

beiden C-Atome als C₁-Einheiten (diese können durch ein S-Atom miteinander verknüpft sein^[4]) durch Carbonylolefinierung unter Bildung einer Polyenverbindung mit (4n+2) π -Elektronen, 2) Ringschluß der Polyenverbindung durch einen thermisch erlaubten und durch die Molekülgeometrie begünstigten disrotatorischen (4n+2) π -elektrocyclischen Prozeß zu einem Dihydroannulen und 3) Erzeugung des Anulens durch β -Eliminierung eines bei der Olefinierung eingeführten Hilfssubstituenten oder durch (in situ) Dehydrierung. Die Attraktivität dieses Schemas liegt in der Variationsbreite des eröffnenden Olefinierungsschritts sowie, methodisch gesehen, in der synthetischen Nutzung von bisher nur wenig bekannten elektrocyclischen Prozessen mit (4n+2) π -Elektronen (n>1)^[3]. Zur Gewinnung von überbrückten [4n+3]Annulenylium-Ionen, [4n+3]Annulenen, Aza[4n+2]annulenen etc. erscheint es nützlich, sich an der Chemie des Synthons Phthalodialdehyd zu orientieren.

Ein eingegangen am 11. September 1978
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 355]

- [1] E. Vogel in: Aromaticity. Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 21, S. 113 (1967).
- [2] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).
- [3] E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.
- [4] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, Angew. Chem. 87, 591 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 564 (1975).
- [5] Acylierungen von Cycloheptatrien zu 1-Acylcycloheptatrienen beschrieben J. A. Blair und C. J. Tate, J. Chem. Soc. C 1971, 1592; siehe auch T. Asao, S. Kuroda, K. Kato, Chem. Lett. 1978, 41.
- [6] R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 46, 2893 (1963). Die Ausbeute an (7) läßt sich auf 47% (bezogen auf 1-Acetyl-cycloheptatrien) steigern, wenn (6) nicht isoliert wird.
- [7] Nach gaschromatographischer Analyse an einer Siliconsäule OV 17 (1.5 m; 200–270 °C).
- [8] K. P. C. Vollhardt, Synthesis 1975, 765.
- [9] Die Chromatographie dient zur Abtrennung des Olefinierungsprodukts (ca. 10%) aus (1) und dem Phosphonatcarbanion [(C₂H₅O)₂PO-CH-COOCH₃]⁰, das bei der Umsetzung von (8) mit Natriumhydrid in einer zur Bisphosphonatdicarbanion-Bildung konkurrierenden Retro-Michael-Addition des Monocarbanions von (8) entsteht.
- [10] T. Pilati, M. Simonetta, Acta Crystallogr. B 33, 851 (1977).
- [11] (4a) kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, mit $a=9.470(2)$, $b=13.474(2)$, $c=13.402(3)$ Å; $\rho_{\text{ber}}=1.322$ g/cm³ für Z=4, $\rho_{\text{exp}}=1.326$ g/cm³. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Ein-kristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf Nonius (Mo_K-Strahlung, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$). Am Ende der Verfeinerung (alle H-Atome einbezogen) betrug der konventionelle R-Wert 0.043 für 1027 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$.
- [12] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 956 (1978).
- [13] Hinweise für das Auftreten disrotatorischer 18 π -elektrocyclischer Prozesse in der Porphyrin-Reihe finden sich bei A. W. Johnson, Pure Appl. Chem. 28, 195 (1971).

Strukturuntersuchungen an (η^{12} -[3.3]Paracyclophan)chrom(0) und seinem Kation in (η^{12} -[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodid^[**]

Von Reinhard Benn, Norman E. Blank, Matthias W. Haenel,
Jochen Klein, Ali R. Koray, Klaus Weidenhammer und
Manfred L. Ziegler^[†]

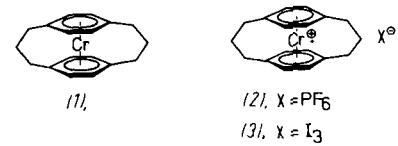
(η^{12} -[3.3]Paracyclophan)chrom(0) (1) wurde durch Cokondensation von [3.3]Paracyclophan und Chrom im Metallver-

[†] Priv.-Doz. Dr. M. W. Haenel [+], Dr. R. Benn, J. Klein, Dipl.-Chem. N. E. Blank
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr
Prof. Dr. M. L. Ziegler [+], Dipl.-Chem. A. R. Koray, Dr. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[+] Korrespondenzautoren.

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

dampfer erhalten^[1]. Wir berichten hier über Strukturuntersuchungen an (1) durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie und über die Röntgen-Strukturanalyse des (η^{12} -[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodids (3).

