

cm^{-1} (Deformationsschwingungen); wenn nicht anders angegeben, werden die Banden im Raman- und IR-Spektrum beobachtet. Die $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungen deuten mit ihrer Frequenz um 1000 cm^{-1} auf eine geschwächte Doppelbindung hin.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von ca. 3 g $[\text{SbCl}_4\text{N}_3]_2$ ^[3] in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit ca. 5 ml CCl_4 unter Rückfluß erhitzt, wobei $[\text{C}(\text{N}_3)_3]\text{SbCl}_6$ ausfällt. Der Niederschlag wird nach 12 h abfiltriert, 1-2 mal mit CCl_4 gewaschen und in 80 ml 1,2-Dichlorethan bei 50°C gelöst. Dazu gibt man 5 ml frisch destilliertes PCl_3 (das zuvor mit Fe-Pulver von HCl befreit wurde) und bestrahlte bei $40-50^\circ\text{C}$ mit einer Hg-Tauchlampe. Nach ca. 2 h ist die N_2 -Entwicklung beendet, und die Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ eingeeengt. Bei Zugabe von wenig Acetonitril und Heptan kristallisiert (1). – Alle Operationen müssen unter Ausschluß von Feuchtigkeit und mit den für Azide gebotenen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt werden.

Eingegangen am 20. April 1979 [Z 286]

[1] U. Müller, K. Dehnicke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 841 (1966).

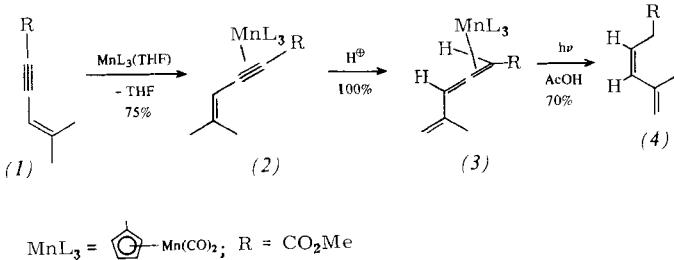
[2] Kristalldaten: Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $Z=2$, $a=904$, $b=1046$, $c=1307 \text{ pm}$, $\alpha=94.8$, $\beta=88.3$, $\gamma=103.8^\circ$; 1631 Reflexe, am Vierkreisdiffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung gemessen, Verfeinerung bis $R=2.7\%$.

[3] U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 187 (1973).

Synthese von Allenen aus elektrophilen Acetylenen über neue Allenmangankomplexe^[**]

Von Michel Franck-Neumann und Francis Brion^[*]

Die hydrierende Photoabspaltung organischer Liganden aus ihren Tricarbonyleisen-Komplexen^[1] ist bekannt. Wir fanden jetzt, daß Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Komplexe elektrophiler Acetylene unter diesen Bedingungen sehr leicht zu Allenkomplexen isomerisieren können. So ergibt z. B. der Mangankomplex (2), der selektiv aus dem Eninester (1) und einer bestrahlten Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan-Lösung in Tetrahydrofuran (THF) entsteht, bei Belichtung in Essigsäure das Isoprenerderivat (4) [Z-Isomer: NMR: $J_{\text{HH}}=11.0 \text{ Hz}$; IR: $\delta=\text{CH} 770 \text{ cm}^{-1}$]. Verbindung (4) entsteht über eine primäre Isomerisierung des Vinylacetylenkomplexes (2) zum (isolierbaren) Vinylallenkomplex (3).

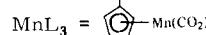
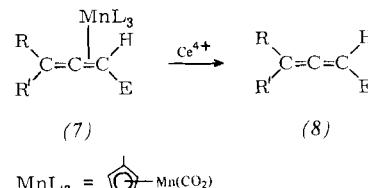
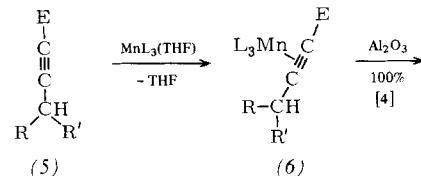


Die Umlagerung (2) \rightarrow (3) ist formal eine [1,5]-Wasserstoff-Verschiebung. Die einfachere [1,3]-Isomerisierung, also die direkte Acetylen-Allen-Umlagerung, läuft ebenso leicht ab, in diesem Fall am einfachsten unter Einwirkung von basischem Aluminiumoxid. Mangankomplexe (6) von funktio-

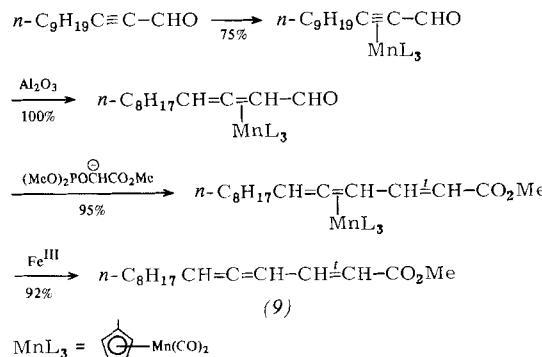
[*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, F. Brion
Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687
Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Aide DGRST n° 77.7.0760) unterstützt.

nalierten Acetylenen (5) – Estern, Aldehyden oder Ketonen – werden so quantitativ in Allenkomplexe (7) umgewandelt. Da deren oxidative Spaltung mit Eisen(III)-chlorid oder besser Cer(IV)-ammoniumnitrat meistens mit ausgezeichneten Ausbeuten verläuft^[2], ist diese Umlagerung eine präparativ nützliche neue Allensynthese^[3]. Tabelle 1 enthält Beispiele für die Synthese mono-, di- und trisubstituierter Allenderivate (8) aus den leicht zugänglichen elektrophilen Acetylenen (5).



