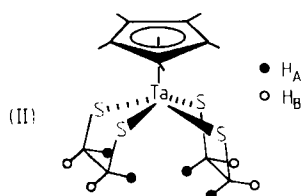


Abb. 1. Stabilisierung der Struktur von 1a und 1b.

$\delta = 2.12$ für die η^5 -C₅Me₅-Protonen. Diese Daten sind mit Struktur (II) im Einklang. Das Spektrum ist zwischen -70 und $+70^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig; eventuell vorliegende Konformere mit unterschiedlicher Ringfaltung müssen sich also sehr schnell ineinander umwandeln.



Interessant ist das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten von 1a (und 1b) einerseits und 2 andererseits bei der EI-massenspektroskopischen Untersuchung. Neben den Peaks der Molekülion-Isotopomeren zeigt das Massenspektrum von 2 zwei Sätze von Peaks in nahezu theoretischer Isotopenzusammensetzung, die wir den Fragment-Ionen $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{S}_2)]^+$ und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{S}_2)]^+$ zuordnen; diese Ionen werden wahrscheinlich durch sukzessive Abspaltung von zwei Molekülen Ethylen gebildet. Aus 1a, b entstehen ganz andersartige Fragment-Ionen: $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{SCH}=\text{CHS})(\text{SC}_2\text{H})]^+$ und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{S}_2)(\text{SC}_2\text{H})]^+$, R = Me bzw. Et. Im ersten Schritt wird also „SH“ und nicht C₂H₂ abgespalten. Zwar bleibt der Mechanismus dieser Fragmentierungen noch zu klären, das ungewöhnliche Verhalten von 1a und 1b ist jedoch mit den bindenden Wechselwirkungen zwischen Ta und den SCH=CHS-Doppelbindungen in Einklang.

Eingegangen am 18. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1114]

- [1] a) Von den Elementen der Gruppe 5A ist Vanadium für viele lebende Systeme essentiell: N. M. Senozan, *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 503, zit. Lit.; b) es gilt als sicher, daß Übergangsmetallsulfide, besonders von Molybdän, bei der Hydrodesulfurierung eine wichtige Rolle spielen: F. E. Massoth, *Adv. Catal.* 27 (1978) 265.
- [2] J. L. Martin, J. Takats, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 73, 1358; M. Cowie, M. J. Bennett, *ibid.* 15 (1976) 1589.
- [3] Vanadiumkomplexe: R. W. Wiggins, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1313; J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3179; D. Szymies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 885; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1176; *ibid.* 96 (1984) 797 bzw. 23 (1984) 804.
- [4] In einer vorläufigen Mitteilung wurde kurz über $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]$, R = CO₂CH₃, CF₃, berichtet: C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1551.
- [5] a) *Arbeitsvorschrift*: 1a: Eine THF-Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ wurde bei -10°C langsam zu einer kräftig gerührten Suspension von zwei Äquivalenten Na₂S₂C₂H₂ in THF gegeben; dabei ändert sich die Farbe sofort von orange nach dunkelgrün. Schnelles Abziehen des THF und Extraktion des Rückstands mit Ether ergeben ein gelbgrünes Pulver. Nach Umkristallisation aus Benzol und *n*-Hexan wurden tiefgrüne Kristalle von 1a (28% Ausbeute) erhalten [5b]. - 1b wurde analog aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{TaCl}_4]$ und Na₂S₂C₂H₂ synthetisiert [5c]. Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ mit zwei Äquivalenten Na₂S₂C₂H₄ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur ergab 23% 2 als karminrotes, kristallines Pulver [5d].

