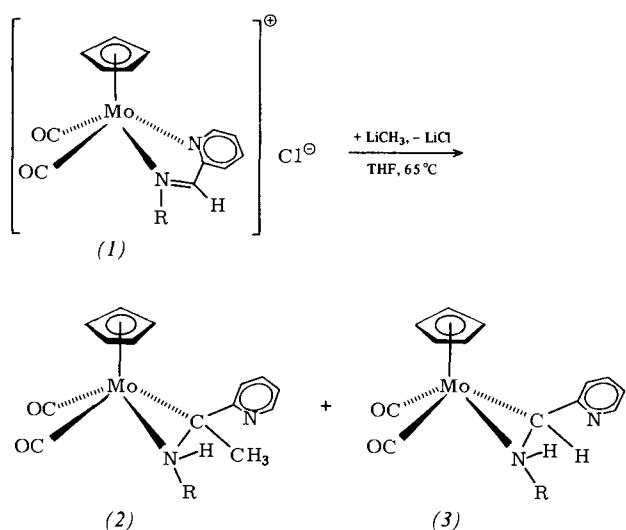


H gegen CH₃ am Azomethinkohlenstoff, Anlagerung von H an den Iminostickstoff, Spaltung der Mo—N(Pyridin)-Bindung und Knüpfung der neuen Mo—C-Bindung unter Bildung eines dreigliedrigen Rings aufzufassen sind.



R = CH₃, C₆H₅, CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅, CH(CH₃)C₆H₅

Die kationischen Pyridincarbaldimin-Komplexe (1) reagieren mit CH₃Li im Überschuß zu den neutralen Verbindungen (2) und (3). Einer starken N—H-Valenzschwingung im IR-Spektrum entspricht im ¹H-NMR-Spektrum eine Kopplung NH—CH im N-Alkylrest von (2) und (3) und eine Kopplung NH—CH im Dreiring von (3), die beide bei Zusatz von D₂O zusammenbrechen. Für den in die Komplexe (2) eingebrachten Methylsubstituenten beobachtet man ein Singulett. Die strukturelle Verwandtschaft beider Komplextypen (2) und (3) wird auch in den ähnlichen ¹³C-NMR-Spektren deutlich.

Verbindung (2) mit R=CH(CH₃)C₆H₅ bildet orangegelbe, monokline Kristalle (Raumgruppe P2₁/a) mit den Zellkonstanten a=17.053(9), b=11.185(5), c=11.011(3) Å, β=104.48(3)°; V=2033.5 Å³, d_{ber}=1.44 g·cm⁻³; Z=4. Von 6364 gemessenen Reflexen (MoK_α-Strahlung, λ=0.71069 Å) wurden 3268 zur Verfeinerung der Struktur herangezogen (R-Wert 5.4%). Das dominierende Strukturelement im Molekül ist ein n²-Amino-

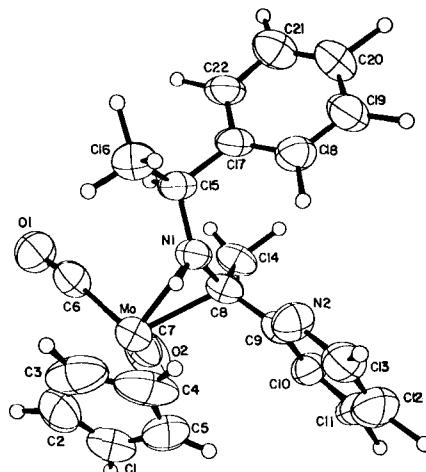


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (2), R=CH(CH₃)C₆H₅. Bindungsängen: Mo—N1 2.178(8), Mo—C8 2.223(12), C8—N1 1.418(16), Mo—C6 1.933(12), Mo—C7 1.932(13), Mo—Cp 2.348–2.407, C—C(Phenyl- und Pyridylring) 1.381–1.415, C—N(Pyridylring) 1.356(17) und 1.344(13) Å; Bindungswinkel: N1—Mo—C8 37.6(4), N1—Mo—C6 92.3(4), C6—Mo—C7 78.4(6), C7—Mo—C8 78.9(5), Mo—N1—C8 72.9(6), Mo—C8—N1 69.5(6)°.

methyl-Ligand mit *trans*-Anordnung der großen Pyridyl- und α-Phenylethylsubstituenten. Übereinstimmend mit der ausschließlichen Bildung der *trans*-Formen tritt in den NMR-Spektren von (2) und von (3) jeder Satz von Signalen nur einfach auf.

