** mit Triphenylphosphan und nachfolgende Umsetzungen mit Alkoholen ( $R'OH$ ) ergaben in jedem Falle die entsprechenden Ester **32**. Bei der Reduktion von **31b** und **31c** im Beisein von Methanol wurden zusätzlich die entsprechenden Diester **23ad** bzw. **23bd** gebildet, vermutlich durch konkurrierende thermische Zersetzungen der Ozonide, wie sie nachstehend beschrieben sind.



Bei Raumtemperatur wurde Ozonid **31a** nach 3 Wochen und **31b** nach 6 Tagen nicht, **31c** dagegen nach 2 Stunden völlig zersetzt. In der Flamme verbrannte Ozonid **31a** ohne, Ozonide **31b** und **31c** dagegen mit Verpuffung. Die thermische Zersetzung von **31a** in  $CDCl_3$ /Methanol bei  $60^\circ C$  ergab **32ae** (30%)<sup>11</sup>, **38** (47%), **39** (9%) sowie Bernstein säure-dimethylester (7%) und Glutarsäure-dimethylester (**23ad**; 6%). Für die Bildung der Hauptprodukte **38** und **39** nehmen wir, in Analogie zu den Vorgängen bei der Zersetzung von **21a**, eine Isomerisierung von **31a** zu **33**, Dehydrochlorierung von **33** zu **34** und **35** sowie Ringöffnung von **34** zu **36** und von **35** zu **37** an, gefolgt von Reaktionen dieser Zwitter-Ionen mit HCl und Methanol.

Die thermische Zersetzung von **31b** bei  $60^\circ C$  und von **31c** bei Raumtemperatur sowie nachfolgende Veresterung mit Methanol ergab Glutarsäure-dimethylester (**23ad**) bzw. Adipinsäure-dimethylester (**23bd**). Bei der Zersetzung von **31b** konnte Glutarsäureanhydrid als Zwischenprodukt identifiziert werden. Wir nehmen deshalb an, daß die Zersetzungen von **31b** und **31c** im Sinne der Pfeile in **40** durch Abspaltung von Chlorwasserstoff eingeleitet werden und über die entsprechenden Anhydride ablaufen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WM 250. — IR-Spektren: Beckman Accu-Lab. 1. — MS und GC/MS: Hewlett-Packard 5985 B. — Analytische Gaschromatographie: Shimadzu GC 6A. — Präparative Gaschromatographie: Perkin-Elmer F 21. — Präparative HPLC-Trennung: Siemens S 100.

*Allgemeine Arbeitsweisen:* Die Ozonolysen der Chlorolefine auf Polyethylen wurden nach einer schon mehrfach ausführlich beschriebenen Methode<sup>7,8)</sup> durchgeführt. Es wurde ein  $O_3/O_2$ -Gasstrom von 20 l/h mit einer  $O_3$ -Konzentration von 1.0 mmol/l verwendet. Die chromatographische Isolierung von Ozoniden aus den Rohprodukten wurde mit Hilfe der Flashchromatographie<sup>12)</sup> bei ca. 0.4 bar an Kieselgel 60 in wassergekühlten Glassäulen durchgeführt. GC-Analysen: Glassäule 0.3 × 500 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–180°C bei 4°C/min.

*Ozonisierung von 5 auf Polyethylen:* Auf 70 g Polyethylen wurden im Stickstoffstrom 1.72 g (13.8 mmol) **5**<sup>13)</sup> aufgetragen und 8 h bei  $-75^\circ C$  ozonisiert. Es wurde 30 min mit Stickstoff gespült, auf Raumtemp. erwärmt, das beladene Polyethylen in einen Rundkolben übergeführt, bei Raumtemp. und 10<sup>-2</sup> Torr evakuiert, und die übergegangenen Produkte wurden in zwei hintereinandergeschalteten Kühlfallen bei  $-15^\circ C$  bzw.  $-75^\circ C$  aufgefangen. Danach wurde das Polyethylen mit 200 ml Diethylether extrahiert und der Extrakt bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingengt. — In der Kühlfalle bei  $-15^\circ C$  verblieben 130 mg (Ausbeute 8%) Diacetylperoxid. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , TMS):  $\delta = 2.20$  (s). — IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu} = 1820, 1790\text{ cm}^{-1}$  (C=O). — In der Kühlfalle bei  $-75^\circ C$  verblieben 1.67 g einer farblosen Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit Hilfe von authentischen Substanzen zeigte die Anwesenheit von **5** ( $\delta = 2.21$ ; 31%)<sup>11)</sup>, *trans*-2,3-Dichlor-2,3-dimethyloxiran ( $\delta = 2.08$ ; 4%), Acetylchlorid (**9**;  $\delta = 2.66$ ; 28%), Essigsäure ( $\delta = 2.11$ ; 9%) und Essigsäureanhydrid ( $\delta = 2.23$ ; 28%). — Als Rückstand aus dem eingengten Etherextrakt verblieben 400 mg eines farblosen Feststoffs. Durch chromatographische Trennung (Säule 2 × 60 cm;

40 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 10:1) wurden daraus **6** (68 mg, 3%), **7** (57 mg, 2%) und Diacetylperoxid (101 mg, 7%) isoliert und aufgrund der Identität ihrer <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren mit denen der authentischen Verbindungen<sup>9</sup> identifiziert.

**Ozonisierung von 8 auf Polyethylen:** Auf 80 g Polyethylen wurden im Stickstoffstrom 2.0 g (19.2 mmol) **8**<sup>14</sup> aufgetragen und bei -75°C 3 h ozonisiert. Es wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. — In der Kühlfalle bei -15°C verblieben 223 mg (7.5%) von **14**. — In der Kühlfalle bei -75°C verblieben 1.11 g einer farblosen Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit Hilfe von authentischen Substanzen zeigte die Anwesenheit von **8** (δ = 1.74, 1.81, 2.08; 45%)<sup>11</sup>, **9** (δ = 2.66; 5%), **14** (δ = 1.93, 2.16; 7%), **16** (δ = 2.17, 2.18, 4.66; 3%), Essigsäure (δ = 2.11; 26%), Aceton (δ = 2.18; 7%)<sup>15</sup> und Peressigsäure (δ = 2.18; 7%)<sup>15</sup>. — Als Rückstand aus dem eingeeingten Etherextrakt verblieben 330 mg eines farblosen Feststoffs. Durch chromatographische Trennung (Säule 2 × 60 cm; 50 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 10:1) wurden daraus die peroxidischen Feststoffe **11a** (160 mg, 7%) und **11b** (130 mg, 3%) isoliert. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit denen von unabhängig hergestelltem **11a**<sup>16</sup> (δ = 1.20–1.53, breites s) und mit dem publizierten Wert von **11b**<sup>17</sup> (δ = 1.46).

**Acetyl(1-chlor-1-methylethyl)peroxid (14):** Farblose Flüssigkeit, verunreinigt mit ca. 18% von **16**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.93 (s, 6H), 2.16 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, -20°C): δ = 17.56 (q, J = 130.4 Hz), 29.95 (qq, J = 130.4 und 3.5 Hz), 105.11 (m), 167.9 (m).

**Ozonisierung von 8 in CDCl<sub>3</sub>:** Eine Lösung von 260 mg (2.5 mmol) **8** in 5 ml CDCl<sub>3</sub> wurde bei -45°C ozonisiert, mit Stickstoff ozonfrei gespült und auf Raumtemp. erwärmt. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (TMS) zeigte die Anwesenheit von Acetylchlorid (**9**) (δ = 2.66, s; 73%)<sup>11</sup>, **11a** (δ = 1.20–1.53, breites s; 8%) und **11b** (δ = 1.46, s; 19%).

**Ozonisierung von 2,3-Dimethyl-2-buten in CDCl<sub>3</sub> im Beisein von HCl und Acetylchlorid:** In 5 ml CDCl<sub>3</sub> wurde bei -40°C wasserfreier Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurden 400 mg (5.1 mmol) Acetylchlorid und 210 mg (2.5 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten zugefügt, und es wurde bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Es wurde mit Stickstoff ozonfrei gespült und auf Raumtemp. erwärmt. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (TMS) zeigte neben Acetylchlorid (**9**; δ = 2.66) die Anwesenheit von **11b** (δ = 1.46) und Aceton (δ = 2.18) im Verhältnis von 1:4.

**Reaktion von 14 mit Triphenylphosphan:** Zu einer Lösung von 100 mg (0.7 mmol) **14** in CDCl<sub>3</sub> wurden 190 mg (0.7 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Das Gemisch erwärmte sich unter Entweichen von HCl-Gas. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (TMS) zeigte die Anwesenheit von Essigsäure (δ = 2.09) und Aceton (δ = 2.17) zu ca. gleichen Anteilen.

**Reaktion von 14 mit Methanol:** Eine Lösung von 120 mg (0.8 mmol) **14** in 3 ml CDCl<sub>3</sub> wurde bei 0°C mit 100 mg (3.1 mmol) Methanol und 80 mg (0.9 mmol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. Es wurde 20 h bei 0°C gerührt, filtriert und das Filtrat bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Aus dem farblosen flüssigen Rückstand (115 mg) wurden chromatographisch (Säule 1 × 60 cm; 18 g Kieselgel; Pentan/Diethylether: 280 ml, 10:1; Diethylether) **15b** (Fraktion 60–160 ml; 67 mg, 57%) und **16** (Fraktion 310–330 ml; 35 mg) isoliert.

**Acetyl(1-methoxy-1-methylethyl)peroxid (15b):** Farblose, peroxidische Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.47 (s, 6H), 2.10 (s, 3H), 3.35 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 17.62 (q, J = 131.1 Hz), 22.53 (qq, J = 128.6 und 3.2 Hz), 49.82 (q, J = 142.9 Hz), 106.98 (sept, J = 4.4 Hz), 167.82 (q, J = 6.9 Hz). — CI-

MS: *m/z* (%) = 149 (14) [MH<sup>+</sup>], 117 (9) [M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>], 75 (100) [M<sup>+</sup>/2 + 1].

**Acetoxypuranon (16):** Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.17 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 4.66 (s, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 20.60 (q, J = 130.3 Hz), 26.16 (q, J = 127.9 Hz), 66.27 (t, J = 146.8 Hz), 170.48 (m), 201.94 (m). — IR (CCl<sub>4</sub>): ν̄ = 1734, 1752 cm<sup>-1</sup> (C=O). — EI-MS: *m/z* (%) = 116 (14) [M<sup>+</sup>], 86 (17) [M<sup>+</sup> - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 43 (100) [CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>]. — Die Daten waren identisch mit denen von authentischem **16**, das aus Hydroxyaceton und Essigsäureanhydrid gemäß Lit.<sup>18</sup> hergestellt wurde.

**Reaktion von 14 mit Wasser:** Zu 90 mg (0.6 mmol) **14** wurden drei Tropfen Wasser gegeben, worauf eine spontane Reaktion eintrat. Es wurde mit 1 ml CDCl<sub>3</sub> versetzt, geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigte Singulettsignale bei δ = 2.10 (Essigsäure) und δ = 2.18 (Aceton und Peressigsäure)<sup>19</sup>. — Die Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemp. eingeeengt. Es verblieben 30 mg einer farblosen, peroxidischen Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigte Singulettsignale bei δ = 2.10 (Essigsäure) und δ = 2.18 (Peressigsäure). — Die Lösung wurde mit Triphenylphosphan versetzt und 14 h bei Raumtemp. stehengelassen. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigte nur noch ein Singulettsignal bei δ = 2.08, welches nach Zugabe von Essigsäure verstärkt wurde.

**Thermische Zersetzung von 14:** Eine Lösung von 20 mg (0.1 mmol) **14** in 1 ml CDCl<sub>3</sub> wurde bei Raumtemp. in einem verschlossenen NMR-Rohr 30 h stehengelassen. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **16** (δ = 4.66; 54%)<sup>11</sup>, Essigsäure (δ = 2.10; 23%), Aceton (δ = 2.18; 19%) und Chloraceton (δ = 4.13, 4%). Die Zuordnungen der Substanzen wurden durch GC- und GC/MS-Analysen bestätigt: **16**: *t<sub>R</sub>* = 25.0 min; *m/z* (%) = 116 (14), 86 (18), 43 (100); Essigsäure: *t<sub>R</sub>* = 24.5 min; *m/z* (%) = 60 (31), 45 (98), 43 (100); Aceton: *t<sub>R</sub>* = 4.8 min; *m/z* (%) = 58 (25), 43 (100); Chloraceton: *t<sub>R</sub>* = 17.3 min; *m/z* (%) = 94, 92 (3, 10) [M<sup>+</sup>], 51, 49 (4, 11) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>CO], 43 (100) [CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>].

**Ozonisierung von 20a auf Polyethylen:** Auf 80 g Polyethylen wurden im Stickstoffstrom 1.52 g (11.1 mmol) **20a**<sup>19</sup> aufgetragen und bei -75°C 8 h ozonisiert. Es wurde mit Stickstoff gespült, auf Raumtemp. erwärmt, mit 300 ml Diethylether extrahiert und der Extrakt bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Aus dem flüssigen Rückstand (1.70 g) wurden durch chromatographische Trennung (Säule 3 × 60 cm; 150 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 30:1) Ozonid **21a** (329 mg; 16%) und Epoxid **22a** (76 mg, 5%) isoliert.

**1,5-Dichlor-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (21a):** Gelbliche Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.87–1.91 (m, 1H), 2.33–2.44 (m, 5H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 0°C): δ = 19.38 (t, J = 134.8 Hz), 38.03 (t, J = 133.6 Hz), 120.77 (s). — IR (Film): ν̄ = 2960, 2940, 1450, 1430, 1330, 1203, 1175, 1110, 1080, 1025, 975, 950, 900, 850 cm<sup>-1</sup>. — CI/MS: *m/z* (%) = 189, 187, 185 (0.3, 0.5, 0.6) [MH<sup>+</sup>], 115 (100) [M<sup>+</sup> - Cl<sub>2</sub>].

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (185.0) Ber. C 32.46 H 3.27 Cl 38.33  
Gef. C 32.88 H 3.21 Cl 37.48

**1,5-Dichlor-6-oxabicyclo[3.1.0]hexan<sup>20</sup> (22a):** Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.48 (ddd, J = 12.95, 10.16, 8.55 Hz; 1H), 1.72 (ddd, J = 12.95, 8.54, 1.00 Hz; 1H), 2.18 (ddd, J = 14.25, 10.16, 8.54 Hz; 2H), 2.46 (ddd, J = 14.25, 8.55, 1.00 Hz; 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 20.60, 34.26, 83.76. — EI-MS: *m/z* (%) = 156, 154, 152 (4, 12, 18) [M<sup>+</sup>], 119, 117 (13, 32) [M<sup>+</sup> - Cl], 91, 89 (38, 100) [M<sup>+</sup> - COCl], 77, 75 (19, 58) [C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl]<sup>+</sup>, 55 (90) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>. — In Substanz ist **22a** nicht beständig und ergibt eine dunkle, feste Masse.

**Ozonisierung von 20b auf Polyethylen:** In 200 ml Pentan wurden 67 g Polyethylen aufgeschlämmt und unter Rühren mit 3.09 g (26.4 mmol) **20b**<sup>21)</sup> versetzt. Dann wurde das Pentan bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum entfernt und das beladene Polyethylen bei  $-40^{\circ}\text{C}$  für 24 h mit Ozon behandelt. Es wurde wie bei **20a** beschrieben aufgearbeitet, wobei 3.30 g eines farblosen Rückstandes verblieben. Es wurde mit 50 ml Pentan versetzt, von einem unlöslichen peroxidischen Feststoff (2.22 g) abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum von Pentan befreit. Aus dem flüssigen Rückstand (1.08 g) wurden durch chromatographische Trennung (Säule  $3 \times 60$  cm; 150 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 40:1), Ozonid **21b** (470 mg; 9%) und Epoxid **22b** (132 mg; 3%) isoliert.

**1,6-Dichlor-7,8,9-trioxabicyclo[4.2.1]nonan (21b):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.79\text{--}1.87$  (m, 4H),  $2.45\text{--}2.51$  (m, 4H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 22.60$  (t,  $J = 130.0$  Hz),  $42.35$  (t,  $J = 131.5$  Hz),  $122.44$  (s). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 2935, 2865, 1450, 1430, 1350, 1230, 1210, 1170, 1150, 1080, 1030, 1010, 970, 940, 920, 880$   $\text{cm}^{-1}$ . — CI-MS:  $m/z$  (%): 203, 201, 199 (1, 1, 2) [ $\text{MH}^+$ ], 165, 163 (33, 100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$  (199.0) Ber. C 36.21 H 4.05 Cl 35.62  
Gef. C 36.20 H 3.97 Cl 35.45

**1,6-Dichlor-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (22b):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.45\text{--}1.50$  (m, 4H),  $2.31\text{--}2.40$  (m, 2H),  $2.47\text{--}2.56$  (m, 2H). — Die Daten waren identisch mit denen von authentischem **22b**<sup>21)</sup>.

