

1-(1,3-Butadienyl)triazole aus 1-Vinyltriazolen und elektronenreichen Alkinen – Spaltung zu „push pull“-1,3-Butadienen**

Von Hans Schubert und Manfred Regitz*

1-Vinyl-1,2,3-triazole zeigen typische Azolidreaktivität und haben als milde Vinylierungsreagentien, z. B. von Methylenphosphoranen, Eingang in die Synthesechemie gefunden^[3]. Ihr Synthesepotential kann mit der Einschlebung von elektronenreichen Alkinen zwischen Kern und Seitenkette sowie in letztere beträchtlich erweitert werden.

Setzt man das Triazol **1a** mit dem Alkinylin oder -ether **3a** bzw. **3b** in Chloroform um, so entstehen die Titelsubstanzen **6a** und **7a** bzw. **6b**. Der α -Diazoisimidäure-ester **2b** (der mit geringen Mengen **1b** im Gleichgewicht stehen muß^[4]) reagiert mit **3a** zu **6c** und **7c**. Die Isomere **6a/7a** und **6c/7c** lassen sich säulenchromatographisch trennen und massenspektrometrisch sowie ¹H-NMR-spektroskopisch identifizieren (typische Daten für **6a** und **7a** siehe Tabelle 1).

Wir nehmen an, daß die Reaktionsverzweigung vom ladungsstabilisierten Dipol **4** ausgeht; er lagert sich entweder zu **6** um (Hauptreaktion, Weg B)^[5], oder es tritt Ringschluß zu **5** gefolgt von electrocyclischer Ringöffnung zu **7** auf (Nebenreaktion, Weg A).

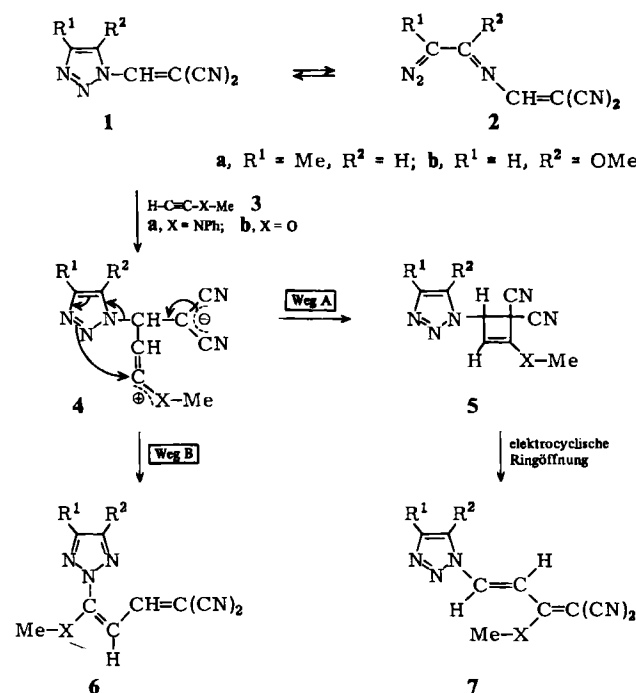


Tabelle 1 (Auszug). Synthetisierte 1-(1,3-Butadienyl)triazole **6** und **7**.

Triazol	R ¹	R ²	X	Ausb. [%]	Fp [°C]
6a [a, b]	Me	H	NPh	45	137
7a [a, b]	Me	H	NPh	21	184 (Zers.)
6b	Me	H	O	50	122
6c	H	OMe	NPh	31	114
7c	H	OMe	NPh	20	161 (Zers.)

[a] MS (70 eV): **6a**: m/z 290 (62%, M^+), erwartungsgemäß kein Peak für $M^+ - N_2$; **7a**: m/z 262 (41%, $M^+ - N_2$), dagegen nur schwacher Molpeak (5%). [b] ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): **6a**: δ = 5.85 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 12.3 Hz, H-2); **7a**: δ = 6.47 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 14.4 Hz, H-2).

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dr. H. Schubert
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Einschlebsreaktion **1**→**6** läßt sich zur Herstellung von „push pull“-1,3-Butadienen^[6] nutzen: Spaltung von **6b** mit Natriummethanolat liefert **8a**; mit Natriumethanolat und -isopropanolat in Ethanol bzw. *i*-Propanol werden unter zusätzlicher Verdrängung der OCH₃-Gruppe die Butadiene **8b** bzw. **8c** gebildet. Spaltung mit den Natriumsalzen von *N*-Methylanilin und Diethylamin machen die gemischt-substituierten 1,3-Butadiene **8d** bzw. **8e** zugänglich (Tabelle 2).

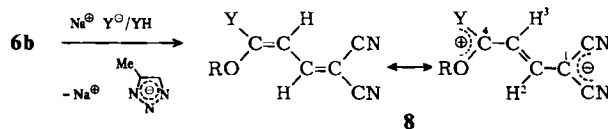


Tabelle 2 (Auszug). Synthetisierte „push pull“-1,3-Butadiene **8**.