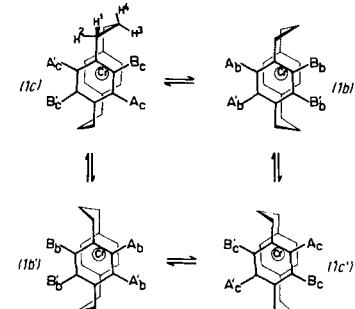


Nach dem ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, ca. 1proz. Lösung in [D₈]Toluol) bei -70°C liegt (1) in der Sessel- (1c) und Boot-Konformation (1b) im Verhältnis 1:1 vor. Dementsprechend findet man für die zu hohem Feld verschobenen Phenylenprotonensignale des Liganden [3.3]Paracyclophan zwischen $\delta=3.6$ und 4.0 zwei AA'BB' oder bei Vernachlässigung der Fernkopplungen (⁴J_{HH} und ⁵J_{HH} ≤ 1.5 Hz) zwei AB-Systeme (vgl. Tabelle 1 und Abb. 1). Die Zuord-

Tabelle 1. Chemische Verschiebung (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von (1b) (Boot) und (1c) (Sessel) [270 MHz, [D₈]Toluol, -70°C , Standard: Lösungsmittel ($\delta=2.03$)].

	(1b)	(1c)
H ^A	3.79	3.92
H ^B	3.77	3.66
³ J _{AB}	—	5
⁴ J _{AB}	≤ 1.5	—
H ¹ (e)	2.63 (dt, ² J=13 Hz, ³ J \approx 3 Hz)	—
H ² (a)	≈ 1.2 (m)	—
H ³ , H ⁴	≈ 2.0 (m)	—

nung zu (1c) und (1b) gelingt aufgrund der Kopplungskonstanten J_{AB} ^[2]. Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen von Sessel und Boot werden offensichtlich nicht aufgelöst: Die Absorption bei $\delta=2.63$ (8 H) ordnen wir den „äquatorialen“ Benzylprotonen H¹ von Sessel und Boot zu^[3], für die „axialen“ Benzylprotonen H² und die nichtbenzylischen Methylenprotonen H³/H⁴ werden jeweils Multipletts um $\delta\approx 1.2$ (8 H) und $\delta\approx 2.0$ (16 H) beobachtet (Tabelle 1, Schema 1). Bei höheren Temperaturen entarten die beiden AB-Systeme zu einem Singulett bei $\delta=3.76$ (8 H, 60°C); die chemischen Verschiebungen hängen zwischen -90 und -30°C linear von der Temperatur ab (Abb. 1). Entsprechend koaleszieren die Signale von H¹ und H² und fallen bei 60°C mit dem Signal von H³/H⁴ bei $\delta=1.93$ (Halbwertsbreite = 5.4 Hz, 12H) zusammen. Eine Linienformanalyse^[4], bei der das dynamische Verhalten der Phenylenprotonen mit vier austauschenden AB-Systemen unter Vernachlässigung direkter Sessel-Sessel- und Boot-Boot-Umlagerungen (Schema 1) zugrundegelegt wurde, ergab für den Umlappprozeß zwischen Sessel (1c) und Boot (1b) die Aktivierungsparameter $E_a=11.68\pm 0.22$ (48.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol), $\Delta H^\ddagger=11.20\pm 0.22$ (46.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol) und



Schema 1

lenprotonen von Sessel und Boot werden offensichtlich nicht aufgelöst: Die Absorption bei $\delta=2.63$ (8 H) ordnen wir den „äquatorialen“ Benzylprotonen H¹ von Sessel und Boot zu^[3], für die „axialen“ Benzylprotonen H² und die nichtbenzylischen Methylenprotonen H³/H⁴ werden jeweils Multipletts um $\delta\approx 1.2$ (8 H) und $\delta\approx 2.0$ (16 H) beobachtet (Tabelle 1, Schema 1). Bei höheren Temperaturen entarten die beiden AB-Systeme zu einem Singulett bei $\delta=3.76$ (8 H, 60°C); die chemischen Verschiebungen hängen zwischen -90 und -30°C linear von der Temperatur ab (Abb. 1). Entsprechend koaleszieren die Signale von H¹ und H² und fallen bei 60°C mit dem Signal von H³/H⁴ bei $\delta=1.93$ (Halbwertsbreite = 5.4 Hz, 12H) zusammen. Eine Linienformanalyse^[4], bei der das dynamische Verhalten der Phenylenprotonen mit vier austauschenden AB-Systemen unter Vernachlässigung direkter Sessel-Sessel- und Boot-Boot-Umlagerungen (Schema 1) zugrundegelegt wurde, ergab für den Umlappprozeß zwischen Sessel (1c) und Boot (1b) die Aktivierungsparameter $E_a=11.68\pm 0.22$ (48.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol), $\Delta H^\ddagger=11.20\pm 0.22$ (46.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol) und

$$\Delta S^\ddagger = -7.7 \pm 0.9 \text{ } (-32.2 \pm 3.8) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}).$$

