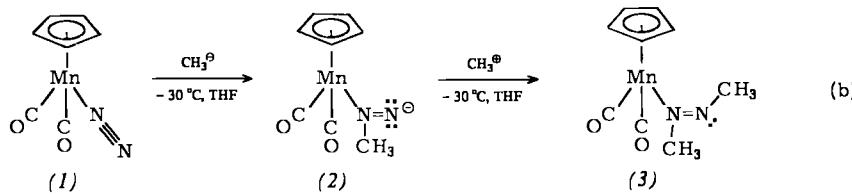
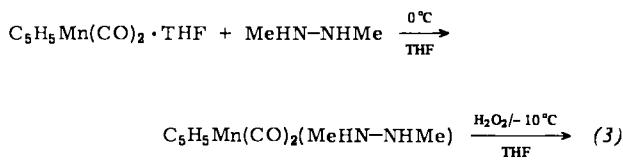


tion von Alkyl-Anionen untersucht. Wegen der Zersetzungskinetik von Alkyldiazen-Komplexen gelang uns der Nachweis des Additionsprodukts zwar nicht durch anschließende Protonierung, wohl aber durch Alkylierung mit Methyl-Kationen zu einem Azomethan-Komplex.

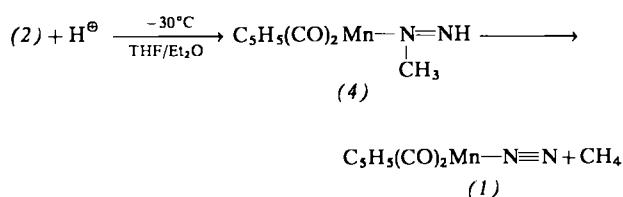


Im ersten Schritt der Umsetzung (b) verschwinden die  $\nu_{N_2}$ - und  $\nu_{CO}$ -Banden des IR-Spektrums von (1) bei 2165 bzw. 1962 und  $1908\text{ cm}^{-1}$ , es erscheinen zwei neue  $\nu_{CO}$ -Banden bei 1853 und  $1730\text{ cm}^{-1}$ , die wir dem Addukt (2) zuordnen. Die Methylierung mit  $(CH_3)_3OBF_4$  führt im zweiten Schritt zum Komplex (3), der nach chromatographischer Trennung ( $SiO_2$ /Toluol/  $-50^\circ\text{C}$ ) von Zersetzung- und Nebenprodukten, z. B. dem Carbenkomplex  $C_5H_5Mn(CO)_2[C(OCH_3)CH_3]$ , analysenrein als rote Kristalle isoliert werden kann (Ausbeute 14%). (3) ist mäßig luft- und wärmeempfindlich, löslich in polaren sowie unpolaren organischen Solventien (umkristallierbar aus Aceton bei  $+10^\circ\text{C}$ – $-78^\circ\text{C}$ ). Unabhängige Synthese aus  $N,N'$ -Dimethylhydrazin ergibt ein identisches Produkt:

