

aktion mit Benzophenon sollte das Produktverhältnis entscheidend beeinflussen. Das Experiment mit **1a** bestätigt diese Vermutung (**5a**: (**3 + 4a**) = 20 : 70, 10% nicht identifizierte Produkte). Allerdings reagiert der überschüssige Sensibilisator in einer [2 + 2]-Cycloaddition mit **5a** zum 2-

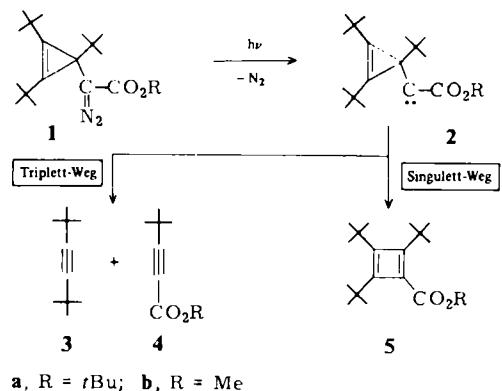
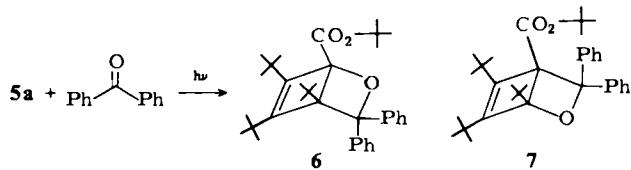


Tabelle 1 (Auszug). Ausbeuten sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften von **5a** und **6**.

5a: 67%; orange Kristalle; $F_p = 56\text{--}57\text{ }^\circ\text{C}$; $K_p = 155\text{--}156\text{ }^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (s, 18 H), 1.16 (s, 9 H), 1.46 (s, 9 H).

6: 20%; farblose Kristalle; $F_p = 175\text{--}177\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.87$, 1.15, 1.31, 1.44 (jeweils s, jeweils 9 H), 7.10–8.20 (m, 10 H).

Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-Derivat **6** (7%)^[5] (Tabelle 1). Photochemische Cycloadditionen von Cyclobutadienen sind unseres Wissens bisher unbekannt.



Die Frage, ob **3** und **4a** auch durch Benzophenon-sensibilisierte Photolyse aus **5a** entstanden sein könnten, ist zu verneinen. Unter diesen Bedingungen wird nur die zuvor erwähnte Cycloaddition des Sensibilisators beobachtet (20%); sie unterbleibt, wenn man auf die Bestrahlung verzichtet.

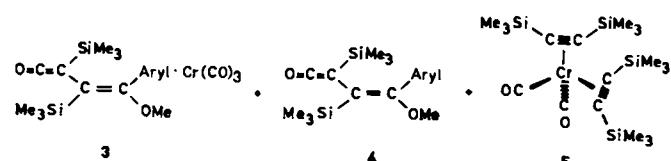
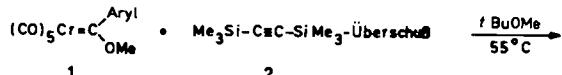
Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 2. September 1982 [Z 96]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2016–2022

- [1] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481.
- [3] Nur Singulett-Carbene reagieren in einer Wolff-Umlagerung: W. J. Barron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones, R. H. Levin, M. B. Sohn in M. Jones, R. A. Moss: *Carbenes I*, Wiley, New York 1973, S. 120.
- [4] Es gibt nur wenige, gut abgesicherte Beispiele für diese Reaktion, z. B. a) M. Regitz, A. Heydt, B. Weber, *Angew. Chem.* **91** (1979) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 531; b) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *ibid.* **94** (1982) 445 bzw. **21** (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1061.
- [5] Daß die Cycloaddition an der elektronenarmen Doppelbindung erfolgt, geht aus den spektroskopischen Daten von **6** hervor. Gegen die umgekehrte Orientierung der Reaktionspartner bei der Cycloaddition (Bildung von **7**) spricht die Tatsache, daß eine *tert*-Butylgruppe signifikant hochfeldverschoben erscheint ($\delta = 0.87$, Anisotropieeffekt eines Phenylringes).

Bis[bis(trimethylsilyl)acetylen]dicarbonylchrom**

Von Karl Heinz Dötz* und Jochen Mühlmeier

Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carben]-Chromkomplexe **1** reagieren mit äquimolaren Mengen Bis(trimethylsilyl)acetylen **2** zu Metall-koordinierten Vinylketenen **3**, die formal als Produkte einer Kopf-Schwanz-Addition des Carben- und eines Carbonylliganden an das Alkin beschrieben werden können^[4]. Wird hingegen das Alkin im Überschuß verwendet (z. B. **1** : **2** = 1 : 2.2), erhält man beim Erwärmen in *tert*-Butylmethylether zusätzlich die unkoordinierten Vinylketene **4** und die Titelverbindung **5**.



