

befindet sich bei beiden Molekülen oberhalb der Molekül-„Ebene“. *a*-Amid- und *f*-Methoxycarbonylfunktion des ersten Moleküls sowie das Wassermolekül sind fehlgeordnet. Beim zweiten Molekül sind keine Fehlordnungen zu beobachten. Die Seitenkette *e* weist in beiden Molekülen sehr unterschiedliche Konformationen auf.

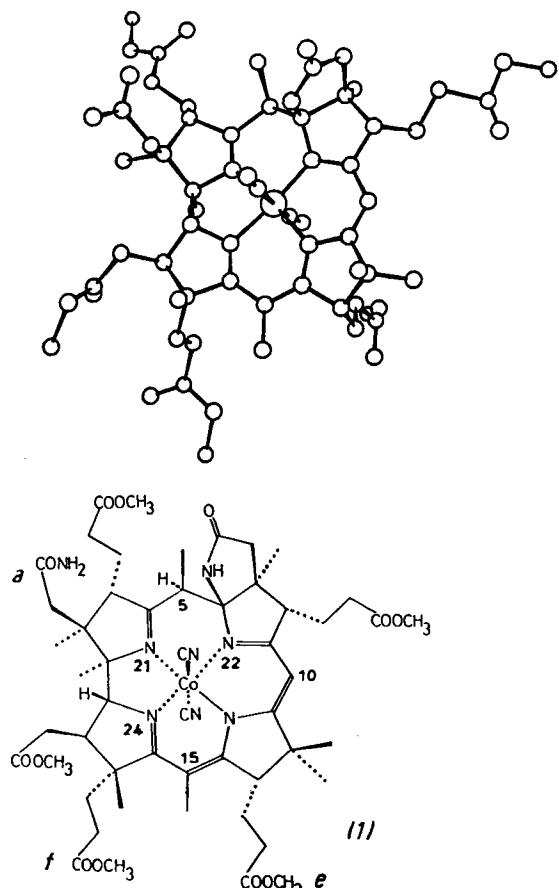


Abb. 1. 6-Amino-dicyano-5,6-dihydrocobyrsäure-pentamethylester-*a*-amid-*c*-lactam (gCoPSE) (1).

Der Chromophor in (1) besteht aus einem konjugierten System von vier Doppelbindungen, die über neun Atome zwischen N-22 und N-24 verteilt sind. Die drei Bindungen (C-10)–(C-11), (C-14)–(C-15) und (C-16)–(N-24) weisen stärkeren Doppelbindungscharakter auf als die restlichen Bindungen. (N-21)–(C-4) besteht als isolierte Doppelbindung. Die Unterbrechung des Corrinchromophors zwischen C-5 und C-6 führt zu keiner signifikanten Winkelveränderung bezüglich der oktaedrischen Anordnung am zentralen Cobaltatom. Die bei anderen Corrinoiden fast planare Koordination der vier N-Atome am Cobalt wird hier aber etwas stärker tetraedrisch verzerrt (Abstände der N-Atome von der Ebene = ± 0.06 – 0.08 Å), und die Abweichung des Makrocyclus von der zentralen Ebene durch die vier N-Atome und das Co-Atom ist nicht nur im Bereich des B-Ringes, sondern auch im Bereich des D-Ringes verstärkt. Der B-Ring hat eine „Briefumschlag“-Konformation (Cobysäure: Halbsessel-Konformation)^[4].

Während gelbe metallfreie Corrinoiden unter alkalischen Bedingungen irreversibel aus roten metallfreien Corrinoiden entstehen (Schema 1), werden die gelben cobalthaltigen Verbindungen unter dem Einfluß von Basen leicht in entsprechende rote cobalthaltige Verbindungen umgewandelt. Dabei wird durch Deprotonierung an C-5 bei gleichzeitiger Öffnung des Lactamringes die Doppelbindung zwischen C-5

und C-6 zurückgebildet. Mit *t*BuOK konnte (1) auf diese Weise in Dicyanocobyrsäure-pentamethylester-*a,c*-diamid überführt werden. Wie Hydrogenobyrinsäure-*a,c*-diamid^[5] bilden auch Hydrogenobyrinsäure oder Hydrogenobalamin durch Alkalibehandlung und Cobalteinbau gelbe cobalthaltige Verbindungen, die wiederum durch Alkalibehandlung (KCN) in Cobysäure bzw. Cobalamin umgewandelt werden.

