

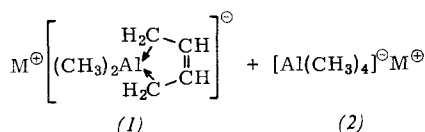
Alkalimetall-butadien-dimethylaluminium [*]

Von Dr. H. Lehmkuhl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Butadien und seine Homologen reagieren mit Alkalimetallen ($M = \text{Li, Na}$) unter Bildung der Alkalisalze $M_2^+[C_4H_6]^{2-}$, die sofort stufenweise weiteres Diolefin addieren^[1]. Mit genügend aciden Reagentien, z. B. N-Methyl-anilin, kann das Butadien-Dianion als 2-Buten abgefangen werden.

Bei der Reaktion von Butadien in Äthern ($(CH_3)_2O$, THF, $(C_2H_5)_2O$) mit Alkalimetallen in Gegenwart einer dem Alkalimetall äquivalenten Menge Trimethylaluminium-Äther-Verbindung lagert sich wahrscheinlich das Butadien-Dianion $C_4H_6^{2-}$ an das im Dissoziationsgleichgewicht des (dimeren) Trimethylaluminiums vorhandene Dimethylaluminium-Kation^[2,3] zu (1) an. Reaktionsbedingungen: Alkalimetall: $Al(CH_3)_3$: C_4H_6 im Molverhältnis 2:2:1; bei -30 bis $+20^\circ C$.

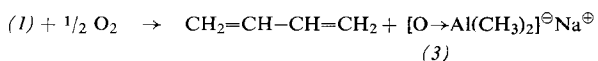


Durch diese Komplexbildung wird das Dianion $C_4H_6^{2-}$ vor weiterer Reaktion mit Butadien geschützt. Beim Arbeiten in Tetrahydrofuran mit Li oder Na fällt (1) als Tetrahydrofuran-Addukt in großen, farblosen Kristallen aus und kann durch Umkristallisieren aus wenig THF rein erhalten werden. Das in äquivalenter Menge gebildete Alkalimetall-aluminium-tetramethyl (2) läßt sich aus dem ersten Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels (zuletzt bei $100^\circ C/10^{-3}$ Torr) gewinnen. Die Reaktion mit Butadien-Derivaten gleicht der Bildung von Alkali-(naphthalin)-dialkylaluminat und Alkalimetall-aluminiumtetraalkyl aus Alkalimetall, Naphthalin und Trialkylaluminium in Äthern^[4].

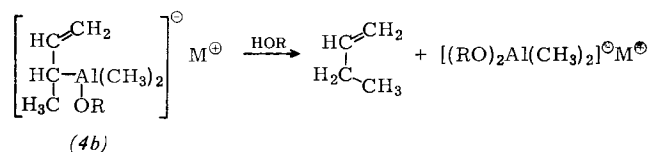
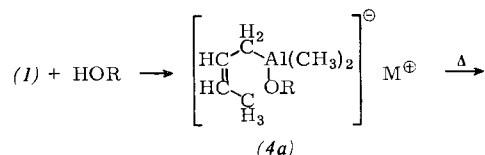
(1)-4THF verliert im Vakuum (10^{-3} Torr) leicht 3 Mol THF; beim Erhitzen unter gleichen Bedingungen auf $90^\circ C$ alles gebundene THF. (1) ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Benzol unlöslich und zersetzt sich oberhalb $150^\circ C$ ohne zu schmelzen. (1) zeigt im IR-Spektrum eine scharfe $C=C$ -Valenzschwingungsbande bei 1580 cm^{-1} , die noch langwelliger liegt als im Butadien (1597 cm^{-1}) und auf eine stark polarisierte Doppelbindung hindeutet.

Das 1H -NMR-Spektrum der Lösung von (1) in THF macht die vorgeschlagene Struktur wahrscheinlich^[5]: Ein sehr gut aufgespaltenes Triplett bei $\tau = 4,86$ für die beiden olefinischen Protonen (a), ein mäßig aufgespaltenes Dublett bei $\tau = 9,46$ für die CH_2 -Protonen (b) (Intensitätsverhältnis $a:b = 2:3,9$) und ein Singlett bei $\tau = 11,21$ für die CH_3 -Protonen (c) (Intensität: 6,5). Bei der analogen Verbindung (1) des 2,3-Dimethylbuta-1,3-diens geht das Signal für (b) in ein Singlett bei $\tau = 9,81$ über ($Si(CH_3)_4$ als innerer Standard: $\tau = 10$).

