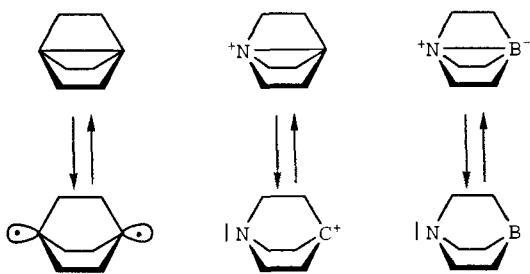


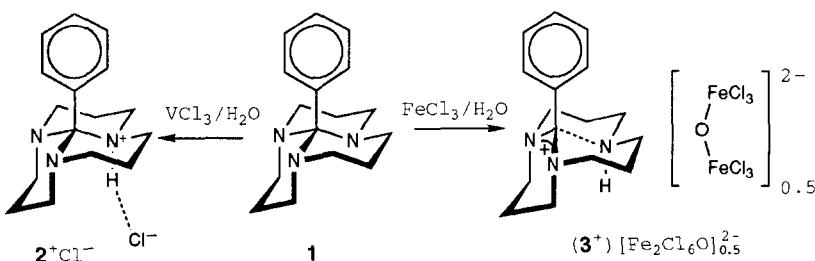
- [14] a) Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, R. Pomes, D. Hoebbel, W. Wieker, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 19–23; b) M. Wiebecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1507–1508; c) M. Wiebecke, D. Hoebbel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2451–2455; d) M. Wiebecke, M. Grube, H. Koller, G. Engelhardt, J. Felsche, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 55–63.
- [15] J. Patarin (ENSC de Mulhouse, Mulhouse, Frankreich), persönliche Mitteilung.
- [16] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1853–1860.
- [17] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1285–1293.
- [18] G. Bellussi, R. Millini, A. Carati, G. Maddinelli, A. Gervasini, *Zeolites* **1990**, *10*, 642–649.
- [19] S. T. Wilson in *Introduction to Zeolites Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 137–151.
- [20] P. R. Rudolf, C. Sadarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Chem. Phys.* **1986**, *90*, 6122–6125.
- [21] F. Liebau in *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* (Hrsg.: R. A. B. Devine), Plenum Press, New York, **1988**, S. 15–35.
- [22] J. Cornier, J.-M. Popa, M. Guelmann, *L'actualité chimique* **1992**, 405–414.
- [23] J. Himmrich, W. Gohla, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* **1994**, *120*(13), 784, 787, 790, 792.
- [24] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker, Jr., G. Bellussi, L. Carluccio, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 221–230.
- [25] L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J.-L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2187–2188.



Schema 1. Theoretisch gut untersuchte Bindungslängenisomere bei organischen Verbindungen.

gen experimenteller Schwierigkeiten konnte allerdings keine der in diesen Arbeiten vorgeschlagenen Verbindungen hergestellt und auf Bindungslängenisomerie untersucht werden.

Wir versuchten, aus dem Orthoamid **1** Komplexe mit VCl₃ oder FeCl₃ analog zu denen mit CuCl₂^[5] herzustellen. Nach Kristallisation der Rohprodukte aus CH₂Cl₂/Toluol über mehrere Wochen wurden allerdings farblose Kristalle von **2**⁺Cl⁻^[6] und gelbliche Kristalle von (3⁺)₂[Fe₂Cl₆O]²⁻^[7] erhalten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich wahrscheinlich um Addukte mit Säuren, welche aus eingedrungener Feuchtigkeit entstanden sind.



Im Fall von FeCl₃ wurde das große, relativ schwach koordinierende Anion [Fe₂Cl₆O]²⁻ gebildet, mit VCl₃, dagegen das wasserstoffbrückenbildende Cl⁻. In Abhängigkeit von der Wechselwirkung mit dem Anion wird entweder das Ammoniumkation **2**⁺ (Abb. 1) oder das Amidiniumkation **3**⁺ (Abb. 2) mit fast vollständig gebrochener N-C-Bindung erhalten. Bei einem ähnlichen Orthoamid (mit einem H-Atom statt eines Ph-

