

kann dieses Molekül jedoch ebenfalls eine Anordnung am Spirozentrum erreichen, in der die Sauerstoffatome diachiale Positionen einnehmen. Wegen der äquatorialen Lage der Hydroxygruppe in (4*R*,6*R*)-**5b'** ist diese Anordnung insgesamt sogar stabiler, was sich in dem Isomerenverhältnis (4*R*,6*S*)-**5a** : (4*R*,6*R*)-**5b'** = 3.5 : 6.5 ausdrückt.

Durch Entfernen der Hydroxygruppe in (4*R*,6*S*)-**5a** und (4*R*,6*R*)-**5b'** können die beiden reinen Enantiomere (*S*)-**7** bzw. (*R*)-**7** erhalten werden. Die diastereomeren Hydroxyspiroacetale (4*R*,6*S*)-**5a** und (4*R*,6*R*)-**5b'** sind chromatographisch an Silicagel (Ether/Petrolether) trennbar, wobei **5a**, die Verbindung mit axialer Hydroxygruppe, erheblich mobiler ist^[10]. **5a** reagiert in Pyridin mit Tosylchlorid nur sehr langsam zum Tosylat (4*R*,6*S*)-**6** ($[\alpha]_D^{20} + 60.0$ ($c = 1.92$ in CDCl_3), Umsatz nach 3 d ca. 50%), während die Reaktion zum Diastereomer (4*R*,6*R*)-**6** ($[\alpha]_D^{20} - 56.3$ ($c = 2.46$ in CDCl_3)) glatt verläuft. Die Breite des ^1H -NMR-Signals für 4-H in (4*R*,6*S*)-**6** (400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum, CDCl_3 , fünf Linien bei $\delta = 4.78$, Gesamtbreite 14.6 Hz entsprechend $2 \times e : e$ und $2 \times a : e$) und in (4*R*,6*R*)-**6** (neun Linien bei $\delta = 4.87$, Gesamtbreite 36.8 Hz, entsprechend $2 \times a : a$ und $2 \times a : e$) bestätigt die Zuordnung, die indirekt auch die Konfiguration des jeweiligen Spirozenters festlegt. Durch Eliminierung der Tosylgruppe^[11] (Ether, Al_2O_3 , 4 h für (4*R*,6*S*)-**6**; 3–4 d für (4*R*,6*R*)-**6**) und anschließende Hydrierung (zur abfiltrierten Etherlösung Et_3N (katalyt.), dann Pd/C/H_2 , Gesamtausbeute jeweils > 95%, gaschromatographisch bestimmt) können (*S*)-**7** und (*R*)-**7** mit einer optischen Reinheit von mehr als 95%^[12] erhalten werden. Der bisher größte Drehwert wurde für die *R*-konfigurierte Verbindung bestimmt: $[\alpha]_D^{19} - 122.8$ ($c = 3.2$ in Pentan). Ähnlich wie 1,6-Dioxaspiro[4.4]nonan^[5a] racemisiert 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan, durch Säurespuren katalysiert, relativ leicht^[13].

Eingegangen am 5. März,
ergänzt am 24. April 1984 [Z 742]

[1] H. Redlich, B. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 412.

[2] W. Francke: *Les Mediateurs chimiques, Les Colloques d'INRA* 7, Verlag, Ort 1982, S. 81.

[3] W. Francke, G. Hindorf, W. Reith, *Naturwissenschaften* 66 (1979) 619.

[4] R. Baker, R. Herbert, P. E. Howse, O. T. Jones, W. Francke, W. Reith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 52.

[5] L. R. Smith, H. J. Williams, R. M. Silverstein, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3231; K. Mori, M. Sasaki, S. Tamada, T. Suguro, U. S. Mosuda, *Heterocycles* 10 (1978) 111; E. Hungerbühler, R. Naef, D. Wasmuth, D. Seebach, H. R. Loosli, A. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1960; K. Mori, K. Tanida, *Tetrahedron* 37 (1981) 3221; K. Hintzer, R. Weber, V. Schurig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 55; H. Redlich, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 708; K. Mori, M. Katsurada, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 157.

[6] R. Weber, K. Hintzer, V. Schurig, *Naturwissenschaften* 67 (1980) 453.

[7] Die Zuordnung im CIP-System erfolgt nach: H. Hirschman, K. R. Hanson, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3293.

[8] W. Francke, W. Reith, V. Sinnwell, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2686; P. Deslongchamps, D. D. Rowan, N. Pothier, T. Sauve, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 1105.

[9] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 231.

