

en Lösungsmitteln. 3.49 g (10 mmol) Tris(2,4-pentandionato)-chrom(III), 5.04 g (20 mmol) (2)<sup>[1]</sup> und 0.69 g (30 mmol) Natrium werden in 150 ml THF bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Die braune Lösung wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in 150 ml *n*-Hexan aufgenommen, die Lösung durch eine feine Fritte gesaugt und eingedunstet. Im Tiefkühlschrank fällt (3) als dunkelbrauner Niederschlag aus, der mit Acetonitril gewaschen wird. (3) zerfließt an Luft rotbraun. MS:  $m/e = 556$  ( $M^+$ ), 304 ( $(\text{dadCr}^+)$ ), 278 [ $(\text{dad})_2\text{Cr}^{++}$ ] usw.; VIS-Spektrum (*n*-Hexan): 13 250, 15 750, 17 290 (sh), 21 100 (sh), 24 690, 28 170  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimerisierung von Isopren zu (1): Die Dimerisierung wurde in einer geflämmten Glasampulle im Stahlautoklaven mit *n*-Pentan als Gegendruck bei 120°C durchgeführt. 265.1 mg (3) werden unter Argon in eine Ampulle gegeben. Nach Zupipettieren von 25 ml frisch destilliertem Isopren und 0.15 ml  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  wird die Ampulle eingefroren, an der Ölpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Nach 20 h bei 120°C (Volumenkontraktion betrug ca. 10%) enthält die Reaktionslösung kein Isopren mehr.

Destillation ergibt 13 g (80%) (1) und 1.8 g (11%) Trimere, der Rest ist nicht destillierbar. UV (Cyclohexan): 34 250, 35 710, 37 170  $\text{cm}^{-1}$ ; 270 MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS intern):  $\delta = 1.76$  (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 5.78–6.35 (m, 4H, AA'BB'-System);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS intern):  $\delta = 18.3$ , 26.1 ( $\text{CH}_3$ ), 125.7, 126.7 ( $=\text{CH}-$ ), 134.3 ( $=\text{C}<$ ).

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 190]

[1] A. D. Josey, J. Org. Chem. 39, 139 (1974).

[2] A. Kinzel, geplante Dissertation, Universität Hamburg, voraussichtlich 1979.

[3] H. tom Dieck, M. Svoboda, Chem. Ber. 109, 1657 (1976).

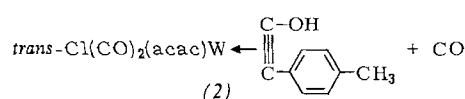
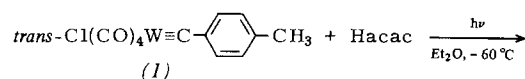
## Komplexstabilisiertes Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen durch Reaktion von *trans*-Chlorotetracarbonyl(tolylcarbin)-wolfram mit Acetylaceton<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer und Peter Friedrich[\*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl- oder Cyclopentadienyldicarbonyl-Carbinkomplexen mit Nucleophilen wurden neben Halogen- und Carbonylsubstitution vor allem auch spezifische Umwandlungen des Carbinliganden  $\equiv\text{CR}$  beobachtet<sup>[2]</sup>.

Eine neue kombinierte Reaktionsvariante fanden wir nun bei der photochemischen Umsetzung von *trans*-Chlorotetracarbonyl(*p*-tolylcarbin)wolfram (1)<sup>[3]</sup> mit Acetylaceton. Durch fraktionierende Kristallisation ließ sich aus dem Rohprodukt ein luft- und wärmeempfindlicher tiefblauer Komplex isolieren (1:1-Addukt mit Diethylether), der sich in polaren Lösungsmitteln gut, in Pentan nur wenig löst. Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten dieser diamagnetischen Verbindung (2) sowie der Ergebnisse einer Röntgen-



[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. P. Friedrich  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Strukturanalyse (Abb. 1) kann man ihre Bildung wie folgt formulieren:

Zwei *cis*-ständige Carbonylliganden sind in (2) durch das über die Sauerstoffatome koordinierte Acetylaceton substituiert. Eine der beiden CO-Gruppen wird als Kohlenmonoxid freigesetzt, während die zweite mit dem Tolylcarbinliganden und einem H-Atom einen neuen zum Halogenatom *trans*-ständigen Liganden, nämlich  $\eta^2$ -Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen, bildet. 1-Hydroxy-1-alkyne galten bisher als zumindest im freien Zustand nicht existenzfähig<sup>[4]</sup>.

