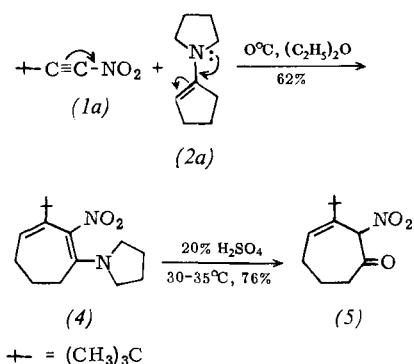


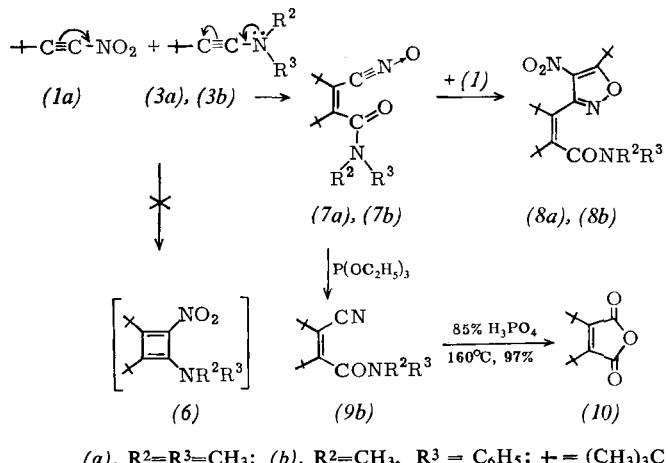
Nitroacetylen-Additionen an Enamine und Inamine^[1]

Von Volker Jäger und Heinz Günter Viehe^[*]

Nitroacetylene (1) ^[2] reagieren mit Enaminen (2) und Inaminen (3) ^[3] exotherm wegen der starken, entgegengesetzten Polarisierung der Reaktanden. So entsteht aus 1-Nitro-3,3-dimethyl-1-butin (1a) mit 1-Pyrrolidino-cyclopenten (2a) in einer verallgemeinerungsfähigen C₂-Ringerweiterungsreaktion ^[4, 5] das Nitro-cycloheptadienylamin (4), dessen Hydrolyse zum α -Nitroketon (5) ^[6] führt.



Bei der Reaktion von (1a) mit den Inaminen (3a) und (3b) werden statt der elektronisch und sterisch stabilisierten Cyclobutadiene (6) ^[7] deren Isomere, die Nitriloxide (7a) bzw. (7b), isoliert. Die Strukturen von (7a) und (7b) sind durch spektroskopische Daten und die Umsetzung mit weiterem (1a) zu den Isoxazolen (8a) bzw. (8b) gesichert. Die Anordnung der Substituenten in (8) wird analog zu den Ergebnissen früherer 1,3-dipolarer Cycloadditionen von Nitriloxiden ^[8] formuliert. Der Abbau des Nitriloxids (7b) durch Reduktion ^[9] zum Nitril (9b) und dessen Hydrolyse liefert das Maleinsäureanhydrid (10), das wegen seiner benachbarten tert.-Butylgruppen bemerkenswert ist.



(a), R²=R³=CH₃; (b), R²=CH₃, R³=C₆H₅; + = (CH₃)₃C

Reaktionspartner	Produkt	Ausb. (%)	Fp (°C)
(1a) + (3a) 1:1	(7a)	29 [a]	82–83
(1a) + (3a) 2:1	(8a)	44	115
(1a) + (3b) 1:1	(7b)	21	138
	und (8b)	41	131–132
(1a) + (3b) 1:4	(7b)	66	138

[a] Nach IR-Spektrum quantitativ, aber Zersetzung beim Umkristallisieren.

