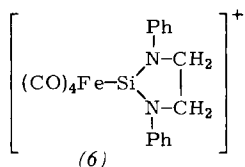


Das Vorhandensein der N—H-Bindungen wird durch eine scharfe NH-Valenzschwingung bei 3220 cm^{-1} in (3) und bei 3185 cm^{-1} in (5) bewiesen. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich beobachtet man [wie auch im Falle basenstabilisierter Stannylenkomplexe $(\text{CO})_4\text{FeSnR}_2 \cdot \text{B}^{(3)}$] im wesentlichen drei Banden, von denen die langwelligste beim Komplex (5) aufgespalten ist: (3): $1996\text{ (st)}, 1900\text{ (st, Sch)}, 1868\text{ cm}^{-1}\text{ (sst, breit)}$; (5): $2050\text{ (st)}, 1966\text{ (st)}, 1925/1896/1880\text{ cm}^{-1}\text{ (sst)}$. Das Massenspektrum von (5) zeigt neben dem Molekülion bei $m/e=442$ ($I_{\text{rel}}=33.7\%$) zwei charakteristische Abbaureihen, von denen eine der schrittweisen CO-Abspaltung bis zum FeL^+ (97%) ($\text{L}=\text{Silylenligand}$) entspricht. Die zweite Abbaureihe beginnt mit der Eliminierung von HCl aus (5) unter Bildung des Komplexions (6) [$m/e=406$ (26.8%)], das dann ebenfalls



unter sukzessivem CO-Verlust zum $\text{FeL}^{'+}$ ($\text{L}'=1,3\text{-Diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopent-2-yl}$) [$m/e=294$ (97%)] abgebaut wird. Endprodukt beider Abbaureihen ist das freie Silylen-Kation L'^+ bei $m/e=238$ (100%). Die Bildung des Fragments $(\text{CO})_4\text{FeL}^{'+}$ sowie die offensichtlich große Stabilität des Silylen-Kations L'^+ gaben Veranlassung, die präparative HCl-Abspaltung aus (5) zum 1,3-Diaza-2-silacyclopentyl-Komplex $(\text{CO})_4\text{FeL}'$ zu versuchen, doch wurde mit Aminen und mit Butyllithium nur die Zersetzung von (5) beobachtet.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3): 10.5 g (111.0 mmol) Me_2SiHCl werden in 300 ml Petrolether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 16.1 g (220.1 mmol) HNEt_2 in 80 ml Petrolether versetzt. Nach beendeter Zugabe wird vom $[\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}]\text{Cl}$ abgefrittet, dieses zweimal mit je 40 ml Petrolether ausgewaschen und die vereinigten Filtrate mit 22.0 g (109.6 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt. Man bestrahlt mit UV-Licht (150-W-Quecksilberdampftauchtrockner), wobei sofortige CO-Entwicklung einsetzt. Nach 3 h können 3.26 g (3) vom Lampenfingerring abgekratzt werden, während sich weitere 1.18 g (3) durch Ausfrieren aus der Lösung (-20°C) gewinnen lassen. Gesamtausbeute: 4.44 g (13%) hellgelbe, wachsweiche Kristalle.

Synthese von (5): Man arbeitet wie für (3) beschrieben, setzt jedoch statt Me_2SiHCl 27.5 g (100.0 mmol) 2-Chlor-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-silacyclopentan^[4] ein. Ausbeute: 57% (5) als gelbliches, in Petrolether schwer lösliches Produkt.

Die Zusammensetzung von (3) und (5) wurde durch Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen gesichert.

Eingegangen am 24. August 1977 [Z 824]

[1] 4. Mitteilung über Silylen-Metallkomplexe. – 3. Mitteilung: G. Schmid, H.-J. Balk, J. Organomet. Chem. 80, 257 (1974).

[2] G. Schmid, R. Boese, Chem. Ber. 105, 3306 (1972).

[3] T. J. Marks, A. R. Newman, J. Am. Chem. Soc. 95, 769 (1973).

[4] Aus 1,2-Dianilinoethan, Butyllithium und HSiCl_3 mit 96% Ausbeute erhalten.

