

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]
$\text{CH}_2=\underset{\substack{ \\ \text{CH}_3}}{\text{CCO}_2\text{CH}_3}$	$\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{NO}_2}}{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ \text{CHC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}_5$ (2)	15	48	42 [a]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{NO}_2}}{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ \text{CHC}_2\text{H}_5}}{\text{C}}\text{H}_5$ (3)	15	48	95 [a]
$\text{PhCH}=\text{CH}-\underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{Ph}$	C_2H_5 $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PhCHCH}_2\text{COPh}$ $\text{H}_5\text{C}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2}}{\text{C}}\text{H}_5$ (4)	10	70	93 [b]
$\text{PhCH}=\text{CH}-\underset{\substack{ \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{Ph}$	$n\text{Bu}$ $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PhCHCH}_2\text{COPh}$ $n\text{Bu}-\underset{\substack{ \\ (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2}}{\text{C}}\text{H}_5$ (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.

Enaminen^[2a], Organolithium^{-[2b]} und Organokupferverbindungen^[2c] als Carbanionvorläufer oder Phasen-Transfer-Reagentien^[2d] und Organometallkomplexe^[2e] als Katalysatoren; doch wurden Faktoren, die das Scheitern der Michael-Addition bewirken, kaum systematisch untersucht. Man nimmt an, daß viele Substituenten nahe am Reaktionszentrum des Donors sowohl dessen Deprotonierung als auch den Additionsschritt behindern^[1].

Wir berichten über die Möglichkeit, die schlechten Ausbeuten von Michael-Additionen durch Anwendung hoher Drücke^[3] zu erhöhen. Die Beispiele der Tabelle 1 zeigen, daß - mit Ausnahme der Reaktion von Phenylmalonsäurediethylester mit Chalcon - bisher mißlungene Michael-Additionen unter hohen Drücken mit guten Ausbeuten verlaufen. Dabei zeichnet sich schon jetzt die mögliche Anwendung dieser Technik für Michael-Additionen mit optischer Induktion ab^[4].

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Michael-Addukte [a].

- (1): $F_p = 70\text{--}71^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1535 cm^{-1} (NO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.3, 25.6$ (2q, 2CH_3), 35.0 (t, CH_2), 49.9 (d, CH), 51.8 (q, OCH_3), 91.0 (s, CNO_2), 128.0, 128.5, 129.1 (3d, aromat. CH), 137.1 (s, aromat. C), 171.3 ($\text{C}=\text{O}$) [b]
- (2): $K_p = 95\text{--}97^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$; IR (Film): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1550 cm^{-1} (NO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.1$ (q, CH_3), 16.5, 18.1 (2q, CH_3), 27.4, 27.8 (2t, CH_2), 36.2, 36.3 (2d, CH), 36.5, 37.0 (2t, CH_2), 51.9 (q, OCH_3), 87.6, 88.6 (2d, CHNO_2), 175.4, 175.8 (2s, $\text{C}=\text{O}$) [b, c]
- (3): $K_p = 80\text{--}81^\circ\text{C}/3 \text{ Torr}$; IR (Film): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1545 cm^{-1} (NO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 10.6$ (q, CH_3), 15.5, 16.2 (2q, CH_3), 24.2 (t, CH_2), 33.5, 33.6 (2d, CH), 37.1, 37.4 (2t, CH_2CO_2), 51.8 (q, OCH_3), 93.6, 94.1 (2d, CHNO_2), 172.1 (s, $\text{C}=\text{O}$) [b, c]
- (4): viskoses Öl; IR (Film): 1685, 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.3$ (q, CH_3), 14.1 (q, 2CH_3), 27.5 (t, CH₂), 42.4 (t, CH_2CO), 44.3 (d, CH), 61.6 (t, OCH_2), 62.1 (s, C), 127.2, 128.0, 128.2, 128.4, 129.1 (5d, aromat. CH), 137.1, 139.3 (2d, aromat. C), 170.8, 171.1 (2s, $2\text{C}=\text{O}$), 198.0 (s, $\text{PhC}=\text{O}$) [b]
- (5): viskoses Öl; IR (Film): 1685, 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.8$ (q, CH_3), 14.1 (q, 2CH_3), 22.9, 26.7, 34.0 (3t, 3CH_2), 44.3 (d, CH), 61.2 (t, 2OCH_2), 61.6 (s, C), 127.1, 128.1, 128.4, 129.1, 132.8 (5d, aromat. CH), 137.1, 139.3 (2s, aromat. C), 170.9, 171.3 (s, Ester-C=O), 198.0 (s, $\text{C}=\text{O}$) [b]

[a] Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. [b] Lösungsmittel: CDCl_3/TMS . [c] Es lagen Diastereomere vor; deswegen wurden jeweils doppelte Signale beobachtet; siehe C. A. Kingsbury, R. E. Hutton, D. Durham, J. Org. Chem. 43, 4452 (1978).

Arbeitsvorschrift

3 mmol Michael-Acceptor, 6 mmol Donor und 0.5 ml Triethylamin werden mit Dichlormethan verdünnt in einer 10 ml-Teflon-Kapsel bei Raumtemperatur umgesetzt (P und t siehe Tabelle 1). Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert oder chromatographiert.

