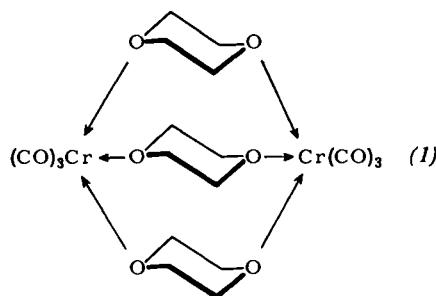


Die orangefarbene, diamagnetische Substanz, die extrem luftempfindlich ist und schon bei Zutritt von Spuren Sauerstoff verglimmt, erweist sich erwartungsgemäß als nicht sublimierbar und zersetzt sich schon langsam bei Raumtemperatur. Bei raschem Erhitzen unter Stickstoff im geschlossenen Röhrchen wird ab 90 °C Dunkelfärbung beobachtet. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei starke Banden bei 1919 und 1763 cm⁻¹, die im Intensitätsverhältnis von 1:2 auftreten und damit das Vorliegen einer Cr(CO)₃-Gruppierung bestätigen. Den koordinativ gebundenen Dioxan-Molekülen sind die Absorptionen bei 1455, 1370, 1289, 1252, 1119, 1103, 1047, 879 und 866 cm⁻¹ zuzuordnen (vgl. freies Dioxan^[3]: 1451, 1366, 1292, 1255, 1124, 1085, 1049 und 879 cm⁻¹). Das Vorhandensein von C₄H₈O₂-Liganden wird auch durch das Massenspektrum^[4] belegt.

Im NMR-Spektrum von (1) (in Deuteroaceton) erscheint ein scharfes Signal bei $\tau = 6,45$ (bezogen auf TMS als internen Standard), das gegenüber demjenigen von freiem Dioxan bei



$\tau = 6,44$ praktisch nicht verschoben ist. Es kann hierbei jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß in der Lösung ein sehr rascher Austausch der Dioxanliganden gegen Solvensmoleküle erfolgt. Dies würde erklären, warum es bisher nicht gelang, den Dioxan-Komplex aus Aceton oder Deuteroaceton zurückzugewinnen. Bei Zugabe von Acetonitril zu (1) tritt ebenfalls ein extrem schneller Ligandenaustausch unter quantitativer Bildung von (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ ein.

Aufgrund dieser Befunde nehmen wir für den durch Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmung gesicherten Zweikernkomplex eine Struktur gemäß (1) mit drei Dioxan-Molekülen als brückenbildenden Liganden an. Der nur schwach ausgeprägte Donatorcharakter der Äther-Sauerstoffatome dürfte wohl in erster Linie für die geringe Stabilität der Verbindung verantwortlich sein. Ihre außerordentliche Reaktivität läßt sie andererseits – wie die Synthese der Hexaalkylborazol-tricarbonylchrom-Verbindungen beweist – als Ausgangssubstanz für die Darstellung anderer Cr(CO)₃-Komplexe geradezu prädestiniert erscheinen. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in jüngster Zeit ein Tris(dimethylamino)borantricarbonylwolfram durch Umsetzung von (CH₃CN)₃W(CO)₃ mit B[N(CH₃)₂]₃ in Dioxan erhalten wurde^[5]. Es ist anzunehmen, daß auch hierbei intermediär ein Dioxancarbonylwolfram-Komplex analog zu (1) entsteht, der dann sehr schnell unter Ligandenaustausch mit dem Tris(dimethylamino)boran reagiert.

Arbeitsvorschrift:

1 g (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ wird unter Reinststickstoff in einem Zweihalskolben nacheinander zweimal mit je 50 ml Dioxan versetzt und die Lösung bei einer Badtemperatur von ca. 15 °C im Vakuum jeweils bis fast zur Trockne gebracht. Der entstehende Kristallbrei wird mit wenig Dioxan aufgeschlämmt und schnell über eine G3-Fritte filtriert. Der orangefarbene Filterrückstand wird mehrmals mit einigen ml

[*] Prof. Dr. H. Werner und Dipl.-Chem. E. Deckelmann
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule München
Neue Anschrift:
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

kaltem Dioxan und danach mit Äther gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 75%.

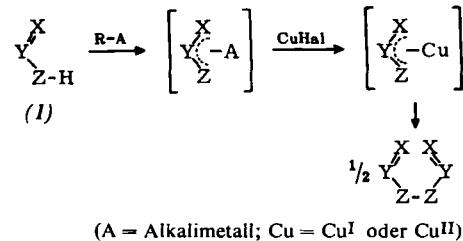
Eingegangen am 31. Mai 1968 [Z 795]

- [1] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).
- [2] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 101 (1968), im Druck.
- [3] O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight u. D. Swern, Analytic. Chem. 23, 277 (1951).
- [4] Aufgenommen mit einem Atlas-Massenspektrometer CH 4; Herrn Dr. J. Müller, TH München, danken wir für die Messung.
- [5] G. Schmid, H. Nöth u. J. Deberitz, Angew. Chem. 80, 282 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 293 (1968).