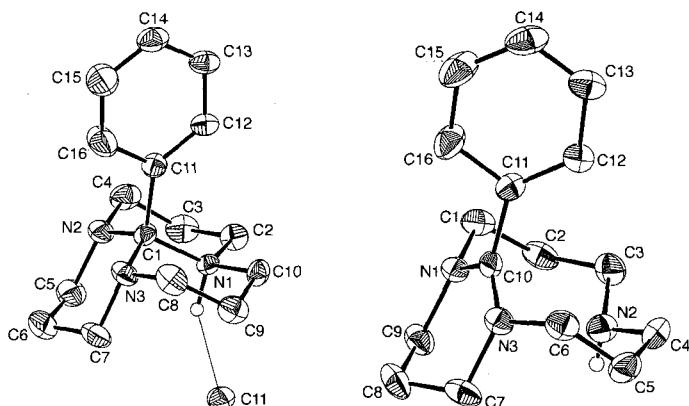


Abb. 1. Struktur von **2**⁺Cl⁻ im Kristall; ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [°]: C1-N1 159.2(6), C1-N2 143.6(6); N2-C1-N3 113.0(4), N1-C1-C11 112.5(4).

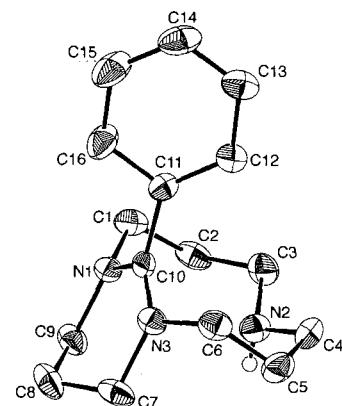


Abb. 2. Struktur des Kations **3**⁺ im Kristall von (3⁺)₂[Fe₂Cl₆O]²⁻; ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [°]: N2-C10 269(1), C10-N1 133.3(8); N1-C10-N3 123.2(3), N1-C10-C11 115.7(4).

Lösungsmittelabhängige C-N-Bindungslängen in einem protonierten Orthoamid**

Randolf D. Köhn*, Guido Seifert und Gabriele Kociok-Köhn

In den frühen 70er Jahren schlugen Chatt et al. anhand von Röntgenstrukturanalysen von Übergangsmetallkomplexen^[1] und Hoffmann et al. anhand von theoretischen Studien^[2] eine neue Art der Isomerie vor, bei der sich die Isomere nur in den Bindungslängen unterscheiden. Die seitdem kristallographisch nachgewiesenen Bindungslängenisomere sind von Parkin^[3] in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt worden. Bei den meisten (wenn nicht allen) Verbindungen wurden Fehler in der Interpretation der Röntgenstrukturdaten festgestellt. Da die Bindungslängenisomerie bei diesen Komplexen nicht einwandfrei nachgewiesen werden konnte, wurde das Auftreten dieser Isomerie angezweifelt^[1].

In frühen theoretischen Arbeiten wurden allerdings Bindungslängenisomere bei organischen Verbindungen beschrieben (Schema 1)^[4]. Die gegensätzliche Wirkung der Bindungsenergie und der Ringspannung führt zu zwei deutlich unterschiedlichen Energieminima; die zugehörigen Isomere unterscheiden sich in ihrer dominanten Elektronenkonfiguration (σ bzw. σ^*).

Anhand der Polaritätsunterschiede wurde eine Lösungsmittelabhängigkeit des Isomerengleichgewichts vorhergesagt. We-

[*] Dr. R. D. Köhn, G. Seifert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-22168
E-mail: kociok@wap0203.chem.tu-berlin.de

Dr. G. Kociok-Köhn
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. D. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium und Prof. H. Schumann für die Unterstützung der Arbeit.