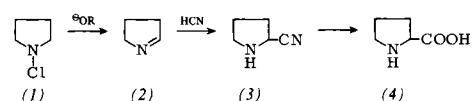
Einfache Synthese des racemischen Prolins

Von Ulrich Schmidt und Hans Poisel^[*]

Professor Engelbert Broda zum 65. Geburtstag gewidmet

Racemisches Prolin ist bisher synthetisch nur durch aufwendige mehrstufige Synthesen zugänglich^[1]. Wir fanden einen einfachen Weg ausgehend von Pyrrolidin:

N-Chlorierung – am günstigsten mit *tert*-Butylhypochlorit – führte zu N-Chlorpyrrolidin (1), das nicht isoliert, sondern unmittelbar mit Natriummethanolat zu 1-Pyrrolin (2) umgesetzt wurde. So erzeugtes (2) trimerisiert auch in Lösung innerhalb einiger Stunden und kann nicht isoliert werden^[2]. Wie wir fanden, ist es in verdünnter Lösung aber stabil genug, um mit Addenden zu reagieren. Cyanwasserstoff wird von 1-Pyrrolin glatt zum Nitril (3) addiert, dessen Hydrolyse racemisches Prolin (4) in ca. 45% Ausbeute (bezogen auf Pyrrolidin) ergab.



Es ist notwendig, vor der Cyanwasserstoffaddition aus dem N-Chlorpyrrolidin (1) den Chlorwasserstoff zu eliminieren; direkte Umsetzung von (1) mit Cyanid in alkalischer Lösung führt zu N-Pyrrolidincarbonitril. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, die Chlorierung des Pyrrolidins in Ether oder Toluol mit wäßriger Hypochloritlösung zweiphasig durchzuführen.

Racemisches Prolin (4)

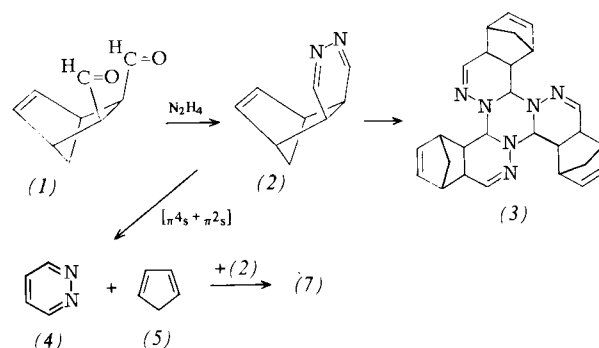
Zu 100 ml Ether tropft man unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser gleichzeitig 7.1 g (0.10 mol) Pyrrolidin und 12.0 g (0.11 mol) *tert*-Butylhypochlorit. Nach 5 min wird die farblose Lösung einmal mit verd. HCl und zweimal mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Man trocknet mit Natriumsulfat, versetzt mit einer Lösung von 2.76 g (0.12 mol) Natrium in 70 ml Methanol und erhitzt anschließend 25 min unter Rückfluß, wobei sich NaCl ausscheidet. Nach dem Abkühlen wird eine Lösung von 10 ml (0.26 mol) wasserfreier Blausäure in 10 ml Ether zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nimmt in Methylchlorid auf, wäscht zweimal mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Durch Vakuumdestillation erhält man 5.6 g (58%) (3), $K_p=77^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. – 5.5 g (3) werden im Bombenrohr mit 100 ml 19% wäßriger Salzsäure 14 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abdampfen der Säure wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Einengen wird über Schwefelsäure getrocknet. Durch Veresterung des Salzgemisches nach Fischer mit HCl/Ethanol erhält man 6.6 g (81%) DL-Prolinethylester, der mit 20 ml Wasser über Nacht stengelassen wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 5.0 g [76% bez. auf (3)] DL-Prolin (4).

Eingegangen am 22. September 1975 [Z 316]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. U. Schmidt und Dr. H. Poisel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[1] Siehe z. B. K. Hasse u. A. Wieland, Chem. Ber. 93, 1686 (1960); K. H. Buechel u. F. Korte, ibid. 95, 2453 (1962); R. A. Strojny, H. C. White u. E. Strojny, J. Org. Chem. 27, 1241 (1962).

[2] D. W. Fulhage u. C. A. Van der Werf, J. Am. Chem. Soc. 80, 6249 (1958).