Die Verbindungen (2) und (3) entsprechen einem bereits beschriebenen Komplextyp^[3]; Abstände und Winkel im Dreiring von (2) sind denen in (CO)₄MnCH₂NR₂^[4] vergleichbar.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 5.6 mmol (1) in 100 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemperatur 11.2 mmol LiCH₃ in Diethylether. Die Reaktion wird durch 30 min Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Bei Chromatographie an SiO₂ wird mit Benzol zunächst [C₅H₅(CO)₃Mo]₂ eluiert, dann (2), bei Zusatz von wenig Ether auch (3). Die Produkte werden aus Ether/Pentan bei -35°C umkristallisiert. Ausbeuten (2) und (3) 3–23%, abhängig von den Substituenten R.

Eingegangen am 3. April 1978 [Z 978]

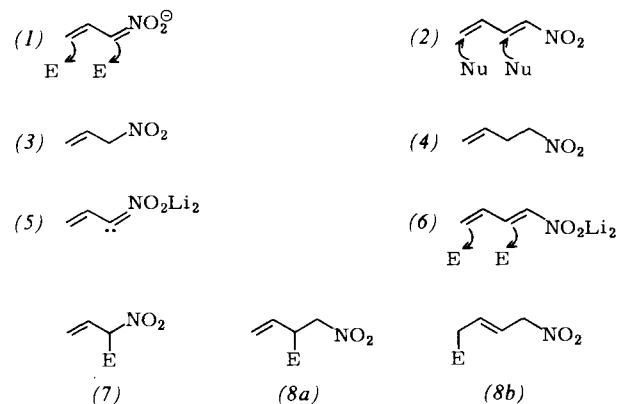
- [1] H. Brunner, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 113, C58 (1976).
- [2] S. J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 353 (1975).
- [3] C. W. Fong, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1100.
- [4] E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason, K. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 72; E. W. Abel, R. J. Rowley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1096.

Doppelte Deprotonierung von 3-Nitropropen und 4-Nitro-1-buten: Derivate ihrer Dianionen als neuartige Reagenzien zur CC-Verknüpfung

Von Dieter Seebach, Rainer Henning und Friedrich Lehr^[*]

C—C-Verknüpfungsreaktionen mit dem allylischen Nitronat (1) sind unseres Wissens bisher unbekannt, an das Nitrobutadien (2) können sich *Nucleophile* in 2- oder 4-Stellung addieren^[1].

Unter den schon früher von uns beschriebenen Bedingungen (2 Äquivalente n-Butyllithium bei -80 bis -90°C in HMPTA-haltigem THF)^[2] zur Erzeugung einfacher Nitroalkan-Dianionen entstehen aus der Allylverbindung (3)^[3] unter α,α-Doppeldeprotonierung (5), aus dem Homoallylderivat (4)^[4] dagegen tiefrote Lösungen des Produktes (6) der α,β-Abstraktion. Dies beweisen die Umsetzungen von (5) und (6) mit *Elektrophilen*.



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

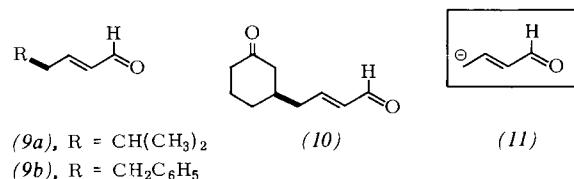
Das C₃-Nucleophil (5) reagiert mit Aceton, Cyclohexanon, Benzaldehyd und Benzophenon am α -Nitro-C-Atom zu Nitroalkoholen vom Typ (7) [(7a): E=(CH₃)₂C(OH), 40%, K_p=70°C (Bad)/0.3 Torr, n_D²⁰=1.4588; (7b): E=(CH₂)₅-C(OH), 60%, K_p=90°C (Bad)/0.01 Torr, n_D²⁰=1.4918; (7c): E=C₆H₅CH(OH), Diastereomerengemisch, 70%, K_p=120°C/0.005 Torr; (7d): E=(C₆H₅)₂C(OH), 53%, F_p=75°C], deren ¹H-NMR-Spektren die für Vinylgruppen erwarteten Multiplets aufweisen^[5].

