

$[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})(\text{N}_2)]^{2+}$, darauf zurückgeführt werden, daß die π^* -Orbitale von CO energetisch über jenen von N_2 liegen.

Eingegangen am 15. November 1978 [Z 169]

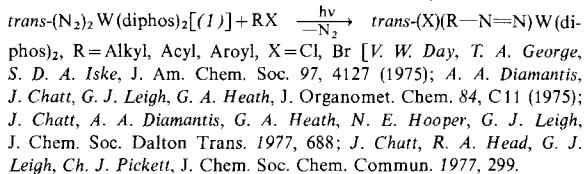
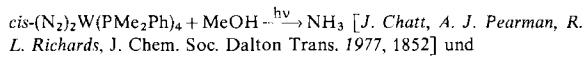
CAS-Registry-Nummern:

(1): 28915-54-0 / (2): 51202-31-4.

[1] C. C. Frazier, H. Kisch, Inorg. Chem. 17, 2736 (1978).

[2] a) I. Fischer, E. Koerner von Gustorf, Naturwissenschaften 62, 63 (1975); b) D. L. DuBois, R. Hoffmann, Nouv. J. Chim. 1, 479 (1977), zit. Lit.; c) A. B. P. Lever, G. A. Ozin, Inorg. Chem. 16, 2012 (1977); d) A. D. Allen, J. R. Stevens, Can. J. Chem. 50, 3093 (1972).

[3] Bisher bekannt sind die Reduktionen:



[4] Wir danken Prof. J. Chatt für eine detaillierte Arbeitsvorschrift.

[5] S. Datta, T. J. McNeese, S. S. Wreford, Inorg. Chem. 16, 2661 (1977).

[6] Bestimmt relativ zu 9,10-Diphenylanthracen [$\phi(77\text{ K})=1$]; siehe G. Heinrich, S. Schoof, H. Güsten, J. Photochem. 3, 315 (1974/75).

[7] a) M. S. Wrighton, H. B. Abrahamson, D. L. Morse, J. Am. Chem. Soc. 88, 4105 (1976); b) M. S. Wrighton, D. L. Morse, J. Organomet. Chem. 97, 405 (1975); c) K. R. Mann, H. B. Gray, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 99, 306 (1977).

[8] Zusammenfassung: G. A. Crosby, Acc. Chem. Res. 8, 231 (1975).

[9] Die Absorptionsspektren von $\text{trans-(N}_2\text{)}_2\text{Mo(diphos)}_2$ und (1) stimmen weitgehend überein; alle Werte gelten für THF als Lösungsmittel. Wir danken Prof. T. A. George für das Absorptionsspektrum des Molybdänkomplexes.

2.2.2.2][1,2,3,4]Cyclophan^{**}

Von Jürgen Kleinschroth und Henning Hopf^{*}

Professor Donald J. Cram zum 60. Geburtstag gewidmet

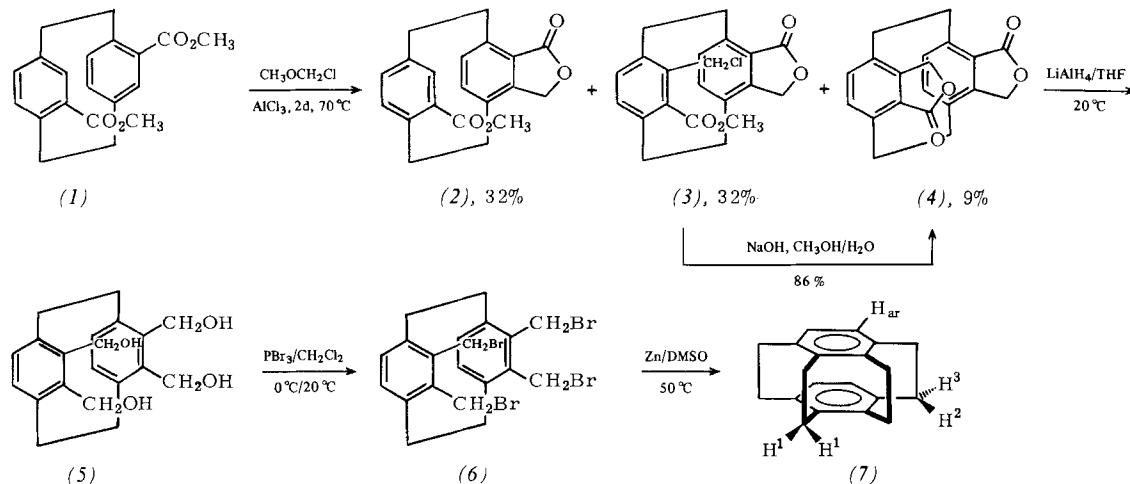
Von den drei möglichen [2.2.2.2]Cyclophanen sind das (1,2,4,5)-^[1a] und das (1,2,3,5)-Isomer^[1b] bekannt. Uns ist jetzt die Synthese des fehlenden (1,2,3,4)-Isomers (7) gelungen, des ersten Phansystems mit vier aufeinanderfolgenden Ethano-brücken^[2]. Mehrfach verklammerte Phane sind von Interesse, weil die ungewöhnlichen Eigenschaften der Stammverbindung [2.2]Paracyclophan – extrem kurzer Abstand zwischen den