Dimerisierung von Oxallyl-, Azallyl-, Oxaphosphallyl- und Oxathiallyl-Gruppen über Organokupfer-Verbindungen^[1]

Von Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler und M. Schönfelder [*]

Verbindungen des Typs (1), die sich formal von Allylverbindungen durch Ersatz von Allyl-C-Atomen durch Heteroatome ableiten und deshalb als Heteroallyl-Verbindungen bezeichnet werden können, ließen sich in mehreren Fällen nach folgendem Schema dehydromerisieren^[2, 3]:

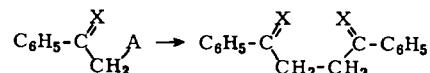


(A = Alkalimetall; Cu = CuI oder CuII)

Ein Sonderfall dieses Reaktionsprinzips ist die Dehydromerisierung heteroarylierter Alkane^[4].

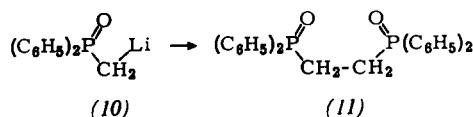
Bei der Fortführung dieser Untersuchungen beobachteten wir jetzt die Dimerisierung der 1-Oxallyl-Gruppe bei der Umsetzung von (2)^[5, 6] mit einem Moläquivalent CuCl (bei 35 °C in Äther). Die Ausbeute von nur 11% an Dimerisierungsprodukt (3) erhöhte sich auf 42%, als von der 1-Azallyl-Verbindung (4) ausgegangen und nach der Dimerisierung (Umsetzung mit CuJ bei 35 °C in Äther) mit 2 N HCl hydrolysiert wurde^[7]; (4) entstand bei der Einwirkung von NaNH₂ auf Acetophenonanil in Äther bei 35 °C.

Noch besser waren die Ausbeuten [52% an (7), 84% an (9)] bei der analogen Reaktion (Umsetzung mit CuCl bei -60 bis 20 °C, anschließend mit O₂ bei 20–65 °C; Lösungsmittel Tetrahydrofuran) mit (6) und (8), die aus den entsprechenden Ketazinen durch Einwirkung von Lithium-diisopropylamid (bei -10 °C in Tetrahydrofuran) erhalten wurden. Die hiermit gefundene Dehydromerisierung von Ketazinen eröffnet möglicherweise einen bequemen Weg zur Synthese langkettiger Azapolyene.

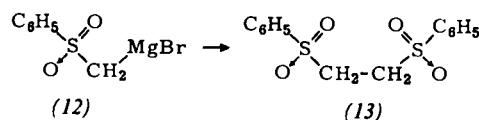


- (2), X = O; A = Na
- (3), X = O
- (4), X = N-C₆H₅; A = Na
- (5), X = N-C₆H₅
- (6), X = N-N=C(C₆H₅)CH₃; A = Li
- (7), X = N-N=C(C₆H₅)CH₃
- (8), X = N-N=C(C₆H₅)₂; A = Li
- (9), X = N-N=C(C₆H₅)₂

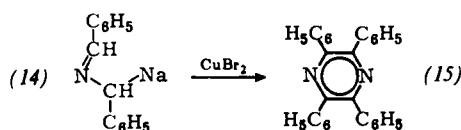
Die 1-Oxa-2-phosphallyl-Gruppe von (10)^[8] ließ sich durch Umsetzung mit 1 Moläquivalent CuCl (bei -40 bis +20 °C in Tetrahydrofuran) und anschließend mit O₂ (bei 20 °C) zu (11) (43%) dimerisieren.



Die 1-Oxa-2-thiallyl-Gruppe der Verbindung (12)^[9], die bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid (bei 20 °C in Benzol) auf Methylphenylsulfon entsteht, wurde bei der Umsetzung mit 1 Moläquivalent CuCl [bei -68 bis +20 °C in Äther/Benzol/Tetrahydrofuran (ca. 1:3:4)] zu (13) (20–25 %) dimerisiert.



Die 2-Azallyl-Gruppe von (14), die mit CuJ dimerisiert werden kann^[3], wurde bei der Umsetzung mit 1 Moläquivalent CuBr₂ (bei 35 °C in Äther) überraschenderweise zu (15) cyclisiert. Die vermutlich steigerbare Ausbeute liegt bei 18 %.



Eingegangen am 14. Mai 1968 [Z 786a]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. G. Beißner, H. Berg, cand. chem. E. Köppelmann, Dipl.-Chem. J. Legler und Dipl.-Chem. M. Schönfelder
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 1–7/Orléansring 23

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 5. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: Th. Kauffmann u. D. Berger, Chem. Ber., im Druck.

[2] Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger u. J. Legler, Angew. Chem. 79, 620 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 633 (1967).

[3] Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott u. H. Schrecken, Angew. Chem. 80, 117 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 131 (1968).

[4] Th. Kauffmann, D. Kuhlmann, W. Sahm u. H. Schrecken, Angew. Chem. 80, 566 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968).

[5] L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 697 (1905).