3-tert.-Butyl-2-nitro-1-pyrrolidino-1,3-cycloheptadien (4)

636.5 mg (5.0 mmol) (1a) in 10 ml Äther wurden bei 0 °C zu 688 mg (5.0 mmol) (2a) in 10 ml Äther getropft. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Petroläther (Kp = 40–60 °C) ergaben 826 mg (62 %) (4); gelbe Nadeln, Fp = 187–188 °C (Zers.); NMR (CDCl₃, δ_{TMS} = 0): olefinisches Proton bei δ = 6.05 ppm, J ≈ 6.5 Hz; UV (C₂H₅OH): λ_{max} = 277.5 nm (log ε = 3.7), 391.5 (4.0).

2,3-Di-tert.-butyl-4-(N-methyl-N-phenylamino)-4-oxo-2-butennitroxid (7b) und Di-tert.-butylmaleinsäureanhydrid (10)

640 mg (5.04 mmol) (1a) in 4 ml Äther wurden langsam zu einer Lösung von 4.0 g (21.4 mmol) N-Methyl-N-phenyl-3,3-dimethyl-1-butynylamin (3b) in 5 ml Äther gegeben. Nach 12 Std. wurden die abgeschiedenen farblosen Kristalle mehrfach mit n-Pentan gewaschen; Ausbeute an (7b) 1.04 g (66 %), Fp = 138 °C, IR (in KBr): 2285, 1330 (C≡N→O); 1635 (C=O), 1598 und 1495 cm⁻¹ (aromat.). Reduktion von (7b) ^[9] lieferte das Nitril (9b) in 90 % Ausb.; Fp = 146 °C, IR (in KBr): 2205 (C≡N), 1635 (C=O), 1595 und 1495 cm⁻¹ (aromat.).

190 mg (9b) wurden 20 Std. in 5 ml 85-proz. Phosphorsäure auf 160 °C erhitzt und nach dem Neutralisieren mit konz. NaHCO₃-Lösung in Äther aufgenommen. Umkristallisieren aus n-Pentan/Äther ergab 130 mg (97 %) des Anhydrids (10), Fp = 88.5–89.5 °C, IR (in KBr): 1835, 1755, 1260 cm⁻¹ (CO-Val.); UV (n-Hexan): λ_{max} = 209 nm (log ε = 3.9), 251.5 (3.8).

Eingegangen am 26. Juni 1970, in veränderter Form am 29. Juli 1970
[Z 253]

[*] Dr. V. Jäger und Prof. Dr. H. G. Viehe,
Union Carbide European Research Ass. S.A.,
Brüssel (Belgien)

Neue Adresse:
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

[1] Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung, Hamburg, Sept. 1969. Heterosubstituierte Acetylene, 31. Mitteilung und Nitroacetylene, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: H. G. Viehe, V. Jäger u. F. Compernolle, Angew. Chem. 81, 999 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 979 (1969).

[2] V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 259 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 273 (1969).

[3] Übersicht a) H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967); b) Chemistry of Acetylenes. M. Dekker, New York 1969, Kap. 12.

[4] Reaktionen von Nitroolefinen mit Enaminen vgl. A. G. Cook: Enamines, Synthesis, Structure and Reactions. M. Dekker, New York 1969, S. 364 ff.

[5] Ringerweiterungen cyclischer Enamine mit Acetylenestern siehe a) R. Fuks u. H. G. Viehe in [3b], Kap. 8; b) E. Yoshi u. S. Kimoto, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 17, 629 (1969).

[6] Alle erwähnten Verbindungen liefern korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichte. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-, UV-, NMR- und Massenspektren [von (10)] sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

[7] Push-pull stabilisierte Cyclobutadiene vgl. R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); M. Neuenchwander u. A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968); Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).

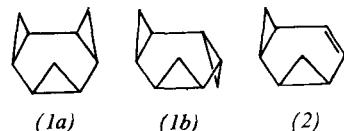
[8] C. Grundmann, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 62 (1966); M. Christl u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1968, 2059.

[9] C. Grundmann u. H.-D. Frommeld, J. Org. Chem. 30, 2077 (1965).

Monoheteroderivate von Bis- und Trishomobenzolen^{[11] [**]}

Von Horst Prinzbach und Dieter Stusche^[*]

Wir beschreiben die Verbindungen (10a), (10b) und (11a), die ersten isolierbaren Monoheteroderivate der Trishomobenzolreihen (1a) und (1b); ferner (7a), (9a) und (9b), Heteroabkömmlinge der Bishomobenzolreihe (2) ^[2].