Tabelle 1. Produkte (8a) und (8b) der Umsetzungen des Dilithioderivates (6) mit Elektrophilen. Die Isomerenverhältnisse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch oder gaschromatographisch bestimmt. Die Gesamtausbeute ist die Summe der chromatographisch oder durch Umkristallisation isolierten Produkte. Trennung G (gaschromatographisch, OV 101), S (säulenchromatographisch, SiO₂). Die angegebenen ¹H-NMR-Daten beziehen sich auf die α -NO₂-CH₂-Signale [δ-Wert, Multiplizität (d, t, m), Kopplungskonstante in Hz].

Nr.	Elektrophil [E in (8)]	Isomeren- Verhältnis (8a)/(8b)	Gesamt- ausb. [%]	Tren- nung	¹ H-NMR-Spektrum	
					(8a)	(8b)
1	D ₂ O [D]	52/48	80 [a]	—	4.4 d (7)	4.8 d (7)
2	Iodmethan [CH ₃]	40/60	71	G	4.2 m	4.83 d (6.9)
3	1-Iodoctan [n-C ₈ H ₁₇]	12/88	75	G	4.22 d (7.5)	5.3 m
4	2-Iodpropan [CH(CH ₃) ₂]	≈ 3/97	53	S	—	4.82 d (6.6)
5	Bromcyclopantan [CH(CH ₂) ₄]	20/80	68	—	4.28 m	4.8 d (7)
6	Benzylbromid [CH ₂ C ₆ H ₅]	20/80	68	S	4.2 d (7)	4.85 d (7)
7	Pivalaldehyd [(CH ₃) ₃ CCH(OH)]	52/48	65	G	4.4 m [b]	—
8	Hexanal [n-C ₅ H ₁₁ CH(OH)]	56/44	76	S	4.5 m [b]	—
9	Benzaldehyd [C ₆ H ₅ CH(OH)]	30/70	74	S	4.4 m [b]	4.67 d (6)
10	Cyclohexanon [(CH ₂) ₅ C(OH)]	50/50	82	S	4.6 m	4.84 d (6)
11	Benzophenon [(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)]	—	42	S [c]	—	4.7 m
12	2-Cyclohexen-1-on [$\{\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---CO---CH}_2\text{---}\}$ CH]	nur (8b)	40	S	—	4.9 d (6.3)
13	2-Cyclohexen-1-on [$\{\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---CO---CH}_2\text{---}\}$ CH]		48	S	—	4.92 d (6)
14	2-Cyclohepten-1-on [$\{\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---CO---CH}_2\text{---}\}$ CH]		60	S	—	4.95 d (6)
15	Benzylidenacetophenon [C ₆ H ₅ COCH ₂ CH(C ₆ H ₅)]	—	72	— [d]	—	4.8 m

[a] Nach ¹H-NMR-Analyse ist das erhaltene 4-Nitro-1-butene zu 74% in der β -, das 1-Nitro-2-butene zu 83% in der δ -Stellung deuteriert. [b] Diastereomerengemisch. [c] F_p=66–68°C. [d] F_p=46–47°C.

Das Dien (6) liefert mit Alkyhalogeniden, Aldehyden oder Ketonen Gemische der Produkte (8a) und (8b) in den in Tabelle 1 angegebenen Verhältnissen (Nr. 1–11) und Ausbeuten. Die Trennung gelingt in den meisten Fällen gas- oder säulenchromatographisch, die Identifizierung durch die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen, charakteristischen ¹H-NMR-Verschiebungen und Aufspaltungen der Signale der α -NO₂-CH₂-Gruppen [Entkopplungsmessungen mit den Verbindungen (8b) ergeben typische trans-Kopplungen von 13–17 Hz]. Interessant sind die Michael-Additionen (Nr. 12–15 der Tabelle 1), bei denen die leicht isolierbaren Produkte des δ -Angriffs am π -System (6) erhalten werden.



