

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

Dimerisierung von Isopren zu (1): Die Dimerisierung wurde in einer geflammten 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 Et₂AlOEt wird die Ampulle eingefroren, an der Ölspitze 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 cm^{-1} ; 270 MHz-¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ =1.76 (s, 6H), 1.78 (s, 6H), 5.78–6.35 (m, 4H, AA'BB'-System); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ =18.3, 26.1 (CH₃), 125.7, 126.7 (=CH—), 134.3 (=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).

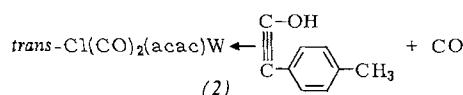
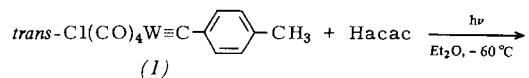
Komplexstabilisiertes Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen durch Reaktion von *trans*-Chlorotetracarbonyl(tolylcarbin)-wolfram mit Acetylacetone^[1]

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^[2].

Eine neue kombinierte Reaktionsvariante fanden wir nun bei der photochemischen Umsetzung von *trans*-Chlorotetracarbonyl(*p*-tolylcarbin)wolfram (1)^[3] mit Acetylacetone. 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 Acetylacetation 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 η^2 -Hydroxy(*p*-tolyl)acetylen, bildet. 1-Hydroxy-1-alkine galten bisher als zumindest im freien Zustand nicht existenzfähig^[4].

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 Tol—C≡C—O [$d_{\text{C}\equiv\text{C}}=130(2)$ pm, $\angle_{\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}}=141(1)$ °, $\angle_{\text{C}-\text{C}-\text{O}}=138(1)$ °] denen in anderen η^2 -Acetylen-wolframkomplexen^[5] ähnlich.

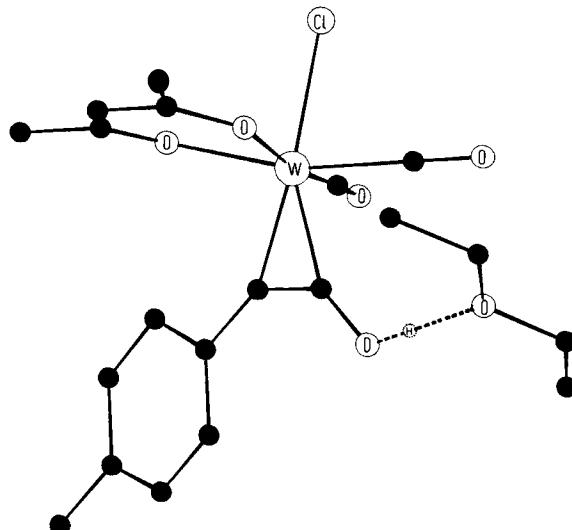


Abb. 1. Struktur des Adduktes (2) · O(C₂H₅)₂ im Kristall. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $Z=4$; $a=1069$, $b=1716$, $c=1547$ pm, $\beta=126.8^\circ$, $V=2272 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.697$, $\rho_{\text{exp}}=1.64$ g cm⁻³; 2423 unabhängige Reflexe; Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer. Lösung: Syntex-XTL, konventionell, $R_1=0.042$.

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

Ein in Lage und Halbwertsbreite stark temperaturabhängiges ¹H-NMR-Signal von (2) bei $\delta=14.4$ ([D₆]-Aceton, rel. TMS int., -80°C) ist dem Hydroxy-H-Atom zuzuordnen; die chemische Verschiebung beweist den aciden Charakter^[7]. Die übrigen Signale (-20°C) bei $\delta=7.63$ (M, 4; C₆H₄), 5.78 (S, 1; CH (acac)^[8]), 3.42 (Q, 4; CH₂ (Et₂O)), 2.49 (S, 3; CH₃—C₆H₄), 2.16 (S, 6; CH₃ (acac)) und 1.17 (T, 6; CH₃ (Et₂O)) erscheinen im Erwartungsbereich.

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

Arbeitsvorschrift

Alle präparativen Arbeiten sind unter N₂-Schutz mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchzuführen. – In

einer Bestrahlungsapparatur mit Kühlfinger (UV-Quecksilber-hochdrucklampe, 150 W, Fa. Hanau) werden bei -60°C 304 mg (0.7 mmol) (1) und 900 mg (9 mmol) Acetylaceton in 250 ml Ether gelöst und bei dieser Temperatur unter Röhren bis zum Ende der CO-Entwicklung bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C sowie des überschüssigen Acetylacetons bei -15°C (Kühlfinger) wird der violette Rückstand mehrmals aus Ether bei tiefen Temperaturen umkristallisiert. Man isoliert schließlich analysenreines (2) · OEt₂, 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.

