

Tabelle 1. Spektroskopische und kristallographische Daten ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm];  $\delta$ -Werte,  $\delta(\text{TMS})=0$ ; experimentelle Details vgl. [1c]).

citr-(6): Dunkelgrüne Nadeln aus Ether/Hexan. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 379$  (lg  $\epsilon = 4.40$ ), 423 (3.94), 489 (3.79). 600sh (3.93), 641 (4.19). - MS:  $m/e = 484$  (89%),  $M^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$ ) + Isotopenpeaks, 469 (100%,  $M^+/\text{CH}_3$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ), usw. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19$  (s/ $\text{CH}_3$ ), 2.11/2.38/1.40/1.47 (4d/ $\text{je J}$ ) = 7 Hz/4  $\text{CH}_3$ , 2.03 (m/ $\text{CH}$ ), 2.17/2.23/2.26/2.31 (4s/ $4\text{CH}_3$ ), 2.69 (m/ $\text{CH}_2$ ), 2.85 (m/ $2\text{CH}_2$ ), 5.28 (s/ $\text{H-5}$ ), 5.99 (s/ $\text{H-10}$ ), 7.04 (s/ $\text{H-15}$ ). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.7$  (2q/ $2\text{CH}_3$ ), 10.1/11.3/13.6/15.8/17.3/17.5/21.8 (7q/ $7\text{CH}_3$ ), 45.3/46.8/49.3/50.1 (4d/ $4\text{CH}$ ), 79.5 (s/C-t), 86.7 (d/C-5), 91.2 (d/C-10), 113.2 (d/C-15), 114.8/126.0/127.3/127.5/136.5/137.0/152.1/155.6/158.1/167.7/168.7 (11s/11 C) - Strukturbestimmung: Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.248(3)$ ,  $b = -1.855(3)$ ,  $c = 14.700(8)$  Å,  $\alpha = 90.42(1)$ ,  $\beta = 103.77(1)$ ,  $\gamma = 93.60(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $\rho_x = 1.159$  g  $\text{cm}^{-3}$ . 4906 Reflexe verfeinert,  $R = 0.097$  (298 Parameter) (vgl. Abb. 1 und 2).

$\text{Ni}^{2+}$  näher kommt als der Koordinationsraum hydrophobischer Ligandsysteme.

Eingegangen am 14. Januar 1981 [Z 707b]

- [1] a) *J. E. Johansen, Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser*, Angew. Chem. 92, 141 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 141 (1980); b) *A. Eschenmoser* in *B. J. Zagala, W. Friedrich*: Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor (Proc. 3rd Eur. Symp., Zürich) der Gruyter, Berlin 1979, S. 89; c) *Ch. Angst*, Dissertation, ETH Zürich (Prom. Nr. 6783) 1981 (in Druck); d) *J. E. Johansen, V. Piermattei, Ch. Angst, E. Diener, Ch. Kratky, A. Eschenmoser*, Angew. Chem. 93, 273 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 3 (1981); e) *V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser*, ibid. 89, 475 (1977), bzw. 16, 459 (1977); vgl. auch *A. I. Scott*, Tetrahedron 31, 2639 (1975).

[2] Erstmals ist dieser Ligandtyp in unserem Laboratorium von *S. Ofner* bei Arbeiten zur Synthese von Isobacteriochlorinen beobachtet worden (*S. Ofner*, Dissertation, ETH Zürich 1981). Hieraus entwickelte de-novo-Synthese von metallfreien C,D-Tetradehydorcorrinen: *S. Ofner* et al., noch unveröffentlicht.

[3] a) *A. W. Johnson*, Chem. Soc. Rev. 9, 125 (1980), zit. Lit.; D. *Dolphin, R. L. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay*, J. Chem. Soc. C 1966, 30; b) *D. Dicker, R. Grigg, A. W. Johnson, H. Pinnock, K. Richardson, P. van den Brock*, ibid. C 1971, 536.

[4] Zur Nomenklatur vgl. *R. Bonnett* in *D. Dolphin*: The Porphyrins. Academic Press, New York 1978, Vo. 1, S. 1-27; *J. E. Merritt, K. L. Loening*, Pure Appl. Chem. 51, 2251 (1979).