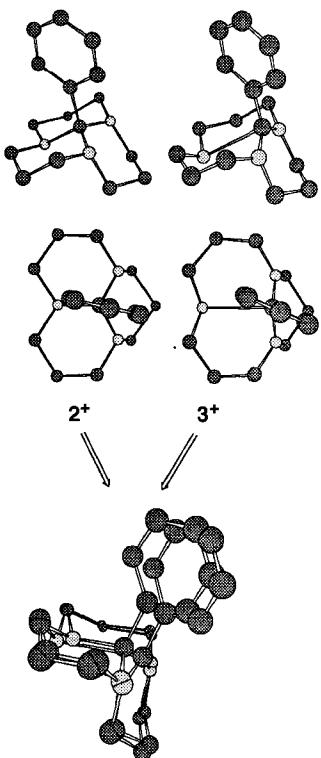


Abb. 3. Überlagerung von 2^+ (aus 2^+Cl^-) und 3^+ (aus $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]$).

2^+ und von 269(1) pm in 3^+ . Damit sind diese Abstände größer als normale C-N-Bindungslängen (147 pm) und kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (320 pm)^[10]. Das Kation 3^+ scheint bevorzugt zu sein, wenn keine Wasserstoffbrückenbindung zum Anion gebildet wird; durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Chloridion und NH-Gruppe wird dagegen 2^+ bevorzugt. Diese Bindung sollte auch durch Lösungsmittel mit Wasserstoffbrückenacceptoreigenschaften gebildet werden können, so daß die C-N-Bindung in $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ in derartigen Lösungsmitteln unter Bildung des Kations 2^+ geschlossen werden sollte. Damit würde $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel Isomere mit unterschiedlichen Bindungslängen bei gleichem Anion bilden können. Die zufällige Bildung von $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$, dessen vermutlich geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der Paramagnetismus des Anions bewogen uns, zu dem geeigneteren, schwach-koordinie-

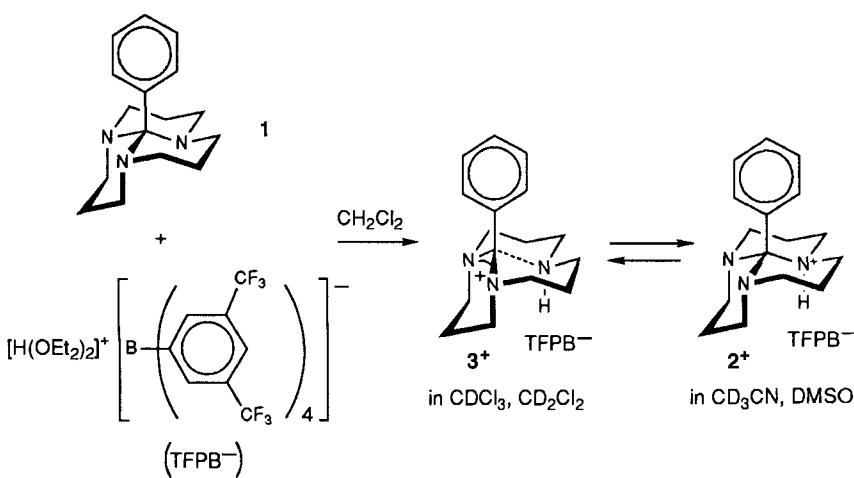
renden und gute Löslichkeit bewirkenden Anion $\text{B}(3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-(\text{TFPB}^-)$ überzugehen.

