

**1-(1,3-Butadienyl)triazole aus  
1-Vinyltriazenen 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 Methylenphosphorananen, Eingang in die Synthesekemie gefunden<sup>[3]</sup>. Ihr Synthesepotential kann mit der Einschiebung von elektronenreichen Alkinen zwischen Kern und Seitenkette sowie in letztere beträchtlich erweitert werden.

Setzt man das Triazol **1a** mit dem Alkinylamin oder -ether **3a** bzw. **3b** in Chloroform um, so entstehen die Titelsubstanzen **6a** und **7a** bzw. **6b**. Der  $\alpha$ -Diazooimidsäureester **2b** (der mit geringen Mengen **1b** im Gleichgewicht stehen muß<sup>[4]</sup>) reagiert mit **3a** zu **6c** und **7c**. Die Isomeren **6a/7a** und **6c/7c** lassen sich säulenchromatographisch trennen und massenspektrometrisch sowie  $^1\text{H}$ -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)<sup>[5]</sup>, oder es tritt Ringschluß zu **5** gefolgt von elektrocyclischer Ringöffnung zu **7** auf (Nebenreaktion, Weg A).

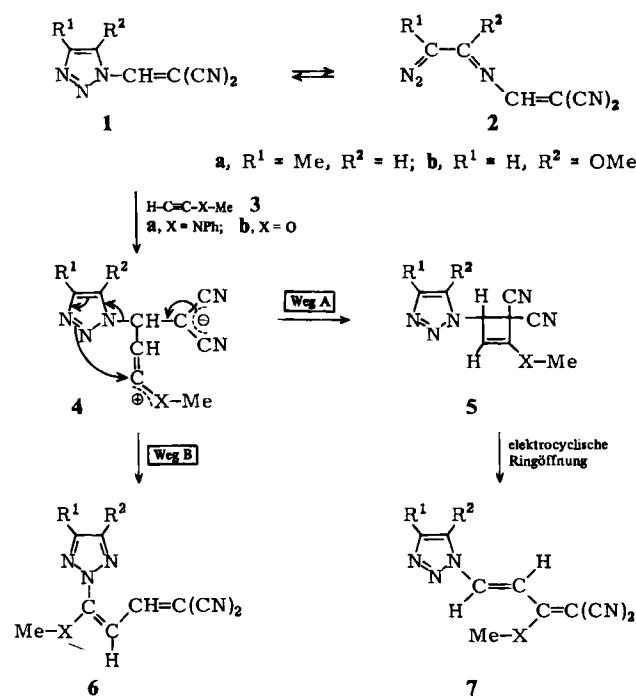


Tabelle 1 (Auszug). Synthetisierte 1-(1,3-Butadienyl)triazole **6** und **7**.

Triazol	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	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<sup>+</sup>), erwartungsgemäß kein Peak für M<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>; **7a**: m/z 262 (41%, M<sup>+</sup>–N<sub>2</sub>), dagegen nur schwacher Molpeak (5%). [b]  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): **6a**: δ = 5.85 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.3$  Hz, H-2); **7a**: δ = 6.47 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 14.4$  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 Einschiebungsreaktion **1** → **6** läßt sich zur Herstellung von „push pull“-1,3-Butadienen<sup>[6]</sup> nutzen: Spaltung von **6b** mit Natriumethanolat liefert **8a**; mit Natriumethanolat und -isopropanolat in Ethanol bzw. i-Propanol werden unter zusätzlicher Verdrängung der OCH<sub>3</sub>-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).

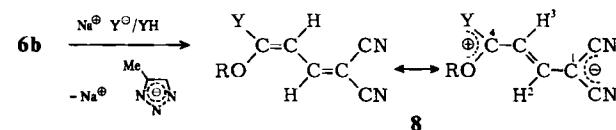


Tabelle 2 (Auszug). Synthetisierte „push pull“-1,3-Butadiene **8**.

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

[a]  $\mu = 9.2 \pm 0.3$  D (Dioxan);  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 5.08 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.3$  Hz, H<sup>3</sup>); 7.85 (d, 1H,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.3$  Hz, H<sup>2</sup>).  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 66.34 (C<sup>1</sup>); 169.38 (C<sup>4</sup>).

Einige die Konstitution beweisende Daten für das gelbe **8b** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Auf das hohe Dipolmoment sowie die Hochfeld- bzw. Tieffeldlage von C<sup>1</sup> bzw. C<sup>4</sup> 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  $\alpha$ -Diazooimin/1,2,3-Triazol-Gleichgewicht siehe M. Regitz: *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977, S. 216ff.
- [5] Die einzige, hiermit vergleichbare Reaktion wurde bei der Umsetzung von 1,5-Dibenzoyl-4-diethylamino-3-methylpyrazol mit 1-Diethylaminopropin 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. Gompper, 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**<sup>[1]</sup> mit Organolithiumverbindungen oder Lithiumamiden in Ether/pmdta als Lösungsmittel entstehen die thermolabilen Lithiumacyl- bzw. -carbamoyl-Nickel(0)-Komplexe [(pmdta)LiO(R)C]Ni(cdt) (R = CH<sub>3</sub> (2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (3), NMe<sub>2</sub> (4))<sup>[2]</sup>, 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.