Die Bindungen^[**] zwischen dem Dianion $C_4H_6^{2-}$ und dem $[(CH_3)_2Al]^-$ -Kation sind sehr reaktionsfähig; bei der Oxydation mit trockenem O_2 werden sie überwiegend vor den $Al-CH_3$ -Bindungen angegriffen, wobei Butadien zurückgebildet wird:



Die Struktur des Oxydationsprodukts (3) konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Bei der Alkoholyse von (1) entstehen bei der Na-Verbindung neben Methan 1-Buten und maximal 1 bis 4 % 2-Buten; bei der Li-Verbindung steigt der 2-Buten-Anteil bis auf 15 %. Hoberg^[6] hat kürzlich über eine Allylumlagerung bei Aluminiumverbindungen vom Typ $R'R''Al-CH_2-CH=CHR$ berichtet, die sich in $R'R''Al-CHR-CH=CH_2$ umlagern. Offenbar findet bei der Alkoholyse von (1) nach dem 1. Reaktionsschritt eine über (4a) und (4b) verlaufende analoge Umlagerung statt:



Für eine Reaktion über (4a) und (4b) gibt es noch folgende Anhaltspunkte:

a) Aus Struktur (1), die NMR-spektroskopisch weitgehend gesichert ist, kann nur dann 1-Buten entstehen, wenn bei der Hydrolyse zwischenzeitlich eine Umlagerung stattfindet. Unter den Reaktionsbedingungen isomerisiert sich 2-Buten nicht zu 1-Buten.

b) Bei der Hydrolyse von (1) mit D_2O entsteht $CH_2=CH-CHD-CH_2D$. Die CH_2D -Gruppe konnte massenspektrometrisch, die CHD -Gruppe infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden. Das NMR-Spektrum bestätigt das Auftreten von 3,4-Deutero-1-buten.

Eingegangen am 22. März 1966 [Z 191]

[*] Die hier verwendete Nomenklatur entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

[1] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthian u. A. Wenz, Liebigs Ann. Chem. 511, 64 (1934).

[2] E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742 (1955); Angew. Chem. 67, 525 (1955).

[3] H. Lehmkuhl u. H. D. Kobs, Tetrahedron Letters 29, 2505 (1965).

[4] H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 77, 623 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 600 (1965).

[5] Für die Aufnahme des NMR-Spektrums sei Dr. E. G. Hoffmann gedankt.

[**] Die Annahme einer ionischen Bindung scheint gerechtfertigt, weil einerseits gewiß covalent gebundene Gruppen R (z. B. $R = CH_3$) unter Einschub von Sauerstoff zu $>Al-O-R$ reagieren, andererseits mit Sicherheit ionisch zu formulierende Verbindungen wie Naphthalin-Natrium unter Rückbildung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs gespalten werden.

[6] H. Hoberg, Angew. Chem. 78, 492 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, 513 (1966).

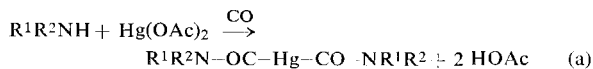
Bis(N,N-dialkylcarbamoyl)quecksilber-Verbindungen durch Carbonylierung in Aminen

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und cand. chem. F. Gerhart

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Obwohl bei der metallkatalysierten Carbonylierung von Aminen Aminocarbonylmetall-Zwischenstufen mit σ -gebundener Carbonylgruppe eine entscheidende Rolle spielen dürften^[1], konnten solche Verbindungen bislang nicht isoliert werden^[2]. Wir haben nun gefunden, daß stabile Bis-(N,N-dialkylcarbamoyl)quecksilber-Verbindungen (siehe Tab.) gemäß Gl. (a) entstehen, wenn man Quecksilber(II)-acetat und die zehnfache Gewichtsmenge eines sekundären Amins mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur mehrere Tage schüttelt. Dann zieht man im Vakuum das überschüssige Amin ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol, Äther oder Tetrahydrofuran um.

