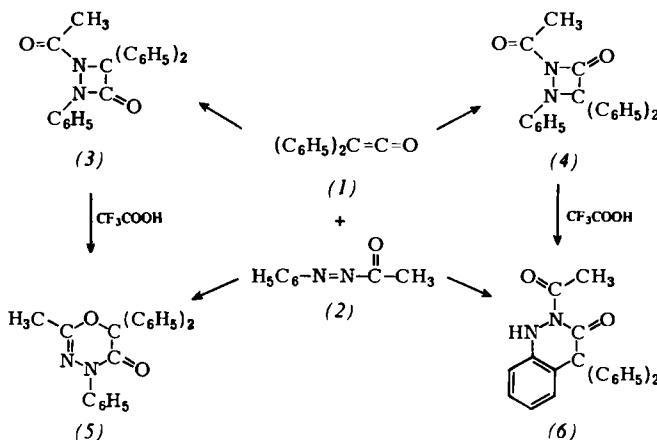


Konkurrierende Cycloadditionen bei der Reaktion von Acetylazobenzol mit Diphenylketen

Von Sven Sommer^[*]

Zu den wenigen Cycloadditionen, die Arylazoverbindungen des Typs $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ [$\text{X}=\text{Ar, CH}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}\equiv\text{N}$] eingehen, gehören die Umsetzungen mit Diphenylketen (1)^[1-3]. Als Reaktionsprodukte wurden bisher nur [2+2]-Cycloaddukte (1,2-Diazetidinone) isoliert. Dagegen führt die Reaktion von Acetylazobenzol (2) mit (1) (1:1 in Benzol bei Raumtemperatur) zu den beiden [2+2]-Cycloaddukten (3) und (4), zu einem [4+2]-Cycloaddukt (5) und zu einem formal aus einer [4+2]-Cycloaddition und anschließender 1,3-H-Verschiebung hervorgehenden Produkt (6).



Eine gegenseitige Umwandlung der Produkte unter den Reaktionsbedingungen wurde nicht festgestellt. Es ist bemerkenswert, daß trotz des stark unterschiedlichen elektronischen Charakters der Substituenten an der Azogruppe beide Regiosomere (3) und (4) gebildet werden. Im Gegensatz dazu wurde bei den vergleichbaren Reaktionen von Arylazonitrilen^[3] und Benzolazocarbonsäureethylester^[2,4] mit (1) nur jeweils ein 1,2-Diazetidinon vom Typ (3) gefunden.

Die exotherme Umsetzung von (1) mit (2) ist nach ca. 1 h beendet; nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohlösung verläuft sie quantitativ. (3) und (4) werden durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol isoliert. Reines (5) und (6) lassen sich durch Umlagerung von (3)^[5] bzw. (4) mit Trifluoressigsäure gewinnen. Kristallines (5) und (6) wird aber auch erhalten, wenn man die von (3) und (4) weitgehend

Tabelle 1. Cycloaddukte aus Diphenylketen (1) und Acetylazobenzol (2). Die Verbindungen ergaben korrekte CHN-Analysen. Die Produktzusammensetzung wurde aus den Integralen der Methyldsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohlösung ermittelt.

Verb.	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ [a] δCH_3	IR [cm ⁻¹] [KBr] $\nu\text{C=O}$ $\nu\text{C=O(Ring)}$	vC=O	Anteil [%]
(3)	171 [b] 169-170 [2]	1.65	1792 1709	60	
(4)	167-168 [b]	2.50	1796 1725	26	
(5)	136-137 [b] 136 [6]	2.08	1678 (vC=N= 1660) (vNH= 3280)	10	
(6)	182-183 [c]	2.67 (8.43)	1680 (vNH= 8.43)	4	

[a] δ -Werte [ppm], in CDCl_3 mit TMS als internem Standard.

[b] Aus Methanol.

[c] In Essigester gelöst und mit Methanol ausgefällt.

[*] Dr. S. Sommer
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

befreite Reaktionslösung animpft. Die Strukturen (3) und (5) sind durch unabhängige Synthese bewiesen^[2,6], die Strukturen (4) und (6) durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (Tabelle 1).

Ein eingegangen am 26. März 1976 [Z 453]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 525-06-4 / (2): 13443-97-5 / (3): 59231-00-4 /

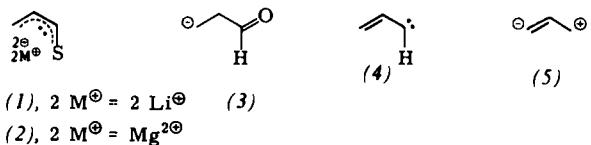
(4): 59231-01-5 / (5): 59231-02-6 / (6): 59231-03-7.

- [1] R. C. Kerber, T. J. Ryan u. S. D. Hsu, J. Org. Chem. 39, 1215 (1974).
- [2] C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1963, 674.
- [3] C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1964, 5285.
- [4] Kerber et al. [1] vermuten aufgrund einer Schulter bei ca. 1820 cm^{-1} im IR-Spektrum der Rohlösung die Bildung geringer Mengen des Regiosomers vom Typ (4); ein weiterer Strukturhinweis sowie eine Isolierung steht jedoch aus.
- [5] Die Umlagerung (3) \rightarrow (5) wurde bereits mit konz. HCl durchgeführt; dabei entsteht (5) neben zwei weiteren Produkten nur mit 23 % Ausbeute [2]. In Trifluoressigsäure verlaufen die Umlagerungen (3) \rightarrow (5) und (4) \rightarrow (6) quantitativ.
- [6] J. van Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 163 (1929).

Das Magnesium-Derivat des Thioacrolein-Dianions. Ein einfacher Zugang zu Vinyl- und Divinyloxiranen^[**][1]

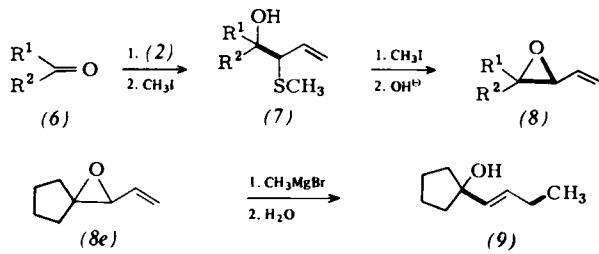
Von Dieter Seebach, Karl-Heinz Geiß und Manat Pohmakotr^[*]

Es gelang uns vor kurzem^[2,3], die Dianionen der nur bei extrem tiefen Temperaturen existenzfähigen^[4] Thiocarbonylverbindungen Thiobenzaldehyd und Thioacrolein in Form ihrer Dilithium-Derivate durch direkte Abstraktion von zwei Protonen aus Benzyl- bzw. Allylthioalkohol zu erhalten. Die Organolithium-Verbindung (1) reagiert mit Elektrophilen be-



vorzugt in γ -Stellung zum Heteroatom und ist damit synthetisch dem Anion (3) äquivalent^[3,5]. Wir beschreiben hier Reaktionen des durch Transmetallierung (Zugabe von 1 Äquivalent MgBr_2) leicht aus (1) zugänglichen Magnesium-Derivates (2) mit Aldehyden und Ketonen, die praktisch ausschließlich (>90 %) in α -Stellung zum Schwefel eintreten und dieses Reagens zu einem Synthesebaustein mit den in (4) und (5) angegebenen Reaktivitäten machen.

Aufeinanderfolgende Zugabe eines gesättigten oder α,β -ungesättigten Aldehyds oder Ketons (6) und von Methyliodid zur Lösung von (2) bei -80°C liefert in sehr hohen Ausbeuten die Addukte (7). Methylierung zum Sulfoniumsalz – wiederum mit CH_3I (1.0-1.5 Äquiv., pur) – und Eliminierung mit Base (0.5 n $\text{NaOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)^[6a] überführt (7) in die Vinyloxirane (8) (Beispiele siehe Tabelle 1).



[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. K.-H. Geiß und M. Pohmakotr (M. Sc., DAAD-Stipendiat)

Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Se 158/6, 10, 11) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Synthese der Vinyloxirane (8) über die β -(Methylthio)alkohole (7). Aus Aldehyden und unsymmetrischen Ketonen (6) entstehen Diastereomerengemische. – Von allen hier angegebenen Produkten (7) und (8) liegen innerhalb 0.4 % genaue Elementaranalysen vor; die IR- und NMR-spektroskopischen Daten sind mit den Strukturen vereinbar.

R ¹	R ²	(7) [a]	(8)	Kp [b]
		Ausb. [%]	Ausb. [%]	nach Dest.
a	C ₂ H ₅	H	91	48
b	CH(CH ₃) ₂	H	98	63
c	CH=CH-CH ₃	H	95	47
d	C ₆ H ₅	H	73	—
e [c]	—(CH ₂) ₄ —		94	78
f	C ₆ H ₅	CH ₃	89	70
g [d]	CH=CH ₂	CH ₃	84	52
h	(CH ₃) ₂ C=CH	CH ₃	95	—
i	—CH=CH—(CH ₂) ₂ —		90	—
j	—CH=CH—(CH ₂) ₃ —		91	75
				70/0.5

[a] NMR-Spektroskopisch bestimmt; die Ausbeuten an destillierten, analysenreinen Produkten liegen 10–20 % tiefer. Die Rohprodukte (7) können direkt zu (8) weiterverarbeitet werden.

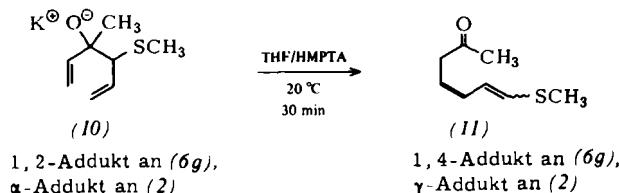
[b] Ölbadtemperatur bei Kurzwegdestillation.

[c] (8e) ergibt mit 1 Äquiv. CH₃MgBr in Ether (–80 bis 0°C) den Alkohol (9) (70 % Ausb., lt. GC-Analyse 95 % rein, Kp=80–90°C/2 Torr [b]).

[d] Mit KH in THF/HMPA entsteht aus (7g) über das Alkoholat (10) das Keton (11) (63 % Ausb. nach Destillation; Kp=80°C/0.4 Torr [b]).

Vinyloxirane (8) sind so einfacher und in höheren Ausbeuten zugänglich als über Schwefelylide^[6b]. Divinyloxirane vom Typ (8c) und (8g) (3,4-Epoxide von 1,3,5-Hexatrienen) lassen sich gar nicht durch C—C-Verknüpfung über die Ylide herstellen, da diese α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen cyclopropanieren^[6b]. Die Epoxide (8) sind nützliche, hochreaktive Zwischenprodukte für die Herstellung anderer Verbindungen. So wird z. B. der Dreiring in (8e) von Methylmagnesiumbromid zu (9) geöffnet^[7] [siehe dazu (5)]; thermisch lagern sich Vinyloxirane in Dihydrofuranen^[8a], Divinyloxirane in 4,5-Dihydro-oxepine um^[8b].

Schließlich haben wir am Beispiel des Adduktes von (2) an Methylvinylketon (6g) zeigen können, daß die eingetretene 1,2- α -Reaktion in eine 1,4- γ -Reaktion umgesetzt werden kann: Das Kaliumalkoholat (10) des Produktes (7g) geht in einer Cope-Umlagerung^[9] in den Thioenolether (11) eines



1,6-Dicarbonyl-Derivates über. – Die letztlich mit (2) als Baustein neugeknüpften C—C-Bindungen sind in den Formelbildern fett gedruckt.

Eingegangen am 26. März 1976 [Z 454]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 59231-09-3 / (6a): 123-38-6 / (6b): 78-84-2 / (6c): 4170-30-3 / (6d): 100-52-7 / (6e): 120-92-3 / (6f): 98-86-2 / (6g): 78-94-4 / (6h): 141-79-7 / (6i): 930-30-3 / (6j): 930-68-7 / (7a): 53634-97-2 / (7b): 59231-10-6 / (7c): 59231-11-7 / (7d): 53693-81-5 / (7e): 53634-98-3 / (7f): 53634-99-4 / (7g): 59231-12-8 / (7h): 59231-13-9 / (7i): 59231-14-0 / (7j): 59231-15-1 / (8a): 34485-78-4 / (8b): 59231-16-2 / (8c): 59270-11-0 / (8e): 59231-17-3 / (8f): 59231-18-4 / (8g): 59231-19-5 / (8j): 59231-20-8 / (9): 59231-21-9 / (10): 59231-22-0 / (11): 59231-23-1.

[1] Teil der Dissertation von K.-H. Geiß, Universität Gießen 1975.

[2] D. Seebach u. K.-H. Geiß, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 202 (1974).

[3] K.-H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter u. D. Seebach, Angew. Chem. 86, 484 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 479 (1974).

[4] H. G. Giles, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 409.

[5] Reagentien mit nucleophilem β -Carbonyl-C-Atom siehe D. Seebach, Synthesis 1969, 17; D. Seebach u. M. Kolb, Chem. Ind. (London) 1974, 687; D. Seebach u. D. Enders, Angew. Chem. 87, 1 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 15 (1975).

[6] a) C. R. Johnson u. R. M. Coates et al., J. Am. Chem. Soc. 95, 3429 (1973); b) B. M. Tross u. L. S. Melvin, Jr.: Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates. Academic Press, New York 1975, zit. Lit.

[7] Vgl. G. C. M. Aithie u. J. A. Miller, Tetrahedron Lett. 1975, 4419, zit. Lit.

[8] a) J. C. Paladini u. J. Chuche, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 197; b) J. C. Pommelat, N. Manisse u. J. Chuche, Tetrahedron 28, 3929 (1972).

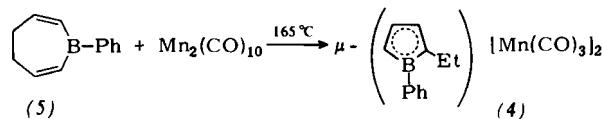
[9] Vgl. R. E. Ireland u. R. H. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 94, 5897 (1972); D. A. Evans u. A. M. Golob, ibid. 97, 4765 (1975).

Ein neuer Typ von Tripeldecker-Komplexen – Borol als Brückenligand^[1]

Von Gerhard E. Herberich, Joachim Hengesbach, Ulrich Kölle, Gottfried Huttner und Albin Frank^[*]

Drei Tripeldecker-Sandwich-Komplexe sind bisher entdeckt worden, nämlich das $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{+}$ -Ion^[2] (1) und zwei Isomere (μ -L) $\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^[3] (2) und (3) mit planarem L=1,2,3-C₂B₃H₅ bzw. 1,2,4-C₂B₃H₅.

Wir haben nun mit μ -(1-Phenyl-2-ethylborol)bis(tricarbonylmangan) (4) einen neuen Typ von Tripeldecker-Komplexen^[4] gefunden. Überraschenderweise entsteht (4) als Hauptprodukt bei der Umsetzung von 1-Phenyl-4,5-dihydroborepin^[5] (5) mit Mn₂(CO)₁₀ in siedendem Mesitylen. Zentraler Ligand ist hier ein einfaches Borol-Derivat^[6], welches als Brücke zwischen zwei Mn-Atomen mit je drei CO-Gruppen als äußerem Liganden fungiert.



Die Zusammensetzung des Komplexes (4) ergibt sich aus Elementaranalyse und Massenspektrum [m/e=446 (26 %; M⁺ ≡ LMn₂(CO)₆), sukzessive Abspaltung von sechs CO-Gruppen, 278 (87%; LMn₂⁺), 223 (37%; LMn⁺), 55 (100%; Mn⁺)]. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man den Borol-Ring [τ -Werte in C₆D₆ bei 100 MHz und Raumtemperatur; Ph: 2.43 m (2H), 2.66 m (3H); H-5: 5.76 t (1H); H-4: 6.43 dd (1H); H-3: 7.84 dd (1H); J₃₄=3.7, J₄₅=1.8 und J₃₅=1.3 Hz; Et: 8.19 q (2H), 9.23 t (3H), J=7.3 Hz], im ¹¹B-NMR-Spektrum das an Mn gebundene B-Atom [δ-Wert in C₆D₆ bei Raumtemperatur: –17.6 ppm rel. BF₃·OEt₂ ext.]. Das IR-Spektrum zeigt das typische Muster einer Mn(CO)₃-Gruppe in stark von C_{3v}-Symmetrie abweichender Umgebung [v_{CO} (cm^{–1}) in Hexan: 2022 sst, 1963 sst, 1952 sst]; Anzeichen einer Wechselwirkung zwischen den beiden Mn(CO)₃-Gruppen im Molekül sind nicht aufzufinden. Die Konstitution von (4) kann nicht trivial sein, da anscheinend ein Vierlektronen-Ligand vier (!) CO-Gruppen von Mn₂(CO)₁₀ substituiert hat. Die angegebenen Daten sind in Einklang mit der Tripeldecker-Struktur von (4), reichen jedoch zu ihrem Beweis nicht aus. Die Struktur wurde deshalb röntgenographisch bestimmt.

C₁₈H₁₃BMn₂O₆ (4) kristallisiert orthorhombisch mit a=1429(1), b=1670(1), c=1541(1) pm; Raumgruppe Pbca, Z=8. 1113 Diffraktometerdaten (Syntex-P 21) mit I≥3.2 σ; Lösung: konventionell; Verfeinerung: (Syntex-XTL) volle Matrix, R₁=0.057. Abbildung 1 zeigt schematisch die Molekül-

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. U. Kölle und Dipl.-Chem. J. Hengesbach Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Templergraben 55, 5100 Aachen

Doz. Dr. G. Huttner und Dipl.-Chem. A. Frank
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Arcisstraße 21, 8000 München 2