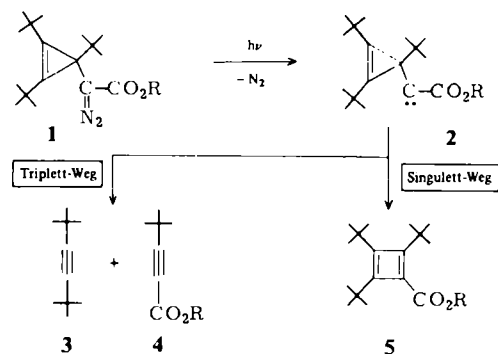


aktion mit Benzophenon sollte das Produktverhältnis entscheidend beeinflussen. Das Experiment mit **1a** bestätigt diese Vermutung (**5a**: (**3** + **4a**) = 20 : 70, 10% nicht identifizierte Produkte). Allerdings reagiert der überschüssige Sensibilisator in einer [2 + 2]-Cycloaddition mit **5a** zum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

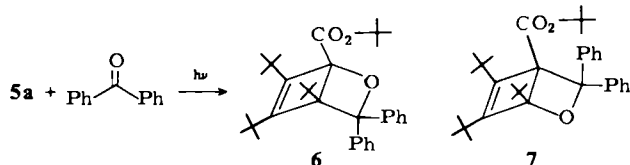


a, R = *t*Bu; b, R = Me

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

5a : 67%; orange Kristalle; Fp = 56–57 °C; Kp = 155–156 °C/0.1 Torr; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.14 (s, 18 H), 1.16 (s, 9 H), 1.46 (s, 9 H).
6 : 20%; farblose Kristalle; Fp = 175–177 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 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.

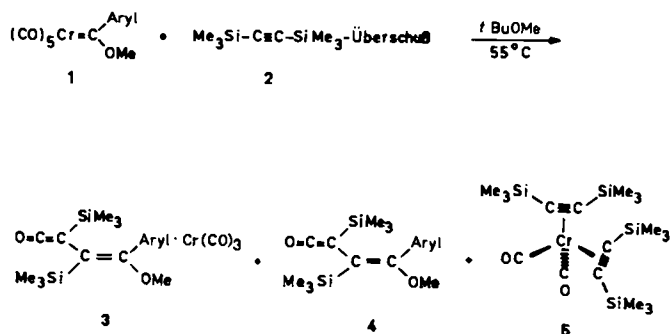
Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 2. September 1982 [Z 96]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2016–2022

- [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. Baron, 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 (δ = 0.87, Anisotropieeffekt eines Phenylringes).

Bis[bis(trimethylsilyl)acetylen]dicarbonylchrom**

Von Karl Heinz Dötz* und Jochen Mühlemeier

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**.



Aryl = *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: ν(C=O) 1965, 1904 cm⁻¹ (*n*-Hexan), ν(C≡C) 1705 cm⁻¹ (Nujol); ¹H-NMR: δ = 0.28; MS: *m/z* 448 (*M*⁺), 392 (*M*⁺ - 2 CO), 222 (*M*⁺ - 2 CO - Me₃Si-C≡C-SiMe₃)]. 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 ¹³C-NMR-Spektrum: Das Signal der C-Atome der beiden CO-Liganden erscheint bei δ = 258.9, das der Alkin-C-Atome bei δ = 197.8; derartige Tieffeldverschiebungen (freies Alkin: δ = 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 ²⁹Si-chemische Verschiebung (δ = -7.4) ist hingegen zur Untersuchung des Elektronen-Donorvermögens des Alkins ungeeignet, wie der Vergleich mit dem Zweielektronen-Alkinliganden in (CO)₄Fe(Me₃Si-C≡C-SiMe₃) (δ = -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. Mühlemeier
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. Kreiß für die Aufnahme der NMR-Spektren (D_8 -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 Arylmalon säurediethylestern, so mündet 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 CH_2Cl_2 mit Et_3N in einer Menschutkin-Reaktion zu $(ClCH_2)NEt_3Cl^+$ umsetzt. Dies veranlaßte uns, zu untersuchen, ob sich CH_2Cl_2 als C_1 -Baustein verwenden läßt^[4]; wir berichten hier über die Mannich-Reaktion von Carbonylverbindungen mit CH_2Cl_2 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, CH_2Cl_2 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 CH_2I_2 wurde 1.6% Ausbeute erhalten [4]. [e] Mit CH_2ClI entstand nur eine Spur der Mannich-Base. [f] Mit CH_2Br_2 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

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

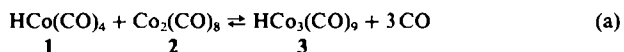
Eingegangen am 5. August 1982 [Z 122]

- [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, *Jikken 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 CH_2ClI ; 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 CH_2Cl_2 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 alkalisiert und dreimal mit jeweils 20 mL Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden sukzessive mit 2 M Na_2CO_3 - und mit gesättigter NaCl-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über $CaSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren von Solvens und unumgesetztem Amin bleibt die reine Mannich-Base zurück.

Die $HCo_3(CO)_9$ -katalysierte Olefin-Isomerisierung**

Von Giuseppe Fachinetti* und Annibale Stefani

Bei Reaktionen mit katalytischen Mengen $HCo(CO)_4$ 1 ist immer auch $Co_2(CO)_8$ 2 zugegen^[1]; kürzlich fanden wir^[6], daß 1 und 2 mit dem dreikernigen 46e-Cluster $HCo_3(CO)_9$ 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 = $5 \cdot 10^3$: 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 $2 \cdot 10^3$: 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
 Universitätsstraße 6, CH-8006 Zürich (Schweiz)

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

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

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