1a und 1b sind luftbeständige Feststoffe, 2 ist luftempfindlich. Alle Arbeiten wurden unter Argon in entgasen Lösungsmitteln durchgeführt. - 1a, 1b und 2 ergaben passende Elementaranalysen. - b) 1a: Fp = 186–187°C; ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur): $\delta = 2.25$ (s, 15 H, CH₃), 7.5 (br. s, 4 H, SCH=CHS); MS (EI, 75 eV) *m/z* (rel. Intensität) 499 (2), 498 (14), 497 (16), 496 (100, C₁₄H₁₀S₄Ta), 465 (2), 464 (3), 463 (40, C₁₄H₁₀S₃Ta), 439 (4), 438 (9), 437 (36, C₁₂H₁₀S₃Ta). - c) 1b: Fp = 137–139°C; ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemperatur): $\delta = 1.07$ (t, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 2.24 (s, 12 H, CH₃), 2.56 (q, 2 H, CH₂CH₃), 7.5 (br. s, 4 H, SCH=CHS); MS (EI, 75 eV) *m/z* (rel. Intensität) 513 (4), 512 (20), 510 (100, C₁₅H₁₂S₄Ta), 479 (5), 478 (6), 477 (32, C₁₅H₂₀S₃Ta), 453 (6), 452 (8), 451 (34, C₁₃H₁₈S₃Ta). - d) 2: Fp = 135–137°C; ¹H-NMR (C₆D₆ oder C₆D₅CD₃, Raumtemperatur): $\delta = 2.12$ (s, 15 H, CH₃), 4.02, 4.64 (m, *J*_{gem} = –11.5 Hz, *J*_{vic}(cis) = 3.5 Hz, *J*_{vic}(trans) = 7.4 Hz, 8 H, SCH₂CH₂S); MS (EI, 75 eV) *m/z* (rel. Intensität) 503 (0.4), 502 (1.7), 501 (1.5), 500 (7.8, C₁₄H₂₂S₄Ta), 475 (3), 474 (17), 473 (15), 472 (88, C₁₂H₁₈S₄Ta), 447 (3), 446 (20), 445 (15), 444 (100, C₁₀H₁₅S₄Ta).

- [6] Die Aktivierungsparameter wurden durch vollständige Linienformanalyse mit dem DNMR5-Programm erhalten.
- [7] A. Kutoglu, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2891; H. Köpf, *Angew. Chem.* 83 (1971) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 134.
- [8] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- [9] P. Kubáček, R. Hoffmann, Z. Havlas, *Organometallics* 1 (1982) 180.
- [10] Die Struktur von $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(1,3\text{-dien})_2]$, die der von (I) analog ist, wurde mit den gleichen Argumenten erklärt: H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), im Druck.

Kupplung von 3-Diazo-3H-pyrazolen mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen und oxidative Cyclisierung zu Pyrazolotriazinen**

Von Richard Neidlein*, Uwe Jäschke, Alfred Gieren, Gabriela Weber und Thomas Hübner

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Kupplungsreaktionen von Aryldiazoniumsalzen mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen^[1] entstehen meistens unter Etherspaltung überbrückte „Chinonhydrazone“, d. h. 5-(Arylhyaazono)-1,6-methano-1(10),3,6,8-cyclodecatetraen-2-one^[2]. Die Kupplung der 3-Diazo-3H-pyrazole 1a, b und des 3-Diazo-3H-indazols 1c^[3] mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen 2a–c^[4,5] ermöglicht unter milden, neutralen^[6] Bedingungen die Synthese der reinen Azofarbstoffe 3 in guten Ausbeuten (Tabelle 1).

Die Cyclisierung der *E*-konfigurierten Azofarbstoffe 3 zu Triazin-Derivaten 4 (Tabelle 1) gelingt durch Bestrahlung von 3 in Dioxan mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe in Gegenwart von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ). Der oxidative Ringschluß von 3 ist erwartungsgemäß nur beim *Z*-Isomer^[7] möglich.

4ab wurde röntgenstrukturanalytisch^[8] (Abb. 1) charakterisiert. Im Perimeter des 1,6-Methano[10]annulens treten auf der Seite des unsubstituierten Siebenrings nur geringe Bindungslängenunterschiede auf, während im substituierten Siebenring eine stärkere Alternanz zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen zu erkennen ist. Beide Siebenringe sind wannenförmig. Das anellierte Pyrazo-

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. U. Jäschke
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Prov.-Doz. Dr. A. Gieren, Dr. G. Weber, Dipl.-Chem. T. Hübner
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung 1,
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

