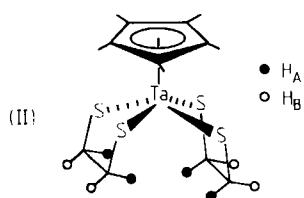


Abb. 1. Stabilisierung der Struktur von **1a** und **1b**.

$\delta = 2.12$ für die $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -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 Molekülionen-Isotopomeren zeigt das Massenspektrum von **2** zwei Sätze von Peaks in nahezu theoretischer Isotopenzusammensetzung, die wir den Fragment-Ionen $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{S}_2)]^{\oplus}$ und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{S}_2)_2]^{\oplus}$ zuordnen; diese Ionen werden wahrscheinlich durch sukzessive Abspaltung von zwei Molekülen Ethylen gebildet. Aus **1a**, **b** entstehen ganz andersartige Fragment-Ionen: $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{SCH}=\text{CHS})(\text{SC}_2\text{H})]^{\oplus}$ und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{S}_2)(\text{SC}_2\text{H})]^{\oplus}$, $\text{R} = \text{Me}$ bzw. Et . Im ersten Schritt wird also „ SH “ und nicht C_2H_2 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 $\text{SCH}=\text{CHS}$ -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 $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)]$, $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, CF_3 , berichtet: C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1** (1982) 1551.
- [5] a) *Arbeitsvorschreibung*: **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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$ 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$ synthetisiert [5c]. Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ mit zwei Äquivalenten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ in CH_2Cl_2 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 entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. – **1a**, **1b** und **2** ergaben passende Elementaranalysen. – b) **1a**: $\text{Fp} = 186\text{--}187^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 2.25$ (s, 15 H, CH_3), 7.5 (br. s, 4 H, $\text{SCH}=\text{CHS}$); MS (EI, 75 eV) m/z (rel. Intensität) 499 (2), 498 (14), 497 (16), 496 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Ta}$), 465 (2), 464 (3), 463 (40, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Ta}$), 439 (4), 438 (9), 437 (36, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Ta}$). – c) **1b**: $\text{Fp} = 137\text{--}139^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 1.07$ (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.24 (s, 12 H, CH_3), 2.56 (q, 2 H, CH_2CH_3), 7.5 (br. s, 4 H, $\text{SCH}=\text{CHS}$); MS (EI, 75 eV) m/z (rel. Intensität) 513 (4), 512 (20), 510 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Ta}$), 479 (5), 478 (6), 477 (32, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Ta}$), 453 (6), 452 (8), 451 (34, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Ta}$). – d) **2**: $\text{Fp} = 135\text{--}137^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 oder $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, Raumtemperatur): $\delta = 2.12$ (s, 15 H, CH_3), 4.02, 4.64 (m, $J_{\text{gem}} = -11.5$ Hz, $J_{\text{vic}}(\text{cis}) = 3.5$ Hz, $J_{\text{vic}}(\text{trans}) = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); MS (EI, 75 eV) m/z (rel. Intensität) 503 (0.4), 502 (1.7), 501 (1.5), 500 (7.8, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Ta}$), 475 (3), 474 (17), 473 (15), 472 (88, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Ta}$), 447 (3), 446 (20), 445 (15), 444 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Ta}$).

- [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 $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{S}_2)(1,3\text{-dien})_2]$, 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]annulen 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]annulen^[1] entstehen meistens unter Etherspaltung überbrückte „Chinonhydrazone“, d.h. 5-(Arylhydrazone)-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]annulen **2a**–**c**^[4,5] ermöglicht unter milden, neutralen^[6] Bedingungen die Synthese der reinen Azofarbstoffe **3** in guten Ausbeuten (Tabelle 1).

Die Cyclisierung der *t*-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.

