

Zugabe von Magnesiumbromid zu THF-Lösungen des lithiierten Formamidins **4**<sup>[2]</sup> von 1,2,3,4-Tetrahydro-isochinolin und *tert*-Butylamin und Addition von **4** an Benzaldehyd liefert das Produkt **2**, R<sup>1</sup>=CH=N*t*Bu, R<sup>2</sup>=H, mit einem *u/l*-Verhältnis von 6:1<sup>[10]</sup> vs. 1:1<sup>[2]</sup> ohne Zugabe des Mg-Salzes.

Diese Befunde zeigen einmal mehr, daß das Metall auch in polaren Organometall-Verbindungen („Carbanionederivaten“) entscheidenden Einfluß auf Reaktivität und Selektivität ausübt.

Der selektive Zugang zu *beiden* Diastereomeren des Typs **2** und **3** sollte die Synthese von Isochinolinalkaloiden mit  $\alpha$ -hydroxylierter Seitenkette in 1-Stellung ermöglichen<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 28. November 1983 [Z 637]

- [1] Übersichten: D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem.* 87 (1975) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 15; D. Seebach, J.-J. Lohmann, M. A. Syfrig, M. Yoshifuji, *Tetrahedron (Symposia-in-Print)* 39 (1983) 1963.
- [2] A. I. Meyers, S. Hellring, W. T. Hoeve, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 5115; A. I. Meyers, W. F. Rieker, L. M. Fuentes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2082.
- [3] A. I. Meyers, L. M. Fuentes, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 117.
- [4] D. Seebach, M. Yoshifuji, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 643.
- [5] M. A. Syfrig, geplante Dissertation, ETH Zürich.
- [6] Die Struktur des Reagens ist nicht bekannt; at-Komplexe oder gemischte Aggregate von RMgBr **1**, RLi, LiBr und/oder MgBr<sub>2</sub> können beteiligt sein.
- [7] Neuere Beispiele für *N,O*-Acylwanderung in Hydroxycarbonsäureamiden: M. J. Lyapova, I. G. Pajarleff, B. J. Kurtev, *J. Chem. Res. (M)* 1981, 4083.
- [8] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* 94 (1982) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 654.
- [9] Vgl. M. Shamma, V. S. Georgiev, *Tetrahedron* 32 (1976) 211.
- [10] Das chirale Formamidin von 1,2,3,4-Tetrahydro-isochinolin und 2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsiloxyethyl)ethylamin [3] ergibt nach Umwandlung in das Magnesiumderivat mit Benzaldehyd ein 5:1-Gemisch von *u*- und *l*-**2c**. – Während das Lithiumderivat des Formamidins von Piperidin und *tert*-Butylamin mit Benzaldehyd ein ca. 3:2-Gemisch von *l*- und *u*-Addukt liefert (A. I. Meyers, persönliche Mitteilung), finden wir bei Verwendung des Magnesiumderivates ein *l/u*-Verhältnis von 1:2.
- [11] Beispiele: Ushinsunin, Guatterin, Ophiocarpin, Bicucullin, Corlumin; siehe z. B. G. Grethe: „*Isoquinolines. Part 1*“ von: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 38*, Wiley, New York 1981; T. Kametani: *The Chemistry of Isoquinoline Alkaloids*, Hirokawa-Elsevier, Tokyo-Amsterdam 1969.

## Molekülstruktur von 8,11-Dichlor[5]metacyclophan: Ein stark verbogener Benzolring\*\*

Von Leonardus W. Jenneskens, Johannes C. Klamer,  
Henricus J. R. de Boer, Willem H. de Wolf,  
Friedrich Bickelhaupt\* und Caspar H. Stam

In der Chemie der [n]Para-<sup>[1]</sup> und [n]Metacyclophane<sup>[2]</sup>, die aus einem Benzolring und einer kurzen Oligomethylenbrücke bestehen, interessiert besonders die hohe Spannung und deren Auswirkung auf Struktur und Reaktivität. So wäre es denkbar, daß die sterisch erzwungene Verbiegung des Benzolrings zu einer Bindungsfixierung in Richtung auf ein Cyclohexatrien führen könnte; die erhöhte Neigung einiger Cyclophane zu Diels-Alder-Reaktionen ist in diesem Sinne diskutiert worden<sup>[2d,3]</sup>. 8,11-Dichlor[5]meta-

[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. L. W. Jenneskens, J. C. Klamer, H. J. R. de Boer, Dr. W. H. de Wolf  
Vakgroep Organische Chemie, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Dr. C. H. Stam  
Laboratorium voor Kristallografie, Universiteit van Amsterdam

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit einer Subvention (L. W. J.) der Niederländischen Organisation für Grundlagenforschung (ZWO) unterstützt.

