

sehr ähnliche Umgebungen. Der Abstand Ru...Ru beträgt 3,115 Å und ist damit wesentlich größer als im Metall (2,650 Å)^[4]. Interessanterweise bilden die Ru-Cl-Bindungen zwei Gruppen: sie sind beträchtlich kürzer, wenn sie in *trans*-Stellung zu anderen Ru-Cl-Bindungen stehen (2,340 bis 2,376 Å) als wenn sie sich in *trans*-Stellung zu Ru-P-Bindungen befinden (2,444 bis 2,505 Å).

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 664]

[*] Dr. G. Chioccola, Dr. J. J. Daly und Dr. J. K. Nicholson
Monsanto Research S.A.
Binzstraße 39, CH-8045 Zürich (Schweiz)

[1] J. K. Nicholson, Angew. Chem. 79, 273 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 264 (1967).

[2] Bestimmt von Drs. G. und S. Olivé, Zürich.

[3] V. W. Arndt u. D. C. Phillips, Acta crystallogr. 14, 807 (1961).

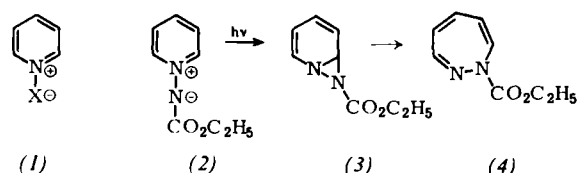
[4] A. Hellawell u. W. Hume-Rothery, Philos. Mag. 45, 797 (1954).

Photochemische Synthese von Äthyl-1H-1,2-diazepin-1-carboxylat

Von J. Streith und Jean-Marie Cassal^[*]

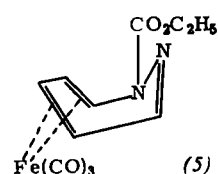
Mesoionische Pyridinium-Derivate des Typs (1), $X = O, CR_2, NR$, kann man als aromatische 1,3-Dipole betrachten^[1]. Während man mit Pyridin-*N*-oxiden und mit Pyridinium-dicyanmethyld durch UV-Bestrahlung zu Pyrrolderivaten gelangt^[2], haben wir mit dem von Hafner^[3] synthetisierten *N,N*-Betain (2) eine photochemisch induzierte Ring-erweiterung zum Äthyl-1H-1,2-diazepin-1-carboxylat (4) feststellen können.

UV-Bestrahlung einer 10^{-2} M Lösung des *N*-Äthoxycarbonylpyridinium-Betains (2) mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe mit Pyrex-Filter führt nach einigen Stunden zum völligen Verschwinden des Ausgangsmaterials; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Durch Entfernen des Lösungsmittels, Chromatographie an Silicagel und Destillation des so erhaltenen roten Öls gelangt man zu einem homogenen roten Produkt [Ausbeute 95 %], $K_p = 50^\circ C/0,5$ Torr, $n_D^{25} = 1,5302$, dessen Massenspektrum^[4], Mikroanalyse und spektroskopische Daten für die Struktur (4) sprechen.



Das UV-Spektrum in *n*-Hexan [$\lambda_{max} = 217$ ($\epsilon = 10000$), 362 nm ($\epsilon = 230$)] ist dem des Äthyl-azepin-*N*-carboxylats sehr ähnlich^[5]. Das IR-Spektrum (flüssig) weist Banden bei 2950, 1700 und 1600 cm^{-1} auf. Neben den zu erwartenden Äthyl-Multipletts bei $\tau = 8,65$ (Triplet) und 5,68 (Quartett) enthält das NMR-Spektrum Signale für fünf olefinische Protonen bei $\tau = 2,6$; 3,42; 3,75; 3,82 und 4,25, deren chemische Verschiebung bicyclische Isomere ausschließt.

Setzt man eine Lösung von (4) in Petroläther bei Raumtemperatur mit $Fe_2(CO)_9$ ^[6] um, so erhält man den Carbonyl-eisen-Komplex (5), $K_p = 115-116^\circ C$ nach Chromatographie an Silicagel und Sublimation. Wie zu erwarten weist das NMR-Spektrum von (5), neben Signalen für die Äthyl-Pro-



tonen, Signale bei höherem magnetischem Feld ($\tau = 6,68$; 4,90; 5,43 und 3,69) für die Protonen H-4, H-5, H-6 und H-7 auf, ein Resultat, das auch von E. O. Fischer mit dem Carbonyl-eisen-Komplex des Äthyl-azepin-*N*-carboxylats festgestellt wurde^[7].

