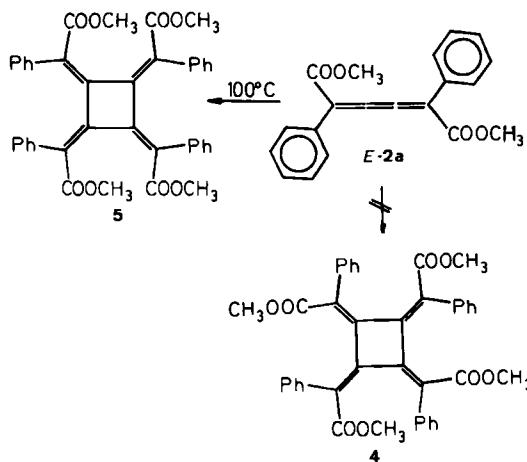


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.494(4), C2-C3 1.498(4), C3-C4 1.499(4), C1-C4 1.494(4), C1-C5 1.336(4), C2-C16 1.334(4), C3-C27 1.342(3), C4-C38 1.336(4); gemittelte Werte: C<sub>ph</sub>-C<sub>sp<sup>2</sup></sub> 1.484(8), C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-COOMe 1.485(12), (C-C)<sub>aromat.</sub> 1.377(11), C=O 1.197(9), C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-O 1.322(4), O-CH<sub>3</sub> 1.449(6); C1-C2-C3 86.6(2), C2-C3-C4 87.1(2), C1-C4-C3 86.5(2), C2-C1-C4 87.4(2), C2-C1-C5 137.4(3), C4-C1-C5 132.2(3), C1-C2-C16 138.0(2), C3-C2-C16 132.3(3), C2-C3-C27 131.8(3), C4-C3-C27 137.6(3), C3-C4-C38 138.3(3), C1-C4-C38 131.2(2), C1-C5-C6 121.7(3), C1-C5-C12 120.2(3), C6-C5-C12 118.1(3), C2-C16-C23 121.3(3), C2-C16-C17 121.5(2), C17-C16-C23 117.0(3), C3-C27-C28 121.3(3), C3-C27-C34 120.9(3), C28-C27-C34 117.6(2), C4-C38-C39 120.4(3), C4-C38-C45 123.4(3), C39-C38-C45 116.0(3).

Im [4]Radialen 5 ist der Vierring wesentlich stärker gefaltet (Faltungswinkel 142.6(4)°) als in den bisher bekannten [4]Radialenen<sup>[12]</sup>. Die Torsionswinkel des Vierrings betragen im Mittel 26.3(2)° innen und 65.6(5)° außen. Zusätzlich zur Faltung sind die Radialendoppelbindungen



um 13.8° gegen die Ebene der drei zugehörigen Vierringatome geneigt. Die Radialendoppelbindungen sind aufgrund sterischer Hinderung benachbarter Substituenten torquiert. Die Werte liegen auf der „Esterseite“ zwischen 12.6° und 18.3°, auf der „Phenylseite“ zwischen –5.2° und –11.1°. Relativ zu den Doppelbindungen sind die Phenyl- und Estergruppen jeweils entgegengesetzt verdrillt (46.5° bis 67.7° bzw. –2.6° bis –47.9°), so daß keine regelmäßige Propelleranordnung resultiert.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Bindungslängen im Vierring (1.496(4) Å) und die Doppelbindungslängen (1.337(4) Å) jeweils gleich und liegen im erwarteten Bereich (Abb. 1).

Die hohe Stereospezifität der Festkörperreaktion spricht für eine Kristallgitterkontrolle, wobei das stereochemische Ergebnis verlangt, daß im Verlauf der Dimerisierung (vielleicht über einen Zweistufen-Diradikalmechanismus) beide Moleküle eine Z-analoge Rotationsform annehmen müssen, da das Radialen 5 sich aus zwei Z-konfigurierten Butatrien-Einheiten aufbaut.

Die entsprechende Lösungsreaktion (in siedendem Toluol) verläuft im Vergleich zur Festkörperreaktion sehr un-

einheitlich. Nach fünf Tagen konnten neben 20% Monomer (E/Z-Gemisch) nur ca. 32% des Dimers 5 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) nachgewiesen werden. Der Rest war ein untrennbares Produktgemisch, das vermutlich die isomeren [4]Radialene<sup>[13]</sup> wie 4 enthält.

