

ml Ether wird filtriert und im Vakuum eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes (1.3 g vom Fp=96 °C) an 100 g Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm (Säule 50 × 3 cm) mit 200 ml Essigester ergibt 0.9 g (68%) (4b) als gelbe Kristalle vom Fp=114 °C.

Synthese von (10a)^[11]: Die Lösung von 700 mg (4b) in 30 ml Toluol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt (Entfärbung) und eingedampft. Aufnehmen des Rückstandes in wenig Ether und Kühlen ergibt 550 mg (78%) (10a) vom Fp=161 °C (aus Ether).

Eingegangen am 22. März 1979,
ergänzt am 5. April 1979 [Z 238]

- [1] F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1364 (1927).
[2] Übersicht: M. Regitz: Diazoalkane. Thieme, Stuttgart 1977, S. 235 ff.
[3] (2a), (3a): D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem. 36, 1379 (1971); (2b), (3b): M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin, W. An-schütz, Justus Liebigs Ann. Chem. 748, 207 (1971).
[4] J. Ciabattani, E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. 91, 4766 (1969).
[5] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson, J. Posner, J. Am. Chem. Soc. 87, 1326 (1965).
[6] Bisher war (Tri-tert-butylcyclopropenyl)diazoessigsäure-methylester das einzige Beispiel dieser Stoffklasse; der Ester war aus (1a) und (Diazo-lithio-methyl)essigsäure-methylester erhalten worden: S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973). Die Reaktion läßt sich durch Alkylierung des Hg-Derivates wesentlich verbessern.
[7] Z. Yoshida, Y. Tawara, J. Am. Chem. Soc. 93, 2574 (1971).
[8] E. Konrath, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1979.
[9] Für (Tri-tert-butylcyclopropenyl)methoxycarbonyl-carben ist eine derartige Umlagerung erwähnt [6]; wie wir fanden (A. Kud, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1979), entstehen daneben auch Acetylene.
[10] G. Weise, Fortgeschrittenenarbeit, Universität Kaiserslautern 1978.
[11] Die verwendeten Lösungsmittel müssen wasserfrei sein.

Homogenkatalytische Vinylierung von cyclischen Imiden und Lactamen zur Synthese von N-Vinylmonomeren

Von Ernst Bayer und Kurt Geckeler^[*]

N-Vinylverbindungen sind Ausgangsstoffe für wichtige Polymere, z. B. Poly(vinylpyrrolidinon)^[1]. Bequeme, allgemeine Synthesen für N-Vinylverbindungen waren aber bisher nicht bekannt.

Zur Herstellung von cycloaliphatischen N-Vinylimiden und -lactamen gibt es zwei wichtige Methoden: die Umsetzung der Imide und Lactame nach Reppe^[1] mit Acetylen bei erhöhtem Druck und die Eliminierung von Alkohol aus den N-(1-Alkoxyethyl)derivaten^[2]. Das Arbeiten unter Druck und bei höheren Temperaturen führt zu Nebenprodukten und erfordert besondere Sicherheitsvorkehrungen; das Eliminierungsverfahren hat vor allem den Nachteil, daß die Ausgangsverbindungen nur durch mehrstufige Synthese zugänglich sind.

Die Umvinylierung von stickstoffhaltigen Heterocyclen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersalzen ist beschrieben worden^[3–5]; bei dieser Methode ist ein Zusatz von Oleum notwendig. Außerdem hat diese Arbeitsweise den Nachteil, daß das Produkt säulenchromatographisch isoliert werden muß^[3,5].

Versuche von Hopff et al., N-Vinylimide durch Umvinylierung mit Vinylacetat bei Raumtemperatur^[3] oder bei 72 °C^[4] darzustellen, verliefen beim Phthalimid und auch bei anderen Imiden negativ.

Wir haben gefunden, daß cyclische N-Vinylverbindungen (2) aus Imiden und Lactamen mit Vinylacetat in homogener Phase in einer Stufe und in hohen Ausbeuten entstehen, wenn Natrium-tetrachloropalladat als Katalysator verwendet wird (Tabelle 1). Die dargestellten Verbindungen (2)

wurden NMR- und IR-spektroskopisch sowie dünnschicht-chromatographisch identifiziert.

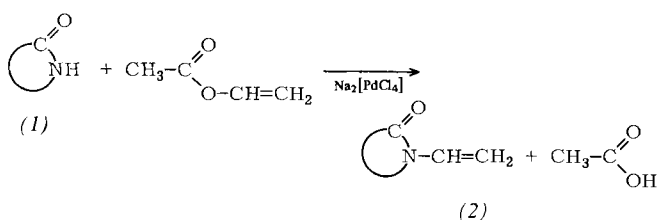


Tabelle 1. Synthetisierte N-Vinylmonomere (2).