[10] (4*R*,6*S*)-**5a** ($[\alpha]_D^{21} + 46$ ($c = 3.0$ in Pentan)) und (4*R*,6*R*)-**5b'** ($[\alpha]_D^{21} - 118$ ($c = 3.3$ in Pentan)) sind zwei der vier möglichen isomeren 4-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane, die als Nebenkomponenten ebenfalls im Pheromonbouquet von *Dacus oleae* gefunden wurden. Siehe auch: R. Baker, R. Herbert, A. H. Parton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 601 und I. T. Kay, E. G. Williams, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5915 (Synthese des Racemats). Durch Inversion der Hydroxygruppe in (4*R*,6*S*)-**5** bzw. (4*R*,6*R*)-**5b** können alle vier Verbindungen in optisch reiner Form gewonnen werden. Experimentelle Details: H. Redlich, unveröffentlicht.

[11] G. H. Posner, R. J. Johnson, M. J. Whalen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 281.

[12] Wir danken Prof. V. Schurig, Tübingen, für die Prüfung unseres synthetischen Materials auf optische Reinheit.

[13] Anmerkung bei der Korrektur: Prof. K. Mori, Tokio, teilte uns freundlicherweise mit, daß er die Enantiomere von **7** ebenfalls hergestellt hat: K. Mori, T. Uematsu, H. Watanabe, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984), im Druck.

Ein rationelles Herstellungsverfahren für 2*H*-Isoindole**

Von Richard P. Kreher* und Norbert Kohl

Professor Jan Thesing zum 60. Geburtstag gewidmet

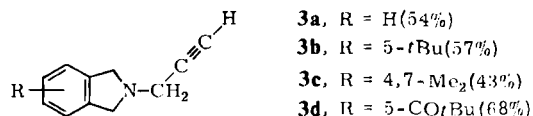
Ein einfaches Synthesekonzept, von Thesing et al. 1964 vorgestellt^[1a], ermöglichte die Herstellung von 1*H*-Isoindol **1a** und stimulierte intensive Untersuchungen zum Nachweis^[1b] und zur Isolierung des tautomeren 2*H*-Isoindols **2a**^[2]. Zur Herstellung von Lösungen von **2a** für präparative Anwendungen ist die Base-induzierte 1,2-Eliminierung von Methansulfinsäure aus 2-Mesyloisoindolinolinen besonders geeignet^[3]. Thermolyseverfahren^[2] sind dann vorteilhaft, wenn das *o*-chinoide Hetaren isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden soll; der präparative Engpaß ist dabei die aufwendige Gewinnung der Ausgangsverbindungen für die thermisch-induzierten Cycloeliminierungs- oder Cycloreversions-Reaktionen. Wir berichten hier über einen leichten Zugang zu 2*H*-Isoindolen durch thermische Retro-En-Reaktion^[4] von Isoindolinolinen **3**, die am *N*-Atom eine Propinylgruppe tragen.



a, R = H; **b**, R = 5-*t*Bu; **c**, R = 4,7-Me₂

Die 2-(2-Propinyl)isoindoline **3** können nach einem Routineverfahren aus 1,2-Bis(brommethyl)benzol bzw. entsprechenden Derivaten und 2-Propinylamin durch cyclisierende *N*-Alkylierung hergestellt werden (NEt_3 , Benzol, 1–8 d/Raumtemperatur)^[6a]. Folgende ^1H -NMR-Daten (60 MHz, CDCl_3) sind charakteristisch für **3**: $\delta = 3.95$ –4.10 (s, 4H, benzyliche CH_2 -Gruppen), 3.52–3.63 (d, $J = 2$ Hz, 2H, propargylische CH_2 -Gruppen).

Thermolyse der Isoindoline **3** ($500^\circ\text{C}/2 \times 10^{-6}$ Torr)^[6] führt über die – nicht nachgewiesenen – 1*H*-Isoindole **1** zu den 2*H*-Isoindolen **2**. Neben ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten beweist die Diels-Alder-Reaktion mit *N*-(4-Methylphenyl)maleinsäureimid das Vorliegen der *o*-chinoiden Struktur **2**. Auch massenspektrometrisch werden aus **3** unter Abspaltung von Allen Isoindole gebildet.



3a, R = H (54%)

3b, R = 5-*t*Bu (57%)

3c, R = 4,7-Me₂ (43%)

3d, R = 5-CO*t*Bu (68%)

Nach Befunden zum Mechanismus der Retro-En-Reaktion^[5] sollte der intramolekulare Wasserstofftransfer über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Beteiligung einer Isoindolin-Methylengruppe und der CC-Dreifachbindung verlaufen. Die Aktivierung der CH_2 -Gruppe durch den Benzolring scheint für die Reaktion wesentlich zu sein. Seitenketten mit einer terminalen CC- oder CO-Doppelbindung sind nach vorläufigen Beobachtungen für

[*] Prof. Dr. R. P. Kreher, N. Kohl

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Abteilung Chemie der Universität Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[**] Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindolinolinen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 21. Mitteilung: R. Kreher, K. J. Herd, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 305.

das Thermolyseverfahren weniger geeignet, obwohl die sterischen Voraussetzungen für einen cyclischen Übergangszustand günstig sind; es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß ein nicht-konzertierter Prozeß vorliegt.

