

Tabelle 1. Synthese des Epoxids (11), des (*R*)-Äpfelsäuremethylesters [vgl. (9)] und des (*S*)-4-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxans (1,3-Butandiol-acetal) [vgl. (10)] aus (*R,R*)-Weinsäureestern.

	Verbindung	Reagens zur Umwandlung in die links darunterstehende Verbindung	Ausb.
	(<i>R,R</i>)-Weinsäuremethyl- oder -ethylester 2,3-Di-O-(1-methoxyethyl)weinsäureethylester $R^1 = R^4 = H, R^2 = R^3 = CH(OCH_3)CH_3$ $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = CH(OCH_3)CH_3, R^4 = H$ $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = CH(OCH_3)CH_3, R^4 = Tos$ $R^1 = CH_2Ph, R^2 = R^3 = H, R^4 = Tos$ (11)	$CH_2=CH-OCH_3/H^\ominus$ LiAlH ₄ /Et ₂ O NaH/PhCH ₂ Br [a] TosCl/Pyridin/CH ₂ Cl ₂ [b] $H_2O/H^\ominus/Aceton$ [c] KOH/CH ₃ OH/H ₂ O [d]	(98%) (92%) (84%) ↓ (59%)
	$R^1 = H, X = OH, Y = H$ [(<i>R,R</i>)-Weinsäure-methylester] $R^1 = OCOCH_3, X = OH, Y = H$ $R^1 = OCOCH_3, X = H, Y = Cl$ $R^1 = OCOCH_3, X = Y = H$ $R^1 = X = Y = H$ [(<i>R</i>)-Äpfelsäure-methylester] [e] $R^1 = CH(OC2H5)CH3}, X = Y = H$ CH_2OH statt COOCH ₃ , $R^1 = CH(OC2H5)CH3}, X = Y = H$ CH_2OH statt COOCH ₃ , $R^1 = X = Y = H$	CH ₃ COCl SOCl ₂ /Pyridin HSnBu ₃ /C ₆ H ₅ CH ₃ CH ₃ OH/H [⊖] CH ₂ =CH-OC ₂ H ₅ /H [⊖] LiAlH ₄ /Et ₂ O $H^\ominus/CH_3OH/H_2O$ PhCHO/H [⊖]	(61%) (79%) (94%) (97%) (99%) (96%) (70%) (91%)
	X = OH X = OTos X = H [f]	TosCl/Pyridin LiHBET ₃ /THF	(56%) (95%)

[a] Abtrennung von dibenziliertem Produkt durch Destillation im Kugelrohr ($K_p = 145^\circ\text{C}/0.005$ Torr). [b] Vor der Aufarbeitung muß überschüssiges TosCl durch tropfenweise Zugabe von Wasser hydrolysiert werden. [c] Die Hydrolyse muß in homogener Lösung durchgeführt werden, da sich sonst sehr schwer hydrolysierbare cyclische Acetaldehydacetale bilden. [d] Destillation von (11) aus dem Rohprodukt ist ohne Zersetzung nur möglich, wenn es keine Tosylate enthält ('H-NMR-Kontrolle). Tosylate können chromatographisch (Silicagel, Ether) entfernt werden. [e] Die Korrelation von Weinsäure mit Äpfelsäure beschrieb Freudenberg bereits 1922 [6]. Umwandlung [7] von Äpfelsäure-methylester in 1-Brom-3,4-epoxy-butanol und Verwendung für Vermiculinsynthese siehe [8]. [f] Verwendung des zugrundeliegenden Diols für Pyrenophorinsynthesen siehe [8, 9].

lyxose; aus dem Spiegelbild von (12b) würde entsprechend ein Thioacetal der 2-Desoxy-L-ribose entstehen.