Besondere Bedeutung kommt den Komplexen (7) zu, in denen das Allen als geschützter Ligand vorliegt. Mit diesen Komplexen können Reaktionen erfolgreich durchgeführt werden, die mit freien Allenen nur geringe Ausbeuten ergeben. Ein Beispiel ist die einfache Synthese des Insektenpharmoms (9), das eine Vinylallengruppierung enthält.



Mit dem freien, wenig stabilen Allencarbaldehyd, der in fünf Stufen aus Nonanal (Pelargonaldehyd) umständlich zugänglich war^[6], verließ die Horner-Emmons-Reaktion dagegen nur sehr schwierig (keine Ausbeuteangabe). Allenmangankomplexe (7) sind unseres Wissens mit Ausnahme von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(6-methylenfulven)mangan^[7] nicht bekannt. Sie weisen im IR-Bereich von $1500-2500 \text{ cm}^{-1}$ neben den Absorptionen der Carbonylliganden (1992 und 1935 cm^{-1}) nur die Banden auf, die der Carbonylgruppe der Substituenten E zukommen (Ester 1700 cm^{-1} , Aldehyd 1665 cm^{-1} , Keton 1660 cm^{-1}). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz, C_6D_6 , TMS) zeigen neben den Signalen für die Methylcyclopentadienylgruppe [1 Singulett bei $\delta=1.40$ (3 H) und 1 Singulett (4 H) oder 2 breite Singulette (je 2 H) zwischen 3.86 und 4.08] und für die Protonen der Gruppen E, R und R' ein charakteristisches Signal für das zum Substituenten E α -ständige Proton, dessen chemische Verschiebung die Koordination an dieser Doppelbindung sichert (Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift

Synthese von (6b): Zu einer durch UV-Bestrahlung von 1.40 g $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF^[8] hergestellten Lö-

sung von 6.4 mmol $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ (THF) werden 0.84 g (5.4 mmol) 2-Octinsäuremethylester (*5b*) gegeben. Nach 12 h Röhren bei Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels unter Wasserstrahlvakuum werden unverbrauchtes $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.30 g) sowie (*5b*) (0.15 g) bei 50°C /10⁻² Torr abdestilliert. Der Rückstand wird durch 10 g Silicagel filtriert. Mit Petrolether/Ether (6:1) eluiert man die orangefarbene Zone von (*6b*): Ausbeute 1.07 g (70%) [¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.79$ (t, $J = 7$ Hz, CH_2 , $\text{C}\equiv\text{C}$)].

Synthese von (*7b*): Zur unter Schutzgas gerührten Lösung von 1.0 g (2.9 mmol) (*6b*) in 100 ml Diethylether werden 50 g

Tabelle 1. Acetylenmangankomplexe (*6*), Allenmangankomplexe (*7*) und Allene (*8*).

	R	R'	E	(<i>6</i>) Ausb. [%] [5]	(<i>8</i>) Ausb. [%]	(<i>7</i>), ¹ H-NMR δ , J [Hz]
<i>a</i>	H	H	CO_2Et	70	81	2.66, t, 3 Hz
<i>b</i> [a]	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CO_2Me	75	95	2.67, d, 3 Hz
<i>c</i> [a]	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	CHO	75	[2]	2.86, br. s
<i>d</i>	$(\text{CH}_2)_5-$		COCH ₃	70	72	2.71, br. s
<i>e</i>	$-(\text{CH}_2)_5-$		CHO	65	71	2.37, br. s

[a] (*7b*) und (*7c*) treten als chromatographisch leicht trennbare Isomere auf.

[b] 90 MHz. C_6D_6 , TMS; δ -Werte für zur Gruppe E α -ständiges H-Atom.

basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, Merck) gegeben. Nach ca. 6 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Aluminiumoxid abfiltriert und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man quantitativ als gelbes Öl das Isomerengemisch (*7b*), das durch Chromatographie an Silicagel getrennt werden kann, was für die nächste Stufe aber nicht erforderlich ist [¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 6.09$ für das eine Isomer und 6.83 für das andere (t, $J = 7$ Hz; d, $J = 3$ Hz; 4-H)].

Synthese von (*8b*): In die Lösung von 1.0 g (*7b*) in 50 ml Aceton wird bei 0°C eine Lösung von 9.0 g Cer(IV)-ammoniumnitrat in 120 ml Aceton getropft (ca. 1 h). Nach 0.5 h Röhren wird mit 200 g Eis versetzt und zweimal mit Ether extrahiert. Die Extrakte werden eingeeignet, wieder in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Hexan gelöst und durch wenig Florisil filtriert: Ausbeute 0.42 g (95%) reines (*8b*).

