

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

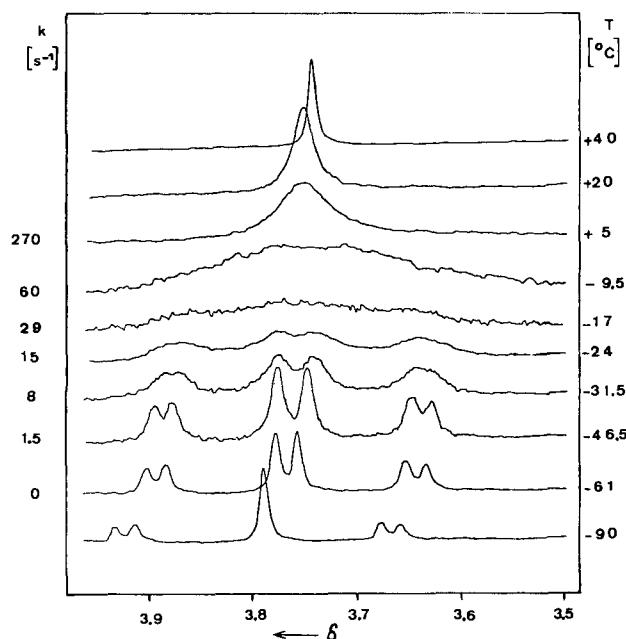


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) der Phenylprotonen von (1) bei mehreren Temperaturen; k bezeichnet die berechneten Austauschgeschwindigkeiten (vgl. Schema 1).

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, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -70°C), Boot: AB-System mit $\delta_A = 6.62$, $\delta_B = 6.48$, $^3J_{AB} = 1.5$ Hz; Sessel: AB-System mit $\delta_A = 6.59$, $\delta_B = 6.50$, $^3J_{AB} = 8.0$ 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].

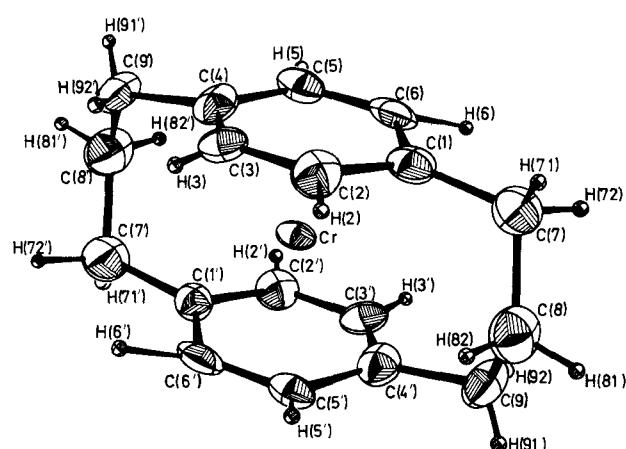


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Kations in (η^{12} -[3.3]Paracyclophane)chrom(0)-triiodid (3) im Kristall.

Die Struktur des Kations in (3) wurde von uns röntgenographisch untersucht^[1,8]. (3) (Abb. 2) liegt im Kristall ebenso wie [3.3]Paracyclophan^[5b] ausschließlich in der Sessel-Konformation vor. Im Kation sind im Gegensatz zum freien Liganden die Benzolringe ekliptisch angeordnet. Die

transanularen Abstände [$\text{C}(1)-\text{C}(4') = 307.1(17)$ pm, $\text{C}(2)-\text{C}(5') = \text{C}(3)-\text{C}(6') = 322.2(17)$ 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 [$\text{C}(1), \text{C}(4)$ bzw. $\text{C}(2), \text{C}(3), \text{C}(5), \text{C}(6)$] und sind somit vergleichbar mit denen in Dibenzolchrom(0) (214 pm)^[9a] und Dibenzolchrom(0)-iodid (213 pm)^[9b]. Der kürzeste Abstand zwischen dem zentralen Iodatom des linearen und symmetrischen Triiodid-Ions [$\text{I}-\text{I} = 291.3(1)$ pm] und der Ebene $\text{C}(2), \text{C}(3), \text{C}(5), \text{C}(6)$ (Abb. 2) der Benzolringe beträgt 373 pm^[8].

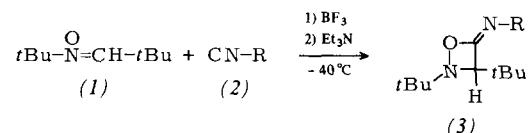
Eingegangen am 9. August,
ergänzt am 20. August 1979 [Z 357]

- [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 $^3J_{\text{IH}} \approx 5$ Hz beobachtet: V. Graves, J. J. Lagowski, J. Organomet. Chem. 120, 397 (1976).
- [3] Dem Triplet 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 $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ 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°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 Radikalikations mit Kaliumiodid erhalten. (1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{C}2\bar{1}-\text{P}2_1/c$, $a = 748.2(2)$ 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. Kellien, 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. Jbers, 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^[1]

Von Dietrich Moderhack und Michael Lorke^[1]

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-Neopentyliden-*tert*-butylamin-N-oxid (1).