Einige charakteristische Daten der Verbindungen (11), (12), (14)–(17) sind in Tabelle 2 enthalten. Abgesehen von der durch die Methoxyethyl-Schutzgruppen in (13), (16a) und (17) verursachten Diastereomerie sind die Verbindungen laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren diastereomeren- und damit im vorliegenden Fall auch enantiomerenrein; (11) und (14) haben wir in beiden enantiomeren Formen hergestellt.

Tabelle 2. Charakteristische physikalische Daten der aus (*R,R*)-Weinsäure erhaltenen Verbindungen (11), (12), (14)–(17). ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR- und MS-Daten sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar.

Verb.	Kp, Fp, spez. Drehung (ca. 1, CHCl ₃)	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte, Kopplungen [Hz]
(11)	130 °C/0.01 Torr $[\alpha]_D^{25} = +13.5^\circ$ $[\alpha]_D^{25} = -12.5^\circ$ [aus (<i>S,S</i>)-Weinsäure]	4.55 (s, CH ₂ Ph), 3.08 (q, $J = 4, 3\text{-H}$), 2.4 (d, $J = 6, OH$ [a])
(12a)	72–73 °C, $[\alpha]_D^{25} = +2.8^\circ$	5.16 (q, $J = 5, 2\text{-H}$), 2.82 (m, 2–4-H)
(12b)	$[\alpha]_D = -10.5^\circ$	4.55 (s, CH ₂ Ph), 2.9–3.15 (m, 3-H), 2.34 (d, $J = 4, OH$ [a])
(14)	75 °C/0.05 Torr $[\alpha]_D^{25} = +17.7^\circ$	4.4 und 4.3 (AB, $J = 12, CH_2Ph$), 2.66 (q × d, $J_q = 5.5, J_d = 4, 3\text{-H}$) [b]
(15)	75 °C/0.05 Torr $[\alpha]_D^{25} = -14.0^\circ$	4.4 und 4.33 (AB, $J = 11, CH_2Ph$), 2.54 (q × d, $J_q = 5.5, J_d = 2, 3\text{-H}$) [b]
(16b)	53–54 °C $[\alpha]_D^{25} = -18.4^\circ$	4.54 (s, CH ₂ Ph), 3.1–3.4 (m, 2 OH [a]), 1.25 (s, N(CH ₃) ₂)
(17a)		4.51 (s, CH ₂ Ph), 2.6 (d, $J = 7, OH$ [a])
(17b)		4.52 (s, CH ₂ Ph), 3.3 und 3.28 (je 1 s, OCH ₃) (Diastereomerenverhältnis 1:1); 3.15 (d, $J = 4$) und 3.06 (d, $J = 5, OH$ [a]), 1.65 (s, 3–6-H)

[a] Mit D₂O austauschbar. [b] Zusätzlich wurden 360 MHz-¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ und in C₆D₆ aufgenommen.

Die enantiomeren Weinsäuren^[5] werden durch die hier beschriebenen Reagentien zu einer vielseitigen Chiralitätsquelle. Im Gegensatz zu den bisher meist verwendeten Kohlenhydraten (siehe in^[8] zitierte Literatur) hat die wohlfeile Weinsäure^[5] nur zwei Arten (C₂-Achse!) funktioneller Gruppen, deren Zahl man auf einfache Weise gezielt verdoppeln

kann [siehe (1), (2)]; außerdem läßt sich eine C₄-Einheit mit weniger Aufwand in eine größere Zahl von Zielmolekülen einbauen als ein C₆-Baustein.

