

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

*ctt*-(6): Dunkelgrüne Nadeln aus Ether/Hexan. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  = 379 (lg  $\epsilon$  = 4.40), 423 (3.94), 489 (3.79), 600sh (3.93), 641 (4.19). – MS:  $m/e$  = 484 (89%,  $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ) + Isotopenpeaks, 469 (100%,  $M^+$ - $\text{CH}_3$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ), usw. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.19 (s/ $\text{CH}_3$ ), 1.21/1.38/1.40/1.47 (4d/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/ $\text{CH}$ ), 2.85 (m/2  $\text{CH}$ ), 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/ $\text{C}$ -1), 86.7 (d/ $\text{C}$ -5), 91.2 (d/ $\text{C}$ -10), 113.2 (d/ $\text{C}$ -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  $\text{C}$ ). – 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 hydroporphinoider Ligandsysteme.

Eingegangen am 14. Januar 1981 [Z 707b]

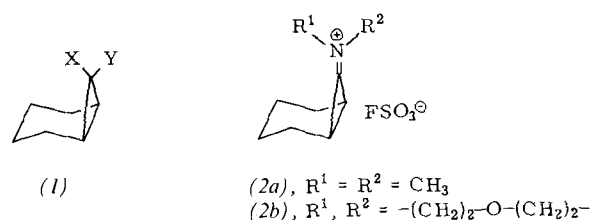
- [1] a) J. E. Johansen, Ch. Angst, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 92, 141 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 141 (1980); b) A. Eschenmoser in B. J. Zagalak, W. Friedrich: Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor (Proc. 3rd Eur. Symp., Zürich), de Gruyter, Berlin 1979, S. 89; c) Ch. Angst, Dissertation, ETH Zürich (Prom. Nr. 6783) 1981 (im Druck); d) J. E. Johansen, V. Piermattie, 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-Tetrahydrocorrinen: S. Ofner et al., noch unveröffentlicht.
- [3] a) A. W. Johnson, Chem. Soc. Rev. 9, 125 (1980), zit. Lit.; D. Dolphin, R. L. N. 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, Vol. 1, S. 1–27; J. E. Merritt, K. L. Loening, Pure Appl. Chem. 51, 2251 (1979).
- [5] Farblose Nadeln,  $\text{Fp} = 166^\circ\text{C}$  (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. Methanol (Ausbeute 51%). Zur Synthese des Edukts wurde eine Vorschrift von A. F. Mironov, O. D. Popova, Kh. Kh. Alarkon, V. M. Bairamov, R. P. Eustigeeva, 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 Diastereomerenmischung (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) D. 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 Kristallisates; Isolierung und Konstitutionszuordnung vgl. [1c]. a) Binäres Diastereomerenmischung (10):  $\lambda_{\max}$  = 295 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. [11f]):  $\lambda_{\max}$  = 303 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  $\cdot 10^{-2}$  M (5) in *p*-Xylol, 1.5 DBU/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2:1), 5  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , anaerob, 16 h,  $140^\circ\text{C}$  u. a. ein Diastereomerenmischung 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 dihydrierte Edukt Nonamethyl-5,15,21,24-tetrahydrobilin, denn dieses gibt unter den Bedingungen des Schemas 2 praktisch kein (6); unter milderen Bedingungen (11 TBD, 1  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Benzol, anaerob, 2.5 h,  $60^\circ\text{C}$ ) bilden sich Diastereomere des Chromophor-typs (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>

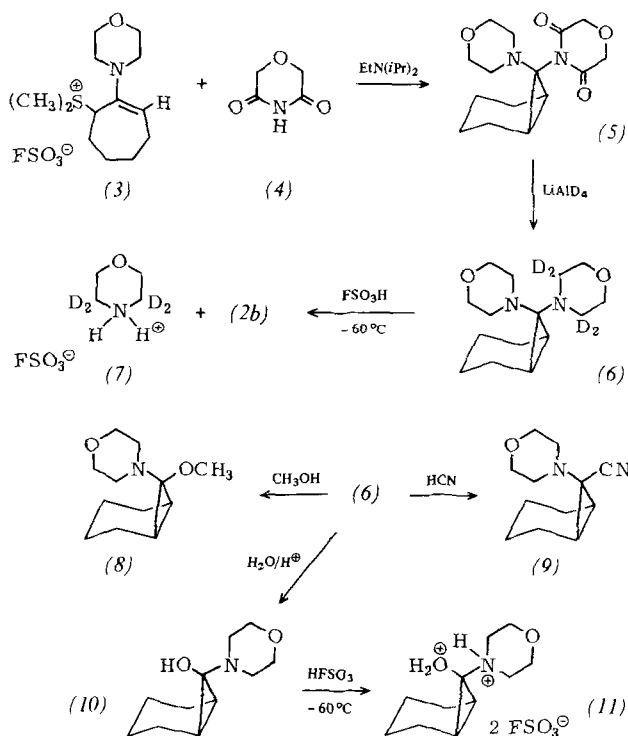
Bei nucleophilen Substitutionen an Norcaran-Derivaten (1),  $\text{X}, \text{Y} \neq \text{NR}_2$ , ist ein Substituent in der *endo*-Position eine bessere Abgangsgruppe als in der *exo*-Position<sup>[1a-d]</sup>. Als Zwischenstufe wird ein *cis*-Cycloheptenyl-<sup>[1a,c]</sup> oder ein teilgeöffnetes Cyclopropyl-Kation<sup>[1b,c]</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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das für einen *endo*-Morpholinorest typische



[\*] Prof. Dr. E. Vilsmaier, Dipl.-Chem. W. Tröger, M. Gewehr  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