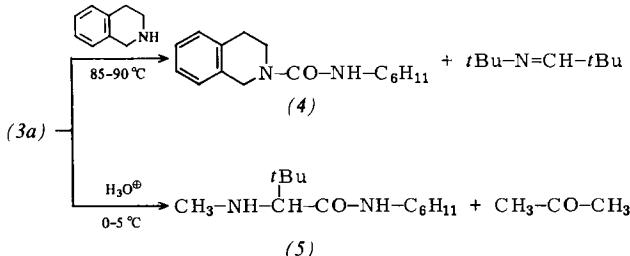


[1] Priv.-Doz. Dr. D. Moderhack, Dr. M. Lorke
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig

Verb. [a]	R	Fp [°C]	Ausb. [%]	IR [b] $\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]
(3a)	c-C ₆ H ₁₁	68	67	1758, 1748
(3b)	CH ₂ C ₆ H ₅	48	47	1757
(3c)	C ₆ H ₅	85	25	1735

[a] Korrekte CHN-Analysen. [b] Aufnahmen in KBr.

Im chemischen Verhalten der neuen Heterocyclen (3) dominieren Reaktionen, die unter O—N-Spaltung ablaufen: zum einen die für 1,2-Oxazetidine typische^[5], thermisch leicht auslösbar [2 + 2]-Cycloreversion (hier entsprechend in Isocyanat und Azomethin) – Erwärmung von (3a) mit 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolin als Abspaltungsreagens liefert den Harnstoff (4), Fp = 122–123 °C, in 90% Ausbeute –, zum anderen die protonenkatalysierte Umlagerung in Derivate von α -Aminosäuren; z. B. entsteht bei Einwirkung von verdünnter Mineralsäure auf (3a) neben Aceton das Amid (5), Fp = 135–136 °C, in 94% Ausbeute.



In dem die Konstitution (3) gleichfalls gut stützenden massenspektroskopischen Zerfallsmuster unterscheiden sich die Oxazetidine von analogen Vierringsystemen (3-Imino-1,2-diazetidine, -1-azetine, -azetidine)^[1] vor allem dadurch, daß bei ihnen ebenso wie bei 2-Iminooxetanen^[6] keine Entbindung von Isocyanid (2), sondern vorwiegend [2 + 2]-Cycloeliminierung (von Isocyanat und Azomethin bzw. Nitrosoalkan und Ketenimin) erfolgt.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1.57 g (10 mmol) (1)^[7] und 1.35 g (9.5 mmol) $BF_3 \cdot OEt_2$ in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man bei –40 °C unter intensivem Rühren innerhalb von 2 min eine Mischung von 1.09 g (10 mmol) Cyclohexylisocyanid (2a) und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 10 ml CH_2Cl_2 . Das Reaktionsgemisch wird sofort in 50 ml gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung gegossen und wiederholt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert 2,3-Di-*tert*-butyl-4-cyclohexylimino-1,2-oxazetidin (3a); Ausbeute nach Umfällen aus Aceton/Methanol/Wasser: 1.78 g (67%). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.03 (s, 3 CH_3), 1.10 (s, 3 CH_3), 1.1–1.9 (m, 5 CH_2), 3.46 (m, CH), 3.83 (s, CH). – MS (70 eV; 80 °C): M^+ (5%), $[M - C_6H_{10}]^+$ (7%), $[M - C_4H_9NO]^+$ (16%), $[(CH_3)_2C=CHC\equiv NC_6H_{11}]^+$ (9%), $[M - C_6H_{11}NCO]^+$ (5%), $[(CH_3)_2C=N=CHC(CH_3)_3]^+$ (11%), $[(CH_3)_3CCH_2C\equiv N]^+$ (27%), $[(CH_3)_2C=CHC\equiv NH]^+$ (37%), $[C_4H_9]^+$ (100%).^[8]

Eingegangen am 18. Juni 1979 [Z 358]

- [1] Vgl. zit. Lit. in [3] sowie K. Burger, R. Ottlinger, J. Fluorine Chem. 12, 519 (1978); J. Charrier, H. Person, A. Foucaud, Tetrahedron Lett. 1979, 1381.
 [2] B. Zeeh, Synthesis 1969, 37.
 [3] D. Moderhack, M. Lörke, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 831; M. Lörke, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1979.
 [4] Vgl. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, J. Chem. Soc. 1965, 5602.
 [5] L. L. Müller, J. Hamer: 1,2-Cycloaddition Reactions. Interscience, New York 1967, S. 257 ff.
 [6] L. A. Singer, G. A. Davis, J. Am. Chem. Soc. 89, 598, 941 (1967).
 [7] G. Zinner, E. Eghetessad, Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 907 (1979).
 [8] Für die Aufnahme danken wir der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig-Stöckheim.