Eingegangen am 21. August 1979 [Z 351 b]

- [1] O. Mitsunobu et al., Tetrahedron Lett. 1976, 2455; H. Leibner, E. Zbiral, Helv. Chim. Acta 59, 2100 (1976); 60, 417 (1977).
- [2] E. J. Corey et al., J. Am. Chem. Soc. 100, 4618 (1978); G. Shtacher, R. Rubenstein, J. Med. Chem. 21, 678 (1978).
- [3] Vgl. J. A. Musich, H. Rappoport, J. Am. Chem. Soc. 100, 4865 (1978).
- [4] W. Keller-Schierlein, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 30, 313 (1973).
- [5] Bei Abnahme von 100 kg sind die natürliche (*R,R*)- und die nicht natürliche (*S,S*)-Weinsäure zu sFr. 5.— bzw. sFr. 170.— pro kg. erhältlich. Wir danken der Chemischen Fabrik Uetikon (CH-8707 Uetikon) für großzügige Hochschullieferungen von Weinsäuredimethylester. Die Zucker sind meist nur in einer enantiomeren Form zugänglich und mit wenigen Ausnahmen sehr teuer.
- [6] K. Freudenberg, F. Brauns, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55, 1339 (1922).
- [7] B. Seuring, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 60, 1175 (1977); D. Seebach, H. O. Kalinowski, Nachr. Chem. Tech. 24, 415 (1976).
- [8] B. Seuring, D. Seebach, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 2044; D. Seebach, B. Seuring, H.-O. Kalinowski, W. Lubosch, B. Renger, Angew. Chem. 89, 270 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 264 (1977).
- [9] H. Gerlach, K. Oertle, A. Thalmann, Helv. Chim. Acta 60, 2860 (1977); 59, 755 (1976).

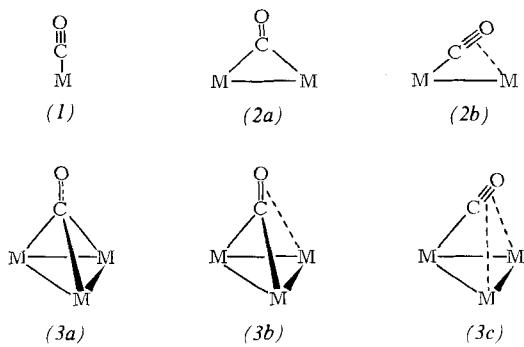
Die μ_3 -(η^3 C_n η^2 O)-Brücke, ein neuartiger Koordinationstyp in der Strukturchemie von Carbonylmethallverbindungen^[1]

Von Wolfgang A. Herrmann, Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer und Helmut Biersack^{[*}

Seit Hock und Mills 1961 erstmals dem später von Cotton interpretierten Phänomen der „semibriddging“ Carbonyl-Liganden begegneten^[2,3], ist die Strukturchemie der Carbonylmethallverbindungen um eine Herausforderung reicher ge-

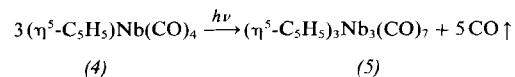
[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, H. Biersack
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

worden. Neben den bis dahin ausschließlich dokumentierten „klassischen“ Koordinationsarten (1), (2a) und (3a) konnten darüber hinaus in jüngster Zeit die quasiverbrückenden CO-Liganden (2b)^[3,4] und (3b)^[5] nachgewiesen werden, in denen das π -System des Carbonyl-Bausteins mit einem weiteren Metallzentrum in bindende Wechselwirkung tritt. Gerade diesen, nachweislich chemisch reversiblen Komplexierungstypen [z. B. (2b) \rightarrow (1)] schreibt man heute eine Schlüssel-funktion bei oberflächen- und möglicherweise auch homogen-katalysierten Carbonylierungsprozessen zu^[6]. Auch auf die Kinetik der CO-Substitution^[7] sowie die Moleküldynamik der Carbonyl-Cluster^[3] hat der Koordinationsmodus entscheidenden Einfluß.



Bei ersten Versuchen zur Photochemie des nach einem neuen Syntheseverfahren im großen Maßstab zugänglichen Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (4)^[1] konnten wir jetzt nicht nur die erste Carbonylniob-Clusterverbindung (5) herstellen, sondern auch den bisher noch unbekannten Strukturtyp (3c) nachweisen, bei dem ein terminaler CO-Ligand über seine beiden orthogonalen π -Systeme an zwei weitere Metallzentren koordiniert und der somit als neuartige Variante des klassischen Bindungstyps (1) aufzufassen ist.