Wie die Kristallstrukturanalyse von (2) zeigt, sind die beiden Acetylenkohlenstoffatome völlig symmetrisch am Zentralatom koordiniert; die Abstände W—C betragen 204(2) pm und sind somit wie die übrigen Bindungslängen und -winkel im Fragment  $\text{Tol}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-$  [ $d_{\text{C}\equiv\text{C}} = 130(2)$  pm,  $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}} = 141(1)^\circ$ ,  $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}} = 138(1)^\circ$ ] denen in anderen  $\eta^2$ -Acetylenwolframkomplexen<sup>[5]</sup> ähnlich.

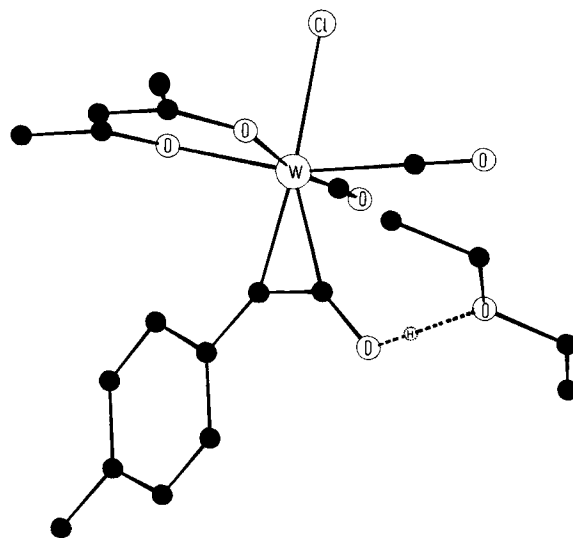


Abb. 1. Struktur des Adduktes (2)·O( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub> im Kristall. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 1069$ ,  $b = 1716$ ,  $c = 1547$  pm,  $\beta = 126.8^\circ$ ,  $V = 2272 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.697$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.64$  g cm<sup>-3</sup>; 2423 unabhängige Reflexe; Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell,  $R_1 = 0.042$ .

Ein sehr kurzer Kontaktabstand zwischen den Sauerstoffatomen der OH-Gruppe in (2) und des Solvathethers [ $257(1)$  pm,  $\angle_{\text{C}-\text{O}\cdots\text{O}(\text{Et}_2)} = 125(1)^\circ$ ] weist auf eine Wasserstoffbrückenbindung hin, wie sie für NH- oder OH-acide Systeme (z. B. Carbonsäuren, Phenole<sup>[6]</sup>) charakteristisch ist.

Ein in Lage und Halbwertsbreite stark temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von (2) bei  $\delta = 14.4$  ( $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. TMS int.,  $-80^\circ\text{C}$ ) ist dem Hydroxy-H-Atom zuzuordnen; die chemische Verschiebung beweist den aciden Charakter<sup>[7]</sup>. Die übrigen Signale ( $-20^\circ\text{C}$ ) bei  $\delta = 7.63$  (M, 4;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.78 (S, 1; CH (acac)<sup>[8]</sup>), 3.42 (Q, 4;  $\text{CH}_2$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ )), 2.49 (S, 3;  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2.16 (S, 6;  $\text{CH}_3$  (acac)) und 1.17 (T, 6;  $\text{CH}_3$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ )) erscheinen im Erwartungsbereich.

Im IR-Spektrum (KBr-Preßling, Raumtemperatur) beobachtet man die  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden der beiden *cis*-ständigen Carbonylgruppen bei 2060 (s) und 1960  $\text{cm}^{-1}$  (vs). Absorptionen bei 1590 (s) und 1517  $\text{cm}^{-1}$  (s) sind den Valenzschwingungen des Acetylacetonatliganden zuzuordnen<sup>[8]</sup>. Eine mittelstarke Bande bei 1675  $\text{cm}^{-1}$  ist in Übereinstimmung mit anderen Acetylenwolframkomplexen<sup>[9]</sup> auf die durch Koordination stark geschwächte  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Hydroxy(tolyl)acetylenliganden zurückzuführen.

