

Das Anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ist ein nahezu reguläres Tetraeder mit Bindungswinkeln zwischen 107.0(3) und 112.6(3) $^\circ$ (Durchschnitt 109.5 $^\circ$). Die Co—C_{Co}-Abstände betragen 1.751(7), 1.756(9), 1.752(8) und 1.746(8) \AA . Das Kation enthält am Co-Atom eine π -gebundene Ylidgruppe und zwei Carbonylgruppen. Die Bindungslängen gehen aus Abbildung 1 hervor. Der Winkel OC—Co—CO beträgt 94.5(3) $^\circ$. Die C—C-Abstände in der Cyclopentadienidgruppe sind nicht signifikant gegenüber denen im unkomplexierten Ylid (1) verändert. Die P—C¹-Bindung ist dagegen signifikant länger als in (1). Der Co—Co-Abstand beträgt 5.231 \AA ; überbrückende Gruppen zwischen den Co-Atomen sind nicht vorhanden. Die Struktur von (3) hat Ähnlichkeit mit der Struktur von $(\text{Me}_2\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[3].

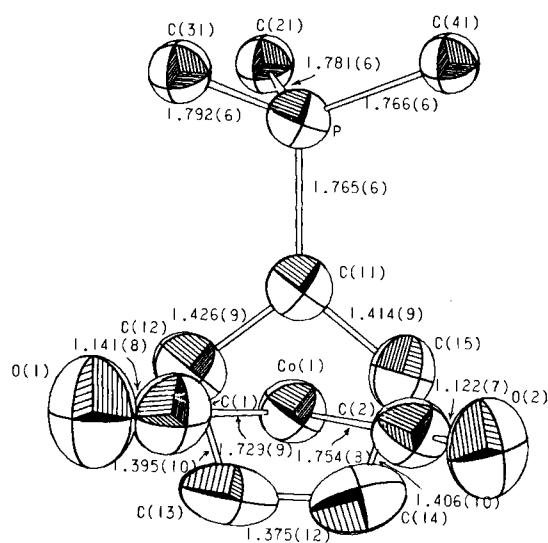


Abb. 1. Struktur des Kations $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]^+$ (ORTEP-Darstellung).

Um etwaige chemische Ähnlichkeiten der analogen Komplexe (3) und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ festzustellen, haben wir geprüft, ob Alkine von (3) cyclotrimerisiert werden^[4]. Wir fanden, daß 4-Octin sowohl von (3) (siehe Arbeitsvorschrift) als auch von in situ erzeugtem (3) [(1) + (2), 30 min Röhren, Zusatz von 4-Octin] zu Hexa-n-propylbenzol umgesetzt wird. Tolan geht in 96 % Ausbeute in Hexaphenylbenzol über; aus Tolan entstandene Nebenprodukte wurden nicht gefunden.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3): Es muß unter Luft- und Feuchtigkeitsaus- schluß gearbeitet werden; THF und Petrolether dürfen weder Wasser noch gelösten Sauerstoff enthalten. – Eine Lösung von 1.63 g (5.0 mmol) (1) in 200 ml THF wird mit 1.50 g (4.4 mmol) (2) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort unter Aufschäumen tief rot. Nach 0.5 h Röhren bei Raumtemperatur werden mit Petrolether 1.73 g (65 %) gelb-rote Kristalle gefällt, $\text{Fp}=110-115^\circ\text{C}$. Dreimaliges Umkristallisieren aus THF/Petrolether ergibt 0.84 g (3), gelbe Kristalle vom $\text{Fp}=120-122^\circ\text{C}$, IR (KBr): 2109, 2082, 1890 cm^{-1} .