4,5-Bis(methoxycarbonyl)oxepin (3a) ^[3] und -N-tosyl-azepin (3b) ^[4] addieren Diazomethan über die bicyclischen Struk-

turen (4a) bzw. (4b)^[5], wobei bevorzugt die all-cis-Pyrazoline (5a) und (6a) bzw. (6b) gebildet werden.

Das Monoaddukt (5a) kristallisiert aus, wenn man einer Lösung von 2.1 g (10 mmol) (3a) in 100 ml Äther 0.5 g (12 mmol) Diazomethan zufügt (Ausbeute 65–70%). Das Bisaddukt (6a) wird entsprechend (6b)^[5] nach 72-stündigem Stehen eines Gemisches aus 1 g (4.7 mmol) (3a) und 0.42 g (10 mmol) Diazomethan in 100 ml Dichlormethan durch Ausfällen mit Äther erhalten (Ausbeute 65–70%).

Nach der Photolyse (300 ml Lösungsmittel, –20 °C, Hanau Q 81 Hg Hochdruckbrenner) liefert (5a) [0.6 g (2.4 mmol), Methanol, 2 Std.] das Oxabishomobenzol (7a) (80–90%); (6a) bzw. (6b) (4.0 mmol, Aceton, 2 Std.) liefern nach dünnsschichtchromatographischer Trennung (Silicagel/Benzol)(8a) bzw. (8b) (60–65%), (9a) bzw. (9b) (5–10%) und (10a) bzw. (10b) (20–25%).

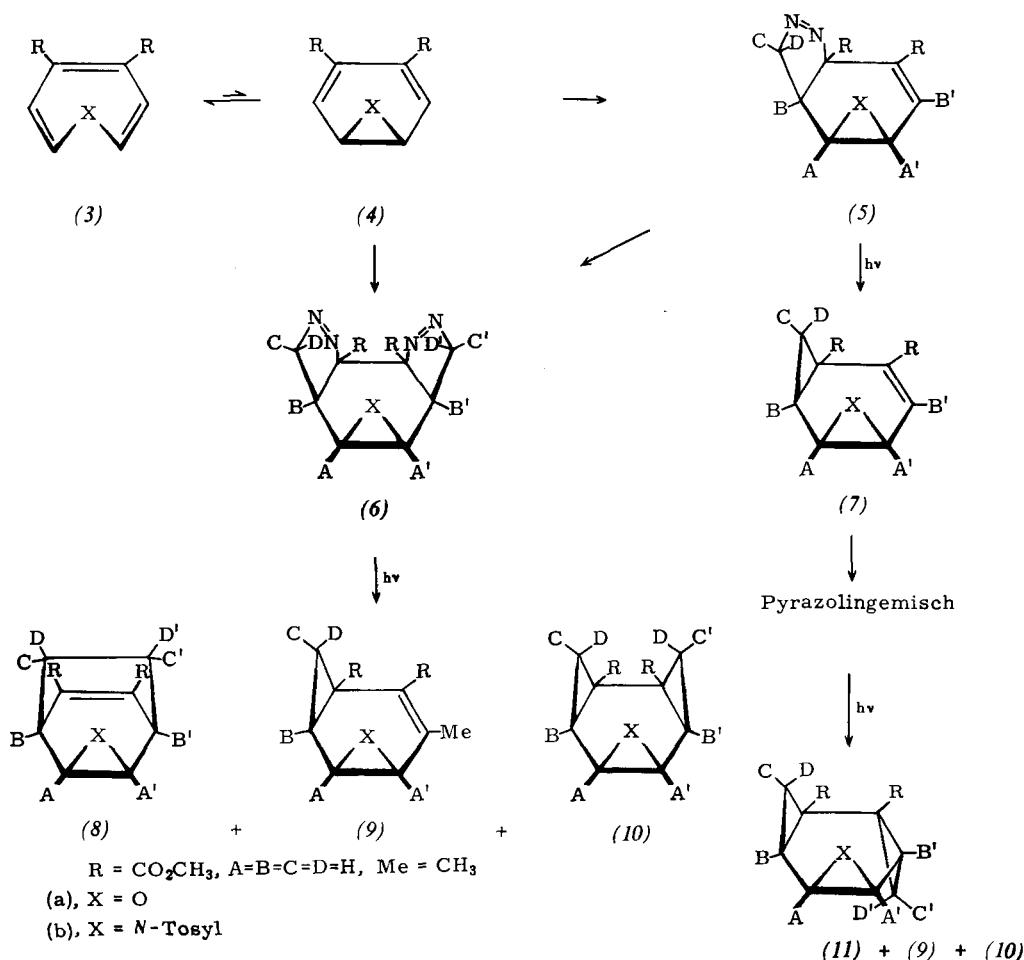
Das Produktverhältnis der Photolyse von (6a) bzw. (6b) ist abhängig vom Lösungsmittel. In Methanol ist der Anteil von (9a) bzw. (9b) auf Kosten des Anteils von (8a) bzw. (8b) stark erhöht.