Das einfache und rationelle Herstellungsverfahren für 2*H*-Isoindole 2 vereinigt die Vorzüge der Thermolyseverfahren^[2] – flüchtige Begleitprodukte – mit denen der Base-induzierten Eliminierungsreaktion^[3] – einfache Gewinnung der Ausgangsverbindungen –, und es ermöglicht die Synthese von 2*H*-Isoindolen 2 mit spezifischem Substitutionsmuster und mit anellierten Systemen.

Eingegangen am 26. März 1984 [Z 778]

- [1] a) J. Thesing, W. Schäfer, D. Melchior, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 671 (1964) 119; b) R. Kreher, J. Seubert, *Z. Naturforsch. B20* (1965) 75.
 [2] Übersicht: a) R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* 29 (1981) 341; b) R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in D. Barton, W. Ollis, P. G. Sammes: *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 477.
 [3] R. Kreher, G. Use, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 1635; R. Kreher, N. Kohl, G. Use, *Angew. Chem.* 94 (1982) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 621; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1460.
 [4] Übersicht: A. Viola, J. J. Collins, N. Filipp, *Tetrahedron* 37 (1981) 3774.
 [5] K. W. Egger, P. Vitins, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 214; zit. Lit.
 [6] 3: 40–50 mmol 1,2-Bis(brommethyl)benzol werden in 100 mL wasserfreiem Benzol bei 0°C unter Argon mit 40–50 mmol 2-Propinylamin und 100–125 mmol Triethylamin bei Raumtemperatur geführt. Nach der dreimaligen Extraktion mit je 20 mL Wasser wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt; man digeriert in 100 mL wasserfreiem Ether und filtriert. Das etherische Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand getrocknet; Ausbeuten: 43–68%. Das Rohprodukt 3 wird im Kugelrohr bei 120–170°C/0.05 Torr destilliert (3a, b, d) oder aus Ether fraktionierend umkristallisiert (3c). – 2: 3 mmol 3 werden bei 45–65°C verdampft und in einem Quarzrohr (2.5 × 30 cm) bei 500°C/2 × 10⁻⁶ Torr pyrolysiert; das Pyrolysat wird bei –196°C an einem Kühlfinger abgeschieden. Nach dem Auftauen löst man das Pyrolysat in 10 mL Ether, fügt 2 mmol *N*-(4-Methylphenyl)maleinsäureimid zu und filtriert nach 24 h. Die isolierten 1:1-Addukte (Ausbeute ca. 80%) sind praktisch analysenrein. – Spektroskopische Daten: 2a: ¹H-NMR ([D₆]Aceton/300 MHz): δ = 6.78–6.86 (m, H-5, H-6), 7.26 (d, *J* = 2.9 Hz, H-1, H-3), 7.48–7.57 (m, H-4, H-7). ¹³C-NMR ([D₈]Dioxan/300 MHz): δ = 107.98 (d, C-1, C-3), 120.45 (d, C-4, C-7), 120.92 (d, C-5, C-6), 124.71 (s, C-3a, C-7a). 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid: Ausb. 82%, Fp = 230°C (Zers.); Isomerenverhältnis: 40% *endo*- und 60% *exo*-Addukt. – 2b: ¹H-NMR: δ = 1.33 (s, C(CH₃)₃), 6.97–7.01 (m, H-6), 7.18–7.19 (m, H-1, H-3), 7.43–7.48 (m, H-4, H-7). 6-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid: Ausb. 83%, Fp = 209–210°C (Zers.); Isomerenverhältnis: 50:50. – 2c: ¹H-NMR (60 MHz): δ = 2.38 (s, CH₃), 6.53 (s, H-5, H-6), 7.22 (d, *J* = 3 Hz, H-1, H-3), 10.15–11.85 (br., NH). 1,2,3,4-Tetrahydro-5,8-dimethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid: Ausb. 75% (fraktionierende Kristallisation), 30% *exo*-Addukt, Fp = 197–200°C (Zers.) und 45% *endo*-Addukt, Fp = 187–190°C.