[6] Es wurde davon abgesehen, die einzelnen Metallverbindungen möglichst realistisch zu formulieren. Die Ausbeute bezieht sich jeweils auf die eingesetzte metallfreie Verbindung.

[7] Das indirekt nachgewiesene Dianil (5) ist noch nicht isoliert worden.

[8] L. Horner, H. Hoffmann u. V. G. Toscano, Chem. Ber. 95, 536 (1962).

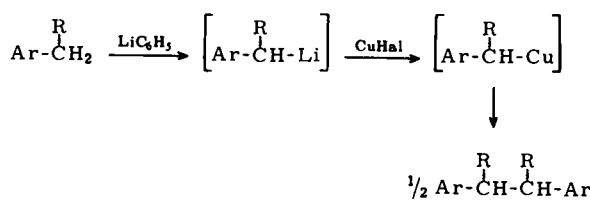
[9] L. Field, J. Amer. chem. Soc. 74, 3919 (1952).

Dehydromerisierung heteroarylierter Alkane über Organokupfer-Verbindungen^[11]

Von Th. Kauffmann, D. Kuhlmann, W. Sahm und H. Schrecken^[*]

Analog der kürzlich mitgeteilten Dehydromerisierung des 2-Methylpyridins (Ausbeute 78 %)^[2] konnten die in der Tabelle aufgeführten heteroarylierten Alkane nach dem angegebenen Schema in die entsprechenden Dehydromeren über-

geführt werden. Da die Ausbeuten meist zufriedenstellend sind, scheint hier ein präparativ brauchbares Prinzip zur Darstellung von Bis-heteroaryl-äthanen – und damit auch von Bis-heteroaryl-acetylenen – gefunden worden zu sein.



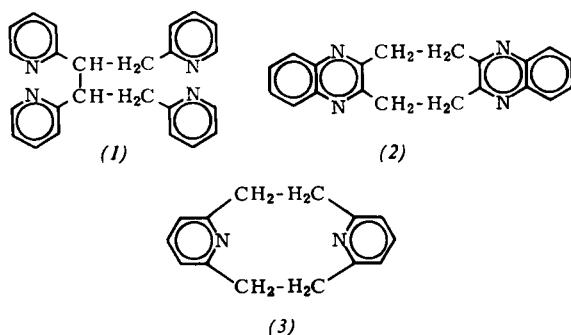
Ar	R	CuHal	Dehydro-dimere, Ausb. (%)
2-Pyridyl [a]	CH ₃ C ₆ H ₅	CuCl	63 65
6-Methyl-2-pyridyl [a]	H	CuCl(CuBr ₂)	71 (77)
4-Pyridyl [a]	H CH ₃ C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	CuCl	54 40 34 65
2-Chinolyl [b]	H	CuCl(CuBr)	67 (69)
4-Chinolyl [b]	H	CuCl	58
2-Phenyl-4-chinolyl [b]	H	CuCl	74
3-Methyl-2-chinoxalinyl [b]	H	CuCl(CuBr ₂)	61 (65)

[a] Reaktion in Tetrahydrofuran/Diäthyläther (ca. 1:1).

[b] Reaktion in Dimethoxyäthan/Diäthyläther (ca. 1:1). Um einen höheren Siedepunkt zu erreichen, wurde bei der Zersetzung der Organokupfer-Verbindungen der Diäthyläther abdestilliert.

Zur Darstellung der benötigten Lithium-Verbindungen wurden die heteroarylierten Alkane unter N₂ in den angegebenen Lösungsmitteln bei -10 bis 0 °C mit 1 bis 1,1 Moläquivalenten Phenyllithium versetzt. Anschließend wurde bei -60 bis -40 °C 1 Moläquivalent CuCl oder CuBr₂ zugesetzt und das Gemisch langsam auf 60 bis 80 °C erwärmt, wobei sich infolge Zersetzung der intermediately gebildeten Organokupfer-Verbindungen (braun oder rot; nicht isoliert) elementares Kupfer oder CuBr abschied, je nachdem, ob von CuCl oder CuBr₂ ausgegangen wurde.

Bemerkenswert ist, daß die bei diesem Verfahren entstehenden Verbindungen in der Regel weiteren Umsetzungen nach dem gleichen Prinzip zugänglich sind. Z. B. konnte das Dehydromere des 2-Methylpyridins^[2] in die beiden Isomeren der Konstitution (1) (Ausbeute 73 %; Verhältnis Racemform: Mesomerie ca. 1:1) und das des 2,3-Dimethylchinoxalins (siehe Tabelle) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in die pentacyclische Verbindung (2) (Ausbeute 25 %) übergeführt werden. Dagegen mißlangen Versuche, das Dehydromere des 2,6-Dimethylpyridins (siehe Tabelle) zur bekannten Verbindung (3)^[3] zu cyclisieren.



Eingegangen am 14. Mai 1968 [Z 786b]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. D. Kuhlmann, Dipl.-Chem. W. Sahm und H. Schrecken
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 1–7/Orléansring 23