Verbindung **1** reagiert mit $(\text{H}(\text{OEt}_2)_2)\text{TFPB}$ in CH_2Cl_2 zu 3^+TFPB^- , das in CDCl_3 und CD_2Cl_2 ohne Rückbildung der C-N-Bindung löslich ist. Die Bildung des Amidiniumions ist durch ein ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 173.6$ nachweisbar. Im Unterschied zu dem von Wuest et al.^[8] untersuchten Kation wurde für das Amidiniumion im ^1H -NMR-Spektrum kein dynamischer Austausch festgestellt. Das gut aufgelöste Spektrum weist alle bei C_s -Symmetrie erwarteten Signale für die Protonen an den drei Sessel-Sechsringen auf, die durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden konnten. Die Kopplungsmuster zeichnen sich durch große J_{gem} und $J_{\text{ax}-\text{ax}}$ (J ca. 13 Hz) einschließlich einer Kopplung zum Aminwasserstoffatom aus. Die Konformation des zehngliedrigen Ringes wird demnach durch die schwache C^+-N -Wechselwirkung starr gehalten. Die chemische Verschiebung des NH-Protonensignals von $\delta = 0.82$ und die Tieffeldverschiebung von Signalen der Protonen, die zum Amidiniumkation benachbart sind, beweisen das Vorliegen des Kations 3^+ . Im IR-Spektrum des Feststoffs treten für 3^+ keine Ammoniumbanden ($< 2800 \text{ cm}^{-1}$), wohl aber eine Aminbande (3345 cm^{-1}) auf. Die ^1H -NMR-Spektren in den polaren Lösungsmitteln CD_3CN und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ sind dagegen deutlich verschieden. Das Signal für das Aminproton ist von $\delta = 0.8$ auf 8.8 für ein Ammoniumproton verschoben (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$). Die Signale für die Protonen der Propylenbrücken sind nur noch verbreiterte Signalgruppen, wobei die den Stickstoffatomen benachbarten Protonen deutlich weniger nach tieferem Feld verschoben sind als in 3^+ . Das deutet auf die Abwesenheit einer Amidiniumgruppe hin. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal für ein Amidinium-C-Atom verschwunden. Es liegt also das Kation 2^+ vor. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Auflösen in CDCl_3 wird das Kation 3^+ zurückgebildet, so daß 2^+ und 3^+ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ineinander überführt werden können. In DMSO liegen neben 2^+ zu ca. 30% die unprotonierte Verbindung **1** und wahrscheinlich H_3O^+ vor (feuchtes DMSO). Die gleichen Signale für 2^+ werden erhalten, wenn zu einer Lösung von 3^+TFPB^- in CDCl_3 ca. 20% $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gegeben wird.

Durch Röntgenstrukturanalyse konnten deutlich verschiedene C-N-Bindungslängen in den isomeren Kationen 2^+ und 3^+ mit unterschiedlichen Anionen ermittelt werden. Für 3^+TFPB^- wurde NMR-spektroskopisch festgestellt, daß die beiden Kationen auch in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels ineinander überführt werden können und damit mögliche Kandidaten für Bindungslängenisomere sind^[11].

Experimentelles

3^+TFPB^- : Zu **1**[5] (41 mg, 0.16 mmol) und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]\text{TFPB}$ [12] (156 mg, 0.15 mmol) werden CH_2Cl_2 (2 mL) kondensiert. Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird mit Hexan (4 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (124 mg, 74%, Schmp. 158–159 °C). Elementaranalyse (ber.) ($M_r = 1121.61$): C 50.25 (51.40), H 3.46 (3.24), N 3.71 (3.75)%; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): $\delta = 7.70$ (m, 9 H, Ph + p-TFPB), 7.54 (s, 8 H, m-TFPB), 3.83 (t [13], 2 H, H1/ 6_{ax} [14]), 3.59 (t, 2 H, H7/ 9_{ax}), 3.30 (d, 2 H, H3/ 4_{ax}), 3.23 (d, 2 H, H7/ 9_{ax}), 3.11 (d, 2 H, H1/ 6_{ax}), 3.78 (q, 2 H, H3/ 4_{ax}), 2.25 (t, 1 H, H8_a), 2.20 (d, 1 H, H8_b), 2.00 (q, 2 H, H2/ 5_{ax}), 1.43 (d, 2 H, H2/ 5_{ax}), 0.82 (br. s, 1 H, NH) (in CD_2Cl_2 ähnlich); ^{13}C -{ ^1H }-NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta = 173.6$ (C10), 162.1 (q, $J_{\text{CB}} = 148 \text{ Hz}$, ipso-TFPB), 135.2 (o-TFPB), 132.1 (m-Ph), 130.9 (ipso-Ph), 130.2 (o-, p-Ph), 129.6 (q, $J(\text{CF}) = 37 \text{ Hz}$, m-TFPB), 125.0 (q, $J(\text{CF}) = 267 \text{ Hz}$, CF₃), 117.8 (sept., $J(\text{CF}) = 4 \text{ Hz}$,



ρ -TFPB), 48.7 (C1/6 und C7/9), 46.1 (C3/4), 26.8 (C2/5), 20.4 (C8) (in CDCl_3 , ähnlich); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3345 (N-H), 1599 cm^{-1} (Ph, NCN $^+$).

