

- [244] J. R. Brotherus, L. Jacobsen, P. L. Jørgensen, *Biochim. Biophys. Acta* 731 (1983) 290.
- [245] F. Cornelius, J. C. Skou, *Biochim. Biophys. Acta* 772 (1984) 357.
- [246] H.-J. Apell, M. M. Marcus, B. M. Anner, H. Oetiker, P. Läuger, *J. Membr. Biol.*, im Druck.
- [247] A. S. Waggoner, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 8 (1979) 47.
- [248] B. I. Zwolinski, H. Eyring, C. E. Reese, *J. Phys. Chem.* 53 (1949) 1426.
- [249] H. Frauenfelder, G. A. Petsko, D. Tsernoglu, *Nature London* 280 (1979) 558.
- [250] M. Karplus, J. A. McCammon, *Annu. Rev. Biochem.* 52 (1983) 263.
- [251] R. Huber, J. Deisenhofer, P. M. Colman, M. Matsushima, W. Palm, *Nature London* 264 (1976) 415.
- [252] F. Parak, E. N. Frolov, R. L. Mössbauer, V. I. Goldanskii, *J. Mol. Biol.* 145 (1981) 825.
- [253] J. R. Lakowicz, B. P. Maliwal, H. Cherek, A. Balter, *Biochemistry* 22 (1983) 1741.
- [254] G. Wagner, *Q. Rev. Biophys.* 16 (1983) 1.
- [255] E. Frehland, *Biophys. Struct. Mech.* 5 (1979) 91.
- [256] P. Läuger, W. Stephan, E. Frehland, *Biochim. Biophys. Acta* 602 (1980) 167.
- [257] P. Läuger, *J. Membr. Biol.* 57 (1980) 163.
- [258] P. Läuger, *Biophys. J.*, im Druck.
- [259] C. S. Patlak, *Bull. Math. Biophys.* 19 (1957) 209.
- [260] O. Jardetzky, *Nature London* 211 (1960) 969.
- [261] M. Klingenber, *Nature London* 290 (1981) 449.
- [262] P. Läuger, *Biochim. Biophys. Acta* 553 (1979) 143.
- [263] P. Läuger, *Biochim. Biophys. Acta* 779 (1984) 307.
- [264] A. Goffeau, C. W. Slayman, *Biochim. Biophys. Acta* 639 (1981) 197.
- [265] R. J. Poole, *Annu. Rev. Plant. Physiol.* 29 (1978) 437.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Neue bicyclische Ketone und die Stereochemie ihrer Reaktion mit Carbanionen**

Von Petra Baierweck, Detlef Hoell und Klaus Müllen*
Professor Rolf C. Schulz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Kenntnis des Reaktionsprofils für den nucleophilen Angriff auf Carbonylverbindungen ist von großer theoretischer und praktischer Bedeutung^[1]. Läßt man Ketone des Typs 1 oder 2 mit Carbanionen reagieren, so erhebt sich die Frage, ob die intermediente assoziative Wechselwirkung der Organometallverbindung mit dem Ethylen- oder Benzol- π -System einen diastereoselektiven Verlauf der Addition bewirken kann. Unsere Aufmerksamkeit wurde auf die Ketone 2 und 3 gelenkt, da die Befunde für 1a^[2] kein geschlossenes Bild liefern. Wir beschreiben einen verblüffend einfachen Zugang zu den neuen Ketonen 2b und 3 (Tabelle 1) und berichten über die Stereochemie ihrer Reaktion mit Organometallverbindungen.

Unsere jüngsten Untersuchungen der reduktiven Alkylierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeigen^[3], daß die Umsetzung von Dianionen mit difunktionellen Alkylierungsmitteln, z. B. 1, n-Dihalogenalkanen 4, eine Fülle

Hal-(CH₂)_n-Hal 4

neuer Cycloanellierungs- und Überbrückungsprodukte zugänglich macht. Zur Synthese von 2 lag es nach diesen Er-

fahrungen nahe, das durch Deprotonierung von 2-Indanon (1. NaH, 1.2 Äquiv., 0°C; 2. n-Butyllithium, 1 Äquiv., Tetrahydrofuran (THF), -78°C → 0°C) erhältliche Dianion 5 (sowohl 6a als auch 5 sind NMR-spektroskopisch charakterisiert^[4]) mit 4 umzusetzen. Die Kernfrage bestand darin,

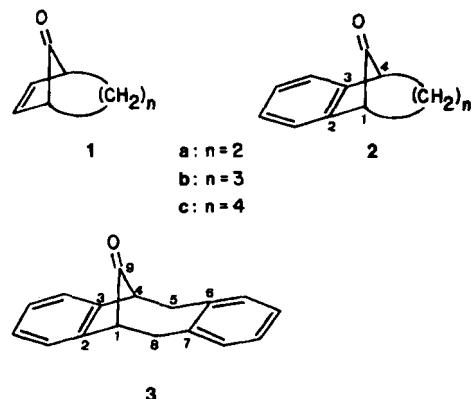


Tabelle 1. Spektroskopische Daten einiger neuer Verbindungen [a].