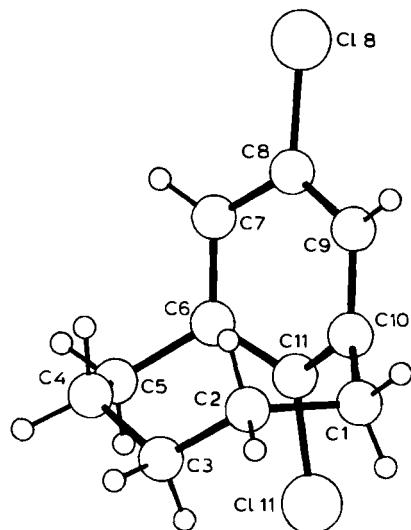


Abb. 1. PLUTO-Darstellung der Struktur von 1 im Kristall [5]. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: C1–C2 1.569(3), C1–C10 1.506(3), C2–C3 1.566(3), C8–C9 1.389(3), C9–C10 1.400(3), C10–C11 1.391(2), C8–Cl8 1.747(3), C11–Cl11 1.754(3); C2–C1–C10 104.7(2), C1–C2–C3 121.9(2), C2–C3–C4 122.2(2), C7–C8–C9 120.3(3), C7–C8–Cl8 119.5(2), C8–C9–C10 118.8(2), C1–C10–C9 121.8(2), C1–C10–C11 114.8(2), C9–C10–C11 117.4(2), C6–C11–C10 118.7(2), C6–C11–Cl11 119.7.

cyclophan **1** ist ein Beispiel der Metaserie mit der bisher kürzesten Brücke<sup>[4]</sup>.

Im Kristall hat das Molekül C<sub>s</sub>-Symmetrie (Abb. 1); seine Konformation entspricht weitgehend derjenigen, die nach MNDO-Berechnungen sowie NMR-Daten die stabilere der beiden in Lösung vorliegenden Konformationen ist<sup>[2f]</sup>. Der Benzolring hat eine unsymmetrische Bootkonformation, deren auffallendstes Kennzeichen die starke Biegung des „Bugs“ ist (Abb. 2;  $\alpha_1 = 26.8^\circ$ ); dies ist unseres Wissens die bisher stärkste Abweichung eines Benzolrings von der Planarität. Der Winkel am „Heck“ ist kleiner ( $\alpha_2 = 12^\circ$ ), und die Summe  $\alpha_1 + \alpha_2 = 38.8^\circ$  kommt der im [6]Paracyclophansystem nahe (41.3°<sup>[1a]</sup>, 38.9°<sup>[1b]</sup>). Bemerkenswert ist der große Winkel  $\beta_1 = 48^\circ$ ; die Spannung an den Brückenköpfen C-6 und C-10 äußert sich auch in ihrer deutlichen Pyramidalisierung (Summe der Bindungswinkel: 354°).

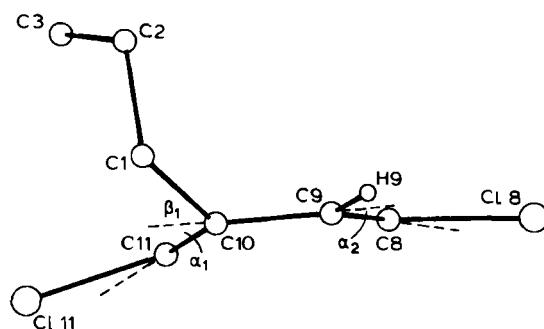


Abb. 2. Seitenansicht der Struktur von 1 im Kristall [5].  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  siehe Text.

Wie schon mehrfach an Cyclophanen<sup>[6]</sup> und an Benzol-derivaten mit sperrigen Substituenten<sup>[7]</sup> beobachtet wurde, ist die Bootkonformation gegenüber der – sterisch möglichen – Sesselkonformation bevorzugt. Wahrscheinlich beruht dies auf der günstigeren  $\pi$ -Überlappung in der Bootform<sup>[6b,7]</sup>. Dieser Effekt erklärt wohl auch den auffallenden Befund, daß alle sechs an den Benzolring gebundenen

Atome auf derselben Seite des Rings liegen, und zwar auf der konvexen Seite, während die Substituenten in Paracyclophanen aus dem gleichen Grund zur konkaven Seite geneigt sind<sup>[8]</sup>. Ausnahmen von dieser Regel findet man offenbar nur, wenn sterische Faktoren einer solchen Anordnung entgegenwirken, wie beim Phosphoratom im Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphinsäurechlorid<sup>[7]</sup>.