Diese Befunde legen nahe, daß Alkalieinwirkung bei natürlichen metallfreien Corrinoiden zur Unterbrechung des Corrinchromophors zwischen C-5 und C-6 durch Bildung eines Lactamringes wie in (1) führt.

Eingegangen am 6. September 1979 [Z 434 b]

[1] V. B. Koppenhagen, E. Warmuth, G. Schlingmann, B. Dresow in Proceedings of 3rd European Symposium on Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor, Zürich, März 1979.

[2] G. Schlingmann, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1979.

[3] (1) · 0.5 H₂O, Raumgruppe P1, $a = 13.218(7)$, $b = 23.563(11)$, $c = 9.619(5)$ Å, $\alpha = 97.21(4)$, $\beta = 111.32(3)$, $\gamma = 90.68(4)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.28$ g cm⁻³. Die Struktur wurde zu $R = 0.122$, $R_w = 0.115$ (Co anisotrop, ohne H-Atome) für 7041 Reflexe ($CuK\alpha$, $3.5 \leq 2\theta \leq 135.0$ °, einschließlich Friedelpaare) mit $F^2 \geq 2.0\sigma(F^2)$ verfeinert.

[4] K. Venkatesan, D. Dale, D. C. Hodgkin, C. E. Nockolds, F. H. Moore, B. H. O'Connor, Proc. R. Soc. A 323, 455 (1971).

[5] B. Dresow, G. Schlingmann, W. S. Sheldrick, V. B. Koppenhagen, Angew. Chem. 92, 303 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 4 (1980).

α-Carbamoyloxymethyl-substituierte Lithium-enthiolate aus 1-(*N,N*-Dimethylcarbamoylthio)-2-methyl-1-propenyllithium^[**]

Von Dieter Hoppe, Ludger Beckmann und Rainer Follmann^[*]

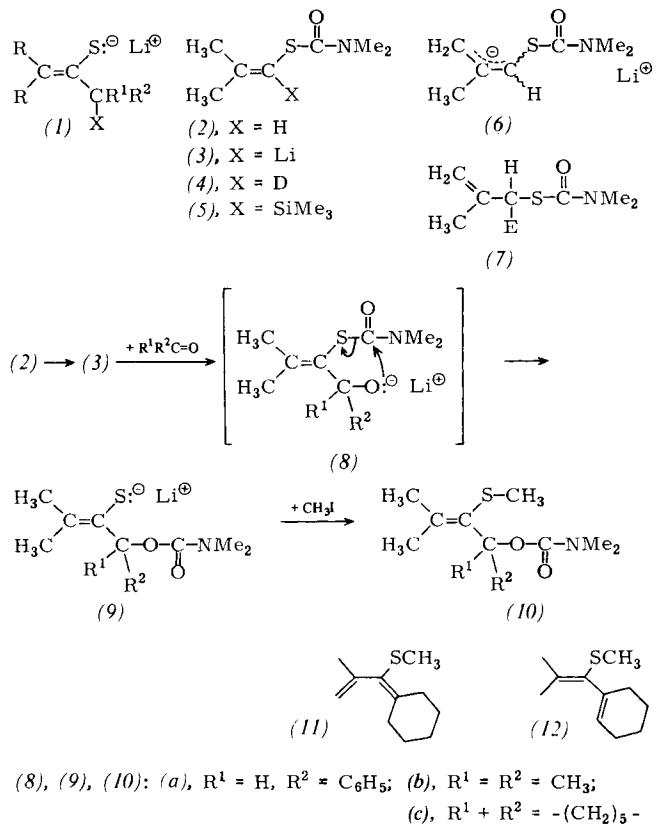
Bedingt durch die kinetische Instabilität der meisten Thioaldehyde und -ketone^[1] ist der synthetische Zugang zu den bisher wenig untersuchten Enthiolaten (1), $X = H$ ^[2], recht begrenzt; von Thioketonen abgeleitete Enthiolate des Typs (1), $X = \text{Acyloxy}$ oder Alkyloxy , sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Wir berichten nun über die Synthese von Lithium- α -(*N,N*-dimethylcarbamoyloxymethyl)enthiolaten (9) aus dem leicht zugänglichen Thiocarbamidsäure-S-vinylester (2)^[3], die unter Kettenverlängerung verläuft. Die Vinyldeprotonierung des Esters (2)^[4] zur Lithium-Verbindung (3) ist der Schlüsselschritt: Der nucleophile Baustein (3) überträgt eine latente Enthiolatgruppe, die in den Carbonyladdukten (8) durch intramolekulare Wanderung der Dimethylcarbamoylgruppe vom Schwefel zum Alkoxid-Sauerstoff freigesetzt wird.