(nicht-planaren) Benzolringen und als Folge davon stark ausgeprägte transanulare Wechselwirkungen – in ihnen noch verstärkt sein sollten^[3].

Aus dem *pseudo-ortho*-Diester (1)^[4] erhält man durch Umsetzung mit Chloromethyl-methylether/Aluminiumtrichlorid bei 70°C^[1] das Gemisch der Phthalide (2)–(4) mit den im Reaktionsschema angegebenen Ausbeuten (Trennung durch Säulenchromatographie an Silicagel Merck 60 mit Dichlormethan/Essigester = 96:4)^[5].

Für die weiteren Syntheseschritte ist die Beobachtung, daß (3) beim Kochen mit einer Lösung von Natriumhydroxid in Methanol/Wasser (1:2) zum Bisphthalid (4)^[5] reagiert, von besonderer Bedeutung. Reduktion von (4) mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur ergibt ein Gemisch mehrerer Paracyclophanether und -alkohole, aus dem *syn*-Tetrakis(hydroxymethyl)-[2.2]paracyclophan (5)^[5] mit 54% Ausbeute isoliert werden konnte. Dieser Alkohol unterscheidet sich in seinen spektroskopischen und physikalischen Daten deutlich vom bekannten *anti*-Isomer^[6]. Reaktion von (5) mit Phosphortribromid in Dichlormethan (zunächst 0°C, dann Raumtemperatur) führt zum Tetrabromid (6) (65%)^[5], das durch Enthalogenierung mit aktiviertem Zinkstaub^[7] in Dimethylsulfoxid (5 h, 50°C) den gewünschten Kohlenwasserstoff (7) ergibt (35%).

[2.2.2.2][1,2,3,4]Cyclophan (Prismen aus Pentan, Fp = 265°C, Zers.^[5]) unterscheidet sich im Schwingungsspektrum [(KBr); 3040(w), 2940(s), 2915(s), 2890(m), 1475(s), 805(m), 745(m), 700 cm⁻¹ (w)] und Elektronenspektrum [(Ethanol); $\lambda_{\text{max}} = 200$ ($\epsilon = 91150$), 225 (sh, 14100), 240 (sh, 3950), 283 (370), 297 nm (sh, 280)] nur unwesentlich von seinen Isomeren^[1]. Jedoch erscheint das Signal der aromatischen Protonen H_{ar} mit $\delta = 6.32$ (4H) bei deutlich tieferem Feld als die entsprechenden Signale der isomeren Cyclophane (H_{ar} in beiden Fällen bei $\delta = 5.96$ ^[1]). Vermutlich beruht diese Entschirmung auf nicht-paralleler Anordnung der Benzolringe in (7). Wie Moleküllmodelle zeigen, sind die substituierten Ringkohlenstoffatome in (7) noch stärker aufeinander gepreßt als in [2.2]Paracyclophan. Gleichzeitig wird der Abstand zwischen den Benzolringen auf der nichtverbrückten Seite größer: Damit ragen die Arenprotonen nicht mehr so stark in den Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Rings und absorbieren bei tieferem Feld. Diese Interpretation wird durch das NMR-Spektrum von [2.2.2][1,2,4]Cyclophan^[3, 8] gestützt. Die



[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. J. Kleinschroth
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 10. Mitteilung über Cyclophane. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Ho 534/16), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Van't Hoff-Fonds unterstützt. – 9. Mitteilung: A. F. Mourad, H. Hopf, Tetrahedron Lett., im Druck.