**Ozonisierung von 20a in Lösung:** Eine Lösung von 386 mg (2.8 mmol) **20a**<sup>19)</sup> in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $-45^{\circ}\text{C}$  ozonisiert, mit Stickstoff gespült und auf Raumtemp. erwärmt. Dünnschichtchromatographische Analyse (Pentan/Diethylether, 30:1) mit Hilfe von authentischem Material zeigte, daß Ozonid **21a** ( $R_f = 0.6$ ) nicht vorhanden war. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum verblieben 410 mg eines farblosen, peroxidischen Feststoffes.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.92\text{--}2.16$  (m),  $2.37\text{--}2.63$  (m) im Verhältnis 1:2. — Bei Raumtemp. trat Zersetzung unter Entwicklung von HCl ein.

**Ozonisierung von 20b in Lösung:** Eine Lösung von 390 mg (2.6 mmol) **20b**<sup>21)</sup> in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  ozonisiert, mit Stickstoff gespült und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingengt. Aus dem flüssigen Rückstand (410 mg) wurden durch chromatographische Trennung (Säule  $2 \times 60$  cm; 50 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 40:1) 190 mg **20b**, 35 mg eines Gemisches von **20b** und **22b** und 110 mg eines farblosen, peroxidischen Feststoffes, jedoch nicht Ozonid **21b** isoliert.

**Reduktionen der Ozonide 21a und 21b:** Lösungen von ca. 25 mg **22a** oder **22b** in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden im NMR-Röhrchen mit Triphenylphosphan versetzt, wobei spontane Reaktionen eintraten.  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen (TMS) zeigten mit Hilfe von authentischen Substanzen neben Signalen im Aromatenbereich nur die Signale von **23ac** [ $\delta = 2.05$  (quint,  $J = 7.1$  Hz, 2H),  $3.01$  (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H)] bzw. **23bc** [ $\delta = 1.73\text{--}1.79$  (m, 4H),  $2.91\text{--}2.96$  (m, 4H)].

**Thermische Zersetzung von Ozonid 21a:** Eine Lösung von 250 mg (1.4 mmol) **21a** in 1.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde in einem verschlossenen NMR-Röhrchen 30 d auf  $60^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dann wurde auf Raumtemp. abgekühlt, mit 0.5 ml Methanol versetzt, ca. 12 h stehengelassen und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingengt. Aus dem braunen flüssigen Rückstand (310 mg) wurden durch chromatographische Trennung (Säule  $2 \times 60$  cm; 60 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 3:1) **23ad** (14 mg; 7%), **27** (55 mg; 21%) und **29** (180 mg; 64%) isoliert. — Ester **23ad** wurde durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten mit denen der authentischen Substanz identifiziert.

**$\alpha$ -Chlorglutar säure-dimethylester (27):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 2.18\text{--}2.45$  (m, 2H),  $2.55$  (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H),  $3.70$  (s, 3H),  $3.80$  (s, 3H),  $4.41\text{--}4.46$  (m, 1H). — CI-MS:  $m/z$  (%) = 197, 195 (4, 12) [ $\text{MH}^+$ ], 165, 163 (28, 100) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 127 (34) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{OCH}_3$ ].

**$\beta$ -Chlorglutar säure-dimethylester (29):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 2.85\text{--}2.89$  (m, 4H),  $3.75$  (s, 6H),  $4.62\text{--}4.73$  (m, 1H). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 165, 164 (3, 9) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ], 127 (100) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{OCH}_3$ ], 99 (30) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{COOCH}_3$ ], 95 (31), 59 (35) [ $\text{COOCH}_3$ ]<sup>+</sup>.

**Ozonisierung von 30a auf Polyethylen:** Auf 60 g Polyethylen wurden im Stickstoffstrom 1.10 g (9.4 mmol) **30a**<sup>22)</sup> aufgetragen und bei  $-75^{\circ}\text{C}$  6 h ozonisiert. Es wurde mit Stickstoff gespült, auf Raumtemp. erwärmt, mit 300 ml Diethylether extrahiert und der Extrakt bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum auf 3 ml eingengt. Durch chromatographische Trennung (Säule  $3 \times 60$  cm; 150 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 30:1) wurde daraus **31a** (494 mg; 32%) isoliert.

**1-Chlor-5-methyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (31a):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.59$  (s, 3H),  $1.74\text{--}1.89$  (m, 3H),  $2.26\text{--}2.36$  (m, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 18.48$  (t,  $J = 133.0$  Hz),  $20.50$  (q,  $J = 129.5$  Hz),  $32.65$  (t,  $J = 130.0$  Hz),  $38.83$  (t,  $J = 132.8$  Hz),  $112.04$  (s),  $120.68$  (s). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 2940, 2870, 2840, 1460, 1445, 1435, 1375, 1360, 1330, 1280, 1240, 1220, 1190, 1155, 1125, 1050, 1005, 950, 940, 905, 880, 845, 830, 720, 603$   $\text{cm}^{-1}$ . — CI-MS:  $m/z$  (%) = 167, 165 (4, 11) [ $\text{MH}^+$ ], 113 (100) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{CH}_3$ ].

$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_3$  (164.6) Ber. C 43.79 H 5.51 Cl 21.54  
Gef. C 43.86 H 5.39 Cl 21.61

**Ozonisierung von 30b auf Polyethylen:** Auf 80 g Polyethylen wurden im Stickstoffstrom 1.97 g (19.2 mmol) **30b**<sup>23)</sup> aufgetragen und bei  $-75^{\circ}\text{C}$  7 h ozonisiert. Es wurde mit Stickstoff gespült, auf Raumtemp. erwärmt, mit 300 ml Diethylether extrahiert und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingengt. Aus dem flüssigen Rückstand (1.58 g) wurde durch chromatographische Trennung (Säule  $3 \times 60$  cm; 160 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 9:1) Ozonid **31b** (127 mg; 4%) isoliert.

**1-Chlor-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (31b):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.73\text{--}1.90$  (m, 3H),  $2.18\text{--}2.47$  (m, 3H),  $5.94$  (breites s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $0^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 17.44$  (t,  $J = 136.2$  Hz),  $28.10$  (t,  $J = 128.1$  Hz),  $39.29$  (t,  $J = 134.3$  Hz),  $105.00$  (d,  $J = 172.4$  Hz),  $119, 76$  (s). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 2960, 1455, 1430, 1340, 1320, 1300, 1210, 1165, 1140, 1100, 1075, 1045, 1030, 935, 905, 890, 855$   $\text{cm}^{-1}$ . — CI-MS:  $m/z$  (%) = 153, 151 (23, 72) [ $\text{MH}^+$ ], 152, 150 (23, 73) [ $\text{M}^+$ ], 120, 118 (30, 89) [ $\text{M}^+ - \text{O}_2$ ], 71 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{Cl}$ ].

$\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_3$  (150.6) Ber. C 39.89 H 4.69 Cl 23.55  
Gef. C 39.81 H 4.63 Cl 23.41

**Ozonisierung von 30c auf Polyethylen:** Auf 80 g Polyethylen wurden im Stickstoffstrom 2.03 g (17.4 mmol) **30c**<sup>19)</sup> aufgetragen und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  15 h ozonisiert. Es wurde wie voranstehend beschrieben aufgearbeitet. Der farblose, feste Rückstand (2.97 g) wurde mit 30 ml Pentan versetzt, der unlösliche Anteil abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. von Pentan befreit. Aus dem flüssigen Rückstand (520 mg) wurden durch chromatographische Trennung (Säule  $2 \times 60$  cm; 55 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 10:1) Ozonid **31c** (344 mg; 12%) sowie 1-Chlor-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan (30 mg; verunreinigt mit 1,1,2-Trichlorcyclohexan) isoliert.

**1-Chlor-7,8,9-trioxabicyclo[4.2.1]nonan (31c):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.50\text{--}1.93$  (m, 6H),

2.49–2.58 (m, 2H), 5.94 (breites s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22.40$  (t,  $J = 129.9$  Hz), 23.58 (t,  $J = 129.2$  Hz), 34.51 (t,  $J = 126.3$  Hz), 40.36 (t,  $J = 132.0$  Hz), 105.71 (d,  $J = 137.5$  Hz), 122.76 (s). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 2950, 2880, 1450, 1430, 1360, 1330, 1215, 1170, 1120, 995, 930, 920, 840$   $\text{cm}^{-1}$ . — EI-MS:  $m/z$  (%) = 166, 164 (1, 4) [ $\text{M}^+$ ]. — CI-MS:  $m/z$  (%) = 129 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 101 (23) [ $\text{M}^+ - \text{COCl}$ ].

*1-Chlor-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan* wurde durch Vergleich der folgenden Daten mit denen einer authentisch hergestellten Probe<sup>24</sup> identifiziert:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.23$ – $1.48$  (m, 4H), 1.86– $2.02$  (m, 2H), 2.15– $2.27$  (m, 1H), 2.46– $2.53$  (m, 1H), 3.44– $3.47$  (m, 1H). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 134, 132 (1, 3) [ $\text{M}^+$ ], 97 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

*Ozonisierung von 30a in Lösung.* — a) *In Pentan:* Eine Lösung von 290 mg (2.5 mmol) **30a** in 5 ml Pentan wurde bei  $-75^\circ\text{C}$  ozonisiert. Es wurde mit Stickstoff gespült und auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich zwei flüssige Phasen ausbildeten. In der unteren Phase trat spontan eine exotherme Reaktion ein unter Freisetzen von HCl. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Pentan i. Vak. entfernt, wobei eine braune, viskose Flüssigkeit zurückblieb.

b) *In  $\text{CDCl}_3$ :* Eine Lösung von 290 mg (2.5 mmol) **30a** in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $-45^\circ\text{C}$  ozonisiert. Dünnschichtchromatographische Analyse (Pentan/Diethylether, 30:1) mit Hilfe von authentischer Substanz zeigte, daß Ozonid **31a** ( $R_f = 0.4$ ) nicht vorhanden war.

*Ozonisierung von 30b in Lösung:* Eine Lösung von 386 mg (2.8 mmol) **30b** in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $-45^\circ\text{C}$  ozonisiert. Dünnschichtchromatographische Analyse (Pentan/Diethylether, 30:1) mit Hilfe von authentischer Substanz zeigte, daß kein Ozonid **31b** ( $R_f = 0.6$ ) vorhanden war.

*Ozonisierung von 30c in Lösung:* Eine Lösung von 326 mg (2.8 mmol) **30c** in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $-45^\circ\text{C}$  ozonisiert, mit Stickstoff gespült und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 450 mg eines peroxidischen farblosen Feststoffes, jedoch keine nachweisbaren Anteile des Ozonids **31c**.

*Reduktion von 31a:* Eine Lösung von einem Tropfen **31a** in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit festem Triphenylphosphan versetzt. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde 0.1 ml Ethanol zugefügt, das Gemisch 12 h bei Raumtemp. stehengelassen und danach bei Raumtemp. i. Vak. eingengt. Der Rückstand enthielt als Reduktionsprodukt nur **32ad**, wie durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und EI-MS-Daten mit denen von käuflichem **32ad** sowie durch GC-Analyse gezeigt wurde.

*Reduktion von 31b:* Eine Lösung von 30 mg **31b** und 0.1 ml Methanol in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit Triphenylphosphan versetzt und 30 min stehengelassen. Dann wurde bei Raumtemp. und 16 Torr eingengt, und aus dem Rückstand wurden die flüchtigen Anteile bei Raumtemp. und  $10^{-3}$  Torr abdestilliert und bei  $-75^\circ\text{C}$  aufgefangen. Das Destillat bestand aus einem Gemisch von **32be** (94%) und **23ad** (6%), wie durch GC-Analyse und Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - sowie der EI-MS-Daten mit denen von authentisch hergestelltem **32be**<sup>25</sup> oder käuflichem **23ad** gezeigt wurde.

*Reduktion von 31c:* Eine Lösung von 38 mg **31c** und 0.1 ml Methanol in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit festem Triphenylphosphan versetzt. GC- und GC-MS-Analysen zeigten die Anwesenheit von **32ce** (50%) und von **23bd** (50%), wie durch Vergleich der erhaltenen Daten mit denen von authentisch hergestelltem **32ce**<sup>25</sup> oder käuflichem **23bd** bestätigt wurde.

*Thermische Zersetzung von 31a:* Eine Lösung von 450 mg (2.7 mmol) **31a** und 100 mg Methanol in 1 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde in einem

verschlossenen NMR-Röhrchen 15 d auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **32ae** (30%)<sup>11</sup>, **38** (47%), **39** (9%), **23ad** (6%) und Bernsteinsäure-dimethylester (7%). — Aus den Rohprodukten mehrerer Ansätze wurden durch präparative Gaschromatographie (Glassäule  $0.7 \times 500$  cm, 5% Methylsilicon OV 101 auf Chromosorb G;  $170^\circ\text{C}$ ) alle diese Produkte isoliert und durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten mit denen der authentischen Verbindungen identifiziert, von denen **32ae**, **38** und **39** hergestellt wurden.

*5-Oxohexansäure-methylester (32ae):* Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.89$  (quint,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.35 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.52 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.68 (s, 3H). — EI-MS:  $m/z$  (%) = 144 (5) [ $\text{M}^+$ ], 129 (8) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 85 (32) [ $\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$ ], 74 (50), 59 (50) [ $\text{COOCH}_3$ ]<sup>+</sup>, 43 (100) [ $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ].

*4-Chlor-5-oxohexansäure-methylester (38):* Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 2.03$ – $2.17$  (m, 1H), 2.26– $2.40$  (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.51– $2.57$  (m, 2H), 3.70 (s, 3H), 4.32– $4.38$  (m, 1H). — CI-MS:  $m/z$  (%) = 181, 179 (2, 7) [ $\text{MH}^+$ ], 149, 147 (31, 100) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ].

*6-Chlor-5-oxohexansäure-methylester (39):* Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.95$  (quint,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.38 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.69 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.68 (s, 3H), 4.10 (s, 2H). — CI-MS:  $m/z$  (%) = 181, 179 (2, 7) [ $\text{MH}^+$ ], 149, 147 (14, 100) [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ].

*Herstellung von 32ae:* In einem Rundkolben wurden 6.5 g (50.1 mmol) 5-Oxohexansäure mit 8.9 g (75.3 mmol) Thionylchlorid versetzt, und das Gemisch wurde unter Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nicht verbrauchtes Thionylchlorid wurde i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert, der Rückstand unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise zu 30 ml Methanol gegeben und das Gemisch ca. 12 h stehengelassen. Nach dem Entfernen von Methanol i. Vak. bei Raumtemp. verblieben 7.0 g von **32ae**.

*Herstellung von 38 und 39:* Zu einer Lösung von 4.0 g (28.0 mmol) **32ae** in 25 ml Tetrachlormethan wurden unter Rühren 4.2 g (30.8 mmol) Sulfurylchlorid in 50 ml Tetrachlormethan getropft und das Gemisch 2 h auf  $30^\circ\text{C}$  erwärmt. Es wurde nacheinander mit Wasser und einer ges. wäßrigen Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert. Aus dem flüssigen Rückstand (4.2 g) wurden durch chromatographische Trennung (Säule  $5 \times 70$  cm; 500 g Kieselgel; Pentan/Diethylether, 3:1) 3.0 g von **38** und 1.0 g eines Gemisches von **38** und **39** isoliert. Aus letzterem wurden durch präparative HPLC-Trennung (Säule  $3.2 \times 12$  cm, LiChrosorb Si 60 der Firma Knauer; Pentan/Diethylether, 2:1) 225 mg von **39** isoliert.

*Thermische Zersetzung von 31b:* Eine Lösung von 210 mg **31b** in 1 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde im verschlossenen NMR-Röhrchen 4 d auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte nur die Signale von Glutarsäureanhydrid:  $\delta = 2.03$  (quint,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 2.76 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H). — Es wurden 0.2 ml Methanol zugefügt, 1 h stehengelassen und bei Raumtemp. i. Vak. eingengt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rückstandes ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) zeigte nur die Signale von **23ad**.

*Thermische Zersetzung von 31c:* In einem Kölbchen wurden ca. 50 mg des flüssigen **31c** bei Raumtemp. 2 h stehengelassen, wobei ein Feststoff (Adipinsäure) gebildet wurde. Es wurde mit 0.5 ml Thionylchlorid versetzt, bei Raumtemp. 8 h stehengelassen und überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 0.5 ml Methanol versetzt, 2 h stehengelassen und dann i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. GC- und GC-MS-Analyse zeigte

mit Hilfe von authentischer Substanz, daß der Rückstand aus **23bd** bestand.