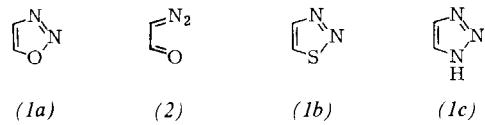
Eingegangen am 5. Juni 1979 [Z 281]

- [1] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, Angew. Chem. 90, 736 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 690 (1978).
- [2] Ester werden fast quantitativ mit Eisen(III)-chlorid abgespalten, während bei Ketonen Cer(IV)-ammoniumnitrat, das schonend wirkt, erforderlich ist. Allenaldehyde können nur dann isoliert werden, wenn sie hoch substituiert sind: M. Bertrand, G. Gil, J. Viala, Tetrahedron Lett. 1979, 1595; J. C. Clinet, G. Linstrumelle, Nouv. J. Chim. 1, 373 (1977), zit. Lit.
- [3] Die direkte Acetylen-Allen-Isomerisierung durch Basen ist meistens nur bei elektrophilen, homokonjugierten Derivaten von präparativer Bedeutung, die sich dabei in konjugierte Allencarbonylverbindungen umwandeln. Oft sind aber auch in diesem Fall wegen der Instabilität der Allene die Ausbeuten schlecht; siehe R. J. Bushby, Q. Rev. Chem. Soc. 24, 585 (1970).
- [4] Die Isomerisierungsgeschwindigkeit hängt stark vom Substituenten E ab: So ist die Isomerisierung bei einem Gewichtsverhältnis von 1:50 (Komplex (*6*): Al_2O_3) in 15 min (E = CHO), 45 min (E = COCH₃) und 5–6 h (E = CO₂R) beendet.
- [5] Bei Acetylenestern oder -ketonen ist ein 20proz. Überschuß an $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ (THF) günstig, bei Acetylenaldehyden ist dagegen ein Unterschluß an diesem Reagens erforderlich.
- [6] P. D. Landor, S. R. Landor, S. Mukasa, Chem. Commun. 1971, 1638.
- [7] Diese Verbindung wurde durch direkte Umsetzung des Liganden mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ (THF) erhalten: F. Edelmann, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 128, 131 (1977).
- [8] Pyrexglas-Apparatur, 15°C ; Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125; unter Argon; ca. 2 h.

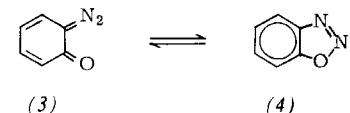
Existenz von 1,2,3-Benzoxadiazol in der Gasphase^[**]

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

1,2,3-Oxadiazole (*1a*) sind – im Gegensatz zu ihren Thia- und Aza-Analoga (*1b* bzw. *1c*) – noch unbekannt; bisher wurde nur die valenzisomere Diazocarbonylform (*2*) vorgefunden^[1].



Im festen Zustand sowie in Lösung geben UV- und IR-Untersuchungen keinen Hinweis auf die Existenz des 1,2,3-Benzoxadiazols (*4*)^[2]. Durch UV-Photoelektronenspektroskopie konnten wir jetzt zeigen, daß das 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon (*3*)^[3] in der Gasphase ein Gleichgewicht mit dem Benzoxadiazol (*4*) bildet.



Bei $40 \pm 10^\circ\text{C}$ erscheint im PE-Spektrum von (*3*) (Abb. 1) eine intensitätsschwache Bande bei 8.20 eV, die mit Sicherheit dem $^2\text{A}''(\pi)$ -Ionenzustand der Diazocarbonylform zuzuordnen ist. Dies ergibt sich aus dem Vergleich: mit der Bandenlage für die entsprechende Ionisierung beim isostrukturellen und isoelektronischen Ketoketen (*5*) (8.43 eV)^[4]; mit früheren massenspektroskopischen Messungen (8.26 eV)^[5]; mit Resultaten von CNDO/S^[6] sowie MNDO^[7]-PERTCI^[8]-Rechnungen (Abb. 2).

Bei 9.45 eV beginnt im Spektrum eine Reihe sehr viel intensiverer Banden (9.45, 9.95, 11.10, 12.37 eV), die wir anhand von PERTCI-Rechnungen mit MNDO-optimierten

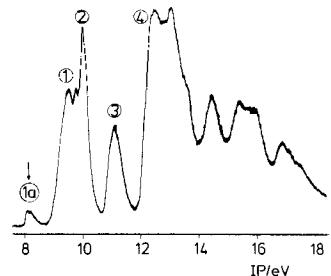


Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektrum eines Gemisches aus 1,2,3-Benzoxadiazol (*4*) und 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon (*3*) (80–90 bzw. 10–20%) bei $40 \pm 10^\circ\text{C}$. (*4*) entsteht überwiegend, wenn kristallines (*3*) in Gasphase übergeführt wird.

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg 1

[**] 83. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 82. Mitteilung: A. Schweig, N. Thon, noch unveröffentlicht.