Im Gegensatz zur Photolyse des Halbsandwich-Komplexes (η^2 -C₅H₅)V(CO)₄, die zur zweikernigen Spezies (η^5 -C₅H₅)₂V₂(CO)₅ führt^[8], erhält man bei Einwirkung von Sonnenlicht auf *n*-Hexan-Lösungen der homologen Niob-Verbindung (4) unter CO-Eliminierung in hohen Ausbeuten unmittelbar ein kristallines, nicht sublimierbares, kurzzeitig luftbeständiges und thermisch bis ca. 100 °C stabiles Produkt (5), das anhand der vollständigen Elementaranalyse und des FD-Massenspektrums (*m/e* = 670; aus Aceton) als Dreikern-cluster (η^5 -C₅H₅)₃Nb₃(CO)₇ identifiziert wurde.



Da die ¹H- und ¹³C-NMR- sowie IR-Daten^[9] keine eindeutige Strukturzuordnung ermöglichen, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[10], wonach die Geometrie von (5) folgende Charakteristika aufweist (vgl. Tabelle 1):

1. Das grundlegende Strukturmerkmal ist ein nahezu gleichseitiges Nb₃-Dreieck, das durch Aggregation der photochemisch erzeugten (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)_x-Fragmente (x = 2, 3) zustandekommt. Bezogen auf die Cluster-Dreiecksfläche sind die zentral gebundenen Cyclopentadienyl-Ringe nach der Seite der quasiverbrückenden Gruppe C(33) ... O(33) gekippt. Die sechs ausschließlich endständigen CO-Liganden sind in gewohnter Weise koordiniert.

2. Überraschend hingegen ist die Strukturchemie der siebten CO-Gruppe: Sie ist zwar an das Metallzentrum Nb(3) terminal gebunden und repräsentiert somit eine nahezu lineare Carbonylmethalfunktion [Nb(3)-C(33)-O(33)]:

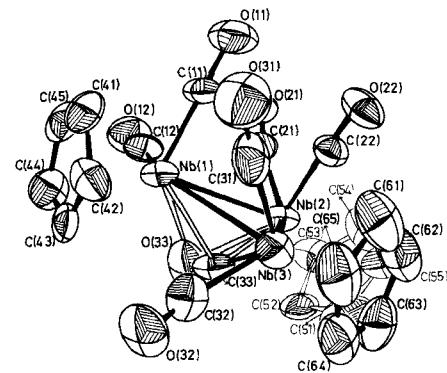


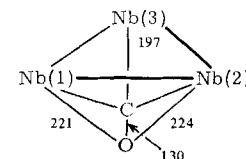
Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (η^5 -C₅H₅)₃Nb₃(CO)₇ (5). Die thermischen Schwingellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

170°]. Ihr Kontakt zu den beiden Metallatomen Nb(1) und Nb(2) ist jedoch so eng, daß ohne Zweifel eine bindende Wechselwirkung besteht! Die zugehörigen Abstände Nb(1)-O(33), Nb(2)-O(33), Nb(1)-C(33) sowie Nb(2)-C(33) sind zwar um 24–30 pm größer als der für die im klassischen Sinn terminale Koordination verantwortliche Nb(3)-C(33)-Abstand von 197 pm, überschreiten aber die Summen der Kovalenzradien nach Pauling nur geringfügig. Für „semibridging“ Systeme des Typs (2b) und (3b) hat man bisher M-CO-Abstände von 230–250 pm gefunden (M = V, Mo, Rh, etc.), während die M-CO-Abstände Werte um 190 pm haben^[3, 5, 7].

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter von (5).