Das Bishomobenzol (7a) addiert Diazomethan zu einem Pyrazolringgemisch [0.50 g (2.2 mmol) (7a) in 100 ml Äther,

0.13 g (3.1 mmol) CH₂N₂, 1 Woche, 10 °C], das direkt photolysiert wird (Methanol, 2 Std.). Das Rohprodukt besteht aus (9a) (12%), (10a) (25%) und (11a) (27%) (Trennung durch préparative Dünnschichtchromatographie: Silicagel/Benzol).

Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen sind durch die Ergebnisse der Elementaranalyse und die spektralen Daten (s. Tabelle) gesichert. Bei den Pyrazolinen (5a), (6a) und (6b) findet man die erwarteten n → π*-Banden und die typischen großen Kopplungskonstanten für die Methylenprotonen. Die relative Anordnung der dreigliedrigen Ringe in (7a), (10a), (10b) und (11a) sowie — daraus abgeleitet — die Anordnung der Ringe bei (5a), (6a) und (6b) folgt aus J_{AB} bzw. J_{A'B'}^[6]. (8a) ist identisch mit dem partiell hydrierten Addukt von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an Oxepin^[7]. Seine Bildung aus (6a) beweist zusätzlich die cis-Stellung der drei Heteroringe bei (6a).

Die kristallinen, bei Zimmertemperatur stabilen Trishomobenzole (10a), (10b) und (11a) unterscheiden sich deutlich in ihrem thermischen Verhalten. Während (11a) bis etwa 160 °C unverändert bleibt, isomerisieren (10a) und (10b) ab 70 °C glatt unter Bildung der Hetero-2,5,8-cyclononatrien-Derivate^[8].



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. D. Stusche
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Photochemische Umwandlungen, 40. Mitteilung. — 39. Mitteilung: G. Kaupp u. H. Prinzbach, Chem. Ber., im Druck.

[2] W. R. Roth u. B. Peltzer, Angew. Chem. 76, 378 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 440 (1964); J. Zirner u. S. Winstein, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 235.

[3] H. Prinzbach, M. Arguélles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

[4] R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 51, 888 (1968).

[5] H. Prinzbach, D. Stusche u. R. Kitzing, Angew. Chem. 82, 393 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 377 (1970).

[6] In den NMR-Spektren der Verbindungen (6a), (6b), (10a) und (10b) bilden die Signale der Protonen HA, HA', HB und HB' AA'XX'-Systeme, die berechnet wurden: a) (10a) mit dem NMR-Programm NMREN 1, QCPE 34; Herrn Dipl.-Chem. H. H. Limbach danken wir für seine Mithilfe; b) (6a), (6b) und (10b) mit dem NMR-Programm LAOCN 3, QCPE 111.

[7] P. Würsch, Dissertation, Universität Lausanne 1970.

[8] H. Prinzbach u. D. Stusche, noch unveröffentlicht.

