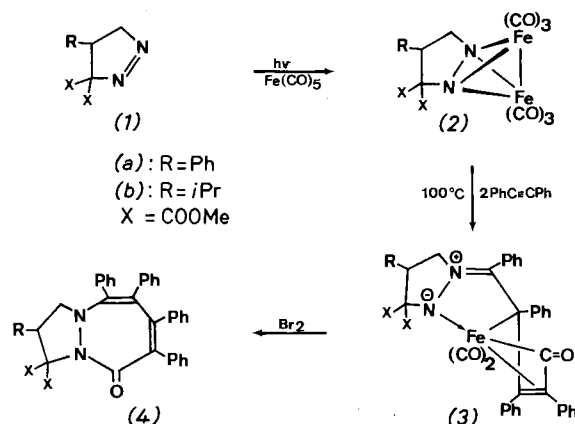


# Synthese von 1,2-Diazepin-3-on-Derivaten durch Reaktion von Alkinen mit der an $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ koordinierten $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe<sup>[1]</sup>

Von Bärbel Ulbrich und Horst Kisch<sup>[\*]</sup>

Komplexe des Typs (2) enthalten eine reaktive Diazengruppe, die mit Alkinen in thermischen und photochemischen Umsetzungen unter Bildung der tricyclischen Organoeisenverbindungen (3) reagieren kann<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Umwandlung dieser „Doppeladditionsprodukte“ in die bisher unbekannten<sup>[3]</sup> 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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[4]</sup> farblose Kristalle von (4a): Elementaranalyse und Massenspektrum ( $M^+$  bei  $m/e=646$ ) bestätigen die Zusammensetzung; im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) findet sich neben der  $\nu(\text{CO})$ -Bande der Methoxycarbonylgruppen bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  noch eine intensive Absorption bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ , die mit dem  $\nu(\text{CO})$ -Wert von  $1650\text{ cm}^{-1}$  für ein vergleichbares Benzodiazepinon<sup>[5]</sup> gut übereinstimmt; das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 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 Isopropylderivat (4b) nachgewiesen: Unter Aufnahme von 2 mol  $\text{Br}_2$  pro mol (4b) entsteht bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CHCl}_3$  eine Tetrabromverbindung, die mit  $\text{Zn}$ /Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur wieder zu (4b) dehalogeniert werden kann. Für das Vorliegen einer N–N-Bindung spricht außer den Kernresonanzdaten vor allem auch das Ergebnis der Thermolyse von (4a) bei  $180^\circ\text{C}$ : 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<sup>[6]</sup>.

Die Reaktionsfolge (1)  $\rightarrow$  (4) demonstriert erstmalig, daß durch Übergangsmetalle aktivierte Diazene mit Alkinen unter Knüpfung von C–N- und C–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 Synthesepinzips 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 1

## 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)  $\text{Br}_2$  in 50 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches getropft. Überschüssiges  $\text{Br}_2$  wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  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 Toluol/Ether (2:1) eluiert man etwas Tetracyclon, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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]

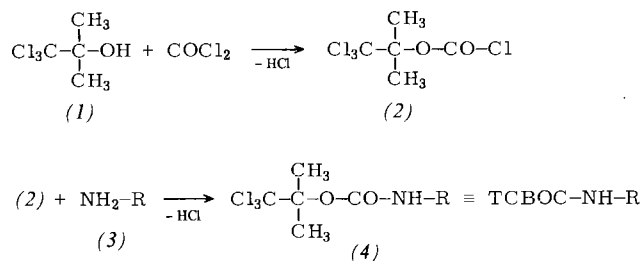
- [1] Übergangsmetallkomplexe von Diazenen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 10. Mitteilung: C. C. Frazier III, H. Kisch, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] A. Albini, H. Kisch, J. Organomet. Chem. 101, 231 (1975).
- [3] Übersicht über 1,2-Diazepine: 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 absplaltbare Schutzgruppe<sup>[\*\*]</sup>

Von Heiner Eckert, Monika Listl und Ivar Ugi<sup>[\*]</sup>

$\beta$ -Halogenalkoxycarbonyl-Schutzgruppen<sup>[1–6]</sup> sind wegen ihrer selektiven Absplaltbarkeit von Bedeutung. Die Schutzgruppen 2-Chlor<sup>[2]</sup>, 2-Brom<sup>[3,4]</sup>, 2-Iod<sup>[4]</sup> und 2,2,2-Trichlor-ethoxycarbonyl<sup>[5]</sup> sowie 2-Brom-*tert*-butyloxycarbonyl<sup>[6]</sup> 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 Peptid-estern (3) gelingt unter üblichen Schotten-Baumann-Bedingun-

[\*] 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].