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

ABXY-System aufweist. Reduktion von (5) mit  $\text{LiAlD}_4$  führt in 48% Ausbeute zum Tetradeuterioaminal (6). Ein ABXY-System für acht Morpholino-H-Atome<sup>[3]</sup> zeigt, daß der *endo*-Morpholinorest undeutert ist. Die *exo*-Morpholino-H-Atome erscheinen als Singulett bei  $\delta=3.62$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ); *exo*- $\text{NCH}_2$ -Signale (vgl.<sup>[3]</sup>) sind nicht vorhanden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) findet man jeweils ausschließlich für die  $\text{NCH}_2$ -Atome ein Triplett ( $\delta=50.2$ ,  $^1J_{\text{H } 13\text{C}}=133$  Hz) und für die  $\text{NCD}_2$ -Atome ein Quintett ( $\delta=51.0$ ,  $^1J_{\text{H } 13\text{C}}=20$  Hz).

Aus (6) läßt sich in  $\text{HFSO}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  ein Iminium-Ion erzeugen und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren. Ein stark tieffeldverschobenes Singulett ( $\delta=204$ ) und ein Dublett im Alkanbereich ( $\delta=21$ ) (Tabelle 1) beweisen die

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der untersuchten Kationen,  $\delta$ -Werte, Lösungsmittel  $\text{HFSO}_3$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , TMS als externer Standard.

	Morpholin		Bicyclus		
	$\text{OCH}_2$ (t)	$\text{NCH}_2$ (t)	C-7 (s)	C-1,6(d) ( $^1J_{\text{H } 13\text{C}}$ [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]			

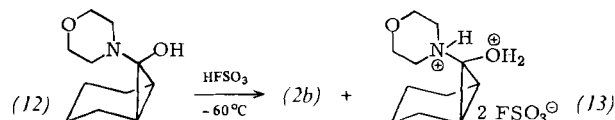
[a] Wegen der geringen Intensität nicht eindeutig zuzuordnen. [b] Nicht aufgelöstes Signal (Halbwertsbreite 50 Hz).

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 Morpholinium-Salz (7), das für  $\text{NCD}_2$  nur ein verbreitertes Signal ergibt. Innerhalb einer Fehlergrenze von 5% läßt sich für (7) keine Triplettaufspaltung ( $^1J_{\text{H } 13\text{C}}=140$  Hz) und damit keine  $\text{NCH}_2$ -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 Morpholinreste in (6) ist auch durch Solvolysen feststellbar. Aus (6) entsteht durch Methanolyse<sup>[3]</sup> (8), durch saure Hydrolyse<sup>[3]</sup> (10) und durch Umsetzung mit  $\text{HCN}$  (vgl.<sup>[6]</sup>) (9) in den jeweils angegebenen Konfigurationen. Massenspektroskopisch ergibt sich der [ $^2\text{H}_4$ ]-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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren durch Integration der  $\text{OCH}_2$ - und  $\text{NCH}_2$ -Signale. Das bedeutet, daß bei der Reaktion von (6) mit Methanol oder  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  zu mindestens 99% der *exo*-Morpholinorest ersetzt wurde.

Die geringere Selektivität bei der Umsetzung von (6) mit  $\text{HCN}$  wird auf eine Isomerisierung des Edukts zurückgeführt (längere Reaktionsdauer). Hierfür genügt in  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $^2\text{H}_0$ ,  $^2\text{H}_4$  und  $^2\text{H}_8$ -Aminale) erfolgte die *exo-endo*-Isomerisierung auch intermolekular.

Das Halbaminal (10) wird in  $\text{HFSO}_3$  bei  $-60^\circ\text{C}$  nicht in das erwartete (2b), sondern in ein Ammonium-Salz (11), vermutlich ein diprotoniertes Salz, umgewandelt. Im Gegensatz zu (2b), das sich bereits bei  $-20^\circ\text{C}$  in  $\text{HFSO}_3$  unter Ringöffnung verändert, ist (11) auch bei  $+20^\circ\text{C}$  mehrere Stunden stabil. Gibt man jedoch das zu (10) isomere (12)<sup>[3]</sup> bei  $-60^\circ\text{C}$  zu  $\text{HFSO}_3$ , so entsteht das Iminium-Salz (2b). In geringer Intensität [ca. 20% von (2b)] finden sich  $^{13}\text{C}$ -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  $\text{HFSO}_3$  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  $\text{HFSO}_3$  Gleichgewichtsreaktionen vernachlässigt werden. Demnach sind die Befunde in  $\text{HFSO}_3$  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  $\text{cm}^3$  wasserfreiem Acetonitril 1.5 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt und wie beschrieben<sup>[10]</sup> aufgearbeitet. Ausbeute an (5): 5.2 g (88%);  $\text{Fp}=160^\circ\text{C}$ .

(6): 4.4 g (15 mmol) (5) und 1.3 g (30 mmol)  $\text{LiAlD}_4$  erhitzt man in 30  $\text{cm}^3$  wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) 70 h unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des THF wird der Rückstand fünfmal mit 50  $\text{cm}^3$  Pentan extrahiert. Entfernen des Pentans gibt 1.9 g (48%) reines (6);  $\text{Fp}=75^\circ\text{C}$ .

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. Jendralla, 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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte sind für (2a) angegeben, ein Protonen-gekoppeltes 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. Lehnert, Chem. Ber. 92, 1608 (1959); b) W. I. M. van Tilborg, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 290 (1974); c) E. Vilsmaier, L. Scheiber, Synthesis 1980, 465.
- [7] Bestimmt am Verhältnis der  $M^{+}$ - zur  $(M+4)^{+}$ -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 Triplettpezies

$\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -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-spektroskopisch

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

[\*\*] Metall- $\pi$ -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).