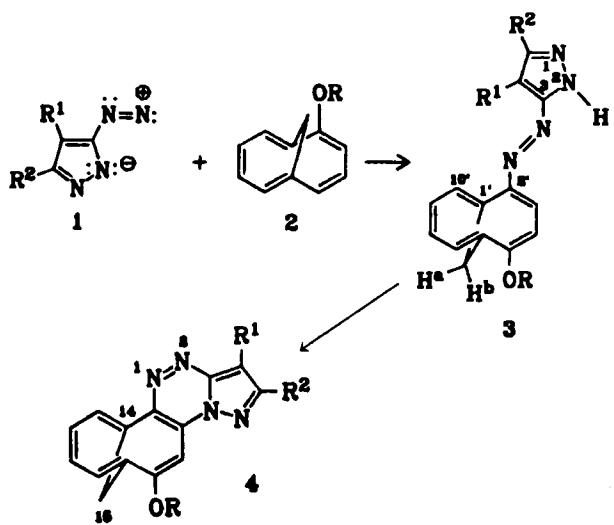


Tabelle 1. Synthetisierte Azofarbstoffe 3 und Pyrazolotriazine 4.

1	R ¹	R ²	2	R	3, 4	3	Fp [°C]	Ausb. [%]	4	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	iPr	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	iPr	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	iPr	cc	96	80	161	80			

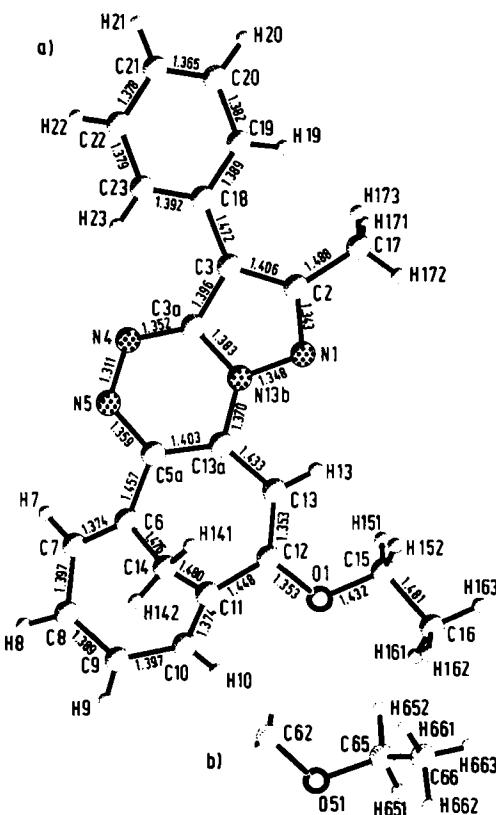


Abb. 1. a) Struktur von 4ab im Kristall mit über beide Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelten Bindungslängen. Die Standardabweichungen der ungemittelten Bindungslängen sind: $0.001 < \sigma < 0.003$ Å. b) Abweichende Konformation an der O-C-Bindung des Ethoxyrestes.

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 10π-Elektronensystem liegen erwartungsgemäß zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen.

Im Kristallgitter befinden sich zwei symmetrieeinabhängige 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 synklinal 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 Brückenkopfatome 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 CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei 20°C rasch eine Lösung von 5 mmol 2 in 10 mL CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert und das schwarze Öl säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, 30 cm, Ø 3 cm, Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether} = 4/1$). Aus Ether/Petrolether = 1/10 erhält man rote oder orangefarbene Kristalle. – 3ab, ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CDCl_3 , δ -Werte): C_6H_5 : 132.4 (s), 126.8–130.1 (5d); CH_3 : 13.3 (q); C_2H_5 : 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, CDCl_3 , δ -Werte): C_6H_5 : 7.2–7.6 (m, 7 H, davon 5 H von C_6H_5); CH_3 : 2.5 (s, 3 H); C_2H_5 : 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: CH_2Cl_2) und Abdestillieren des Lösungsmittels kann 4 aus Ether umkristallisiert werden. – 4ab, ^{13}C -NMR (62.89 MHz, CDCl_3 , δ -Werte): C_6H_5 : 131.6 (s), 126.8–129.2 (5d); CH_3 : 14.5 (q); C_2H_5 : 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, CDCl_3 , δ -Werte): C_6H_5 : 7.4–7.6 (m, 5 H); CH_3 : 2.8 (s, 3 H); C_2H_5 : 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. Rundel 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, $\alpha = 84.95(1)$, $\beta = 88.47(1)$, $\gamma = 76.10(1)$ °, $V = 1841.3$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.329$ g cm⁻³; CAD4, Mo $K\alpha$, 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.