übrigen Protonen von (7) absorbieren bei $\delta = 3.22$ (m, 4H, H^3), 2.90 (s, 8H, H^1) und 2.58 (m, 4H, H^2).

Eingegangen am 14. Februar 1979 [Z 177]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 53957-02-1 / (2): 69631-52-3 / (3): 69631-53-4 / (4): 69631-54-5 / (5): 69684-86-2 / (6): 69684-87-3 / (7): 69631-55-4.

- [1] a) R. Gray, V. Boekelheide, Angew. Chem. 87, 138 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 107 (1975); Derivate dieses Systems siehe H. A. Staab, V. Schwendemann, ibid. 90, 805 (1978) bzw. 17, 756 (1978); b) W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, ibid. 89, 177 (1977) bzw. 16, 191 (1977).
- [2] Gleichzeitig synthetisierten V. Boekelheide et al. (University of Oregon) ein Dimethyllderivat von (7): persönliche Mitteilung, 13. Dez. 1978.
- [3] F. Vögtle, G. Hohner, Top. Curr. Chem. 74, 1 (1978).
- [4] H. Hopf, F. Th. Lenich, Chem. Ber. 107, 1891 (1974); vgl. I. Böhm, H. Herrmann, H. Hopf, K. Menke, ibid. 111, 523 (1978).
- [5] Für die angegebenen Strukturen sprechen IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sowie die Elementaranalyse.
- [6] H. Hopf, Angew. Chem. 84, 471 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 419 (1972); J. Kleinschroth, unveröffentlicht.
- [7] K. Alder, M. Fremery, Tetrahedron 14, 190 (1961).
- [8] E. A. Truesdale, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 95, 5825 (1973); S. Trampe, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber. 110, 371 (1977).

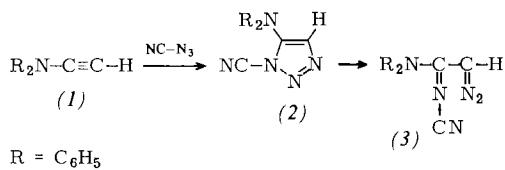
Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung^{**}

Von Bernhard Arnold und Manfred Regitz^{*}

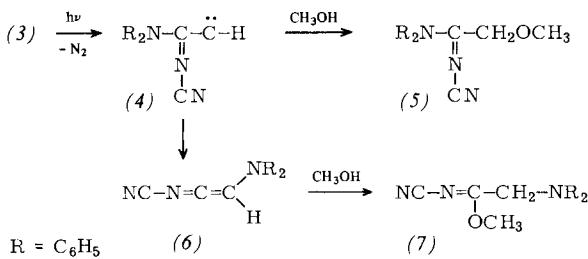
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zu α -Oxocarbenen^[1] ist über α -Iminocarbene wenig bekannt. Sie wurden bisher lediglich durch Pyrolyse oder Photolyse einiger 1H-1,2,3-Triazole erzeugt^[2]. Die Synthese von α -Diazoamidinen (3) durch Diazogruppen-Übertragung mit elektronenarmen Aziden auf Inamine^[3] eröffnet einen Zugang zu Carbenen vom Typ (4).

Aus dem Inamin (1)^[4] und Cyanazid^[5] erhielten wir in wasserfreiem Acetonitril [wahrscheinlich über das Cycloadukt (2)] das α -Diazoamidin (3) in 90% Ausbeute [$F_p=81^\circ\text{C}$; IR (KBr): 2180 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2100 ($\text{C}=\text{N}_2$), 1520 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=5.0$ (1H, CH)].



Bestrahlung von (3) in Methanol (Duran-50-Filter, Philips HPK-125 W) ergibt nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Amidin (5) [Öl, IR (Film): 2180 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.32$ (3H, OCH_3), 4.23 (2H, CH_2)]^[6] und den Imidsäureester (7) [$F_p=72^\circ\text{C}$; IR (KBr): 2210, 2180 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1600 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.85$ (3H, OCH_3), 4.82 (2H, CH_2)] im Verhältnis 1:3.