### Arbeitsvorschrift

Alle präparativen Arbeiten sind unter  $\text{N}_2$ -Schutz mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchzuführen. – In

einer Bestrahlungsapparatur mit Kühlfinger (UV-Quecksilberhochdrucklampe, 150 W, Fa. Hanau) werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  304 mg (0.7 mmol) (1) und 900 mg (9 mmol) Acetylaceton in 250 ml Ether gelöst und bei dieser Temperatur unter Rühren bis zum Ende der CO-Entwicklung bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei  $-20^{\circ}\text{C}$  sowie des überschüssigen Acetylacetons bei  $-15^{\circ}\text{C}$  (Kühlfinger) wird der violette Rückstand mehrmals aus Ether bei tiefen Temperaturen umkristallisiert. Man isoliert schließlich analysenreines (2)·OEt<sub>2</sub>, Ausbeute 77 mg (19%).

Eingegangen am 17. Januar 1979 [Z 179]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 68480-95-5 / (2): 69631-49-8 / Acetylaceton: 123-54-6.

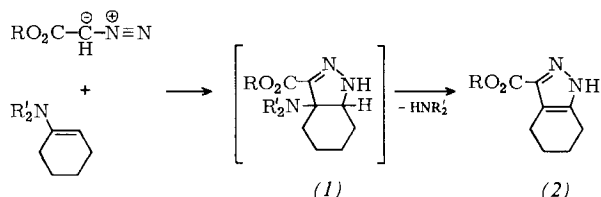
- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 48. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frau B. Zimmer-Gasser danken wir für die Messung der Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren. – 47. Mitteilung: N. Q. Dao, E. O. Fischer, W. R. Wagner, D. Neugebauer, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. O. Fischer, A. Ruhs, F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977); E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975); F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, Angew. Chem. 89, 110 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 102 (1977); E. O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich, G. Huttner, ibid. 89, 481 (1977) bzw. 16, 465 (1977).
- [3] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, Chem. Ber. 111, 3283 (1978).
- [4] Vgl. Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/2a. Thieme, Stuttgart 1977, S. 301.
- [5] N. G. Bokiy, Yu. V. Gatilov, Yu. T. Struchkov, N. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 54, 213 (1973); R. M. Laine, R. E. Moriarty, R. Bau, J. Am. Chem. Soc. 94, 1402 (1972).
- [6] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, Acta Crystallogr. 8, 71 (1955); H. Gillier-Pandraud, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 1988.
- [7] Y. Murakami, J. Sunamoto, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 1231; H. P. Fritz, F. H. Köhler, B. Lippert, Chem. Ber. 106, 2918 (1973); K. Yates, P. G. Mezey, I. G. Csizmadia, J. Chem. Phys. 67, 517 (1977).
- [8] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 225 (1971); zit. Lit.
- [9] D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross, J. G. Grasselli, J. Am. Chem. Soc. 86, 3261 (1964).

## Cycloadditionen von $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen an Enamine

Von Rolf Huisgen und Hans-Ulrich Reißig<sup>[\*]</sup>

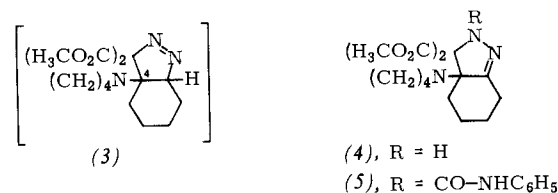
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Während Diazomethan inert gegenüber Enaminen ist, können  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen 1,3-dipolare Cycloadditionen eingehen. Piozzi et al.<sup>[1]</sup> kochten Ethyl-diazooacetat mit *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin, -piperidin oder -morpholin 2 h in CHCl<sub>3</sub>, ließen nach Eindampfen 15 min siedendes 2 N HCl einwirken und isolierten den Ester (2), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in 55, 35 bzw. 2% Ausbeute. Wird erst durch die Säurebehandlung eine offenkettige Vorstufe cyclisiert?