Eingegangen am 24. Mai 1985 [Z 1312]

- [1] H. Hopf in S. R. Lander (Hrsg.): *The Chemistry of Allenes*, Vol. 2. Academic Press, London 1982, S. 525.
- [2] B. Heinrich, A. Roedig, *Angew. Chem.* 80 (1968) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 375.
- [3] S. K. Koster, R. West, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2300; B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, G. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 256; P. J. Stang, T. E. Fisk, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6813.
- [4] L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4888; M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1058; L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 97 (1985) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 496.
- [5] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 162.
- [6] F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* 97 (1985) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 10.
- [7] Die unkatalysierten Thermolyosen von Butatrienen erfordern gewöhnlich Temperaturen > 100°C, weshalb die niedriger schmelzenden Verbindungen I (Fp = 94–95°C), Z-3a (Fp = 71–73°C) und E-3a (Fp = 87–88°C) für eine Reaktion im Kristall zunächst ausgeschieden wurden.
- [8] Die Substanz ist im Festkörper stabil; in Lösung bilden sich jedoch neue Verbindungen, die nach den sehr ähnlichen <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vermutlich Isomere sind. Die Lösung enthält nach zwei Tagen nur noch ca. 80% des ursprünglichen Produktes, wodurch sich die Verluste bei der chromatographischen Reinigung erklären.
- [9] Zitronengelbe Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol bei –15°C, Fp = 213–216°C; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.72 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.84–7.26 (m, 20H, aromatisch); <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.11 (q, OCH<sub>3</sub>), 123.80 (s, olefin. C), 127.76/129.10 (d, aromat. CH), 134.54 (s, aromat. C1), 142.36 (s, olefin. C), 166.77 (s, C=O); UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> = 259 (log ε = 4.3), 374 nm (4.17); korrekte Elementaranalyse.
- [10] Kristallgröße 0.5 × 0.4 × 0.4 mm<sup>3</sup> (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). a = 20.996(3), b = 10.283(3), c = 32.572(5) Å, β = 106.51(1)°; C2/c; Z = 8; ρ<sub>her.</sub> = 1.262 g cm<sup>–3</sup>. MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator; sin Θ/λ = 0.55 Å<sup>–1</sup>; 4826 unabhängige Reflexe (davon 2497 beobachtet, I > 3σ(I)); R = 0.040. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51502, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Bei Radialenen der hier beschriebenen Konstitution sind vier cis-trans-Isomere möglich. Aufgrund der Äquivalenz der Ringatome versagt die übliche Z/E-Konvention. Auch eine Übertragung der neudefinierten Sequenzregel 3 (V. Prelog, G. Helmchen, Abschnitt 5.3.1 in *Angew. Chem.* 94 (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 567) auf dieses Problem liefert keine eindeutigen Deskriptoren. Eine invariante Bezeichnung der Isomere wird erreicht, wenn die Stereochemie der den [4]Radialenen zugrundeliegenden Butatriene betrachtet wird. In 5 ist dies für die Bindungen 1, 2 das Z-, 2, 3 das Z-, 3, 4 das Z- und 4, 1 ebenfalls das Z-Butatrien. 4 baut sich entsprechend aus E-Einheiten auf, hat also die Deskriptoren 1E, 2E, 3E, 4E. Die beiden restlichen Isomere, die aus jeweils einem Z- und E-Butatrien gebildet werden, sind als 1Z, 2Z, 3E, 4E und 1Z, 2E, 3Z, 4E zu bezeichnen.
- [12] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2355; H. Hart, D. L. Ward, K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2125.

## Regiospezifische α-Alkylierung von α-Halogenalkylenaminen („α-Halogenketiminen“)

Von Norbert De Kimpe\*, Paul Sulmon und Niceas Schamp

α-Heterosubstituierte Carbanionen, die als Synthesewissen-schenstufen äußerst nützlich sind<sup>[1]</sup>, lassen sich aus einer Vielzahl von Vorläufern erzeugen, z.B. aus Nitrilen, Sulfiden, Sulfoxiden, Phosphonaten und Silanen, die in α-Posi-

\* Dr. N. De Kimpe, Dipl.-Ing. P. Sulmon, Prof. Dr. N. Schamp  
Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Agricultural Sciences  
State University of Gent  
Coupure Links 653, B-9000 Gent (Belgien)

tion Halogen-, S-, O-, P-, N-, Ge- oder Si-substituiert sind. Nur selten werden hingegen bei Synthesen  $\alpha$ -Halogen-substituierte Carbanionen von Carbonylverbindungen verwendet: Lediglich bei  $\alpha$ -Halogenestern (Darzens-Reaktion) und bei  $\alpha$ -Halogenkarbonsäuren sind Umsetzungen über die entsprechenden Carbanionen bekannt. Aus  $\alpha$ -Halogenketonen können normalerweise keine stabilen  $\alpha$ -Carbanionen erhalten werden; sie reagieren z. B. unter Favorskii-Umlagerung oder Teerbildung weiter. Dennoch sind einige  $\alpha$ -Halogenenolat-Ionen vom Typ 2 bekannt<sup>[2-4]</sup>, die meisten enthalten jedoch keine Wasserstoffatome in  $\alpha'$ -Position.  $\alpha$ -Fluorenolate konnten kürzlich für die gezielte hochstereoselektive Aldolkondensation genutzt werden<sup>[5]</sup>. Aufgrund des Synthesepotentials von  $\alpha$ -Lithioimin-Derivaten<sup>[6]</sup> haben wir nun das chemische Verhalten  $\alpha$ -lithierter  $\alpha$ -Halogenalkylenamine („ $\alpha$ -Halogenketimine“) 5<sup>[7]</sup> untersucht.

