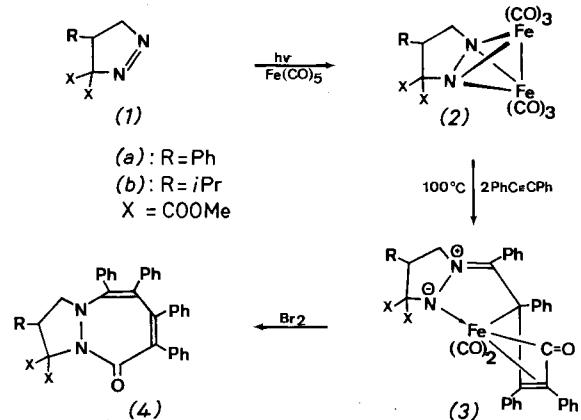


Synthese von 1,2-Diazepin-3-on-Derivaten durch Reaktion von Alkinen mit der an $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ koordinierten $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe^[1]

Von Bärbel Ulbrich und Horst Kisch^[*]

Komplexe des Typs (2) enthalten eine reaktive Diazengruppe, die mit Alkinen in thermischen und photochemischen Umsetzungen unter Bildung der tricyclischen Organoeisenverbindungen (3) reagieren kann^[2]. Wir berichten hier über die Umwandlung dieser „Doppeladditionsprodukte“ in die bisher unbekannten^[3] 1,2-Dihydro-1,2-diazepin-3-on-Derivate (4).



Ausgehend von den 1-Pyrazolinen (1a) oder (1b) lassen sich die entsprechenden Komplexe (3) in 40–50 % Gesamtausbeute darstellen^[2]. Oxidativer Abbau z. B. von (3a) mit Brom in Eisessig/Methylenchlorid ergibt 2 mol CO pro mol (3a) und nach säulenchromatographischer Trennung in 60 % Ausbeute^[4] farblose Kristalle von (4a): Elementaranalyse und Massenspektrum (M^+ bei $m/e=646$) bestätigen die Zusammensetzung; im IR-Spektrum (CCl_4) findet sich neben der $\nu(\text{CO})$ -Bande der Methoxycarbonylgruppen bei 1730 cm^{-1} noch eine intensive Absorption bei 1640 cm^{-1} , die mit dem $\nu(\text{CO})$ -Wert von 1650 cm^{-1} für ein vergleichbares Benzodiazepinon^[5] gut übereinstimmt; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 100 MHz) zeigt die Singulets der Estermethylgruppen bei $\delta=3.25$ und 3.95 , die Multipletts der Pyrazolinringprotonen bei $\delta=3.3\text{--}4.1$ und die der aromatischen Protonen bei $\delta=6.75\text{--}7.4$. Chemisch wurden die beiden $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen an dem auf gleichem Wege synthetisierten Isopropylidervat (4b) nachgewiesen: Unter Aufnahme von 2 mol Br_2 pro mol (4b) entsteht bei 0°C in CHCl_3 eine Tetrabromverbindung, die mit $\text{Zn}/\text{Dimethylsulfoxid}$ bei Raumtemperatur wieder zu (4b) dehalogeniert werden kann. Für das Vorliegen einer $\text{N}=\text{N}$ -Bindung spricht außer den Kernresonanzdaten vor allem auch das Ergebnis der Thermolyse von (4a) bei 180°C : Neben Tetracyclon entstehen 1,1-Dimethoxycarbonyl-2-phenylcyclopropan und 1,1-Dimethoxycarbonyl-2-phenyl-1-propen, welche auch bei der Thermolyse des freien 1-Pyrazolins (1a) gebildet werden^[6].