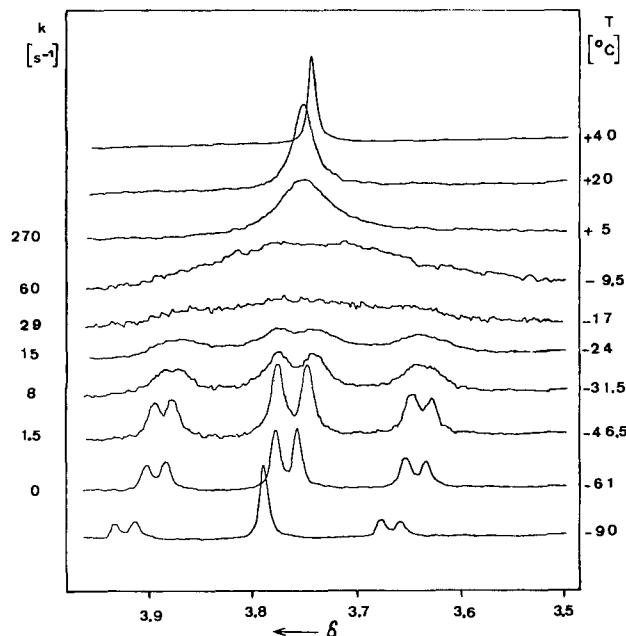


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$) der Phenylenprotonen von (1) bei mehreren Temperaturen; k bezeichnet die berechneten Austauschgeschwindigkeiten (vgl. Schema 1).

Zum Vergleich wurden die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von [3.3]Paracyclophan erneut untersucht. Im Gegensatz zu *Anet* und *Brown*^[5a,6] finden wir wie für (1) ein Konformerenverhältnis von ca. 1:1^[6] [^1H -NMR (270 MHz, $[\text{D}_8]$ Toluol, -70 °C), Boot: AB-System mit $\delta_A = 6.62$, $\delta_B = 6.48$, $J_{AB} = 1.5$ Hz; Sessel: AB-System mit $\delta_A = 6.59$, $\delta_B = 6.50$, $J_{AB} = 8.0$ Hz]. Die Linienformanalyse^[4] der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren wird jedoch durch das Auskristallisieren des Sessel-Konformers unterhalb -50 °C beeinträchtigt^[6]. Vorerst lassen sich daher für E_a und ΔH^\ddagger der Sessel-Boot-Umlagerung von [3.3]Paracyclophan nur Näherungswerte gewinnen, die etwa 2 kcal/mol (8.4 kJ/mol) kleiner sind als für die Umlagerung bei (1)^[7].

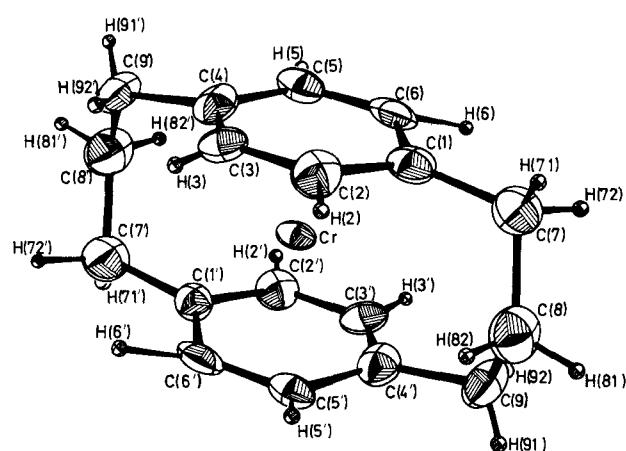


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations in (η^{12} -[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodid (3) im Kristall.

Die Struktur des Kations in (3) wurde von uns röntgenographisch untersucht^[1, 8]. (3) (Abb. 2) liegt im Kristall ebenso wie [3.3]Paracyclophan^[6b] ausschließlich in der Sessel-Konformation vor. Im Kation sind im Gegensatz zum freien Liganden die Benzolringe ekliptisch angeordnet. Die

transanularen Abstände [$C(1) - C(4') = 307.1(17)$ pm, $C(2) - C(5') = C(3) - C(6') = 322.2(17)$ pm] und damit auch die bootförmige Deformation der Benzolringe sind im Kation etwas geringer als im Liganden^[8]. Die Chrom-Kohlenstoff-Abstände betragen im Mittel 210(1) bzw. 213(1) pm [$C(1)$, $C(4)$ bzw. $C(2)$, $C(3)$, $C(5)$, $C(6)$] und sind somit vergleichbar mit denen in Dibenzolchrom(0) (214 pm)^[9a] und Dibenzolchrom(1)-iodid (213 pm)^[9b]. Der kürzeste Abstand zwischen dem zentralen Iodatom des linearen und symmetrischen Triiodid-Ions [$I-I = 291.3(1)$ pm] und der Ebene $C(2)$, $C(3)$, $C(5)$, $C(6)$ (Abb. 2) der Benzolringe beträgt 373 pm^[8].