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

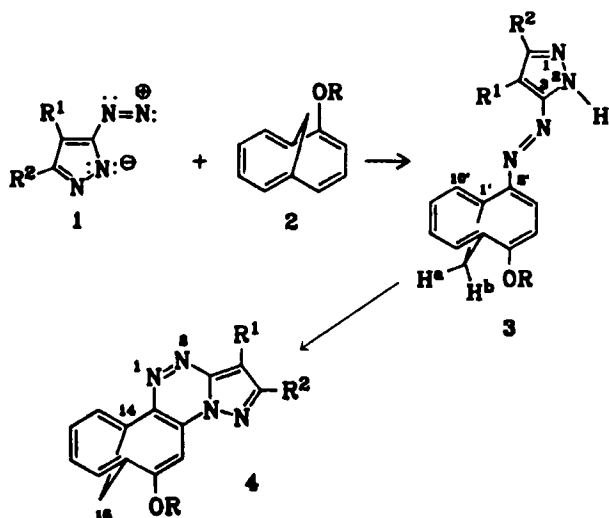


Tabelle 1. Synthetisierte Azofarbstoffe 3 und Pyrazolotriazine 4.

1	R ¹	R ²	2	R	3, 4	3	4		
						Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]
a	Ph	Me	a	Me	aa	219	92	190	70
a	Ph	Me	b	Et	ab	199	70	159	55
a	Ph	Me	c	<i>i</i> Pr	ac	92	75	171	60
b	Me	Ph	a	Me	ba	93	90	186	55
b	Me	Ph	b	Et	bb	160	65	156	75
b	Me	Ph	c	<i>i</i> Pr	bc	186	70	162	65
c	-(CH=CH) ₂ -	a	Me	ca		176	85	137	70
c	-(CH=CH) ₂ -	b	Et	cb		103	65	155	55
c	-(CH=CH) ₂ -	c	<i>i</i> Pr	cc		96	80	161	80

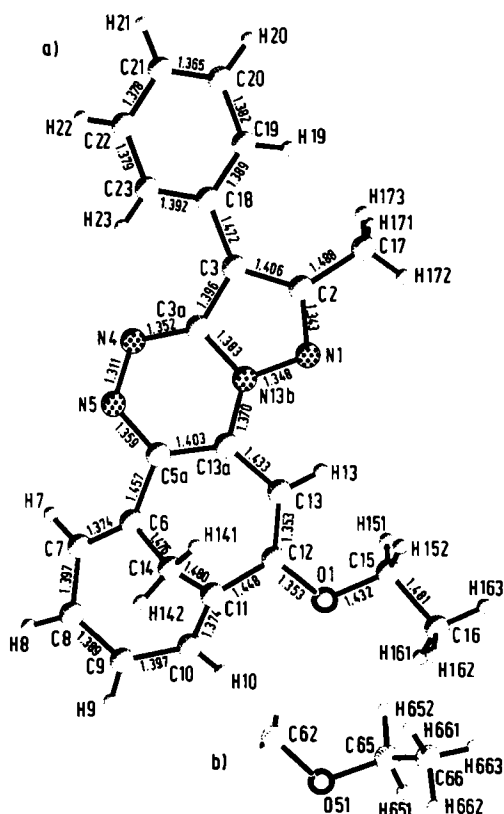


Abb. 1. a) Struktur von 4ab im Kristall mit über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelten Bindungslängen. Die Standardabweichungen der ungemittelten Bindungslängen sind: $0.001 < \sigma < 0.003$ Å. b) Abweichende Konformation an der O-C-Bindung des Ethoxyrestes.

lo[5,1-c][1,2,4]triazin-System ist annähernd planar; die stärkste Abweichung aus der besten Ebene beträgt 0.05 Å. Die Bindungslängen in diesem bicyclischen 10 π -Elektronensystem liegen erwartungsgemäß zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen.

Im Kristallgitter befinden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die sich jedoch nur in Teilbereichen unterscheiden. Beim Ethoxysubstituenten treten signifikant verschiedene Torsionswinkel auf: Im einen Molekül sind Ethylgruppe und Annulenring annähernd antiperiplanar (Abb. 1a, Torsionswinkel C12-O1-C15-C16: 167.6°), im anderen Molekül sind sie synklinall angeordnet (Abb. 1b, C62-O51-C65-C66: 84.0°). Außerdem differiert der Winkel C6-C14-C11 um 3.4(1)°. Mit dem kleineren Winkel verknüpft sind eine Verringerung des Abstandes der Brückenkopfatom C6, C11 von 2.21 auf 2.14 Å und eine Verminderung der sowieso schon geringen Bindungslängenunterschiede im unsubstituierten Trienfragment ($\Delta(\max) = 0.02$ gegenüber 0.04 Å).