Die  $\alpha$ -Chloralkylenamine 4a,b werden von Lithium-diisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei 0°C in 1-2 h deprotoniert. Dabei entstehen die 3-Chlor-1-

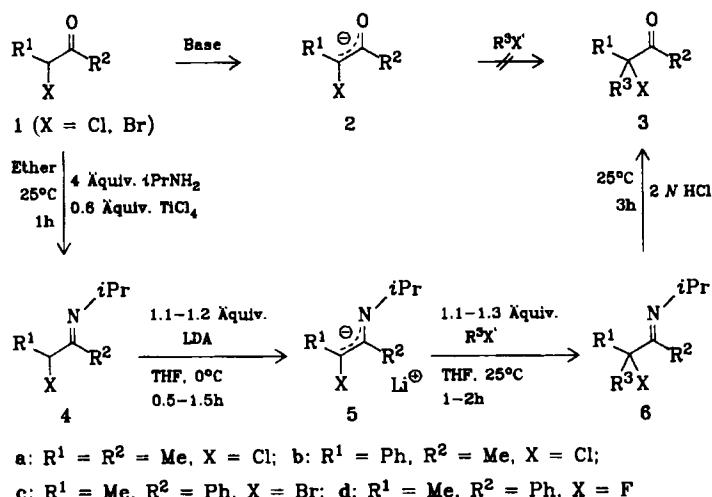
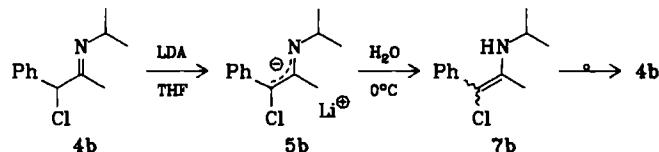


Tabelle 1.  $\alpha$ -Alkylierung von 4 über 5 zu 6 [a].

4	$R^3X'$	Ausbeute [%]
a	MeI	86 [b]
a	iPrI	68 [c]
a	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	65
b	MeI	88 [d]
b	BuI	72
c	MeI	72 [e]
c	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	86
c	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	88
d	MeI	92 [f]
d	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	88 [g]

[a] 4 wird mit LDA (1.1-1.2 Äquivalente) in THF ( $N_2$ , 0°C) metalliert: nach 0.5 bis 1.5 h werden die Carbanionen mit den Elektrophilen (1.1-1.3 Äquivalente, Raumtemperatur, 1-2 h) umgesetzt; danach wird mit Wasser hydrolysiert und mit Ether oder Dichlormethan extrahiert. Die Verbindungen 6 entstehen frei von Nebenprodukten. Sie wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. – Ausgewählte spektroskopische Daten für 6 und 3:  $N$ -(2-Chlor-1,2,3-trimethyl-butyliden)isopropylamin 6a,  $R^3 = \text{iPr}$ : IR ( $\text{NaCl}$ ):  $1656 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta = 0.78$  und 1.05 (2d, 6H,  $J = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}-\text{CHMe}_2$ ), 1.09 (d, 6H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}-\text{CHMe}_2$ ), 1.50 (s,  $\text{MeCCl}$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{MeC}=\text{N}$ ), 2.35 (sept., 1H,  $J = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CCH}$ ), 3.67 (sept., 1H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 13.16$  (q,  $\text{MeC}=\text{N}$ ), 17.82, 22.37, 23.05 und 23.27 (4q, 4Me), 36.52 (d,  $\text{CHCCl}$ ), 50.7 (d,  $\text{NCH}$ ), 81.77 (s,  $\text{CCl}$ ), 165.31 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ). 3-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanon 3a,  $R^3 = \text{iPr}$ : IR ( $\text{NaCl}$ ):  $1720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta = 0.90$  und 1.02 (2d, 6H,  $J = 7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.43 (s, 3H,  $\text{MeCCl}$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{MeC}=\text{O}$ ), 2.2 (sept., 1H,  $J = 7 \text{ Hz}$ , überdeckt,  $\text{CHMe}_2$ ). Spektroskopische Daten vgl. auch: [10] und N. De Kimpe, P. Sulmon, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4320. [b] 6a,  $R^3 = \text{Me}$ :  $K_p = 42-45^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$ . [c] Hydrolyse von 6a,  $R^3 = \text{iPr}$ , im sauren Medium ergibt ausschließlich 3a,  $R^3 = \text{iPr}$ . [d] 6b,  $R^3 = \text{Me}$ :  $K_p = 52-54^\circ\text{C}/0.04 \text{ Torr}$ . [e] 6c,  $R^3 = \text{Me}$ :  $K_p = 50-51^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$ . [f] 6d,  $R^3 = \text{Me}$ :  $F_p = 47^\circ\text{C}$ . [g] 6d,  $R^3 = (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ .

azaallyl-Anionen 5a, b, die bei 0°C unter  $\text{N}_2$  mindestens einen Tag stabil sind; sie reagieren mit primären und sekundären Alkyhalogeniden, die auch funktionalisiert sein können, bei Raumtemperatur ausschließlich zu C-alkylierten Produkten 6 (Nebenprodukte entstehen nicht, Tabelle 1). Auf Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid kann meist verzichtet werden. Das phenylsubstituierte Azaallyl-Anion 5b wird bei 0°C von  $\text{H}_2\text{O}$  ausschließlich zu 7b (ein Stereoisomer)  $N$ -protoniert; das Chlorenamin 7b lagert sich langsam in das  $\alpha$ -Chloralkylenamin 4b um. Eine ähnliche Reaktionssequenz ist bei „Aldiminien“ bekannt<sup>[7]</sup>. Die Alkylierung 4 → 6 gelingt auch bei  $\alpha$ -Brom- und  $\alpha$ -Fluorketiminen 4c bzw. 4d (Tabelle 1).



Die hier vorgestellte Strategie (Maskierung der  $\alpha$ -Halogenketone 1 als  $\alpha$ -Halogenalkylenamine 4<sup>[10]</sup>) ermöglicht die  $\alpha$ -Alkylierung von Halogenketonen 1 auch in Gegenwart von Wasserstoffatomen in  $\alpha'$ -Position; der direkte Weg 1 → 2 → 3 gelingt in diesem Fall nicht. Beispielsweise wird 3-Chlor-2-butanon 1a über 4a und 5a in 3-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanon 3a,  $R^3 = \text{iPr}$ , in 65% Ausbeute umgewandelt. Diese Strategie demonstriert einmal mehr das Synthesepotential von  $\alpha$ -Halogeniminen<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 29. April,  
ergänzt am 18. Juni 1985 [Z 1279]

- [1] A. Krief, *Tetrahedron* 36 (1980) 2531.
- [2] H. O. House, W. F. Fischer, Jr., M. Gall, T. E. McLaughlin, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* 36 (1972) 3429, zit. Lit.
- [3] C. Kowalski, X. Creary, A. J. Rollin, M. C. Burke, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2601.
- [4] C. J. Kowalski, M. L. O'Dowd, M. C. Burke, K. W. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5411; C. J. Kowalski, K. W. Fields, *ibid.* 104 (1982) 321.
- [5] J. T. Welch, K. W. Seper, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5247.
- [6] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* 1983, 517.
- [7]  $\alpha$ -Lithio- $\alpha$ -bromaldimine wurden aus  $\alpha,\alpha$ -Dibromaldiminen und  $n\text{BuLi}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  oder durch Deprotonierung von  $\alpha$ -Bromaldiminen mit LDA bei  $-110^\circ\text{C}$  erhalten: L. Duhamel, J.-Y. Valnot, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3319. Andere  $\alpha$ -Lithio- $\alpha$ -halogenimino-Verbindungen lassen sich aus cyclischen  $\alpha$ -Halogenimidaten herstellen [8, 9].
- [8] G. R. Malone, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 618.
- [9] R. Liddell, C. Whitley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1535.
- [10] Allgemeine Synthese von  $\alpha$ -Halogeniminen aus  $\alpha$ -Halogenketonen: N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, L. Moëns, N. Schamp, *Synthesis* 1982, 43.
- [11] Übersicht über  $\alpha$ -Halogenimine: N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *Org. Prep. Proced. Int.* 12 (1980) 49; N. De Kimpe, R. Verhé in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, New York 1983, S. 549.

## Reaktionen in der Ligandensphäre von Eisen(II): Synthese von Kronenethern

Von Kurt Meier\* und Greti Rihs

Kationische Areneisen-Komplexe sind thermisch und chemisch sehr stabil, können jedoch nach Lichtanregung mit hoher Quantenausbeute Ligandenaustauschreaktionen

[\*] Dr. K. Meier  
Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG  
CH-4002 Basel (Schweiz)  
G. Rihs  
Zentrale Funktion Forschung, Abteilung Physik, Ciba-Geigy AG  
CH-4002 Basel (Schweiz)