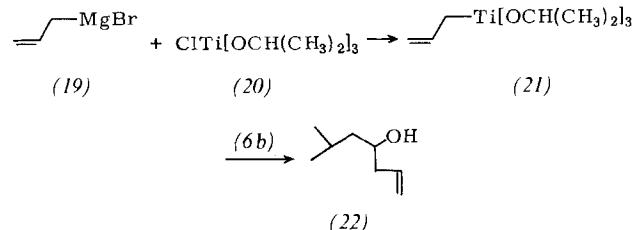


Addition von (1), (2) und (3) ungewöhnlich gesteigert [(17a):(18a) wie 81:19, 80:20 bzw. 88:12; vgl. Tabelle 2]. Solch hohe Werte wurden bisher mit keiner anderen Organometallverbindung registriert^[2, 10]. Der Wechsel des Solvens von Dichlormethan zu Tetrahydrofuran hat praktisch keinen Einfluß auf die Diastereoselektivität (Tabelle 2).

Schließlich fanden wir, daß ein Eintopfverfahren ausgehend von Grignard-Verbindungen möglich ist. So bildet z.B. Allylmagnesiumbromid (19) mit Chlortitantriisopropylalkoholat (20) in Tetrahydrofuran die Titanverbindung



(21)^[11], die mit 3-Methylbutyraldehyd zu (22) (60% isoliert) weiterreagiert.

Typische Arbeitsvorschrift

Zu einer Mischung aus 20 mmol (2)^[4] in 100 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird bei -78 °C eine auf -50 °C gekühlte Lösung von 2.7 g (20 mmol) (16) in 50 ml CH₂Cl₂ innerhalb von 20 min getropft. Nach 1 h wird auf Eiswasser gegossen und mit verd. HCl-Lösung bis zur Auflösung des Niederschlags angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase 3mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird das Solvens abgezogen. Das Rohprodukt wird gaschromatographisch untersucht [(17a):(18a)=80:20] und mit einem Kugelrohr destilliert (80 °C/1 Torr): 2.45 g (82%) (17a)/(18a)^[9].

Eingegangen am 27. Oktober 1980 [Z 627]

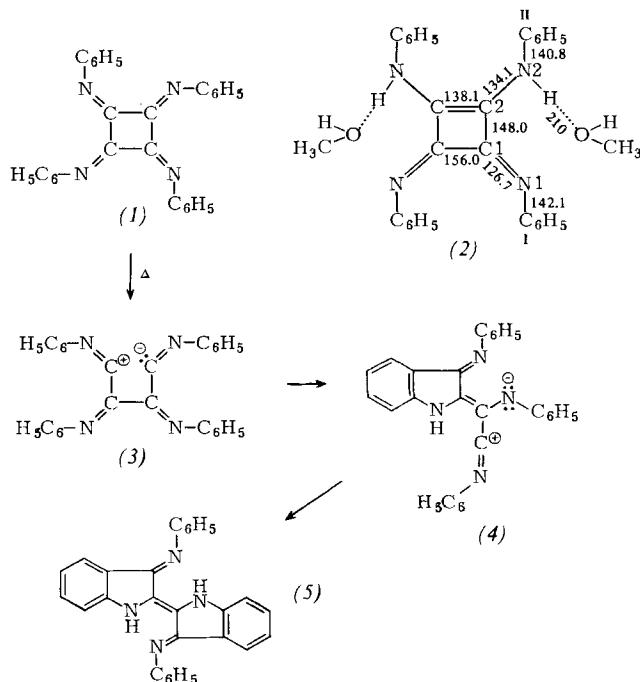
- [1] K. Nützel in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1973, Bd. 13/2a, S. 290.
 - [2] J. Morrison, H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1971, S. 84ff.
 - [3] M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, Angew. Chem. 92, 931, 933 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 900, 901 (1980).
 - [4] (1)-(5) können aus gängigen Organometall-Vorstufen und $TiCl_4$ oder $CiTi(OiPr)_3$ (20) hergestellt werden: A. Segnitz in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. 13/7, S. 261ff. Im Falle von (1), (2) und (4) benutzten wir Me_2Zn und Ph_2Zn und die entsprechende Menge $TiCl_4$ in CH_2Cl_2 .
 - [5] Auf die Wiedergabe beider enantiomeren Formen wurde verzichtet.
 - [6] Beim Destillieren lactonisiert ein Teil von (12).
 - [7] H. O. House, W. L. Respess, J. Org. Chem. 30, 301 (1965).
 - [8] W. J. Houlihan, J. Org. Chem. 27, 3861 (1962).
 - [9] D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez, J. Am. Chem. Soc. 74, 5828 (1952); geringfügig höhere Werte werden je nach Natur des Halogens im Grignard-Agent erhalten: Y. Gault, H. Felkin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1342.
 - [10] Eigene Versuche mit einer 1:1-Mischung aus Me_2Zn und $AlCl_3$ bei $-50^\circ C$ führten zu (17a)/(18a)-Verhältnissen von nur 2:1.
 - [11] Die genaue Natur von (21) in diesem Reaktionsmilieu ist nicht bekannt, da Magnesiumsalze anwesend sind.