## CAS-Registry-Nummern

(E)-**5**: 1587-29-7 / (trans)-**6**: 90584-34-2 / **7**: 82219-39-4 / **8**: 17773-65-8 / **9**: 75-36-5 / **11a**: 67393-70-8 / **11b**: 86030-07-1 / **14**: 123775-21-3 / **15b**: 123775-22-4 / **16**: 592-20-1 / **20a**: 59323-36-3 / **20b**: 55949-56-9 / **21a**: 123775-23-5 / **21b**: 123775-24-6 / **22a**: 101028-51-7 / **22b**: 55949-64-9 / **23ac**: 2873-74-7 / **23ad**: 1119-40-0 / **23bc**: 111-50-2 / **23bd**: 627-93-0 / **27**: 85822-17-9 / **29**: 85822-18-0 / **30a**: 20472-04-2 / **30b**: 930-29-0 / **30c**: 930-66-5 / **31a**: 123775-25-7 / **31b**: 123775-26-8 / **31c**: 123775-27-9 / **32ad**: 13984-57-1 / **32ae**: 13984-50-4 / **32be**: 6026-86-4 / **32ce**: 6654-36-0 / **38**: 64037-75-8 / **39**: 76700-85-1 / (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>: 9002-88-4 / (AcO)<sub>2</sub>: 110-22-5 / AcOH: 64-19-7 / (Ac)<sub>2</sub>O: 108-24-7 / AcMe: 67-64-1 / AcO<sub>2</sub>H: 79-21-0 / (Me<sub>2</sub>C≡)<sub>2</sub>: 563-79-1 / AcCH<sub>2</sub>Cl: 78-95-5 / 1-Chlor-7-oxabicyclo-[4.1.0]heptan: 51595-54-1 / trans-2,3-Dichlor-2,3-dimethylloxiran: 55949-61-6 / Glutarsäureanhydrid: 108-55-4

- <sup>1)</sup> S. Gäb, S. Nitz, H. Parlar, F. Korte, *Angew. Chem.* **88** (1976) 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 433.  
<sup>2)</sup> S. Gäb, S. Nitz, H. Parlar, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1440.  
<sup>3)</sup> H. Seltzer, S. Gäb, F. Korte, *Angew. Chem.* **92** (1980) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 474.  
<sup>4)</sup> F. Moller, *Diplomarbeit*, Universität (TH) Karlsruhe, 1975.  
<sup>5)</sup> K. Griesbaum, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2877.  
<sup>6)</sup> K. Griesbaum, W. Volpp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1975.  
<sup>7)</sup> K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, H.-J. Greunig, J. Schmid, H. Henke, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 383.

- <sup>8)</sup> K. Griesbaum, W. Volpp, T. S. Huh, I. Ch. Jung, *Chem. Ber.* **122** (1989) 941.  
<sup>9)</sup> H. Keul, K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 2049.  
<sup>10)</sup> S. Gäb, W. V. Turner, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2711.  
<sup>11)</sup> Relative Produktverteilung im Rohgemisch gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analyse.  
<sup>12)</sup> W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.  
<sup>13)</sup> H. D. Scharf, F. Laux, *Synthesis* **11** (1970) 582.  
<sup>14)</sup> A. G. Giumanini, *Boll. Chim. Farm.* **106** (1967) 230.  
<sup>15)</sup> Die CH<sub>3</sub>-Signale von Peressigsäure und von Aceton haben dieselbe chemische Verschiebung von δ = 2.18. Die Zuordnung der Peressigsäure im Produktgemisch beruht darauf, daß nach dem Entfernen von Aceton im Vakuum das Signal bei δ = 2.18 mit verminderter Intensität noch im Spektrum vorhanden war, jedoch nach Zugabe von Triphenylphosphan verschwand.  
<sup>16)</sup> *Methoden der organischen Chemie*, (Houben-Weyl) Bd. VIII, S. 48, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.  
<sup>17)</sup> J. F. Mc Garrity, J. Prodoliet, *J. Org. Chem.* **49** (1985) 4465.  
<sup>18)</sup> *Organikum*, 15. Aufl., S. 502ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.  
<sup>19)</sup> M. Mousseron, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 648.  
<sup>20)</sup> Die Substanz wurde erstmals hergestellt durch Umsetzung von **20a** mit *m*-Chlorperbenzoesäure: M. Spraul, *Dissertation*, Universität (TH) Karlsruhe, 1982.  
<sup>21)</sup> K. Griesbaum, R. Kibar, B. Pfeffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 214.  
<sup>22)</sup> P. G. Gassman, J. J. Valcho, G. S. Proehl, Ch. F. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6525.  
<sup>23)</sup> K. Kozima, W. Suetaka, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1516.  
<sup>24)</sup> R. M. Mc Donald, P. A. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 4009.  
<sup>25)</sup> S. L. Schreiber, R. E. Claus, J. Reagan, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3867.

[235/89]

# Elektrophile $\beta$ -Bromierung und nucleophile $\alpha$ -Methoxylierung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen

Hans Fischer, Michael Klippe, Holger Lerche, Theodor Severin\* und Gabriele Wanninger

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,  
Sophienstraße 10, D-8000 München 2

Eingegangen am 28. Juli 1989

**Key Words:**  $\beta$ -Halovinyl ketones /  $\beta$ -Halovinyl aldehydes /  $\alpha$ -Alkoxyvinyl ketones

## Electrophilic $\beta$ -Bromination and Nucleophilic $\alpha$ -Methoxylation of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds

Oximes **29 a, b**, semicarbazones **11 a – d**, dimethylhydrazones **4**, and [3-methyl-2(3*H*)-benzothiazolylidene]hydrazones **23 a – c** of unsaturated aldehydes and ketones are brominated at the  $\beta$ -carbon by an addition-elimination sequence ( $\rightarrow$  **21 a, b**, **13 a – d**, **7**, and **27 c**, respectively). When unsaturated ketone

hydrazones are treated with bromine and methanol the  $\alpha$ -methoxy- $\beta$ -bromo derivatives **35 a – c** are obtained, which after hydrolysis and hydrobromic acid elimination give  $\alpha$ -methoxy substitution products **36 a – c** of the starting compounds.

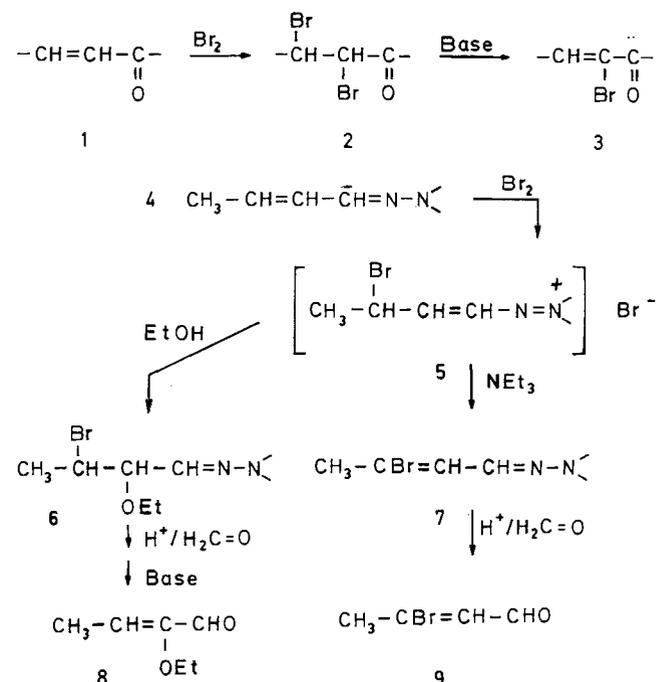
$\beta$ -Halogenierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen sind vielseitig verwendbare Zwischenprodukte in der organischen Synthese, zu deren Darstellung es eine Reihe von Methoden gibt. Säurechloride lassen sich in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren an Alkine addieren<sup>1</sup>. Bei der Formylierung von Methylketonen mit dem Vilsmeier-Reagenz wird unter den Reaktionsbedingungen oft gleichzeitig die Keto-Funktion in eine Chloralken-Gruppe umgewandelt<sup>2</sup>. Ähnlich läßt sich in 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Phosphor-Halogenverbindungen oder Oxalylchlorid eine der Sauerstoff-Funktionen durch Halogen ersetzen<sup>3</sup>. Bei unsymmetrisch substituierten 1,3-Diketonen können dabei Gemische entstehen<sup>3b</sup>.  $\beta$ -Iodvinylketone lassen sich auch durch Umsetzung von Acetylenketonen mit Iodtrimethylsilan darstellen<sup>4</sup>. Im folgenden beschreiben wir einen neuartigen Syntheseweg, und zwar die  $\beta$ -Halogenierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde und Ketone. Durch Variation läßt sich auch eine Methoxylierung an C-2 erreichen.

An  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen läßt sich leicht Brom addieren. Da durch die Carbonylgruppe das  $\alpha$ -H-Atom acidifiziert ist, wird durch Basen unter schonenden Bedingungen Bromwasserstoff abgespalten, und man erhält in guter Ausbeute  $\alpha$ -Substitutionsprodukte des Typs **3**<sup>5</sup>. Mit einer Umpolung der Carbonylgruppe durch Hydrazonbildung kann man erreichen, daß in den Bromaddukten das zur ursprünglichen Aldehyd- oder Ketogruppe  $\alpha$ -ständige Halogen eliminiert wird und so  $\beta$ -Substitutionsprodukte entstehen.

Wie wir bereits berichtet haben, läßt sich in Crotonaldehyd-dimethylhydrazon der Wasserstoff an C-3 durch eine Reihe von Elektrophilen substituieren<sup>6</sup>. Bei Einwirkung von Brom auf **4** beobachtet man nicht die zu erwartende Addition zweier Halogen-Atome an die Doppelbindung, sondern man erhält über ein instabiles, salzartiges Zwischenprodukt das  $\beta$ -Halogenierungsprodukt **7**. Analog reagiert **4** mit Benzolsulfonylchlorid, Benzolsulfinylchlorid sowie Nitrosyl-tetrafluorborat zu **10 a – c**<sup>6a</sup>. Die Struktur der Zwischenprodukte ist nicht endgültig gesichert. Vermutlich liegt ein Diazoniumsalz **5** vor.

An das Zwischenprodukt **5** kann man auch Alkoholat addieren und nach Hydrolyse und Bromwasserstoff-Abspaltung das  $\alpha$ -Alkoxyderivat **8** gewinnen<sup>6a</sup>. Wie **4** reagiert auch Cyclohexanon-dimethylhydrazon<sup>7</sup>. In der Verallgemeinerung bedeutet dies, daß man  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen über die Dialkylhydrazone in  $\beta$ -Stellung elektrophil und in  $\alpha$ -Stellung nucleophil sub-

stituieren kann. Das Halogenierungsprodukt **7** wird so allerdings nur in mäßiger Ausbeute (ca. 50%) erhalten. Zudem ist dieses Derivat nicht sonderlich stabil. Wir haben daher andere Hydrazone sowie Oxime in die Untersuchungen mit einbezogen.



Im Gegensatz zum Dimethylhydrazon **4** addiert das Semicarbazon **11 a** des Crotonaldehyds zwei Bromatome. Erst durch Einwirkung von Basen kommt es zur Deprotonierung und Eliminierung von Bromid. Über die Enazo-Verbindung **14 a** bildet sich das  $\beta$ -Halogenprodukt **13 a** in guter Ausbeute als kristalline Verbindung. Das unterschiedliche Verhalten des Dimethylhydrazons und des Semicarbazons ist verständlich. In **5** verhindert der endständige Stickstoff als Elektronendonator die Addition von Bromid an C-2. In **12 a** ist die Basizität der Hydrazongruppe schwächer.



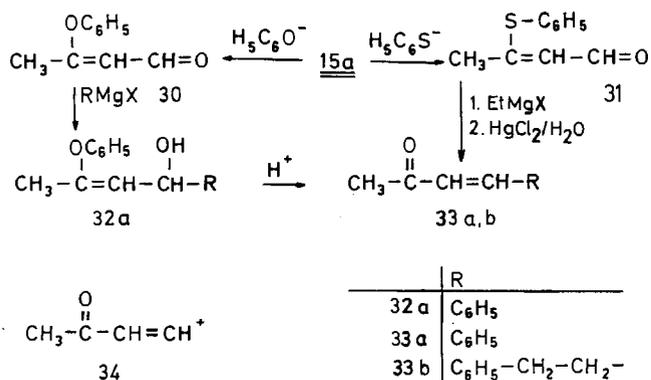
konnte. Da das Produkt nicht färbig ist, halten wir es für unwahrscheinlich, daß ein Diazoniumsalz **24c** vorliegt. Möglicherweise handelt es sich um das cyclische Ammoniumsalz **25c**. Bei Einwirkung von tertiären Aminen oder Wasser erhält man in hoher Ausbeute das kristalline Bromierungsprodukt **27c**. Bei Einwirkung von Natriumiodid/Aluminiumtrichlorid wird Brom gegen Iod ausgetauscht. Die Übertragung dieser Reaktionsfolge auf ungesättigte Aldehyde brachte unter den von uns angewandten Bedingungen nicht den gewünschten Erfolg. Bei der Bromierung des 2-Butenalhydrasons werden mehr als zwei Brom-Atome aufgenommen. Offenbar wird auch das H-Atom an C-1 substituiert.

Die halogenierten Hydrazone und Oxime lassen sich mit Formaldehyd/Säure zu den entsprechenden ungesättigten Halogen-carbonylverbindungen hydrolysieren.

Eine Erweiterung der elektrophilen  $\beta$ -Substitution zeigt die Umsetzung von **4** und **23c** mit Benzolsulfonylchlorid zu den Phenylthio-Derivaten **10a** bzw. **28**.

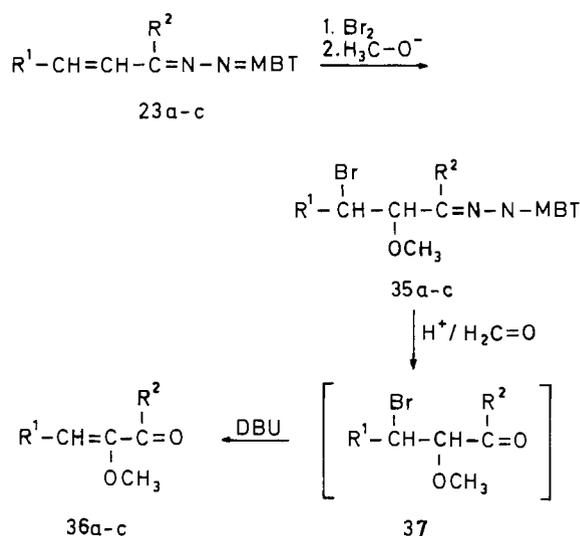
Einige Folgereaktionen haben wir mit  $\beta$ -Bromcrotonaldehyd (**15a**) ausgeführt. Das Halogen läßt sich durch Phenolat und Thiophenolat leicht ersetzen. Es ist bereits bekannt, daß in  $\beta$ -Halogenvinylketonen bei Einwirkung von kupferorganischen Verbindungen das Halogenatom substituiert wird<sup>3e)</sup>.

Butenal **30** addiert metallorganische Verbindungen an der Aldehydgruppe. Durch Hydrolyse erhält man das ungesättigte Keton **33a**. **30** ist daher ein Syntheseequivalent für das Acylvinyl-Kation **34**. Eine ähnliche Reaktionsfolge ist bereits für 3-(Phenylthio)-2-alkenale (z. B. **31**) bekannt<sup>6a,10)</sup>.



Läßt man auf die ungesättigten 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazone **23a-c** erst Brom, dann Alkoholat einwirken, so addiert sich das Halogen an das  $\beta$ -C-Atom, Alkoholat an das  $\alpha$ -C-Atom. Nach Hydrolyse und Bromwasserstoff-Abspaltung erhält man die entsprechenden  $\alpha$ -methoxylierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **35a-c**. Bei der Bromierung undivertisierter Carbonylverbindungen in Methanol bilden sich dagegen Gemische von  $\alpha,\beta$ -Dibrom- und  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy-Derivaten<sup>11)</sup>. 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-on läßt sich auch durch Umsetzung von 2,3-Epoxycyclohexanon mit Methylat in Methanol darstellen, allerdings nur in schlechter Ausbeute (25%)<sup>12)</sup>.

Vorversuche haben ergeben, daß sich in **23c** nicht nur Alkoxyreste, sondern auch Acetoxy-, Azido-, Cyan- und Ni-



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
23, 35, 36 a	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
b	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	
c	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	

tro-Gruppen in guter Ausbeute einführen lassen. Hierüber werden wir gesondert berichten.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 197, KBr-Preßling oder Film zwischen NaCl-Platten. — <sup>1</sup>H-NMR: 1) Varian EM 360 A (60 MHz); interner Standard TMS, Lösungsmittel wenn nicht anders angegeben: CDCl<sub>3</sub>. 2) Jeol GSX 400 (400 MHz). — Massenspektren: Varian MAT CH7, 70 eV und 250°C-Ionenquellentemperatur. — GC: Perkin-Elmer-8320-Capillary-Gas-Chromatograph; Säule: Fused-Silica-Permaphase CPMS/101 25 m × 0.25 mm, interner Standard: Biphenyl (Merck 803 090). — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel, Akt.-Stufe III (Woelm) zur Trockensäulenchromatographie, Säule 10 cm × 2 cm. — Präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). — Siedepunkte (unkorrigiert): Mikrodestillation/Büchi GKR-50. — Schmelzpunkte: unkorrigiert.