Bindungslängen [pm]		Winkel [°]			
Nb(1)	Nb(2)	304.4(2)	Nb(1)	Nb(2)	64.43(5)
Nb(1)	Nb(3)	332.0(2)	Nb(2)	Nb(1)	59.79(5)
Nb(2)	Nb(3)	318.1(2)	Nb(1)	Nb(3)	55.79(4)
Nb(1)	C(11)	203.6(19)	Nb(1)	C(33)	85.04(48)
Nb(2)	C(22)	205.6(15)	Nb(1)	O(33)	86.32(31)
Nb(3)	C(32)	211.7(23)	Nb(3)	C(33)	169.6(1.1)
Nb(3)	C(33)	196.6(12)			
Nb(1)	C(33)	227.8(14)			
Nb(2)	C(33)	222.6(18)			
Nb(1)	O(33)	221.2(10)			
Nb(2)	O(33)	223.8(10)			
C(11)	O(11)	116.9(23)			
C(22)	O(22)	114.2(20)			
C(32)	O(32)	108.2(29)			
C(33)	O(33)	130.3(14)			

3. Als Konsequenz dieser zusätzlichen, zweifachen Brückenfunktion übertrifft die C(33)-O(33)-Distanz (130 pm) die Abstände in den übrigen CO-Gruppen um 13–22 pm. Damit geht eine drastische Erniedrigung der Carbonyl-Bindungsordnung einher: Eine scharfe, extrem langwellig verschobene Bande bei 1330 cm⁻¹ in den IR-Festkörperperspektralen ist nach ¹³CO- und C¹⁸O-Markierung (30 bzw. 10% Anreicherung) der entsprechenden νCO-Frequenz zuzuordnen. Mit den Erfordernissen des synergetischen Bindungsmechanismus für CO-Liganden in Einklang, findet man die Nb(3)-C(33)-Bindungslänge im Vergleich zu den „normalen“ Niob-Carbonyl-Abständen signifikant verkürzt.



Diese ungewöhnliche Molekülsstruktur wird verständlich, wenn man die Elektronenbilanz der (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)_x-

Bausteine ($x = 2, 3$) unter Berücksichtigung der Metall-Metall-Bindungen betrachtet: Während Nb(3) eine 18-Elektronenkonfiguration besitzt und somit keines weiteren Koordinationspartners bedarf, sind die beiden ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Nb}(\text{CO})_2$ -Fragmente [Nb(1) bzw. Nb(2)] als 16-Elektronen-Spezies koordinativ ungesättigt. Hier bietet sich nun die sterisch verfügbare Nb(3)-CO-Gruppe an und verhilft als zweifache Donor-Brücke diesen Elektronenmangelzentren zur Absättigung. In dieser Funktion sehen wir die molekulare Ursache der Ligand-Verbrückung in (5). Der Befund, daß die Winkel Nb(1)-C(33)-Nb(2) sowie Nb(1)-O(33)-Nb(2) ca. 90° betragen, ist kein Zufall und ein Hinweis darauf, daß der CO-Ligand über seine beiden orthogonalen π -Systeme mit Nb(1) und Nb(2) in gleichstarke Wechselwirkung tritt, insgesamt also formal als 6-Elektronendonator fungiert.

Arbeitsvorschrift^[11]:

Eine Lösung von 2.70 g (10 mmol) (4)^[1] in 250 ml *n*-Hexan wird in einem thermostatisierbaren Schlenk-Rohr (DURAN; Hg-Überdruckventil) bei $+18^\circ\text{C}$ mit Sonnenlicht bestrahlt (Kühlsole CH₃OH, HAAKE KT 33) – je nach Lichtintensität zwischen 15 und 80 h. Unter langsamer CO-Entwicklung scheiden sich tiefschwarze, metallisch glänzende Nadeln ab, die gelegentlich von der Gefäßwand entfernt werden müssen. (Bei der Photolyse in herkömmlichen Tauchlampenapparaturen unter Verwendung einer Hg-Hochdrucklampe – z. B. TQ 150, Original Hanau – haben wir keine kristallinen Produkte erhalten.) Die Kristalle werden mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.45–1.83 g (65–82%); Zers. > ca. 100°C unter teilweiser Bildung von (4); mäßig löslich in Diethylether, sehr gut löslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran (braune, luftempfindliche Lösungen).