2^+TFPB^- entsteht beim Lösen von 3^+TFPB^- in Acetonitril oder DMSO; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , TMS ext.): δ = 7.66 (s, 12 H, TFPB), 7.70 (m, 2 H, m-Ph), 7.55 (m, 3 H, o-, p-Ph), 3.62 (br., 2 H), 2.9–3.2 (br. m, 10 H), 2.2 (br., 4 H), 1.45 (br., 2 H) (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ähnlich sowie 8.8 (br., 1 H, NH) und Signale für 1 [5]); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CD_3CN , TMS ext.): δ = 162.6 (q, $J(\text{CF})$ = 150 Hz, ipso-TFPB), 135.7 (o -TFPB), 131.6 (i psos-Ph), 129.9 (q, $J(\text{CF})$ = 32 Hz, m-TFPB), 129.8 (m-Ph), 125.5 (q, $J(\text{CF})$ = 272 Hz, CF $_3$), 118.7 (sept., $J(\text{CF})$ = 4 Hz, p-TFPB), 49 (CCN), 23.5 (CCN).

Eingegangen am 1. August 1996 [Z9408]

Stichworte: Bindungslängenisomerie · Isomerie · Lösungsmittelleffekte · Stickstoffverbindungen

- [1] a) J. Chatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* 1971, 655–656; b) J. M. Mayer, *Angew. Chem. 1992, 104*, 293–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31*, 286–288, zit. Lit.

- [2] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 1661–1668.

- [3] G. Parkin, *Chem. Rev.* 1993, 93, 887–911.

- [4] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 779–786; M. D. Newton, J. M. Schulmann, *ibid.* 1972, 94, 4391–4392; J. J. Dannenberg, T. M. Prociv, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 291.

- [5] R. D. Köhn, G. Seifert, G. Kociok-Köhn, *Chem. Ber.* 1996, 129, 21–24.

- [6] Röntgenstrukturanalysen: CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer ($\lambda(\text{MoK}_{\alpha})$ = 0.71069 Å) im ω -20-Scan-Mode; Strukturlösung mit den Programmen

SHELXS-86 und SHELXL-93, Verfeinerung gegen F^2 ; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und H-Atome (auf geometrisch idealisierte Positionen gesetzt) im Riddings-Modell verfeinert. – Röntgenstrukturanalyse von 2^+Cl^- : $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Cl}$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), a = 15.549(4) Å, α = 113.66(2) $^\circ$, V = 2340.4(9) Å 3 , Z = 6, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.251 Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ = 0.240 mm $^{-1}$, $F(000)$ = 948, T = 163 K, Kristallabmessungen: 0.8 × 0.8 × 0.5 mm, $6^\circ \leq 30^\circ \leq 50^\circ$ ($-18 \leq h \leq 12$, $-8 \leq k \leq 11$, $-11 \leq l \leq 15$); 1848 gemessene Reflexe, davon 1287 unabhängige und 1256 mit $I > 2\sigma(I)$, die für die Verfeinerung verwendet wurden; Restelektronendichte min/max = 0.71/0.74 e Å $^{-3}$; bei der Verfeinerung der 185 Parameter mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren konvergierte die Struktur bei R = 0.0637; $wR(F^2)$ = 0.1765, GOF = 1.057; das H-Atom H1 an N1 wurde lokalisiert und isotrop verfeinert.

- [7] Röntgenstrukturanalyse von $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$: $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{O}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a = 14.910(6), b = 16.747(9), c = 15.512(7) Å, β = 100.12(4) $^\circ$, V = 3813(3) Å 3 , Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.493 Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ = 1.194 mm $^{-1}$, $F(000)$ = 1776, T = 166 K, Kristallabmessungen: 0.18 × 0.35 × 0.55 mm, $3^\circ \leq 20^\circ \leq 46^\circ$ ($-16 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 16$); 5989 gemessene Reflexe, davon 4406 unabhängige und 4392 mit $I > 4\sigma(I)$, die für die Verfeinerung verwendet wurden; Absorptionskorrektur DIFABS (min. 0.688, max. 1.116). Restelektronendichte min/max = 0.39/0.65 e Å $^{-3}$; bei der Verfeinerung der 431 Parameter mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren konvergierte die Struktur bei R = 0.0409; $wR(F^2)$ = 0.1057, GOF = 1.017; die H-Atome H2 und H5 an N2 und N5 wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405863 für 2^+Cl^- und CSD-405864 für $(3^+)_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{O}]^{2-}$ angefordert werden.