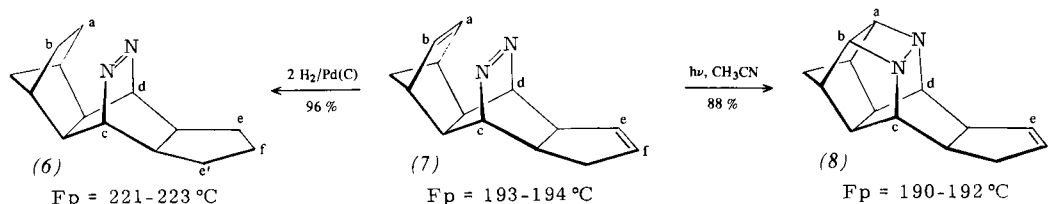
Photochemische [2+2]-Cycloaddition zwischen parallelen CC- und NN-Doppelbindungen^[**]

Von Wilfried Berning und Siegfried Hünig^[*]

Starre Polycyclen mit zwei parallelen C=C-Bindungen sind bekannt und ihre Chemie, insbesondere die photochemische [2+2]-Cycloaddition zu Käfigverbindungen, ist gut untersucht^[1]. Wir beschreiben nun das starre Molekül (7), in dem

dann noch vorhandenes (2), ein hierfür besonders aktives Dienophil^[4], zum Produkt (7). Protonierung von (2) dürfte dessen Reaktivität noch steigern. Dafür spricht, daß unter neutralen Bedingungen die Spaltung (2)→(4)+(5) unterbleibt und (2) zum Hexahydrotriazin (3) trimerisiert^[5], das sich erst im sauren Medium in (7) umwandelt.

(7) läßt sich glatt zur gesättigten Azoverbindung (6) hydrieren. Deren *cis*-fixierte Azogruppe zeigt UV-Daten, die denen



eine C=C- und eine N=N-Bindung räumlich sehr nahe zueinander parallel angeordnet sind. (7) entsteht in 91 % Ausbeute nach der Stöchiometrie $2(1) + 2N_2H_4 \rightarrow (4) + (7)$. Gibt man Hydrazinhydrochlorid zur Lösung des Aldehyds (1)^[2] in 1proz. Essigsäure, so scheidet sich (7) fast augenblicklich in farblosen Kristallen ab. Aus der eingedampften Lösung läßt sich die erwartete Menge Pyridazin (4) isolieren. Damit wird folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich: Das zunächst entstehende Azin (2) zerfällt unter $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Cycloreversion zu Cyclopentadien (5) und (4). Verwandte Cycloreversionen verlaufen unter ähnlich milden Bedingungen^[3]. In einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf addiert (5)

des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens^[6] ähneln, während an (7) eine Wechselwirkung zwischen den beiden ungesättigten Gruppen erkennbar ist (Tabelle 1), wie man sie für parallele CC-Doppelbindungen schon länger kennt^[1]. Die starke π - π -Wechselwirkung zwischen parallelen C=C- und N=N-Bindungen wird auch im Photoelektronenspektrum deutlich^[7a]. Wie bei alicyclischen Azoverbindungen üblich^[8], entbindet (6) beim Erhitzen oder Belichten Stickstoff, wobei nicht identifizierte Folgeprodukte entstehen. Im Gegensatz dazu schließt das thermisch bis ca. 250°C stabile (7) beim Belichten in Acetonitril fast quantitativ den Ring zu (8), wobei die typische UV-Absorption der Azogruppe verschwindet. Somit ist nicht

Tabelle 1. Charakteristische Spektraldaten von (6), (7) und (8).

	(6)	(7)	(8)
¹ H-NMR (CDCl ₃), δ			
H _a , H _b	0.7–2.5 [a]	5.43 [b]	4.2
H _e , H _f	0.7–2.5 [a]	5.41 [b]	5.57 (H _e), 5.88 (H _f)
H _c , H _d	5.15	5.16/5.21	2.3–3.3 [a]
¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ			
C _a , C _b	27.9 [c]	132.2/132.3	69.9/70.1
C _e , C _f	30.7 (C _e , C _{e'}) [c], 26.6 (C _f)	132.0/129.6	131.7/130.3
C _c , C _d	69.3	67.7/69.6	59.6/61.9
UV (n-Hexan), λ_{\max} [nm] (ϵ)			
	384 (164)	396 (126)	—
	222 (1.26·10 ³)	216 (1.73·10 ³)	217 (9.4·10 ²)

[a] Im Multiplett der Aliphatenprotonen.

[b] Zuordnung durch Entkopplungsexperimente.

[c] Zuordnung nicht eindeutig.

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Berning
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Aus der Dissertation W. Berning, Universität Würzburg 1977. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

nur eine neuartige Käfigverbindung entstanden, sondern auch erstmals die $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Photocyclisierung zwischen nicht aktivierten C=C- und N=N-Bindungen verwirklicht, die bisher an der rascheren Stickstoffabspaltung scheiterte.

Eine detaillierte Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[7b] bestätigt Struktur und Konfiguration von (6)–(8)^[7a].