Arbeitsvorschrift

3: Zu einer Lösung von 5 mmol 1 in 250 mL CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei 20°C rasch eine Lösung von 5 mmol 2 in 10 mL CH₂Cl₂ getropft. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarzrote Öl säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, 30 cm, Ø 3 cm, Laufmittel: CH₂Cl₂/Ether=4/1). Aus Ether/Petrolether=1/10 erhält man rote oder orangefarbene Kristalle. – 3ab, ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃, δ -Werte): C₆H₅: 132.4 (s), 126.8–130.1 (5d); CH₃: 13.3 (q); C₂H₅: 14.8 (q), 66.3 (t); 162.3 (s, C-5'), 151.3 (s, C-3), 146.9 (s, C-5), 148.8 (s, C-2'), 134.4 (d, C-3'), 125.8–131.5 (4d, C-7' bis C-10'), 119.1 (s, C-4), 110.6 (s, C-6), 110.4 (s, C-1), 105.0 (d, C-4'), 32.6 (t, C-11'). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, δ -Werte): C₆H₅: 7.2–7.6 (m, 7 H, davon 5 H von C₆H₅); CH₃: 2.5 (s, 3 H); C₂H₅: 3.9 (m, 1 H), 4.3 (m, 1 H), 1.4 (t, 3 H); –0.56 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, H-11'a), 0.77 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, H-11'b), 6.3 (d, $J = 10.2$ Hz, 1 H, H-3'), 7.6–7.7 (m, 3 H, enthält NH); 8.0 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H, H-7').

4: In 200 mL Dioxan werden 1.5 mmol DDQ und 1 mmol 3 gelöst. Die Lösung wird bei 20°C intensiv gerührt und 40 min mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt. Nach zweimaliger adsorptiver Säulenfiltration (Silicagel, 10 cm, Ø 10 cm, Laufmittel: CH₂Cl₂) und Abdestillieren des Lösungsmittels kann 4 aus Ether umkristallisiert werden. – 4ab, ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃, δ -Werte): C₆H₅: 131.6 (s), 126.8–129.2 (5d); CH₃: 14.5 (q); C₂H₅: 14.4 (q), 66.6 (t); 167.4 (s, C-8), 151.0 (s, C-2a), 145.7 (s, C-4), 137.4 (s, C-14a), 128.7 (s, C-6a), 124.9–130.3 (4d, C-10 bis C-13), 111.4 (s, C-3), 106.0 (s, C-9), 102.0 (s, C-14), 88.9 (d, C-7), 31.2 (t, C-15). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, δ -Werte): C₆H₅: 7.4–7.6 (m, 5 H); CH₃: 2.8 (s, 3 H); C₂H₅: 4.1 (m, 1 H), 4.5 (m, 1 H), 1.5 (t, 3 H); 0.04 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H, H-15), 1.41 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H, H-15), 7.3 (s, 1 H, H-7), 7.9–8.0 (m, 4 H, H-10 bis H-13).

Eingegangen am 6. November 1984,
in veränderter Fassung am 14. Januar 1985 [Z 1061]

- [1] E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, *Angew. Chem.* 78 (1966) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 732.
- [2] R. Neidlein, C.-M. Radke, E. Hädicke, A. Gieren, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2881.
- [3] G. Ege, K. Gilbert, R. Heck, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1726.
- [4] H. Klenk, W. O. Storer, F. Effenberger, *Chem. Ber.* 109 (1976) 777; vgl. regiospezifische Bromierung.
- [5] 2b und 2c wurden analog 2a nach [4] mit ähnlichen Ausbeuten hergestellt.
- [6] Bei pH=5 werden aus 1 und 2 auch die zu 3 analogen „Chinonhydrazone“ gebildet.
- [7] W. Ründel in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 4/5b, Thieme, Stuttgart 1975, S. 1131–1134 (Cyclodehydrierungen).
- [8] 4ab: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.760(1)$, $b = 13.590(2)$, $c = 14.357(3)$ Å, $\alpha = 84.95(1)$, $\beta = 88.47(1)$, $\gamma = 76.10(1)^\circ$, $V = 1841.3$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.329$ g cm⁻³; CAD4, MoK α , Graphitmonochromator, 5199 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $0^\circ < \theta < 25^\circ$. Direkte Methoden, $R = 0.038$, C, N, O-Atome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturparametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51233, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.