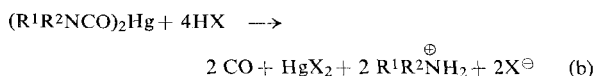
Für die Bis(N,N-dialkylcarbamoyl)-Struktur und gegen π -gebundenes Kohlenmonoxid sprechen neben dem Ergebnis der Brom-Spaltung (vgl. unten) die IR-Carbonyl-Banden und



R^1R^2NH	PCO [atm]	R^1	R^2	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm ⁻¹]	$\tau(N-CH-)$
Dimethylamin	60	CH ₃	CH ₃	43	148–149	1555	6,72 (s), 6,10 (s)
Diäthylamin	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	64	138–139	1575	6,29 (q), 6,58 (q)
Methylbenzylamin	1	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	67	138	1560	6,83, 6,98, 7,17, 7,22, 5,12, 5,26, 5,40, 5,43 (je s)
Pyrrolidin	1	(CH ₂) ₄		45	96	1530	6,20 (t), 6,62 (t)
Piperidin	1	(CH ₂) ₅		25	102	1555	6,26 (t), 6,47 (t)
Morpholin	1	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		20,5	196	1560	6,26 (m), 6,38 (m)

die chemischen Verschiebungen der N-CH-Protonen im NMR-Spektrum (vgl. Tab.).

Die Verbindungen sind gegen konzentrierte Schwefelsäure beständig, zersetzen sich aber in verdünnten Mineralsäuren



gemäß Gl. (b), wobei die Zerfallsgeschwindigkeit ($\tau_{1/2}$) von der Nucleophilie des Anions abhängt. Beispielsweise beträgt $\tau_{1/2}$ des Bis(N,N-diäthylcarbamoyl)quecksilbers in Eisessig/Natriumacetat (0,03 Mol/l; pH \approx 4,75) in Gegenwart von je 0,56 Mol/l Chlorid-, Bromid- und Jodidionen etwa 46, 4,2 bzw. 0,4 min.

Wie Versuche mit Bis(N,N-dimethylcarbamoyl)- und Bis(N,N-diäthylcarbamoyl)quecksilber ergaben, ist die Amino- oder die Carbamoylgruppe auf andere Atome übertragbar. So erhielten wir mit Acetylchlorid N,N-Diäthylacetamid (59 %), mit Benzylchlorid Dimethylbenzylamin (23 %) und mit Brom N,N-Diäthylcarbamoylbromid (72 %) [3].

Eingegangen am 26. April 1966 [Z 209]

[1] H. W. Sternberg u. I. Wender, International Conference on Co-ordination Chemistry. Special Publications No. 13, The Chemical Society, London 1959, S. 35. R. F. Heck: Insertion Reactions of Metal Complexes, Mechanisms of Inorganic Reactions. Advances in Chemistry Series No. 49, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965; dort weitere Lit.

[2] Vgl. aber die Darstellung von $R_2NCOFe(CO)_2C_2H_5$ aus $NaFe(CO)_2C_2H_5$ und Carbamoylchloriden (R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 85, 1918 (1963)).

[3] Isoliert als Tetraäthylharnstoff durch nachträgliche Umsetzung mit Diäthylamin.

Synthese von 3(5)-Pyrazolon und 1-substituierten 5-Pyrazolonen [1]

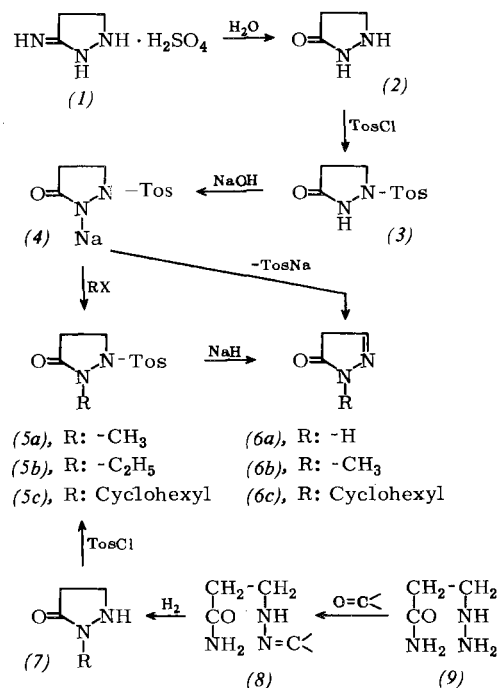
Von Dr. H. Dorn, Dr. A. Zubek und Prof. Dr. G. Hilgetag