[5] Farblose Nadeln,  $F_p = 166^{\circ}\text{C}$  (unter  $\text{N}_2$  im evakuierten Röhrchen), charakterisiert durch MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR; hergestellt durch Reduktion von 1,2,3,7,8,12,13,17,18-Nonamethyl-10,23-dihydrobilin-dihydrobromid mit  $\text{NaBH}_4$  in 80proz. MeOH (Ausbeute 51%). Zur Synthese des Edukts wurde eine Vorschrift von *A. F. Mironov, O. P. Popova, Kh. Kh. Alarkon, V. M. Bairamov, R. P. Eustigneeva*, Zh. Org. Khim. 15, 1086 (1979); *J. Org. Chem. USSR* 15, 970 (1979), modifiziert. Details vgl. [1c].

[6] a) HPLC: Partisil 5; Pentan-Dimethoxyethan-Triethylamin 200:2:1; b) zu 21% im Diastereomerengemisch (6) anwesend.

[7] a) Identifiziert durch UV/VIS- und MS-Vergleich mit (9) [7b], das aus dem Nonamethyl-10,23-dihydrobilin-dihydrobromid durch Johnson-Cyclisierung [3b] hergestellt wurde [1c]; b) *A. Clarke, R. Grigg, R. L. N. Harris, A. W. Johnson, I. T. Kay, K. W. Shelton*, J. Chem. Soc. C 1967, 1648.

[8] UV/VIS-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eines durch MS und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakterisierten Kristallatisats: Isolierung und Konstitutionszuordnung vgl. [1c]. a) Binäres Diastereomerengemisch (10):  $\lambda_{\text{max}} = 295 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.20$ ), 330sh (4.11), 360sh (4.23), 408 (4.57), 476sh (3.72), 545 (3.52), 625sh (3.60), 657sh (3.72), 695 (3.86), 758 (4.23); b) Diastereomer (11) (aus Nonamethyl-5,15,21,24-tetrahydrobilin; vgl. [11]):  $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.25$ ), 399 (4.33), 455 (4.03), 508 (3.87), 675 (3.90).

[9] a) Für eine Probe TBD danken wir Dr. *R. Schwesinger*; vgl. auch [1d], Zitat [4]; b) *R. Schwesinger*, unveröffentlicht.

[10] So z. B. erzeugten die Reaktionsbedingungen  $1.15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (5) in *p-Xylo*, 1,5 DBU/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2:1), 5  $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , anaerob, 16 h,  $140^{\circ}\text{C}$  u. a. ein Diastereomerengemisch von  $\text{Ni}^{2+}$ -Octamethyl-isobacteriochlorinat (!) in 45% Ausbeute; gleiche Bedingungen, jedoch mit vierfacher Puffermenge ergaben neben ca. 20% Isobacteriochlorinat, ca. 10% Chlorinat und Spuren von (6) 16% einer Produktfraktion, welche nach UV/VIS-, MS- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten überraschend ein  $\text{Ni}^{2+}$ -1,2,3,7,8,12,13,17,18-Nonamethyl(!)-1,7,8,20-tetrahydro-porphyrinat sein muß; Details vgl. [1c].

[11] Die Natur des Wasserstoffacceptors bleibt unbekannt. Die Reaktionsfolge verläuft nicht über das didehydrierte Edukt Nonamethyl-5,15,21,24-tetrahydrobilin, denn dieses gibt unter den Bedingungen des Schemas 2 praktisch kein (6); unter milderden Bedingungen (11 TBD, 1  $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Benzol, anaerob, 2,5 h,  $60^{\circ}\text{C}$ ) bilden sich Diastereomere des Chromophortyps (11) bzw. (6) zu ca. 15 bzw. ca. 12% (vgl. [1c]).

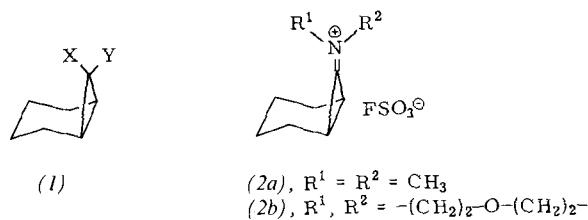
[12] *Ch. Kratky, J. E. Johansen, Ch. Angst*, Angew. Chem. 93, 204 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 211 (1981).