Eingegangen am 23. Oktober 1980 [Z 629]

- [1] E. D. Bergmann, D. Ginsberg, R. Pappo, Org. React. 10, 179 (1959).
- [2] a) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. 85, 207 (1963); b) R. A. Lee, R. Reusch, Tetrahedron Lett. 1973, 969; c) E. J. Corey, R. H. K. Chen, ibid. 1973, 1611; d) siehe W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry, Springer, Berlin 1977; E. V. Dehmlow, S. Dehmlow: Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1980; L. A. Carpiño, A. C. Sau, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 514; e) T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, H. Kinoshita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 496 (1972); K. Irie, K. Miyazu, K. Watanabe, Chem. Lett. 1980, 353.
- [3] Aktuelle Übersicht über Synthesen organischer Verbindungen unter hohen Drücken: W. J. le Noble, H. Kelm, Angew. Chem. 92, 887 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 841 (1980); weitere aktuelle Beispiele: J. Metzger, P. Koll, ibid. 91, 74 (1979) bzw. 18, 70 (1979); J. A. Gladysz, Y. S. Yu, J. Chem.

Soc. Chem. Commun. 1978, 599; J. Jurczak, M. Chemielewski, S. Filipek, Synthesis 1979, 41; H. Kotzuki, H. Nishizawa, S. Kitagawa, M. Ochi, N. Yamasaki, K. Matsuka, T. Tokoroyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52, 544 (1979).

- [4] Die durch freie Alkaloide wie Chinin katalysierten Michael-Additionen von Nitromethan an Chalcon und von 2-Oxo-cyclohexancarbonsäureethylester an Methylinylketon gelingen nicht in aprotischen Lösungsmitteln: S. Colonna, H. Hiemstra, H. Wynberg, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 238; K. Hermann, H. Wynberg, J. Org. Chem. 44, 2238 (1979). Bei 10–15 kbar verläuft die Reaktion jedoch schon bei Raumtemperatur in Dichlormethan quantitativ; die optische Ausbeute ist noch geringer als 5%.

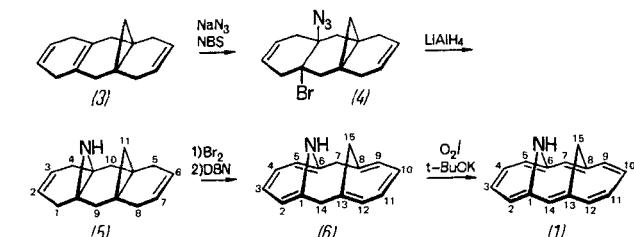
syn-1,6-Imino-8,13-methano[14]annulen

Von Emanuel Vogel, Ulrich Brocker und Heinz Junglas^[*]
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die vielseitige Chemie des 1,6-Imino[10]annulens^[1], geprägt durch ein delokalisiertes 10π -Elektronensystem (Bildung von Substitutionsprodukten^[2]) und ein Azepin-Strukturelement (Gewinnung von 1H-1-Benzazepinen und/oder Nitrenen^[3]), war für uns Anlaß, die Synthese der NH-überbrückten [14]Annulene *syn*-1,6-Imino-8,13-methano[14]annulen (1) und *syn*-1,6:8,13-Bisimino[14]annulen (2) zu versuchen. Für beide [14]Annulene lässt sich aromatischer Charakter voraussehen, obwohl die sterische Wechselwirkung der Brücken, die insbesondere bei (1) gegeben ist, eine Abbeugung des Annulenerings zur Folge haben dürfte. Die O-Analoga von (1) und (2) sind bekannt^[4]; es ist uns nunmehr gelungen, (1) herzustellen.



Das durch Simmons-Smith-Cyclopropanierung von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen erhältliche 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a,9a-methanoanthracen (3)^[5] ergab mit Natriumazid und *N*-Bromsuccinimid (Krief-Reagens)^[6] (Molverhältnis = 1:5:1.1) in Dimethoxyethan/Wasser bei –15 bis –20 °C ein Gemisch aus dem *trans*-8a α -Azido-10a β -bromid (4), dem strukturisomeren *trans*-2 α -Azido-3 β -bromid und dem Kohlenwasserstoff 1,4,9,10-Tetrahydro-4a,9a-methanoanthracen [Aromatisierungsprodukt von (3)]. Da die Isolierung von (4) sehr verlustreich war, wurde das rohe Gemisch bei –20 °C in Tetrahydrofuran (THF) mit LiAlH₄ behandelt und das Reduktionsprodukt durch Chromatographie an Aluminiumoxid, zunächst mit Hexan (Abtrennung von 1,4,9,10-Tetrahydro-4a,9a-methanoanthracen) und danach mit Hexan/Dichlormethan, aufgearbeitet. Man gewann auf diese Weise ein Aziridin, das sich aufgrund NMR-spektroskopischer und chemischer Befunde als (5) erwies [farblose Prismen (aus Ethanol), $F_p = 67\text{--}68^\circ\text{C}$; Ausbeute 13%]. Die Anordnung des Azid- und Bromsubstituenten in (4) ent-



[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. U. Brocker, Dr. H. Junglas
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41