Der Ester (2)^[3] wurde mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder besser mit *tert*-Butyllithium bei -78 °C in Tetrahydrofuran (THF)/Hexan deprotoniert und das Produkt (3) mit Chlortrimethylsilan als Vinylsilan (5)^[5] nachgewiesen (Ausbeute 51 bzw. 76%). Umsetzung von (3) – erzeugt mit LDA – mit CH₃OD ergab 54% der Deuteriumverbindung (4)^[6], die bei erneuter Lithiierung und Protonolyse 50% der Markierung verlor. Damit wird ein resonanzstabilisiertes Allyl-Anion (6)^[7] als Zwischenstufe^[8] ausgeschlossen.

Die Umsetzung von (3) mit Benzaldehyd bei -78 °C ergab das Lithium-enthiolat (9a), welches wir mit Methyljodid als Methylvinylthioether (10a) mit 64% Ausbeute abfingen,

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hoppe, Dr. L. Beckmann, Dr. R. Follmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 14. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde durch ein Graduierten-Stipendium der Konrad-Adenauer-Stiftung für L. B. unterstützt. – 13. Mitteilung: D. Hoppe, L. Beckmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 2066.



ohne daß das Primärraddukt (8a) faßbar war. Analog führten Aceton und Cyclohexanon zu (10b)^[5] bzw. (10c)^[5], Ausbeute 26% bzw. 44%. Daß hier tatsächlich die Carbamidsäureester (10) – und nicht die *O*-methylierten Isomere [aus (8)] – vorliegen, folgt aus den Carbonylabsorptionen von (10) im IR-Spektrum um 1690 cm^{-1} [(2): $\nu_{\text{C=O}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$], den Resonanzen der SCH_3 -Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwischen $\delta = 2.1$ und 2.2 sowie aus der Thermolyse von (10c) bei 160 – 210°C zu einem Gemisch^[5] der Methylthiobutadiene (11) und (12) im Verhältnis 45:55, Ausbeute 82%.

Arbeitsvorschrift

Lösung von (9a): Zu 0.80 g (5.0 mmol) (2)^[3] in 10 ml wasserfreiem THF unter N_2 tropfte man bei -78°C 4.0 ml (5.6 mmol) einer 1.40 N *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan und rührte 1 h. Nach Zusatz von 0.58 g (5.5 mmol) Benzaldehyd in 5 ml THF wurde noch 1.5 h bei -78°C gerührt.

Tabelle 1. Berechnete Standardbildungsenthalpien und Spannungsenergien [4] (Werte in Klammern) für die isomeren Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane sowie Norbornan und deren Alkylderivate (Werte in kcal/mol). „inside“: $\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{H}$; „outside“: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Alkyl}$.

R	R'	endo-endo-Verbindung (1)	exo-endo-Verbindung (2)	Norbornan („inside“ \cong endo) („outside“ \cong exo)
H	H	6.12 (49.86)	– 2.92 (40.82)	– 12.99 (16.98)
CH_3	H	482 (55.64) [a]	– 4.97 (45.85) [c]	– 19.15 (17.90)
H	CH_3	– 0.57 (50.25) [b]	– 9.45 (4.37) [d]	– 20.01 (17.04)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	– 6.64 (56.39)	– 16.98 (46.05)	
H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	– 11.42 (51.61)	– 18.48 (44.55)	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	– 7.34 (63.88)	– 17.35 (53.87)	
H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	– 17.71 (53.51)	– 26.04 (45.18)	

[a] Identisch mit Verbindung (1). [b] Identisch mit Verbindung (6). [c] Identisch mit Verbindung (15). [d] Identisch mit Verbindung (9).