- [8] J. M. Erhardt, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6363–6364.

- [9] L. J. Dolby, G. W. Gribble, *J. Org. Chem.* 1967, 32, 1391–1398.

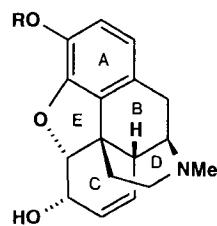
- [10] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper & Row, New York, 1983.

- [11] Die Elektronenkonfiguration entlang der C-N-Bindung wird derzeit von W.-D. Stohrer et al. theoretisch untersucht.

- [12] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* 1992, 11, 3920–3922.

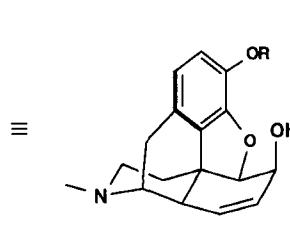
- [13] Jeweils scheinbares Kopplungsmuster mit $J < 13$ Hz, teilweise sind weitere Kopplungen mit $J < 4$ Hz zu erkennen.

- [14] Zuordnung nach $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY-NMR-Spektroskopie}$; die Positionsnummer bezieht sich jeweils auf das zugehörige C-Atom aus Abbildung 2.



$R = \text{H}$ (–)-Morphin 1

$R = \text{Me}$ (–)-Codein 2



(–)-Dihydrocodeinone 3

In der Tat konzentrieren sich die in letzter Zeit publizierten Totalsynthesen von Morphin auf den Aufbau des benzylisch-quaternären Zentrums, wobei die intramolekulare Heck-Reaktion^[2a], die Tandem-Radikalcyclisierung^[2b], die Diels-Alder-Reaktion^[2c], die intramolekulare konjugierte Addition an ein Vinylsulfon^[2d] und die Claisen-Eschenmoser-Umlagerung^[2e] als Schlüsselreaktionen Verwendung gefunden haben. Eine der effizientesten Methoden zur Synthese von quarternären Zentren, die 1,4-Addition von Cupraten^[3], wurde bislang allerdings nicht berücksichtigt.

Ziel unserer Synthesestrategie war es, zuerst ein funktionalisiertes Phenanthrenderivat vom Typ 5 mit richtig substituiertem aromatischem A-Ring und dann durch konjugierte Addition eines C₂-Synthons das benzylisch-quaternäre Zentrum aufzubauen^[4]. Formales Einfügen eines N-CH₃-Restes zwischen C-16 und C-9 sollte dann das Morphinan-Gerüst liefern.

Zur Verwirklichung dieses Konzepts wurde das leicht zugängliche Tetralon 4^[5] durch Robinson-Anellierung in das Phenanthrenon 5 umgewandelt, das 14 der 17 Kohlenstoffatome und die drei carbocyclischen Ringe des Morphinans enthält (Schema 1). Verbindung 5 wurde durch Chromatographie an Celluloseacetat^[6] im präparativen Maßstab in die Enantiomere gespalten. Das unerwünschte Enantiomer ließ sich unter Basenkatalyse racemisieren.

Wir wandten uns dann dem entscheidenden Schritt, der konjugierten Addition eines Vinylcuprates an 5 zu. Angesichts der großen sterischen Hinderung am Reaktionsort schien uns eine Aktivierung durch Trimethylchlorsilan (TMSCl) ange-

[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. D. Trauner

Institut für Organische Chemie der Universität

Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)

Telefax: Int. + 43 1 313672280

E-mail: mulzer@felix.orf.univie.ac.at

Dr. G. Dürner

Institut für Organische Chemie der Universität

Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Telefax: Int. + 49 798-29464