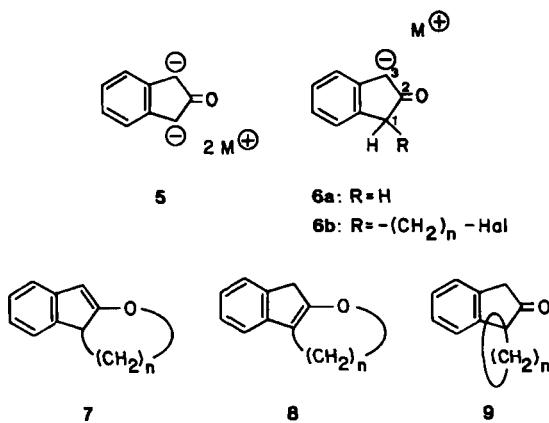
- 2b: ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 MHz): δ = 217.4 (C-Carbonyl), 139.1, 127.5, 122.6 (C-arom.), 52.4 (C-1, C-4), 34.3 (C-5, C-7), 17.4 (C-6); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 7.25 (4 H, arom.), 3.37 (2 H, m), 2.15-1.90 (4 H, m), 1.57-0.78 (2 H, m); IR (KBr): ν(CO) = 1760 cm⁻¹; Fp = 153.5°C
- 3: ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 219.0 (C-9); 140.3, 136.0, 131.5, 127.5, 126.9, 123.7 (C-arom.), 52.2 (C-4, C-1), 41.1 (C-5, C-8); ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 7.05 (4 H, arom.), 6.90 (4 H, arom.), 3.65 (2 H, m), 3.20 (4 H, m); IR (KBr): ν(CO) = 1750 cm⁻¹; Fp = 153.5°C
- 12a: ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 MHz): δ = 146.6 (*ipso*-Phenyl), 143.6 (C-2, C-3); 127.7, 126.7, 126.5, 122.5 (C-arom.), 82.0 (C-8), 49.2 (C-1, C-4), 24.5 (C-5, C-7), 16.7 (C-6); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 7.4-7.1 (9 H, arom.), 3.32 (2 H, m), 2.46-2.09 (2 H, m), 1.99 (1 H, s), 1.79-1.20 (3 H, m), 1.02-0.5 (1 H, m); Fp = 70°C

[a] Alle Verbindungen weisen die korrekte Elementarzusammensetzung auf.

ob das durch Erstalkylierung in 1-Stellung erhältliche Monoanion 6b zur C-Alkylierung in Position 3 (Produkt 2), zur O-Alkylierung (Produkte 7 und 8) oder – nach Protonenwanderung – zur C-Alkylierung in Stellung 1 (Produkt 9) neigen würde.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Baierweck, Dipl.-Chem. D. Hoell
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

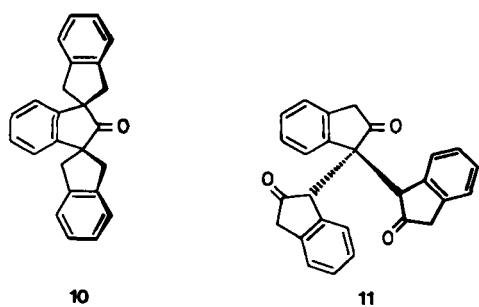


Wir untersuchten diese Reaktion als Funktion der Kettenlänge des Alkylierungsmittels, der Halogenid-Austrittsgruppe und der Ionenpaarstruktur^[5]:

- 1,2-Dibromethan liefert mit 2-Indanon nur das Spiroanellierungsprodukt **9a**, 1,3-Dibrompropan ergibt Gemische von **2b** und **8b**^[6], 1,4-Dibrombutan ergibt ein komplexes, nicht aufgetrenntes Produktgemisch, in dem laut NMR kein Enolether mehr enthalten ist;
- das Verhältnis von *C,C*- zu *C,O*-Alkylierungsprodukten (**2b**/**8b**) steigt beim Übergang von Dibrom- zu Diiodpropan, dem „weicherem“ Elektrophil, von 2:1 auf 5:1;
- dieses in THF-Lösung beobachtete Produktverhältnis wird durch Zugabe von Hexan erhöht und durch Zugabe von Hexamethylphosphorsäuretriamid erniedrigt^[5]; bei Verwendung von THF/Hexan (6:4) als Solvens ist das Produktverhältnis **2b**/**8b** 20:1.