Verb. Fp (°C)	NMR (τ)								UV [d] λ_{max} (nm; ϵ)
	HA	HA'	HB	HB'	HC	HC'	HD	HD'	
(5a) 112–114 (Zers.)	6.49 (2, M) [a] J_{AB} ca. 3 Hz		7.43 (1, M) $J_{BC} = 2.5$ Hz $J_{BD} = 8.0$ Hz	2.44 (1, M)	4.85 (1, M)		5.31 (1, M)		322 (180) 232 (5900)
(6a) 135–136 (Zers.)	6.63 (2, M) [a] $J_{AA'} = 3.8$ Hz $J_{AB} = J_{A'B'} = 4.6$ Hz		7.10 (2, M) $J_{BB'} \leq 0.1$ Hz $J_{AB'} = J_{A'B} = -0.2$ Hz		5.03 (2, M) $J_{CD} = J_{C'D'} = 17.0$ Hz $J_{BC} = J_{B'C'} = 8.0$ Hz		5.53 (2, M) $J_{BD} = J_{B'D'} = 5.5$ Hz		321 (360)
(6b) 116 (Zers.)	6.65 (2, M) [a] $J_{AA'} = 6.7$ Hz $J_{AB} = J_{A'B'} = 6.3$ Hz		7.30 (2, M) $J_{BB'} \leq 0.1$ Hz $J_{AB'} = J_{A'B} = -0.3$ Hz		5.25 (2, M) $J_{CD} = J_{C'D'} = 17.0$ Hz $J_{BC} = J_{B'C'} = 7.5$ Hz		5.85 (2, M) $J_{BD} = J_{B'D'} = 5.5$ Hz		322 (400) 272 (510) 262 (740) 254 (680)
(7a)	6.77 (1, M) $J_{AA'} = 3.6$ Hz $J_{AB} = 4.1$ Hz	7.10 (1, M) [b] $J_{AB} = 4.1$ Hz $J_{A'B'} = 3.7$ Hz	8.30 (1, M) $J_{BD} = 5.7$ Hz $J_{BC} = 9.3$ Hz	3.03 (1, D)	8.00 (1, M) $J_{CD} = 3.2$ Hz		9.33 (1, M)		
(8a) 68–69	6.77 (2, M) [b]			7.0 (2, M)			8.2 (2, M) 9.1 (2, M)		239 (4900)
(8b) 118.5–119	6.60 (2, M) [a]			6.9 (2, M)			8.15 (2, M) 9.0 (2, M)		273 (950) 267 (1220) 261 (1610) $\epsilon_{245} = 3800$
(9a) 82–83	ca. 6.3 $J_{AA'} = 3.6$ Hz	6.88 (1, D) [c]		HB + HC 8.0–8.2 (2, M) 7.77 (3, S)	Me 7.77 (3, S)			9.33 (1, M)	
(9b) 134	6.53 (1, M) $J_{AA'} = 6.5$ Hz	6.98 (1, D) [c]		HB + HC 7.9–8.3 (2, M) 8.02 (3, S)	Me 8.02 (3, S)			9.25 (1, M)	
(10a) [e] 76.5–77	6.57 (2, M) [c] $J_{AA'} = 4.1$ Hz $J_{AB} = J_{A'B'} = 4.9$ Hz		8.30 (2, M) $J_{BB'} \leq 0.1$ Hz $J_{AB'} = J_{A'B} = -0.2$ Hz		8.80 (2, M) $J_{CD} = J_{C'D'} = 5.2$ Hz $J_{BC} = J_{B'C'} = 9.8$ Hz		9.65 (2, M) $J_{BD} = J_{B'D'} = 5.9$ Hz		$\epsilon_{229} = 200$
(10b) [f] 111–112	6.65 (2, M) [a] $J_{AA'} = 7.6$ Hz $J_{AB} = J_{A'B'} = 6.4$ Hz		8.25 (2, M) $J_{BB'} \leq 0.1$ Hz $J_{AB'} = J_{A'B} = -0.2$ Hz		8.75 (2, M) $J_{CD} = J_{C'D'} = 5.6$ Hz $J_{BC} = J_{B'C'} = 9.8$ Hz		9.63 (2, M) $J_{BD} = J_{B'D'} = 6.3$ Hz		273 (1000) 267 (1000)
(11a) 51.5–52	6.6–7.0 (2, M) [c] $J_{AA'} = 4.1$ Hz			8.0–8.6 (4, M) $J_{AB} = 4.9$ Hz $J_{A'B'} = 1.4$ Hz $J_{BB'} \leq 0.1$ Hz	$J_{AB'} = 0.8$ Hz $J_{A'B} \leq 0.1$ Hz	$J_{BC} = 9.6$ Hz $J_{B'C'} = 9.1$ Hz	9.20 (1, M) $J_{CD} = 3.7$ Hz $J_{BD} = 5.7$ Hz	8.90 (1, M) $J_{C'D'} = 3.8$ Hz $J_{B'D'} = 6.4$ Hz	$\epsilon_{230} = 250$