Die Reaktionsfolge (1) → (4) demonstriert erstmalig, daß durch Übergangsmetalle aktivierte Diazene mit Alkinen unter Knüpfung von $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen zu Heterocyclen umgesetzt werden können. Dies sollte auch mit anderen Reaktionspartnern wie Alkenen oder 1,3-Dienen möglich sein, und durch Verwendung anderer Übergangsmetallkomplexe könnte eine katalytische Variante dieses neuen Syntheseprinzips gefunden werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, B. Ulbrich
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim-Ruhr

Arbeitsvorschrift

Zu 1 g (1.38 mmol) (3b), gelöst in 50 ml Eisessig/Methylenchlorid (1:1), wird eine Lösung von 0.44 g (2.76 mmol) Br_2 in 50 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches getropft. Überschüssiges Br_2 wird mit Na_2SO_3 zerstört und das organische Reaktionsprodukt dreimal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Nach Trocknen und Einengen wird an Florisil (60–100 mesh) säulenchromatographisch getrennt: mit $\text{Toluol}/\text{Ether}$ (2:1) eluiert man etwas Tetracyclon, mit CH_2Cl_2 reines (4b). Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ergibt bei Raumtemperatur 0.48 g (57 %) farblose Kristalle von (4b), $\text{Fp}=110\text{--}116^\circ\text{C}$ (Zers.). Analog ist (4a) zugänglich: 60 %, $\text{Fp}=207\text{--}215^\circ\text{C}$ (Zers., Lilafärbung).

Eingegangen am 8. März 1978 [Z 952]

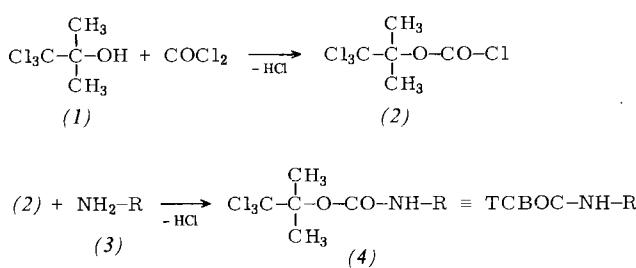
- [1] Übergangsmetallkomplexe von Diazenen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 10. Mitteilung: C. C. Frazier III, H. Kisch, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] A. Albini, H. Kisch, J. Organomet. Chem. 101, 231 (1975).
- [3] Übersicht über 1,2-Diazepine: M. Nastasi, Heterocycles 4, 1509 (1976).
- [4] Cer(IV)-ammoniumnitrat statt Brom ergibt 3 mol CO und ein Gemisch nicht näher untersuchter organischer Produkte.
- [5] N. Dennis, A. R. Katritzky, E. Lunt, M. Ramaiah, R. L. Harlow, S. H. Simonsen, Tetrahedron Lett. 1976, 1569.
- [6] K. Tortschanoff, H. Kisch, O. E. Polansky, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 445.

Der 2,2,2-Trichlor-*tert*-butyloxycarbonyl-(TCBOC)-Rest, eine säure- und basestabile, schonend abspaltbare Schutzgruppe^[**]

Von Heiner Eckert, Monika Listl und Ivar Ugi^[*]

β -Halogenalkoxycarbonyl-Schutzgruppen^[1–6] sind wegen ihrer selektiven Abspaltbarkeit von Bedeutung. Die Schutzgruppen 2-Chlor^[2], 2-Brom^[3,4], 2-Iod^[4] und 2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl^[5] sowie 2-Brom-*tert*-butyloxycarbonyl^[6] zeichnen sich durch eine mehr oder weniger starke Baselabilität aus, die ihren Anwendungsbereich begrenzt. Wie wir fanden, ist jedoch der 2,2,2-Trichlor-*tert*-butyloxycarbonyl-(TCBOC)-Rest gegenüber Säuren und Basen so stabil, daß die Voraussetzungen für einen breiteren Einsatz gegeben sind.

Zur Einführung des TCBOC-Restes dient das stabile und destillierbare Chlorformiat (2), welches aus 2,2,2-Trichlor-*tert*-butanol (Chloreton) (1) und Phosgen in Dichlormethan oder Pyridin leicht zugänglich ist. Chloreton selbst ist wohlfeil im Handel erhältlich.



$\text{NH}_2\text{--R}$ = Aminosäure oder Peptid-ester

Die Umsetzung von (2) mit den Aminosäuren oder Peptidestern (3) gelingt unter üblichen Schotten-Baumann-Bedingungen.

[*] Dr. H. Eckert, M. Listl und Prof. Dr. I. Ugi
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 7. Mitteilung über Fragmentierungen mit Supernucleophilen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: [8].