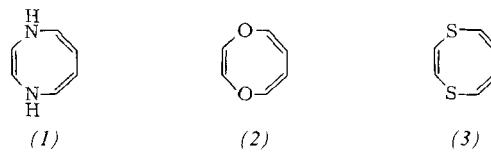
Eingegangen am 19. Juli,
in geänderter Fassung am 1. August 1979 [Z 354]

- [1] Metalcarbonyl-Synthesen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. A. Herrmann, H. Biersack, Chem. Ber., im Druck.
- [2] A. A. Hock, O. S. Mills, Acta Crystallogr. 14, 139 (1961).
- [3] F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 21, 1 (1976) und zit. Lit.; F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. Kruczynski, J. Am. Chem. Soc. 95, 951 (1973); F. A. Cotton, J. M. Troup, ibid. 96, 1233 (1974); F. A. Cotton, L. Kruczynski, B. A. Frenz, J. Organometal. Chem. 160, 93 (1978).
- [4] R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 100, 5034 (1978) und zit. Lit.; K. S. Wong, W. R. Scheidt, J. A. Labinger, Inorg. Chem. 18, 1709 (1979); M. P. Brown, A. N. Keith, Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, Inorg. Chim. Acta 34, L 223 (1979).
- [5] W. D. Jones, M. A. White, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 100, 6770 (1978).
- [6] E. L. Muettertes, Science 196, 839 (1977); Pure Appl. Chem. 50, 941 (1978).
- [7] L. N. Lewis, K. G. Caulton, Inorg. Chem., im Druck; J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, ibid., im Druck, zit. Lit.
- [8] W. A. Herrmann, J. Plank, Chem. Ber. 112, 392 (1979).
- [9] ¹H-NMR ([D₆]-Aceton, +33 °C, TMS int.): $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 1.34, 1.48$, Int. 1:2. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, +32 °C, TMS int., 20% ¹³CO-Anreicherung): $\delta_{\text{C}_5\text{H}_5} = 95.26, 94.40$; $\delta_{\text{CO}} \approx 247$ (breit). – IR: 1993 w, 1973 vs, 1952 w, 1934 m, 1907 s [νCO ; Cyclohexan]; 1982 s-vs, 1961 vs, 1947 vs, 1915 vs, 1885 s, 1850 s-vs, 1838 s, 1330 w-n [νCO ; KBr].
- [10] Verbindung (5) kristallisiert bei der Synthese aus *n*-Hexan in der Raumgruppe C_{2h}-P2/c mit $a = 1717.0(8)$, $b = 775.2(4)$, $c = 1876.0(8)$ pm, $\beta = 117.57(3)^\circ$, $Z = 4$. 3253 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) gemessen (Mo_K-Strahlung, $4.36^\circ \leq 2\theta \leq 57.94^\circ$) und in der üblichen Weise korrigiert. $R_F = 8.4\%$. – Präparative, spektroskopische und röntgenographische Details: M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, W. A. Herrmann, H. Biersack, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [11] N₂-Schutz und wasserfreie Lösungsmittel.