Mechanismus der Cyclocotrimerisierung von Diethyl(hydrido)thiophosphor mit Alkinen**

Von Ekkehard Lindner*, Claus-Peter Krieg, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Die Cyclocotrimerisierung von Alkinen an Übergangsmetallkomplexen verläuft über Metallacyclopropene und -cyclopentadiene; anschließend bilden sich je nach Alkin Metallacycloheptatriene oder -bicycloheptadiene^[1]. Cyclocotrimerisierung (Mischcyclocotrimerisierung) von Alkinen

[*] Prof. Dr. E. Lindner, C.-P. Krieg, Dr. W. Hiller, R. Fawzi
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

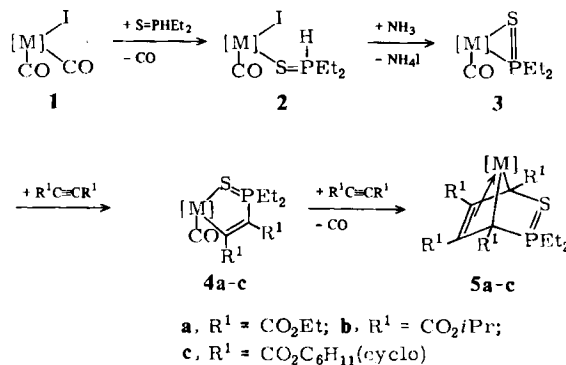
[**] Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von metallhaltigen Heterocyclen, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 40. Mitteilung: E. Lindner, C.-P. Krieg, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

und Nitrilen an Cobaltkomplexen führt zu Pyridinderivaten^[2]. Auf das alkinartige Verhalten der P=S-Gruppe (ähnliche Atomradien und Elektronegativitäten von P und S), die sich für den Aufbau sonst schwer oder gar nicht zugänglicher, hochsubstituierter P- und/oder S-haltiger Heterocyclen eignet, wurde schon hingewiesen^[3]. Uns gelang jetzt erstmals der Nachweis aller an der Cyclocotrimerisierung von η²-P=S-Verbindungen mit elektronenarmen Alkinen beteiligten Zwischenprodukte 2–5, die durch vollständige Elementaranalysen, IR-, ³¹P-NMR- und Massenspektren (Tabelle 1), 3 und 4c außerdem durch Kristallstrukturuntersuchungen^[4] (Abb. 1 und 2) charakterisiert werden konnten. Alle Zwischenstufen enthalten das Komplexfragment (σ-C₃F₇)Fe(CO)₂.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte von 2, 3, 4c, 5c.

	2	3	4c [e]	5c
IR [cm ⁻¹]	2111 w	2100 w	2110 w	—
ν(CO) [a]	2056 vs	2042 sh	2053 vs	2055 vs
	2050 sh	2036 vs	2042 s	2009 s
ν(PS) [b]	554 m	531 w	538 w	545 w
³¹ P{ ¹ H}-NMR [c]	45.2 (s)	58.7 (tt) [d]	89.1 (s)	87.5 (s)
FD-MS	558 (M ⁺)	430 (M ⁺)	708 (M ⁺)	959 (M ⁺ + 1)
Fp [°C]	34 (Zers.)	15	74	59

[a] In *n*-Hexan. [b] In KBr. [c] In Toluol, δ-Werte, rel. 85proz. H₃PO₄/D₂O ext. [d] ³J(PF) = 14.6 Hz, ⁴J(PF) = 8.2 Hz. [e] ν(CC) = 1543 cm⁻¹, m.



Bei der NH₃-Einwirkung auf das aus 1 und SPET₂H zugängliche, thermolabile, rotbraune Substitutionsprodukt 2 entsteht unter NH₄I-Eliminierung der in *n*-Pentan lösliche, gelbe Komplex 3 mit η²-gebundenem P=S-Liganden, wofür es in der Reihe der 3d-Metalle bisher kein Beispiel gab^[5]. Für L_nM = Mn(CO)₄^[6a] und CpNi^[6b] ließen sich nur die dimeren Komplexe [L_nM(SPMe₂)₂] fassen, die äußerst instabilen Spaltprodukte L_nMSPMe₂ wurden mit Alkinen abgefangen. In Übereinstimmung mit der kurzweiligen Lage von ν(PS) im IR-Spektrum von 3 zeigt der PS-Abstand mit 201 pm (Abb. 1) signifikanten π-Bindungsanteil. Den P-Fe-Kontakt erkennt man im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum an den PF-Kopplungen. Durch ihren –I-Effekt stabilisiert die sich in *trans*-Stellung zum Schwefelatom befindende Perfluorpropylgruppe den Dreiring 3, so daß er isoliert und identifiziert werden kann. Oligo- oder Dimerisierung wird selbst bei 50°C in Lösung nicht beobachtet.

Trotz der verminderten Reaktivität gelang der Nachweis, daß 3 als Zwischenstufe der Cyclocotrimerisierung mit elektrophilen Alkinen anzusehen ist. Erwärmt man 3 in *n*-Hexan auf 50°C, so bilden sich unter der Einschiebung des Alkins in die Fe-P-Bindung die hellgelben, thermisch stabilen Ferracyclopentadiene 4a–c. „P-Isomere“