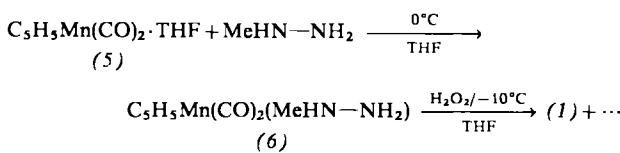


Das IR-Spektrum von (3) in Aceton weist zwei gleich starke  $\nu_{CO}$ -Banden bei  $1925$  und  $1860\text{ cm}^{-1}$  auf; in KBr lassen sich als besonders charakteristische Absorptionen auch zwei  $\nu_{CH}$ -Banden ( $2998$  und  $2930\text{ cm}^{-1}$ ) und die intensive  $\nu_{N=N}$ -Bande ( $1518\text{ cm}^{-1}$ ) des Azomethan-Liganden beobachten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ,  $36^\circ\text{C}$ , rel. TMS) zeigt drei Signale mit korrektem Intensitätsverhältnis bei  $\delta=4.46$  für den  $C_5H_5$ -Ring sowie bei  $\delta=4.18$  und  $4.00$  für die beiden nicht äquivalenten Methylgruppen; daher muß der Azomethan-Ligand über ein freies N-Elektronenpaar und nicht etwa „side-on“ an das Metallzentrum koordiniert sein, wofür auch die starke  $\nu_{N=N}$ -Bande im IR-Spektrum spricht. Im Massenspektrum ( $42\text{ eV}$ ,  $T_0=30^\circ\text{C}$ ) tritt das Molekül-Ion bei  $m/e=234$  auf; Verlust der CO-Liganden ergibt als erstes registrierbares Fragment  $[C_5H_5Mn(CH_3N=NCH_3)]^{+}$  bei  $m/e=178$ .

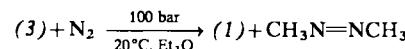
Die Protonierung des Adduktes (2) mit  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  führt schon unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  zu heftiger Gasentwicklung und Rückbildung von (1), wahrscheinlich nach



Die Annahme der Methyldiazen-Zwischenstufe (4) wird durch folgende Reaktion des entsprechenden Methylhydrazin-Komplexes (6) gestützt:

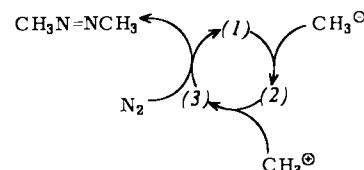


Analog zum Gleichgewicht<sup>[3]</sup> (1) + THF  $\rightleftharpoons$  (5) +  $N_2$  in Tetrahydrofuran (THF)-Lösung sollte sich auch zwischen (1), (3) und  $N_2$  ein Gleichgewicht einstellen können. Tatsächlich beobachtet man beim Aufpressen von Stickstoff auf Etherlösungen des Azomethan-Komplexes (3) die Reaktion



Die Bildung von (1) wurde IR-spektroskopisch, die von Azomethan gaschromatographisch und massenspektroskopisch nachgewiesen.

Somit kann Azomethan aus molekularem Stickstoff im Prinzip nach



katalytisch synthetisiert werden. Die mehrfache Wiederholung dieses Katalyzyklus wird allerdings noch durch Nebenreaktionen verhindert, die nach kurzer Zeit den Katalysator  $C_5H_5Mn(CO)_2$  zerstören.

Eingegangen am 3. Februar 1978 [Z 919]

- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt. – 25. Mitteilung: D. Sellmann, A. Brandl, R. Endell, Z. Naturforsch., im Druck.
- [2] D. Sellmann, W. Weiss, Angew. Chem. 89, 918 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 880 (1977).
- [3] D. Sellmann, Angew. Chem. 84, 549 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 534 (1972).

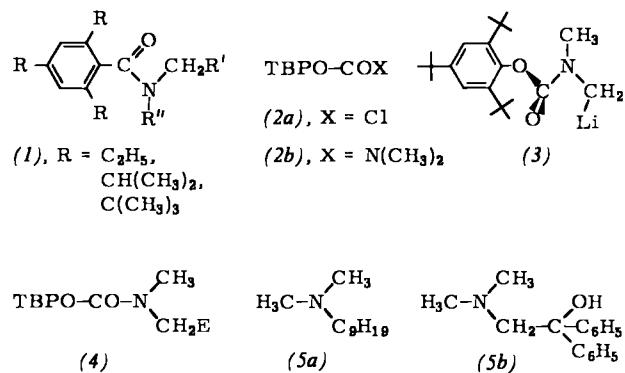
## 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy (TBPO) als sterisch wirksame Carbonylschutzgruppe – Ein neues nucleophiles Dimethylaminomethylierungsmittel

Von Dieter Seebach und Tillmann Hassel<sup>[\*]</sup>

Bei ausreichendem sterischem Schutz<sup>[1]</sup> der Carbonylgruppe von Amiden wie (1) gelingt die Deprotonierung an  $\alpha$ -N-CH<sub>3</sub>- und -CH<sub>2</sub>-Gruppen mit starken Basen wie *sec*-Butylli-