Butadien	R	Y	Ausb. [%]	Fp [°C]
8a	Me	OMe	58	101–102
8b [a]	Et	OEt	68	108
8c	<i>i</i> Pr	O <i>i</i> Pr	52	57–58
8d	Me	N(Me)(Ph)	61	109–110
8e	Me	NEt ₂	39	33–34

[a] μ = 9.2 ± 0.3 D (Dioxan); ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 5.08 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 12.3 Hz, H²); 7.85 (d, 1 H, ³J_{H,H} = 12.3 Hz, H²). ¹³C-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 66.34 (C¹); 169.38 (C⁴).

Einige die Konstitution beweisende Daten für das gelbe **8b** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Auf das hohe Dipolmoment sowie die Hochfeld- bzw. Tieffeldlage von C¹ bzw. C⁴ sei besonders aufmerksam gemacht.

Eingegangen am 4. März 1983 [Z 304]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 726–733

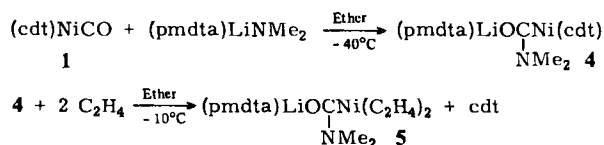
- [3] H. Schubert, M. Regitz, *Synthesis* 1982, 149. Bei dem dort beschriebenen Triazol **6** handelt es sich um das 4-Methyl-Isomer **1a**, was für die Vinylierung ohne Relevanz ist.
- [4] Zum α -Diazoisimin/1,2,3-Triazol-Gleichgewicht siehe M. Regitz: *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977, S. 216 ff.
- [5] Die einzige, hiermit vergleichbare Reaktion wurde bei der Umsetzung von 1,5-Dibenzoyl-4-diethylamino-3-methylpyrazol mit 1-Diethylamino-propin beobachtet: R. Huisgen, M. P. B. Verderol, A. Gieren, V. Lamm, *Angew. Chem.* 93 (1981) 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 694.
- [6] Andere Synthesen liefern bevorzugt 2,3-disubstituierte oder 2- oder 3-monosubstituierte Verbindungen der gleichen Stoffklasse, siehe R. Gompfer, W. Elser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 725 (1969) 73; K. Peseke, *Z. Chem.* 17 (1977) 288; W. Kantlehner, J. C. Ivanov, W. W. Mergen, H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 372.

Lithiumcarbamoyl-bis(ethen)nickel(0)

Von Klaus Pörschke*, Günther Wilke und Carl Krüger

Bei der Umsetzung von (cdt)NiCO **1**^[1] mit Organolithiumverbindungen oder Lithiumamiden in Ether/pmdta als Lösungsmittel entstehen die thermolabilen Lithiumacyl- bzw. -carbamoyl-Nickel(0)-Komplexe {(pmdta)Li(O(R)C)Ni(cdt) (R = CH₃ (**2**), C₆H₅ (**3**), NMe₂ (**4**))^[2], die als Vorstufen carbonylfreier und olefinhaltiger Carbenkomplexe aufzufassen sind. Wir konnten nun aus **4** den Trienliganden cdt mit Ethen verdrängen und den bei Raumtemperatur beständigen 16e-Komplex **5** kristallin isolieren.

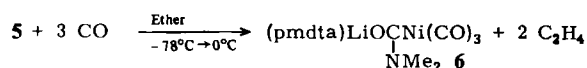
[*] Dr. K. Pörschke, Prof. Dr. G. Wilke, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1
[**] Röntgen-Strukturanalyse.



cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien
 cod = 1,5-Cyclooctadien
 cot = Cyclooctatetraen
 pmtda = Pentamethyldiethylentriamin
 tmeda = Tetramethylethylendiamin

Die gelb-braunen Kristalle des pmtda-stabilisierten Lithiumcarbamoyl-bis(ethen)nickel(0) **5** sind in polaren organischen Solventien wie Ether, Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril gut, in Toluol mäßig und in Pentan schlecht löslich. Wie die NMR-Spektren zeigen, wird beim Lösen von **5** in THF der Ligand pmtda freigesetzt; die geringe elektrische Leitfähigkeit einer solchen Lösung ($\Lambda = 0.014 \text{ cm}^2/\Omega\text{M}$; 0.1 M, 0 °C) läßt auf eine sehr schwache Dissoziation in Ionen schließen.

Die Methanolyse von **5** in Gegenwart von cod ergibt Dimethylamin, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde, und die erwartete Menge Ethen sowie CO, Ni(CO)₄ und Ni(cod)₂. Offenbar wird das Stickstoffatom in **5** schon von sehr schwachen Säuren protoniert, wobei die Carbamoylgruppe zerfällt. Das in **5** gebundene Ethen wird durch cot quantitativ freigesetzt. NMR-spektroskopisch läßt sich ein Austausch zwischen gebundenem und überschüssigem Ethen bei Raumtemperatur nicht nachweisen. **5** reagiert mit CO bei -78 °C unter Verdrängung des Ethens zu dem auch aus Ni(CO)₄ oder **4** herstellbaren 18e-Komplex **6**^[2].