Arlyl = *p*-C₆H₄-R (R = H, Me, OMe, CF₃)

Der tiefviolette, mäßig licht-, aber extrem oxidationsempfindliche Komplex **5** wurde durch Totalanalyse sowie mit spektroskopischen Methoden^[5] charakterisiert [IR: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1965, 1904\text{ cm}^{-1}$ (*n*-Hexan), $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1705\text{ cm}^{-1}$ (Nujol); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.28$; MS: $m/z = 448$ (M^+), 392 ($M^+ - 2\text{CO}$), 222 ($M^+ - 2\text{CO} - \text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$)]. Ohne Lichtausschluß wird aus **5** in Lösung langsam Bis(trimethylsilyl)acetylen abgespalten; demnach ist eine Verknüpfung der Alkinliganden im Komplex auszuschließen. Aufschluß über die Koordination des Alkinliganden gibt insbesondere das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: Das Signal der C-Atome der beiden CO-Liganden erscheint bei $\delta = 258.9$, das der Alkin-C-Atome bei $\delta = 197.8$; derartige Tieffeldverschiebungen (freies Alkin: $\delta = 115.4$) werden als Kriterium dafür angesehen, daß Alkine als Vierelektronen-Liganden fungieren^[6]. Mit den beiden Alkinen erreicht das Chrom in **5** Edelgaskonfiguration. Die ^{29}Si -chemische Verschiebung ($\delta = -7.4$) ist hingegen zur Untersuchung des Elektronen-Donorvermögens des Alkins ungeeignet, wie der Vergleich mit dem Zweielektronen-Alkinliganden in $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)$ ($\delta = -8.5$)^[9] zeigt.

Mit dem Bis(alkin)dicarbonyl-Komplex **5** liegt die erste ausreichend charakterisierte ternäre Alkin-Carbonyl-Verbindung des Chroms vor, nachdem die Synthese der Tris(alkin)carbonyl-Komplexe von Molybdän und Wolfram bisher nicht auf das leichteste Homologe übertragen werden konnte.

Eingegangen am 2. August,
in erweiterter Fassung am 11. Oktober 1982 [Z 116]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2023–2029

[*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, J. Mühlmeier
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Vinylketene, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [1].

- [1] K. H. Dötz, B. Trenkle, U. Schubert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 287.
 [4] K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1449.
 [5] Wir danken Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt und Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme der NMR-Spektren ([D₆]-Toluol, rel. int. TMS) und des Massenspektrums (EI-Quelle).
 [6] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3288.
 [9] K. H. Pannell, A. R. Bassindale, J. W. Fitch, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C 65.

Synthese unter hohem Druck: Mannich-Reaktion von Ketonen und Estern mit Dichlormethan und sekundären Aminen**

Von Kiyoshi Matsumoto*

Die Mannich-Reaktion, die auch als Teilschritt der Biosynthese von Alkaloiden von Bedeutung ist, wird zur Herstellung einer Vielzahl von Aminomethylverbindungen (Mannich-Basen) genutzt, die z. B. als Synthesebausteine oder Pharmaka interessant sind^[1]. Ist die Carbonylverbindung oder das Amin verzweigt, wie z. B. im Falle von Alkyl- oder Arylmalonsäurediethylestern, so mißlingt die klassische Mannich-Reaktion, und es müssen neuere Varianten verwendet werden^[2]. Bei der Untersuchung der Michael-Addition unter hohem Druck^[3] fanden wir, daß sich CH₂Cl₂ mit Et₃N in einer Menschutkin-Reaktion zu (ClCH₂)NEt₃Cl⁺ umsetzt. Dies veranlaßte uns, zu untersuchen, ob sich CH₂Cl₂ als C₁-Baustein verwenden läßt^[4]; wir berichten hier über die Mannich-Reaktion von Carbonylverbindungen mit CH₂Cl₂ und sekundären Aminen unter einem Druck von 6–9 kbar^[5] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeute und Reaktionsbedingungen der Synthese von Mannich-Basen aus Carbonylverbindungen, CH₂Cl₂ und sekundären Aminen [a].

Carbonyl-verbindung [b]	Amin	P [kbar]	T [°C]	t [h]	Ausb. [%] [c]
PhCOCH ₃	Pyrrolidin	9	20	72	34 (81)
PhCOCH ₃	Piperidin	8	40	24	86 (93)
PhCOCH ₂ CH ₃	(Et) ₂ NH	9	22	43	30 (51)
PhCOCH ₂ CH ₃	(iPr) ₂ NH	8	40	39	14 (78) [d]
PhCOCH(CH ₃) ₂	Pyrrolidin	9	40	48	56 (83) [e]
PhCOCH(CH ₃) ₂	(iPr) ₂ NH	9	48	72	14 (100)
tBuCOCH ₃	(Et) ₂ NH	6	40	48	30 (65) [f]
CH ₃ CH(CO ₂ Et) ₂	(Et) ₂ NH	6	48	61	71 (86)
PhCH(CO ₂ Et) ₂	(Et) ₂ NH	9	48	48	12 (44)
CH ₃ CO ₂ —nBu	Pyrrolidin	9	48	72	32 [g]
Cyclohexanon	(Et) ₂ NH	9	22	48	26 [h]

[a] Die Mannich-Basen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (¹³C- und ¹H-NMR sowie IR) charakterisiert. [b] Die Aminomethylierung findet am kursiv gesetzten C-Atom (bei Cyclohexanon in α -Stellung zur Carbonylgruppe) statt. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt (nicht optimiert); in Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetzte Carbonylverbindung. [d] Mit CH₂I₂ wurde 1.6% Ausbeute erhalten [4]. [e] Mit CH₂ClI entstand nur eine Spur der Mannich-Base. [f] Mit CH₂Br₂ entstand ein teerartiges Produkt, die Carbonylverbindung wurde dabei vollständig umgesetzt. [g] Die Umsetzung gelang nicht nach der in [4] beschriebenen Methode. [h] Bei höherer Temperatur (z. B. 40 °C) findet eine doppelte Aminomethylierung statt.