(2) R = CH=CH ₂	Ausb. [%]	Reaktions- dauer [h]	Fp [°C]. Kp [°C/Torr] gef.	Lit.-Wert
(2a)	82	20	46	47–48 [6]
(2b)	75	12	84	84 [2]
(2c)	85	20	128/21	111/10 [7]
(2d)	81	12	117	—
(2e)	79	7	131	131–132 [3]

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 20 mmol Imid oder Lactam (1) in 50 ml Vinylacetat gibt man unter Rühren 50 mg Na₂[PdCl₄] und erhitzt bei Feuchtigkeitsausschluß 4–20 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 200 mg Aktivkohle wird die Lösung 10 min geschüttelt, vom Feststoff abfiltriert und zur Entfernung der Lösungsmittel im Hochvakuum destilliert. Danach gibt man erneut die gleiche Menge an Katalysator und Reagens zu und wiederholt das Verfahren. Zur Isolierung der Vinylverbindung extrahiert man den Feststoff mit Ether oder Petrolether, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert das Produkt (2) um oder destilliert es.

Eingegangen am 5. März 1979 [Z 239]

- [1] W. Reppe et al., Justus Liebigs Ann. Chem. 601, 135 (1956).
[2] J. Furukawa, A. Onishi, T. Tsuruta, J. Org. Chem. 23, 672 (1958).
[3] H. Hopff, U. Wyss, H. Lüsi, Helv. Chim. Acta 43, 135 (1960).
[4] H. Hopff, G. Becker, Makromol. Chem. 133, 1 (1970).
[5] G. Manecke, C. Rühl, Makromol. Chem. 180, 103 (1979).
[6] W. E. Hanford, H. B. Stevenson, US-Pat. 2231905 (1941), du Pont.
[7] W. Reppe, H. Krizkalla, O. Dornheim, R. Sauerbier, US-Pat. 2317804 (1943); Chem. Abstr. 37, 6057 (1943); O. F. Salomon, D. S. Vasilescu, V. Tararescu, J. Appl. Polymer Sci. 12, 1843 (1968).

Manganhaltige Heterocyclen mit λ⁴-Thia-λ⁵-phosphanorbornadien-Grundgerüst^[1]

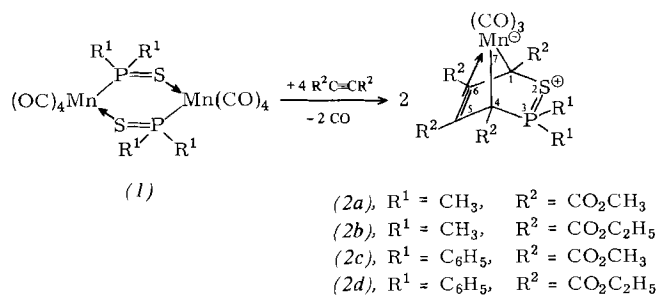
Von Ekkehard Lindner, Axel Rau und Sigurd Hoehne^[*]

Metallhaltige Heterocyclen sind für organische Synthesen, insbesondere für katalytische Prozesse von Bedeutung^[2]. Auf der Suche nach neuen Wegen zu Metallacyclen mit Metall-

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. K. Geckeler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. A. Rau, Dipl.-Chem. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Kohlenstoff- σ -Bindung haben wir bei der Umsetzung der anorganischen Heterocyclen (1)^[3] mit Acetylderivaten erstmals die Manganacyclen (2) mit Thiaphosphanorborna-dien-Grundgerüst erhalten.



Die gelben, in polaren Solventien gut löslichen Verbindungen (2) schmelzen oberhalb 125 °C unter Zersetzung. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR- [je drei intensive ν CO-Banden bei ca. 2025, 1955, 1948 cm⁻¹ (in CCl₄)], ³¹P-NMR- und Massenspektren [m/e (M^+): (2a) 516, (2b) 572, (2c) 640, (2d) 696], (2a) außerdem durch Kristallstrukturbestimmung^[4] (Abb. 1) und durch sein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum [CDCl₃, rel. TMS: δ = 44.9 (d, J = 72 Hz; C-4), 53.6 (s; C-1), 101.6, 103.1 (s; C-5, C-6)] charakterisiert^[5].

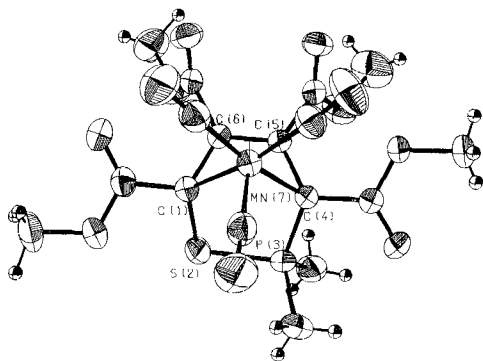
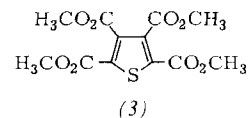