1,4-Dihydro-1,4-diazocin und *N,N'*-Disubstitutionsprodukte – eine rationelle Synthese

Von Hans-Josef Altenbach, Hartmut Stegelmeier, Monika Wilhelm, Burkhard Voss, Johann Lex und Emanuel Vogel^[1]

1,4-Dihydro-1,4-diazocin (1) und die 1,4-Diheterocine (2) und (3) – mit dem Cyclooctatetraen-Dianion isoelektronische achtgliedrige Heterocyclen – interessieren als potentielle 10 π -Aromaten unter theoretischen^[11] sowie synthetischen Aspekten. Zur Herstellung von (1)–(3) und Derivaten bietet sich die intramolekulare Retro-Diels-Alder-Reaktion von *syn*-Benzoldiiminen^[2], -dioxiden^[3] bzw. -bisepisulfiden^[4] an. Tatsächlich konnten auf diesem Wege das 1,4-Dioxocin (2), das sich als eine olefinische Verbindung erwies^[3a, b], sowie einige *N,N'*-Derivate von (1), darunter die als Aromat formulierte Dimethylverbindung (12)^[2], erhalten werden.



Eine rationelle Synthese der Stammverbindung (1), ihres Dikaliumsalzes (10) sowie einiger ihrer *N,N'*-Derivate mit dem Bismethansulfonat (8) von *syn*-Benzoldiimin als Zwischenstufe wird hier beschrieben^[5].

syn-Benzoldioxid (4)^[3b, c] erfährt bei der Umsetzung mit Natriumazid in Methanol in Gegenwart von Magnesiumchlorid die erwartete regioselektive Öffnung der beiden Oxiranringe unter Bildung des Diazids (5) [Fp = 59–60 °C (Ether/Pentan), Ausb. 79%]^[6]. Die Umwandlung von (5) in (6), die mit üblichen Reduktionsmitteln nicht gelang, konnte mit Triphenylphosphan in ammoniakalischem Methanol/Pyridin^[7] bewirkt werden. Das in organischen Solventien schwerlösliche (6) wurde als Rohprodukt mit Methansulfonylchlorid in Pyridin weiter zum Tetrakis(methansulfonat) (7) umgesetzt. Durch Chromatographie an Silicagel (Aceton) isoliertes (7) [Fp = 218–219 °C (Zers.) (Methanol), Ausb. 40% bezogen auf (5)] reagiert mit 3proz. methanolischem Kaliumhydroxid unter zweifachem Aziridin-Ringschluß zu (8) [Fp = 157 °C (Dichlormethan/Ether), Ausb. 83%], das sich beim Erhitzen in Aceton (2 h) vollständig in das valenzisomere Bismethansulfonat (9) umlagert [Fp = 157 °C (Dichlormethan), Ausb. 94%]. Die Reaktion von (9) mit Kalium in flüssigem Ammoniak führte unter reduktiver Eliminierung der Mesylgruppen zu einem schwerlöslichen, salzartigen Produkt, bei dem es sich nach den NMR-Spektren um das Dikaliumsalz (10) von (1) handelt^[8]. (10) lieferte mit Methanol in 74% Ausbeute [bezogen auf (9)] die Stammverbindung (1) [mit Kalium in flüssigem Ammoniak wieder in (10) rückwandelbar], während es mit Elektrophilen wie Chlortrimethylsilan, Methyliodid und Chlorameisensäure-methylester ebenfalls glatt die entsprechenden *N,N'*-disubstituierten 1,4-Dihydro-1,4-diazocene ergab [(11): Fp = 113 °C (Pentan), Ausb. 70%; (12)^[2]: farblose Flüssigkeit, Kurzwegdestillation bei 60 °C/1 Torr, Ausb. 75%; (13)^[2]: Fp = 80 °C (Ethanol), Ausb. 73%].

(1) ist in Lösung sehr sauerstoffempfindlich und wird deshalb am besten durch Sublimation (60 °C/1 Torr) gereinigt: farblose Kristalle, Fp = 196–198 °C (in evakuiert Kapillare; Erhitzen an der Luft führt zur Zersetzung in weitem Temperaturbereich). Interessanterweise zeigt (1) weder säure- noch

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach, Dipl.-Chem. H. Stegelmeier, Dipl.-Chem. M. Wilhelm, cand. chem. B. Voss, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41