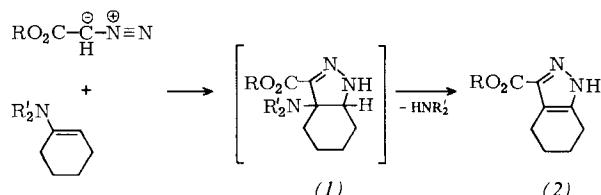
- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 48. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frau B. Zimmer-Gasser danken wir für die Messung der Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren. - 47. Mitteilung: N. Q. Dao, E. O. Fischer, W. R. Wagner, D. Neugebauer, Chem. Ber., im 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. Ustyryuk, 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 α -Diazocarbonylverbindungen an Enamine

Von Rolf Huisgen und Hans-Ulrich Reißig*

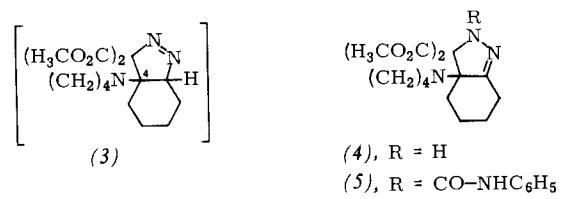
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Während Diazomethan inert gegenüber Enaminen ist, können α -Diazocarbonylverbindungen 1,3-dipolare Cycloadditionen eingehen. Piozzi et al.^[1] kochten Ethyl-diazoacetat mit *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin, -piperidin oder -morpholin 2 h in CHCl₃, ließen nach Eindampfen 15 min siedendes 2 N HCl einwirken und isolierten den Ester (2), R = C₂H₅, in 55, 35 bzw. 2% Ausbeute. Wird erst durch die Säurebehandlung eine offenkettige Vorstufe cyclisiert?

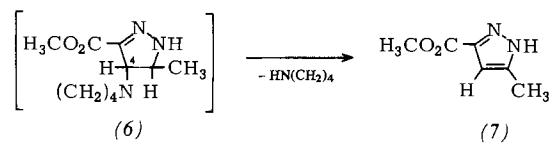


Die Zweifel erwiesen sich als grundlos: Ohne Säurebehandlung erhielten wir durch Reaktion von Methyl-diazoacetat mit *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin (3 Wochen, 20°C) 82% (2), R = CH₃. Die analoge Reaktion mit *p*-Nitro-diazoacetophenon (1 h, 20°C) ergab 85% (2), *p*-NO₂C₆H₄CO statt RO₂C; blaßgelbe Nadeln, Fp = 209–210°C.

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

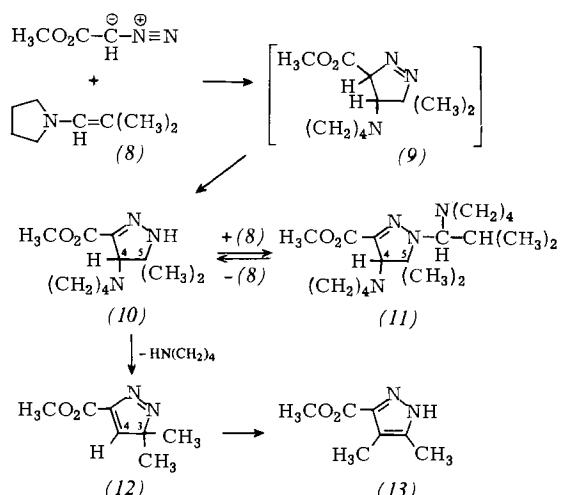


Während die Aromatisierung die HNR₂-Abspaltung aus (1) erzwingt, unterbleibt diese bei der Umsetzung (4d, 20°C, Ether) von Diazomalonsäure-dimethylester mit *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin. Das Addukt (73% Ausb.) erwies sich nicht als (3), sondern als dessen stabiles Tautomer (4) (Tabelle 1). Die NH-Funktion in (4) wird durch Reaktion mit Phenylisocyanat zum Phenylharnstoff (5) gesichert. Mit HCl in siegendem Methanol ließ sich (4) in (2), R = CH₃, 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°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 β,β -disubstituierten Enamins wird die Abspaltung des sekundären Amins unterdrückt. Methyl-



diaoacetat vereinigte sich mit *N*-Isobutenyl-pyrrolidin (8) (1:1; 8 h, sied. CHCl₃, 73%) zum 2-Pyrazolin (10)^[2]. Die Umsetzung im Verhältnis 1:2 (4 Wochen, -5°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 SiO₂ unter Pyrrolidin-Abgabe 92% des 3H-Pyrazols (12) ergab [(10)–(12) siehe Tabelle 1]. Die Synthese von (12) aus Propiolsäure-methylester und 2-Diazopropan^[3] ist bekannt.

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