## Stereochemie der Substitution am Cyclopropanring in 7-Aminonorcaranen<sup>[\*\*]</sup>

Von Elmar Vilsmaier, Wolfgang Tröger  
und Michael Gewehr<sup>[\*]</sup>

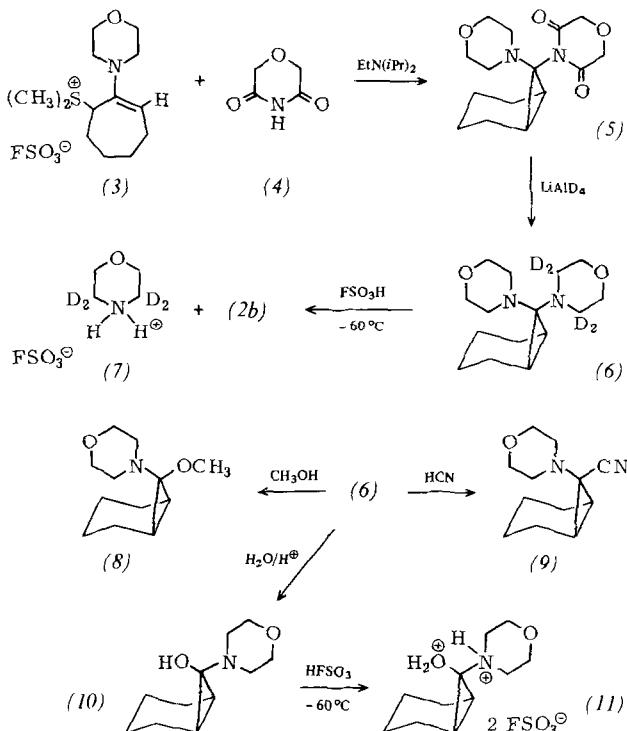
Bei nucleophilen Substitutionen an Norcaran-Derivaten (1),  $X, Y \neq NR_2$ , ist ein Substituent in der *endo*-Position eine bessere Abgangsgruppe als in der *exo*-Position<sup>[1a-d]</sup>. Als Zwischenstufe wird ein *cis*-Cycloheptenyl-<sup>[1a,c]</sup> oder ein teilgeöffnetes Cyclopropyl-Kation<sup>[1b,e]</sup> durchlaufen. Die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten dieser Kationen verursachen die Diskriminierung von *endo*- und *exo*-Abgangsgruppen.

Im Gegensatz hierzu sind 7-Aminobicyclo[4.1.0]heptan-Derivate zur Bildung eines Kations mit ungeöffnetem Dreiring befähigt, z. B. (2a)<sup>[2]</sup>. Wir berichten über Unterschiede in der Reaktivität von *exo*- und *endo*-Abgangsgruppen bei Norcaran-Derivaten, aus denen ein Kation vom Typ (2) entstehen kann.



Da der Morpholinorest im Bicyclo[4.1.0]heptan-System ein einfacher „Stereoindikator“<sup>[3]</sup> ist, haben wir das Dimorpholin-Derivat (6) für unsere Untersuchungen gewählt; die Deuteriummarkierung ermöglicht die Unterscheidung von *exo*- und *endo*-Substituent.

Zur Synthese von (6) wurde das Enaminosulfonium-Salz (3) mit dem Imid (4) zum Bicyclus (5) umgesetzt, der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das für einen *endo*-Morpholinorest typische



[\*] Prof. Dr. E. Vilsmaier, Dipl.-Chem. W. Tröger, M. Gewehr  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-1433 Kiel, FRG

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ABXY-System aufweist. Reduktion von (5) mit LiAlD<sub>4</sub> führt in 48% Ausbeute zum Tetradeuterioaminal (6). Ein ABXY-System für acht Morphinolino-H-Atome<sup>[3]</sup> zeigt, daß der *endo*-Morpholinorest undeuteriert ist. Die *exo*-Morpholinolino-H-Atome erscheinen als Singulett bei  $\delta = 3.62$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); *exo*-NCH<sub>2</sub>-Signale (vgl.<sup>[3]</sup>) sind nicht vorhanden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) findet man jeweils ausschließlich für die NCH<sub>2</sub>-Atome ein Triplet (δ = 50.2,  $^1J_{\text{H-13C}} = 133$  Hz) und für die NCD<sub>2</sub>-Atome ein Quintett (δ = 51.0,  $^1J_{\text{H-13C}} = 20$  Hz).

Aus (6) läßt sich in HFSO<sub>3</sub> bei -60 °C ein Iminium-Ion erzeugen und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch charakterisieren. Ein stark tieffeldverschobenes Singulett (δ = 204) und ein Dublett im Alkanbereich (δ = 21) (Tabelle 1) beweisen die

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Signale der untersuchten Kationen, δ-Werte, Lösungsmittel HFSO<sub>3</sub>, -60 °C, TMS als externer Standard.