Thermische Umlagerung von Tetrakis(phenylimino)cyclobutan und Kristallstruktur von Tetraphenylquadratsäureamidin

Von Hans Jürgen Bestmann, Eberhard Wilhelm und
Günter Schmid^[*]

Wir berichteten kürzlich über Synthese und Kristallstruktur von Tetrakis(phenylimino)cyclobutan (tetrameren Phen-

nylisocyanid (1)^[1]), das durch Alkohole leicht zu Tetraphenylquadratsäureamidin (2) reduziert wird. Wir fanden nun, daß sich aus (1) beim Erhitzen auf 150–200 °C im Hochvakuum neben polymerem Phenylisocyanid^[2] das blaue Indigodianil (5)^[3] bildet, $F_p = 296\text{--}297^\circ\text{C}$ (Zers.). Ein möglicher Umlagerungsweg von (1) zu (5) beginnt mit der Spaltung einer C—C-Bindung im Cyclobutanring zu (3), das sich durch zweimalige intramolekulare, elektrophile aromatische Substitution über die durch mehrere mesomere Formen beschreibbare Zwischenstufe (4) in (5) umwandelt^[4].



Wir fanden weiter, daß das Quadratsäureamidin (2) aus Methanol mit 2 mol dieses Lösungsmittels kristallisiert. Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[5] sind die Bindungslängen und -winkel im Vierring etwa so groß wie in anderen Cyclobuten-Derivaten^[6]. Der Vierring ist im Gegensatz zu dem in (1) nicht vollständig planar. Der größte Abstand von der optimalen Ebene beträgt 6 pm für C2. Das Atom N1 liegt 22 pm oberhalb, das Atom N2 17 pm unterhalb dieser Ebene. Be-

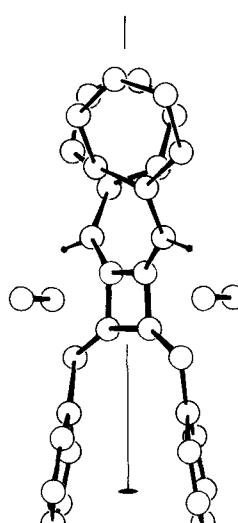


Abb. 1. Struktur von (2)·2CH₃OH im Kristall [5]. Bindungslängen [pm] siehe Formel (2).

zieht man die Stickstoffatome in die Berechnung der optimalen Ebene mit ein, so ergeben sich vergleichbare Werte. – Die C2—N2-Bindung (134.1 pm) ist deutlich kürzer als eine C—N-Einfachbindung (Durchschnittswert 147 pm) und liegt im Längenbereich der C—N-Bindung des Pyridins.

Die Phenylgruppen bilden mit der optimalen Ebene des Vierrings Winkel von 42° (Phenyl I) bzw. 34° (Phenyl II). Die beiden nicht äquivalenten Phenylgruppen schließen einen Winkel von 70° ein, während die beiden äquivalenten Phenylgruppen jeweils weitgehend parallel angeordnet sind.

Die beiden Methanolmoleküle befinden sich fast senkrecht zur Ebene des Vierringes. Der Abstand zwischen H1 und O (210 pm) deutet auf eine Wasserstoffbrücke hin. Aufgrund der C_2 -Symmetrie ergibt sich für das Tetraphenylquadratsäureamidin·2 Methanol die in Abbildung 1 dargestellte Struktur, die die Bezeichnung „Man on the Moon“-Molekül nahelegt.