[\*] Prof. Dr. D. Seebach  
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Dipl.-Chem. T. Hassel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

thium<sup>[1,2]</sup>. So zugängliche Organolithiumderivate kann man nur dann als nucleophile Aminoalkylierungsreagentien bezeichnen, wenn die mit Elektrophilen erhaltenen Produkte zu Aminen spaltbar sind. Wir fanden jetzt, daß die 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxygruppe (TBPO) im *N,N*-Dimethylcarbamat (2b), in dem im Vergleich mit (1) das Carbonyl-C-Atom durch ein Sauerstoffatom von den beiden schützenden *o,o'*-*tert*-Butylgruppen abgerückt ist, diese Bedingungen erfüllt.



Aus Tri-*tert*-butylphenol und Phosgen<sup>[3]</sup> erhält man den Chlorkohlensäureester (2a) (ca. 50 %), der mit zwei Äquivalenten Dimethylamin quantitativ (2b),  $F_p = 121^\circ\text{C}$ , ergibt<sup>[3]</sup>. Röhrt man eine je 0.1 M Lösung von (2b) und Tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA) in Tetrahydrofuran unter Kühlung (Eisbad) 90 min mit *sec*-Butyllithium (10 % Überschuß), so entsteht – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse einer deuterolysierten Probe – quantitativ eine klare, farblose Lösung der Lithiumverbindung (3). Mit Alkylhalogeniden bzw. Aldehyden oder Ketonen reagiert (3) zu den Carbamaten (4) von höheren Aminen (4a–d) bzw. Aminoalkoholen (4e–h) in den in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten (umkristallisierte oder chromatographierte, analysenreine Produkte). Die Strukturen (4) sind durch IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren belegt. Die Spaltung der Carbamate (4) zu tertiären Aminen (5) gelingt mit Lithium-tetrahydridoaluminat in siedendem Dioxan und kann mit den Rohprodukten (4) durchgeführt werden [(4b) rein, gibt (5a)<sup>[4]</sup>, 51 % nach 24 h, 75 % Umsatz; (4h) roh, gibt (5b)<sup>[5]</sup>, 68 % bez. auf (2b) nach 6 h].

Tabelle 1. Carbamate (4) aus den Reaktionen der Lithiumverbindung (3) mit Elektrophilen.

Elektrophil	E im Produkt	(4)	Ausbeute [%]	$F_p$ [°C]
Iodmethan	$\text{CH}_3$	(4a)	71	78–79
1-Iodoctan	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	(4b)	87 [a]	Öl [a]
Benzylbromid	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	(4c)	35 [b]	132
2-Iodpropan	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(4d)	32	61–63
Hexanal	$\text{CH}(\text{OH})\text{n-C}_4\text{H}_{11}$	(4e)	80	111–112
Cyclohexanon	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5$	(4f)	63	150
Benzaldehyd	$\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$	(4g)	50 [b]	128
Benzophenon	$\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(4h)	61 [c]	122

[a] Siehe Überführung in das bekannte  $\text{CH}_3\text{I}$ -Addukt von (5a). [b] Nicht optimiert. [c] Vgl. die höhere Ausbeute an (5b), die ohne Reinigung von (4h) erhalten wurde.

Die TBPO-Carbonylgruppe ist eine aus kommerziellen Materialien leicht zugängliche, regenerierbare<sup>[6]</sup> Gruppe zur Acidifizierung von Aminen<sup>[1]</sup>. Durch die Spaltung zu tertiären Aminen wie (5) wird die Lithiumverbindung (3) zum Synthesebaustein  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^\ominus$ <sup>[7]</sup>. Andere Spaltungsreaktionen und die Anwendung auf andere Amine sind möglich.