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Die klassischen Synthesen [2] von 3(5)-Pyrazolon (6a) sind unbefriedigend, konnten aber bisher nicht verbessert werden. Ein neuer und präparativ günstiger Weg zu (6a) ergab sich, nachdem das neuerdings leicht erhältliche [3] 3-Amino- Δ^3 -pyrazolinium-sulfat (1) durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung quantitativ in das bisher schwer zugängliche 3-Pyrazolidon (2) überführt werden konnte. Dieses läßt sich mit Arensulfonchloriden bei 20 °C in Methylenchlorid mit 1 Mol Pyridin als HCl-Akzeptor an einem der beiden N-Atome

sulfonylieren, z. B. mit Tosylchlorid zu 1-(p-Toluolsulfonyl)-3-pyrazolidon (3), Fp = 168–169 °C. Mit Alkalihydroxiden entstehen aus (3) die Alkalisalze, z. B. (4), die beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. in Toluol, auf 105 °C, in wenigen Minuten 1 Mol Sulfat abspalten, wobei in ausgezeichneter Ausbeute (6a), Fp = 163–164 °C, Fp_{lit} des 4-Phenylazo-Derivates: 195–197 °C, entsteht.

Die Sulfat-Eliminierung aus 1-substituierten 2-Tosyl-5-pyrazolidonen (5) verläuft nicht so leicht, ist aber mit Natriumhydrid in siedendem Dioxan mit Ausbeuten von 70–90 % möglich. Damit fanden wir einen Syntheseweg zu den bisher nicht darstellbaren 1-Alkyl-5-pyrazolonen, z. B. (6b), Fp = 108–110 °C, Fp des 4-Phenylazo-Derivates: 115–117 °C; (6c), Fp = 152–153 °C, Fp des 4-Phenylazo-Derivates: 98–99 °C. Die Zwischenprodukte (5a), Fp = 128–130 °C, $\nu(CO) = 1707$ cm⁻¹, $\nu(SO_2\text{sym.}) = 1166$ cm⁻¹, $\nu(SO_2\text{asym.}) = 1352$ cm⁻¹; (5b), Fp = 126–127 °C und (5c), Fp = 118–120 °C, sind entweder durch Alkylieren der Alkalisalze (4) oder durch Umsetzung der 1-substituierten 5-Pyrazolidone (7) mit Arensulfonchloriden in Methylenchlorid mit Triäthylamin als HCl-Akzeptor bei 20 °C zugänglich.



Von den 1-substituierten 5-Pyrazolidonen (7) waren bisher nur die mit R = Aryl bekannt [4]. Durch katalytische Hydrierung [Adams-Pt, 20 °C, 200 at, Eisessig] der Hydrazone (8) aus β -Hydrazino-propionamid (9) und Ketonen sind nun auch Vertreter von (7) mit R = Alkyl erhältlich, z. B. 1-Cyclohexyl-5-pyrazolidon [(7), R = Cyclohexyl, Fp = 84,5 bis 85,5 °C] mit 43 % Ausbeute.

Die Stellung des Tosylrestes in (3) ist durch Tosylierung von 1-Methyl-3-pyrazolidon zu dem (5a) isomeren 2-(p-Toluolsulfonyl)-1-methyl-3-pyrazolidon [Fp = 111–113 °C; 1R: 1744 (CO), 1335 (SO₂ asym.), 1175 u. 1159 (SO₂ sym.)] gesichert.

Eingegangen am 9. Mai 1966 [Z 232]

[1] Redox-Spaltung von Sulfonamiden, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Dorn, G. Hilgetag u. A. Zubek, Chem. Ber. 99, 183 (1966).

[2] S. Ruhemann u. K. J. P. Orton, J. chem. Soc. (London) 1895, 1002; L. Knorr, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 253 (1896).

[3] H. Dorn u. A. Zubek, Z. Chem. 5, 457 (1965).

[4] F. Stolz, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 630 (1895); H. Dorn, A. Zubek u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 98, 3377 (1965).