(10a): In die Lösung von (9a) spritzte man bei -78°C 0.78 g (5.5 mmol) Methyljodid ein und ließ die Reaktionsmischung nach 1 h auf 20°C aufwärmen. Abdestillieren der Lösungsmittel, Verteilen des Rückstandes zwischen Diethyl-

ether (30 ml) und Wasser (15 ml), Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Solvens ergaben ein farbloses Öl, das durch Chromatographie über Silicagel (neutral) mit Ether/Pentan (1:1) gereinigt wurde; Ausbeute 0.89 g (64%) (10a). $R_F = 0.33$; IR (Film): 1690 (C=O), 1660 cm^{-1} (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 7.2$ (m, C_6H_5), 6.87 (s, CH); 3.0, 2.9 (br. s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 (s, SCH_3), 2.08, 1.80 (s, CH_3).

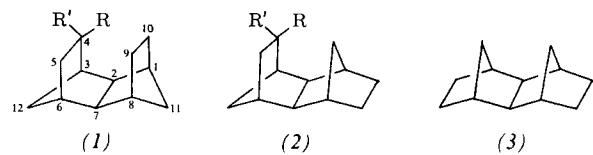
Eingegangen am 19. September 1979 [Z 424]

- [1] Thioketone und Enthiole: *R. Mayer, J. Morgenstern, J. Fabian*, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 277 (1964); *D. Paquer, J. Vialle*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 3595; *P. Brandsma*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 593 (1970).
- [2] Enthiolate durch reduktive Spaltung von Alkylvinylthioethern: *L. Brandsma, P. W. J. Schuij*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 513 (1969); Deprotonierung und Alkylierung von 2-Thiocampher: *G. E. Veenstra, B. Zwanenburg*, ibid. 95, 37 (1976); vgl. auch: *N. H. Werstiuk, P. Andrews*, Can. J. Chem. 56, 2605 (1978); Zwischenprodukte aus doppelt deprotoniertem 2-Propenithiol: *K.-H. Geiß, D. Seebach, B. Seuring*, Chem. Ber. 110, 1833 (1977) und frühere Arbeiten.
- [3] *D. Hoppe, R. Follmann*, Angew. Chem. 89, 478 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 462 (1977).
- [4] Lithierung von Vinylthioethern: *K. Oshima, K. Shimaji, H. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Nozaki*, J. Am. Chem. Soc. 95, 2694 (1973); *R. C. Cookson, P. J. Parson*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 821 und dort zitierte frühere Arbeiten; vgl. auch: *M. Braun*, Tetrahedron Lett. 1978, 3695.
- [5] Die Verbindung war analysenrein (C und H $\mp 0.3\%$).
- [6] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.
- [7] Kinetische Präferenz der Vinyldeprotonierung in Aryl-1-propenyl-sulfoxiden: *G. H. Posner, P.-W. Tang, J. P. Mallamo*, Tetrahedron Lett. 1978, 3995; *H. Okamura, Y. Mitsuhashi, M. Miura, H. Takei*, Chem. Lett. 1978, 517.
- [8] Anionen des Typs (6) bilden ausschließlich (7), $\text{E} = \text{SiMe}_3$, dessen basekatalysierte Isomerisierung (5) ergeben würde; *D. Hoppe, L. Beckmann*, unveröffentlicht.

Synthese der epimeren 4-Methyl-Derivate von *endo*-*endo*- und *exo*-*endo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan^[**]

Von Dieter Lenoir und Robert M. Frank^[†]

Die isomeren Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane (1), (2) und (3) ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}$) wurden erstmals von *Winstein* et al. als Testobjekte für sterische Hinderung infolge intraannularer H/H-Wechselwirkungen benutzt^[1]. Später wurden für die Kohlenwasserstoffe mit Kraftfeldrechnungen Spannungsenergien berechnet^[2] und für Derivate der *endo*-*endo*- (1) sowie der *exo*-*exo*-Verbindungen (3) Röntgen-Strukturdaten bestimmt^[3].



[†] Priv.-Doz. Dr. D. Lenoir, Dr. R. M. Frank

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Ergebnisse nichtbindender Wechselwirkungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.