Diese Methode ergibt nach einfacher Aufarbeitung^[5] praktisch reine Mannich-Basen; Destillation, die häufig zu thermischer Zersetzung der Produkte führt, ist nicht notwendig. Daher sind auch thermisch sehr empfindliche Produkte, z. B. aus Pinakolin, zugänglich. Das relativ sperrige

[*] Prof. Dr. K. Matsumoto
College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University
Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungministerium unterstützt (Nr. 56430008).

Substituenten enthaltende Phenylisopropylketon reagiert problemlos, und es bildet selbst mit Diisopropylamin die erwartete Mannich-Base. Auch Methyl- und Phenylmalonsäurediethylester zeigen die normale Mannich-Reaktion. Die Methode ermöglicht also eine Aminomethylierung bei niedriger Temperatur und ergibt auch bei sterisch anspruchsvollen Edukten gute Ausbeuten.

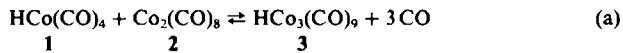
Eingegangen am 5. August 1982 [Z 122]

- [1] Übersichten: F. F. Blick, *Org. React.* 1 (1942) 303; H. Hellmann, G. Opitz: *α-Aminoalkylierung*, Verlag Chemie, Weinheim 1960; M. Tramontini, *Synthesis* 1973, 703; K. Matsumoto, *Jiken Kagaku Koza*, Vol. 14-III, Tokio, Maruzen 1978, S. 1373 ff.
 [2] Siehe z. B.: J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 83 (1971) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 330; T. A. Bryson, G. H. Bonitz, C. J. Reichel, R. E. Dardis, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 524.
 [3] K. Matsumoto, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1013; 93 (1981) 803 bzw. 20 (1981) 770.
 [4] Mannich-Reaktion unter Verwendung von CH₂ClI; S. Miyano, A. Mori, H. Hokori, K. Ohta, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1331.
 [5] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 10 mmol Carbonylverbindung, 20 mmol CH₂Cl₂ und 30 mmol Amin in 10 mL Methanol wird unter hohem Druck 24–72 h (Tabelle 1) in einer Teflonkapsel gehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 100 mL 1 N Salzsäure verdünnt und mehrmals mit n-Hexan extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit NaOH alkaliert und dreimal mit jeweils 20 mL Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden sukzessive mit 2 M Na₂CO₃ und mit gesättigter NaCl-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über CaSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren von Solvens und unumgesetztem Amin bleibt die reine Mannich-Base zurück.

Die HCo₃(CO)₉-katalysierte Olefin-Isomerisierung**

Von Giuseppe Fachinetti* und Annibale Stefani

Bei Reaktionen mit katalytischen Mengen HCo(CO)₄ 1 ist immer auch Co₂(CO)₈ 2 zugegen^[1]; kürzlich fanden wir^[6], daß 1 und 2 mit dem dreikernigen 46e-Cluster HCo₃(CO)₉ 3 im Gleichgewicht stehen [Gl. (a)].



Wir berichten nun darüber, daß 3 bei der durch 1 und 2 katalysierten Olefin-Isomerisierung entscheidend beteiligt ist. Reine n-Hexene isomerisieren in Gegenwart von 3 bei 0 °C (Molverhältnis n-Hexen : 3 = 5 · 10³ : 1) sehr rasch; dabei reagiert 1-Hexen am schnellsten und (Z)-2-Hexen schneller als (E)-2-Hexen (Tabelle 1). Dies war zu erwarten, falls der Primärschritt die Bildung eines π-Komplexes ist.

Aus 1-Hexen entstehen in Gegenwart von 3 (Molverhältnis 2 · 10³ : 1) bei –35 °C innerhalb von 3 min bei einem Umsatz von 20% gleiche Anteile (Z)- und (E)-2-Hexen; das thermodynamische Gleichgewicht liegt jedoch weit auf der Seite von (E)-2-Hexen. In Cyclohexen als Lösungsmittel ist die Isomerisierung von 1-Hexen verlangsamt, denn Solvens und Substrat konkurrieren im ersten Schritt der Reaktion. Bis zu einem Umsatz von 55% läßt

[*] Dr. G. Fachinetti
Istituto di Chimica Generale dell'Università
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)

Dr. A. Stefani
ETH Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium
Universitätstraße 6, CH-8006 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Prof. P. Pino danken wir für Diskussionsbeiträge.