1) *Allgemeine Darstellung der  $\beta$ -Halogen-enal- und -enon-semicarbazone 13a-d und 17*: Zu je 10 mmol des betreffenden Semicarbazons in 25 ml absol. Dichlormethan werden bei -10°C langsam unter Rühren 1.60 g (10 mmol) Brom in 5 ml absol. Dichlormethan getropft. Nach 10 min versetzt man mit 2.02 g (20 mmol) absol. Triethylamin und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Man saugt die ausgefallenen Kristalle ab, engt die Mutterlauge i. Vak. ein und filtriert den Rückstand mit 200 ml Essigsäure-ethylester/Ethanol (3:1) über SiO<sub>2</sub> (Säule 5 cm × 2 cm), dampft erneut auf 20 ml ein und läßt auskristallisieren. Die Darstellung von **17** erfolgt analog. Man leitet jedoch Chlorgas bis zur bleibenden Grünfärbung ein, überschüssiges Chlorgas wird i. Vak. entfernt.

3-Brom-2-butenal-semicarbazon (**13a**): Farblose Kristalle aus Ethanol/Wasser, Schmp. 167°C, Ausb. 1.82 g (88%). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 10.24 (s, breit; 1 H, NH), 7.73 (d,  $J$  = 9 Hz; 1 H, CH=N), 6.52

(d, breit,  $J = 9$  Hz; 1H, CH), 6.30 (s, breit; 2H, NH<sub>2</sub>), 2.39 (s, breit; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>3</sub>O (206.0) Ber. C 29.15 H 3.91 N 20.39  
Gef. C 29.40 H 4.11 N 19.92  
Molmasse 205/207 (MS)

**3-Brom-2-hexenal-semicarbazon (13b):** Farblose Nadeln aus 70proz. Ethanol, Schmp. 151–153°C (Zers.), Ausb. 1.50 g (64%). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 10.30$  (s; 1H, NH), 7.72 u. 6.48 (2 d,  $J = 9$  Hz; je 1H, 2 CH), 6.30 (s, breit; 2H, NH<sub>2</sub>), 2.53 (t,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (sext,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>3</sub>O (234.1) Ber. C 35.91 H 5.17 N 17.95  
Gef. C 35.95 H 5.19 N 17.76  
Molmasse 233/235 (MS)

**5-Brom-4-hexen-3-on-semicarbazon (13c):** Farblose Kristalle aus Ethanol/Wasser, Schmp. 146°C, Ausb. 1.51 (64.5%). – <sup>1</sup>H-NMR (*syn/anti*-Isomerenmischung, 3:1):  $\delta = 9.5$  und 8.8 (2 s 1:3, breit; 1H, NH), 6.6–5.9 (m; 3H, CH, NH<sub>2</sub>), 2.42 und 2.40 (2 q,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.28 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 u. 1.06 (2 t, 3:1,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>3</sub>O (234.0) Ber. C 35.91 H 5.17 N 17.95  
Gef. C 35.72 H 5.19 N 18.11  
Molmasse 233/235 (MS)

**3-Brom-2-cyclohexen-1-on-semicarbazon (13d):** Farblose Nadeln aus 96proz. Ethanol, Schmp. 178–179°C (Zers.), Ausb. 2.06 g (89%). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 9.36$  (s; 1H, NH), 6.47 (t,  $J = 1$  Hz; 1H, CH), 6.35 (s, breit; 2H, NH<sub>2</sub>), 2.58 (dt,  $J = 1$  und 6 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (t,  $J = 6$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (q,  $J = 6$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>3</sub>O (232.1) Ber. C 36.23 H 4.34 N 18.11  
Gef. C 36.00 H 4.44 N 18.23  
Molmasse 231/233 (MS)

**5-Chlor-4-hexen-3-on-semicarbazon (17):** Farblose Kristalle aus Ethanol/Wasser, Schmp. 124–125°C, Ausb. 1.48 g (78%). – <sup>1</sup>H-NMR (*syn/anti*-Isomerenmischung, 3:1):  $\delta = 9.66$  und 9.07 (2 s, 1:3, breit; 1H, NH), 6.6–6.2 (m; 3H, CH, NH<sub>2</sub>), 2.42 und 2.40 (2 quint,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 und 1.01 (2 t, 3:1,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>O (189.6) Ber. C 44.33 H 6.38 N 22.16  
Gef. C 44.34 H 6.29 N 22.26  
Molmasse 189/191 (MS)

2) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung des  $\beta$ -Halogen-enale und -enone 15 und 18:* Je 5 mmol des betreffenden  $\beta$ -Halogen-semicarbazons in 10 ml Ether werden mit 15 ml 48proz. HBr und 2.0 ml 10proz. Formaldehydlösung versetzt. Man läßt 1 h rühren, trennt dann die Etherphase ab, extrahiert dreimal mit je 3 ml wäßriger ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet mit Calciumchlorid und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird destilliert oder durch SC gereinigt. Die Analysendaten stimmen jeweils mit den in der Literatur angegebenen überein.

**3-Brom-2-butenal (15a)<sup>13</sup>:** Farbloses Öl, Sdp. 68°C/20 Torr, Ausb. 0.425 g (57%). – <sup>1</sup>H-NMR (*E/Z*-Isomerenmischung, 1:2), *E*-Isomer:  $\delta = 9.80$  (d,  $J = 7$  Hz; 1H, CHO), 6.52 (dq,  $J = 7/1$  Hz; 1H, CH), 2.79 (d,  $J = 1$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>). *Z*-Isomer:  $\delta = 9.82$  (d,  $J = 7$  Hz; 1H, CHO), 6.29 (dq,  $J = 7/1$  Hz; 1H, CH), 2.57 (d,  $J = 1$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**3-Brom-2-hexenal (15b):** Hellgelbes Öl, Sdp. 30°C/0.2 Torr, Ausb. 0.76 g (86%, GC). – <sup>1</sup>H-NMR (*E/Z*-Isomerenmischung, 1:8): *E*-Isomer:  $\delta = 9.75$  (d,  $J = 6$  Hz; 1H, CHO), 6.49 (d,  $J = 6$  Hz; 1H, CH), 2.91 (t,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (sext,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>),

0.92 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>). *Z*-Isomer:  $\delta = 9.85$  (d,  $J = 6$  Hz; 1H, CHO), 6.72 (d,  $J = 6$  Hz; 1H, CH), 2.59 (t,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (sext,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>BrO (177.0) Ber. C 40.70 H 5.12  
Gef. C 40.69 H 5.29  
Molmasse 176/178 (MS)

**5-Brom-4-hexen-3-on (15c)<sup>14</sup>:** Blaßgelbes Öl, Sdp. 60°C/0.2 Torr, Ausb. 0.32 g (36%). – <sup>1</sup>H-NMR (*E/Z*-Isomerenmischung, 3:1), *E*-Isomer:  $\delta = 6.70$  (q,  $J = 1$  Hz; 1H, CH), 2.76 (d,  $J = 1$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.46 (q,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.08 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>). *Z*-Isomer:  $\delta = 6.58$  (q,  $J = 1$  Hz; 1H, CH), 2.58 (q,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (d,  $J = 1$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

**3-Brom-2-cyclohexen-1-on (15d)<sup>14</sup>:** Farbloses Öl, Sdp. 40°C/0.15 Torr, Ausb. 0.70 g (80%, GC).

**5-Chlor-4-hexen-3-on (18):** Darstellung aus 17 analog der allgemeinen Vorschrift 2 mit konz. Salzsäure; blaßgelbes Öl, Sdp. 60°C/0.2 Torr, Ausb. 0.46 g (69%). – <sup>1</sup>H-NMR (*E/Z*-Isomerenmischung, 7:2):  $\delta = 6.58$  und 6.38 (2 q, 7:2,  $J = 1$  Hz; 1H, CH), 2.70 und 2.59 (2 q, 2:7,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.63 und 2.33 (2 d, 7:2,  $J = 1$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 und 1.10 (2 t, 2:7,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ClO (132.6) Ber. C 54.35 H 6.84  
Gef. C 53.95 H 6.55  
Molmasse 132/134 (MS)

**3-Ethyl-5-methylpyrazol (16):** Darstellung aus 0.775 g (5.0 mmol) **11c**. Man dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 5 ml absol. Ethanol auf und versetzt mit 2 mmol Natriumethylat, gelöst in 3 ml absol. Ethanol. Die Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 1 ml Essigsäure-ethylester aufgenommen. Die Reinigung erfolgt durch SC; farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.3 Torr, Ausb. 0.27 g (49%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.20$  (s, breit; 1H, NH), 5.83 (s; 1H, CH), 2.61 (q,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (110.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43  
Gef. C 65.39 H 9.55 N 25.06  
Molmasse 110 (MS)

3) *Allgemeine Darstellung der  $\beta$ -Brom-enal- und -enon-oxime 21a, b:* Zu je 10 mmol des betreffenden Oxims in 25 ml absol. Dichlormethan werden bei –10°C langsam unter Rühren 1.60 g (10 mmol) Brom in 5 ml absol. Dichlormethan getropft. Nach 10 min versetzt man mit 2.02 g (20 mmol) absol. Triethylamin und läßt 1 h bei Raumtemp. stehen. Man engt i. Vak. ein und filtriert bei **21a** mit 200 ml Dichlormethan über Kieselgel (Säule 5 cm  $\times$  2 cm), dampft erneut i. Vak. ein und läßt ca. 12 h auskristallisieren. Die Reinigung von **21b** erfolgt durch SC mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (1:1).

**3-Brom-2-hexenal-oxim (21a):** Hellgelbes Öl, zersetzt sich beim Destillieren, Ausb. 0.99 g (52%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 9.0$  (s, breit; 1H, NOH), 8.16 und 6.47 (2 d,  $J = 9$  Hz; je 1H, 2 CH), 2.61 (t,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (sext,  $J = 7$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t,  $J = 7$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BrNO (192.1) Ber. C 37.52 H 5.25 N 7.29  
Gef. C 37.60 H 5.25 N 7.14  
Molmasse 191/193 (MS)

**3-Brom-2-cyclohexen-1-on-oxim (21b):** Farblose Kristalle aus 50proz. Ethanol, Schmp. 94°C, Ausb. 1.31 g (69%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.1$  (s, breit; 1H, NOH), 6.62 (t,  $J = 1$  Hz; 1H, CH), 2.65 (t,  $J = 6$  Hz; 4H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (quint,  $J = 6$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>BrNO (190.0) Ber. C 37.92 H 4.24 N 7.37  
Gef. C 37.62 H 4.64 N 7.25  
Molmasse 189/191 (MS)

Die Hydrolyse zu **15d** analog Vorschrift 2 erfolgt in 69proz. Ausb. (GC).

4) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolon-hydrazone 23a–c*: Eine Suspension von 4.31 g (20 mmol) 3-Methyl-2(3H)-benzothiazolinon-hydraxon-hydrochlorid (Aldrich 12,973-9) und 1.64 g (20 mmol) Natriumacetat in 50 ml Ethanol wird einmal zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. A) Man versetzt mit 10 mmol Keton und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit 50 ml ges., wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (4:1) über Kieselgel filtriert (Säule 5 cm  $\times$  2 cm). – B) Man versetzt mit 10 mmol Keton und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter A) angegeben.

4-Hexen-3-on-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolylden]hydraxon (**23a**): Darstellung nach Vorschrift A), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 69–71°C (aus Petrolether), Ausb. 1.96 g (76%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.6–6.8 (m; 4H, Aromaten-H), 6.27 (m; 2H, CH=CH), 3.58 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (d,  $J$  = 5 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S (259.4) Ber. C 64.83 H 6.61 N 16.20  
Gef. C 64.92 H 6.67 N 15.93  
Molmasse 259(MS)

2-Cyclopenten-1-on-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolylden]hydraxon (**23b**): Darstellung nach Vorschrift B); blaßgelbe Kristalle, Schmp. 133°C (aus Ether), Ausb. 1.65 g (68%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.6–6.3 (m; 6H, Aromaten-H, CH=CH), 3.53 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.0–2.4 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S (243.3) Ber. C 64.17 H 5.38 N 17.27  
Gef. C 63.98 N 5.51 N 17.35  
Molmasse 243(MS)

2-Cyclohexen-1-on-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolylden]hydraxon (**23c**): Darstellung nach Vorschrift A); blaßgelbe Nadeln, Schmp. 108–109°C (aus Petrolether), Ausb. 2.08 g (81%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.5–6.8 (m; 4H, Aromaten-H), 6.33 (m; 2H, CH=CH), 3.55 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (t,  $J$  = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.4–1.6 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S (257.4) Ber. C 65.34 H 5.88 N 16.33  
Gef. C 65.37 H 5.79 N 16.33  
Molmasse 257(MS)

#### 5) Darstellung der $\beta$ -Halogen-hydrazone **26c** und **27c**

3-Iod-2-cyclohexen-1-on-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolylden]hydraxon (**26c**): 0.335 g (1.0 mmol) **27c** in 5 ml wasserfreiem Aceton werden mit 0.15 g (1.0 mmol) Natriumiodid und 0.13 g (1.0 mmol) Aluminiumchlorid versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat i.Vak. eingedampft. Den Rückstand des Filtrats reinigt man durch SC mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (6:1); blaßgelbe Kristalle, Schmp. 156°C, Ausb. 0.275 g (72%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.7–6.8 (m; 5H, 4 Aromaten-H, CH=C), 3.60 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.1–2.5 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.3–1.6 (m; 2H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>IN<sub>3</sub>S (383.5) Ber. C 43.88 H 3.68 N 10.96  
Gef. C 44.11 H 3.70 N 11.17  
Molmasse 383(MS)

3-Brom-2-cyclohexen-1-on-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolylden]hydraxon (**27c**): 0.257 g **23c** (1.0 mmol) in 5 ml Dichlormethan versetzt man bei 0°C mit 0.16 g (1.0 mmol) Brom. Anschließend gibt man 2 ml Wasser zu und rührt kräftig 12 h bei Raumtemp. Man trennt die organische Phase ab, filtriert mit 20 ml Dichlormethan über eine 2 cm lange Kieselgelsäule, dampft i.Vak. ein und kristallisiert aus Petrolether um; hellgelbe Nadeln, Schmp.

143–144°C (Zers.), Ausb. 0.29 g (86%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.7–6.9 (m; 4H, Aromaten-H), 6.81 (m; 1H, CH=CH), 3.59 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.79 und 2.70 (2 t,  $J$  = 7 Hz; je 2H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.91 (quint,  $J$  = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>3</sub>S (336.3) Ber. C 50.00 H 4.20 N 12.50  
Gef. C 49.83 H 4.41 N 12.43  
Molmasse 335/337(MS)

Die Hydrolyse zu **15d** erfolgt mit einer Ausb. von 73% (GC) nach der allgemeinen Vorschrift 2. Als Lösungsmittel wird Tetrahydrofuran verwendet, 38proz. Formaldehydlösung.

6) 3-(Phenylthio)-2-cyclohexen-1-on-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolylden]hydraxon (**28**): Zu 1 mmol Benzolsulfonylchlorid in 2 ml absol. Dichlormethan gibt man bei 0°C 1 mmol **23c** in 2 ml absol. Dichlormethan und versetzt mit 1 mmol (0.1 g) wasserfreiem Triethylamin. Nach 1 h wäscht man mit 5 ml Wasser und trocknet mit Calciumchlorid. Die Reinigung erfolgt über SC mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (10:1). Entstandenes Diphenyldisulfid wird im Vorlauf abgetrennt; gelbe Plättchen, Schmp. 112–113°C (aus Ether), Ausb. 212 mg (58%). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  = 7.33 (m; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.46, 7.19, 6.99 und 6.90 (d, t, t, d,  $J$  = 7 Hz; 4H, Aromaten-H), 6.17 (s; 1H, CH), 3.50 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.78, 2.33 u. 1.86 (t, t, quint,  $J$  = 7 Hz; je 2H, 3 CH<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (365.5) Ber. C 65.72 H 5.24 N 11.50  
Gef. C 65.74 H 5.38 N 11.34  
Molmasse 365(MS)

Die Hydrolyse zu Verbindung **29** erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift 2. Als Lösungsmittel werden Tetrahydrofuran und statt 10proz. jetzt 38proz. Formaldehydlösung verwendet. Die Reaktionszeit beträgt 5 h.