Die Umlagerung von (2) zu (4) kann man sich als zweistufige Reaktion vorstellen: photoinduzierter 1,3-dipolarer Ringschluß zum Diaziridin (3), gefolgt von einer Valenztautomerisierung zu (4).

Eingegangen am 27. November 1967 [Z 661]

[*] Dr. J. Streith und Jean-Marie Cassal
Laboratoire de Photochimie Organique,
Collège Scientifique Universitaire
Rue des Frères Lumière
F-68 Mulhouse (Frankreich)

[1] R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

[2] J. Streith u. C. Sigwalt, Tetrahedron Letters 1966, 1347; J. Streith u. J. M. Cassal, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 264 C, 1307 (1967); J. Streith, B. Danner u. C. Sigwalt, Chem. Commun. 1967, 979.

[3] K. Hafner, D. Zinser u. K. L. Moritz, Tetrahedron Letters 1964, 1733.

[4] Wir danken Dr. Vetter und Dr. Montavon, Hoffmann La Roche, Basel, für die Aufnahme des Massenspektrums.

[5] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963).

[6] E. Speyer u. H. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1424 (1927).

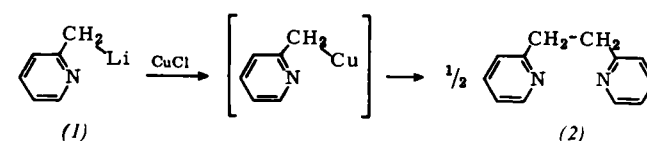
[7] E. O. Fischer u. H. Rühle, Z. anorg. allg. Chem. 341, 137 (1965); H. Günther u. R. Wenzl, Tetrahedron Letters 1967, 4155.

Dimerisierung von Azallyl-, Diazallyl- und Oxazallyl-Gruppen über kupferhaltige Zwischenstufen^[1]

Von Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann,
D. Kuhlmann, A. Schott und H. Schrecken^[*]

Die Dimerisierung organischer Gruppen über Organokupferverbindungen – eine Reaktion, deren ungewöhnlich große Anwendungsbreite^[2] bisher nicht voll erkannt wurde – wird von uns systematisch untersucht^[3,4]:

Die Dimerisierung der in (1) enthaltenen 3-Azallyl-Gruppe beobachteten wir bei der Umsetzung von (1)^[5] mit einem Moläquivalent CuCl oder CuBr₂ in Tetrahydrofuran/Äther (1:1) unter Stickstoff bei 60°C. Unter Kupfer- bzw. CuBr-Abscheidung entstand (2) mit 72 bzw. 78 % Ausbeute^[6].



Analog wurde durch Umsetzen von CuJ in Dimethoxyäthan bei 85°C mit 1 Moläquivalent der tiefroten Verbindung (3), die sich bei der Einwirkung von NaNH₂ auf *N*-Benzylidenbenzylamin bildet, die 2-Azallyl-Gruppe von (3) zu (6) dimerisiert (58 % Ausbeute), und zwar spezifisch zur *meso*-Form (Fp = 163°C; Lit.^[7]: 164°C).

Die 1,2-Diazallyl-Gruppe von (4) konnte durch aufeinanderfolgende Einwirkung von 1 Moläquivalent CuCl und Sauerstoff in Dimethoxyäthan bei 60°C zu einer bekannten^[8] Verbindung vom Fp = 191°C (59 % Ausbeute) gekuppelt werden, der sehr wahrscheinlich die Konstitution (7) zukommt^[8,9]. Verbindung (8), die sich bei der Oxidation von Benzaldehydphenylhydrazon mit Jod bildet^[10], entstand nicht. Die als Zwischenstufe auftretende Cu(I)-Verbindung (5), die thermisch stabil, aber sehr sauerstoffempfindlich ist, konnte als farblose kristalline Substanz isoliert^[11] und mit Sauerstoff über eine thermisch labile grüne Cu(II)-Verbindung in (7) übergeführt werden.