Cyclotrimerisierung: Zu einer Lösung von 0.628 g (1.00 mmol) (3) in 25 ml wasser- und sauerstofffreiem THF werden 3.30 g (30.0 mmol) 4-Octin gegeben. Nach drei Tagen Rückflußkochen unter N_2 wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt an neutralem Al_2O_3 (Säule 2 cm \times 35 cm) chromatographiert. Mit Petrolether lassen sich 2.08 g (63 %) Hexa-n-propylbenzol, $\text{Fp}=94-98^\circ\text{C}$, eluieren. Es sind 68 % des Alkins umgesetzt worden. Keines der Nebenprodukte leitet

sich von 4-Octin ab. Nach Umkristallisieren steigt der Fp des Cyclotrimers auf 100–101 $^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 4. Juli 1978 [Z 33]

CAS-Registry-Nummern:

(1) (mit Ladungen): 29423-30-1 / (1): 2224-32-0 / (2): 10210-68-1 / (3): 67505-81-1 / 4-Octin: 1942-45-6 / Hexa-n-propylbenzol: 2456-68-0.

[1] Beispiele für Carbonyl-Metall-Komplexe von (1): $(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3$ mit $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$, W: E. W. Abel, A. Singh, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1959, 1067; J. C. Kotz, D. G. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.* 22, 425 (1970); V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrovskii, D. N. Kursanov, *ibid.* 129, 361 (1977); $[(\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_3]^+[\text{PF}_6]^-$ mit $\text{M}=\text{Mn}$, Re: V. I. Zdanovitch, N. E. Kolobova, N. I. Vasyukova, Yu. S. Nekrasov, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, *ibid.* 148, 63 (1978); vgl. auch N. L. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13, 569 (1977).

[2] (3), monokline Kristalle, $a=9.777(2)$, $b=16.797(6)$, $c=16.799(5)$ \AA , $\beta=96.11(3)^\circ$; $Z=4$, $\rho_m(\text{Flotation})=1.52$, $\rho_{\text{r}}=1.48 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, 15706 gemessene Reflexe (4823 unabhängige Reflexe, davon 3155 größer als $3\sigma_F$), FACS-I-Diffraktometer, monochromatisierte MoK_α -Strahlung, verfeinert bis $[\Sigma w(F_0 - F_c)^2 / \Sigma w F_c^2]^{1/2} = 0.0535$.

[3] V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, V. I. Zdanovitch, *J. Organomet. Chem.* 140, 169 (1977).

[4] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10, 1 (1977); zit. Lit.

Elektrophile Aminierung von „Carbanionen“ mit *N,N*-Dialkyl-O-arylsulfonylhydroxylaminen^[**][1]

Von Gernot Boche, Nava Mayer, Michael Bernheim und Konrad Wagner^[*]

Für die elektrophile Aminierung von Nucleophilen mit X—NH₂ (X=anionische Austrittsgruppe) gibt es zahlreiche Beispiele^[2]; über die Reaktion von „Carbanionen“ (genauer: von Organometallverbindungen R'M) mit X—NR₂ wurde dagegen nur vereinzelt berichtet^[3]. Wir untersuchten systematisch die elektrophile Aminierung von R'M (3) mit den *N,N*-Dialkyl-O-arylsulfonylhydroxylaminen (1a), (1b), (2a) und (2b) zu den tertiären Aminen (4) (siehe Tabelle 1).

Die Synthese der Aminierungsreagentien (1a), (1b), (2a) und (2b) gelang durch Reaktion des entsprechenden Arylsulfonylchlorids mit Dimethyl- oder Diethylhydroxylamin (oder -hydroxylamin-hydrochlorid) und Triethylamin in Dichlormethan bei –20 bis –10 $^\circ\text{C}$ in 60–90 % Ausbeute^[4]. Unterschiede in der Aminierungstendenz von (1a), (1b), (2a) und (2b) wurden nicht beobachtet.

Wir haben vorzugsweise solche Amine (4) synthetisiert, die durch nucleophile Substitution nicht oder nur unter drastischen Bedingungen zugänglich sind [(4cb), (4da), (4fa), (4ga), (4la)] oder deren Organometall-Vorstufen R'M (3) vergleichsweise leicht zu erhalten und „stabil“ sind. Amine von Bicyclo[1.1.0]butanen waren bisher auch durch Abbaureaktionen nicht zugänglich. Die Reaktion (3g) → (4ga) eröffnet einen allgemeinen Syntheseweg für Amine gespannter Ringsysteme.