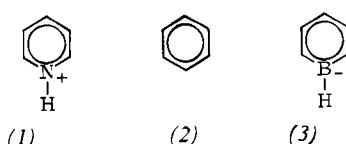
[a] In CDCl_3 . [b] In C_6H_6 . [c] In CCl_4 . [d] In CH_3OH . [e] Molekülion bei $m/e = 238$. [f] Molekülion bei $m/e = 391$.

Eingegangen am 6. August 1970 [Z 256]

Ein neuartiger aromatischer Bor-Heterocyclus als Ligand in einem Übergangsmetall- π -Komplex^[**]

*Von Gerhard E. Herberich, Georg Greiß und
Horst F. Heil* [*]

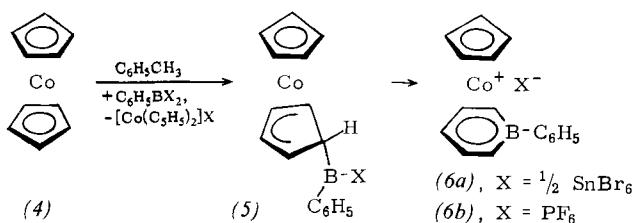
Das mit dem Pyridinium-Ion (1) und dem Benzol (2) isoelektronische Hydridoborinat-Ion (3) ist nicht bekannt.



Wir haben nun, ausgehend von Bis(cyclopentadienyl)kobalt(4) und Borhalogeniden oder Organoborhalogeniden, erstmals Übergangsmetall- π -Komplexe mit Liganden des Typs (3) synthetisiert.

In Analogie zu vorangegangenen Arbeiten über die Reaktion von (4) mit organischen Halogeniden^[1, 2] und über die Ringerweiterung der 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivate des Cyclopentadien-cyclopentadienyl-kobalts^[3, 4] könnte man

für die Reaktion von (4) mit Borhalogeniden und Organo-borhalogeniden ein Reaktionsschema erwarten, wie es hier für das Beispiel des Phenylbordibromids (mit X = Br) angegeben wird:



Tatsächlich reagiert (4) bei -50°C in Toluol mit Phenylbordibromid^[5] zu Bis(cyclopentadienyl)kobalt-bromid und einer roten, zersetzbaren Lösung^[6], aus der durch Halogenid-Acceptoren bei Raumtemperatur Salze (6) abgeschieden werden. Mit SnBr_4 erhält man so das Hexabromostannat (6a), das sich durch Hydrolyse und Fällung mit NH_4PF_6 -Lösung in das Hexafluorophosphat (6b) (luftbeständige, orangefarbene Nadeln, $\text{Fp} = 139^{\circ}\text{C}$) überführen lässt.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb.) von (6b) (in CD_3COCD_3 , gemessen gegen internes TMS bei 60 MHz und 30 °C) besteht aus dem Singulett des Cyclopentadienyl-Rings bei $\tau = 4.16$, zwei Multipletts der Phenylgruppe bei $\tau = 2.0$ und 2.6 sowie zwei Multipletts der übrigen fünf Protonen