Drei der δ -Addukte (8b) haben wir durch Nef-Reaktion mit TiCl₃^[6] in die α , β -ungesättigten Aldehyde (9a) und (9b) sowie den 1,7-Ketoaldehyd (10)^[7] überführt (Nr. 4, 6 bzw. 13 von Tabelle 1), d.h. (6) ist für Synthesezwecke nicht nur ein umgepoltes Nitrobutadien [vgl. (2)], sondern auch ein Crotonaldehydenolat-Äquivalent [vgl. (11)], das – im Gegensatz zu normalen Dienolaten – bevorzugt in γ - und nicht in α -Position zur Carbonylgruppe reagiert.

Eingegangen am 6. April 1978 [Z 980]

[1] A. J. Vil'davskaya, K. B. Rall, A. A. Petrov, Zh. Org. Khim. 3, 434 (1967); Chem. Abstr. 67, 10908 z (1967); J. G. Sulimov, T. J. Samoilovich, V. V. Perekalin, A. S. Polianskaya, N. V. Usik, ibid. 8, 1328 (1972) bzw. 77, 88816 u (1972).

- [2] D. Seebach, F. Lehr, Angew. Chem. 88, 540 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 505 (1976); R. Henning, F. Lehr, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 59, 2213 (1976); D. Seebach, R. Henning, F. Lehr, J. Gonnermann, Tetrahedron Lett. 1977, 1161.
- [3] N. Kornblum, Org. React. 12, 101 (1962).
- [4] E. F. Witucki, G. L. Rowley, M. Warner, M. B. Frankel, J. Org. Chem. 37, 152 (1972).
- [5] Vor allem die Addukte (7c) und (7d) mit aromatischen Carbonylverbindungen zerfallen beim Erwärmen oder Aufbewahren in Lösung leicht in die Ausgangskomponenten. Silylierung der Primäraddukt-Alkoholate

mit Chlor(tert-butyl)dimethylsilan liefert die stabileren Silylether, z.B. (7b), OSi(CH₃)₂(t-C₄H₉) statt OH, n_D²⁰=1.4792.

- [6] J. E. McMurry, J. Melton, J. Org. Chem. 38, 4367 (1973); T.-L. Ho, C. M. Wong, Synthesis 1974, 196.
- [7] (9a): 64%, DNP F_p=146–147°C [C. Jutz, Chem. Ber. 91, 1867 (1958); F_p=149–150°C]. – (9b): 55%, DNP F_p=168–169°C. – (10): 60%, ¹H-NMR: δ(CHO)=9.43 (d, 7.5 Hz), δ(Vinyl-H)=6.0 (dd, 15 und 7.5 Hz) und 6.71 (dt, 15 und 7.5 Hz).

γ -Sultene und 1,3-Oxazolidinthione durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Thioketenen-S-oxiden an Azomethine^[**]

Von Ernst Schaumann, Jörn Ehlers und Ulrich Behrens^[*]

Thioketene bilden mit Azomethinen durch [2+2]-Cycloaddition β -Thiolactame^[1]. Für das 1:1-Addukt aus dem Thioketen-S-oxid (1b)^[2a] und dem Azomethin (2a) scheidet die analoge β -Thiolactam-S-oxid-Struktur (3) aus, weil im Gegensatz zu unabhängig synthetisiertem (3)^[2b] im IR-Spektrum eine S-Oxid-Bande fehlt. Die spektroskopischen Daten (Tabelle 1) sind aber in Einklang mit der Struktur eines 1,2,4-Oxathiazolidins (4), also eines Vertreters der noch weitgehend unbekannten^[3] cyclischen Sulfensäureester (Sultene). Danach reagiert (1) hier überraschenderweise als 1,3-Dipol^[4a]. Für andere Thiocarbonyloxide wurde eine 1,3-dipolare Grenzformel zur Beschreibung des Grundzustandes zwar diskutiert^[4b], hat sich jedoch in Reaktionen bisher noch nicht nachweisen lassen.

[*] Prof. Dr. E. Schaumann, Dipl.-Chem. J. Ehlers
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Dr. U. Behrens
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.