Arbeitsvorschrift

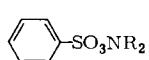
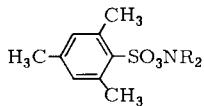
N,N-Dimethyl-O-mesitylsulfonylhydroxylamin (1a): 5.0 g (51 mmol) *N,N*-Dimethylhydroxylamin-hydrochlorid werden bei –10 $^\circ\text{C}$ in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu gibt man unter Röhren 11 g (110 mmol) Triethylamin und fügt innerhalb

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. N. Mayer, Dipl.-Chem. M. Bernheim, cand. chem. K. Wagner

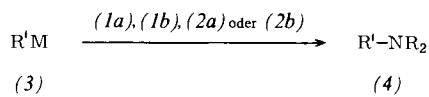
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Herren cand. chem. R. Guldner, R. Marquart und K. Sünkel sei für die Mitarbeit gedankt.

Tabelle 1. Synthese von tertiären Aminen (4) durch elektrophile Aminierung der „Carbanionen“ (3) bei -20 bis $+20^\circ\text{C}$ in Ether oder Ether/THF.



(1a), R = CH₃; (1b), R = C₂H₅ (2a), R = CH₃; (2b), R = C₂H₅



(3)	R'M	Aminierungs-reagens	(4)	als	Nachweis durch [a]	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	Methylolithium		(1a)	(4aa)	(4aa)-MeI	a. P.	45
			(2b)	(4ab)	(4ab)-MeI	a. P.	39
(3b)	n-Butyllithium		(1a), (2a)	(4ba)	(4ba)-MeI	a. P.	47
(3c)	Phenylmagnesiumbromid		(1b)	(4cb)	(4cb)	a. P.	42
(3d)	1-Naphthyllithium		(1a), (2a)	{ (4da) } ≡ (4ea)	(4da) (4ea)	a. P.	69 69
(3e)	1-Naphthylmagnesiumbromid				(4fa)	Anal.	66–68
(3f)	cis,trans-2,3-Diphenylcyclopropylmagnesiumbromid		(1a)	(4ga)	(4ga)	a. P., MS [b]	54
(3g)	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yllithium		(1a)	(4hb)	(4hb)	a. P. [5]	28
(3h)	(Z)-1-Propenyllithium		(1b)	(4ia)	(4ia)-Pikrat	Anal.	167–168
(3i)	1,2,3-Triphenylallyllithium		(1a)	(4ib)	(4ib)-Pikrat	Anal., MS	133–134
(3j)	1,3-Diphenylallyllithium		(1a)	(4ja)	(4ja)-Pikrat	Anal.	173–174
(3k)	1,3-Diphenyl-2- <i>tert</i> -butylallyllithium		(1a)	(4ka)	(4ka)-Pikrat	Anal.	173–174
(3l)	Cyclononatetraenyllithium		(1a)	(4la) → (5) [c]	(4la)		69
(3m)	Indenyllithium		(1a)	{ (4ma) } + (4ma)' [d]	(4ma) (4ma)'	a. P. [6] [e]	57
(3n)	Fluorenyllithium		(1a)	(4na) [f]	(4na)-Pikrat	a. P. [7]	202–203
(3o)	2-Lithio-phenylcyanessigsäureethylester		(1a)	(4oa)	(4oa)	Anal., MS	61 95

[a] a. P. = authentische Probe, Anal. = Elementaranalyse, MS = Massenspektrometrie. Alle Amine wurden ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. [b] Die Synthese von (4ga), das gegenüber Elektrophilen (z. B. H⁺ und O₂) sehr empfindlich ist, wurde auf unabhängigem Weg bestätigt; G. Szeimies, Universität München, persönliche Mitteilung. [c] (4la) = N,N-Dimethyl-2,4,6,8-cyclononatetraenylamin; (5) = N,N-Dimethyl-3a,7a-dihydro-1H-1-indenylamin. [d] (4ma) = N,N-Dimethyl-1H-1-indenylamin; (4ma)' = N,N-Dimethyl-1H-3-indenylamin. [e] Die Umsetzung von (4ma) + (4ma)' mit CH₃I liefert ein analysenreines Ammoniumiodid, Fp = 145–146°C (Zers.). [f] N,N-Dimethyl-9-fluorenylamin.