Die Verbiegung des Benzolrings äußert sich notwendigerweise in einer Anpassung der Bindungswinkel im Ring, besonders an C-6, C-10 und C-11. Dagegen sind die Bindungslängen im Benzolring zu unserer Überraschung völlig normal (Mittelwert:  $1.393 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ). Aufgrund dieses Kriteriums muß man folgern, daß die Aromatizität des Rings weitgehend intakt ist. Diese Hypothese wird durch die Ringstromeffekte in den NMR-Spektren gestützt<sup>[20]</sup>. Mit dem postulierten Cyclohexatriencharakter, der zur Erklärung der hohen Diels-Alder-Reaktivität erwogen wurde<sup>[2d, 3]</sup>, sind diese Befunde nicht vereinbar. Offenbar ist die Destabilisierung des aromatischen Rings, die sich in der chemischen Reaktivität wie auch im UV-Spektrum<sup>[2b, e]</sup> äußert, nicht durch (teilweise) Bindungsfixierung verursacht.

Die Pentamethylenbrücke besteht aus  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen und ist daher weniger steif als der aromatische Ring. Daher zeigen sich die Spannungseffekte sowohl in Bindungslängen als auch in Bindungswinkeln. Der Trend ist ähnlich wie bei den kurzkettigen [n]Paracyclophanen<sup>[1]</sup>. Bemerkenswert ist der kleine Winkel am Benzylkohlenstoffatom ( $\text{C}10-\text{C}1-\text{C}2 = 104.7^\circ$ ); die Winkel an den anderen Brückennatomen (ca.  $122^\circ$ ) und die CC-Bindungslängen ( $1.56-1.57 \text{ \AA}$ ) sind etwas größer als im [6]Paracyclophan<sup>[1b]</sup>.

Schließlich möchten wir darauf hinweisen, daß die MNDO-Berechnungen<sup>[2f]</sup> die Struktur von **1** recht gut vorhergesagt haben, auch wenn sie im Detail (z. B.  $\alpha_1=32$ ,  $\alpha_2=9$ ,  $\beta_1=41^\circ$ ) nicht perfekt waren.

Eingegangen am 7. November 1983 [Z 615]

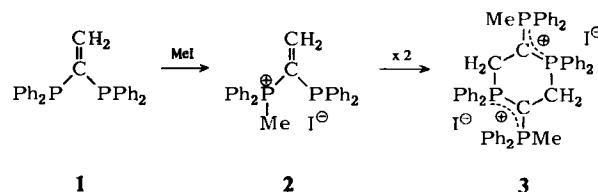
- [1] a) Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1376, zit. Lit.; b) C. Krieger, J. Liebe, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 707, zit. Lit.
- [2] a) S. Hirano, H. Hara, T. Hiayama, S. Fujita, H. Nozaki, *Tetrahedron* **31** (1975) 2219; b) J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4667; c) P. Grice, C. B. Reese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 424; d) L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **94** (1982) 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 298; e) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1817; f) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, W. P. Cofino, K. Lammeritsma, *ibid.* **24** (1983) 1821.
- [3] A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **92** (1980) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 389.
- [4] In der nichtbenzoïden Reihe wurde ein [4]Metatroponophan beschrieben: Y. Fujise, T. Shiokawa, Y. Mazaki, Y. Fukazawa, M. Fujii, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1601.
- [5] Kristalldaten für **1**: Pbnm;  $a = 9.399(2)$ ,  $b = 11.832(3)$ ,  $c = 9.176(2) \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ; Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $Cu_K\alpha$ , Graphitmonochromator; 864 beobachtete Reflexe ( $I > 2.5 \sigma(I)$ ), keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und durch block-diagonale Kleinste-Quadrat-Berechnungen (anisotrop für C und Cl, isotrop für H) bis  $R = 0.031$  verfeinert. Es wurde ein Gewichtsschema  $w = 1/(6.1 + F_0 + 0.01 F_0^2)$  verwendet und eine Extinktionskorrektur ausgeführt. Die anomale Streuung des Chlors wurde berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 IEW (England) angefordert werden.
- [6] a) F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **84** (1972) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 73, zit. Lit.; b) H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata, T. Umemoto, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 615, zit. Lit.
- [7] M. Yoshifusa, I. Shima, N. Imamoto, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **22** (1982) 3057, zit. Lit.
- [8] a) H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* **28** (1972) 1733; b) M. G. Newton, T. J. Walter, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5652.