Eingegangen am 25. Juli 1980 [Z 628]

- [1] H. J. Bestmann, G. Schmid, E. Wilhelm, Angew. Chem. 92, 134 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 136 (1980).
- [2] W. Drenth, R. J. M. Nolte, Acc. Chem. Res. 12, 30 (1979).
- [3] Strukturaufklärung: C. Grundmann, Chem. Ber. 91, 1380 (1958).
- [4] Ähnliche Ringschlußreaktion: H. J. Bestmann, G. Schmid, R. Böhme, E. Wilhelm, H. Burzlaff, Chem. Ber., im Druck.

- [6] Y. Wang, G. D. Stucky, J. M. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, 35; D. Belluš, H. C. Mez, G. Rihs, ibid. 1974, 884; D. Semmingsen, Tetrahedron Lett. 1973, 807; R. Matthes, S. Schröbler, Chem. Ber. 105, 3761 (1972); C. H. Wong, R. E. Marsh, V. Schomaker, Acta Crystallogr. 17, 131 (1964); I. L. Karle, K. Britts, S. Brenner, ibid. 17, 1506 (1964); E. Benedetti, M. R. Ciavalo, J. P. Declercq, G. Germain, ibid. B 30, 2873 (1974).

- [7] H. Burzlaff, R. Böhme, M. Gomm: CRYSTAN, a crystallographic program system for minicomputers (1977). Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie, Loewenichstraße 22, D-8520 Erlangen. Wir danken Prof. H. Burzlaff, der das Programm und die Rechenanlage PDP11/45 zur Verfügung gestellt hat.

Synthese organischer Verbindungen unter hohen Drücken: Michael-Addition^[**]

Von Kiyoshi Matsumoto^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die für ihre breite Anwendbarkeit bekannte Michael-Addition ist eine der wichtigsten C—C-Verknüpfungsreaktionen. Dennoch sind Fälle bekannt, in denen die Reaktion versagt^[1]. Es sind zwar viele verbesserte Methoden der Michael-Addition entwickelt worden, z. B. die Anwendung von

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Michael-Addition unter hohen Drücken bei Raumtemperatur.

Acceptor	Donor	Produkt	P [kbar]	t [h]	isierte Ausb. [%]
$\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\substack{ \\ \text{NO}_2}}{\text{CH}-\text{CH}_3}$	$\text{PhCHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_3)_2}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ (1)	15	91	45 [a]
$\text{CH}_2=\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CCO}_2\text{CH}_3}$	$\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{NO}_2}}{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ \text{CHC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}$ (2)	15	48	42 [a]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{NO}_2}}{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ \text{CHC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}$ (3)	15	48	95 [a]
$\text{PhCH}=\text{CH}-\underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{Ph}$	C_2H_5 $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PhCHCH}_2\text{COPh}$ $\text{H}_5\text{C}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2}}{\text{C}}$ (4)	10	70	93 [b]
$\text{PhCH}=\text{CH}-\underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{Ph}$	$n\text{Bu}$ $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PhCHCH}_2\text{COPh}$ $n\text{Bu}-\underset{\substack{ \\ (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2}}{\text{C}}$ (5)	10	95	67 [b]
$\text{PhCH}=\text{CH}-\underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{Ph}$	Ph $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$		10	96	0 [b]
			15	96	0 [b, c]

[a] Umsetzung gelang bei Normaldruck nicht; siehe M. C. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc. 70, 3571 (1948); [b] Umsetzung gelang bei Normaldruck nicht; siehe R. Connor, D. B. Andrews, ibid. 56, 2713 (1934). [c] Das Produkt konnte in Spuren isoliert werden.

[5] (2) · 2CH₃OH, orange-rote Kristalle aus Methanol, Raumgruppe C2/c-C_{2h}⁶, $a = 1247.5$, $b = 1384.3$, $c = 1489.3$ pm, $\beta = 90.18^\circ$, $Z = 4$, 1928 Strukturfaktoren. Aus $Z = 4$ ergibt sich, daß das Molekül eine spezielle Lage besetzen muß. Vierzählige spezielle Lagen sind in dieser Raumgruppe die Symmetriezentren und die zweizähligen Achsen. Davon sind die letzteren mit der angenommenen Molekülstruktur verträglich. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem CRYSTAN [7] gelöst und bis $R = 0.113$ verfeinert.

[*] Prof. Dr. K. Matsumoto
College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University
Kyoto 606 (Japan)

[**] Synthesen organischer Verbindungen unter hohen Drücken. 2. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde vom Japanischen Erziehungministerium unterstützt
(Nr. 284021 und 554146). – 1. Mitteilung: K. Matsumoto et al., Heterocycles
16, Nr. 2 (1981), im Druck.