von 90 min eine Lösung von 9.8 g (45 mmol) Mesitylsulfonylchlorid in 40 ml CH₂Cl₂ hinzufügt. Nach einer weiteren Stunde bei -10°C wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Eiswasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit je 50 ml Ether gewaschen. Nach Trocknen der Etherphase mit MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C fällt (1a) als farblose Kristallmasse aus. Umkristallisation aus Ether führt zu 9.3 g (85 %) (1a), Fp = 101–102°C, ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (s; *p*-CH₃), 2.60 (s; *o*-CH₃ und NMe₂), 6.87 (s; *m*-H).

N,N-Dimethyl-*cis,trans*-2,3-diphenylcyclopropylamin (4fa): 70 ml (6.1 mmol) einer etherischen Lösung von (3f) werden bei -10°C zu einer Suspension von 1.50 g (6.1 mmol) (1a) in 20 ml THF gegeben; unter Erwärmung auf 25°C wird 15 h gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung für Amine (2 N HCl, 2 N NaOH) ergibt die Umkristallisation aus Ether/Pentan 790 mg (47 %) (4fa), farblose Kristalle vom Fp = 66–68°C.

Eingegangen am 28. Juni 1978 [Z 35]

[1] Aus den Diplomarbeiten von N. Mayer und M. Bernheim, Universität München 1977 bzw. 1978.

[2] Zusammenfassungen: E. Schmitz, Usp. Khim. 45, 54 (1976); Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, Synthesis 1977, 1.

[3] G. H. Coleman, R. A. Forrester, J. Am. Chem. Soc. 58, 27 (1936); G. H. Coleman, J. L. Hermanson, H. L. Johnson, ibid. 59, 1896 (1937); M. Horiike, J. Oda, Y. Inouye, M. Ohno, Agric. Biol. Chem. 33, 292 (1969); T. Sheradsky, Z. Nir, Tetrahedron Lett. 1969, 77; T. Sheradsky, G. Solemnick, Z. Nir, Tetrahedron 28, 3833 (1972); D. H. R. Barton, L. Bould, D. L. J. Clive, P. D. Magnus, T. Hase, J. Chem. Soc. C 1971, 2204; S. Yamada, T. Oguri, T. Shioiri, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 623; Chem. Pharm. Bull. Jpn. 23, 167 (1975); D. I. C. Scopes,

A. F. Kluge, J. A. Edwards, J. Org. Chem. 42, 376 (1977); siehe auch H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Breuer, W. S. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 86, 3565 (1964).

[4] (1a), Fp = 101–102°C (Zers.); (1b), Fp = 68–69°C (Zers.); (2a), Fp = –3 bis 0°C (Zers.); (2b), Fp = 50–51°C (Zers.). Nach Umkristallisation aus Ether lassen sich (1a) und (1b) unbegrenzt, (2a) und (2b) einige Wochen im Kühlschrank lagern. Explosions, die bei wasserfreiem (1), R = H, auftreten (siehe R. Y. Ning, Chem. Eng. News 51, (17. Dez.), S. 37 (1973)), konnten wir nicht beobachten.

[5] J. Sauer, H. Prahls, Tetrahedron Lett. 1966, 2863.

[6] J. M. Brown, M. Ogilvy, J. Am. Chem. Soc. 96, 292 (1974).

[7] C. K. Ingold, J. A. Jessor, J. Chem. Soc. 1929, 2357.

Direkte Bildung des α -Ferrocenylisobutyl-Kations aus Ferrocen und Isobutyraldehyd^{**}

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi^{**}

Wir vermuteten, daß Ferrocen (1) durch Isobutyraldehyd (2) in Trifluoressigsäure (TFA) unter Bildung von (3) elektrophil substituiert werden kann, welches sich mit (4) ins Gleichgewicht setzt.

Unsere Vermutung basierte auf der Bildung sehr stabiler α -Ferrocenylalkyl-Kationen aus α -Ferrocenyl-alkanolen in

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dipl.-Chem. R. Herrmann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.