	Morpholin		Bicyclus		
	OCH <sub>2</sub> (t)	NCH <sub>2</sub> (t)	C-7 (s)	C-1,6(d) ( $^1J_{\text{H-13C}}$ [Hz])	C-2,5, C-3,4 (t)
(2b)	71.1	54.3	204	21.0 (173)	19.8, 18.4
(11)	67.8	47.4	81.1	19.3 (163)	19.6, 16.0
(13)	66.6	48.8	81.5	21.9, 19.2 [a],	15.8
(7)	69.3	43.8 [b]			

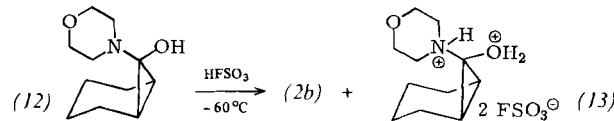
[a] Wegen der geringen Intensität nicht eindeutig zuzuordnen. [b] Nicht aufgelöstes Signal (Halbwertsbreite 50 Hz).

Cyclopropylidenammonium-Struktur von (2b)<sup>[4]</sup>. Bei einem teilweise<sup>[1e]</sup> oder vollständig<sup>[5]</sup> geöffneten Cyclopropyl-Kation würde das Dublett bei  $\delta = 150$ –180 erscheinen. Das Cyclopropylidenmorpholinium-Salz (2b) unterscheidet sich deutlich vom Morphinium-Salz (7), das für NCD<sub>2</sub> nur ein verbreitertes Signal ergibt. Innerhalb einer Fehlerrgrenze von 5% läßt sich für (7) keine Triplettaufspaltung ( $^1J_{\text{H-13C}} = 140$  Hz) und damit keine NCH<sub>2</sub>-Gruppe nachweisen. Daraus folgt, daß bei der Erzeugung von (2b) aus (6) mit einer Selektivität von  $\geq 95\%$  der *exo*-Substituent abgespalten wurde.

Die unterschiedliche Substituierbarkeit der beiden Morphinoreste in (6) ist auch durch Solvolysen feststellbar. Aus (6) entsteht durch Methanolysie<sup>[3]</sup> (8), durch saure Hydrolyse<sup>[3]</sup> (10) und durch Umsetzung mit HCN (vgl.<sup>[6]</sup>) (9) in den jeweils angegebenen Konfigurationen. Massenspektroskopisch ergibt sich der [<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]-Morpholin-Anteil für (8) zu 0.1%, für (10) zu 1% und für (9) zu 8%<sup>[7]</sup>. Mit geringerer Genauigkeit erhält man das gleiche Ergebnis auch aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch Integration der OCH<sub>2</sub>- und NCH<sub>2</sub>-Signale. Das bedeutet, daß bei der Reaktion von (6) mit Methanol oder H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup> zu mindestens 99% der *exo*-Morpholinorest ersetzt wurde.

Die geringere Selektivität bei der Umsetzung von (6) mit HCN wird auf eine Isomerisierung des Edukts zurückgeführt (längere Reaktionsdauer). Hierfür genügt in CH<sub>3</sub>CN bereits die Acidität von (7). Wegen des gleichzeitigen Entstehens von (7) führten auch Versuche zur Herstellung von (6) aus (3) und 3,3,5,5-Tetradeuteriomorpholin<sup>[8]</sup> (analog<sup>[3]</sup>) nur zu einem Isomerengemisch von (6). Nach dem Massenspektrum (Molekül-Massenlinie für <sup>2</sup>H<sub>0</sub>, <sup>2</sup>H<sub>4</sub> und <sup>2</sup>H<sub>8</sub>-Aminal) erfolgte die *exo*-*endo*-Isomerisierung auch intermolekular.

Das Halbaminal (10) wird in HFSO<sub>3</sub> bei -60 °C nicht in das erwartete (2b), sondern in ein Ammonium-Salz (11), vermutlich ein diprotoniertes Salz, umgewandelt. Im Gegensatz zu (2b), das sich bereits bei -20 °C in HFSO<sub>3</sub> unter Ringöffnung verändert, ist (11) auch bei +20 °C mehrere Stunden stabil. Gibt man jedoch das zu (10) isomere (12)<sup>[3]</sup> bei -60 °C zu HFSO<sub>3</sub>, so entsteht das Iminium-Salz (2b). In geringer Intensität [ca. 20% von (2b)] finden sich <sup>13</sup>C-NMR-Signale (Tabelle 1), die nach einem Vergleich mit dem Spektrum von (11) dem Salz (13) zugeordnet werden<sup>[10]</sup>.