Eingegangen am 9. August,
ergänzt am 20. August 1979 [Z 357]

- [1] A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2465.

[2] Für substituierte Bis(benzol)chrom(0)-Derivate werden Kopplungskonstanten $^3J_{HH} \approx 5$ Hz beobachtet: V. Graves, J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* 120, 397 (1976).

[3] Dem Triplett mit den vicinalen Kopplungen $^3J \approx 3$ Hz entsprechen Diederwinkel um 60° zwischen H^1-H^3 und H^1-H^4 .

[4] Modifizierte Version des Programms DNMR 2 von G. Binsch, D. A. Kleier, Q. C. P. E. 11, 140 (1969); G. Binsch in L. M. Jackman, F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975, S. 45.

[5] a) F. A. L. Anet, M. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2389 (1969); b) P. K. Gantzel, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* 18, 958 (1965).

[6] Konzentrationsabhängige 1H -NMR-Spektren von [3,3]Paracyclophan in $[D_8]Toluol$ zeigen, daß das von Anet und Brown [5a] bestimmte 2:1-Verhältnis Boot/Sessel durch beginnende Kristallisation des Sessel-Konformers vortäuscht wird; nach der Röntgen-Strukturanalyse [5b] liegt im Kristall ausschließlich die Sessel-Form vor.

[7] $\Delta H^\ddagger \approx 9.2$ (38.5) kcal/mol (kJ/mol) und $\Delta S^\ddagger \approx -10$ (- 42) cal K^{-1} mol $^{-1}$ ($J K^{-1}$ mol $^{-1}$) entsprechen dem von Anet und Brown [5a] bei der Koaleszenztemperatur $-33^\circ C$ angegebenen $\Delta G^\ddagger = 11.7 \pm 0.5$ (49.0 ± 2.1) kcal/mol (kJ/mol).

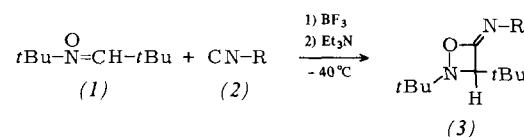
[8] Das intensiv gelbe Triiodid (3) wird aus (1) durch Luftoxidation in Toluol/Wasser und Ausfällen des Radikalations mit Kaliumiodid erhalten. (1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe C_2h -P2₁/c, $a = 748.2(2)$ pm, $b = 764.2(2)$ pm, $c = 1670.1(3)$ pm, $\beta = 102.90(2)^\circ$, 1511 unabhängige Reflexe, $R = 0.057$, $Z = 2$. Das Hexafluorophosphat (2) [1] zeigt statistische Verteilung sowohl der Methylenkohlenstoffatome als auch des Anions, was lediglich zu $R = 0.083$ und relativ ungenauen Atomparametern führte.

[9] a) E. Keulen, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* 5, 490 (1966); vgl. F. Jellinek, *ibid.* 1, 43 (1963); F. A. Cotton, W. A. Dollase, J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1543 (1963); J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* 40, 3129 (1964); b) B. Morosin, *Acta Crystallogr. B* 30, 838 (1974); vgl. O. V. Starovskii, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 2, 162 (1961); Dokl. Akad. Nauk SSSR 135, 620 (1961).

Stabile 4-Imino-1,2-oxazetidine aus *N*-Neopentyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid und Isocyaniden

Von Dietrich Moderhack und Michael Lorke^[*]

Vierringsynthesen aus Isocyaniden und 1,3-Dipolen mit interner Oktettstabilisierung nach dem Schema der [3+1]-Cycloaddition sind noch selten^[1]. Nitrone lassen sich zwar nach Aktivierung durch starke Lewis-Säuren wie Bortrifluorid mit Isocyaniden umsetzen^[2], doch führte dies bisher nur zu unbeständigen 4-Imino-1,2-oxazetidinen^[3]: Alkylsubstituenten in 2-Stellung mit Wasserstoff am α -C-Atom begünstigen eine Isomerisierung zu Schiff-Basen von α -Aminosäureamiden^[3]. Stabile, kristalline Produkte (3) – und damit die ersten beständigen Verbindungen dieses Typs überhaupt^[4] – erhielten wir nun durch Umsetzung des Nitrons *N*-Neopen-tyliden-*tert*-butylamin-*N*-oxid (1).



[*] Priv.-Doz. Dr. D. Moderhack, Dr. M. Lorke
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig