

strat eingebaut, zusätzliches Reduktionsmittel (Cosubstrat) wird nicht benötigt, und die Reaktion verläuft nur in Gegenwart eines Katalysators.

Eingegangen am 27. Dezember 1976 [Z 643]

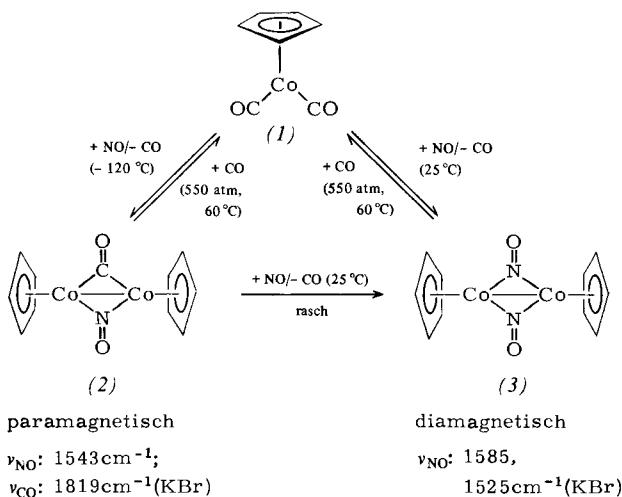
- [1] J. Tsuji, H. Takayanagi, Tetrahedron Lett. 1976, 1365.
- [2] O. Hayaishi: Molecular Mechanisms of Oxygen Activation. Academic Press, New York 1974, S. 8.
- [3] US-Pat. 3337578; Chem. Abstr. 68, P95820h (1968).
- [4] M. Halman, S. Pinchas, J. Chem. Soc. 1958, 1703.

## Partielle Nitrosylierung von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang A. Herrmann und Ivan Bernal<sup>[\*]</sup>

Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)cobalt (1) reagiert bei Raumtemperatur mit Stickstoffmonoxid unter vollständiger CO-Substitution; außer dem stabilen zweikernigen Komplex ( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoNO)<sub>2</sub> (3) können keine weiteren Produkte isoliert werden<sup>[1]</sup>.

Durch drastische Erniedrigung der Reaktionstemperatur oder bei Verwendung organischer NO-Überträger gelang nun die partielle Nitrosylierung von (1):  $\mu$ -Carbonyl- $\mu$ -nitrosyl-bis( $\eta$ -cyclopentadienylcobalt)(Co—Co) (2)<sup>[2]</sup> bildet sich rasch, wenn auf eine n-Pantan-Lösung von (1) NO-Gas bei -120°C kurzzeitig einwirkt. Mit überschüssigem NO setzt sich (2) bei -120°C langsam, bei Raumtemperatur in wenigen Sekunden quantitativ zum Dinitrosylkomplex (3) um, woraus wir auf seine Rolle als Zwischenstufe bei der Synthese von (3)<sup>[1]</sup> schließen. Beide Verbindungen lassen sich unter Druck (550 atm, 60°C, 3 h in THF) zum einkernigen Ausgangskomplex (1) carbonylieren.



N-Methyl- sowie N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff ergeben, selbst bei Anwendung im doppelten Überschuß, mit (1) in siedendem Benzol ausschließlich das partiell nitrosyierte Produkt (2). Dieser große Reaktivitätsunterschied im Vergleich zu NO läßt für die beiden Nitrosoharnstoffderivate préparative Be-

[\*] Dr. W. A. Herrmann  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1  
Prof. Dr. I. Bernal  
Chemistry Department, University of Houston  
Houston, Texas 77004 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, der Welch Foundation und der US National Science Foundation unterstützt.

deutung als sehr milde Nitrosylierungsagentien für Metallcarbonyle erwarten. Sie sind leicht zugänglich und thermisch relativ stabil (Fp/Zers. > 100°C). Dies gilt zwar auch für das in der Komplexchemie in ähnlicher Weise benutzte N-Nitroso-p-tolulsulfonamid, dessen Anwendung im hier beschriebenen Fall jedoch nur zu Gemischen der schwer trennbar Komplexe (2) und (3) führte.

Dem durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> gesicherten Aufbau von (2) als Zweikernkomplex mit Co—Co-Einfachbindung entspricht ein Paramagnetismus (1.86  $\mu_B$ <sup>[2]</sup>), den wir auch ESR-spektroskopisch nachweisen konnten. Das in Benzol-Lösung bei +20°C beobachtete 15-Linien-System ( $a_{Co} = 47.4$ ,  $a_N \leq 14$  Oe; g-Faktor 2.0539) beweist die gleichmäßige Ladungsverteilung über beide Co-Kerne ( $I = 7/2$ ); hielt sich das ungepaarte Elektron wie im  $\mu$ -Peroxo-bis(pentamincobalt)-Ion<sup>[4]</sup> bevorzugt an den Brückenliganden auf, so sollte  $a_{Co}$  wesentlich kleiner sein.

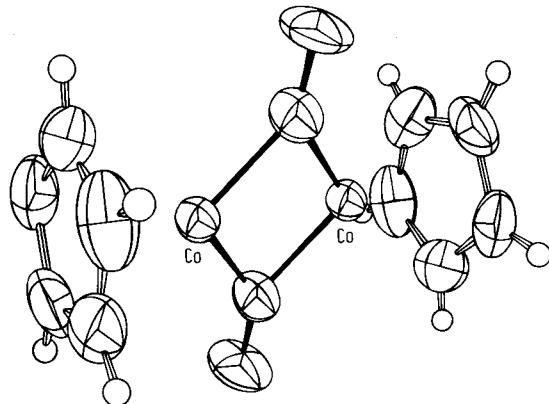


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (2). Das Co<sub>2</sub>(NO)(CO)-Fragment ist coplanar (max. Abweichung aus der Ebene  $\pm 0.4$  pm). Bindungslängen: Co—Co 237.0 pm (Einfachbindung), Co—CO = Co—NO 182.9 pm; Winkel CoNCo (=  $\angle$ CoCCo) 80.7°.

### Arbeitsvorschriften<sup>[5]</sup>

a) Stickstoffmonoxid-Variante: Bei -120°C leitet man durch eine magnetisch gerührte Lösung von 1.80 g (10 mmol) (1)<sup>[6]</sup> in 100 ml n-Pantan einen schwachen Strom (0.5-mm-Kapillare) trockenen NO-Gases. Nach 10 min wird im Hochvakuum bei -40°C das Lösungsmittel und bei Raumtemperatur unverbrauchtes (1) abgezogen. Der braune Rückstand kristallisiert aus Diethylether/Methylenchlorid (2:1, -35°C); Ausb. 410 mg (27 %) (2).

b) N-Alkyl-N-nitrosoharnstoff-Variante: 1.80 g (10 mmol) (1) und 15 mmol N-Methyl-<sup>[7a]</sup> oder N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff<sup>[7b]</sup> (1.55 bzw. 1.76 g) werden in 40 ml Benzol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird im Hochvakuum eingeengt und der Rückstand an Kieselgel (0.063–0.200 mm, Akt. II–III) mit Benzol chromatographiert (20 × 3 cm; +15°C). Umkristallisation der aus der braunen Zone erhaltenen Substanz (Diethylether/Methylenchlorid 2:1; -35°C) ergibt 918 mg (61 %) analysenreines (2).

Eingegangen am 30. November 1976,  
ergänzt am 13. Januar 1977 [Z 618]

### CAS-Registry-Nummern:

(1): 12078-23-8 / (2): 58071-48-0 / (3): 51862-20-5 /  
N-Methyl-N-nitrosoharnstoff: 684-93-5 /  
N-Ethyl-N-nitrosoharnstoff: 759-73-9.

[1] H. Brunner, J. Organomet. Chem. 12, 517 (1968).

[2] (2) wurde zuerst durch photoinduzierte Reaktion von (3) mit (1) erhalten: J. Müller, S. Schmitt, J. Organomet. Chem. 97, C 54 (1975).

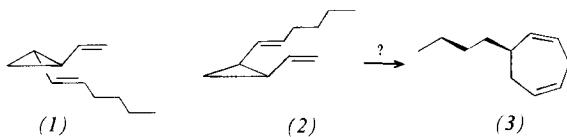
[3] (2) kristallisiert monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z=2. 1158 von Null verschiedene, absorptionskorrigierte Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung; Diffraktometer CAD-4). Eine detaillierte Strukturbeschreibung von (2) und (3) folgt: I. Bernal, J. Korp, M. G. Reisner, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem., im Druck.

- [4] I. Bernal, E. A. V. Ebsworth, J. A. Weil, Proc. Chem. Soc., London 1959, 57; J. A. Weil, J. K. Kinnaird, J. Phys. Chem. 71, 3341 (1967).  
[5] Alle Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutz und Feuchtigkeitsausschluß.  
[6] Dargestellt nach M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1970).  
[7] a) Organikum, 12. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, S. 584; b) Präparat der Fa. Fluka-Feinchemikalien. – Die zur Stabilisierung zugesetzte Essigsäure wird durch Waschen mit Wasser entfernt. Die Verbindung ist bei -35°C monatelang unzersetzt haltbar.

## Modelle für die Biosynthese natürlich vorkommender Divinylcyclopropane und Cycloheptadiene<sup>\*\*</sup>

Von Manfred Schneider und Angelika Erben<sup>\*</sup>

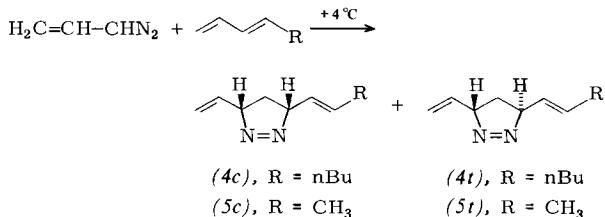
Aus Gameten von Braunalgen (Dictyopteris) wurden die Dictyopterene A (1) und C' (3) isoliert<sup>[1]</sup>. Vermutlich verläuft die Biosynthese von (3) über das (nicht natürlich vorkommen-



de) cis-Divinylcyclopropan (2). (1) und (2) entstehen dabei wahrscheinlich durch Einführung einer Methylengruppe aus aktivem Methyl (S-Adenosylmethionin)<sup>[2]</sup> in die entsprechenden 1,3,5-Decatriene (aus Fettsäuren), wobei (2) unter den Bedingungen der Biosynthese (ca. +15°C) durch Cope-Umlagerung in (3) übergeht. (1) kommt als Vorstufe für (3) auf diesem Wege nicht in Betracht, da es bis 150°C thermostabil ist<sup>[3]</sup>.

Monosubstituierte cis-Divinylcyclopropane vom Typ (2) sollten durch Zersetzung geeignet substituierter 3,5-Divinyl-1-pyrazoline ebenso wie (1) und (3) leicht zugänglich sein<sup>[4]</sup>. Die Beteiligung der Cope-Umlagerung bei der Biosynthese von (3) könnte so am Modell studiert werden.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazo-1-propen an trans-1,3-Octadien<sup>[5]</sup> liefert die cis- und trans-3-(trans-1-Hexenyl)-5-vinyl-1-pyrazoline (4c) und (4t). Analog entstehen durch Addition an trans-1,3-Pentadien die cis- und trans-3-(trans-1-Propenyl)-5-vinyl-1-pyrazoline (5c) und (5t). Die Cycloaddition verläuft ausschließlich in der angegebenen Weise und liefert die 1-Pyrazoline im Isomerenverhältnis 1:1 (NMR-Integration).

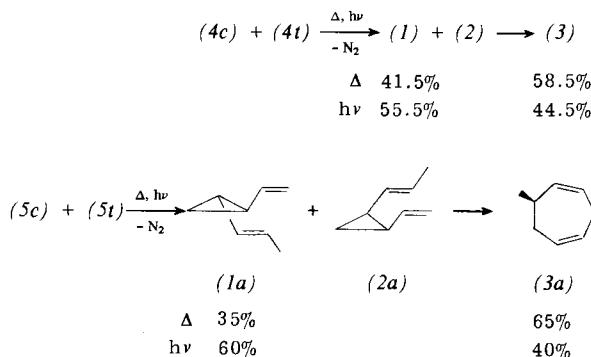


(4c) + (4t) zerfallen thermisch (30–60°C) und photochemisch (0°C, n-Pantan, Pyrexfilter, Hanau TQ 150) unter Bildung von trans-1-(trans-1-Hexenyl)-2-vinylcyclopropan (1) und 6-Butyl-1,4-cycloheptadien (3). Analog erhält man aus (5c) + (5t) trans-1-(trans-1-Propenyl)-2-vinylcyclopropan (1a) und 6-Methyl-1,4-cycloheptadien (3a).

<sup>\*</sup> Dr. M. Schneider, A. Erben  
Institut für Chemie der Universität Hohenheim  
Postfach 106, 7000 Stuttgart 70

<sup>\*\*</sup> Wir danken Dr. W. Pickenhagen (Fa. Firmenich & Cie., Genf) für Spektren von (1) und (3). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die auf diese Weise leicht zugänglichen Naturstoffe (1) und (3) waren in allen spektroskopischen Daten identisch mit den isolierten und durch mehrstufige Synthesen gewonnenen Verbindungen<sup>[6]</sup>. (1a) und (3a) wurden eindeutig identifiziert<sup>[4]</sup>.



Tieftemperaturphotolyse von (4c) + (4t) bei -45°C<sup>[7]</sup> liefert ausschließlich (1) und cis-1-(trans-1-Hexenyl)-2-vinylcyclopropan (2). Auf analoge Weise führt die Tieftemperaturphotolyse von (5c) + (5t) zu (1a) und cis-1-(trans-1-Propenyl)-2-vinylcyclopropan (2a). Die neuen Verbindungen (2) und (2a) sind bis -20°C mehrere Stunden haltbar und lagern sich bei 0–20°C quantitativ in die 1,4-Cycloheptadiene (3) bzw. (3a) um. Beide Reaktionen lassen sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Beobachtung der allylischen Protonen von (3) ( $\delta = 2.18$  und 2.86 ppm) und (3a) ( $\delta = 2.25$  und 2.83 ppm) direkt verfolgen.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 6 g Natrium in 100 ml Triethylenglykol tropft man unter Rühren bei 20°C und 15 Torr 6 g N-Allyl-N-nitrosopharnstoff in 50 ml Triethylenglykol. Das gebildete 3-Diazo-1-propen (ca. 10 mmol, 0.7 g) wird in einer Kühlzelle bei -78°C kondensiert, die mit 30 mmol trans-1,3-Octadien oder -Pentadien beschickt war. Die tiefrote Mischung wird bis zur vollständigen Entfärbung bei +4°C aufbewahrt (ca. 4 Tage), in n-Pantan aufgenommen und zur Entfernung des Pyrazols mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden alle flüchtigen Bestandteile bei 0°C/15 Torr abkondensiert. Die so erhaltenen Pyrazoline (4c) + (4t) (1.5 mmol) oder (5c) + (5t) (1.4 mmol) werden ohne weitere Reinigung in einer Zwangsumlaufanlage (Hanau TQ 150, Pyrexfilter) bei 0°C photolysiert oder in n-Heptan bei 30–60°C thermolysiert. Die Produkte (1) und (3) bzw. (1a) und (3a) werden nach destillativer Aufarbeitung gaschromatographisch (3 m 10% OV 17 auf Chromosorb W) isoliert.

Eingegangen am 17. Januar 1977 [Z 651]

- [1] L. Jaenicke, D. G. Müller, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 30, 61 (1973).  
[2] J. H. Law, Acc. Chem. Res. 4, 199 (1971).  
[3] Photochemisch ist die Umwandlung nur durch photosensibilisierte Bestrahlung mit kurzwelligem UV zu erreichen: W. Pickenhagen, F. Näf, G. Ohloff, P. Müller, J.-C. Perlberger, Helv. Chim. Acta 56, 1868 (1973).  
[4] M. Schneider, J. Reboll, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 283; M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 707 (1975).  
[5] Dargestellt durch Dehydratisierung (KHSO<sub>4</sub>, 160°C) von 3-Octen-1-ol (aus Acrolein und n-Pentylmagnesiumbromid) und folgende fraktionierende Destillation. Kleine Mengen der cis-Form werden durch I<sub>2</sub>-katalysierte Belichtung zur trans-Form isomerisiert.  
[6] R. E. Moore, J. A. Pettus, Jr., J. Mistysyn, J. Org. Chem. 39, 2201 (1974); G. Ohloff, W. Pickenhagen, Helv. Chim. Acta 52, 880 (1969).  
[7] Die Bestrahlung erfolgt über einen Quarz-Lichtleiter direkt im NMR-Gerät (Bruker HX 90 R mit modifiziertem Probenkopf): Lampe: Philips SP1000W; Filter: UG1.