3-(Phenylthio)-2-cyclohexen-1-on (**29**)<sup>15</sup>: Farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 0.11 g (54%). Die Analysendaten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

3-Phenoxy-2-butenal (**30**): Man versetzt eine Lösung von 5 mmol Natriumphenolat in 5 ml absol. Methanol bei 0°C mit 0.745 g (5.0 mmol) **15a** und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Anschließend dampft man i.Vak. ein, nimmt den Rückstand in 5 ml Ether auf, filtriert und engt erneut i.Vak. ein; farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.2 Torr, Ausb. 0.71 g (88%). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.92 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H, CHO), 7.7–6.9 (m; 5H, Aromaten-H), 5.26 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H, CH), 2.52 (s; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 73.03 H 6.32

3-(Phenylthio)-2-butenal (**31**)<sup>6a</sup>: In eine Lösung von 5 mmol Natriumthiophenolat in 5 ml absol. Methanol gibt man bei 0°C 0.745 g (5.0 mmol) **15a** und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Anschließend dampft man i.Vak. ein, nimmt den Rückstand in 5 ml Ether auf, filtriert und engt erneut i.Vak. ein; farbloses Öl, Sdp. 85°C/0.1 Torr, Ausb. 0.73 g (82%). Die Analysendaten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

3-Phenoxy-1-phenyl-2-buten-1-ol (**32a**): Zu der Grignardlösung aus 785 mg Brombenzol und 120 mg Magnesium (je 5.0 mmol) gibt man 0.65 g (4.0 mmol) **30** und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man gießt auf 5 g Eis und versetzt mit so viel 3 N HCl, bis sich der entstandene Niederschlag löst. Die Lösung wird mit Ether ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft. Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung zu **33a** umgesetzt. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.4 (m; 5H, Aromaten-H), 5.91 u. 5.57 (2 d,  $J$  = 8 Hz; 2H, 2 CH), 2.27 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.2 (s, breit; 1H, OH).

#### 4-Phenyl-3-buten-2-on (**33a**)

a) 1.14 g (5.0 mmol) **32a** werden 1 min mit 5 ml 2 N HCl geschüttelt. Man extrahiert dreimal mit 10 ml Ether, schüttelt die

organische Phase mit wäßriger ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat, engt i. Vak. ein und destilliert.

b) 1.14 g (5.0 mol) **32a** werden in einer Lösung von 1 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 ml Dioxan 3 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ml Ether verdünnt, die organische Phase mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Farbloses Öl, Sdp. 80 °C/0.2 Torr, Ausb. 0.60 g (82%) nach Methode A, 0.49 g (67%) nach Methode B. Die Spektren entsprechen denen eines im Handel befindlichen Präparates (Aldrich 24,109-1).

6-Phenyl-3-hexen-2-on (**33b**)<sup>16)</sup>: 5.0 mmol 2-Phenylethylmagnesiumbromid und 0.65 g **30** werden – wie unter **33a**/Methode a angegeben – umgesetzt; farbloses Öl, Sdp. 100 °C/0.2 Torr, Ausb. 0.55 g (80%).

7) Allgemeine Vorschrift zur Methoxybromierung der Enon-hydrazone **23a**–c: 1.0 mmol des betreffenden Ketonhydrazons in 5 ml Dichlormethan werden bei 0 °C mit 0.16 g (1.0 mmol) Brom versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 5 ml absol. Methanol auf und gibt bei 0 °C 2 mmol Natriummethylat in 2 ml absol. Methanol zu. Nach 15 min bei Raumtemp. dampft man i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 5 ml Ether auf und filtriert. Das Filtrat wird durch SC mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (6:1) gereinigt. Man kristallisiert aus Petrolether um.

5-Brom-4-methoxy-3-hexanon-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolyli-den]hydrazon (**35a**): Farblose Kristalle, Schmp. 65–67%, Ausb. 0.32 g (86%). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.6–6.8 (m; 4H, Aromaten-H), 4.00 (d, J = 7 Hz; 1H, CH), 3.58 u. 3.48 (2 s; je 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.9–2.1 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (d, J = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, J = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>BrN<sub>3</sub>OS (370.3) Ber. C 48.65 H 5.44 N 11.35  
Gef. C 48.72 H 5.41 N 11.31  
Molmasse 369/371 (MS)

3-Brom-2-methoxycyclopentan-3-ylidene-2(3H)-benzothiazolyli-den]hydrazon (**35b**): Farblose Kristalle, Schmp. 140–142 °C, Ausb. 0.276 g (78%). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.6–6.8 (m; 4H, Aromaten-H), 4.5–4.1 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.53 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.1–1.9 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>OS (354.3) Ber. C 47.46 H 4.55 N 11.86  
Gef. C 47.71 H 4.47 N 11.68  
Molmasse 353/355 (MS)

3-Brom-2-methoxycyclohexanon-[3-methyl-2(3H)-benzothiazolyli-den]hydrazon (**35c**): Farblose Kristalle, Schmp. 107–109 °C (Zers.; aus Ether), Ausb. 0.31 g (84%). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.7–6.8 (m; 4H, Aromaten-H), 4.7–4.4 (m; 1H, CH), 4.1–3.9 (m; 1H, CH), 3.62 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.43 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.9–1.4 (m; 6H, 3 CH<sub>2</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>3</sub>OS (368.3) Ber. C 48.92 H 4.93 N 11.41  
Gef. C 48.84 H 4.94 N 11.45  
Molmasse 367/369 (MS)

8) Darstellung der 2-Methoxy-enone **36b,c**: Eine Suspension von 1.0 mmol **35b** bzw. **35c** in 5 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.5 ml wäßriger 38proz. Formaldehyd-Lösung und 0.5 ml konz. HCl versetzt und 1 h kräftig gerührt. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird vorsichtig bei Raumtemp. i. Vak. entfernt, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit 0.15 g (1.0 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en versetzt. Man läßt 1 h bei Raumtemp. stehen und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in 5 ml

Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und destilliert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

2-Methoxy-2-cyclopenten-1-on (**36b**)<sup>17)</sup>: Farbloses Öl, Sdp. 107 °C/20 Torr, Ausb. 0.085 g (76%).

2-Methoxy-2-cyclohexen-1-on (**36c**)<sup>18)</sup>: Farbloses Öl, Sdp. 117 °C/20 Torr, Ausb. 0.098 g (78%).

#### CAS-Registry-Nummern

**11a**: 5316-14-3 / **11b**: 1560-67-4 / **11c**: 98337-65-6 / **11d**: 5672-56-0 / **13a**: 89180-42-7 / **13b**: 123775-28-0 / (**Z**)-**13c**: 123775-29-1 / (**E**)-**13c**: 123775-47-3 / **13d**: 123775-30-4 / (**E**)-**15a**: 33603-83-7 / (**Z**)-**15a**: 33603-84-8 / (**E**)-**15b**: 123775-31-5 / (**Z**)-**15b**: 123775-32-6 / (**E**)-**15c**: 123775-33-7 / (**Z**)-**15c**: 123775-34-8 / **15d**: 56671-81-9 / **16**: 91783-88-9 / (**Z**)-**17**: 123775-37-1 / (**E**)-**17**: 123810-10-6 / (**E**)-**18**: 80060-17-9 / (**Z**)-**18**: 123775-48-4 / **19a**: 30503-01-6 / **19b**: 3349-62-0 / **21a**: 123775-35-9 / **21b**: 89415-50-9 / **23a**: 123810-09-3 / **23b**: 123775-36-0 / **23c**: 123775-38-2 / **26c**: 123775-39-3 / **27c**: 123775-40-6 / **28**: 123775-45-1 / **29**: 75717-39-4 / **30**: 123775-46-2 / **31**: 78998-85-3 / **32a**: 123775-41-7 / **33a**: 122-57-6 / **33b**: 33046-41-2 / **33c**: 123775-42-8 / **35b**: 123775-43-9 / **35c**: 123775-44-0 / **36b**: 23223-97-3 / **36c**: 23740-37-6 / MBT = O · HCl: 25556-79-0 / PhSCL: 931-59-9 / Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MgBr: 3277-89-2

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> R. Gipp in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/2a, S. 480, Thieme, Stuttgart 1973. – <sup>1b)</sup> C. C. Price, J. A. Pappalardo, *Org. Synth.*, Collect. Vol. IV, S. 186, Wiley, New York 1963. – <sup>1c)</sup> A. F. Kluge, K. G. Untch, J. H. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7827. – <sup>1d)</sup> E. J. Corey, D. J. Beams, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7210. – <sup>1e)</sup> Y. Kitano, T. Matsumoto, T. Wakasa, S. Okamoto, T. Shimazaki, Y. Kobayashi, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6351.

<sup>2)</sup> C. Jutz, *Adv. Org. Chem.* **9** (1976) 274.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> E. Piers, I. Nagakura, *Synth. Commun.* **5** (1975) 193. – <sup>3b)</sup> E. Piers, J. R. Grierson, C. K. Lau, I. Nagakura, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 210. – <sup>3c)</sup> R. D. Clark, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 636. – <sup>3d)</sup> E. Piers, I. Nagakura, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2694.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> S. H. Cheon, W. J. Christ, L. D. Hawkins, H. Jin, Y. Kishi, M. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4759. – <sup>4b)</sup> M. Taniguchi, S. Kobayashi, M. Nakagawa, T. Hino, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4763.

<sup>5)</sup> P. Dowd, W. Weber, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4774.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> Th. Severin, G. Wanninger, H. Lerche, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2875. – <sup>6b)</sup> H. Lerche, H. Fischer, Th. Severin, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3011.

<sup>7)</sup> G. Wanninger, Th. Severin, unveröffentlichte Versuche. G. Wanninger, *Dissertation*, Univ. München, 1985.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> S. E. Denmark, M. S. Dappen, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 798, hier weitere Literatur. – <sup>8b)</sup> A. Hassner, R. Maurya, E. Mesko, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5313.

<sup>9)</sup> G. Büchi, J. C. Vederas, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 9128.

<sup>10)</sup> M. Pellet, F. Huet, *Tetrahedron* **44** (1988) 4463.

<sup>11)</sup> V. L. Heasley, T. J. Louie, D. K. Luttrull, M. D. Millar, H. B. Moore, D. F. Nogales, A. M. Sauerbrei, A. B. Shevel, T. Y. Shibuya, M. S. Stanley, D. F. Shellhamer, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2199.

<sup>12)</sup> M. A. Tobias, J. G. Strong, R. P. Napier, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 1709.

<sup>13)</sup> Z. Arnold, A. Holy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **26** (1961) 3059. [*Chem. Abstr.* **56** (1962) 15329j]. – Siehe auch Lit. <sup>6a)</sup>.

<sup>14)</sup> E. Pears, J. Nagacura, *Synth. Commun.* **5** (1975) 193 [*Chem. Abstr.* **83**, (1975) 58202x].

<sup>15)</sup> P. Bakuzis, M. L. F. Bakuzis, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 235.

<sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> R. C. Eggert, H. G. Eggert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 531 [*Chem. Abstr.* **49** (1955) 8181g]. – <sup>16b)</sup> A. Sato, A. Ogiso, H. Noguchi, S. Mitsui, I. Kaneko, Y. Shimada, *Chem. Pharm. Bull.* **28** (1980) 1509.

<sup>17)</sup> K. Bernauer, *Liebigs Ann. Chem.* **588** (1954) 230.

<sup>18)</sup> M. S. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 681.

## Notizen / Notes

## Novel Access to Polyazamacrocycles: Non-Template Cyclization of Terephthalaldehyde and Aliphatic Polyamines

Marek Pietraszkiewicz\* and Rafał Gąsiorowski

Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences,  
01224 Warsaw, Kasprzaka 44/52, Poland

Received August 29, 1989

**Key Words:** Polyazamacrocycles / Cyclization, non-template / Terephthalaldehyde / Polyamines

Non-template [2 + 2] condensation of terephthalaldehyde with bis(3-aminopropyl)amine and *N,N*-bis(3-aminopropyl)-1,2-diaminoethane leads to macrocyclic systems that can be reduced

and derivatized further, whereas a similar reaction with bis(2-aminoethyl)amine leads to polymeric material only.

Macrocyclic molecular receptors capable of forming binuclear and polynuclear transition metal ion redox-active complexes have attracted considerable attention as potential candidates in supramolecular catalysis<sup>1</sup>.

We were interested in the design and synthesis of coordinatively unsaturated binucleating macrocycles and their transition metal ion complexes in which a coordination sphere for the metal ion may be complemented by a small molecule possessing electron donors. Such a mode of complexation can lead to an activation of the molecule inserted between two cations, and subsequent reaction.

Such binucleating ligands may impose non-typical binding arrangement on cations and alter their redox properties markedly.

Recent progress in the synthesis of macrocyclic Schiff bases<sup>2-5</sup> demonstrated a few non-template Schiff base condensations which are of great importance, since removal of the template cation from the complex is often difficult.

In this work we explore the possibility of forming polyazamacrocycles **3**, **4** and **5**, **6**, in which two binding sites are separated by two rigid aromatic spacers.

We found that non-template Schiff base [2 + 2] condensation between terephthalaldehyde and bis(3-aminopropyl)amine or *N,N*-bis(2-aminopropyl)-1,2-diaminoethane in THF solution led to macrocyclic products **1** and **2**, respectively, in 95% and 94% yield. It seems that the driving force for these macrocyclizations is the formation of 1,3-aminal six-membered rings and the precipitation of insoluble products.

A similar reaction of terephthalaldehyde and bis(2-aminoethyl)amine failed to produce a similar macrocycle and only polymeric yellow resins were formed, indicating that the formation of five-membered aminal rings is not favourable. The structure of **1** was determined by X-ray analysis<sup>6</sup>.

Both products **1** and **2** were reduced with LiAlH<sub>4</sub> in THF to the macrocycles **3** and **5**, respectively. The compound **5** (oil) was found to trap carbon dioxide easily and was transformed directly after its preparation to the more stable derivative **6**.

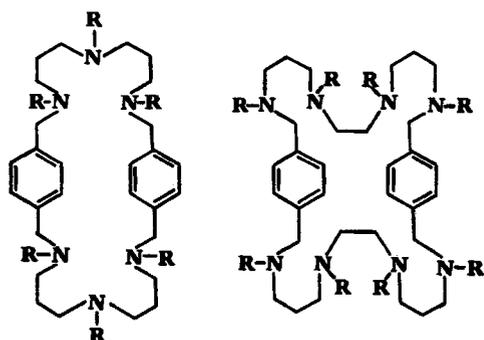
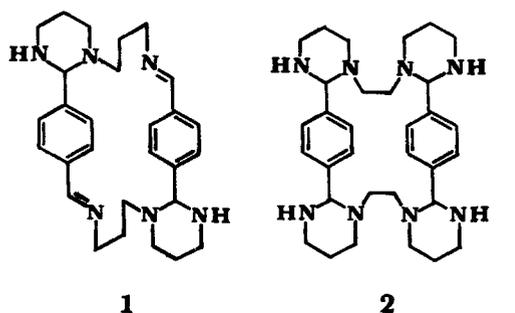
Compounds **3** and **5** were permethylated with HCHO/HCOOH, in 95% yield in both cases. The complexing properties of permethylated macrocycles **4** and **6** are under current investigation.

Further work will involve the introduction of ligating groups on nitrogen atoms to yield ligands capable of forming polynuclear complexes with transition metal cations.

This work was supported by grant CPBR 3.20 from the *Polish Academy of Sciences*.

## Experimental

Chemicals (from Fluka or Merck) were used as received except THF, which was distilled over LiAlH<sub>4</sub> under Ar. — Melting points are uncorrected. — NMR spectra: Varian EM 360, in CDCl<sub>3</sub> with TMS as standard. — IR spectra: Beckman Acculab 1. — Mass



**3**: R = H  
**4**: R = Me Fo. 1

**5**: R = H  
**6**: R = Me

spectra: Varian MAT CH-5. — Elemental analyses: Microanalysis Service, Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.

**Preparation of the Macrocyclic Schiff Base 1:** Reaction of terephthalaldehyde (0.4 mol) and bis(3-aminopropyl)amine (0.4 mol) in THF (1000 ml, 0°C, 5 h) afforded **1** as a white precipitate which was crystallized from toluene (95%, m. p. 167–169°C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$  (C=N). — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 8.10$  (br. s, 2H, CH=N), 7.36 (m, 8H, aromatic H), 4.10–1.33 (m, 28H). — MS (70 eV):  $m/z = 458$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub> (458.6) Calcd. C 73.30 H 8.35 N 18.32  
Found C 73.34 H 8.47 N 18.47

**Reduction of Compound 1 with LiAlH<sub>4</sub>:** The solution of **1** (45.8 g, 0.1 mol) in THF (300 ml) was added to a vigorously stirred suspension of LiAlH<sub>4</sub> (15.2 g, 0.4 mol) in THF (400 ml) under Ar at 50°C. After 12 h the excess of LiAlH<sub>4</sub> was quenched with 10% aq. NaOH. The mixture was filtered under Ar and evaporated; yield of hexamine **3** 37.3 g (80%); m. p. 99–100°C. — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.23$  (m, 8H, aromatic H), 3.70 (s, 8H, ArCH<sub>2</sub>), 3.20–2.36 (m, 16H, CH<sub>2</sub>N), 1.70 (m, 8H, C–CH<sub>2</sub>–C).

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub> (466.7) Calcd. C 72.06 H 9.93 N 18.01  
Found C 72.12 H 9.89 N 17.98

**Permethylation of the Hexamine 3:** The hexamine **3** (23.3 g, 0.05 mol) was heated under reflux with a mixture of HCHO (37%, 200 ml) and HCOOH (85%, 150 ml) for 24 h. After cooling and evaporation in vacuo the residue was treated carefully with 30% NaOH to give pH ca. 11, and was extracted with chloroform (3 × 150 ml). The combined extracts were evaporated to give pure hexamine **4** (26 g, 95%). The product was crystallized from acetone; m. p. 54–55°C. — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.23$  (m, 8H, aromatic H), 3.46 (s, 8H, ArCH<sub>2</sub>), 2.56–2.13 (m, 34H, NCH<sub>2</sub> and NCH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 8H, C–CH<sub>2</sub>–C). — MS (70 eV):  $m/z = 550$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub> (550.9) Calcd. C 74.13 H 10.61 N 15.25  
Found C 74.02 H 10.59 N 15.16

**Reaction of Terephthalaldehyde with *N,N'*-Bis(3-aminopropyl)-1,2-diaminoethane:** Terephthalaldehyde (13.4 g, 0.1 mol) and *N,N'*-bis(3-aminopropyl)-1,2-diaminoethane (17.4 g, 0.1 mol) were stirred

in THF (300 ml) at 0°C for 18 h. The white precipitate was collected by filtration, washed with THF and hexane and dried in vacuo; yield 25.5 g (94%) of **2**; m. p. 127–130°C. — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.20$  (m, 8H, aromatic H), 3.85 (br. s, 4H, N–CH–N), 4.12–1.33 (br. m, 36H, CH<sub>2</sub>, NH). — MS (70 eV):  $m/z = 544$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub> (544.8) Calcd. C 70.55 H 8.88 N 20.56  
Found C 70.42 H 8.81 N 20.62

**Reduction of Compound 2 and Permethylation of 5:** The octamine **2** (5.44 g, 0.01 mol) was suspended in THF (50 ml) and added to a boiling suspension of LiAlH<sub>4</sub> (1.52 g, 0.04 mol) in THF (100 ml) under Ar. After 12 h the mixture was worked up in the usual manner to give the product **5** as a viscous oil; yield 4.08 g (74%). This compound was permethylated immediately after isolation, since it easily trapped CO<sub>2</sub> from the atmosphere. Permethylation of **5** was effected in a mixture of HCHO (37%, 50 ml) and HCOOH (85%, 50 ml) at reflux for 24 h. The product **6** was isolated analogously to **4**; yield 4.9 g (95%, oil) of **6**. — <sup>1</sup>H NMR:  $\delta = 7.23$  (m, 8H, aromatic H), 3.43 (s, 8H, CH<sub>2</sub>Ar), 2.56–2.00 (m, 48H, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>), 1.96–1.46 (m, 8H, C–CH<sub>2</sub>–C). — MS (70 eV):  $m/z = 665$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>40</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub> (665.1) Calcd. C 72.24 H 10.91 N 16.85  
Found C 72.11 H 10.85 N 16.79

#### CAS Registry Numbers

**1:** 124481-60-3 / **2:** 124481-61-4 / **3:** 124481-62-5 / **4:** 124481-63-6 / **5:** 124481-64-7 / **6:** 124481-65-8 / terephthalaldehyde: 623-27-8 / bis(3-aminopropyl)amine: 56-18-8 / *N,N'*-bis(3-aminopropyl)-1,2-ethane: 10563-26-5

- <sup>1</sup> J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89.
- <sup>2</sup> N. A. Bailey, M. M. Eddy, D. E. Fenton, S. Moss, A. Mukhopadhyay, G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 628.
- <sup>3</sup> N. A. Bailey, M. M. Eddy, D. E. Fenton, S. Moss, A. Mukhopadhyay, G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2281.
- <sup>4</sup> N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1937.
- <sup>5</sup> D. E. Fenton, R. Moody, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 219.
- <sup>6</sup> K. Suwińska, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, in the press.

[271/89]

# Sextettumlagerungen als Solvens-Polaritätssonde

Heinz Langhals\* und Katja Hadizamani

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 21. September 1989

**Key Words:** Solvent polarity / Solvent effects / Beckmann rearrangement / Solvent polarity scales, empirical

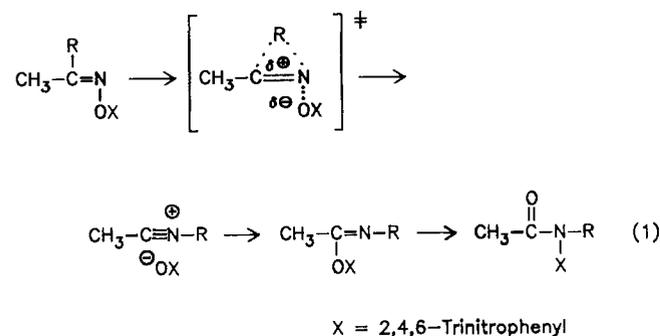
## Sextett Rearrangements as Solvent Polarity Probes

The rate constant of the Chapman variant of the Beckmann rearrangement is used as a solvent polarity probe and is

mainly influenced by the polarizability of the solvent. Analogies to  $S_N$  reaction are discussed.

Die von Winstein und Grunwald<sup>1)</sup> entwickelte empirische  $Y$ -Solvenspolaritätsskala basiert auf der Solvens-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion — der Solvolysereaktion von *tert*-Butylchlorid (Übersicht Lit.<sup>2,3)</sup>). Dieses Meßprinzip lieferte eine für praktische Probleme zunächst sehr erfolgreiche Polaritätsskala. Es erwies sich aber im Nachhinein als problematisch, da es auf Medien großer Polarität beschränkt ist und zudem Unsicherheiten durch das Auftreten verschiedener Ionenpaare, Reversibilität der Einzelschritte und zum Teil eine spezifische Solvation des sich bildenden Kations und Anions aufweist. Dies führte schließlich zur Bevorzugung sekundärer Polaritätsskalen auf spektroskopischer Basis<sup>2)</sup>. Eine breit anwendbare und unproblematische Polaritätsskala auf der Basis einer chemischen Reaktion wäre eine wertvolle Ergänzung der bereits vorhandenen Skalen. Die Bersonsche  $\omega$ -Skala<sup>4)</sup>, die auf der Lösungsmittelabhängigkeit einer Diels-Alder-Reaktion beruht, erfüllt dies nur bedingt, da sie zum einen als bimolekulare Reaktion prinzipiell störanfällig gegen Aggregationsphänomene<sup>5)</sup> ist und zum anderen bei ihr im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Ionisation erfolgt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Beckmann-Umlagerung<sup>6)</sup> ist stark solvensabhängig und soll hier als Polaritätsmaß verwendet werden, weil sie sich als Meßsonde besonders eignet. Von der Beckmann-Umlagerung ist der Mechanismus der Chapman-Variante<sup>7)</sup>, die Umlagerung von Ketoxim-pikraten, eingehend untersucht worden<sup>8–14)</sup>. Für *anti*-Methylketoxim-pikrate, die synthetisch gut zugänglich sind<sup>10–14)</sup>, folgt die Reaktion dem Weg nach Gl. (1).



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Wanderung des Restes R unter Bildung eines Nitrilium-Ions<sup>16)</sup>. Als schnelle Folgereaktionen schließen sich die Rekombination des gebildeten Ionenpaars und schließlich die Bildung des *N*-Pikrylacetamids an.

Wir halten die Geschwindigkeitskonstante der Chapman-Variante der Beckmann-Umlagerung als Solvenspolaritätssonde für besonders geeignet, die auch von Fischer<sup>15)</sup> zur Untersuchung von Solvens-Effekten bereits verwendet wurde, da nach den bisherigen Kenntnissen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, die Ionisation, irreversibel erfolgt (vgl. Lit.<sup>6,17)</sup>). Hierfür spricht auch die starke negative Reaktionsenthalpie von ca.  $-80$  kcal/mol<sup>18)</sup>, die bei einer Aktivierungsenthalpie von ca.  $30$  kcal/mol<sup>13,14)</sup> für die Alkyl-Wanderung einen reversiblen Schritt nicht zulassen sollte. Ein weiterer Vorteil ist die räumliche Trennung zwischen der wandernden Gruppe R, die im Übergangszustand einen großen Teil der entstehenden positiven Partialladung trägt<sup>14)</sup>, und der Abgangsgruppe  $\ominus\text{OX}$ . Spezifische Solvationen des entstehenden Ionenpaars sollten damit weniger wahrscheinlich werden. Schließlich ist noch der große molare Extinktionskoeffizient der Pikrate wichtig, der eine präzise UV-spektroskopische Messung der Konzentration auch bei starker Verdünnung zuläßt, wodurch das zu untersuchende Medium nur wenig gestört wird.

Als wandernde Gruppen R kommen Alkyl- oder Aryl-Reste in Frage. Bei Aryl-Resten besteht grundsätzlich die Möglichkeit der Bildung von  $\pi$ -Komplexen. Um diese mögliche Komplikation auszuschließen, bevorzugen wir Alkyl-Reste. Eine schließlich noch denkbare spezifische Rückseitensolvation von R wird durch die Verwendung solcher Brückenkopfrete unmöglich gemacht, bei denen dieser Bereich abgeschirmt ist. Als Brückenkopfrete R werden die Strukturen 1–4 eingesetzt. Über einen Vergleich der Solvens-effekte bei diesen strukturell sehr unterschiedlichen Substraten lassen sich spezifische Solvationen erkennen und ausschließen.



Als zu untersuchende Lösungsmittel werden Methanol (1), Ethanol (2), 1-Butanol (3), DMSO (4), DMF (5),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6),  $\text{CHCl}_3$  (7) und THF (8) verwendet, die sich in der Art ihres Solvatationsvermögens stark unterscheiden<sup>2,18,20)</sup>. Die Methylketoxim-pikrate mit den Resten 1–4 lagern in diesen Lösungsmitteln nach 1. Ordnung um (in THF bis ca. 63% Umsatz). Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen sind in Tab. 1 angegeben. Ein Vergleich der Werte liefert zunächst das wichtige Ergebnis, daß bei allen verwendeten Solvenzen die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei den Resten 1–4 etwa gleich sind — dies spiegelt sich auch in Abb.

1 (oben) wieder. Hieraus muß geschlossen werden, daß spezifische Solvationen der verschiedenen Strukturen nur klein sein können und daß mit der Meßmethode im wesentlichen die globalen Solvenseffekte erfaßt werden. Stärkere Abweichungen werden lediglich bei den Lösungsmitteln  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  beobachtet.

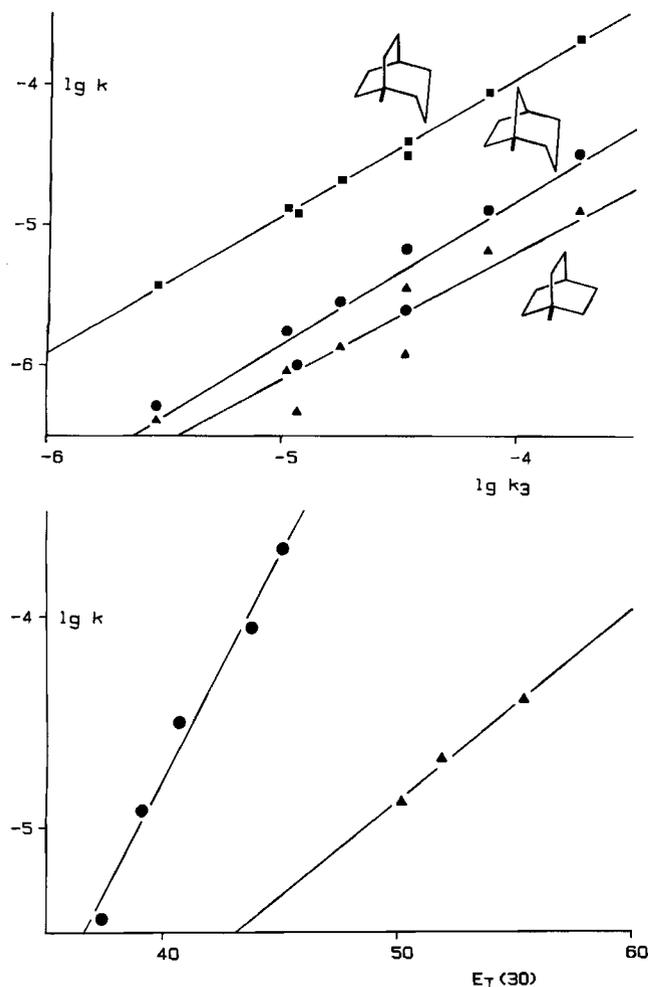


Abb. 1. (oben): Lineare Korrelation zwischen  $\lg k$  von 3 und  $\lg k$  von 1 (■), 2 (●) und 4 (▲) in verschiedenen reinen Lösungsmitteln (Numerierung siehe Tab. 1); (unten): lineare Korrelation zwischen den  $\lg k$ -Werten der Beckmann/Chapman-Umlagerung von 3 in Tab. 1 und den  $E_T(30)$ -Werten nach Dimroth und Reichardt. — ▲: Alkohole [ $\lg k = 9.09 \cdot E_T(30) - 9.4$ ,  $r = 0.994$ ], ●: sonstige Lösungsmittel [ $\lg k = 0.21 \cdot E_T(30) - 13.3$ ,  $r = 0.990$ ]

Vergleicht man von Tab. 1 ausgehend die  $\lg k$ -Werte mit den  $E_T(30)$ -Solvens-Polaritätswerten nach Dimroth und Reichardt<sup>21,22</sup>, so findet man, wie in Abb. 1 (unten) dargestellt, zwei lineare Korrelationen — eine für Alkohole und eine für die übrigen Lösungsmittel (für die Korrelation sind die gemessenen  $E_T(30)$ -Werte der verwendeten Lösungsmittelchargen aufgetragen). Es fällt insbesondere auf, daß die Umlagerung in DMF und DMSO [Nr. (4) und (5)] sehr schnell erfolgt. In vorangegangenen Arbeiten<sup>19,23</sup> wurde gezeigt, daß diese Lösungsmittel über ihre besonders große mikroskopische Polarisierbarkeit solvatisierend wirken. Ein brauchbares Maß für diese Effekte ist die  $\chi_R$ -Skala nach Brooker<sup>24</sup>, die ebenfalls linear mit  $\lg k$  korreliert.

Damit ist offensichtlich, daß eine Solvation über die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels einen wichtigen Beitrag bei der Sextettumlagerung liefert. Andererseits sind aber auch Orientierungs-

phänomene der Solvenzien wichtig, wie dies von der linearen Korrelation mit der  $E_T(30)$ -Skala widergespiegelt wird. Die letzteren Effekte nehmen aber bei Solvolysereaktionen eine zentrale Stellung ein — vgl. z. B. die verhältnismäßig gute Korrelation zwischen den  $E_T(30)$ - und  $Y$ -Werten<sup>2</sup>. Wir sind der Meinung, daß diese Unterschiede auf der unterschiedlichen Ladungsverteilung in den beiden Systemen beruhen. Bei den Solvolysereaktionen entsteht eine punktförmige Ladung — das Carbenium-Ion (hierbei muß allerdings auch noch die Solvation des Edukts berücksichtigt werden<sup>25</sup>), das gut durch eine Umorientierung des Lösungsmittels und auch speziell von den Wasserstoff-Brückenassoziaten der Alkohole solvatisiert werden kann. Bei der Beckmann/Chapman-Umlagerung sind dagegen die entstehenden Ladungen über viele Atome verteilt. Eine Orientierung des Lösungsmittels und der Wasserstoff-Brückenassoziate können sich bei der geringen Ladungsdichte viel weniger auswirken — daher die zweite, versetzte Gerade für Alkohole mit einer geringeren Steigung —, stark dagegen wirkt sich die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels aus. Dies kann auch bei anderen Reaktionen, z. B. nucleophilen Substitutionen, von Bedeutung sein und könnte auch die starke Reaktionsbeschleunigung<sup>26</sup> erklären, die in einigen Fällen auftritt, wenn auch nur kleine Anteile DMSO den polar-protischen Lösungsmitteln zugesetzt werden.