## Unerwartete Folgereaktion der einfachen $\text{CH}_3\text{I}$ -Quaternisierung von Vinylidenbis(diphenylphosphan)\*\*

Von Hubert Schmidbaur\*, Rudolf Herr und Jürgen Riede

Vinylidenbis(diphenylphosphan) **1** ist der Prototyp geminaler Bis(phosphino)olefine. Seine NMR-Daten<sup>[1a]</sup> und die Kristallstrukturuntersuchung<sup>[2, 3]</sup> haben zwar Fragen nach der Konformation und den Strukturdetails weitgehend geklärt, doch ist das Reaktionsverhalten (mit Ausnahme der Chalkogenierung<sup>[11]</sup>) bisher praktisch unbekannt. Einige Umsetzungen von **1** verlaufen in unerwarteter Weise. So fanden wir, daß selbst die einfache Phosphoniumsalzbildung mit Alkylhalogenid zu einer Folgereaktion führt, die als „Ylid-Bildung ohne Base“ ein bemerkenswertes Kuriosum ist<sup>[4]</sup>.

Die Reaktion von **1** mit Methyliodid (Überschuß) in Tetrahydrofuran ergibt bei  $20^\circ\text{C}$  in 30 min mit mehr als 75% Ausbeute die monoquartäre Verbindung **2**,  $F_p = 128^\circ\text{C}$ , die durch Elementaranalyse und NMR-Spektren leicht charakterisierbar ist<sup>[5]</sup>. Aus Lösungen dieses Primärprodukts in Methanol scheiden sich bei  $20^\circ\text{C}$  während weniger Stunden Kristalle einer neuen Verbindung ab, die überraschenderweise als das Kopf-Schwanz-[3+3]-Cycloadditionsprodukt **3** identifiziert wurde (Ausbeute > 60%,  $F_p = 255^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte Elementaranalyse). Insbesondere das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum läßt erkennen, daß die beiden P-Atome jeder Molekülhälfte des „Dimers“ nahezu chemisch gleichwertig geworden sind, was die Formulierung als doppeltes Semiylid-Quartärsalz nahelegt. Das Spektrum kann als AA'BB'-Spinsystem mit  $\delta(\text{A}) = 20.17$ ,  $\delta(\text{B}) = 22.70$ ;  $J(\text{AA}') = -5.0$ ,  $J(\text{AB}) = 39.9$ ,  $J(\text{AB}') = 23.9$ ,  $J(\text{BB}') = 11.9 \text{ Hz}$  simuliert werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** erscheint das Signal der ylidischen C-Atome als Doppeldublett bei  $\delta = -3.02$  ( $J(\text{P}_\text{A}\text{C}) = 110.35$ ,  $J(\text{P}_\text{B}\text{C}) = 113.28 \text{ Hz}$ )<sup>[5]</sup>.



Im FD-Massenspektrum von **3** tritt die Linie des Dikations bei  $m/z 411$  auf, aber auch die des Monokations (an das noch ein Iodidion gebunden ist) bei  $m/z 949$ . Bei anderen 1,3-Diquartärsalzen wurde ein analoges Verhalten beobachtet<sup>[6]</sup>. Entsprechend deutet auch die elektrische Leitfähigkeit in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  nur partielle Dissoziation von **3** an:  $\Lambda_M = 6.45 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

Wie die Röntgen-Strukturanalyse von **3**<sup>[7]</sup> zeigt, hat der offenbar durch doppelten intermolekularen nucleophilen Angriff zweier nicht quaternisierter P-Atome auf die endständigen C-Atome der olefinischen Doppelbindung entstandene sechsgliedrige Ring zentrosymmetrische Sessel-Konformation (Abb. 1). Die in **1** nur  $132.7(6) \text{ pm}$  lange  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung<sup>[3]</sup> ist in **3** zur  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung mit  $151.3(13)$

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. R. Herr, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl für die FD-Massenspektren, Dr. A. Schier, Dr. C. E. Zybill und Dipl.-Chem. S. Schnatterer für die NMR-Spektren.