Chrom(II)-katalysierte elektrochemische Enthalogenierung von β -Hydroxyhalogeniden – ein bequemer Zugang zu Desoxynucleosiden^[1]

Von Josef Wellmann und Eberhard Steckhan^[1]

Desoxynucleoside werden häufig durch katalytische Hydrierung oder durch Reduktion mit Tributylzinnhydrid aus Halogenidesoxyverbindungen dargestellt. Reinheit der Produkte und Selektivität der Reduktion sind jedoch nicht immer zufriedenstellend. Wir fanden, daß die Produkte durch Chrom(II)-katalysierte elektrochemische Reduktion (indirekte Elektrolyse)^[2] in hoher Reinheit und ausgezeichneter Ausbeute entstehen.

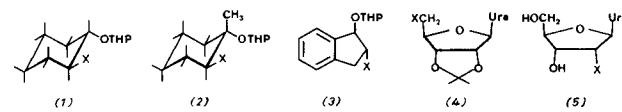
Bei der Enthalogenierung aller β -Hydroxyhalogenide mit Chrom(II)-Reagentien kommt es entscheidend darauf an, die Eliminierung zum Olefin zu unterdrücken. Wie Barton et al. an Steroid-Derivaten zeigten^[3], gelingt dies mit Butanthiol als H-Donor, wenn das milde Reduktionsmittel Chrom(II)-acetat in Dimethylsulfoxid verwendet wird und die Substrate tertiäre Bromide oder Iodide sind.

Diese Methode versagte jedoch bei der Enthalogenierung einfacher Testsubstrate wie 2-Bromcyclohexanol, 2-Brom-1-methylcyclohexanol und 2-Brom-1-indanol mit Chrom(II)-acetat in Dimethylsulfoxid oder in Dimethylformamid (DMF) oder mit Chrom(II)-chlorid in DMF. Neben den gewünschten Alkoholen entstanden beträchtliche Mengen an Olefinen, und selbst mit dreifacher Menge an Chrom(II)-chlorid in DMF konnten nur 25%, 30% bzw. 90% umgesetzt werden.

Um vollständigen Umsatz zu erzwingen und um die Selektivität der Reaktion zu erhöhen, verwendeten wir ein stark reduzierendes Chrom(II)-Reagens und schützten die Hydroxygruppen in den Substraten.

Tatsächlich führt die Reduktion der Tetrahydropyranylether (1a)–(3a) (Tabelle 1) mit dem sehr reaktiven Ethylen-diaminkomplex von Chrom(II)-perchlorat in DMF in Gegenwart von Butanthiol zu vollständigem Umsatz und praktisch quantitativen Ausbeuten. Diese Ergebnisse sind unabhängig davon, ob das Reagens im Überschuß verwendet wird (Molverhältnis Substrat: Reagens 1:2, Methode 1), oder

Tabelle 1. Enthalogenierung geschützter β -Hydroxyhalogenide (1a)–(3a) und (geschützter) Halogenidesoxynucleoside (4a), (5a) mit Cr(en)(ClO₄)₂ zu geschützten Alkoholen (1b)–(3b) bzw. (geschützten) Desoxynucleosiden (4b), (5b). Methode 1 und 2 siehe Text. THP = Tetrahydropyran, Ura = Uracil.



R-Halogen \rightarrow R-H
(1a)–(5a) (1b)–(5b)

Substrat	X	Produkt	Ausb. [%] [a]		
			X	Methode 1	Methode 2
(1a)	Br	(1b)	H [b]	100	92
(2a)	Br	(2b)	H	93	98
(3a)	Br	(3b)	H	85 [c]	81
(4a)	I	(4b)	H	—	93
(5a)	Br	(5b)	H	—	60 [d]

[a] Isolierte Ausbeute bezogen auf Substrat. [b] Abspaltung der Schutzgruppe gelingt quantitativ mit Pyridinium-*p*-toluolsulfonat [5]. [c] + 10% Inden. [d] Gesamtausbeute nach Umkristallisation über drei Stufen: 1. Einführung der Ethoxyethyletherschutzgruppe in (5a) mit Vinylethylether; 2. Reduktion; 3. Abspaltung der Schutzgruppe aus (5b) mit HOAc (5%).

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. J. Wellmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orleans-Ring 23, D-4400 Münster