Schließlich ist zu fragen, ob der reaktionsbeschleunigende Effekt von DMSO und DMF nicht etwa auf einer Komplexbildung beruhen könnte. Um dies auszuschließen, wurde die Geschwindigkeit der Umlagerung des Oxim-pikrats mit  $R = 4$  im binären Gemisch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}$  als Funktion von dessen Zusammensetzung untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, daß  $\lg k$  quantitativ von der Zwei-Parameter-Gl. (2) beschrieben wird, die allgemein für die Polarität binärer Gemische als Funktion ihrer Zusammensetzung gilt<sup>19,27</sup>.

$$\lg \frac{k}{k^0} = E_D \cdot \ln(c_p/c^* + 1) \quad (2)$$

$c_p$  in Gl. (2) ist die molare Konzentration der stärker polaren Komponente, hier DMSO,  $\lg k$  gilt für das Gemisch und  $\lg k^0$  für die reine, weniger polare Komponente, hier  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $E_D$  und  $c^*$  sind die Parameter der Gleichung.

Eine Auftragung von  $\lg k/k^0$  gegen  $\ln(c_p/c^* + 1)$  ist in Abb. 2 angegeben.

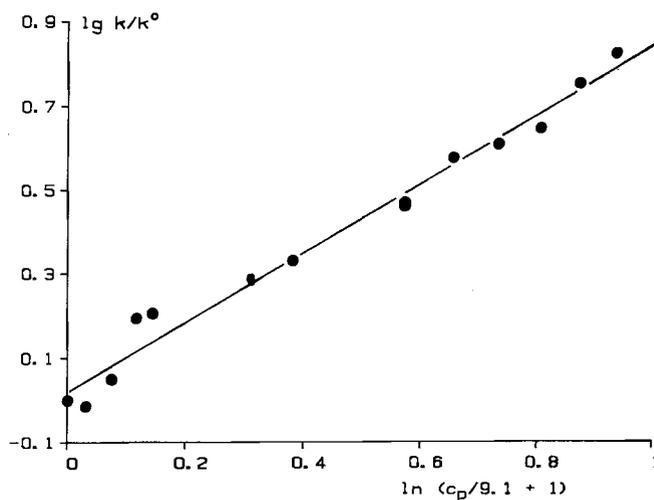


Abb. 2. Lineare Beziehung zwischen  $\lg(k/k^0)$  und  $\ln(c_p/c^* + 1)$  nach Gl. (2) für das Gemisch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}$  (Oxim-pikrat mit  $R = 4$ )

## Sextettumlagerungen als Solvens-Polaritätssonde

Die lineare Beziehung ( $E_D = 0.863 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $c^* = 9.73 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $r = 0.991$  bei 14 Meßwerten) belegt, daß eine normale Solvatation durch das DMSO erfolgt. Der  $c^*$ -Wert, der die Wechselwirkung der stärker polaren Komponente widerspiegelt, liegt im mittleren bis großen Bereich (vgl. Lit.<sup>19</sup>). — Dies spricht ebenfalls für ein normales Solvatationsverhalten von DMSO.

Tab. 1. Solvensabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ( $k \cdot 10^7$  [ $\text{s}^{-1}$ ]) von Methylketoxim-pikraten bei 25°C

Solvens	Rest R			
	1-Bicyclo- [2.2.2]octyl (1)	1-Bicyclo- [3.2.1]octyl (2)	1-Ada- mantyl (3)	1-Bicyclo- [3.2.2]nonyl (4)
Methanol (1)	35.2	67.5	338	397
Ethanol (2)	13.4	28.3	178	210
1-Butanol (3)	9.03	17.5	106	131
DMSO (4)	126	322	1830	2080
DMF (5)	65.3	128	750	878
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (6)	11.9	24.7	337	313
CHCl <sub>3</sub> (7)	4.67	10.0	117	120
THF (8)	4.05	5.15	29.5	36.8

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Oxim-pikrate wurden nach Literaturangaben hergestellt<sup>13,14</sup>. Die Umlagerung der Pikrate wurde UV-spektroskopisch<sup>13,14</sup> bei 25°C verfolgt (Spektrometer LAMBDA 3 von Perkin-Elmer) und gehorchte streng dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Sie wurde routinemäßig bis zu Umsätzen von 85% verfolgt. In THF wurden die Meßwerte bis zu einem Umsatz von 63% verwendet, da bei höherem Umsatz Abweichungen von der 1. Ordnung auftraten. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten beruht auf 2 bis 3 Meßreihen zu je 10 bis 15 Meßpunkten. Die Genauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beträgt typisch 2%.

- <sup>1)</sup> E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 846.
- <sup>2)</sup> C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- <sup>3)</sup> K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- <sup>4)</sup> J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 297.
- <sup>5)</sup> Siehe z. B. H. Langhals, *Tetrahedron* **43** (1987) 1771.
- <sup>6)</sup> L. G. Donaruma, W. Z. Held, *Org. React.* **11** (1960) 1.
- <sup>7)</sup> A. W. Chapman, F. A. Fiedler, *J. Chem. Soc.* **1936**, 448.
- <sup>8)</sup> R. Huisgen, J. Witte, I. Ugi, *Chem. Ber.* **90** (1957) 1844.
- <sup>9)</sup> R. Huisgen, J. Witte, W. Jira, *Chem. Ber.* **90** (1957) 1850.
- <sup>10)</sup> R. Huisgen, I. Ugi, M. T. Assemi, J. Witte, *Liebigs Ann. Chem.* **602** (1957) 127.
- <sup>11)</sup> R. Huisgen, J. Witte, H. Walz, W. Jira, *Liebigs Ann. Chem.* **604** (1957) 191.
- <sup>12)</sup> H. P. Fischer, F. Funk-Kretschmar, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 913.
- <sup>13)</sup> H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3813.
- <sup>14)</sup> H. Langhals, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3831.
- <sup>15)</sup> H. P. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 285.
- <sup>16)</sup> G. Fodor, S. Nagubandi, *Tetrahedron* **36** (1980) 1279.
- <sup>17)</sup> M. S. Ahmad, Shafilullah, M. Mushfiq, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2739.
- <sup>18)</sup> J. D. McCullough, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 874.
- <sup>19)</sup> H. Langhals, *Angew. Chem.* **94** (1982) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 724.
- <sup>20)</sup> M. Chastrette, *Tetrahedron* **35** (1979) 1441.
- <sup>21)</sup> K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661** (1963) 1.
- <sup>22)</sup> C. Reichardt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 98.
- <sup>23)</sup> H. Langhals, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* **127** (1981) 45.
- <sup>24)</sup> L. G. S. Brooker, G. H. Heyes, D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5350.
- <sup>25)</sup> E. McC. Arnett, P. McC. Duggleby, J. J. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1350.
- <sup>26)</sup> E. Tommila, M. L. Murto, *Acta Chem. Scand.* **17** (1963) 1947.
- <sup>27)</sup> H. Langhals, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 97.

[301/89]

# Deuterierte Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one und ihre NMR-Spektren

Wolfgang Kirmse\*, Sabine Schoen und Rainer Siegfried

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 9. Oktober 1989

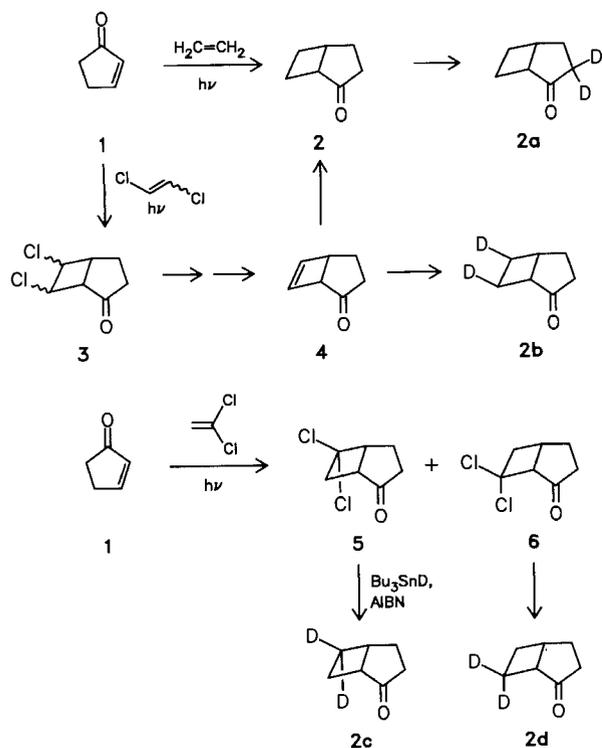
**Key Word:** Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one, deuterated

## Deuterated Bicyclo[3.2.0]heptan-2-ones and their NMR Spectra

[3,3-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]-, [6,7-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]-, [6,6-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]-, and [7,7-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]bicyclo[3.2.0]heptan-2-ones were prepared, starting from 2-cyclopenten-1-one (1).

Using these derivatives, the <sup>13</sup>C- and <sup>1</sup>H-NMR spectra of bicyclo[3.2.0]heptan-2-one (2) have been assigned.

Für mechanistische und spektroskopische Untersuchungen an Bicyclo[3.2.0]hept-2-yl- und 7-Norbornyl-Kationen<sup>1)</sup> benötigten wir deuterierte Edukte. Wir beschreiben hier die Darstellung der unterschiedlich deuterierten Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one **2a–d**. Mit Hilfe dieser Verbindungen und ihrer Vorstufen konnten wir die <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**2**) zuordnen.



Die Photocycloaddition von Ethylen an 2-Cyclopenten-1-on<sup>2,3)</sup> (**1**) führt in einem Schritt zu **2**, doch macht die Isolierung von reinem **2** aus dem Produkt/Edukt-Gemisch große Mühe. Diese Schwierigkeiten vermeidet eine mehrstufige Synthese, in der zunächst 1,2-Dichlorethylen an **1** addiert wird<sup>4)</sup>. Nach Acetalisierung, Dechlorierung und Hydrolyse gelangt man zu **4**<sup>5)</sup>, dessen Hydrierung **2** ergibt. H/D-Austausch an **2** via Enolat erfolgte unter milden Bedingungen (1 N NaOD, 25°C) nur in der 3-Position (→ **2a**). Mit Deuterium im Hydrierungsschritt erhielten wir [*exo*-6,7-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]-

Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**2b**). Innerhalb der NMR-Nachweisgrenze verlief die Hydrierung *exo*-selektiv. Photocycloaddition von 1,1-Dichlorethylen an **1** lieferte ein Gemisch von 6,6- und 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**5** und **6**). Die Isomeren wurden chromatographisch getrennt, auf Grund ihrer <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. u.) zugeordnet und mittels Tributylzinndeuterid zu **2c** bzw. **2d** reduziert.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2** (Tab. 1) ist unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben. C-1,5 lassen sich von C-3,4,6,7 durch DEPT unterscheiden; C-1 und C-3 auf Grund ihrer Tieffeldverschiebung durch benachbartes C=O zuordnen. Der H/D-Austausch **2** → **2a** bestätigt dies. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **5** findet man eine Tieffeldverschiebung von C-5 um ca. 20 ppm gegenüber **2** durch benachbartes Chlor; bei **6** tritt eine entsprechende Verschiebung des C-1-Signals auf (Tab. 1). Damit ist die Konstitution von **5** und **6** festgelegt; nach reduktiver Entfernung des Halogens können die Signale von C-6 und C-7 (und damit auch von C-4) in **2** mit Hilfe der Spektren von **2c** und **2d** zugeordnet werden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) von **2** findet man Signalgruppen bei  $\delta = 3.04, 2.65, 2.35, 2.05$  und  $1.85$  im Verhältnis 1:2:3:1:3. Die Spektren der deuterierten Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one zeigen verminderte Signal-Intensitäten: **2a** bei  $\delta = 2.65$  und  $2.35$  um 1H, **2b** bei  $\delta = 2.35$  um 2H, **2c** und **2d** bei  $\delta = 2.35$  und  $1.85$  um 1H. Damit lassen sich für alle Protonen die chemischen Verschiebungen angeben (Tab. 2). Bemerkenswert ist, daß 5-H bei tieferem Feld absorbiert als 1-H. Diese Zuordnung wurde durch C/H- und H/H-COSY gesichert (z. B. Kopplung *exo*-4-H/5-H). Kopplungskonstanten konnten wir den Spektren nur näherungsweise und nur für den Fünfring entnehmen:  $J_{3x,3n} = 18.5$  Hz,  $J_{3x,4x} = 11$  Hz,  $J_{3x,4n} = 9$  Hz,  $J_{3n,4x} = 9.5$  Hz,  $J_{3n,4n} = 3$  Hz,  $J_{4x,4n} = 14$  Hz,  $J_{4x,5} = 7$  Hz. Mit geringen Variationen findet man diese Kopplungskonstanten in den Spektren von **4**, **5** und **6** wieder (s. exp. Teil). Ähnliche Werte wurden auch für Bicyclo[3.2.0]heptan-2,6-dion gefunden<sup>6)</sup>. Kopplungen im Vierring kennt man nur für 6,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-2-one<sup>7)</sup> (**3**); sie sind wegen starker Verdrillungen nicht auf **2** übertragbar.

## Experimenteller Teil

[3,3-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**2a**): 4.5 g (41 mmol) **2**<sup>2,3)</sup> in 10 ml Ether schüttelte man 16 h bei Raumtemp. mit 50 ml 1 N NaOD in D<sub>2</sub>O. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte wusch man mit 20 ml Wasser, trocknete mit

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$	2	5	6	4
C-1	44.87	39.34	64.18	54.24
C-2	223.30	217.59	211.91	216.87
C-3	36.70	36.73	36.64	34.23
C-4	27.88	23.80	25.91	21.58
C-5	35.25	56.11	30.92	44.39
C-6	24.77	85.37	50.96	136.45
C-7	22.01	49.17	78.50	143.14

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$	2	5	6	4
1-H	2.6–2.7	2.98	3.35	3.14
exo-3-H	2.6–2.7	2.71	2.57	2.90
endo-3-H	2.3–2.4	2.38	2.44	2.10
exo-4-H	2.05	2.22	2.07	$\approx 1.87$
endo-4-H	$\approx 1.85$	2.45	1.97	$\approx 1.87$
5-H	3.04	3.65	$\approx 3.35$	3.44
exo-6-H	2.3–2.4	—	$\approx 3.35$	6.07
endo-6-H	$\approx 1.85$	—	2.88	—
exo-7-H	2.3–2.4	3.36	—	—
endo-7-H	$\approx 1.85$	2.89	—	6.28

Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein: 4.2 g (93%) rohes **2a**. Der Austausch wurde einmal wiederholt und zur Spektroskopie eine Probe des Ketons mittels PGC (1 m OV 1, 130°C) abgetrennt. —  $^2\text{H}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 2.65, 2.25$  (1.08:1).

[*exo-6,7- $^2\text{H}_2$* ]Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**2b**):  $4^5$  wurde in Ether mit Deuterium und Pd-C (5%) hydriert (GC-Kontrolle). Nach vollständiger Umsetzung von **4** wurde eine Probe von **2b** mittels PGC gereinigt. Das  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) zeigte neben dem erwarteten Signal bei  $\delta = 2.35$  auch eine schwache Absorption bei  $\delta = 2.7$ , die den Einbau von 2–3% Deuterium in 3-Position vermuten läßt. Bei  $\delta = 1.85$  (*endo-6,7-H*) trat kein Signal auf (<1%  $^2\text{H}$ ).

6,6- und 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**5** und **6**): 22.0 g (0.27 mol) 2-Cyclopenten-1-on (**1**) und 160.0 g (1.67 mol) 1,1-Dichlorethylen in 550 ml Dichlormethan wurden in einer Umwälzapparatur bei  $-10$  bis  $-5^\circ\text{C}$  mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanau TQ 150) belichtet. Bei Auftreten einer starken Trübung wurde die Lösung filtriert. Die Reaktion wurde mittels GC verfolgt und nach 90proz. Umsatz von **1** abgebrochen. Man engte im

Rotationsverdampfer ein und chromatographierte an Kieselgel (20–45  $\mu\text{m}$ ) mit Hexan/Ether (8:2). Hierbei wurden **5** und **6** (65:35) von restlichem **1** und einem unbekanntem Produkt (ca. 10%) befreit. Die Trennung der Isomeren erfolgte mittels HPLC auf modifiziertem Kieselgel (Cyanopropyl 10  $\mu\text{m}$ ) mit Hexan/Ether (8:2). Man erhielt als erste Fraktion 7.65 g (15.9%) **5**;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.65$  (bt,  $J \approx 7$  Hz, 5-H), 3.36 (ddd,  $J = 14, 10$  und 3 Hz, *exo-7-H*), 2.98 (bdt,  $J = 10$  und 6–7 Hz, 1-H), 2.89 (dd,  $J = 14$  und 6 Hz, *endo-7-H*), 2.71 (dt,  $J = 18.3$  und 9 Hz, *exo-3-H*), 2.45 (m, *endo-4-H*), 2.38 (dd,  $J = 18.3, 9.5$  und 4 Hz, *endo-3-H*), 2.22 (dtd,  $J = 14, 9.5$  und 9 Hz, *exo-4-H*). Als zweite Fraktion wurden 2.17 g (4.5%) **6** eluiert;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.35$  (m, 1-, 5- und *exo-6-H*), 2.88 (m, *endo-6-H*), 2.57 (ddd,  $J = 19, 12$  und 9.5 Hz, *exo-3-H*), 2.44 (bdd,  $J = 19$  und 8.8 Hz, *endo-3-H*), 2.07 (dddd,  $J = 13, 12, 8.8$  und 6.5 Hz, *exo-4-H*), 1.97 (bdd,  $J = 13$  und 9.5 Hz, *endo-4-H*).

[6,6- $^2\text{H}_2$ ]- und [7,7- $^2\text{H}_2$ ]-Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**2c** und **d**): 7.65 g (43 mmol) **5** und 40.0 g (0.25 mol) Tri-*n*-butylzinndeuterid erhitzte man 4 h auf  $80^\circ\text{C}$ , wobei zu Anfang und nach 2 h je 0.2 g Azoisobutyronitril zugegeben wurden. Im Ölpumpenvakuum destillierte man unter leichtem Erwärmen (max.  $50^\circ\text{C}$ ) ca. 5 ml ab. GC (69 m Kapillarsäule, OV 17,  $120^\circ\text{C}$ ) zeigte neben Tributylzinndeuterid und **2c** (73%) drei weitere Substanzen ähnlicher Retentionszeit (12, 8 und 7%). Die Isolierung von reinem **2c** (2.06 g, 41%) gelang nur durch PGC (4 m Marlophen,  $140^\circ\text{C}$ ). —  $^2\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.30, 1.84$ , (1.01:1).

Die anloge Umsetzung von **6** verlief einheitlicher (3–4% Nebenprodukte); **2d** wurde durch PGC (wie oben) gereinigt. —  $^2\text{H}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 2.38, 1.85$  (1.04:1).

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 930-30-3 / **2**: 29268-42-6 / **2a**: 124461-87-6 / **2b**: 124461-88-7 / **2c**: 124461-89-8 / **2d**: 124461-90-1 / **4**: 1072-77-1 / **5**: 40083-94-1 / **6**: 40083-95-2 / 1,1-Dichloroethylen: 75-35-4

<sup>1)</sup> R. M. Jarrett, W. Kirmse, R. Siegfried, Publikation in Vorbereitung; vgl. auch W. Kirmse, J. Streu, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4187.

<sup>2)</sup> T. Svensson, *Chem. Scr.* **3** (1973) 171.

<sup>3)</sup> R. S. Cantrell, J. S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4656.

<sup>4)</sup> R. L. Cargill, T. Y. King, A. B. Sears, M. R. Willcott, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1423.

<sup>5)</sup> R. M. Coates, K. Yano, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2203.

<sup>6)</sup> A. de Bruyn, D. Termont, D. de Keukeleire, M. J. O. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (1978) 201.

<sup>7)</sup> A. Bongini, L. Lamartina, R. Mondelli, G. Tagliabue, *Org. Magn. Reson.* **7** (1975) 320.

[327/89]

# Synthese von 5,5-disubstituierten 2,5-Dihydro-4*H*-isoindol-4-onen

Helmut Spreitzer\* und Stefan Mustafa

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Wien,  
Währingerstraße 10, A-1090 Wien

Eingegangen am 13. Oktober 1989

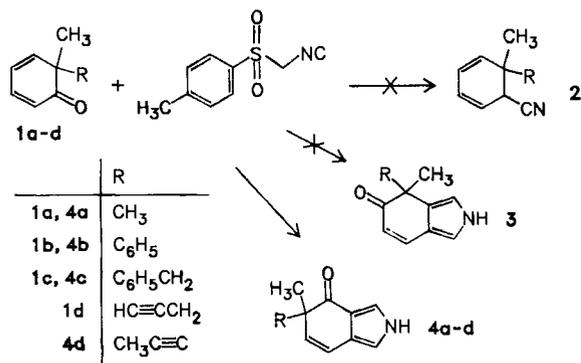
**Key Words:** 4*H*-Isoindoles / Tosylmethyl isocyanide / Cyclohexadienones

## Syntheses of 5,5-Disubstituted 2,5-Dihydro-4*H*-isoindol-4-ones

Tosylmethyl isocyanide attacks 6,6-disubstituted cyclohexadienones selectively in position 3 to furnish 4*H*-isoindol-4-one

derivatives **4**. This is caused by charge distribution, characteristic of cyclohexadienones, and by sterical reasons.

Im Zuge einiger Synthesen, die den Ausgang von Dienon **1a** nahmen<sup>1)</sup>, interessierte uns, die Reaktivität von **1** gegenüber Tosylmethylisocyanid (TosMIC) zu untersuchen. Die Bildung des homologen Nitrils **2** war nicht zu erwarten, nachdem van Leusen zeigen konnte, daß  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen mit TosMIC Pyrrole bilden<sup>2)</sup>. Bei der Umsetzung mit deprotoniertem TosMIC bieten sich am Dienon **1** jedoch prinzipiell zwei vinyloge Zentren für den nucleophilen Angriff an, nämlich die Positionen 3 und 5.



Ein erster Versuch mit 6,6-Dimethyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**1a**) zeigte, daß das TosMIC-Anion ausschließlich an der vinylogen Position 3 angreift und im weiteren Reaktionsverlauf das Isoindol-Derivat **4a** entsteht. Die Bildung der isomeren Verbindung **3** konnte nicht beobachtet werden. Um zu zeigen, daß diese Reaktion auch auf andere 6,6-disubstituierte Dienone anwendbar ist, wurden die Dienone **1b-d** in gleicher Weise umgesetzt, was zur Bildung der Isoindole **4b-d** führte.

Wie Arbeiten von Philipsborn zeigten, liegt bei Cyclohexadienonen in Position 3 der Ort der geringsten Elektronendichte vor<sup>3)</sup>. Dies macht zwar einen nucleophilen Angriff dort wahrscheinlich, ist aber letztlich keine zwingende Voraussetzung. Konform mit der elektronischen Bevorzugung von Position 3 besteht jedoch zusätzlich eine ausgeprägte sterische Benachteiligung von Position 5 durch die benachbarten 6-ständigen Substituenten, was die Selektivität des nucleophilen Angriffes erklärt.

Dies konnten wir auch schon im Zuge anderer Reaktionen mit 6,6-Dimethylcyclohexadienon (**1a**) beobachten, wobei  $\alpha$ -substituierte Bromessigsäureester als Nucleophile Verwendung fanden<sup>4)</sup>.

Hervorzuheben bleibt noch, daß es bei der Reaktion von 6-Methyl-6-propargyl-2,4-cyclohexadien-1-on (**1d**) zu einer Isomerisierung der Dreifachbindung kommt.

Das Isoindol-System ist in zahlreichen pharmakologisch wirksamen Verbindungen anzutreffen<sup>5)</sup>. Mit dieser Umsetzung wird nun ein Zugang zu einem neuen Isoindol-Baustein mit einem interessanten Substitutionsmuster eröffnet, das infolge der Funktionalisierung mit einer Carbonyl-Gruppe weitergehende Syntheseoperationen erlaubt.

Für die Aufnahme der MS-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. A. Nikiforov, für die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren den Herren Doz. Dr. W. Robien und Dr. W. Silhan (alle Institute für Organische Chemie der Universität Wien). Die NMR-Spektren wurden mit dem vom Fonds der wissenschaftlichen Förderung (Projekt-Nr. 4009) bereitgestellten Gerät durchgeführt. Für die Durchführung der Mikroanalysen gebührt unser Dank Herrn Dr. J. Zak (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien).

## Experimenteller Teil

IR: Jasco IRA-1. — MS (70 eV): Varian-MAT CH-7. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM-250. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 (70–230 mesh, ASTM), Merck Artikel-Nr. 7734.

2,5-Dihydro-5,5-dimethyl-4*H*-isoindol-4-on (**4a**): Eine Lösung von 8.00 g (0.04 mol) Tosylmethylisocyanid und 4.88 g (0.04 mol) **1a**<sup>6)</sup> in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. unter starkem Rühren mit einer Aufschlammung von 5.50 g (0.49 mol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Dabei tritt leichte Erwärmung auf. Nach erfolgter Zugabe wird noch eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit Wasser versetzt und danach ausgeethert. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ligroin (Siedebereich 50–70°C)/Ethylacetat umkristallisiert; Ausb. 4.84 g (75%), Schmp. 105°C (nach Sublimation). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200 cm<sup>-1</sup>, 1620, 1520. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 [s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5.82 und 6.55 (AB, *J* = 10.5 Hz, 2H, CH=CH), 6.76 und 7.50 (br. s, 2H, =HCNCH=). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.13 (CH<sub>3</sub>), 45.85 (C-5), 113.95 (C-6), 115.78 (C-1), 118.92 (C-7a), 120.93 (C-7), 125.03 (C-3a), 137.49 (C-3), 201.69 (C-4). — MS: *m/z* (%) = 161 (100) [M<sup>+</sup>], 146 (89), 132 (39), 118 (68), 117 (40), 91 (27), 89 (10), 65 (14).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO Ber. 161.0841 Gef. 161.0834 (MS)  
Ber. C 74.51 H 6.88  
Gef. C 74.84 H 6.50

**2,5-Dihydro-5-methyl-5-phenyl-4H-isoindol-4-on (4b):** 5.30 g (0.028 mol) **1b**<sup>6)</sup> werden mit 5.50 g (0.028 mol) Tosylmethylisocyanid in 40 ml DMSO/THF (1:3) wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Fließmittel gereinigt; Ausb. 4.16 g (60%), Schmp. 164–167°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3250 cm<sup>-1</sup>, 1635. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 1.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.80 und 6.66 (AB, *J* = 10 Hz, 2H, HC=CH), 6.78 und 7.42 (br. s, 2H, =HCNCH=), 7.26 (m, 5H, Ph-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.50 (CH<sub>3</sub>), 53.61 (C-5), 114.31 (C-6), 116.48 (C-1), 118.40 (C-7a), 121.76 (C-7), 124.58 (C-3a), 126.93 (*o*-, *p*-Ph-C), 128.50 (*m*-Ph-C), 136.47 (C-3), 142.53 (*i*-Ph-C), 198.84 (C-4). – MS: *m/z* (%) = 223 (100) [M<sup>+</sup>], 222 (38), 208 (37), 194 (39), 180 (41), 167 (20), 152 (26), 149 (25).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO Ber. 223.0997 Gef. 223.0982 (MS)  
Ber. C 80.69 H 5.87  
Gef. C 80.50 H 5.97

**2,5-Dihydro-5-methyl-5-(phenylmethyl)-4H-isoindol-4-on (4c):** 3.10 g (0.016 mol) **1c**<sup>7)</sup> werden mit 3.05 g (0.016 mol) Tosylmethylisocyanid in 50 ml THF wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Die Ether-Phase wird auf ca. 30 ml eingengt. Das Rohprodukt wird aus Ether umkristallisiert; Ausb. 3.70 g (56%), Schmp. 112–113°C (nach Sublimation). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup>, 1620. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.80 und 3.23 (AB, *J* = 13 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.73 und 6.47 (AB, *J* = 8 Hz, HC=CH), 6.55 (br. s, 1H, =HCN), 7.13 (br. s, 5H, Ph-H), 7.34 (br. s, 1H, =HCN). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.36 (CH<sub>3</sub>), 45.64 (CH<sub>2</sub>), 50.79 (C-5), 113.94 (C-6), 117.09 (C-1), 119.45 (C-7a), 120.68 (C-7), 124.79 (C-3a), 126.18 (*p*-Ph-C), 127.70 (*m*-Ph-C), 130.05 (*o*-Ph-C), 135.32 (C-3), 137.87 (*i*-Ph-C), 200.57 (C-4). – MS: *m/z* (%) = 237 (33) [M<sup>+</sup>], 147 (12), 146 (100), 118 (47), 117 (16), 91 (60), 65 (21), 39 (17).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO Ber. 237.1153 Gef. 237.1146 (MS)  
Ber. C 80.98 H 6.37  
Gef. C 80.73 H 6.39

**2,5-Dihydro-5-methyl-5-(1-propinyl)-4H-isoindol-4-on (4d):** 0.96 g (0.007 mol) **1d**<sup>8)</sup> werden mit 2.00 g (0.010 mol) Tosylmethylisocyanid in 10 ml THF/DMSO (3:1) und 11.3 g (0.100 mol) Kalium-*tert*-butylat wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit CHCl<sub>3</sub> als Fließmittel gereinigt; Ausb. 0.60 g (49%), Schmp. 159–161°C (nach Sublimation). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200 cm<sup>-1</sup>, 1650. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.85 und 6.50 (AB, *J* = 8 Hz, 2H, HC=CH), 6.73 und 7.51 (br. s, 2H, =HCNCH=). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.7 (CH<sub>3</sub>C≡), 27.14 (CH<sub>3</sub>), 44.92 (C-5), 77.64 und 79.94 (C≡C), 114.77 (C-6), 116.11 (C-1), 117.61 (C-7a), 122.40 (C-7), 124.16 (C-3a), 133.40 (C-3), 195.35 (C-4). – MS: *m/z* (%) = 185 (100) [M<sup>+</sup>], 184 (76), 166 (42), 164 (31), 156 (30), 86 (37), 84 (58), 49 (71).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO Ber. 185.0841 Gef. 185.0848 (MS)  
Ber. C 77.81 H 5.99  
Gef. C 78.06 H 5.72

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 21428-63-7 / **1b:** 28093-48-3 / **1c:** 31040-70-7 / **1d:** 37982-77-7 /  
**4a:** 124127-72-6 / **4b:** 124127-73-7 / **4c:** 124127-74-8 / **4d:** 124127-75-9 / Tosylmethylisocyanid: 36635-61-7

<sup>1)</sup> H. Spreitzer, G. Buchbauer, S. Reisinger, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 806, und dort zit. Lit.

<sup>2)</sup> A. M. van Leusen, H. Siderius, B. E. Hoogenboom, D. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 5337.

<sup>3)</sup> W. Regel, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 867.

<sup>4)</sup> H. Spreitzer, G. Buchbauer, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1112.

<sup>5)</sup> H. Spreitzer, G. Buchbauer, S. Mustafa, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>6)</sup> K. Alder, F. H. Flock, H. Lessenich, *Chem. Ber.* **90** (1957) 1709.

<sup>7)</sup> D. Y. Curtin, M. Wilhelm, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 9.

<sup>8)</sup> H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 1113.

[336/89]

Dieses Heft wurde am 2. Februar 1990 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1990 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Heinrich Nöth, München (Teil A), Prof. Dr. Henning Hopf, Braunschweig (Teil B). Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 101161, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photostatic, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber, Redaktion und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Satz und Druck: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.

Printed on acid-free paper / Gedruckt auf säurefreiem Papier

# Chemische Berichte

Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

Gegründet 1868

---

123. Jahrgang · Heft 2 · Februar 1990 · Seiten 225–414

---

**Herausgeber / Editors:**

Im Auftrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker

W. Beck · R. Gleiter · K. Hafner · H. Hopf · M. Jansen · K. Müllen ·  
H. Nöth · J. Sauer · H. Schwarz · H. Vahrenkamp · E. Winterfeldt

---

**Redaktion / Managing Editor:**

R. Temme  
mit U. Eberhardt  
und J. Strehlow  
Postfach 101161  
D-6940 Weinheim  
Tel. (06201) 602-255

**Verlag / Publisher:**

VCH Verlagsgesellschaft mbH  
Postfach 101161  
D-6940 Weinheim  
Federal Republic of Germany  
Telefon (06201) 602-0  
Telefax (06201) 602328  
Telex 465516 vchwh d

---

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt DM 1120.—, Einzelheft DM 115.— zuzüglich Versandkosten. In diesen Preisen ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

**For the USA and Canada:** Chemische Berichte (ISSN 0009–2940) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telex 5101011104 VCHPUB; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US \$ 665.00 including postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. — Printed in the Federal Republic of Germany.

**U.S. Postmaster:** Send address changes to Chemische Berichte, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Alle Beiträge in dieser Zeitschrift beginnen auf einer rechten Seite und nicht im Anschluß an den vorangehenden Artikel. Es kann deshalb vorkommen, daß eine Seite teilweise oder ganz frei bleibt. Damit entsteht zwar ein etwas größerer Papierbedarf, aber die Publikationsvorbereitungen und die Herstellung der Sonderdrucke werden einfacher, so daß sich insgesamt keine zusätzlichen Kosten ergeben. Auch verlängern sich die Publikationsfristen nicht, da der Jahresumfang der Zeitschrift um die unbedruckt gebliebenen Seiten wächst.

All papers in this issue start on a new right-hand page, instead of immediately following the preceding article. Thus it may happen that part of an article's last page or even a whole (left-hand) page is blank. However, this does not result in higher costs or shorten the issue's contents. Rather, it allows faster publication, speeds up the production of reprints, and helps cutting cost increases.