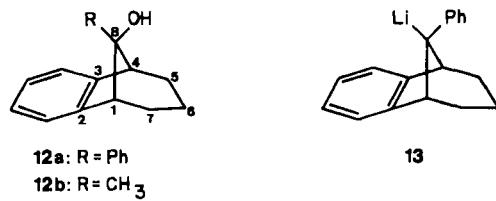
Auch in verdünnten Lösungen bilden sich erhebliche Mengen an oligomeren Produkten; in einem typischen Experiment (1,3-Dibrompropan, THF) beträgt die Ausbeute an **2b**/**8b** 31%. Die Trennung der Produkte gelingt durch Säulenchromatographie.

Die Variation des Alkylierungsmittels zeigt die Grenzen der Reaktion. α,α' -Dibrom-*o*-xytol liefert das zu **2** analoge Keton **3** (18%); Nebenprodukt: Dispiroverbindung **10** (5%); mit 1,2-Bis(β -bromethyl)benzol entsteht kein *C,C*-Alkylierungsprodukt mehr. Bei Verwendung von 1,2-Dibrom-1,2-dihydrobenzocyclobuten kommt es zu einem Elektronentransferprozeß. Als Produkt einer oxidativen Kupplung entsteht das Trimer **11**^[7].



Das Keton **2b** reagiert mit Organometallverbindungen (Phenyllithium, Phenylmagnesiumbromid, Methylolithium) diastereoselektiv zu den Alkoholen **12**, d. h. das Carbanion addiert sich stets *syn* zum Benzolfragment. Die Konfiguration des Alkohols **12a** (Tabelle 1) ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert^[8]. Diese Befunde stehen in be-

merkenswertem Gegensatz zu den für **1a** beschriebenen Resultaten^[2]; letztere lassen nur geringe Diastereoselektivität erkennen, die zudem noch von der Art des organometallischen Agens abhängt. Der Angriff von Phenyllithium auf **3** liefert ebenfalls nur den Alkohol, in welchem die Phenylgruppe *syn* zum benachbarten Benzolsystem steht.



Die hier zugänglich gemachten Ketone und Alkohole gewinnen zusätzliche Bedeutung für das Studium ungewöhnlicher Carbanionstrukturen. So kann beispielsweise der aus **2b** gebildete Alkohol **12a** in den Methylether umgewandelt werden. Die reduktive Etherspaltung mit Lithium führt dann zum Benzyllithiumsystem **13**, bei dem sich eine intramolekulare „through-space“-Wechselwirkung zwischen der Carbanioneinheit und dem entfernten Benzol- π -System nachweisen lässt^[9].

Eingegangen am 3. Juni 1985 [Z 1332]

- [1] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5065.
- [2] F. R. S. Clark, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2223.
- [3] W. Huber, W. Irmen, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889; K. Müllen, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [4] **6a** (Natriumsalz, erzeugt aus 2-Indanon mit Natriumhydrid): ^{13}C -NMR ($^2\text{H}_4$ -THF, -10°C , 100 MHz): $\delta = 182.2$ (C-2); 152.6, 136.0, 126.7, 122.5, 117.8, 114.8 (C-arom.); 94.3 (C-3); 42.7 (C-1). – δ (^{13}C)-Werte von **5** siehe J. B. Lambert, S. M. Wharry, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5857.
- [5] R. Gompper, H.-H. Vogt, H.-U. Wagner, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1644.
- [6] Überschüssiges Natriumhydrid bewirkt die Reduktion des nicht-enolisierten Ketons **2b** zum Alkohol.
- [7] **11** zeigt stereodynamisches Verhalten (Rotation um die Interring-Einfachbindungen), als dessen Folge die NMR-Signale bei Raumtemperatur stark austauschverbreitert sind.
- [8] P. Baierweck, D. Hoell, J. Lex, K. Müllen, unveröffentlicht.
- [9] P. R. Peoples, J. B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4709; D. Hoell, J. Lex, K. Müllen, noch unveröffentlicht.

3-Aminoindole, Imidazolidine und Oxazolidine aus Isocyaniden und Carbenkomplexen durch metallinduzierte [4+2]- bzw. [3+2]-Cycloadditionen**

Von Rudolf Aumann*, Eberhard Kuckert und Heinrich Heinen

Aus Carbenkomplexen **1** und Isocyaniden **2** lassen sich einfach und in guten Ausbeuten Keteniminkomplexe **3**^[2] herstellen. Diese erweisen sich zunehmend als wertvolle und vielseitige Synthesereagentien^[3,4]. Sie ermöglichen neuartige [2+2]-^[3], [3+2]- sowie [4+2]-Cycloadditionen, die in jeweils charakteristischer Weise vom Carbonylmethallfragment gesteuert werden.

[*] Prof. Dr. R. Aumann, Dipl.-Chem. E. Kuckert, Ing. Chem. H. Heinen
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Organische Synthesen mit Übergangsmetallen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Ich danke Prof. Ugi für $\text{O}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NC}$. – 13. Mitteilung: [1].