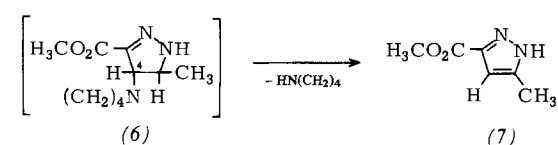


Die Zweifel erwiesen sich als grundlos: Ohne Säurebehandlung erhielten wir durch Reaktion von Methyl-diazooacetat mit *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin (3 Wochen,  $20^{\circ}\text{C}$ ) 82% (2), R = CH<sub>3</sub>. Die analoge Reaktion mit *p*-Nitro-diazooacetophenon (1 h,  $20^{\circ}\text{C}$ ) ergab 85% (2), *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO statt RO<sub>2</sub>C; blaßgelbe Nadeln, Fp = 209–210°C.

[\*] Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H.-U. Reißig  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

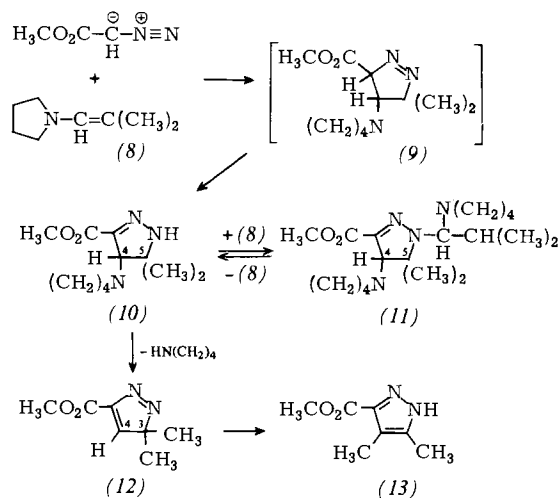


Während die Aromatisierung die HNR'<sub>2</sub>-Abspaltung aus (1) erzwingt, unterbleibt diese bei der Umsetzung (4d,  $20^{\circ}\text{C}$ , Ether) von Diazomalonsäure-dimethylester mit *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin. Das Addukt (73% Ausb.) erwies sich nicht als (3), sondern als dessen stabiles Tautomer (4) (Tabelle 1). Die NH-Funktion in (4) wird durch Reaktion mit Phenylisocyanat zum Phenylharnstoff (5) gesichert. Mit HCl in siedendem Methanol ließ sich (4) in (2), R = CH<sub>3</sub>, umwandeln. Das Auftreten der NH-Funktion beweist übrigens die Orientierung der Komponenten bei der Cycloaddition gemäß (3); bei umgekehrter Orientierung könnte das Primärprodukt nicht zum 2-Pyrazolin tautomerisieren.



Auch der Anlagerung von Methyl-diazoacetat an frisch bereitetes *N*-(1-Propenyl)pyrrolidin (*trans*:*cis* = 4:1, 3d,  $20^{\circ}\text{C}$ ) schloß sich eine Pyrrolidin-Eliminierung zum Pyrazol (7) an (85% Ausb.), dessen Synthese aus Diazoethan und Propiolsäure-methylester als Strukturbeweis diente. Die 3,5-Disubstitution ließ keinen Zweifel an (6) als Primäraddukt.

Durch Verwendung eines  $\beta,\beta$ -disubstituierten Enamins wird die Abspaltung des sekundären Amins unterdrückt. Methyl-



diazooacetat vereinigte sich mit *N*-Isobutenyl-pyrrolidin (8) (1:1; 8 h, sied. CHCl<sub>3</sub>, 73%) zum 2-Pyrazolin (10)<sup>[2]</sup>. Die Umsetzung im Verhältnis 1:2 (4 Wochen,  $-5^{\circ}\text{C}$ , ohne Solvens) ergab das 1:2-Addukt (11) (66% Ausb.), das auch aus (10) mit weiterem (8) entstand. Schon mit wenig desaktiviertem Silicagel gelang die Umwandlung (11)→(10), während die Chromatographie von (10) in Ether an viel SiO<sub>2</sub> unter Pyrrolidin-Abgabe 92% des 3*H*-Pyrazols (12) ergab [(10)→(12) siehe Tabelle 1]. Die Synthese von (12) aus Propiolsäure-methylester und 2-Diazoopropan<sup>[3]</sup> ist bekannt.

Die Destillation von (12) (180–205°C/12 Torr, van-Alphen-Hüttel-Umlagerung<sup>[4]</sup>) bzw. die Reaktion mit kalter konz.