Die 400MHz-¹H- und 75.5MHz-¹³C-NMR-Spektren einer Lösung von **5** in [D₈]-THF sind zwischen +20 °C und -80 °C temperaturabhängig und zeigen bei -80 °C eine bemerkenswerte Komplexität. Bei 20 °C sind sie mit einer trigonal-planaren Koordination des Nickelatoms durch die beiden Ethen- und den Carbamoyl-Liganden vereinbar, wobei sich – bezogen auf die NMR-Zeitskala – alle Liganden um die Achse der Koordinationsbindung frei drehen, während die Rotation der NMe₂-Gruppe um die Bindung zum Carbamoyl-C-Atom eingeschränkt ist. Die starke Abschirmung der Ethen-C- und -H-Atome von **5**, die der von (pmdta)LiCH₃Ni(C₂H₄)₂ **7**^[3] in [D₈]-THF entspricht, deutet auf eine hohe negative Beladung des Bis(ethen)nickel-Komplextails durch den Lithiumcarbamoyl-Liganden. Temperaturniedrigung bewirkt das Einfrieren der Ethen-Rotation (< -20 °C) und das Auftreten zweier bei -80 °C nachweisbarer Isomere A und B (ca. 1:1.5), die sich vermutlich in der Bindung des Lithiumatoms am Carbamoyl-Liganden (Li–O- bzw. Li–N-Kontakt) unterscheiden.

Im Kristall liegt **5** einheitlich vor. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Fig. 1), wird der planare Bis(ethen)nickel-Teil, dessen Strukturdaten bereits bekannt sind^[3,4], mit dem ebenfalls planaren Carbamoyl-Rest durch eine kurze Ni–C-Bindung verknüpft. Die Ebene des Carbamoylsystems ist nahezu senkrecht (84°) zur trigonalen Koordinationsebene des Übergangsmetalls. Die Geometrie des Carbamoyl-Liganden weicht nur wenig von der des Formamids sowie dessen komplexierten Derivaten ab. Das stark verzerrt tetraedrisch von Stickstoffatomen umgebene Lithiumatom ist über ein freies Elektronenpaar

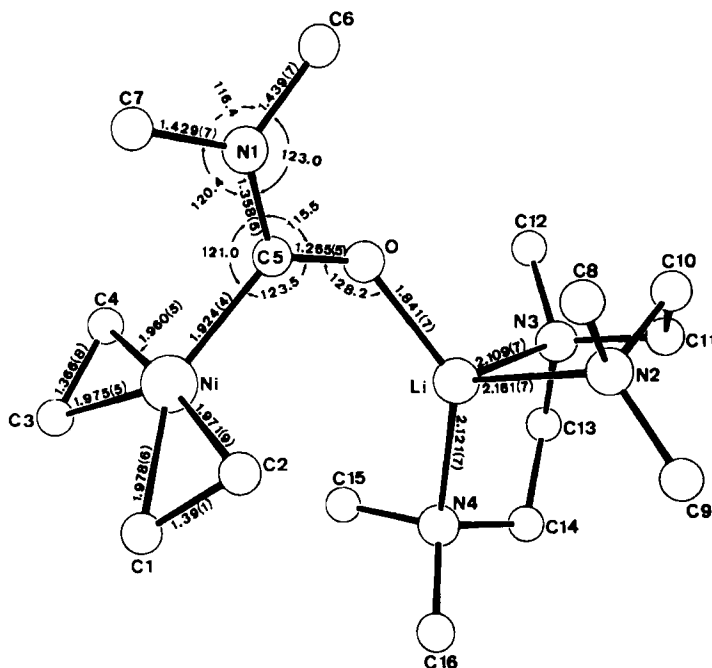


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **5** im Kristall. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50337, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(C5–O–Li: 128.2°) an die Carbonylgruppe gebunden. Alle intramolekularen Abstände sprechen dagegen, **5** als Carbenkomplex zu formulieren.

Eingegangen am 14. März 1983 [Z 312]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 786–793

- [1] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.
- [2] K. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] K. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] K. Jonas, K. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 621; K. Jonas, C. Krüger, *ibid.* 92 (1980) 513 bzw. 19 (1980) 520.

Strukturaufklärung durch ¹³C-NMR-Spektroskopie mit INADEQUATE-Pulsfolge: Unterscheidung Heteroatom-substituierter organischer Konstitutionsisomere anhand von ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten**

Von Joachim Buddrus*, Hans Bauer, Hans Gotthardt und Rüdiger Jung

Die Unterscheidung von Konstitutionsisomeren organischer Verbindungen, deren Wasserstoffatome weitgehend oder vollständig durch Heteroatome substituiert sind, bereitet häufig Schwierigkeiten. Die herkömmliche ¹³C-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus, Dr. H. Bauer
 Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
 Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

Prof. Dr. H. Gotthardt, R. Jung
 Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule
 Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Minister für Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland (J. B., H. B.) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie (H. G.) unterstützt. J. B. und H. B. danken Dr. W. Auf der Heyde und Dr. W. Kimpenhaus, Chemische Werke Marl-Hüls, für Pentachlor-3-butensäurechlorid.