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (2a) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]			Winkel [°]			
Mn	C1	213.1(2)	S	C1	Mn	122.3(1)
Mn	C4	215.0(3)	C6	C1	Mn	67.7(1)
Mn	C5	208.1(2)	C6	C1	S	118.0(2)
Mn	C6	207.2(2)	R ²	C1	Mn	116.4(2)
C1	C6	145.0(3)	R ²	C1	S	110.0(2)
C6	C5	141.0(3)	R ²	C1	C6	117.1(2)
C5	C4	146.1(3)	C1	S	P	97.7(1)
C4	P	179.1(2)	S	P	C4	104.1(1)
P	S	183.2(3)	C4	C5	C6	119.0(2)
S	C1	203.8(1)	C5	C6	C1	116.0(2)
			C1	Mn	C4	80.1(1)

Der Winkel zwischen den durch die Atome C1, C4, C5, C6 und C1, S, P, C4 gebildeten Ebenen beträgt 46.9°. Die Estergruppen (R²) an C1 und C4 sind um 10 bzw. 13° und die an C5 und C6 um 3.5 bzw. 2° aus der Ebene gedreht; das Mangan ist daher in einer Grenzbetrachtung über zwei σ -Bindungen und eine π -Bindung an C1 und C4 bzw. C5 und C6 geknüpft^[6]. In Übereinstimmung mit der IR-Bande ν (P—S) bei 530 cm⁻¹ (in Polyethylen) entspricht der P—S-Abstand einem Wert zwischen dem für eine Einfach- (214 pm) und dem für eine Doppelbindung (194 pm). Die positive Ladung im PS-Teil von (2) macht sich in einer starken Tieffeldverschiebung (\approx 74 ppm) des ³¹P-NMR-Signals bemerkbar (in CH₂Cl₂, rel. 85proz. H₃PO₄ ext.).

Erhitzt man (2a) in Tetrahydrofuran (THF) unter 200 bar CO-Druck auf 100 °C, so werden die Mn(CO)₃- und die P(CH₃)₂-Gruppe eliminiert, und es entsteht das Thiophenderivat (3).



Arbeitsvorschrift

Je 0.5 mmol (1) und 4 mmol R²C≡CR² werden in 100 ml THF unter Rühren innerhalb 1 h auf 66 °C erwärmt. Die Rückflußtemperatur wird 30 min beibehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergibt Chromatographie mit Benzol/Essigester an Al₂O₃ (Akt. V) bzw. Silicagel (Akt. II) die Organometallverbindungen (2a) und (2b) bzw. (2c) und (2d) in Ausbeuten von 10–60% als Öle, die bei –30 °C oder bei Zusatz von Diethylether kristallisieren.

Eine Lösung von 0.2 mmol (2a) in 50 ml THF wird im Autoklaven bei 100 °C einem CO-Druck von 200 bar ausgesetzt. Nach 12 h zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand mit Benzol/Essigester an Silicagel. Dabei wird das Thiophen (3) in ca. 80% Ausbeute erhalten.

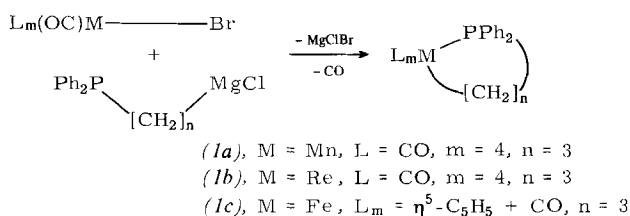
Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 245a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eherle, Z. Naturforsch. B 33, 1296 (1978).
- [2] M. I. Bruce, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).
- [3] E. Lindner, B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).
- [4] Aus Cyclohexan/Dichlormethan kristallisiert (2a) triklin (Raumgruppe P $\bar{1}$), a = 902.3(2), b = 1692.1(3), c = 867.0(2) pm, α = 102.01(2), β = 94.87(2), γ = 90.68(2)°, Z = 2, ρ_{ber} = 1.439 g·cm⁻³. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 5914 unabhängige Reflexe mit dem Programmsystem SHEL-76 zu R = 0.046 anisotrop verfeinert (außer H). Dr. K. Peters und Prof. H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, danken wir für die Diffraktometermessung.
- [5] Dipl.-Chem. J. C. Wuhrmann danken wir für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums.
- [6] M. R. Churchill, R. Mason, Adv. Organomet. Chem. 5, 93 (1967) und zit. Lit.

Synthese von Metallacyclen mit reaktiver Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung^[1]

Von Ekkehard Lindner, Guido Funk und Sigurd Hoehne^[*]

Metallacycloalkan-Derivate spielen eine wichtige Rolle bei der Aktivierung von C—H-Bindungen^[2] und übergangsmetallkatalysierten Reaktionen^[3]. Im wesentlichen sind solche Heterocyclen bisher nur von einigen Metallen der 8. Nebengruppe bekannt^[4]. Ein neues, allgemein anwendbares Verfahren ermöglichte uns jetzt auch die Synthese von Metallacycloalkanen mit anderen, z. B. Metallen der 7. Nebengruppe, deren schwache Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung hohe Reaktivität garantiert.



[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. G. Funk, Dipl.-Chem. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1