Eingegangen am 8. Februar 1978 [Z 922]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 4511-21-1 / (2b): 65832-33-9 / (3): 65832-34-0 / (4a): 65832-35-1 / (4b): 65832-36-2 / (4c): 65832-37-3 / (4d): 65832-28-2 / (4e): 65832-29-3 / (4f): 65832-30-6 / (4g): 65832-31-7 / (4h): 65832-32-8 / (5a): 17373-27-2 / (5b): 5612-62-4 / Tri-*tert*-butylphenol: 732-26-3 / Phosgen: 75-44-5 / Iodmethan: 74-88-4 / 1-Iodoctan: 629-27-6 / Benzylbromid: 100-39-0 / 2-Iodpropan: 75-30-9 / Hexanal: 66-25-1 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Benzophenon: 119-61-9.

[1] R. Schlecker, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 60, 1459 (1977); R. Schlecker, D. Seebach, W. Lubosch, ibid. 61, 512 (1978); zit. Lit.

[2] P. Beak, B. G. McKinnie, D. B. Reitz, Tetrahedron Lett. 1977, 1839; P. Beak, B. G. McKinnie, J. Am. Chem. Soc. 99, 5213 (1977).

[3] Das Phenol wird in Tetrahydrofuran zuerst mit  $\text{NaH}$  und dann in Gegenwart einer Spur Dimethylformamid mit 1.1 Äquivalenten Phosgen (Toluollösung) umgesetzt. [Herstellung von (2a) ohne Base: C. W. Stephens, US-Pat. 3211774; Chem. Abstr. 64, P 655f (1966)]. Nach Filtration, Einengen, Lösen in Diethylether und Reaktion mit Dimethylamin wird wäßrig aufgearbeitet und durch Filtration über Silicagel unverbrauchtes Phenol und (2b) getrennt.

[4] Als Methiodid,  $F_p = 168^\circ\text{C}$  [H. King, T. S. Work, J. Chem. Soc. 1942, 402: 170°C].

[5] Als Hydrochlorid,  $F_p = 235^\circ\text{C}$  [E. Eidebenz, Arch. Pharm. 280, 48 (1942): 234°C].

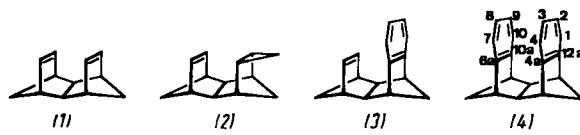
[6] Bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Spaltung (4)  $\rightarrow$  (5) kann man das Phenol quantitativ zurückgewinnen.

[7] Vgl. D. J. Peterson, Organomet. Chem. Rev. A 7, 295 (1972); D. Seebach, K.-H. Geiss, J. Organomet. Chem. Library 1, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 1–92 und dort zit. Lit.

### Eine ungewöhnliche Benzol/Benzol-„through-space“-Wechselwirkung<sup>[\*\*]</sup>

Von Horst Prinzbach, Gottfried Sedelmeier, Carl Krüger, Richard Goddard, Hans-Dieter Martin und Rolf Gleiter<sup>[1]</sup>

Die für das 1,6-Dien (1) und sein Homoderivat (2) kürzlich bestimmten, modellbezogenen  $\beta$ -Parameter<sup>[11]</sup> ließen für (3) und (4) ungewöhnliche „through-space“-Wechselwirkungen zwischen Benzol/Ethen- bzw. Benzol/Benzol-Einheiten erwarten. Über Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von (4) sowie photoelektronenspektroskopische Messungen an (3) und (4) wird hier berichtet.



Die hexacyclische Verbindung (4) haben wir<sup>[2]</sup> aus (3)<sup>[3]</sup> über die Zwischenstufen (5)–(8) hergestellt. Addition des Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetals (*o*-Dichlorbenzol,  $180^\circ\text{C}$ , 14 h;  $F_p = 163$ – $164^\circ\text{C}$ , 80 %), Enthalogenierung ( $\text{Na}/t\text{-BuOH}/\text{Tetrahydrofuran}$ ,  $65^\circ\text{C}$ , 16 h;  $F_p = 126$ – $127^\circ\text{C}$ , 60 %), Verseifung (40 proz. Schwefelsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 60 h;

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. G. Sedelmeier  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. C. Krüger, Dr. R. Goddard  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Prof. Dr. H.-D. Martin  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. R. Gleiter  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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