Sowohl die Reaktionen von (6), (10) und (12) in HFSO<sub>3</sub> als auch die Solvolysen zeigen klar, daß in einem 7-Aminonorcaran-Derivat der *exo*-Substituent die bevorzugte Abgangsgruppe ist. Anders als bei den Solvolysen können bei den Umsetzungen in HFSO<sub>3</sub> Gleichgewichtsreaktionen vernachlässigt werden. Demnach sind die Befunde in HFSO<sub>3</sub> auf eine sterisch bedingte, schnellere Protonierung des *exo*-Substituenten zurückzuführen. Da zur Erzeugung von (2b) eine nicht protonierte Aminogruppe notwendig ist, führen nur *exo*-protoniertes (6) und (12), nicht aber (10), zu (2b).

#### Arbeitsvorschrift

(5): Ein Gemisch von 6.8 g (3), 2.3 g (4) und 2.6 g Ethyldiisopropylamin (je 20 mmol) wird in 20 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Acetonitril 1.5 h auf 70 °C erhitzt und wie beschrieben<sup>[10]</sup> aufgearbeitet. Ausbeute an (5): 5.2 g (88%); Fp = 160 °C.

(6): 4.4 g (15 mmol) (5) und 1.3 g (30 mmol) LiAlD<sub>4</sub> erhitzt man in 30 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) 70 h unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des THF wird der Rückstand fünfmal mit 50 cm<sup>3</sup> Pentan extrahiert. Entfernen des Pentans gibt 1.9 g (48%) reines (6); Fp = 75 °C.

Eingegangen am 4. September 1980 [Z 702]

- [1] a) S. J. Cristol, R. M. Sequeira, C. H. De Puy, J. Am. Chem. Soc. 87, 4007 (1965); b) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su, G. W. van Dine, Tetrahedron Lett. 1967, 3639; c) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 588 (1968), zit. Lit.; d) Ausnahme: Diazonium-Gruppe, vgl. W. Kirmse, H. Jendrala, Chem. Ber. 111, 1857 (1978); e) G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie, M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1977); X. Creary, J. Org. Chem. 41, 3734 (1976).
- [2] E. Jongejan, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Synth. Commun. 4, 11 (1974).
- [3] E. Vilsmaier, W. Tröger, Angew. Chem. 91, 860 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 798 (1979); E. Vilsmaier, W. Tröger, G. Haag, Chem. Ber. 114, 67 (1981).
- [4] Ähnliche <sup>13</sup>C-NMR-Werte sind für (2a) angegeben, ein Protonen-koppeltes Spektrum konnte hier jedoch nicht erhalten werden; E. Jongejan, Dissertation, Universität Amsterdam 1976.
- [5] G. A. Olah, G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6434 (1972).
- [6] a) H. Böhme, H. Ellenberg, O. E. Herboth, W. Lehners, Chem. Ber. 92, 1608 (1959); b) W. I. M. van Tilborg, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 290 (1974); c) E. Vilsmaier, L. Scheiber, Synthesis 1980, 465.
- [7] Bestimmt am Verhältnis der M<sup>+</sup>- zur (M+4)<sup>+</sup>-Massenlinie.
- [8] P. le Cam, J. Sandström, Chem. Scr. 1, 65 (1971).
- [9] Zugabe von (10) zeigt, daß diese Signale nicht von (11) hervorgerufen werden.
- [10] E. Vilsmaier, C. M. Klein, Angew. Chem. 91, 861 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 800 (1979).

#### Synthese und ESR-Charakterisierung

#### der Triplettsspezies

#### $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Biphenyl)-bis[( $\eta^6$ -benzol)vanadium]<sup>[\*\*]</sup>

Von Christoph Elschenbroich und Jürgen Heck<sup>[†]</sup>

Während in einem echten Diradikal die Elektronen der beiden Radikalzentren weder gepaart noch ungepaart, sondern voneinander unabhängig sind, so daß ESR-spektrosko-

[†] Prof. Dr. Ch. Elschenbroich, Dipl.-Chem. J. Heck  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[\*\*] Metall-π-Komplexe von Benzolderivaten, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: Ch. Elschenbroich, H. Burdorf, Z. Naturforsch. B 36, 94 (1981).