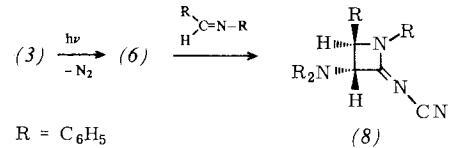


Die Reaktion verzweigt sich auf der Stufe des Carbens (4), wobei die neuartige Iminocarben/Ketenimin-Umlagerung (4)→(6), der die Methanoladdition an das Heterocumulen zu (7) folgt, über die Insertionsreaktion (4)→(5) dominiert.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. B. Arnold
Fachbereich Chemie der Universität
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] 20. Mitteilung der Reihe „Carbene“. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: H. Heydt, M. Regitz, J. Chem. Res. (S) 1978, 326; ibid. (M) 1978, 4248.

Da man bisher weder Aminoketenimine wie (6) noch Cycloaddukte dieser Heterocumulene mit Azomethinen kannte, haben wir das photochemisch in Benzol erzeugte (6) auch mit Benzylidenanilin abgefangen; hierbei entstand das β -Lactamimid (8) in 46% Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform [$F_p=211^\circ\text{C}$; IR (KBr): 2180 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=5.24$, 5.45 (jeweils d, $^3J_{\text{H,H}}=2.0$ Hz)].



Die Größe der H,H-Kopplungskonstante spricht für die *trans*-Anordnung der Wasserstoffatome; bei *cis*-Anordnung würde man $J=5$ –6 Hz erwarten^[7]. Die massenspektrometrische Fragmentierung von (8) erfolgt hauptsächlich im Sinne der beiden denkbaren [2+2]-Cycloreversionen, wobei die Umkehrung der Bildungsreaktion überwiegt^[8].

Eingegangen am 8. Januar 1979 [Z 183]

- [1] Übersicht: H. Meier, K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975).
- [2] Übersicht: C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, 173 (1976).
- [3] M. Regitz: Diazoalkane, Thieme, Stuttgart 1977, S. 216ff.
- [4] J. Ficini, C. Barbara, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 2787.
- [5] F. D. Marsh, J. Org. Chem. 37, 2966 (1972).
- [6] (5) entsteht als einziges Produkt bei der sauren Zersetzung von (3) (Perchlorsäure/Methanol); unter solchen Bedingungen werden Umlagerungen gewöhnlich unterdrückt.
- [7] Siehe hierzu die Verhältnisse am β -Lactamring: K. D. Barrow, T. M. Spotswood, Tetrahedron Lett. 1965, 3325.
- [8] Fragmentierungen von β -Lactamen: M. B. Jackson, T. M. Spotswood, J. H. Bowie, Org. Mass Spectrom. 1968, 857.

Gezielte Synthese von Acylorthoestern^[1]

Von Günter Wulff, Ulrich Schröder und Wolfram Schmidt^{*}
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Glykosidsynthese nach Koenigs-Knorr erhält man aus Alkoholen und peracetylierten 1-Halogenzuckern neben dem 1,2-*trans*-Glykosid [z.B. (7)] viele unerwünschte Produkte, wovon 1-Hydroxyzucker, z.B. (9), meist die Hauptmenge ausmachen^[2–4]. Die Bildung dieser Hydroxyzucker wurde auf die Reaktion des bei der Kondensation entstandenen oder eingeschleppten Wassers mit der Halogenose zurückgeführt^[3], doch ist dies als alleiniger Weg zweifelhaft, da Trockenmittel diese Nebenreaktion nicht wesentlich unterdrücken können.

Zur Untersuchung des Bildungsweges der 1-Hydroxyzucker setzten wir die Halogenose (1) mit Cholesterin (als Alkoholkomponente) in Gegenwart von Silberpropionat als Säureacceptor um, da bei dessen Reaktion im Gegensatz zu Ag_2O , Ag_2CO_3 oder Silbersalzen von Hydroxycarbonsäuren kein Wasser entstehen kann. Trotzdem erhielten wir in Diethylether neben dem erwarteten 1-Acyliker (5a) und dem β -Glykosid (7c) bei üblicher Aufarbeitung etwa 40% Monohydroxyzucker. Bei der gleichen Reaktion wurden auch bei Abwesenheit von Cholesterin neben (5a) Hydroxyzucker gefunden. Es lag daher nahe anzunehmen, daß die Hydroxyzucker aus einer reaktiven Zwischenstufe bei der Aufarbeitung entstehen. Die direkte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung wasserfreier Reaktionsansätze ergab Anhaltspunkte für das Vorliegen des

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. U. Schröder, Dr. W. Schmidt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1